

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 8 月 24 日 (24.08.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/088253 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 29/151 (2006.01) *C07C 69/04* (2006.01)
B01J 23/78 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
C07C 67/36 (2006.01)

(74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423
東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビ
ル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/303510

(22) 国際出願日: 2006 年 2 月 20 日 (20.02.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2005-044438 2005 年 2 月 21 日 (21.02.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日
本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区大手町二丁目 6 番
3 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山根 典之 (YA-
MANE, Noriyuki) [JP/JP]; 〒2938511 千葉県富津市新
富 2 0-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba
(JP). 藤本 健一郎 (FUJIMOTO, Kenichiro) [JP/JP]; 〒
2938511 千葉県富津市新富 2 0-1 新日本製鐵株式
会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 藤元 薫 (FUJIMOTO,
Kaoru) [JP/JP]; 〒8080135 福岡県北九州市若松区ひ
びきの 1 番 1 号 北九州市立大学内 Fukuoka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF FORMIC ESTERS AND METHANOL, CATALYSTS FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND PROCESS FOR PRODUCTION OF THE CATALYSTS

(54) 発明の名称: ギ酸エステル及びメタノールの製造方法、メタノール製造用触媒、並びに当該触媒の製造方法

(57) Abstract: Formic esters or methanol can be stably produced through a continuous reaction at low temperature under low pressure with reduced lowering in the activity even when the starting material contains water, carbon dioxide, or the like. A process for producing formic esters and methanol by reacting a starting material gas containing either carbon monoxide or carbon dioxide or both and hydrogen, characterized in that the reaction is carried out in the presence of an alkali metal formate, either an alkaline earth metal catalyst or an ether having an aromatic ring in the molecular structure or both, a hydrogenolysis catalyst, and an alcohol to thereby obtain methanol.

(57) 要約: 製造原料中に水、二酸化炭素等が存在しても活性低下の度合いが低く、低温、低圧で、連続反応において安定的にギ酸エステルまたはメタノールを得る。一酸化炭素又は二酸化炭素の一方又は双方と水素を含む原料ガスを反応させてギ酸エステル及びメタノールを製造する方法であって、アルカリ金属ギ酸塩に加えて、アルカリ土類金属系触媒、分子構造に芳香環を有するエーテルの一方又は双方、水素化分解触媒、及びアルコール類の存在下に反応を行い、メタノールを得ることを特徴とするメタノールの製造方法。

明 細 書

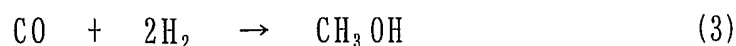
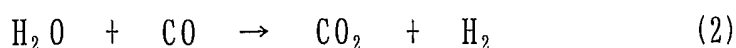
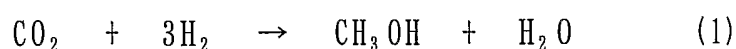
ギ酸エステル及びメタノールの製造方法、メタノール製造用触媒、並びに当該触媒の製造方法

技術分野

本発明は、ギ酸エステル及びメタノールの製造方法に関する。さらに詳しくは、一酸化炭素と水素からメタノールを製造する際に、水、二酸化炭素などによる活性低下に対する耐性の高い触媒を用いて、高効率で生成物を得る方法及びその触媒に関する。

背景技術

一般的に、工業的にメタノールを合成する際には、メタンを主成分とする天然ガスを水蒸気改質して得られる一酸化炭素と水素(合成ガス)を原料とし、銅・亜鉛系等の触媒を用いて固定床気相法にて、200～300℃、5～25MPaという厳しい条件で合成される(J. C. J. Bart et al., Catal. Today, 2, 1 (1987))。反応機構としては以下に示すように、二酸化炭素の水素化により、メタノール、水が生成し、次いで生成水が一酸化炭素と反応し二酸化炭素と水素が生成(水性ガスシフト反応)する逐次反応であるとする説が一般的に受け入れられている。



本反応は発熱反応であるが、気相法では熱伝導が悪いために、効率的な抜熱が困難であることから、反応器通過時の転化率を低く抑えて、未反応の高圧原料ガスをリサイクルするという効率に難点のあ

るプロセスとなっている。しかし、合成ガス中に含まれる、水、二酸化炭素による反応阻害は受けにくいという長所を活かして、様々なプラントが稼働中である。

一方、液相でメタノールを合成して、抜熱速度を向上させる様々な方法が検討されている。中でも、低温(100~180℃程度)で活性の高い触媒を用いる方法は、熱力学的にも生成系に有利であり、注目を集めている(たとえば、大山聖一, PETROTECH, 18(1), 27(1995))。使用される触媒はアルカリ金属アルコキサイドであるが、これらの方法では、合成ガス中に必ず含有される水、二酸化炭素による活性低下が報告され、何れも実用には至っていない(S. Ohyama, Applied Catalysis A: General, 180, 217(1999))。これは活性の高いアルカリ金属アルコキサイドが反応中に、低活性で安定なギ酸塩等に変化するためである。活性低下を防ぐためにはppbオーダーまで、原料ガス中の水、二酸化炭素を除去する必要があるが、そのような前処理を行うとコストが高くなり現実的ではない。

本発明者らはこれまでに、水、二酸化炭素による活性低下が小さい触媒として、アルカリ金属アルコキサイドを除くアルカリ金属系触媒とアルカリ土類金属系触媒の一方又は双方を使用する系を回分式反応器による評価において見出している(特願2001-561711号)。しかし、その後の検討で、半回分式反応器を用いた連続反応では、仕込んだアルカリ金属系触媒は低活性で安定なアルカリ金属ギ酸塩に変化し、CO転化率は時間の経過と共に減少することが判明した。

本発明は、上記の課題を解決することを目的とするものであり、低活性で安定なアルカリ金属ギ酸塩の活性を向上することで、ギ酸エステルまたはメタノールの合成原料ガス中に、二酸化炭素、水等が混在しても触媒の活性低下の度合いが低く、かつ、低温、低圧で連続反応においても安定的にギ酸エステルまたはメタノールを合成

することを可能とする、触媒及び方法を提供するものである。

発明の開示

本発明の特徴とするところは、以下に記す通りである。

(1) 一酸化炭素、二酸化炭素の少なくともいずれか、及び水素を含む原料ガスを反応させてギ酸エステルを製造する方法であって、アルカリ金属ギ酸塩に加えて、アルカリ土類金属系触媒と分子構造に芳香環を有するエーテルの一方又は双方、及びアルコール類の存在下に反応を行うことを特徴とするギ酸エステルの製造方法。

(2) 一酸化炭素、二酸化炭素の少なくともいずれか、及び水素を含む原料ガスを反応させてメタノールを製造する方法であって、アルカリ金属ギ酸塩に加えて、アルカリ土類金属系触媒と分子構造に芳香環を有するエーテルの一方又は双方、水素化分解触媒、及びアルコール類の存在下に反応を行い、ギ酸エステル及びメタノールを生成すると共に、生成したギ酸エステルを水素化してメタノールを製造することを特徴とするメタノールの製造方法。

(3) 一酸化炭素、二酸化炭素の少なくともいずれか、及び水素を含む原料ガスを、アルカリ金属ギ酸塩に加えて、アルカリ土類金属系触媒と分子構造に芳香環を有するエーテルの一方又は双方、及びアルコール類の存在下に反応を行うことで得られた生成物を反応系から分離した後、該生成物中のギ酸エステルを水素化分解触媒で水素化してメタノールを製造することを特徴とするメタノールの製造方法。

(4) 前記アルカリ金属ギ酸塩に替えて、反応中にアルカリ金属ギ酸塩に変化し得るアルカリ金属系触媒を用いることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の製造方法。

(5) 前記アルカリ金属ギ酸塩がギ酸カリウムであることを特徴と

する (1) ~ (4) のいずれかに記載の製造方法。

(6) 前記反応中にアルカリ金属ギ酸塩に変化し得るアルカリ金属系触媒が炭酸カリウムであることを特徴とする (4) に記載の製造方法。

(7) 前記アルカリ土類金属系触媒が、カルシウム塩を含む触媒であることを特徴とする (1) ~ (6) のいずれかに記載の製造方法。

(8) 前記分子構造に芳香環を有するエーテルの芳香環が単環であることを特徴とする (1) ~ (7) のいずれかに記載の製造方法。

(9) 前記分子構造に芳香環を有するエーテルがジフェニルエーテルであることを特徴とする (1) ~ (8) のいずれかに記載の製造方法。

(10) 前記分子構造に芳香環を有するエーテルがベンジルエーテルであることを特徴とする (1) ~ (8) のいずれかに記載の製造方法。

(11) 前記水素化分解触媒がCuに加え、Mn、Reの少なくともいずれか、及びアルカリ金属元素を含有する触媒であることを特徴とする (2) ~ (10) のいずれかに記載のメタノールの製造方法。

(12) 前記水素化分解触媒がCu、アルカリ土類金属元素、及びアルカリ金属元素を含有する触媒であることを特徴とする (2) ~ (10) のいずれかに記載のメタノールの製造方法。

(13) 前記水素化分解触媒が固体触媒であり、この固体触媒にアルカリ金属ギ酸塩及びアルカリ土類金属系触媒を担持して、反応に供することを特徴とする (2) ~ (12) のいずれかに記載のメタノールの製造方法。

(14) 前記アルコール類が第一級アルコールであることを特徴とする (1) ~ (13) のいずれかに記載の製造方法。

(15) ギ酸エステルの水素化分解固体触媒に、アルカリ金属ギ酸塩及びアルカリ土類金属系触媒を担持してなることを特徴とするメタノール製造用触媒。

(16) アルカリ金属ギ酸塩及びアルカリ土類金属系触媒と分子構造に芳香環を有するエーテルの一方又は双方に加え、Cu、アルカリ土類金属元素、及びアルカリ金属元素を含有する水素化分解触媒から構成されることを特徴とするメタノール製造用触媒。

(17) アルカリ金属ギ酸塩及びアルカリ土類金属系触媒と分子構造に芳香環を有するエーテルの一方又は双方に加え、Cuと、Mn、Reの少なくともいずれか、及びアルカリ金属元素を含有する水素化分解触媒から構成されることを特徴とするメタノール製造用触媒。

(18) 前記アルカリ土類金属系触媒が、カルシウム塩を含む触媒であることを特徴とする(15)～(17)のいずれかに記載のメタノール製造用触媒。

(19) 前記アルカリ金属ギ酸塩に替えて、反応中にアルカリ金属ギ酸塩に変化し得るアルカリ金属系触媒を有することを特徴とする(15)～(18)のいずれかに記載のメタノール製造用触媒。

(20) 前記水素化分解触媒に含有されるアルカリ土類金属元素がマグネシウムであることを特徴とする(16)、(18)又は(19)に記載のメタノール製造用触媒。

(21) 前記水素化分解触媒に含有されるアルカリ金属元素がナトリウムであることを特徴とする(16)～(20)のいずれかに記載のメタノール製造用触媒。

(22) 前記分子構造に芳香環を有するエーテルの芳香環が単環であることを特徴とする(16)～(21)のいずれかに記載のメタノール製造用触媒。

(23) 前記分子構造に芳香環を有するエーテルがジフェニルエーテルであることを特徴とする(16)～(22)のいずれかに記載のメタノール製造用触媒。

(24) 前分子構造に芳香環を有するエーテルがベンジルエーテルで

あることを特徴とする(16)～(22)のいずれかに記載のメタノール製造用触媒。

(25) 前記水素化分解触媒が、共沈法において $\text{pH}=8\sim 11$ の範囲で一定に保ちながら調製することを特徴とする(15)～(24)のいずれかに記載のメタノール製造用触媒の製造方法。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の低温液相メタノール合成を実施する反応装置である。図において、1：合成ガス、2：半回分式反応器、3：生成物、未反応ガスの混合物、4：冷却器、5：未反応ガス、6：ギ酸エステルとメタノールの液体混合物、7：蒸留塔、8：ギ酸エステル、9：メタノール。

図2は、 Cu/MgO_x を共沈法で調製する際に制御する pH と CO 転化率の関係である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明者らは、鋭意検討した結果、半回分式の連続反応においてアルカリ金属ギ酸塩に加えて、アルカリ土類金属系触媒、分子構造に芳香環を有するエーテルの一方又は双方を用いると、一酸化炭素、二酸化炭素の少なくともいずれか、及び水素とアルコール類からギ酸エステル又はメタノールの製造において、高収率で製造可能であることを見出し、本発明に至った。

例えば、図1に示すような反応プロセスで連続的にメタノールを製造し得る。半回分式反応器2にアルカリ金属ギ酸塩に加えて、アルカリ土類金属系触媒、分子構造に芳香環を有するエーテルの一方又は双方、及び粉状の水素化分解触媒を溶媒アルコールと共に仕込

み、合成ガス1を供給する。反応器出口の生成物(ギ酸エステル、メタノール)、未反応ガスの混合物3を冷却器4で冷却し、未反応ガス5、ギ酸エステルとアルコールの液体混合物6に分離する。後者は次段に設置した蒸留塔7においてギ酸エステル8、メタノール9に分離する。転化率が低い場合は未反応ガス5を再度半回分式反応器2に供給することも可能であるが、高収率で得られる場合は未反応ガスを合成ガス製造の熱源(燃料)として利用する。

また、ギ酸エステルを製品として得る場合は、半回分式反応器2にアルカリ金属ギ酸塩、アルカリ土類金属系触媒と分子構造に芳香環を有するエーテルの一方又は双方を溶媒アルコールと共に仕込み、合成ガス1を供給する。このようにして得たギ酸エステルを水素化分解してメタノールを得ることも可能であり、ギ酸エステルと未反応ガスの混合物を水素化分解触媒を充填した管型反応器に供給し、該混合物中のギ酸エステルを水素化分解してメタノールを製造する。

従来の低温液相法で使用される高活性アルカリ金属アルコキサイドは、反応中にアルカリ金属ギ酸塩に徐々に変化し、アルカリ金属ギ酸塩が低活性でかつ安定であるため、収率の経時劣化があった。

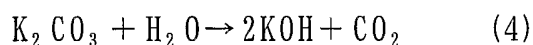
本発明のアルカリ金属ギ酸塩は単独では低活性であるが、アルカリ土類金属系触媒、又は分子構造に芳香環を有するエーテルの1種又は2種以上と共存すると著しく活性が向上し、また、収率の経時劣化は確認されない。

アルカリ金属ギ酸塩としてはギ酸カリウム、ギ酸ナトリウム、ギ酸セシウム、ギ酸ルビジウム等が挙げられる。特にギ酸カリウムを用いると触媒活性が高くなり好ましい。

また、アルカリ金属ギ酸塩に替えて、反応中にギ酸塩の形態を取り得るアルカリ金属系触媒を用いても良く、反応仕込み時の形態は

特に限定されない。

このようなアルカリ金属系触媒としては、例えば炭酸カリウムやカリウムメトキサイドが挙げられる。炭酸カリウムを用いた場合、以下に示す反応でギ酸カリウムに変化していると推察される。他の形態で仕込んだ場合も、安定なギ酸塩に変化するものと推察される。



アルカリ土類金属系触媒としては、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム等の金属化合物もしくは単体が挙げられる。これらの金属化合物としては、金属塩もしくは金属酸化物が好ましく、より好ましくは金属塩、例えば炭酸塩、硝酸塩、リン酸塩、酢酸塩、ギ酸塩が挙げられ、更に好ましくは炭酸塩、ギ酸塩である。中でも、カルシウム塩を用いると触媒活性が高くなり好ましい。

アルカリ金属ギ酸塩とアルカリ土類金属系触媒のモル比は、特に限定されることは無いが、アルカリ土類金属系触媒は少量存在すれば十分であり、(アルカリ金属ギ酸塩モル数)/(アルカリ土類金属モル数)比は0.5～100の範囲が好ましく、より好ましくは1～50であり、更に好ましくは2～20である。アルカリ金属ギ酸塩に対してアルカリ土類金属系触媒は微量でもギ酸エステル、メタノール収率が高くなる。

これらアルカリ金属系触媒、アルカリ土類金属系触媒の反応仕込み時の形態は、それぞれ1種類である必要は無く、ギ酸塩の形態を取り得るアルカリ金属系触媒の複数種類と、アルカリ土類金属系触媒の複数種類を混合しても良い。

これらの触媒は、常法により一般的な担体に担持させて用いるこ

ともできる。

分子構造に芳香環を有するエーテルとしては、アニソールのような単環を有する化合物の他、エトキシナフタレンのような2環を有する化合物、それ以上の複環を有する化合物が挙げられる。また、芳香環を複数有する化合物、例えば、ジフェニルエーテル、ベンジルエーテルが挙げられるが、これらに限定されない。

中でもジフェニルエーテル、ベンジルエーテル、アニソールを用いると触媒活性が高くなり好ましい。

また、これらの分子構造に芳香環を有するエーテルは複数種を組み合わせて使用することも可能である。

アルカリ金属ギ酸塩と分子構造に芳香環を有するエーテルのモル比は、特に限定されることは無いが、分子構造に芳香環を有するエーテルは少量存在すれば良く、 $(\text{アルカリ金属ギ酸塩モル数}) / (\text{分子構造に芳香環を有するエーテルのモル数})$ は0.5～100の範囲が好ましく、より好ましくは1～50であり、更に好ましくは2～20である。アルカリ土類金属系触媒と同様に微量の存在でもギ酸エステル、メタノール収率が向上する。

アルカリ土類金属系触媒と分子構造に芳香環を有するエーテルは同時に使用することもできる。

反応に用いるアルコール類としては、鎖状または脂環式炭化水素類に水酸基が付いたものの他、フェノール及びその置換体、更には、チオール及びその置換体でも良い。これらアルコール類は、第1級、第2級および第3級のいずれでもよいが、反応効率等の点からは第1級アルコールが好ましく、メチルアルコール、エチルアルコール等の低級アルコールが最も一般的である。

反応は、液相、気相のいずれでも行うことができるが、温和な条件を選定しうる系を採用することができる。具体的には、温度70～

250℃、圧力3～70気圧、程度から選ばれ、液相となる条件が好ましいが、これらに限定されない。アルコール類は、反応が進行する程度の量、例えば触媒全体が浸かる程度の量があればよいが、それ以下でも反応は進行する。また、それ以上の量を溶媒として用いることもできる。また、上記反応に際してアルコール類の他に、適宜有機溶媒を併せて用いることができる。溶媒アルコールと芳香環を有するエーテルのモル比は、特に限定されることはないが、芳香環を有するエーテルは微量存在していれば良く、(溶媒アルコールモル数)/(芳香環を有するエーテルモル数)=50以上で好結果を得られやすい。

得られるギ酸エステルは、蒸留等の常法により精製することができるが、そのままメタノールの製造に供することもできる。すなわち、ギ酸エステルを水素化分解してメタノールを製造しうる。

水素化分解には水素化分解触媒が用いられ、たとえばCu、Pt、Ni、Co、Ru、Pd系の一般的な水素化分解触媒を用いることができ、具体的にはCu/MgO_x/NaY(Xは化学的に許容し得る値、Yは化学的に許容し得る元素又は化合物)、Cu/MnO_x(Xは化学的に許容し得る値)、Cu/ReO_x(Xは化学的に許容し得る値)、Cu/ZnO、Cu/Cr₂O₃、ラネー銅等の銅系触媒、さらにはニッケル系触媒が好適である。

中でも、共沈法でCu/MgO_xを調製し、これに蒸発乾固法でNaを添加したCu/MgO_x/NaYは本反応に極めて高い活性を有し、水と二酸化炭素の一方又は双方が混在しても高メタノール収率を得ることができる。図2に示すように共沈法で調製する際に制御するpHによって、CO転化率は大きく異なり、共沈法でCu/MgO_xを調製する際のpHは8～11が好ましく、より好ましくは8.5～10.5であり、更に好ましくは9～10.5である。pHが11を超える範囲については、高アルカリ雰囲気中に保持する為に沈殿剤として使用するアルカリ性化合物の使用

量が著しく増加する為、経済的でない。 Cu/MgO_x に対するNaの担持量は、特に限定されることは無いが、0.1～60wt%の範囲が好ましく、より好ましくは1～40wt%であり、更に好ましくは3～30wt%である。また、NaYはギ酸ナトリウム、炭酸ナトリウムなどが好ましい。

これら水素化分解触媒の調製は、含浸法、沈殿法、ゾルゲル法、共沈法、イオン交換法、混練法、蒸発乾固法などの通常の方法によれば良く、特に限定されるものではないが、共沈法によると高担持率触媒の調製が可能となり、好結果が得られやすい。

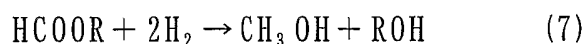
本発明においては、一酸化炭素とアルコール類からギ酸エステルを生成させる前記反応系にこれらの水素化分解触媒および水素を共存させておくことにより、いわゆる一段階でメタノールを製造することができる。この水素化分解反応は、基本的には前記反応条件で行うことができるが、温度、圧力を適宜変更してより適正化を図ることができる。この場合、水素/一酸化炭素比は0.2～5程度から選定するのが一般的である。

上記のように、水素化分解触媒をアルカリ金属系触媒等と共存させて反応を行う場合、単純な混合物として用いても良いが、水素化分解固体触媒にアルカリ金属系触媒等を担持させて用いると不均一系となり、触媒の反応系からの分離は固液分離となるため、回収が容易になり好適である。担持の方法自体は、上述したような触媒調製の常法によることができる。

また、ギ酸エステル選択率が高い特性の触媒を使用し、一段階でメタノールを製造することが困難な場合は、反応で得られた生成物を反応系から蒸留法等で分離した後、該生成物中のギ酸エステルを水素化分解触媒および水素を共存させて、水素化分解してメタノールを得ることも可能である。

本発明の触媒を用いた方法では、原料ガス中に含有されるCO₂、H₂O濃度は、低いほど高収率でメタノールを得ることができるが、それぞれ1%程度含有しても、CO転化率、メタノール収率はほとんど影響を受けない。しかし、それ以上の濃度で含有するとCO転化率、メタノール収率は低下する。

本発明におけるギ酸エステル、そしてメタノールの製造方法は、次の反応式に基づくものと推定される（アルコール類が鎖状または脂環式炭化水素類に水酸基が付いたものである場合を例にとって示す）。



（ここでRはアルキル基を示す）

したがって、メタノールの製造原料は、一酸化炭素と水素であり、アルコール類は回収、再利用しうる。

また、本発明のアルカリ金属ギ酸塩、アルカリ土類金属系触媒と分子構造に芳香環を有するエーテルの一方又は双方を用いることで、原料ガス中に水、二酸化炭素が、かなりの量で存在していても触媒の活性が失われることなく、ギ酸エステル、メタノールを得ることができる。

実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

以下の実施例に記載した、CO転化率、メタノール収率はそれぞれ次に示す式により算出した。

・CO転化率(%) = [1 - (反応後に回収されたCOモル数) / (仕込んだCOモル数)] × 100

・ギ酸エステル収率(%)=[(生成したギ酸エステルモル数)/(仕込んだCOモル数)]×100

・メタノール収率(%)=[(生成したメタノールモル数)/(仕込んだCO+CO₂モル数)]×100

*CO₂からメタノールが生成する経路も並行して進行していると考えられる為、CO₂共存系の場合は仕込んだCO₂モル数も考慮する。

実施例1

内容積100mlのオートクレーブを用い、溶媒としてメタノール15mlに、ギ酸カリウム5mmolとギ酸カルシウム1mmolを添加し、合成ガス(CO 48%、H₂ 48%、Arバランス)を3.0MPaで充填し、150℃、1時間、反応を行い、反応生成物をガスクロマトグラフィーで分析した。CO転化率15.9%で、5.57mmolのギ酸メチルが得られた。

実施例2

ギ酸カルシウム1mmolの代わりに炭酸カルシウム1mmolを添加する他は、実施例1に記載の方法で反応を行った。CO転化率13.5%で、5.21mmolのギ酸メチルが得られた。

実施例3

ギ酸カルシウム1mmolの代わりにジフェニルエーテル1mmolを添加する他は、実施例1に記載の方法で反応を行った。CO転化率は31.8%で、11.55mmolのギ酸メチルが得られた。

実施例4

ギ酸カルシウム1mmolの代わりにベンジルエーテル1mmolを添加する他は、実施例1に記載の方法で反応を行った。CO転化率30.1%で、10.91mmolのギ酸メチルが得られた。

実施例5

ギ酸カルシウム1mmolの代わりにアニソールを添加する他は、実

施例1に記載の方法で反応を行った。CO転化率27.5%で、9.98mmolのギ酸メチルが得られた。

比較例1

ギ酸カリウム5mmolのみを添加する他は、実施例1に記載の方法で反応を行った。CO転化率10.7%で、3.00mmolのギ酸メチルが得られた。

実施例6

ギ酸カルシウム1mmolの代わりに炭酸カルシウム10mmolを添加する他は、実施例1に記載の方法で反応を行った。CO転化率7.4%で、3.55mmolのギ酸メチルが得られた。

実施例7

ギ酸カルシウム1mmolの代わりに炭酸カルシウム0.5mmolを添加する他は、実施例1に記載の方法で反応を行った。CO転化率12.2%で、5.18mmolのギ酸メチルが得られた。

実施例8

内容積100mlのオートクレーブを用い、溶媒としてメタノール27.8mlに、ギ酸カリウム10mmolと炭酸カルシウム2mmolを添加し、合成ガス(CO 48%、H₂ 48%、Arバランス)を60ml/minで供給し、150℃-5.0MPaの条件で20時間の連続反応を行った。反応生成物はガスクロマトグラフで分析した。CO転化率1.98%でギ酸メチルのみが得られた。

実施例9

炭酸カルシウム2mmolの代わりにジフェニルエーテル2mmolを添加する他は、実施例7に記載の方法で反応を行った。CO転化率3.95%でギ酸メチルのみが得られた。

比較例2

ギ酸カリウム10mmolのみを添加する他は、実施例5に記載の方法

で反応を行った。CO転化率1.45%でギ酸メチルのみが得られた。

実施例10

内容積100mlのオートクレーブを用い、溶媒としてメタノール27.8mlに、ギ酸カリウム10mmolと炭酸カルシウム2mmol、水素化分解触媒として $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を原料として、 $\text{pH}=10.0$ に保ちながら共沈法により Cu/MgO_x (x は化学的に許容し得る値)を調製し、これに Na_2CO_3 を原料として蒸発乾固法でNaを担持した $\text{Cu}/\text{MgO}_x/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (x は化学的に許容し得る値)を3g添加し、合成ガス(CO 48%、 H_2 48%、Arバランス)を60ml/minで供給し、 170°C -5.0MPaの条件で20時間の連続反応を行った。反応生成物はガスクロマトグラフで分析した。CO転化率32.9%、メタノール収率32.7%であった。

実施例11

炭酸カルシウム2mmolの代わりにジフェニルエーテルを使用する他は、実施例10に記載の方法で反応を行った。CO転化率55.6%、メタノール収率54.3%であった。

比較例3

$\text{Cu}/\text{MgO}_x/\text{NaY}$ の代わりに $\text{Cu}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (ENGELHARD、Cu-1987T 1/8)を添加する他は、実施例6に記載の方法で反応を行った。CO転化率27.7%、メタノール収率27.5%であった。

比較例4

$\text{Cu}/\text{MgO}_x/\text{NaY}$ の代わりに Cu/SiO_2 (ENGELHARD、Cu-0860 E 1/8)を添加する他は、実施例6に記載の方法で反応を行った。CO転化率11.1%、メタノール収率10.9%であった。

実施例12

合成ガスの供給量を30ml/minとする他は、実施例6に記載の方法で反応を行った。CO転化率60.9%、メタノール収率60.1%であった。

実施例13

合成ガスの供給量を90ml/minとする他は、実施例6に記載の方法で反応を行った。CO転化率28.0%、メタノール収率27.9%であった。

実施例14

組成の異なる合成ガス(CO 48%、H₂ 48%、CO₂ 1%、Arバランス)を使用する他は、実施例6に記載の方法で反応を行った。CO転化率28.5%、メタノール収率27.9%であった。

実施例15

原料ガスを温度制御したH₂Oにバブリングすることで、H₂O1%を連続的に添加する他は、実施例6に記載の方法で反応を行った。CO転化率29.3%、メタノール収率28.6%であった。

表 1

	実験の特徴	CO転化率 (%)	ギ酸メチル 収量 (mmol)	ギ酸メチル 収率 (%)	メタノール 収率 (%)
実施例1	ベース実験	15.9	5.57		
実施例2	添加Ca塩変更	13.5	5.21		
実施例3	ジフェニルエー テル添加	31.8	11.55		
実施例4	ベンジルエーテ ル添加	30.1	10.91		
実施例5	アニソール添加	27.5	9.98		
実施例6	添加Ca塩変更、 添加量変更	7.4	3.55		
実施例7	添加Ca塩変更、 添加量変更	12.2	5.18		
実施例8	連続反応、炭酸 カルシウム添加	1.98		1.98	
実施例9	連続反応、ジフ ェニルエーテル 添加	3.95		3.95	
実施例10	連続反応、炭酸 カルシウム添加 、水素化分解触 媒共存	32.9			32.7
実施例11	連続反応、ジフ ェニルエーテル 添加、水素化分 解触媒共存、	55.6			54.3
実施例12	連続反応、水素 化分解触媒共存 、ガス供給量変 更	60.9			60.1
実施例13	連続反応、水素 化分解触媒共存 、ガス供給量変 更	28.0			27.9
実施例14	連続反応、水素 化分解触媒共存 、ガス組成変更 (CO ₂ 添加)	28.5			27.9
実施例15	連続反応、水素 化分解触媒共存 、H ₂ O添加	29.3			28.6

表 2

	実験の特徴	CO転化率 (%)	ギ酸メチル 収量 (mmol)	ギ酸メチル 収率 (%)	メタノール 収率 (%)
比較例1	Ca塩無添加	10.7	3.00		
比較例2	連続反応、Ca塩 無添加	1.45		1.45	
比較例3	連続反応、水素 化分解触媒変更	27.7			27.5
比較例4	連続反応、水素 化分解触媒変更	11.1			10.9

産業上の利用可能性

本発明における、アルカリ金属ギ酸塩に加えて、アルカリ土類金属系触媒、分子構造に芳香環を有するエーテルの一方又は双方を用いた系、またはアルカリ金属ギ酸塩に加えて、アルカリ土類金属系触媒、分子構造に芳香環を有するエーテルの一方又は双方、及び水素化分解触媒を用いた系、中でも、水素化分解触媒としてCu、アルカリ土類金属元素、及びアルカリ金属元素を含有する触媒、又はCuとMn、Reの少なくともいずれか、及びアルカリ金属元素を含有する触媒を共存させた系で、合成原料ガスである、一酸化炭素、二酸化炭素の少なくともいずれか及び水素から溶媒アルコールの存在下ギ酸エステル及びメタノールを製造すると、低温、低圧で連続反応において安定的にギ酸エステルまたはメタノールを高効率で合成することが可能となった。また、合成原料ガス中に水、二酸化炭素等が混在しても触媒の活性低下の度合いが低いため安価でギ酸エステルまたはメタノールを製造することが可能となった。

請 求 の 範 囲

1. 一酸化炭素、二酸化炭素の少なくともいずれか、及び水素を含む原料ガスを反応させてギ酸エステルを製造する方法であって、アルカリ金属ギ酸塩に加えて、アルカリ土類金属系触媒、分子構造に芳香環を有するエーテルの一方又は双方、及びアルコール類の存在下に反応を行うことを特徴とするギ酸エステルの製造方法。

2. 一酸化炭素、二酸化炭素の少なくともいずれか、及び水素を含む原料ガスを反応させてメタノールを製造する方法であって、アルカリ金属ギ酸塩に加えて、アルカリ土類金属系触媒、分子構造に芳香環を有するエーテルの一方又は双方、水素化分解触媒、及びアルコール類の存在下に反応を行い、ギ酸エステル及びメタノールを生成すると共に、生成したギ酸エステルを水素化してメタノールを製造することを特徴とするメタノールの製造方法。

3. 一酸化炭素、二酸化炭素の少なくともいずれか、及び水素を含む原料ガスを、アルカリ金属ギ酸塩に加えて、アルカリ土類金属系触媒、分子構造に芳香環を有するエーテルの一方又は双方、及びアルコール類の存在下に反応を行うことで得られた生成物を反応系から分離した後、該生成物中のギ酸エステルを水素化分解触媒で水素化してメタノールを製造することを特徴とするメタノールの製造方法。

4. 前記アルカリ金属ギ酸塩に替えて、反応中にアルカリ金属ギ酸塩に変化し得るアルカリ金属系触媒を用いることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。

5. 前記アルカリ金属ギ酸塩がギ酸カリウムであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。

6. 前記反応中にアルカリ金属ギ酸塩に変化し得るアルカリ金属

系触媒が炭酸カリウムであることを特徴とする請求項4記載の製造方法。

7. 前記アルカリ土類金属系触媒が、カルシウム塩を含む触媒であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の製造方法。

8. 前記分子構造に芳香環を有するエーテルの芳香環が単環であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の製造方法。

9. 前記分子構造に芳香環を有するエーテルがジフェニルエーテルであることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の製造方法。

10. 前記分子構造に芳香環を有するエーテルがベンジルエーテルであることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の製造方法。

11. 前記水素化分解触媒がCuに加え、Mn、Reの少なくともいずれか、及びアルカリ金属元素を含有する触媒であることを特徴とする請求項2～10のいずれか1項に記載のメタノールの製造方法。

12. 前記水素化分解触媒がCu、アルカリ土類金属元素、及びアルカリ金属元素を含有する触媒であることを特徴とする請求項2～10のいずれか1項に記載のメタノールの製造方法。

13. 前記水素化分解触媒が固体触媒であり、この固体触媒にアルカリ金属ギ酸塩及びアルカリ土類金属系触媒を担持して、反応に供することを特徴とする請求項2～12のいずれか1項に記載のメタノールの製造方法。

14. 前記アルコール類が第一級アルコールであることを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載の製造方法。

15. ギ酸エステルの水素化分解固体触媒に、アルカリ金属ギ酸塩及びアルカリ土類金属系触媒を担持してなることを特徴とするメ

タノール製造用触媒。

16. アルカリ金属ギ酸塩及びアルカリ土類金属系触媒と分子構造に芳香環を有するエーテルの一方又は双方に加え、Cu、アルカリ土類金属元素、及びアルカリ金属元素を含有する水素化分解触媒から構成されることを特徴とするメタノール製造用触媒。

17. アルカリ金属ギ酸塩及びアルカリ土類金属系触媒と分子構造に芳香環を有するエーテルの一方又は双方に加え、Cuと、Mn、Reの少なくともいずれか、及びアルカリ金属元素を含有する水素化分解触媒から構成されることを特徴とするメタノール製造用触媒。

18. 前記アルカリ土類金属系触媒が、カルシウム塩を含む触媒であることを特徴とする請求項15～17いずれか1項に記載のメタノール製造用触媒。

19. 前記アルカリ金属ギ酸塩に替えて、反応中にアルカリ金属ギ酸塩に変化し得るアルカリ金属系触媒を有することを特徴とする請求項15～18のいずれか1項に記載のメタノール製造用触媒。

20. 前記水素化分解触媒に含有されるアルカリ土類金属元素がマグネシウムであることを特徴とする請求項16、18又は19に記載のメタノール製造用触媒。

21. 前記水素化分解触媒に含有されるアルカリ金属元素がナトリウムであることを特徴とする請求項16～20のいずれか1項に記載のメタノール製造用触媒。

22. 前記分子構造に芳香環を有するエーテルの芳香環が単環であることを特徴とする請求項16～21のいずれか1項に記載のメタノール製造用触媒。

23. 前記分子構造に芳香環を有するエーテルがジフェニルエーテルであることを特徴とする請求項16～22のいずれか1項に記載のメタノール製造用触媒。

24. 前記分子構造に芳香環を有するエーテルがベンジルエーテルであることを特徴とする請求項16～22のいずれか1項に記載のメタノール製造用触媒。

25. 前記水素化分解触媒が、共沈法においてpH=8～11の範囲で一定に保ちながら調製することを特徴とする請求項15～24のいずれか1項に記載のメタノール製造用触媒の製造方法。

Fig.1

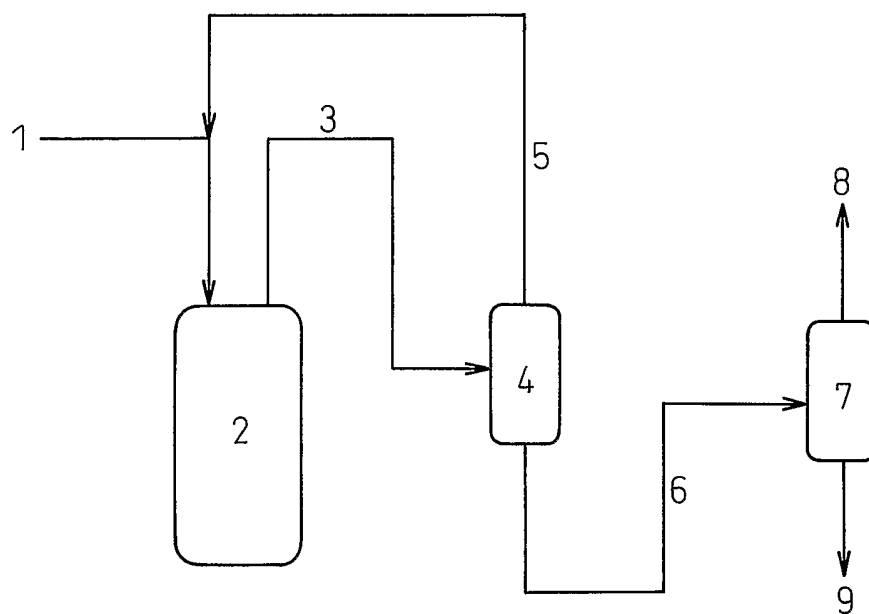
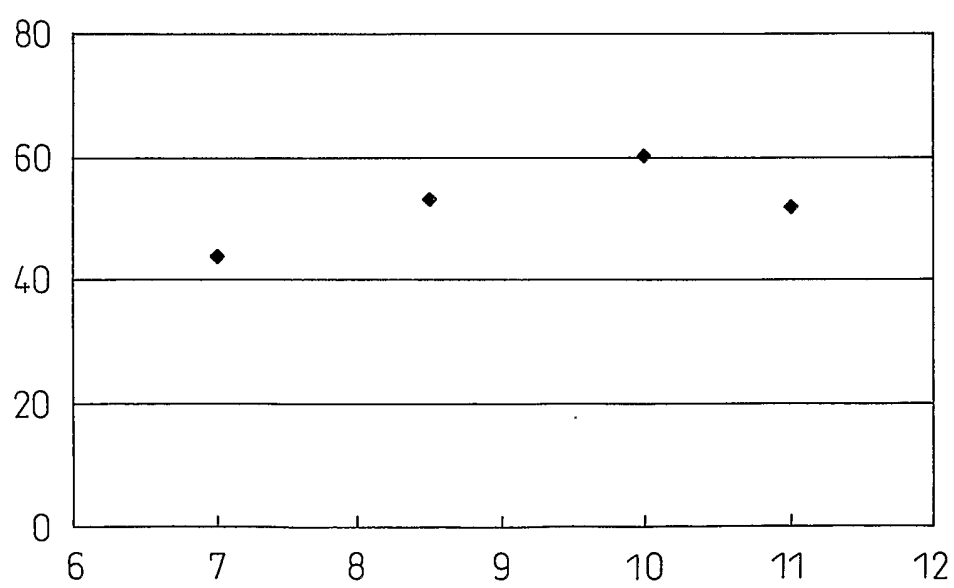


Fig.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/303510

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C29/151 (2006.01) , **B01J23/78** (2006.01) , **C07C67/36** (2006.01) , **C07C69/04** (2006.01)
C07B61/00 (2006.01)

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)
C07C29/151, **B01J23/78**, **C07C67/36**, **C07C69/04**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 **Jitsuyo Shinan Toroku Koho** 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 **Toroku Jitsuyo Shinan Koho** 1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/62701 A (Nippon Steel Corp.), 30 August, 2001 (30.08.01),	1-7, 13-15, 18-19, 25
A	& EP 1180511 A1 & US 2003/0013930 A1 & US 2004/0171704 A1	8-12, 16-17, 20-24
A	JP 64-90143 A (Shell International Research Maatschappij B.V.), 06 April, 1989 (06.04.89), & US 4888361 A & EP 306114 A1	1-25
A	JP 11-279090 A (Petroleum Energy Center (PEC)), 12 October, 1999 (12.10.99), & US 6028119 A	2-25

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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
 09 May, 2006 (09.05.06)

Date of mailing of the international search report
 23 May, 2006 (23.05.06)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/303510

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A process for producing formic esters by reacting a starting material gas containing carbon monoxide and hydrogen wherein the reaction is carried out in the presence of an alkali metal formate, an alkaline earth metal catalyst, and an alcohol is a publicly known technique as disclosed in WO 01/62701 A1 (Nippon Steel Corp.), 30 August, 2001 (30.08.01), (Claim 1; page 3, line 21 to page 4, line 4; Example 11).

Thus, it is apparent that the invention of claim 1 lacks novelty and an inventive step, so that the matter of claim 1 does not involve "special technical features" within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

(Continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/303510

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Consequently, there is no technical relationship among the following dependent linkage groups (the main invention and the second to seventh inventions) involving one or more of the same or corresponding "special technical features", so that the dependent linkage groups are not considered as being so linked as to form a single general inventive concept.

Dependent linkage group 1 (main invention): claims 1,5,7,14

Dependent linkage group 2 (the second invention): claims 4,6,14 (cases wherein the alkali metal formates used in dependent linkage group 1 are replaced by alkali metal catalysts convertible into alkali metal formates during the reaction)

Dependent linkage group 3 (the third invention): claims 1, 8-10, 14 (cases of dependent linkage group 1 wherein ethers having aromatic rings are used)

Dependent linkage group 4 (the fourth invention): claims 2,5,7-25

Dependent linkage group 5 (the fifth invention): claims 4, 6-25 (cases wherein the alkali metal formates used in dependent linkage group 4 are replaced by alkali metal catalysts convertible into alkali metal formates during the reaction)

Dependent linkage group 6 (the sixth invention): claims 3,5,7-25

Dependent linkage group 7 (the seventh invention): claims 4, 6-25 (cases wherein the alkali metal formates used in dependent linkage group 6 are replaced by alkali metal catalysts convertible into alkali metal formates during the reaction)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C29/151 (2006. 01), B01J23/78 (2006. 01), C07C67/36 (2006. 01), C07C69/04 (2006. 01), C07B61/00 (2006. 01)			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C29/151, B01J23/78, C07C67/36, C07C69/04			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	WO 01/62701 A1 (新日本製鐵株式会社), 2001. 08. 30 & EP 1180511 A1 & US2003/0013930 A1 & US 2004/0171704 A1	1-7, 13-15, 18-19, 25 8-12, 16-17, 20-24	
A			
A	JP 64-90143 A (シェル・インターナショナル・リサーチ・マージナル・イ・ベー・ワイ), 1989. 04. 06 & US 4888361 A & EP 306114 A1	1-25	
A	JP 11-279090 A (財団法人石油産業活性化センター), 1999. 10. 12 & US 6028119 A	2-25	
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 09. 05. 2006		国際調査報告の発送日 23. 05. 2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 小林 均 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H 3345

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

一酸化炭素、水素を含む原料ガスを反応させてギ酸エステルを製造する方法において、アルカリ金属ギ酸塩、アルカリ土類金属系触媒、及びアルコールの存在下に反応を行うことは、

WO 01/62701 A1（新日本製鐵株式会社）、2001.08.30

（請求の範囲1、第3頁第21行―第4頁第4行、実施例11）

に記載されており、公知の技術にすぎない。

そうすると、少なくとも請求の範囲1に係る発明は、新規性及び進歩性を有しないことが明らかであり、これら請求の範囲に記載されている事項には、PCT規則13.2の第2文の意味における「特別な技術的特徴」が存在しない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。

(第Ⅲ欄の続き)

したがって、下記従属系列(主発明及び第2発明～第7発明)は、一又は二以上の同一の対応する「特別の技術的特徴」を含む技術的関係を有しておらず、単一の一般的発明概念を形成するように関連していない。

従属系列1(主発明) : 請求の範囲1、5、7、14

従属系列2(第2発明) : 請求の範囲4、6、14(従属系列1で使用するアルカリ金属ギ酸塩に替えて、反応中にアルカリ金属ギ酸塩に変化し得るアルカリ金属系触媒を使う場合。)

従属系列3(第3発明) : 請求の範囲1、8-10、14(従属系列1で、芳香環を有するエーテルを使う場合。)

従属系列4(第4発明) : 請求の範囲2、5、7-25

従属系列5(第5発明) : 請求の範囲4、6-25(従属系列4で使用するアルカリ金属ギ酸塩に替えて、反応中にアルカリ金属ギ酸塩に変化し得るアルカリ金属系触媒を使う場合。)

従属系列6(第6発明) : 請求の範囲3、5、7-25

従属系列7(第7発明) : 請求の範囲4、6-25(従属系列6で使用するアルカリ金属ギ酸塩に替えて、反応中にアルカリ金属ギ酸塩に変化し得るアルカリ金属系触媒を使う場合。)