

(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2015-511880  
(P2015-511880A)

(43) 公表日 平成27年4月23日(2015.4.23)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)		
<b>B01J 23/847</b> (2006.01)	B01J 23/847	ZABZ	4G169	
<b>B01J 35/10</b> (2006.01)	B01J 35/10	301G	4H006	
<b>B01J 37/00</b> (2006.01)	B01J 37/00	C	4H039	
<b>B01J 37/08</b> (2006.01)	B01J 37/08			
<b>B01J 37/18</b> (2006.01)	B01J 37/18			

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-557035 (P2014-557035)	(71) 出願人	508020155 ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ ア BASF SE ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ エン (番地なし) D-67056 Ludwigshaf e n, Germany
(86) (22) 出願日	平成25年2月14日 (2013.2.14)	(72) 発明者	100100354 弁理士 江藤 聰明 シェファー, アレクサンダー ドイツ、67117 リムブルガーホーフ 、マクスブルクシュトラーセ 20
(85) 翻訳文提出日	平成26年10月10日 (2014.10.10)		
(86) 國際出願番号	PCT/EP2013/052947		
(87) 國際公開番号	W02013/120938		
(87) 國際公開日	平成25年8月22日 (2013.8.22)		
(31) 優先権主張番号	61/598,932		
(32) 優先日	平成24年2月15日 (2012.2.15)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合成ガスからのジメチルエーテルの合成のための触媒活性体

## (57) 【要約】

本発明は、合成ガスからのジメチルエーテルの合成のための触媒活性体に関する。特に、本発明は、ジメチルエーテルの合成のための改善された触媒活性体に関し、活性体の成分が定義された粒径分布を含む。さらに、本発明は、触媒活性体の調製のための方法、触媒活性体の使用および合成ガスからのジメチルエーテルの調製のための方法に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 酸化銅、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、非晶質の酸化アルミニウム、三元酸化物またはこれらの混合物からなる群から選択される、70～90質量%のメタノール活性成分、

(B) 成分(A)に対して、0.1～20質量%のニオブ、タンタル、リンまたはホウ素を有する、水酸化アルミニウム、オキシ水酸化アルミニウムおよび/もしくは - 酸化アルミニウム、またはこれらの混合物からなる群から選択される、10～30質量%の酸成分、

(C) 0～10 G e w . 質量%の少なくとも 1 種の添加剤

の混合物であって、成分(A)、(B)および(C)の合計が全部で 100 質量%である混合物を含む、合成ガスからのジメチルエーテルの合成のための触媒活性体。

## 【請求項 2】

成分(A)が、D-10 値：5～140 μm、D-50 値：40～300 μm、および D-90 値：180～800 μm を特徴とする粒径分布を有し、成分(B)が、D-10 値：5～140 μm、D-50 値：40～300 μm、および D-90 値：180～800 μm を特徴とする粒径分布を有し、成分(A)および(B)の粒径分布が触媒活性体中で維持される、請求項 1 に記載の触媒活性体。

## 【請求項 3】

成分(B)が、3：7 から 6：4 の比のオキシ水酸化アルミニウムおよび - 酸化アルミニウムである、請求項 1 または 2 に記載の触媒活性体。

## 【請求項 4】

成分(A)が、50～80質量%の酸化銅、15～35質量%の三元酸化物および 15～35質量%の酸化亜鉛を含み、これらの合計が全部で 100 質量%であることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の触媒活性体。

## 【請求項 5】

成分(A)が、50～80質量%の酸化銅、2～8質量%のベーマイトおよび 15～35質量%の酸化亜鉛を含み、これらの合計が全部で 100 質量%であることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の触媒活性体。

## 【請求項 6】

成分(A)が、50～80質量%の酸化銅、2～8質量%の非晶質の酸化アルミニウムおよび 15～35質量%の酸化亜鉛を含み、これらの合計が全部で 100 質量%であることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の触媒活性体。

## 【請求項 7】

成分(A)が、50～80質量%の酸化銅、2～8質量%の酸化アルミニウムおよび 15～35質量%の酸化亜鉛を含み、これらの合計が全部で 100 質量%である、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の触媒活性体。

## 【請求項 8】

成分(B)が、0.35～1.45 m<sup>1</sup> / g の範囲の細孔体積を有する表面積 70～270 m<sup>2</sup> / g を有する、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の触媒活性体。

## 【請求項 9】

成分(B)がベーマイトである、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の触媒活性体。

## 【請求項 10】

1 × 1 mm から 10 × 10 mm の範囲のサイズを有するペレットである、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の触媒活性体。

## 【請求項 11】

d) 以下の成分：

(A) 酸化銅、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、非晶質の酸化アルミニウム、三元酸化物またはこれらの混合物からなる群から選択される、70～90質量%のメタノール活性成分、

10

20

30

40

50

(B) 成分 (B) に対して、0.1~20質量%のニオブ、タンタル、リンまたはホウ素を有する、水酸化アルミニウム、オキシ水酸化アルミニウムおよび／もしくは - 酸化アルミニウム、またはこれらの混合物からなる群から選択される、10~30質量%の酸成分、

(C) 0~10Gew.質量%の少なくとも1種の添加剤を含む物理的混合物であって、成分 (A)、(B) および (C) の合計が全部で100質量%である混合物を調製する工程を含む、触媒活性体の調製のための方法。

【請求項12】

成分 (A) が D-10 値 : 5~140 μm、D-50 値 : 40~300 μm、および D-90 値 : 180~800 μm を特徴とする粒径分布を有し、成分 (B) が、D-10 値 : 5~140 μm、D-50 値 : 40~300 μm、および D-90 値 : 180~800 μm を特徴とする粒径分布を有し、成分 (A) および (B) の粒径分布が触媒活性体中で維持される、請求項11に記載の触媒活性体の調製のための方法。 10

【請求項13】

a) 銅塩、亜鉛塩もしくはアルミニウム塩またはこれらの混合物の沈殿、  
b) 工程 a) で得た生成物のか焼、  
c) 水酸化アルミニウム、オキシ水酸化アルミニウムおよび／または - 酸化アルミニウムの混合物と共に、ニオブ、タンタル、リンまたはホウ素を含む塩のか焼の工程をさらに含む、請求項11または12に記載の触媒活性体の調製のための方法。 20

【請求項14】

ペレットが形成される、請求項11から13のいずれか一項に記載の触媒活性体の調製のための方法。

【請求項15】

成分 (A) および (B) が、少なくとも1種の篩を介して独立して押し込まれ、前記篩が0.005から5mmのメッシュサイズを示すことによって、D-10 値 : 5~140 μm、D-50 値 : 40~300 μm、および D-90 値 : 180~800 μm を特徴とする粒径分布が得られる、請求項11から14のいずれか一項に記載の触媒活性体の調製のための方法。 30

【請求項16】

少なくとも3種の異なる篩が使用され、成分 (A) および (B) が、最も大きなメッシュサイズを有する篩から最も小さなメッシュサイズを有する篩の方向へ押し込まれる、請求項11から15のいずれか一項に記載の触媒活性体の調製のための方法。

【請求項17】

工程 a) において、成分 (A) の少なくとも一部分が、沈殿反応および／またはか焼により調製される、請求項11から16のいずれか一項に記載の触媒活性体の調製のための方法。

【請求項18】

成分 (A) の少なくとも一部分が沈殿し、第1の沈殿の対象ではない成分 (A) の少なくとも別の部分が沈殿物に加えられる、請求項11から17のいずれか一項に記載の触媒活性体の調製のための方法。 40

【請求項19】

e) 水素および窒素の混合物を成分 (A) および／または (B) に加える工程をさらに含む、請求項11から18のいずれか一項に記載の触媒活性体の調製のための方法。

【請求項20】

少なくとも：  
f) 請求項1から10のいずれか一項に記載の触媒活性体を還元する工程と、  
g) 前記触媒活性体を還元された形態で、水素および一酸化炭素または二酸化炭素のうちの少なくとも1種と接触させる工程と 50

を含む、合成ガスからのジメチルエーテルの調製のための方法。

【請求項 21】

請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の、または請求項 11 から 19 に記載の方法で得られる触媒活性体の、ジメチルエーテルの調製のための使用法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、合成ガスからのジメチルエーテルの合成のための触媒活性体に関する。特に、本発明は、ジメチルエーテルの合成のための改善された触媒活性体に関し、活性体の成分が定義された粒径分布を含む。さらに、本発明は、触媒活性体の調製のための方法、触媒活性体の使用、および合成ガスからのジメチルエーテルの調製のための方法に関連する。

10

【背景技術】

【0002】

炭化水素は、現代の生活において必須であり、化学物質、石油化学製品、プラスチック、およびゴム業界を含めて、燃料および原料として使用されている。化石燃料、例えば、油および天然ガスなどは、炭素対水素の特定の比を有する炭化水素で構成される。これらの幅広い用途および高い需要にもかかわらず、化石燃料は、限りある資源であることおよびこれらを燃焼した場合の地球温暖化へのこれらの影響を考えると、限界および欠点がある。

20

【0003】

代替燃料についての研究は、生態学的および経済的考慮により主に開始された。代替燃料の中で、ジメチルエーテル (DME) は、無公害燃料として最近発見された燃料であるが、これは、異なる主要供給源から生成された合成ガスから合成することができる。これらの主要供給源は、天然ガス、石炭、重油であってよく、さらにバイオマスに由来することもできる。これまでに、合成ガスからの 2 種の DME 合成手順だけが特許請求されており、このうちの一方は、従来のメタノール合成、それに続く脱水工程であり、他方は合成ガスの DME への、単一工程の直接変換である。

【0004】

最近では、メタノール合成触媒と前記アルコールの脱水のための触媒とを組み合わせた触媒系を使用する、合成ガスからのジメチルエーテルの直接的合成に注目が集まっている。メタノール合成段階とメタノール脱水段階の両方を 1 つの適当な触媒系上で同時に行うことができる事が、実証研究に基づいて確認された。適用した合成ガスに応じて、触媒はさらに水性ガスシフト活性を示すこともある。

30

【0005】

メタノールを生成する最も公知の方法には、合成ガスが関与している。合成ガスは、主に水素、一酸化炭素および二酸化炭素の混合物であり、メタノールはそれから触媒上で生成される。

【0006】

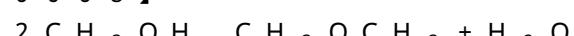


40

【0007】

以下の工程で、メタノールは、酸性触媒上で脱水により DME へ変換することができる。

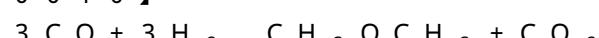
【0008】



【0009】

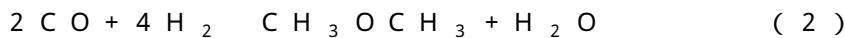
直接的な DME 生成では、合成ガスから生じる主に 2 つの全体的反応が存在する。これらの反応、反応 (1) および反応 (2) を以下に列挙する。

【0010】



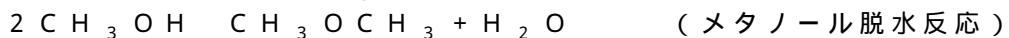
(1)

50



## 【0011】

反応(1)は、3つの反応の組合せと共に生じ、これらはメタノール合成反応、メタノール脱水反応、および水性ガスシフト反応である：



## 【0012】

反応(1)は、1:1のH<sub>2</sub> / COの化学量論的比を有し、反応(2)よりもいくつかの利点を有する。例えば、反応(1)は一般に、反応(2)における系からの水の除去と比較して、より高いシングルパス転化率およびより少ないエネルギー消費を可能にする。

10

## 【0013】

ジメチルエーテルの調製のための方法は従来の技術から周知である。いくつかの方法が文献に記載されており、この中で、DMEは、合成ガスからのメタノールの合成およびメタノール脱水の両方において触媒活性体を使用することによって、メタノールと組み合わせて直接生成される。合成ガス変換段階で使用するのに適切な触媒として、慣例的に採用されているメタノール触媒、例えば、銅および/または亜鉛および/またはクロムベースの触媒およびメタノール脱水触媒が挙げられる。

## 【0014】

文献U.S.6,608,114B1は、メタノール反応器からの流出流を脱水することによってDMEを生成するための方法について記載しており、この中で、メタノール反応器は、水素および一酸化炭素を含む合成ガス流を、メタノールを含む流出流に変換するメタノール合成触媒を含有するスラリー気泡カラム反応器(SBCR)である。

20

## 【0015】

文献WO2008/157682A1は、約3対2対1の比のメタンと水と二酸化炭素を改質することによって得た、水素と二酸化炭素の混合物から生成されたメタノールの二分子脱水反応によりジメチルエーテルを形成する方法を提供している。二重改質プロセスでのメタノールの脱水において生成された水を繰りて使用することによって、約1:3の二酸化炭素対メタンの全体比をもたらし、ジメチルエーテルを生成する。

30

## 【0016】

文献WO2009/007113A1は、合成ガスのジメチルエーテルへの触媒変換による、ジメチルエーテルの調製のための方法であって、二酸化炭素を含む合成ガス流を、メタノールの形成およびメタノールのジメチルエーテルへの脱水に活性のある1種または複数の触媒に接触させることによって、成分ジメチルエーテル、二酸化炭素および未変換合成ガスを含む生成混合物を形成する工程と、二酸化炭素および未変換合成ガスを含む生成混合物を、第1のスクラビングゾーンで、ジメチルエーテルを多く含む第1の溶媒で洗浄する工程と、繰りて第1のスクラビングゾーンからの流出液を、第2のスクラビングゾーンで、メタノールを多く含む第2の溶媒で洗浄することによって、二酸化炭素含有量のより低い未変換合成ガス流を含む蒸気流を形成し、二酸化炭素含有量のより低い未変換合成ガス流を含むこの蒸気流を、ジメチルエーテルへのさらなる処理に移す工程を含む方法について記載している。

40

## 【0017】

文献WO2007/005126A2は、合成ガスブレンドの生成のための方法であって、メタノールなどの酸素化物またはFischer-Tropsch液体のいずれかへの変換に適切である方法について記載している。

## 【0018】

U.S.1,911,175B1は、本質的に化学量論的バランスの合成ガスから、合成工程の新規の組合せにより、DMEを多く含むメタノールとジメチルエーテル混合物を生成するための改善された方法について記載している。

50

## 【0019】

文献 U S 2 0 0 8 / 1 2 5 3 1 1 A 1 は、ジメチルエーテルを生成するために使用される触媒、これを生成する方法、およびこれを使用してジメチルエーテルを生成する方法である。より具体的には、本発明は、1種または複数の助触媒を、Cu-Zn-Al 金属成分およびリン酸アルミニウム (AlPO<sub>4</sub>) をガンマアルミナと混合することによって形成される脱水触媒で構成される主要触媒に加えることによって生成されるメタノール合成触媒を含む、ジメチルエーテルを生成するために使用される触媒と、これを生成する方法と、これを使用してジメチルエーテルを生成する方法とに関し、ここで、メタノール合成触媒中の主触媒対助触媒の比は、99/1から95/5の範囲であり、メタノール合成触媒対脱水触媒の混合比は、60/40から70/30の範囲である。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0020】

【特許文献1】U S 6,608,114 B 1

【特許文献2】WO 2008/157682 A 1

【特許文献3】WO 2009/007113 A 1

【特許文献4】WO 2007/005126 A 2

【特許文献5】U S 6,191,175 B 1

【特許文献6】U S 2008/125311 A 1

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

従来技術によるジメチルエーテルの調製のための方法は、効率的な DME 生成を得るために異なる工程を通過しなければならないという弱点がある。これに加えて、従来技術において公知の方法で使用される触媒は、熱力学的 possibility を達成しない。したがって、合成ガス変換における DME の収率を増加させることが依然として望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0022】

本発明の目的は、CO を多く含む合成ガスを選択的にジメチルエーテルおよび CO<sub>2</sub> へ変換する能力を示す触媒活性体を提供することであり、これによって理想的には、現在の技術水準と比較して、DME の収率が増加する。変換が不完全である場合、結果として生ずるオフガスは、好ましくは H<sub>2</sub> / CO の比が約 1 の水素および一酸化炭素を含む。したがって、オフガスは、生成物 DME および CO<sub>2</sub> の分離直後に、再利用することができる。加えて、本発明の目的は、触媒活性体の調製のための方法および合成ガスからのジメチルエーテルの調製のための方法を提供することであり、独創的な触媒活性体、さらに触媒活性体の使用を含む。

30

【0023】

これらの目的は、合成ガスからのジメチルエーテルの合成のための触媒活性体により達成され、この触媒活性体は、

(A) 酸化銅、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、非晶質の酸化アルミニウム、三元酸化物またはこれらの混合物からなる群から選択される、70 ~ 90 質量 % のメタノール活性成分、

(B) 成分 (A) に対して、0.1 ~ 20 質量 % のニオブ、タンタル、リンまたはホウ素を有する、水酸化アルミニウム、オキシ水酸化アルミニウムおよび / もしくは - 酸化アルミニウム、またはこれらの混合物からなる群から選択される、10 ~ 30 質量 % の酸成分、

(C) 0 ~ 10 G e w. 質量 % の少なくとも 1 種の添加剤

の混合物であって、成分 (A)、(B) および (C) の合計が全部で 100 質量 % である混合物を含む。

【0024】

好ましくは、三元酸化物は亜鉛 - アルミニウム - スピネルである。

50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0025】

触媒活性体の好ましい実施形態では、混合物は：

(A) 酸化銅、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、非晶質の酸化アルミニウム、三元酸化物またはこれらの混合物からなる群から選択される70～90質量%のメタノール-活性成分であって、成分(A)が、D-10値：5～140μm、D-50値：40～300μm、およびD-90値：180～800μmを特徴とする粒径分布を有する、70～90質量%のメタノール-活性成分、

(B) 成分(B)に対して、0.1～20質量%のニオブ、タンタル、リンまたはホウ素を有する、水酸化アルミニウム、オキシ水酸化アルミニウムおよび／もしくは-酸化アルミニウム、またはこれらの混合物からなる群から選択される10～30質量%の酸成分であって、成分(B)が、D-10値：5～140μm、D-50値：40～300μm、およびD-90値：180～800μmを特徴とする粒径分布を有する、10～30質量%の酸成分、

(C) 0～10Gew.質量%の少なくとも1種の添加剤を含み、成分(A)、(B)および(C)の合計は全部で100質量%であり、成分(A)および(B)の粒径は触媒活性体中で維持される。

## 【0026】

この粒径分布は、現在の技術水準の分析技術を介して、例えば、Malvern Instruments GmbH製のMasterSizer 2000または3000などの分析装置を介して求めることができる。本発明の意味において、粒径分布は、D10-、D50-、およびD-90値により特徴づけられる。D10の定義は、試料の(粒子の)10質量%がより小さな直径を有する等価の直径であり、したがって残りの90%がより粗い。D50およびD90の定義も同様に導き出すことができる(HORIBA Scientific、「A Guidebook to Particle Size Analysis(粒径分析に関するガイドブック)」6頁を参照されたい)。

## 【0027】

本発明の触媒活性体は、好ましくは180から350での、特に200から300での一酸化炭素の高い回転率を特徴とする。例えば、DMEの合成に対して適切な圧力は、好ましくは20から80バール、特に30から50バールの範囲である。

## 【0028】

好ましくは、成分(A)または(B)は、D-10、D-50、およびD-90値がそれぞれ5～80μm、40～270μm、および250～800μmであることを特徴とする粒径分布を有する。さらなる実施形態では、成分(A)の粒径分布は、成分(B)と異なってもよい。特に、成分(A)または(B)は、D-10、D-50、およびD-90値がそれぞれ5～50μm、40～220μm、および350～800μmであることを特徴とする粒径分布を有する。さらなる実施形態では、成分(A)の粒径分布は、成分(B)と異なってもよい。

## 【0029】

本発明の意味において、触媒活性体は、表面を拡大させるための細孔もしくはチャネルまたは他のフィーチャーを含有する当技術分野で公知の物体であってよく、これは、抽出物が所望の生成物に反応できるよう、抽出物を接触させるのを助けることになる。触媒活性体は、本発明の意味において、物理的な混合物として理解することができ、成分(A)および(B)は互いに接触し、これらの接触表面の間にチャネルおよび／または細孔を提示する。好ましくは、成分(A)および(B)は、これらの接触表面で溶融または焼結されない。

## 【0030】

メタノール活性成分は、本発明の意味において、水素、一酸化炭素もしくは二酸化炭素またはこれらの混合物から出発して、メタノールの形成をもたらす成分である。好ましくは、メタノール活性化合物は、酸化銅、酸化アルミニウムおよび酸化亜鉛の混合物であり

10

20

30

40

50

、酸化銅は、すべての種類の銅酸化物からなることができる。特に、銅は、酸化物において酸化状態(I)または(II)を有する。本発明による酸化アルミニウムはまた、-アルミナまたはコランダムと呼ぶことができ、酸化亜鉛中の亜鉛は、本発明の意味において、好ましくは酸化状態(II)を有する。

【0031】

触媒活性体の好ましい実施形態では、成分(B)は、3:7から6:4の比、好ましくは1:2から5:4の比でのオキシ水酸化アルミニウムと-酸化アルミニウムであり、比は質量による。

【0032】

成分(B)は、成分(B)に対して、0.1~20質量%のニオブ、タンタル、リンまたはホウ素を有する、水酸化アルミニウム、オキシ水酸化アルミニウムおよび/もしくは-酸化アルミニウム、またはこれらの混合物からなる群から選択される。好ましくは、成分(B)は、成分(B)に対して、1~10質量%のニオブ、タンタル、リン、またはホウ素を有する、水酸化アルミニウム、オキシ水酸化アルミニウムおよび/または-酸化アルミニウムからなる群から選択される。

【0033】

触媒活性体の好ましい実施形態では、成分(A)は、50~80質量%の酸化銅、15~35質量%の三元酸化物および15~35質量%の酸化亜鉛を含み、これらの合計は全部で100質量%である。特に、成分(A)は、65~75質量%の酸化銅、20~30質量%の三元酸化物および20~30質量%の酸化亜鉛を含み、これらの合計は全部で100質量%である。

【0034】

触媒活性体の好ましい実施形態では、成分(A)は、50~80質量%の酸化銅、2~8質量%のベーマイトおよび15~35質量%の酸化亜鉛を含み、これらの合計は全部で100質量%である。特に、成分(A)は、65~75質量%の酸化銅、3~6質量%のベーマイトおよび20~30質量%の酸化亜鉛を含み、これらの合計は全部で100質量%である。

【0035】

触媒活性体の好ましい実施形態では、成分(A)は、50~80質量%の酸化銅、2~8質量%の非晶質の酸化アルミニウムおよび15~35質量%の酸化亜鉛を含み、これらの合計は全部で100質量%である。特に、成分(A)は、65~75質量%の酸化銅、3~6質量%の非晶質の酸化アルミニウムおよび20~30質量%の酸化亜鉛を含み、これらの合計は全部で100質量%である。

【0036】

触媒活性体の好ましい実施形態では、成分(A)は、50~80質量%の酸化銅、2~8質量%の酸化アルミニウムおよび15~35質量%の酸化亜鉛を含み、これらの合計は全部で100質量%である。特に、成分(A)は、65~75質量%の酸化銅、3~6質量%の酸化アルミニウムおよび20~30質量%の酸化亜鉛を含み、これらの合計は全部で100質量%である。

【0037】

触媒活性体の好ましい実施形態では、成分(B)は、細孔体積が0.35~0.1.45m<sup>1</sup>/gの範囲である表面積70~270m<sup>2</sup>/g、好ましくは細孔体積が0.35~1.35m<sup>1</sup>/gの範囲である表面積85~220m<sup>2</sup>/g、特に、細孔体積が0.51~1.14m<sup>1</sup>/gの範囲である表面積110~200m<sup>2</sup>/gを有する。

【0038】

触媒活性体の好ましい実施形態では、成分(B)は、ベーマイト、好ましくはベーマイト含有鉱物である。ベーマイトは、アルミニシリケート岩盤上にできる熱帯のラテライトおよびボーキサイトの中に生じる。ベーマイトはまた、コランダムおよびネフェリンの熱水変質生成物として生じる。これは、ボーキサイト堆積物中でカオリナイト、ギブサイトおよびダイアスボアと共に、ならびにネフェリンペグマタイト中でネフェリン、ギブサイ

10

20

30

40

50

ト、ダイアスプア、ナトロライトおよび方沸石と共に生じる。

【0039】

本発明の意味において、添加剤（C）は、構造プロモーター、例えば、これらに制限されないが、ポリマー、木材粉塵、穀粉、グラファイト、膜材料、ペインティング、わら、ステアリン酸、パルミチン酸、セルロースまたはこれらの組合せなどの熱的分解可能な化合物であってよい。例えば、構造プロモーターは、細孔またはチャネルを作るのを助けることができる。

【0040】

好ましい実施形態では、触媒活性体は、 $1 \times 1 \text{ mm}$ から $10 \times 10 \text{ mm}$ の範囲、好ましくは、 $2 \times 2 \text{ mm}$ から $7 \times 7 \text{ mm}$ の範囲のサイズを有するペレットである。ペレットは、成分（A）、（B）および（C）の混合物を押し込んで（プレスして）ペレットにすることで得られる。本発明の意味において、ペレットは、成分（A）、（B）および場合によって（C）に力をかけて押し込んで（プレスして）ペレットにすることによって得ることができ、ペレットの形状は環形状、星形状または球形状にすることができる。さらに、ペレットは、中空糸、トライループ、多孔ペレット、押出物などであってよい。

10

【0041】

本発明は、

d) 以下の成分：

（A）酸化銅、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、非晶質の酸化アルミニウム、三元酸化物またはこれらの混合物からなる群から選択される、70～90質量%のメタノール活性成分

20

（B）成分（B）に対して、0.1～20質量%のニオブ、タンタル、リンまたはホウ素を有する、水酸化アルミニウム、オキシ水酸化アルミニウムおよび／もしくは $\gamma$ -酸化アルミニウム、またはこれらの混合物からなる群から選択される、10～30質量%の酸成分、

（C）0～10 G e w. 質量%の少なくとも1種の添加剤

を含む物理的混合物であって、成分（A）、（B）および（C）の合計が全部で100質量%である混合物を調製する工程

を含む触媒活性体の調製のための方法にさらに関する。

30

【0042】

この文脈において、フィーチャーの意味は、すでに述べられている触媒活性体に対するものと同じである。

【0043】

本発明の意味において、物理的混合物を調製することは、異なる化合物（A）、（B）および（C）をさらなる化学的修飾なしで接触させることを意味する。

【0044】

本方法の好ましい実施形態では、成分（A）は、D-10値：5～80  $\mu\text{m}$ 、D-50値：40～270  $\mu\text{m}$ 、およびD-90値：250～800  $\mu\text{m}$ を特徴とする粒径分布を有し、成分（B）が、D-10値：5～80  $\mu\text{m}$ 、D-50値：40～270  $\mu\text{m}$ 、およびD-90値：250～800  $\mu\text{m}$ を特徴とする粒径分布を有し、成分（A）および（B）の粒径分布が触媒活性体中で維持される。本方法の特定の実施形態では、成分（A）は、D-10値：5～50  $\mu\text{m}$ 、D-50値：40～220  $\mu\text{m}$ 、およびD-90値：350～800  $\mu\text{m}$ を特徴とする粒径分布を有し、成分（B）は、D-10値：5～50  $\mu\text{m}$ 、D-50値：40～220  $\mu\text{m}$ 、およびD-90値：350～800  $\mu\text{m}$ を特徴とする粒径分布を有し、成分（A）および（B）の粒径分布が触媒活性体中で維持される。

40

【0045】

好ましい実施形態では、本方法は、

a) 銅塩、亜鉛塩もしくはアルミニウム塩またはこれらの混合物の沈殿、

b) 工程a)で得た生成物のか焼、

c) 水酸化アルミニウム、オキシ水酸化アルミニウムおよび／または $\gamma$ -酸化アルミニ

50

ウムの混合物と共に、ニオブ、タンタル、リンまたはホウ素を含む塩のか焼のさらなる工程を含む。

【0046】

好ましくは、工程a)、b)およびc)は、工程d)の前に行う。好ましくは、工程c)において、塩は、シュウ酸塩、酢酸塩およびアセチルアセトネートをさらに含む。

【0047】

好ましくは、得た生成物は工程d)の後で、酸化銅、酸化アルミニウムおよび酸化亜鉛またはこれらの混合物からなる群から選択される、70～90質量%のメタノール・活性成分(A)、成分(B)に対して、0.1～20質量%のニオブ、タンタル、リンまたはホウ素を有する、水酸化アルミニウム、オキシ水酸化アルミニウムおよび/もしくは酸化アルミニウム、またはこれらの混合物からなる群から選択される、10～30質量%の酸成分(B)からなる。好ましくは、工程d)の後、成分(A)は、D-10値：5～140μm、D-50値：40～300μm、およびD-90値：180～800μmを特徴とする粒径分布を有し、成分(B)は、D-10値：5～140μm、D-50値：40～300μm、およびD-90値：180～800μmを特徴とする粒径分布を有する。

10

【0048】

好ましくは、本方法は、少なくとも噴霧乾燥、濾過、粉碎、篩分け、または触媒活性体を作ることで、当技術分野で知られているさらなる工程、またはこれらの組合せを含む。

20

【0049】

本発明の意味において、沈殿は、化学反応中のまたは固体内への拡散による、溶液中または別の固体の内部における固体の形成のための方法である。沈殿技術は当技術分野で公知であり、Ertl、Gerhard、Knozinger、Helmut、Schuth、Ferdi、Weitkamp、Jens(Hrsg.)「Handbook of Heterogeneous Catalysis(不均質触媒のハンドブック)」第2版、2008年、Wiley VCH Weinheim、第1巻、第2章もまた参照されたい。例えば、銅、亜鉛またはアルミニウムの塩は、溶媒、特に水に溶解する。銅、亜鉛、またはアルミニウムのいずれかの塩の少なくとも2種は、溶媒に溶解し、加熱することができ、塩基性溶液を調製し、加えることができる。両方の溶液は、塩溶液が消費されるまで、テンプレートに並行して加えることができる。この後で、懸濁液を真空機器で処理し、乾燥させ、および気流下でか焼する。

30

【0050】

銅、亜鉛、またはアルミニウムに対する塩の好ましいアニオンは、硝酸イオン、酢酸イオン、炭酸イオン、ハロゲン化物イオン、亜硝酸イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオン、硫化物イオン、リン酸イオンまたはケイ酸イオンからなる群から選択される。特に、上述のアニオンと共に形成された銅、亜鉛またはアルミニウムの塩は、か焼工程を適用して、銅、亜鉛またはアルミニウムの酸化物へ変換することができる。

40

【0051】

本発明の意味においてか焼とは、熱分解、相転移、または揮発性画分の除去を引き起こすために鉱石および他の固形物に適用する熱処理プロセスとして理解することができる。か焼プロセスは、生成物質の融点より下の温度で通常行われる。その大半が、酸素含有雰囲気下で行われる。場合によって、か焼は、不活性雰囲気(例えば窒素)下で実施することができる。

【0052】

本発明の意味において、物理的混合物を調製することは、異なる化合物(A)、(B)および(C)をさらなる化学的修飾なしで接触させることを意味する。

【0053】

特に成分(A)、(B)および(C)は、好ましくは工程a)、b)、c)またはd)の後で、プレッサー、圧搾器、破碎機または成形機の中で押し固めることができる。押し固めると、本発明の意味において、定義された粒径分布の粒子が、物体へと圧縮される

50

ことを意味することができ、この物体は、1から10mmの範囲の直径および1から10mmの高さを有する。好ましくは、粒径分布は、押し固めた後に依然として残されている。

#### 【0054】

本方法の好ましい実施形態では、好ましくは1×1mmから10×10mmの範囲の、特に2×2mmから7×7mmの範囲のサイズでペレットは形成される。

#### 【0055】

本方法の好ましい実施形態では、成分(A)および(B)は、独立して、少なくとも1つの篩を介して押し込まれ(プレスされ)、篩は、D-10値:5~140μm、D-50値:40~300μm、およびD-90値:180~800μmを特徴とする粒径分布を得るために、メッシュサイズ0.005から5mmを示す。好ましくは、篩は、メッシュサイズ0.005から1.50mm、特にメッシュサイズ0.005から0.8mmを示す。特に、粒子はまた、D-10、D-50、およびD-90値がそれぞれ5~140μm、40~300μm、および180~800μmであることを特徴とする粒径分布も示すことができる。これにより、成分(A)および(B)は、定義された粒径分布を有する粒子として得ることができ、また本発明の意味においてこれは分割画分とも呼ばれる。この分割画分のため、合成ガスが分割画分と接触した場合、CO-変換は増加する。さらに、触媒活性体により合成ガスがDMEに変換された場合、DMEの収率は増加する。好ましくは、この工程は工程d)に含まれる。

10

#### 【0056】

さらなる実施形態では、成分(C)は、篩分け前に、成分(A)および(B)と混和される。

20

#### 【0057】

触媒活性体の調製の好ましい実施形態では、少なくとも3種の異なる篩を使用し、成分(A)および(B)は、最も大きなメッシュサイズを有する篩から最も小さなメッシュサイズを有する篩の方向へ押し込む。

30

#### 【0058】

異なるメッシュサイズを有する3種の篩を使用することによって、成分(A)および(B)を最も大きなメッシュサイズを有する篩に最初に押し込み、これが、この篩のメッシュサイズの最大サイズを有する粒子をもたらす。好ましくは、成分(A)および(B)の粒径分布は、D-10値:5~140μm、D-50値:40~300μm、およびD-90値:180~800μmを特徴とする。これらの粒子はまた、より小さな粒子が得られるよう第1の篩分け中に破壊することができ、これによって、小さな粒子は、より小さなメッシュサイズを示す第2の篩を通過することができる。したがって、第2の篩の前に、ある粒径分布を有する第1の画分を得ることができる。この画分はまた、触媒活性体として使用することができる。これに加えて、第1の篩よりも小さいが、第3の篩よりも大きなメッシュサイズを有する第2の篤を通過する粒子を、第2の篤の後、および最も小さなメッシュサイズを有する最も小さな篤の前に得ることができる。またここで、第2の(中間の)篤の後で得た粒子を触媒活性体として使用することができる。これに加えて、最も大きなメッシュサイズを有する篤の後で得た粒子を、第2の篤に押し込むことによって、粒径を低減させることができる。

40

#### 【0059】

本発明による方法の好ましい実施形態では、工程a)において、成分(A)の少なくとも一部分は、沈殿反応および/またはか焼により調製される。本発明の意味において、溶液中の塩の形態での成分(A)の前駆体は加熱し、定義されたpH値に調節することができる。この後、か焼工程を行うことができ、か焼は従来技術から公知である。これらの工程は、所望の成分(A)をもたらすことができる。

#### 【0060】

本方法の好ましい実施形態では、成分(A)の少なくとも一部分は沈殿し、成分(A)の少なくとも別の部分(第1の沈殿の対象ではない)を沈殿物に加える。好ましくは、こ

50

れは、噴霧乾燥または沈殿により加えられる。

【0061】

好ましい実施形態では、本方法は、工程e)水素と窒素の混合物を成分(A)および/または(B)に加える工程をさらに含む。好ましくは、水素の体積の含有量は混合物中5%未満である。

【0062】

本発明は、合成ガスからのジメチルエーテルの調製のための方法であって、少なくとも:  
f)触媒活性体を還元する工程と、  
g)還元された形態での触媒活性体を、水素および一酸化炭素または二酸化炭素のうちの少なくとも1つと接触させる工程と  
を含む方法にさらにに関する。

【0063】

さらなる実施形態では、本方法は、  
h)本発明の触媒活性体を、特にペレットの形態で提供する工程と、  
i)触媒活性体を反応器に充填する工程と、  
j)少なくとも窒素と水素の混合物を用いて、触媒活性体を、140から240の間の温度で還元する工程と  
を含む。

【0064】

本発明は、ジメチルエーテルの調製のための、本発明による触媒活性体の使用にさらにに関する。調製のための好ましい混和物および好ましい方法は、上記に記述され使用にも含まれる。

【0065】

本発明は、以下の実施例によりさらに例示される。

【0066】

A)メタノール-活性化合物の合成:

実施例1

成分の沈殿のために、2種の溶液を調製する:

溶液1: 1.33kgの硝酸銅、2.1kgの硝酸亜鉛および0.278kgの硝酸アルミニウムの溶液を15Lの水中に溶解する。

【0067】

溶液2: 2.344kgの重炭酸ナトリウムを15Lの水中に溶解する。

【0068】

両方の溶液を90に別個に加熱し、続いて、溶液1を溶液2に、1~2分以内で、攪拌下ですばやく添加する。その後15分攪拌し、沈殿を濾過し、それが硝酸塩を含まなくなるまで水で洗浄する。フィルターケーキを110で乾燥させ、窒素雰囲気下で、270で4時間か焼する。触媒の金属含有量は、原子%で: Cu 38.8; Zn 48.8およびAl 12.9である。

【0069】

実施例2

成分の沈殿のために、2種の溶液を調製する:

溶液1: 2.66kgの硝酸銅、1.05kgの硝酸亜鉛および0.278kgの硝酸アルミニウムの溶液を15Lの水中に溶解する。

【0070】

溶液2: 2.344kgの重炭酸ナトリウムを15Lの水中に溶解する。

【0071】

実施例1において記載されている手順と同じ手順、触媒の金属含有量は、原子%で: Cu 61.6; Zn 28.1およびAl 10.9である。

【0072】

10

20

30

40

50

## 実施例 3

M e 3 0 の調製：

i . 沈殿：

重炭酸ナトリウム溶液(20%)を調製する。この溶液中には11kgの重炭酸ナトリウムが44kgの脱塩水中に溶解されている。また、6.88kgの硝酸亜鉛および5.67kgの硝酸アルミニウムおよび23.04kgの水からなるZn/A1溶液を調製する。両方の溶液を70℃に加熱する。12.1Lの脱塩水で満たされたテンプレートもまた70℃に加熱する。両方の溶液は、Zn/A1溶液が消費されるまで、pH=7で並行してテンプレートに加える。その後、pH=7で15時間攪拌する。この後、酸化ナトリウムの含有量が<0.10%になるまで、懸濁液を真空機器で処理し、洗浄し、水は硝酸塩を含まない。生成物を120℃で24時間乾燥させ、空気流通下、350℃で1時間か焼する。

10

## 【0073】

i i . 沈殿：

重炭酸ナトリウム溶液(20%)を調製する。この溶液中には25kgの重炭酸ナトリウムが100kgの脱塩水中に溶解されている。また、26.87kgの硝酸銅および5.43kgの硝酸亜鉛および39kgの水からなるCu/Zn硝酸塩溶液を調製する。両方の溶液を70℃に加熱する。Cu/Zn硝酸塩溶液が70℃の温度に到達した後、1の沈殿の生成物をゆっくりと加え、pH値をpH=2に調節する。また、硝酸の溶液(65%)が提供される(650gの濃縮HNO<sub>3</sub>および350gの脱塩水)。40.8Lの脱塩水で満たされたテンプレートもまた70℃に加熱する。両方の溶液(重炭酸ナトリウムおよびCu/Zn硝酸塩溶液)は、Cu/Zn硝酸塩溶液が消費されるまで、pH=6.7で、並行してテンプレートに加える。その後、10時間攪拌し、硝酸(65%)を用いて、pH値をpH=6.7に調節する。この後、懸濁液を真空機器で処理し、酸化ナトリウムの含有量が<0.10%になるまで洗浄し、水は硝酸塩を含まない。生成物を120℃で72時間乾燥させ、空気流通下300℃で3時間か焼する。室温まで冷却後、材料は使用できる状態となる。

20

## 【0074】

B) 酸化合物の合成：

ニオブ(0.255質量%)でドープしたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlOOH混合物の合成  
0.5gのニオブ(V)シュウ酸アンモニウムおよび27.4mLの脱塩水からなる含浸液を調製する。散水により、この溶液を40gのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlOOH混合物(60%のガンマ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および40%のベーマイトからなる破碎した押出物)に適用する。その後、この材料を乾燥オーブン内で、12時間および90℃で乾燥させる。乾燥後、窒素雰囲気(30nL/時間)下、回転している管の中で、材料を450℃で3時間か焼する。加熱速度は5℃/分である。室温まで冷却後、材料は使用できる状態となる。

30

## 【0075】

ニオブ(1.02質量%)でドープしたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlOOH混合物の合成  
2gのニオブ(V)シュウ酸アンモニウムおよび27.4mLの脱塩水からなる含浸液を調製する。散水により、この溶液を40gのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlOOH混合物(60%のガンマ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および40%のベーマイトからなる破碎した押出物)に適用する。その後、この材料を乾燥オーブン内で、12時間および90℃で乾燥させる。乾燥後、窒素雰囲気(30nL/時間)下、回転している管の中で、材料を450℃で3時間か焼する。加熱速度は5℃/分である。室温まで冷却後、材料は使用できる状態となる。

40

## 【0076】

ニオブ(2.04質量%)でドープしたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlOOH混合物の合成  
4gのニオブ(V)シュウ酸アンモニウムおよび27.4mLの脱塩水からなる含浸液を調製する。散水により、この溶液を40gのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlOOH混合物(60%のガンマ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および40%のベーマイトからなる破碎した押出物)に適用する。その後、この材料を乾燥オーブン内で、12時間および90℃で乾燥させる。乾燥後、窒素

50

雰囲気 (30 n l / 時間) 下、回転している管の中で、材料を450°で3時間か焼する。加熱速度は5°/分である。室温まで冷却後、材料は使用できる状態となる。

#### 【0077】

ニオブ (3.06質量%)でドープした  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{AlOOH}$  混合物の合成

6 g のニオブ (V) シュウ酸アンモニウムおよび 27.4 ml の脱塩水からなる含浸液を調製する。散水により、この溶液を 40 g の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{AlOOH}$  混合物 (60% のガンマ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および 40% のベーマイトからなる破碎した押出物) に適用する。その後、この材料を乾燥オーブン内で、12時間および 90° で乾燥させる。乾燥後、窒素雰囲気 (30 n l / 時間) 下、回転している管の中で、材料を450°で3時間か焼する。加熱速度は5°/分である。室温まで冷却後、材料は使用できる状態となる。

10

#### 【0078】

ニオブ (8.16質量%)でドープした  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{AlOOH}$  混合物の合成

100 ml の水中に溶解した 16 g のニオブ (V) シュウ酸アンモニウムからなる含浸液を調製する。40 g の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{AlOOH}$  混合物 (60% のガンマ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および 40% のベーマイトからなる破碎した押出物) を攪拌下で少しづつ加え、その後 10 分攪拌する。これに続く工程で、懸濁液は Nutzschefilter で排出させる。その後、この材料を乾燥オーブン内で、12時間および 90° で乾燥させる。乾燥後、窒素雰囲気 (30 n l / 時間) 下、回転している管の中で、材料を450°で3時間か焼する。加熱速度は5°/分である。室温まで冷却後、材料は使用できる状態となる。

20

#### 【0079】

サマリウム (2.04質量%)でドープした  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{AlOOH}$  混合物の合成

2.61 g の酢酸サマリウム (III) 水和物および 27.4 ml の脱塩水からなる含浸液を調製する。散水により、この溶液を 40 g の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{AlOOH}$  混合物 (60% のガンマ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および 40% のベーマイトからなる破碎した押出物) に適用する。その後、この材料を乾燥オーブン内で、12時間および 90° で乾燥させる。乾燥後、窒素雰囲気 (30 n l / 時間) 下、回転している管の中で、材料を450°で3時間か焼する。加熱速度は5°/分である。室温まで冷却後、材料は使用できる状態となる。

20

#### 【0080】

スズ (2.04質量%)でドープした  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{AlOOH}$  混合物の合成

2.39 g の酢酸スズ (II) および 27.4 ml の脱塩水からなる含浸液を調製する。散水により、この溶液を 40 g の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{AlOOH}$  混合物 (60% のガンマ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および 40% のベーマイトからなる破碎した押出物) に適用する。その後、この材料を乾燥オーブン内で、12時間および 90° で乾燥させる。乾燥後、窒素雰囲気 (30 n l / 時間) 下、回転している管の中で、材料を450°で3時間か焼する。加熱速度は5°/分である。室温まで冷却後、材料は使用できる状態となる。

30

#### 【0081】

タンクステン (2.04質量%)でドープした  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{AlOOH}$  混合物の合成

1.25 g のメタタンクステン酸アンモニウム水和物および 27.4 ml の脱塩水からなる含浸液を調製する。散水により、この溶液を 40 g の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{AlOOH}$  混合物 (60% のガンマ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および 40% のベーマイトからなる破碎した押出物) に適用する。その後、この材料を乾燥オーブン内で、12時間および 90° で乾燥させる。乾燥後、窒素雰囲気 (30 n l / 時間) 下、回転している管の中で、材料を450°で3時間か焼する。加熱速度は5°/分である。室温まで冷却後、材料は使用できる状態となる。

40

#### 【0082】

イットリウム (2.04質量%)でドープした  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{AlOOH}$  混合物の合成

3.59 g の酢酸イットリウム (III) 水和物および 27.4 ml の脱塩水からなる含浸液を調製する。散水により、この溶液を 40 g の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{AlOOH}$  混合物 (60% のガンマ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および 40% のベーマイトからなる破碎した押出物) に適用する。その後、この材料を乾燥オーブン内で、12時間および 90° で乾燥させる。乾燥後

50

、窒素雰囲気（30n1 / 時間）下、回転している管の中で、材料を450で3時間か焼する。加熱速度は5 / 分である。室温まで冷却後、材料は使用できる状態となる。

【0083】

セリウム（2.04質量%）でドープしたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / AlOOH混合物の合成

2.72gの酢酸セリウム（III）水和物および27.4mlの脱塩水からなる含浸液を調製する。散水により、この溶液を40gのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / AlOOH混合物（60%のガンマ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および40%のベーマイトからなる破碎した押出物）に適用する。その後、この材料を乾燥オーブン内で、12時間および90で乾燥させる。乾燥後、窒素雰囲気（30n1 / 時間）下、回転している管の中で、材料を450で3時間か焼する。加熱速度は5 / 分である。室温まで冷却後、材料は使用できる状態となる。

10

【0084】

ホウ素（2.04質量%）でドープしたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / AlOOH混合物の合成

6.86gのホウ酸および27.4mlの脱塩水からなる含浸液を調製する。散水により、この溶液を40gのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / AlOOH混合物（60%のガンマ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および40%のベーマイトからなる破碎した押出物）に適用する。その後、この材料を乾燥オーブン内で、12時間および90で乾燥させる。乾燥後、窒素雰囲気（30n1 / 時間）下、回転している管の中で、材料を450で3時間か焼する。加熱速度は5 / 分である。室温まで冷却後、材料は使用できる状態となる。

20

【0085】

ガリウム（2.04質量%）でドープしたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / AlOOH混合物の合成

6.32gのアセチルアセトネートガリウム（III）および27.4mlの脱塩水からなる含浸液を調製する。散水により、この溶液を40gのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / AlOOH混合物（60%のガンマ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および40%のベーマイトからなる破碎した押出物）に適用する。その後、この材料を乾燥オーブン内で、12時間および90で乾燥させる。乾燥後、窒素雰囲気（30n1 / 時間）下、回転している管の中で、材料を450で3時間か焼する。加熱速度は5 / 分である。室温まで冷却後、材料は使用できる状態となる。

20

【0086】

ニオブ（Plural S CF 55上で2.04質量%）でドープしたベーマイトの合成

30

4.00gのニオブ（V）シウ酸アンモニウムおよび20.9mlの脱塩水からなる含浸液を調製する。散水により、この溶液を40gのPlural S CF 55上に適用する。その後、この材料を乾燥オーブン内で、12時間および90で乾燥させる。乾燥後、窒素雰囲気（30n1 / 時間）下、回転している管の中で、材料を450で3時間か焼する。加熱速度は5 / 分である。室温まで冷却後、材料は使用できる状態となる。

【0087】

ニオブ（Plural ox S CF A 230上2.04質量%）でドープしたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の合成

40

4.00gのニオブ（V）シウ酸アンモニウムおよび25.6mlの脱塩水からなる含浸液を調製する。散水により、この溶液を40gのPlural ox S CF A 230上に適用する。その後、この材料を乾燥オーブン内で、12時間および90で乾燥させる。乾燥後、窒素雰囲気（30n1 / 時間）下、回転している管の中で、材料を450で3時間か焼する。加熱速度は5 / 分である。室温まで冷却後、材料は使用できる状態となる。

【0088】

C) 最終触媒活性体の調製：

メタノール活性化合物および酸化合物を別個に打錠機および/またはペレット製造機内で押し固める。得た成形物（直径 = およそ25mm、高さ = およそ2mm）を、適当なメッシュサイズを有する篩を介して圧搾することによって、所望の分割画分を得る。両方の画分から適当な量を計量し（9 / 1、8 / 2、または7 / 3メタノール活性化合物 / 酸性

50

化合物)、混合機内で混合する(Heidolph Reax 2またはReax 20/12)。必要であれば、化合物Cを事前に加える。

【0089】

D) 非ペレット化混合物に対する試験条件:

触媒活性体(体積: 5 cm<sup>3</sup>)を、不活性材料層としてのアルミナ粉末からなる触媒床支持体上の管状反応器内(内径0.4 cm、金属加熱本体に埋められている)に組み込み、1体積%のH<sub>2</sub>および99体積%のN<sub>2</sub>の混合物を用いて無圧で還元する。温度を、8時間の間隔で150から170へ、および170から190へ、および最後に230へ増加させる。230の温度で合成ガスを導入し、2時間以内に250まで加熱する。合成ガスは、45%のH<sub>2</sub>および45%のCOおよび10%の不活性ガス(アルゴン)からなる。触媒活性体は、250のインプット温度、2400 h<sup>-1</sup>のGHSVおよび50バールの圧力で作動させる。

【0090】

E) ペレット化された混合物に対する試験条件:

ペレット化された材料に対する試験は、同じ手順を使用して、非ペレット化材料に対して上記に記載されている設定と比較して類似の試験リックで行う。ただし、内径0.4 cmを有する管状反応器ではなく、内径3 cmを有する管状反応器を使用する。ペレット化された材料に対する試験は、触媒体積100 cm<sup>3</sup>で行う。

【0091】

結果:

20

表1によると、異なる混合物が列挙されている。

メタノール活性成分:

Me30: 70質量%のCuO、5.5質量%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および24.5質量%のZnOからなる。

【0092】

以下の表1において結果が提示されている。Me30およびD10-21(ペーマイトとガンマ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比4:6の混合物)、PluralexおよびPluralを用いる。

【0093】

触媒活性体の組成物(Me30および酸成分の対応するD-10、D-50、およびD-90値が表2に提示されている)は、異なるCO-変換を示す。比較実験C1からC9はより少ない回転率を示し、一方で本発明の実験V1からV9は、増加した値を示している。

30

【0094】

【表1】

Nr.	混合物Me30: (Z=酸成分)	Z:(ドープした)酸成分	CO-変換 [%]	S(MeOH)	S(DME)	S(CO <sub>2</sub> )	S(その他)
C1	Me30 : Z (4 : 1)	D10-21(ベーマイトとガンマ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の混合物(40 : 60))	49.00	32.42	30.96	35.72	0.90
C2	Me30 : ガンマ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4 : 1)	Puralox(ガンマ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	59.60	9.09	45.30	45.36	0.24
C3	Me30 : ベーマイト (4 : 1)	Pural(ベーマイト)	12.56	97.00	0.47	0.00	2.53
V1	Me30 : Z (4 : 1)	D10-21(0.235Gew%Nb)上のニオブ(V)シユウ酸アンモニウム	82.86	4.37	47.86	47.43	0.34
V2	Me30 : Z (4 : 1)	D10-21(1.02質量%のNb)上のニオブ(V)シユウ酸アンモニウム	78.54	7.14	46.03	46.61	0.22
V3	Me30 : Z (4 : 1)	D10-21(2.04質量%のNb)上のニオブ(V)シユウ酸アンモニウム	81.44	2.62	48.25	49.06	0.06
V4	Me30 : Z (4 : 1)	D10-21(3.06質量%のNb)上のニオブ(V)シユウ酸アンモニウム	81.20	6.50	46.24	46.95	0.32
V5	Me30 : Z (4 : 1)	D10-21(8.16質量%のNb)上のニオブ(V)シユウ酸アンモニウム	82.91	4.42	47.47	47.68	0.44
C4	Me30 : Z (4 : 1)	D10-21(8.04質量%のSm)上の酢酸マリウム(III)水和物	67.86	21.16	38.65	39.74	0.45
C5	Me30 : Z (4 : 1)	D10-21(2.04質量%のSn)上の酢酸ズズ(II)	67.86	15.53	41.81	42.29	0.38
C6	Me30 : Z (4 : 1)	D10-21(2.04質量%のW)上のメタングステン酸アンモニウム水和物	67.80	17.74	40.81	41.02	0.43
C7	Me30 : Z (4 : 1)	D10-21(2.04質量%のY)上の酢酸イットリウム(III)水和物	59.66	28.27	34.28	36.68	0.77
C8	Me30 : Z (4 : 1)	D10-21(2.04質量%のCe)上の酢酸セリウム(III)水和物	53.67	30.58	33.30	35.38	0.74
V6	Me30 : Z (4 : 1)	ホウ酸D10-21(2.04質量%のB)	82.14	4.33	48.45	46.86	0.35
C9	Me30 : Z (4 : 1)	D10-21(2.04質量%のGa)上のガリウム(III)アセチルアセトネット	41.62	4.94	49.41	45.22	0.44
V7	Me30 : Z (4 : 1)	D10-21(2.04質量%のTa)上の塩化タンタル(V)	77.59	3.57	49.57	46.49	0.37
V8	Me30 : Z (4 : 1)	Pural(2.04質量%のNb)上のニオブ(V)シユウ酸アンモニウム	79.11	6.61	46.68	46.34	0.36
V9	Me30 : Z (4 : 1)	Puralox(2.04質量%のNb)上のニオブ(V)シユウ酸アンモニウム	79.03	5.53	47.48	46.80	0.19

【0095】

すべての気体流を、オンライン - G C を介して分析した。アルゴンを内部標準として使用して、インガスおよびオフガスの流れと相關させた。

【0096】

CO変換は以下の通り：(COイン - (COアウト \* アルゴンイン / アルゴンアウト)) / COイン \* 100 %

S(MeOH) = 生成物流中体積(MeOH) / 生成物流中体積(MeOH + DME + CO<sub>2</sub> + 水素およびCOを含まないその他) \* 100 %

S(DME) = 生成物流中体積(DME) / 生成物流中体積(MeOH + DME + CO<sub>2</sub> + 水素およびCOを含まないその他) \* 100 %

S(CO<sub>2</sub>) = 生成物流中体積(CO<sub>2</sub>) / 生成物流中体積(MeOH + DME + CO<sub>2</sub> + 水素およびCOを含まないその他) \* 100 %

S(その他) = 生成物流中体積(その他) / 生成物流中体積(MeOH + DME + CO<sub>2</sub> + 水素およびCOを含まないその他) \* 100 %

「その他」とは、反応器内でH<sub>2</sub>およびCOから形成された、MeOH、DME、またはCO<sub>2</sub>ではない化合物である。

【0097】

【表2】

	D-10 [μm]	D-50 [μm]	D-90 [μm]
Me30	5.42	46.57	189.14
D10-21(ペーマイトおよびガンマ-Al ox由来の混合物)	7.53	114.87	189.23
Puralox(ガンマ-Al ox)	5.06	57.96	396.86
Pural(ペーマイト)	6.33	79.13	243.57
D10-21上のニオブ(V)シュウ酸アンモニウム(0.255 Gew%Nb)	11.51	65.55	217.44
D10-21上のホウ酸(2.04 Gew% B)	8.49	98.36	197.83
D10-21上の窒化タンタル(V)(2.04 Gew% Ta)	13.98	131.69	345.25

10

20

【手続補正書】

【提出日】平成25年11月11日(2013.11.11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 酸化銅、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、非晶質の酸化アルミニウム、三元酸化物またはこれらの混合物からなる群から選択される、70～90質量%のメタノール活性成分、

(B) 成分(A)に対して、0.1～20質量%のニオブ、タンタルまたはホウ素を有する、水酸化アルミニウム、オキシ水酸化アルミニウムおよび/もしくは - 酸化アルミニウム、またはこれらの混合物からなる群から選択される、10～30質量%の酸成分、

(C) 0～10質量%の少なくとも1種の添加剤の混合物であって、成分(A)、(B)および(C)の合計が全部で100質量%である混合物を含む、合成ガスからのジメチルエーテルの合成のための触媒活性体。

【請求項2】

成分(A)が、D-10値：5～140μm、D-50値：40～300μm、およびD-90値：180～800μmを特徴とする粒径分布を有し、成分(B)が、D-10値：5～140μm、D-50値：40～300μm、およびD-90値：180～800μmを特徴とする粒径分布を有し、成分(C)が、D-10値：5～140μm、D-50値：40～300μm、およびD-90値：180～800μmを特徴とする粒径分布を有する。

0  $\mu\text{m}$  を特徴とする粒径分布を有し、成分 (A) および (B) の粒径分布が触媒活性体中で維持される、請求項 1 に記載の触媒活性体。

【請求項 3】

成分 (B) が、3 : 7 から 6 : 4 の比のオキシ水酸化アルミニウムおよび - 酸化アルミニウムである、請求項 1 または 2 に記載の触媒活性体。

【請求項 4】

成分 (A) が、50 ~ 80 質量 % の酸化銅、15 ~ 35 質量 % の三元酸化物および 15 ~ 35 質量 % の酸化亜鉛を含み、これらの合計が全部で 100 質量 % であることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の触媒活性体。

【請求項 5】

成分 (A) が、50 ~ 80 質量 % の酸化銅、2 ~ 8 質量 % のベーマイトおよび 15 ~ 35 質量 % の酸化亜鉛を含み、これらの合計が全部で 100 質量 % であることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の触媒活性体。

【請求項 6】

成分 (A) が、50 ~ 80 質量 % の酸化銅、2 ~ 8 質量 % の非晶質の酸化アルミニウムおよび 15 ~ 35 質量 % の酸化亜鉛を含み、これらの合計が全部で 100 質量 % であることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の触媒活性体。

【請求項 7】

成分 (A) が、50 ~ 80 質量 % の酸化銅、2 ~ 8 質量 % の酸化アルミニウムおよび 15 ~ 35 質量 % の酸化亜鉛を含み、これらの合計が全部で 100 質量 % である、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の触媒活性体。

【請求項 8】

成分 (B) が、0.35 ~ 1.45  $\text{m}^1/\text{g}$  の範囲の細孔体積を有する表面積 70 ~ 270  $\text{m}^2/\text{g}$  を有する、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の触媒活性体。

【請求項 9】

成分 (B) がベーマイトである、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の触媒活性体。

【請求項 10】

1  $\times$  1  $\text{mm}$  から 10  $\times$  10  $\text{mm}$  の範囲のサイズを有するペレットである、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の触媒活性体。

【請求項 11】

d) 以下の成分 :

(A) 酸化銅、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、非晶質の酸化アルミニウム、三元酸化物またはこれらの混合物からなる群から選択される、70 ~ 90 質量 % のメタノール活性成分、

(B) 成分 (B) に対して、0.1 ~ 20 質量 % のニオブ、タンタルまたはホウ素を有する、水酸化アルミニウム、オキシ水酸化アルミニウムおよび / もしくは - 酸化アルミニウム、またはこれらの混合物からなる群から選択される、10 ~ 30 質量 % の酸成分、

(C) 0 ~ 10 質量 % の少なくとも 1 種の添加剤

を含む物理的混合物であって、成分 (A) 、(B) および (C) の合計が全部で 100 質量 % である混合物を調製する工程

を含む、触媒活性体の調製のための方法。

【請求項 12】

成分 (A) が D - 10 値 : 5 ~ 140  $\mu\text{m}$  、D - 50 値 : 40 ~ 300  $\mu\text{m}$  、および D - 90 値 : 180 ~ 800  $\mu\text{m}$  を特徴とする粒径分布を有し、成分 (B) が、D - 10 値 : 5 ~ 140  $\mu\text{m}$  、D - 50 値 : 40 ~ 300  $\mu\text{m}$  、および D - 90 値 : 180 ~ 800  $\mu\text{m}$  を特徴とする粒径分布を有し、成分 (A) および (B) の粒径分布が触媒活性体中で維持される、請求項 11 に記載の触媒活性体の調製のための方法。

【請求項 13】

a) 銅塩、亜鉛塩もしくはアルミニウム塩またはこれらの混合物の沈殿、

b) 工程 a) で得た生成物のか焼、

c ) 水酸化アルミニウム、オキシ水酸化アルミニウムおよび／または - 酸化アルミニウムの混合物と共に、ニオブ、タンタルまたはホウ素を含む塩のか焼

の工程をさらに含む、請求項 1 1 または 1 2 に記載の触媒活性体の調製のための方法。

【請求項 1 4 】

ペレットが形成される、請求項 1 1 から 1 3 のいずれか一項に記載の触媒活性体の調製のための方法。

【請求項 1 5 】

成分 ( A ) および ( B ) が、少なくとも 1 種の篩を介して独立して押し込まれ、前記篩が 0 . 0 0 5 から 5  $\text{mm}$  のメッシュサイズを示すことによって、D - 1 0 値 : 5 ~ 1 4 0  $\mu\text{m}$  、D - 5 0 値 : 4 0 ~ 3 0 0  $\mu\text{m}$  、および D - 9 0 値 : 1 8 0 ~ 8 0 0  $\mu\text{m}$  を特徴とする粒径分布が得られる、請求項 1 1 から 1 4 のいずれか一項に記載の触媒活性体の調製のための方法。

【請求項 1 6 】

少なくとも 3 種の異なる篩が使用され、成分 ( A ) および ( B ) が、最も大きなメッシュサイズを有する篩から最も小さなメッシュサイズを有する篩の方向へ押し込まれる、請求項 1 1 から 1 5 のいずれか一項に記載の触媒活性体の調製のための方法。

【請求項 1 7 】

工程 a ) において、成分 ( A ) の少なくとも一部分が、沈殿反応および／またはか焼により調製される、請求項 1 1 から 1 6 のいずれか一項に記載の触媒活性体の調製のための方法。

【請求項 1 8 】

成分 ( A ) の少なくとも一部分が沈殿し、第 1 の沈殿の対象ではない成分 ( A ) の少なくとも別の部分が沈殿物に加えられる、請求項 1 1 から 1 7 のいずれか一項に記載の触媒活性体の調製のための方法。

【請求項 1 9 】

e ) 水素および窒素の混合物を成分 ( A ) および／または ( B ) に加える工程をさらに含む、請求項 1 1 から 1 8 のいずれか一項に記載の触媒活性体の調製のための方法。

【請求項 2 0 】

少なくとも :

f ) 請求項 1 から 1 0 のいずれか一項に記載の触媒活性体を還元する工程と、

g ) 前記触媒活性体を還元された形態で、水素および一酸化炭素または二酸化炭素のうちの少なくとも 1 種と接触させる工程と

を含む、合成ガスからのジメチルエーテルの調製のための方法。

【請求項 2 1 】

請求項 1 から 1 0 のいずれか一項に記載の、または請求項 1 1 から 1 9 に記載の方法で得られる触媒活性体の、ジメチルエーテルの調製のための使用法。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT															
			International application No PCT/EP2013/052947												
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. B01J21/04 B01J23/80 C07C41/01 C07C43/04 ADD.															
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC															
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data															
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">US 4 423 155 A (BELL WELDON K [US] ET AL) 27 December 1983 (1983-12-27) claims; examples -----</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-20</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">US 2008/125311 A1 (BAEK YOUNG SOON [KR] ET AL) 29 May 2008 (2008-05-29) cited in the application claims; examples -----</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-20</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">US 2011/105306 A1 (CHIEN CHUN-CHING [TW] ET AL) 5 May 2011 (2011-05-05) claims; examples ----- -/-</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-20</td> </tr> </tbody> </table>				Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 4 423 155 A (BELL WELDON K [US] ET AL) 27 December 1983 (1983-12-27) claims; examples -----	1-20	X	US 2008/125311 A1 (BAEK YOUNG SOON [KR] ET AL) 29 May 2008 (2008-05-29) cited in the application claims; examples -----	1-20	X	US 2011/105306 A1 (CHIEN CHUN-CHING [TW] ET AL) 5 May 2011 (2011-05-05) claims; examples ----- -/-	1-20
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.													
X	US 4 423 155 A (BELL WELDON K [US] ET AL) 27 December 1983 (1983-12-27) claims; examples -----	1-20													
X	US 2008/125311 A1 (BAEK YOUNG SOON [KR] ET AL) 29 May 2008 (2008-05-29) cited in the application claims; examples -----	1-20													
X	US 2011/105306 A1 (CHIEN CHUN-CHING [TW] ET AL) 5 May 2011 (2011-05-05) claims; examples ----- -/-	1-20													
<input checked="" 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 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  24 July 2013		Date of mailing of the international search report  01/08/2013													
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Schoofs, Bart													

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/052947

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>SOFIANOS A C ET AL: "CONVERSION OF SYNTHESIS GAS TO DIMETHYL ETHER OVER BIFUNCTIONAL CATALYTIC SYSTEMS", INDUSTRIAL &amp; ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 30, no. 11, 1 November 1991 (1991-11-01), pages 2372-2378, XP000264760, ISSN: 0888-5885, DOI: 10.1021/IE00059A002 the whole document</p> <p>-----</p>	1-20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2013/052947

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4423155	A 27-12-1983	CS 234042	B2	14-03-1985
		JP 557156041	A	27-09-1982
		US 4423155	A	27-12-1983
		ZA 8108124	A	27-07-1983
-----				
US 2008125311	A1 29-05-2008	CN 101190415	A	04-06-2008
		JP 2008132467	A	12-06-2008
		KR 100812099	B1	12-03-2008
		US 2008125311	A1	29-05-2008
-----				
US 2011105306	A1 05-05-2011	TW 201114491	A	01-05-2011
		US 2011105306	A1	05-05-2011

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>B 0 1 J 23/80</b>	(2006.01)	B 0 1 J 23/80 Z
<b>B 0 1 J 37/03</b>	(2006.01)	B 0 1 J 37/03 Z
<b>C 0 7 C 43/04</b>	(2006.01)	C 0 7 C 43/04 D
<b>C 0 7 B 61/00</b>	(2006.01)	C 0 7 C 43/04 B
		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,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,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,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,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,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,PA,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

(72)発明者 フォン フェーレン, トルシュテン

ドイツ、6 8 6 4 2 ビュールシュタット、グンターシュトラーセ 1 6

(72)発明者 マドン, ロスタム

アメリカ合衆国、0 8 8 2 2 ニュージャージー州、フレミントン、ヘンドリック ロード 1 7

F ターム(参考) 4G169 AA03 AA08 AA09 AA12 AA14 BA01A BA01B BB04A BB04B BB05A  
 BB05B BB06A BB06B BC16A BC16B BC31A BC31B BC35A BC35B BC55A  
 BC55B BC56A BC56B BD03A BD03B CB21 CB62 CB71 CC27 CC29  
 DA05 EA02X EA02Y EA03Y EA04Y EA06 EB01 EB18X EB18Y EC02X  
 EC02Y EC03X EC03Y EC06X EC06Y EC07X EC07Y EC08X EC08Y EC22X  
 EC22Y EC24 EC26 FA01 FA02 FA08 FB08 FB30 FB44 FB61  
 FB64 FC08  
 4H006 AA02 AC43 BA05 BA09 BA12 BA31 BA81 BA85 BE20 BE40  
 GN01 GP01  
 4H039 CA61