

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2025-513164
(P2025-513164A)

(43)公表日 令和7年4月24日(2025.4.24)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード(参考)	
B 0 1 J	20/10 (2006.01)	B 0 1 J	20/10	C	4 D 0 1 2
B 0 1 J	37/03 (2006.01)	B 0 1 J	37/03	Z A B	4 D 0 1 7
B 0 1 J	23/06 (2006.01)	B 0 1 J	23/06	A	4 G 0 6 6
B 0 1 J	20/30 (2006.01)	B 0 1 J	20/30		4 G 1 6 9
B 0 1 D	53/02 (2006.01)	B 0 1 D	53/02		

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全17頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2024-551640(P2024-551640)
 (86)(22)出願日 令和5年3月31日(2023.3.31)
 (85)翻訳文提出日 令和6年8月29日(2024.8.29)
 (86)国際出願番号 PCT/GB2023/050856
 (87)国際公開番号 WO2023/209328
 (87)国際公開日 令和5年11月2日(2023.11.2)
 (31)優先権主張番号 2206338.2
 (32)優先日 令和4年4月29日(2022.4.29)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 英国(GB)
 (81)指定国・地域 AP(BW,CV,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)

最終頁に続く

(71)出願人 590004718
 ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー
 JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY
 英国イーシー2ブイ・7エイディー、ロンドン、グresham・ストリート2、フィフス・フロア
 (74)代理人 100145403
 弁理士 山尾 憲人
 (74)代理人 100221501
 弁理士 式見 真行
 (74)代理人 110002848
 弁理士法人N I P & S B P J 国際特許事務所

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 安定化酸化亜鉛材料

(57)【要約】

ケイ素変性酸化亜鉛材料が記載され、ケイ素変性酸化亜鉛材料は、(i)少なくとも50m²/gのBET表面積を有し、(ii)0.001~0.5:1の範囲のSi:Zn原子比を有し、(iii)ペレット、押出成形物、若しくは顆粒、又はモノリス支持体上のウォッシュコートから選択される成形ユニットの形態にある。ケイ素変性酸化亜鉛材料は、熱焼結に対する改善された耐性を有し、触媒又は吸着剤材料として使用され得る。

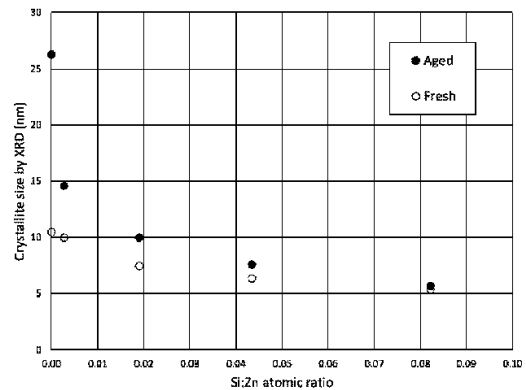


Figure 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

触媒又は吸着剤材料における使用に好適なケイ素変性酸化亜鉛材料であって、前記ケイ素変性酸化亜鉛材料が、(i)少なくとも $50\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有し、(ii)0.001~0.5:1の範囲のSi:Zn原子比を有し、(iii)ペレット、押出成形物、若しくは顆粒、又はモノリス支持体上のウォッシュコートから選択される成形ユニットの形態にある、ケイ素変性酸化亜鉛材料。

【請求項 2】

前記Si:Zn原子比が、0.01~0.1:1の範囲にある、請求項1に記載のケイ素変性酸化亜鉛材料。

10

【請求項 3】

SiO₂で表される前記Siの含有量が、最大10重量%である、請求項1又は2に記載のケイ素変性酸化亜鉛材料。

【請求項 4】

前記ケイ素が、酸化亜鉛格子に組み込まれている、請求項1~3のいずれか一項に記載のケイ素変性酸化亜鉛材料。

【請求項 5】

前記材料の最大20重量%の量のアルミナ又はアルミナ水和物を更に含む、請求項1~4のいずれか一項に記載のケイ素変性酸化亜鉛材料。

【請求項 6】

前記ペレット、押出成形物、又は顆粒が、1~25mmの範囲の長さ及び幅を各々有し、アスペクト比が、4である、請求項1~5のいずれか一項に記載のケイ素変性酸化亜鉛材料。

20

【請求項 7】

モノリス支持体上のウォッシュコートの形態にあり、前記モノリス支持体が、10~100cmの範囲の長さ及び幅を各々有する、請求項1~5のいずれか一項に記載のケイ素変性酸化亜鉛材料。

【請求項 8】

前記BET表面積が $55\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $60\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $65\text{ m}^2/\text{g}$ である、請求項1~7のいずれか一項に記載のケイ素変性酸化亜鉛材料。

30

【請求項 9】

-91.2ppmのカオリナイトを基準として、約-60ppm~-80ppmの範囲の1つ以上の²⁹Si固体核磁気共鳴(SSNMR)シグナルを有する、請求項1~8のいずれか一項に記載のケイ素変性酸化亜鉛材料。

【請求項 10】

請求項1~9のいずれか一項に記載のケイ素変性酸化亜鉛材料を作製するための方法であって、

(i)水性媒体中で、亜鉛化合物及びシリカの沈殿物を含む均質な混合物を形成する工程であって、前記シリカが、可溶性ケイ酸塩又はコロイド状シリカによって提供される、形成する工程と、

40

(ii)前記均質な混合物を回収し、洗浄し、乾燥させて乾燥組成物を形成する工程と、

(iii)前記乾燥組成物を焼成し、ペレット化、押出成形、若しくは造粒によって成形することによって、又は前記乾燥組成物若しくは焼成組成物をウォッシュコートとしてモノリシック支持体に適用することによって、成形ユニットを形成する工程と、を含む、方法。

【請求項 11】

前記亜鉛化合物及びシリカの沈殿物が、亜鉛化合物を含有する酸性水溶液をアルカリ沈殿剤水溶液と沈殿容器中で混合することによって調製される、請求項10に記載の方法。

【請求項 12】

50

前記亜鉛化合物が硝酸亜鉛であり、前記アルカリ沈殿剤がアルカリ金属炭酸塩を含む、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記沈殿が、40～80、好ましくは50～80、特に60～80の範囲の温度で行われる、請求項 1 1 又は 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記沈殿物が、別のエージング容器中で、10～80の範囲、好ましくは40～80、より好ましくは50～80、特に60～80の範囲の温度でエージングされる、請求項 1 1～1 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記シリカが、シリカゾル、及び/又はアルカリ金属ケイ酸塩などの水溶性ケイ素化合物、又は有機シリケートに由来する、請求項 1 0～1 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 6】

シリカゾルが、前記酸性水溶液に添加され、かつ/又は前記沈殿容器及び/若しくは前記エージング容器に添加される、請求項 1 1 又は 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 7】

アルカリ金属ケイ酸塩が、前記アルカリ沈殿剤溶液、並びに/又は前記沈殿容器及び/若しくはエージング容器に添加される、請求項 1 1 又は 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 8】

アルミナゾル又は可溶性アルミニウム化合物が、前記沈殿容器に添加される、請求項 1 1～1 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記乾燥工程が、90～150の範囲の温度で行われる、請求項 1 0～1 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記焼成が、225～450、好ましくは250～400、より好ましくは275～350の範囲の温度で行われる、請求項 1 0～1 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 1】

前記焼成が、ペレット化、押出成形、又は造粒によって成形する前に行われる、請求項 1 0～2 0 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 2】

触媒活性金属又は金属化合物を担持した、請求項 1～9 のいずれか一項に記載のケイ素変性酸化亜鉛、又は請求項 1 0～2 1 のいずれか一項に従って調製される前記ケイ素変性酸化亜鉛を含む、触媒。

【請求項 2 3】

請求項 2 2 に記載の触媒を使用する、触媒プロセス。

【請求項 2 4】

請求項 1～9 のいずれか一項に記載のケイ素変性酸化亜鉛、又は請求項 1 0～2 1 のいずれか一項に従って調製される前記ケイ素変性酸化亜鉛を含む、吸着剤又は吸着剤前駆体。

【請求項 2 5】

請求項 2 4 に記載の吸着剤又は吸着剤前駆体を使用して、プロセス流体から硫黄化合物若しくは塩化物化合物を捕捉するか、又は汚染された気体若しくは液体流体流から重金属を捕捉する、吸着剤プロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、安定化酸化亜鉛材料、具体的には触媒又は吸収剤に有用なケイ素変性酸化亜鉛材料に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【0002】

酸化亜鉛は有用な触媒材料であり、触媒活性金属（典型的にはそれぞれ銅又はコバルト）の支持体材料としてメタノール合成及びフィッシャー・トロプシュ触媒に使用されてきた。欧州特許第0261867(A1)号は、メタノール脱水素化のためのケイ酸亜鉛触媒の使用を開示している。酸化亜鉛は、天然ガス及び精油所炭化水素から硫化水素を除去するための吸収剤材料としても使用されてきた。これらの使用において、酸化亜鉛の表面積は、それらの有効性における重要な因子であることが見出されている。しかしながら、使用中のこれらの材料は、酸化亜鉛微結晶が合体し、それによってそれらの表面積を低下させる熱焼結を被る可能性があり、これは、材料の性能に影響を与える。

【発明の概要】

10

【0003】

本出願人らは、驚くべきことに、沈殿によって調製されたケイ素変性酸化亜鉛材料が改善された熱安定性を有することを見出した。

【0004】

したがって、本発明は、触媒又は吸着剤材料における使用に好適なケイ素変性酸化亜鉛材料を提供し、ケイ素変性酸化亜鉛材料は、(i)少なくとも $50\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有し、(ii)0.001~0.5:1の範囲のSi:Zn原子比を有し、(iii)ペレット、押出成形物、若しくは顆粒、又はモノリス支持体上のウォッシュコートから選択される成形ユニットの形態にある。

【0005】

20

本発明は、ケイ素変性酸化亜鉛材料を含む触媒又は吸着剤材料、ケイ素変性酸化亜鉛材料及び触媒又は吸着剤材料を作製する方法、並びに触媒又は吸着剤材料を使用するプロセスを更に提供する。

【0006】

ケイ素ドーパ酸化亜鉛材料は、透明導電性薄膜を調製する際に使用されることが知られている。例えば、そのような材料は、Darr, J. A. et al. Si-doped zinc oxide transparent conducting oxides; nanoparticle optimisation, scale-up and thin film deposition, J. Mater. Chem. C, (2017), 5, 8796、Potter, D. B. et al. Transparent conducting oxide thin films of Si doped ZnO prepared by aerosol assisted CVD. RSC Adv. 7 (2017)、及びin Luo, J. T. et al. The electrical, optical and magnetic properties of Si doped ZnO films. Appl. Surf. Sci. 258, 2177-2181 (2012)に記載されている。そのような材料において、ケイ素は、材料中の相対的な電荷キャリア密度を増加させるために含まれ、ドーパントレベルは、導電率を最適化するために注意深く制御される。材料は透明薄膜として使用され、その結果、材料の熱安定性及び表面積は重要な因子ではない。更に、本発明は、透明ではなく、導電特性が無関係である成形粒子形態の触媒又は吸着剤を提供する。

30

40

【0007】

増加した安定性が提供する利点としては、改善された触媒又は吸着剤安定性、より長い触媒又は吸着剤寿命、低下した触媒又は吸着剤体積、及び改善されたプロセス効率の可能性が挙げられる。

【0008】

「吸着剤」には、吸着剤及び吸収剤が含まれる。

【0009】

ケイ素で変性される酸化亜鉛材料は、亜鉛及びケイ素の任意の混合酸化物であり得る。ケイ素は、酸化亜鉛との混合酸化物として存在し得るが、好ましくはケイ素は、酸化亜鉛格子中に組み込まれる。Si:Zn原子比は、0.001~0.5:1の範囲にあるが、

50

好ましくは0.01~0.1:1の範囲にある。SiO₂として表されるケイ素変性酸化亜鉛材料のSiの含有量は、最大約10重量%であり得る。好適に安定化された酸化亜鉛材料は、0.019:1、0.021、0.037、0.044:1、又は0.083:1のSi:Zn原子比を有し得る。

【0010】

ケイ素変性酸化亜鉛は、Si及びZnの酸化物のみからなり得る。しかしながら、所望される場合、触媒又は吸着剤材料の物理的特性を適合させるために他の酸化物が存在し得る。例えば、水和形態で存在し得るアルミナが、材料の最大約20重量%の量で存在し得る。

【0011】

材料中の金属酸化物の含有量は、残留する炭酸塩化合物及び水分の量の違いによって引き起こされる変動を除去するために、無損失ベースで好適に求められる。無損失ベースでケイ素酸化物の含有量を求めるための特に好適な方法は、酸化物の含有量を測定する前に、材料を900で2時間空气中で加熱して、揮発性物質を除去することである。材料のケイ素の含有量は、既知の技術を使用して蛍光X線分光法(X-ray fluorescence、XRF)などの任意の好適な元素分析技術を使用して求められ得る。

【0012】

ケイ素変性酸化亜鉛材料は、ペレット、押出成形物、若しくは顆粒から選択される成形ユニットの形態にあるか、又はケイ素変性酸化亜鉛は、モノリス支持体上にウォッシュコートとして適用され得る。

【0013】

ペレット、押出成形物、又は顆粒は、好ましくは、1~25mmの範囲の長さ及び幅を有し、アスペクト比(最長寸法を最短寸法で割る)は、4である。ペレット及び押出成形物は、それらの周囲に2つ以上のフルート、溝、又はローブを有用に有して、幾何学的表面積を改善し、触媒又は吸着剤容器中の成形ユニットの固定床として使用される場合に圧力降下を低下し得る。加えて、ペレットは、1つ以上の貫通孔を有して、幾何学的表面積を更に改善し、圧力降下を低下し得る。

【0014】

モノリス支持体は、複数の平行チャンネルを含む押出成形された形状又は構造である。モノリスは、ハニカム構造などにおいて、薄い壁によって画定及び分離された数十、数百、又は更に数千の平行なチャンネル又は貫通孔を含有し得る。チャンネルは、正方形、六角形、円形、又は他の形状であり得る。孔密度は30~200/cm²であってもよく、分離壁は0.05~1.0mmの厚さであり得る。モノリスは、10~100cmの範囲の幅又は断面、及び10~100cmの範囲の長さを有し得る。プロセス流体が通過するランダムに充填された固定床においての使用を見出すペレット、顆粒、及び押出成形物とは対照的に、モノリスは、プロセス流体がチャンネルを通過して導かれるように容器内に配置される。断面積内の開放空間は、正面面積の70~87%であり得るため、孔を通るガスの流れに対する抵抗は低く、それは、構造を通してガスを押し進めるエネルギー消費を最小限にする。ケイ素変性酸化亜鉛は、モノリス支持体の表面上にコーティングとして適用される。

【0015】

異なる成形方法は、成形物品内の表面積、多孔性、及び細孔構造に影響を有し、これは、吸着特徴及びかさ密度に影響を有することが多い。したがって、成型ペレットの形態の成形ユニットの床は、比較的広い吸収フロントを示すことができるのに対して、顆粒状凝集体の床は、はるかに鋭い吸収フロントを有することができ、これによって、理論的な吸収容量により近いアプローチを行うことが可能になる。一方、凝集体は、一般に、ペレット化又は押出成形組成物よりも低いかさ密度を有する。

【0016】

成形ユニットは、好ましくはペレットであるが、これは高強度材料を調製する能力を提供するためである。したがって、任意選択的に粉末を、ペレット化プロセスを改善するこ

10

20

30

40

50

とができる予備圧密した後に、ケイ素変性酸化亜鉛がペレット化に供され得る。ペレットは、好適には円筒形ペレットであり得る。円筒形ペレットは、2.5 ~ 10 mm、好ましくは3 ~ 10 mmの範囲の直径、及び0.5 ~ 2.0の範囲のアスペクト比（長さ/直径）を有し得る。あるいは、成形ユニットはリングの形態であってもよい。特に好適な実施形態では、成形ユニットは、その長さに沿って走る2本以上、好ましくは3 ~ 7本の溝を有する円筒の形態である。

【0017】

ペレット、特に平坦な又はドーム状の端部を有する円筒形ペレットは、望ましくは、 $1.8 \sim 2.4 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $1.9 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ の範囲のペレットの密度で作製される。ペレットの密度は、ペレットの寸法から体積を計算し、その重量を測定することによって容易に求められ得る。密度が増加するにつれて、成形ユニット内の格子間の容積が減少し、それにより反応ガスの透過性が低下する。したがって、密度 $> 2.4 \text{ g/cm}^3$ の場合、反応性は、最適未満であり得る。密度 $< 1.8 \text{ g/cm}^3$ では、粉砕強度が、長期間の使用には不十分であり得る。

10

【0018】

ケイ素変性酸化亜鉛材料のBET表面積は、少なくとも $50 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは $55 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 、最も好ましくは $65 \text{ m}^2/\text{g}$ である。最大で約 $130 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を実現することができる。BET表面積は、ASTM法D 3663 - 03などの確立された方法を使用して窒素物理吸着によって求められる。BET表面積は、粉砕ペレットについて好適に求められる。成形されていない粉末のBET表面積はより高く、 $60 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあり得る。そのような非常に高いBET表面積は、部分的には調製方法の結果として得られ、高度に分散した触媒及び高容量の吸着剤に安定した支持体を提供すると考えられる。

20

【0019】

ケイ素変性酸化亜鉛は、 -91.2 ppm のカオリナイトを基準として、 $-60 \text{ ppm} \sim -80 \text{ ppm}$ の範囲の1つ以上の ^{29}Si 固体核磁気共鳴（solid state nuclear magnetic resonance、SSNMR）シグナルを有し得る。

【0020】

ケイ素変性酸化亜鉛は、 10 nm 以下、好ましくは 8 nm 以下のXRDによって求められた場合の微結晶サイズを有し得る。

30

【0021】

ケイ素変性酸化亜鉛は、沈殿法を使用して可溶性亜鉛前駆体を沈殿させることによって生成され得る。したがって、本発明は、

(i) 水性媒体中で、亜鉛化合物及びシリカの沈殿物を含む均質な混合物を形成する工程であって、シリカが、可溶性ケイ酸塩又はコロイド状シリカによって提供される、形成する工程と、

(ii) 均質な混合物を回収し、洗浄し、乾燥させて乾燥組成物を形成する工程と、

(iii) 乾燥組成物を焼成し、ペレット化、押出成形、若しくは造粒によって成形することによって、又は乾燥組成物若しくは焼成組成物をウォッシュコートとしてモノリシック支持体に適用することによって、成形ユニットを形成する工程と、を含むケイ素変性酸化亜鉛材料を作製するための方法を含む。

40

【0022】

可溶性亜鉛前駆体は、任意の好適な可溶性亜鉛塩であり得るが、沈殿の副生成物が焼成によって容易に除去され得るように、好ましくは硝酸亜鉛である。

【0023】

ケイ素は、シリカゾル、又はアルカリ金属ケイ酸塩、例えば、ケイ酸カリウムなどの水溶性ケイ素化合物のいずれかに由来し得る。オルトケイ酸テトラメチル及びオルトケイ酸テトラエチルなどのアルキル-シリケートを含む有機シリケートも使用することができる。シリカは、熱焼結に対して使用中に酸化亜鉛微結晶を安定化させ、それによって、シリカを含まない触媒又は吸着剤と比較して、触媒又は吸着剤中の酸化亜鉛の長期活性を改善

50

する。

【0024】

沈殿物は、1つ以上の可溶性亜鉛化合物を含有する酸性水溶液をアルカリ沈殿剤水溶液と混合することによって調製され得る。アルカリ沈殿剤は、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属水酸化物、又はこれらの混合物であってもよい。アルカリ沈殿剤は、好ましくはアルカリ金属炭酸塩を含む。カリウム又はナトリウム沈殿剤を使用することができるが、沈殿した組成物からナトリウムよりも容易に洗浄によって除去されるため、カリウム沈殿剤が好ましい。酸性溶液中の亜鉛化合物とアルカリ沈殿剤との反応によって、亜鉛含有沈殿物の沈殿が引き起こされる。沈殿は、10～80の範囲の温度で行われ得るが、好ましくは、焼成後により高い表面積を提供する小さな微結晶を生成することが見出されたことから、高温、すなわち、40～80、より好ましくは50～80、特に60～80の範囲で行われる。

10

【0025】

酸性溶液及びアルカリ性溶液は、沈殿容器内に順次添加され得るが、好ましくは、沈殿容器内のpHが6～9、好ましくは6～8に維持されるように沈殿容器に同時に添加され、その後、得られた共沈殿物スラリーを好ましくは別のエージング容器中で、10～80の範囲、好ましくは40～80、より好ましくは50～80、特に60～80の範囲の温度でエージングして、亜鉛の結晶性ヒドロキシ炭酸塩化合物を形成する。沈殿物スラリーのエージングは、パッチで行われ得るか、又は沈殿した材料の水性スラリーを選択された時間で1つ以上の攪拌容器中に保持して半連続的な手順で行われ得る。液体中の沈殿物の懸濁は、単に攪拌することによって懸濁させることができ、攪拌の勢いは、粒子の沈降する傾向及び粘度に依存する。あるいは、沈殿物スラリーは、参照によって本明細書に組み込まれる国際公開第2008/047166号に記載されているようにパルスフロー反応器内でエージングされ得る。共沈殿物スラリーの反応及び後処理条件は、例えば、X線回折(X-ray diffraction、XRD)によって求められ得る、ジンカイト(ZnO)又はウイレマイト(Zn_2SiO_4)型の明確な結晶性化合物を生成するように選択され得る。

20

【0026】

シリカゾルをシリカ供給源として使用する場合、それは酸性金属溶液に添加されてもよく、かつ/又は沈殿容器及び/若しくはエージング容器に添加されてもよい。特に好適なシリカゾルとしては、10～20nmの範囲の粒径を有するコロイド状に分散したシリカの水性分散液が挙げられる。分散液のpHは<7であり、好ましくは2～4の範囲であり得る。ゾル中のシリカ濃度は、100～400g/リットルであり得る。そのようなゾルは、Nissan ChemicalsのSnowtex-O及びGraceのLudox HSAとして市販されている。

30

【0027】

アルカリ金属ケイ酸塩などの水溶性ケイ酸塩をシリカ供給源として使用する場合、それはアルカリ沈殿剤水溶液、並びに/又は沈殿容器及び/若しくはエージング容器に添加され得る。好適なアルカリ金属ケイ酸塩は、可溶性ケイ酸ナトリウム及び可溶性ケイ酸カリウムである。そのようなアルカリケイ酸塩は、PQ CorporationのKasil(商標)1、PQ CorporationのKasolv(商標)16、Zaclon LLCのZacsil(商標)18、又はEvonikのZeopol(商標)として市販されている。アルカリ金属ケイ酸塩をシリカ供給源として使用する場合、好ましくは、アルカリ金属ケイ酸塩中のアルカリ金属は、沈殿剤溶液中のアルカリ金属と一致するが、これによって、洗浄、回収、及び廃棄溶液の大量での再処理が改善されるためである。アルカリ金属ケイ酸塩溶液中の SiO_2 の量は、15～35重量%の範囲にあり得る。

40

【0028】

式 $Si(OR)_4$ (式中、 $R=C1\sim C4$ アルキルである)のアルキル-シリケートなどの有機シリケートをシリカ供給源として使用する場合、それは水と接触したときに加水分解されるため、沈殿及び/又はエージング容器の沈殿物に形成されると直接添加される

50

ことが好ましい。

【0029】

所望される場合、沈殿中にアルミナゾルを任意選択的に含めることができる。アルミナゾルは、ペーマイト及び擬ペーマイトを含む水酸化アルミニウムの水性コロイド分散液である。分散液のpHは、好適には<7、好ましくは3~4の範囲であり得る。アルミナゾルを好適に沈殿容器に加えることができる。アルミナゾルは、酸性金属溶液又はアルカリ沈殿剤溶液とは別に沈殿容器に添加され得る。アルミナゾルは市販されており、又は既知の方法によって調製してもよい。ゾル中のアルミナ濃度は、30~200g/リットルであり得る。特に好適なアルミナゾルは、分散したときに5~200nm、好ましくは5~100nm、より好ましくは5~50nmの範囲のD50平均粒径を有するコロイド状に分散したペーマイトの分散液を含む。そのようなゾルは市販されている。

10

【0030】

アルミナゾルに加えて、あるいは所望される場合、硝酸アルミニウム又はアルミン酸ナトリウムなどの可溶性アルミニウム化合物が沈殿容器に添加され得る。例えば、硝酸アルミニウムが酸性亜鉛含有水溶液に含まれてもよく、アルミン酸ナトリウムがアルカリ沈殿剤溶液に含まれてもよい。

【0031】

所望される場合、Fe、Co、K、Cs、Mg、Ti、V、Cr、Mn、Mo、又はNiから選択される金属の1つ以上の可溶性化合物が、酸性亜鉛含有水溶液又はアルカリ沈殿剤溶液中に含まれ得る。

20

【0032】

沈殿及びエージングの後、均質な混合物は、例えば、濾過、デカント、又は遠心分離などの既知の方法を使用して母液を分離することによって回収され、洗浄されて、残留する可溶性の塩が除去される。

【0033】

均質な混合物の洗浄は、プレートフレームフィルタプレスなどの従来の装置を使用して、例えば、塩を含まない水で1回以上混合物を再スラリー化して、又は回収前にArtisan増粘剤若しくはShiver増粘剤を使用した動的クロスフロー濾過によって行われ得る。メタノール合成触媒などのある特定の触媒について、アルカリ金属が触媒の性能に有害であり得るため、回収して乾燥させた混合物のアルカリ金属の含有量は、無損失ベースの乾燥材料でそれぞれのアルカリ金属酸化物として計算して、望ましくは0.2重量%未満、好ましくは0.1重量%未満に低下すべきである。

30

【0034】

回収した均質な混合物を乾燥させて、乾燥組成物を形成する。乾燥は、湿った混合物を、最高温度に達するまで段階に分けて、又は長時間にわたって連続的に加熱することを含み得る。乾燥工程は、オープン、回転乾燥機、噴霧乾燥機などの従来の乾燥装置又は同様の装置を使用して、空気又は不活性ガス下で90~150、好ましくは90~130の範囲の温度で行われ得る。所望される場合、乾燥工程は、焼成工程の最初の部分として含まれ得る。

【0035】

乾燥組成物は、概ね粉末の形態である。平均粒径(篩分画によって求められる、すなわち、重量平均粒径)は、10~1000µm(ミクロン)の範囲であり得る。

40

【0036】

乾燥組成物は、亜鉛の1つ以上のヒドロキシ炭酸塩、シリカ、及び任意選択的に水和形態にあってもよいアルミナを含み得る。

【0037】

乾燥組成物を焼成及び成形して、触媒又は吸着剤材料を形成してもよい。乾燥組成物は、成形する前に、焼成、すなわち、加熱されて、沈殿した亜鉛化合物が酸化亜鉛に変換され得るか、又はあまり好ましくはないが、乾燥組成物は、焼成する前に成形ユニットに形成され得る。この後者の方法は、成形ユニットの焼成によって概ねそれらの強度が低下し

50

、また、ペレットの密度の制御がより困難になるため、あまり好ましくない。したがって、焼成された生成物は、好ましくは粉末の形態であり、次いでこれを成形してペレット、押出成形物、又は顆粒を形成する。

【0038】

焼成は、225～450、好ましくは250～400、より好ましくは275～350の範囲の温度で行われ得る。より低い温度はより低い安定性を提供し、一方、より高い温度は初期表面積を低下し得る。焼成は、空気又は窒素などの不活性ガス下で行うことができるが、空気又は他の酸素不含有ガスが好ましい。

【0039】

ペレット、押出成形物、又は顆粒は、粉末組成物から形成される。成形ユニットの成形は、ペレット化、押出成形、又は造粒によるものであり得る。したがって、成形は、(i)粉末材料を、任意選択的に黒鉛、ステアリン酸アルミニウム、又はステアリン酸マグネシウムなどのペレット化助剤とともにペレット化ダイに供給する工程と、(ii)粉末を圧縮して、成形ユニットを形成する工程と、を含み得る。あるいは、押出成形物は、粉末組成物から形成されたペーストを水及び押出成形助剤とともにダイに通し、続いてダイから出てくる材料を短い長さに切断することによって形成され得る。あるいは、顆粒は、粉末組成物を、スラリー又はペーストを形成するのに不十分な少量の液体、例えば、水と混合し、次いで、組成物を造粒機中でほぼ球状の顆粒に凝集させることによって形成され得る。添加される液体の量は、構成成分の多孔性及び湿潤性に依存して変化するが、混合物の0.1～0.5 mL/gであり得る。水性又は非水性液体を使用することができるが、水が好ましい。好適なペレット化、押出成形、及び造粒機器が市販されている。

【0040】

あるいは、乾燥組成物又は焼成組成物は、モノリス支持体にウォッシュコートとして適用され得る。ウォッシュコートは、既知の方法を使用して、例えば、粉末を水性媒体中に分散させて、スラリーを形成し、次いでモノリス支持体をスラリーで浸漬又は噴霧することによってスラリーをモノリス支持体に適用して、コーティングされたモノリスを形成し、続いてコーティングされたモノリスを乾燥させ、任意選択的に焼成することによって、乾燥又は焼成されたケイ素変性酸化亜鉛粉末から調製され得る。

【0041】

ケイ素変性酸化亜鉛は、触媒担体として使用され得る。したがって、本発明は、触媒活性金属又は金属化合物を担持したケイ素変性酸化亜鉛を含む触媒を含む。触媒活性金属又は金属化合物は、成形触媒支持体に含浸及び/又は堆積され得る。触媒活性金属は、Na、K、Mg、Ca、Ba、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、La、Hf、W、Re、Ir、Pt、Au、Pb、若しくはCeのうちの一つ以上、又はそれらの化合物であり得る。

【0042】

触媒は、確立された含浸法又は堆積法を使用して製造され得る。

【0043】

いくつかの実施形態では、触媒は、シリカ変性酸化亜鉛中に含浸された、又はその上に堆積された、ニッケル、銅、コバルト、若しくは鉄などの一つ以上の遷移金属、及び/又は白金、パラジウム、ロジウムイリジウム、若しくはルテニウムなどの貴金属を含む。

【0044】

そのような触媒中の遷移金属及び貴金属の含有量は、最大85重量%であり得るが、好ましくは1～60重量%の範囲である。

【0045】

触媒活性金属又は金属化合物を含有する触媒は、金属酸化物を形成するための焼成、金属酸化物を元素形態に還元するための水素及び/若しくは一酸化炭素含有ガス流による還元、又は金属硫化物を形成するための、例えば、硫化水素による硫化などの様々な処理に供して、それらを使用において活性にすることができる。後処理は、現場外(ex-situ)

又は現場内 (in-situ)、すなわち、それが使用される反応器への設置の前又は後に行われ得る。

【0046】

本発明に従って調製された触媒は、任意の不均一触媒プロセスに適用され得るが、好ましくは固定床プロセス、より好ましくは気体反応物を使用する固定床プロセスに適用される。したがって、触媒プロセスは、反応体混合物、好ましくは気体反応体混合物を、触媒反応をもたらす条件下で触媒と接触させることを含む。触媒プロセスは、水素化脱硫を含む水素化プロセス；水素化、予備改質を含む水蒸気改質；触媒水蒸気改質、自己熱改質及び二次改質、並びに鉄の直接還元で使用される改質プロセス；触媒部分酸化；等温シフト、サワーシフト、低温シフト、中低温シフト、中温シフト、及び高温シフト反応を含む水-ガスシフト；メタン化、フィッシャー・トロプシュ反応による炭化水素合成、メタノール合成、アンモニア合成、アンモニア酸化、更に亜酸化窒素分解反応から選択され得る。好ましい気体反応物は、水素、例えば、水素と、二酸化炭素及び一酸化炭素のうちの1つ以上とを含む合成ガスを含む。

10

【0047】

ケイ素変性酸化亜鉛は、吸着剤として、又は吸着剤若しくは吸着剤前駆体の構成成分として使用され得る。ケイ素変性酸化亜鉛吸着剤は、天然ガスなどのプロセス流体から硫化水素などの硫黄化合物を捕捉するために使用され得る。任意選択的に、アルカリ金属化合物で処理されたケイ素変性酸化亜鉛吸着剤は、精製所流などのプロセス流体から塩化水素などの塩化物化合物を捕捉するために使用され得る。ケイ素変性酸化亜鉛は、硫化水素又は元素硫黄などの硫黄化合物で処理された後、汚染された気体又は液体の流体流から水銀及びヒ素などの重金属を捕捉するために使用され得る。

20

【0048】

いくつかの実施形態では、吸着剤は、シリカ変性酸化亜鉛に含浸された、又はその上に堆積された、1つ以上のアルカリ金属、アルカリ土類金属、又は遷移金属、例えば、ニッケル、銅、コバルト、若しくは鉄を含み得る。

【図面の簡単な説明】

【0049】

本発明は、ここで、以下の実施例を参照することによって、また図1及び図2を参照することによって更に記載される。

30

【図1】Si:Zn原子比に対してプロットされたエージング前後のケイ素変性酸化亜鉛の微結晶サイズを描写するグラフであり、

【図2】本発明によるケイ素変性酸化亜鉛についての ^{29}Si NMRスペクトルの描写である。

【発明を実施するための形態】

【0050】

実施例において、XRDは、X線透過試料ホルダーに押し込まれ、Bruker D8 Advance粉末回折計に装填された細かく摩砕された試料を使用して行われた。その器具を、CuK α 線を除去するための0.2mmのNiフィルターを備えた40kV及び40mAで作動する銅X線管を使用して、Bragg-Brentano(反射)モードで作動させた。回折パターンを、典型的には、0.02°工程サイズ及び1工程当たり1秒で、10~130°2 θ 範囲にわたって収集した。Bruker Eva v4.2.1ソフトウェア及びICDD PDF4+構造データベースを使用して相同定を完了した。Pawleyフィット(Bruker Topas v4.2)を使用して、選択された相に対する既知の反射に基づいてモデルを計算した。微結晶サイズ測定は、等方性ピーク広がり仮定した積分幅法に基づいた。

40

【0051】

実施例において、粉碎したグリット(0.6~1.0mmの粒子)について、乾燥後に、ASTM法D 3663-03の表面積の標準試験に従って、Micromeritics 2420 ASAP物理吸着分析装置を用いて、窒素物理吸着により、BET表面

50

積を求めた。窒素を吸着質として使用し、液体窒素温度(77K)で測定を行った。窒素分子の断面積は 16.2 \AA^2 とした。試料を、分析の前に、最適な温度で最低1時間、乾燥窒素ガスでバージして脱ガスした。0.05~0.20 P/P₀を含む相対圧力領域にわたって、5つの相対圧力/体積データペアを取得した。各点の平衡化時間は10秒であった。

【0052】

実施例において、固体 ^{29}Si SSNMRスペクトルを、TopSpin 4.0ソフトウェアを使用してBruker Advance Neoコンソール上で9.4T(400MHz)の静磁場強度で取得した。ワイドポアBruker 4mm BB/1H WVT MASプローブを使用して、79.51MHzに調整し、-91.2ppmのカオリナイトを基準とした。粉末試料を、Kel-Fキャップを有するジルコニアMASローターに充填した。

10

【0053】

実施例1：ケイ素変性酸化亜鉛の調製

6.3~6.8のpH、65~70の温度で炭酸カリウム溶液を用いて必要量のシリカゾルを含有する硝酸亜鉛溶液を沈殿させることによって、0.004:1のSi:Zn原子比を有するケイ素変性酸化亜鉛試料を調製した。得られた沈殿物を65~70で最大2時間エージングし、濾過し、脱塩水で洗浄し、乾燥させ、空气中300で6時間焼成した。得られた粉末をペレットに圧密し、その後、それを試験に最適なグリット粒子に粉砕した。

20

【0054】

実施例2

0.019:1のSi:Zn原子比を有するケイ素変性酸化亜鉛試料触媒を実施例1に記載したように調製した。

【0055】

実施例3

0.044:1のSi:Zn原子比を有するケイ素変性酸化亜鉛試料触媒を実施例1に記載したように調製した。

【0056】

実施例4

0.083:1のSi:Zn原子比を有するケイ素変性酸化亜鉛試料触媒を実施例1に記載したように調製した。

30

【0057】

比較例1

6.3~6.8のpH、65~70の温度で、炭酸カリウム溶液を用いて硝酸亜鉛溶液を沈殿させることによって、酸化亜鉛試料を調製した。ケイ素化合物は含まれなかった。得られた沈殿物を65~70で2時間エージングし、濾過し、脱塩水で洗浄し、乾燥させ、空气中300で6時間焼成した。得られた粉末をペレットに圧密し、その後、それを試験に最適なグリット粒子に粉砕した。

【0058】

実施例5：安定性試験。

実施例1~4及び比較例1からのペレット化された材料の各々を粉砕し、0.6~1.0mmの粒径画分に篩い分けした。エージング実験は、高压反応器システムに装填され、合成ガス含有流で処理された新鮮な試料を使用した。これらの実験を、305及び85バルで330時間、およその組成：77.8体積%の H_2 、3.7体積%の CO 、4.4体積%の CO_2 、2.6体積%の H_2O 、及び3.2体積%の CH_3OH を有する流動合成ガス供給物を用いて行った。エージングに続いて、試料を出し、粉末X線回折(XRD)、 ^{29}Si 固体核磁気共鳴(SSNMR)、及びBET表面積測定を使用して特徴付けた。

40

【0059】

50

様々な試料の微結晶サイズを、新鮮な状態及びエージング後の両方において、以下に論じる方法を使用して、XRD線広がり分析を使用して評価した。得られた結果を表1に記載し、図1に示すが、図1は、新鮮な試料及びエージングされた試料の両方について、Si:Zn原子比に対してプロットされた微結晶サイズを示す。未変性ZnO試料について、記載のエージング処理の結果として、微結晶サイズが10nmから26nmに増加した。しかしながら、Siを添加すると、観察された焼結の程度は劇的に減少することが見出された。評価した装填量の範囲内では、装填量が増加するにつれて耐焼結性が改善され、試験した最高装填量では、新鮮な試料とエージングされた試料とを比較した場合、微結晶サイズの変化はほとんど観察されなかった。

【0060】

微結晶サイズ測定に加えて、表面積もBET法を使用して測定した。これらの結果を、対応するXRDデータとともに表1に列挙する。表面積測定は、Si変性試料について焼結に対して著しくより高い耐性を再び示し、安定性は、XRDデータとよく一致して、装填量の増加とともに改善した。

【0061】

エージングした0.019:1のSi:ZnO試料(実施例2)の対応する ^{29}Si SSNMRスペクトルを図2に示す。-66ppmでシグナルが観察され、これは、Si原子がZnO結晶格子に組み込まれて、ケイ酸亜鉛種が形成されたことと一致した。

【0062】

【表1】

表1:

試料	Si:Zn原子比	XRDメイン サイズ 新鮮 (nm)	XRDメインサ イズ エージング (nm)	BET新鮮 (m^2/g)	BETエージン グ(m^2/g)
実施例1	0.004	10.0	14.6	53	27
実施例2	0.019	7.5	10.0	70	47
実施例3	0.044	6.4	7.6	70	59
実施例4	0.083	5.4	5.7	71	62
比較例1*	—	10.3	26.2	43	16

* 2回の測定の平均

【0063】

実施例6

6.3~6.9のpH及び65~70の温度で必要量のケイ酸ナトリウムを含有する炭酸ナトリウム溶液を用いて硝酸亜鉛溶液を沈殿させることによって、0.021:1のSi:Zn原子比を有するケイ素変性酸化亜鉛試料を調製した。得られた沈殿物を65~70で最大2時間エージングし、濾過し、脱塩水で洗浄し、乾燥させ、空气中300で6時間焼成した。得られた粉末をペレットに圧密し、その後、それを試験に好適なグリット粒子に粉砕した。

【0064】

実施例7

0.037:1のSi:Zn原子比を有するケイ素変性酸化亜鉛試料触媒を実施例6に記載したように調製した。

【0065】

実施例8:安定性試験。

実施例6及び7、並びに比較例1からのペレット化された材料を粉砕し、0.6~1.0mmの粒径画分に篩い分けした。エージング実験は、高压反応器システムに装填され、合成ガス含有流で処理された新鮮な試料を使用した。これらの実験を、220及び275パールで330時間、およその組成:36.7体積%の H_2 、2.6体積%の CO 、

10

20

30

40

50

10.6体積%のCO₂、33.3体積%のH₂O、及び残りのN₂を有する流動合成ガス供給物を用いて行った。エージングに続いて、試料を出し、粉末X線回折(XRD)を使用して特徴付けた。

【0066】

様々な試料の微結晶サイズを、新鮮な状態及びエージング後の両方において、上で論じる方法を使用して、XRD線広がり分析を使用して評価した。得られた結果を表2に記載する。未変性ZnO試料について、記載のエージング処理の結果として、微結晶サイズが10nmから23nmに増加した。しかしながら、Siを添加すると、材料は、エージング処理後にはるかにより小さい微結晶サイズを保持することができた。評価された装填量の範囲内で、耐焼結性は、装填量の増加とともに再び改善した。

10

【0067】

【表2】

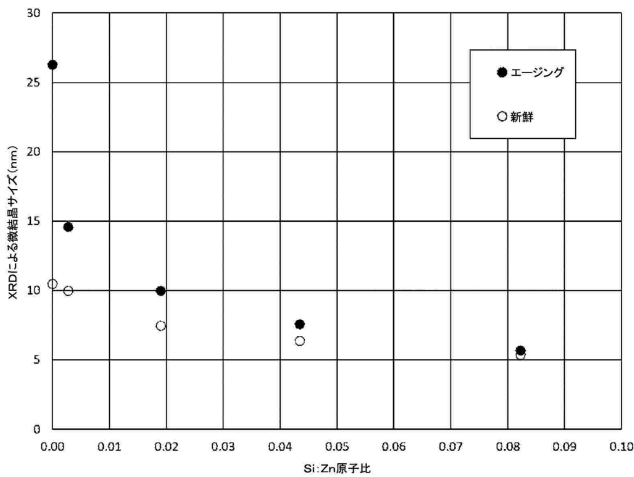
表2:

試料	Si:Zn原子比	XRDドメインサイズ 新鮮 (nm)	XRDドメインサイズ エージング (nm)
実施例6	0.021	5.5	10
実施例7	0.037	4.0	7.4
比較例1	—	10.3	22.6

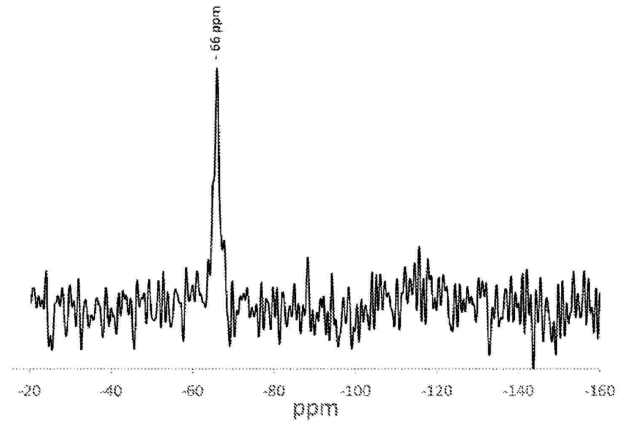
20

【図面】

【図1】



【図2】



30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/GB2023/050856
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	B01J23/06	B01J20/10
	B01J37/03	C01G9/02
ADD.	B01J35/00	B01J35/10
		B01J37/00
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) B01J G01N C01G		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 261 867 A2 (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]) 30 March 1988 (1988-03-30) cited in the application page 2, line 48 - page 3, line 57; claims; examples	1, 22-24
Y	EP 0 671 976 A1 (BRITISH PETROLEUM CO PLC [GB]) 20 September 1995 (1995-09-20) paragraph [0002] - paragraph [0013]; claims	1-25
	----- -/--	
<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	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 6 June 2023	Date of mailing of the international search report 15/06/2023	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Mauger, Jeremy	

2

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2023/050856

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>TAPATEE KUNDU ROY ET AL: "Effect of silica doping on the densification and grain growth in zinc oxide", CERAMICS INTERNATIONAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 37, no. 7, 10 April 2011 (2011-04-10) , pages 2679-2687, XP028238401, ISSN: 0272-8842, DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2011.04.017 [retrieved on 2011-04-15] abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-25

10

20

30

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2023/050856

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0261867	A2	30-03-1988	EP 0261867 A2	30-03-1988
			JP H078812 B2	01-02-1995
			JP S6379851 A	09-04-1988
			US 4788347 A	29-11-1988

EP 0671976	A1	20-09-1995	BR 9307585 A	31-08-1999
			CN 1090793 A	17-08-1994
			DE 69325919 T2	02-12-1999
			DK 0671976 T3	06-12-1999
			EP 0671976 A1	20-09-1995
			JP 3361330 B2	07-01-2003
			JP H08504163 A	07-05-1996
			KR 950704043 A	17-11-1995
			WO 9413400 A1	23-06-1994

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

B 0 1 D 15/00 (2006.01)

B 0 1 D 15/00

Z

,MC,ME,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,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MU,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,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(72)発明者

ガルシア、モニカ

イギリス国 ティーエス 2 3 1 エルビー クリーブランド ビリンガム ベラシス アベニュー ジョ
ンソン マッセイ宛

(72)発明者

グレン、ポーリン エリザベス

イギリス国 ティーエス 2 3 1 エルビー クリーブランド ビリンガム ベラシス アベニュー ジョ
ンソン マッセイ宛

(72)発明者

マクロード、ノーマン

イギリス国 ティーエス 2 3 1 エルビー クリーブランド ビリンガム ベラシス アベニュー ジョ
ンソン マッセイ宛

(72)発明者

ニコルソン、マイケル トーマス

イギリス国 ティーエス 2 3 1 エルビー クリーブランド ビリンガム ベラシス アベニュー ジョ
ンソン マッセイ宛

F ターム (参考)

4D012 BA01 CA20 CG01 CG02

4D017 AA03 BA11 BA13 CA05 CB01 CB10

4G066 AA18B AA20B AA22A AA22B AA30A AA43D AA53A BA09 BA26 BA38
CA22 CA31 CA46 CA47 DA01 DA07 FA03 FA05 FA22 FA25 FA26
FA27 FA34 FA37

4G169 AA01 BA01A BB06A BB06B BC35A BC35B BD05A BD05B EA02X EA19

EB14X EB18Y EC02X EC03X EC04X EC05X ED07 FB05 FB09 FB15 FB29

FC08