

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 2 月 15 日 (15.02.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/10801 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C07C 9/16, 43/04, 41/01, B01J 23/80, 23/72 [JP/JP]. 小野正巳 (ONO, Masami) [JP/JP]. 奥山契一 (OKUYAMA, Keiichi) [JP/JP]. 青木誠治 (AOKI, Seiji) [JP/JP]. 鹿田 勉 (SHIKADA, Tsutomu) [JP/JP]. 大野陽太郎 (OHNO, Yotaro) [JP/JP]; 〒100-8202 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内 Tokyo (JP). 水口雅嗣 (MIZUGUCHI, Masatsugu) [JP/JP]; 〒186-0005 東京都国立市西1丁目14番51号 国立ハイム 207号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/01171
- (22) 国際出願日: 2000 年 2 月 29 日 (29.02.2000)
- (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:
特願平11/219821 1999 年 8 月 3 日 (03.08.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 太平洋炭礦株式会社 (TAIHEIYO COAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒085-0811 北海道釧路市興津5丁目2番23号 Hokkaido (JP). 日本鋼管株式会社 (NKK CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8202 東京都千代田区丸の内一丁目1番2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): 戸村啓二 (TOMURA, Keiji) [JP/JP]. 小川高志 (OGAWA, Takashi)
- (74) 代理人: 森田憲一 (MORITA, Kenichi); 〒173-0004 東京都板橋区板橋二丁目67番8号 板橋中央ビル5階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AU, CN, IN, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- 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: MEDIUM OIL FOR SLURRY PROCESS AND PROCESS FOR PRODUCING DIMETHYL ETHER

(54) 発明の名称: スラリー床反応方式用媒体油及びジメチルエーテルの製造方法

(57) Abstract: (a) A medium oil which comprises hydrocarbons as the main ingredient and in which the number of paraffinic carbon atoms is 70% or more of the total number of all the carbon atoms, (b) a medium oil which comprises polybutene as the main ingredient, (c) a medium oil which comprises as the main ingredient a mixture of hydrocarbons represented by the formula (1) $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-[CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{]}_n\text{-CH}_2\text{-R}$ [wherein R is $\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ or $\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, and n is 1 to 10], (d) a medium oil which comprises, as the main ingredient, hydrocarbons obtained by the Fischer-Tropsch synthesis, (e) or a medium oil which comprises, as the main ingredient, branched paraffinic hydrocarbons obtained by the hydrogenolysis of hydrocarbons obtained by the Fischer-Tropsch synthesis; and a process for producing dimethyl ether which comprises using the medium oil.

[続葉有]

WO 01/10801 A1

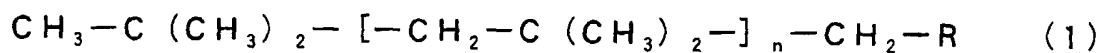


(57) 要約:

(a) 主成分が炭化水素であり、パラフィン炭素数が全炭素数の70%以上を占める媒体油、

(b) 主成分がポリブテンである媒体油、

(c) 主成分が、式(1)：



〔式中、Rは、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 又は $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ であり、nは1～10である〕

で表される炭化水素の混合物である媒体油、

(d) 主成分が、フィッシャー・トロプシュ合成により得られる炭化水素である媒体油、又は

(e) 主成分が、フィッシャー・トロプシュ合成により得られる炭化水素を更に水素化分解することにより得られる分枝鎖パラフィン系炭化水素である媒体油、並びに、前記媒体油を使用するジメチルエーテルの製造方法を記載する。

明 細 書

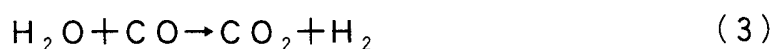
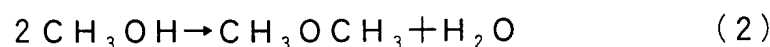
スラリー床反応方式用媒体油及びジメチルエーテルの製造方法

技術分野

本発明は、スラリー床反応方式用媒体油及びジメチルエーテルの製造方法に関する。本明細書において、「媒体油」とは、例えば、スラリー床反応器（懸濁気泡塔反応器又は気液固混合反応器と称されることもある）で媒体として使用される液体であって、前記反応器に用いられる固体触媒と前記液体との混合物である触媒スラリーを構成することのできる前記液体（少なくとも反応条件下で液体である物質を含む）を意味する。

背景技術

従来、ジメチルエーテルは、主にメタノールを原料とし、メタノールの脱水反応により製造されていたが、近年、一酸化炭素と水素とを含む原料ガスから直接ジメチルエーテルを合成する製法が開発されてきている。この方法においては、例えば、銅系のメタノール合成触媒と、例えば、アルミナ等のメタノール脱水触媒（メタノール転化触媒）との存在下で、以下の化学反応式（１）及び化学反応式（２）の反応の進行によって、ジメチルエーテル合成が達成される。すなわち、メタノール合成触媒により一酸化炭素と水素とからメタノールが生成し、次いで、先に生成したメタノールが、メタノール脱水触媒により脱水縮合され、ジメチルエーテルと水とが生成する。ここで生成した水は、更に、化学反応式（３）のように一酸化炭素と反応し、二酸化炭素と水素とになる。



前記の合成反応は強い発熱反応であり、また使用される触媒は高温により失活する問題がある。このため、比較的除熱の難しい固定床の反応方式よりも、大量の反応熱を効果的に除去することができ、温度コントロールが容易である等の利

点を有するスラリー床反応方式によってジメチルエーテルを合成する研究が注目されてきている。

このスラリー床反応方式では、適当な媒体油に触媒を懸濁させた触媒スラリーが用いられ、この媒体油には反応条件下において安定であり、かつ反応に対して不活性な性質が要求される。また、媒体油に要求されるその他の性質として、常温にて液体でありハンドリングが容易であることや、プロセス内で媒体油が凝固することによる閉塞が発生しにくいものが望まれる。

スラリー床反応器によるジメチルエーテルの製造方法は、米国 Air Products and Chemicals, Inc. によって出願された特公平 07-057739 号公報に開示されている。この製造方法において、反応器内に触媒スラリーを形成するための媒体油としては、パラフィン系炭化水素又は炭化水素混合物が挙げられており、実施例においては Witco 70 と呼ばれる天然鉱物油を精製したものが用いられている。

また、Air Products and Chemicals, Inc. は米国 DOE レポート (DOE/PC/89865-T6) においてもスラリー床によるジメチルエーテル合成について報告しており、ここでは Drakeoil 10 と呼ばれる天然鉱物油を精製した媒体油を用いている。

また、Sunggyu Lee らによる米国特許第 5,459,166 号明細書にも、スラリー床反応器を用い、水素と一酸化炭素とを原料とし、ジメチルエーテルを経由してガソリン成分を合成する方法が開示されている。ここでは、スラリー媒体油として、Witco 40、Witco 70、又は Freeze ne 100 と呼ばれる天然鉱物油由来の媒体油が使用されている。

また、同じく Sunggyu Lee らによる論文 [A Single-Stage, Liquid-Phase Dimethyl Ether Synthesis Process from Syngas I. Dual Catalytic Activity and Process Feasibility, Fuel Science and Technology Int'l., 9 (6), 653-679 (1991)] やその他の論文においても、スラリー床ジメチルエーテル合成が報告されており、ここでも Witco 40 や

Witco 70が媒体油として使用されている。

なお、Witco 40、Witco 70、Freezene 100、及びDrakeoil 10と呼ばれる前記の媒体油は、本発明者が行ったn-d-M法（ASTM D3238）を用いた環分析結果によれば、いずれも% C_p （パラフィン炭素数の全炭素数に対する百分率）は70を下回っている。

また、前記のWitco 40、Witco 70、Freezene 100、及びDrakeoil 10はすべて、NMR等を用いた分子構造解析の結果によれば、分岐を有する炭素の割合、すなわち炭素-炭素結合を3以上有する炭素の数が全炭素数の20%以上を占めている。

天然鉱物油から精製することにより得られたこれらの従来公知の媒体油には、ジメチルエーテル合成反応効率が経時的に低下するという問題点があった。例えば、Air Products and Chemicals, Inc. による米国DOEレポート（DOE/PC/89865-T6）によれば、Drakeoil 10を用いたスラリー床ジメチルエーテル合成においては、ジメチルエーテル生産量の経時的な低下が非常に大きく、同一条件でのジメチルエーテルの合成量は、500時間程度の経過後で約半分まで減少していた。

Drakeoil 10だけでなく、Witco 70又はFreezene 100等の従来用いられている媒体油を用いたスラリー床ジメチルエーテル合成においても、ジメチルエーテル生産量の経時的な低下が非常に大きいことが判明している。

また、これらの天然鉱物油を高温により熱分解させると、カーボン残さが生成することは避けられない。すなわち、これらの天然鉱物油を媒体油として用いると、触媒が媒体油のコーキングにより失活する場合がある。

また、一般に、媒体油は、そのハンドリング性の観点から適度な温度で流動性を確保する必要がある。

本発明者は、スラリー床反応器を用いたジメチルエーテルに代表される含酸素有機化合物の製造において、ジメチルエーテルの合成を長期間にわたり効率よく続けることのできる媒体油を鋭意研究したところ、媒体油の化学的物性の内、% C_p 及び平均分子量が、媒体油の特性に大きな影響を与えることを見出した。

点を有するスラリー床反応方式によってジメチルエーテルを合成する研究が注目されてきている。

このスラリー床反応方式では、適当な媒体油に触媒を懸濁させた触媒スラリーが用いられ、この媒体油には反応条件下において安定であり、かつ反応に対して不活性な性質が要求される。また、媒体油に要求されるその他の性質として、常温にて液体でありハンドリングが容易であることや、プロセス内で媒体油が凝固することによる閉塞が発生しにくいものが望まれる。

スラリー床反応器によるジメチルエーテルの製造方法は、米国 Air Products and Chemicals, Inc. によって出願された特公平 07-057739 号公報に開示されている。この製造方法において、反応器内に触媒スラリーを形成するための媒体油としては、パラフィン系炭化水素又は炭化水素混合物が挙げられており、実施例においては Witco 70 と呼ばれる天然鉱物油を精製したものが用いられている。

また、Air Products and Chemicals, Inc. は米国 DOE レポート (DOE/PC/89865-T6) においてもスラリー床によるジメチルエーテル合成について報告しており、ここでは Drakeoil 10 と呼ばれる天然鉱物油を精製した媒体油を用いている。

また、Sunggyu Lee らによる米国特許第 5,459,166 号明細書にも、スラリー床反応器を用い、水素と一酸化炭素とを原料とし、ジメチルエーテルを経由してガソリン成分を合成する方法が開示されている。ここでは、スラリー媒体油として、Witco 40、Witco 70、又は Freeze ne 100 と呼ばれる天然鉱物油由来の媒体油が使用されている。

また、同じく Sunggyu Lee らによる論文 [A Single-Stage, Liquid-Phase Dimethyl Ether Synthesis Process from Syngas I. Dual Catalytic Activity and Process Feasibility, Fuel Science and Technology Int'l., 9 (6), 653-679 (1991)] やその他の論文においても、スラリー床ジメチルエーテル合成が報告されており、ここでも Witco 40 や

の混合物を含む触媒スラリー中に、一酸化炭素と水素とを含む原料ガスを流通させることを特徴とする、ジメチルエーテルとメタノールとの混合物の製造方法に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明の媒体油は、主成分として炭化水素（すなわち、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、又は脂環式炭化水素）を含有する。本明細書において「主成分」とは、媒体油中に70重量%以上、好ましくは90重量%以上含まれていることを意味する。本発明の媒体油は、前記の主成分である炭化水素以外に、少量成分として、従来公知の媒体油（例えば、前記の従来技術の欄に記載した媒体油）を含有することができる。更にまた、本発明の媒体油は、前記の主成分及び少量成分の他に、不純物として、例えば、酸素、窒素、シリコン、ハロゲンを含んだ炭化水素などを含有することができる。

本発明の媒体油においては、媒体油の全炭素数（すなわち、主成分である炭化水素の炭素数と、その他の少量成分の炭素数との合計）に対する、媒体油中に含まれるパラフィン炭素数の百分率（ $\%C_p$ ）が、70%以上であり、好ましくは80%以上である。媒体油の $\%C_p$ が70%未満であると、含酸素有機化合物の合成効率を長時間にわたって維持することができないことがある。

媒体油の全炭素数に対する、媒体油中に含まれるパラフィン炭素数の割合は、以下の分析方法に限定されるものではないが、例えば、 $n-d-M$ 法（ASTM D3238）を用いた環分析により求めることができ、本明細書におけるパラフィン炭素数の割合は、前記 $n-d-M$ 法により求めた値である。

ここで環分析とは、油（すなわち、油状組成物又は油状混合物）の物理化学的性質の値からあらかじめ作成された計算式により、油を構成する全化合物の炭素原子の帰属（すなわち、 $\%C_A$ 、 $\%C_N$ 、 $\%C_R$ 、 $\%C_P$ ）を解析する方法である。ここで、 $\%C_A$ は、分析対象油の全炭素数に対する、分析対象油中に含まれる芳香族炭素数（すなわち、芳香族環の環構成員炭素原子の数）の百分率であり、 $\%C_N$ は、分析対象油の全炭素数に対する、分析対象油中に含まれるナフテン炭素数（すなわち、脂環式環の環構成員炭素原子の数）の百分率であり、 $\%C_R$ は、

分析対象油の全炭素数に対する、分析対象油中に含まれる芳香族炭素数及びナフテン炭素数の百分率であり、 $\%C_p$ は、分析対象油の全炭素数に対する、分析対象油中に含まれるパラフィン炭素数（すなわち、飽和脂肪族炭化水素鎖の構成員炭素原子の数）の百分率である。なお、本発明で用いる油において、脂肪族炭化水素の大部分はパラフィン系炭化水素であって、不飽和脂肪族炭化水素をほとんど含有しないので、

$$\%C_A + \%C_N + \%C_P = 100$$

又は

$$\%C_R + \%C_P = 100$$

となる。

主成分が炭化水素であり、パラフィン炭素数が全炭素数の70%以上を占める本発明の前記媒体油を調製するには、例えば、天然油から、分子篩への吸着を利用してパラフィンを分離する方法、天然油から、蒸留や、蒸留と溶剤抽出を組み合わせで分離する方法、天然油を水素化して得る方法、フィッシャー・トロプシュ合成などのように製品選択性（パラフィン選択性）のある製法で合成する方法、又はブテンやプロピレンなどのオレフィンを重合若しくは共重合する方法を利用することができる。

主成分が炭化水素であり、パラフィン炭素数が全炭素数の70%以上を占める本発明の媒体油としては、主成分がポリブテンである媒体油を挙げることができる。前記ポリブテンは、4種のブテン異性体（すなわち、1-ブテン、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン、及びイソブテン）の内のいずれか1種の異性体、又はその内の2種以上の異性体の混合物を重合又は共重合することによって得られる液状化合物である。前記ポリブテンとしては、イソブテンを単独で重合、あるいは、イソブテンとノルマルブテンとを共重合して得られるポリブテンが好ましい。

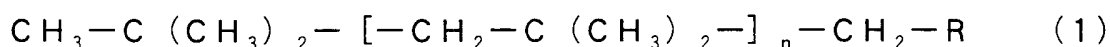
前記の重合又は共重合は、例えば、塩化アルミニウムを触媒とし、 -20°C ～ 30°C の温度で実施することができる。

本発明の媒体油がその主成分としてポリブテンを含有する場合には、媒体油におけるポリブテンの占める割合は、媒体油の $\%C_p$ が70%以上である限り、特

に限定されるものではないが、70重量%以上であることが好ましく、90重量%以上であることがより好ましい。

ポリブテンは、高温においても熱分解することではなく、むしろ解重合する性質を有する。従って、媒体油として従来公知の天然鉱物油を用いた場合（高温により熱分解させると、カーボン残さが生成する）とは異なり、その主成分がポリブテンである媒体油を用いた場合には、高温で熱分解してもカーボン残さを残すことなく、触媒がコーキングによって失活する可能性は極めて低い。

主成分が炭化水素であり、パラフィン炭素数が全炭素数の70%以上を占める本発明の媒体油としては、主成分が、式（1）：



（式中、Rは、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 又は $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ であり、nは1～10である）

で表される炭化水素の混合物である媒体油を挙げることができる。ここで、前記式（1）で表される炭化水素の混合物とは、前記式（1）において、Rが $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ である炭化水素やRが $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ である炭化水素が混在することができると共に、nが1～10の任意の数である炭化水素が混在することができる。なお、この混合物の重量平均分子量が後述するように180～600を満足するかぎり、この混合物中にnが10よりも大きい炭化水素が少量で混在することができる。

前記式（1）で表される炭化水素の混合物である本発明による媒体油は、例えば、イソブテンなどのオレフィンを共重合することにより得ることができる。

主成分が炭化水素であり、パラフィン炭素数が全炭素数の70%以上を占める本発明の媒体油としては、主成分が、フィッシャー・トロプシュ合成により得られる炭化水素、又はフィッシャー・トロプシュ合成により得られる炭化水素を更に水素化分解することにより得られる分枝鎖パラフィン系炭化水素であることを特徴とする、スラリー床反応方式用媒体油を挙げることができる。フィッシャー・トロプシュ合成は、触媒（例えば、鉄系、コバルト系又はニッケル系触媒、あるいはルテニウム触媒）を用いて、一酸化炭素と水素との反応によって液状炭化水素を合成する方法である。本発明においては、主成分が炭化水素であり、しか

もパラフィン炭素数が全炭素数の70%以上を占める限り、本発明の媒体油がその主成分としてフィッシャー・トロプシュ合成により得られる炭化水素を含有することができる。フィッシャー・トロプシュ合成によって得られた液状炭化水素のパラフィン炭素数が全炭素数の70%未満の場合には、水素化分解によってパラフィン炭素数が全炭素数の70%以上にすることができ、こうして得られた分枝鎖パラフィン系炭化水素も本発明の媒体油として用いることができる。

フィッシャー・トロプシュ合成を用いると、炭素数5～30程度の脂肪族系の液状炭化水素を合成することができる点で有利である。

本発明の媒体油の重量平均分子量は、特に限定されるものではないが、好ましくは180～600であり、より好ましくは180～400であり、最も好ましくは180～350である。媒体油の重量平均分子量が180未満であると、反応中の媒体油の蒸発量が過大になり、反応器下流に設ける蒸発媒体油のトラップ容量や油リサイクルポンプの容量を大きくする必要があり、プラントコストが上昇する。また、反応器内の油量のコントロールが困難になり、温度コントロールが困難になることがある。媒体油の重量平均分子量が600を越えると、油の粘性が増し、反応器下流に飛散した油によりプロセスが閉塞することがある。

本発明の媒体油の重量平均分子量は、例えば、質量分析計又はゲル浸透クロマトグラフィーにより求めることができる。

本発明の媒体油の流動点は、特に限定されるものではないが、好ましくは-10℃以下であり、より好ましくは-20℃であり、更に好ましくは-30℃である。流動点が-10℃よりも高いと、常温程度あるいは一般的な冬季の気温で凝固することがあり、そのため、配管の保温等が必要となってプラントコストが上昇したり、油のハンドリング等の作業自体が困難になることがある。

前記流動点は、例えば、JIS K 2269により求めることができ、本明細書における流動点は、前記のJIS K 2269により求めた値である。

本発明の媒体油の粘度は、特に限定されるものではないが、反応温度において0.05～2 cPであることが好ましい。媒体油の粘度が2 cPよりも大きすぎると、スラリー床反応層の液相中に溶解している原料ガスや生成物の移動速度が低下し、反応率が低下することがある。また、媒体油の粘度が0.05 cPより

も小さすぎると、触媒が沈降しやすい状態になり、触媒の分散が悪くなるので、触媒と原料ガスとの接触の度合いが小さくなり、反応率が低下することがある。

前記粘度は、例えば、動粘性率と比重を求め、これらから計算により求めることができ、本明細書における粘度は前記の方法によって求めた。

本発明による媒体油中のイオウ含有量は、数 ppm 以下であることが好ましく、1 ppm 以下であることがより好ましい。媒体油中のイオウ含有量が前記範囲よりも高いと、イオウが触媒を被毒し、触媒の活性を減少させることがある。

本発明による媒体油の 50% 留出点（すなわち、常圧下で油が 50% 蒸発する温度）は、230℃ 以上であることが好ましい。50% 留出点が低く、反応温度圧力条件で媒体油の蒸発量が大きいと、反応器下流に設ける蒸発媒体油のトラップの容量を大きくする必要があり、プラントコストが上昇することがある。あるいは、反応器の媒体油量のコントロールが難しくなり、反応制御が難しくなることがある。

反応に影響を及ぼす媒体油のその他の物性としては、原料、生成物、及び反応中間体の溶解度又は溶解速度を上げることができる。すなわち、ジメチルエーテル合成の場合では、一酸化炭素や水素などの原料ガス、メタノールや水などの反応中間体、ジメチルエーテルや二酸化炭素などの生成物の媒体油に対する溶解度及び溶解速度が、反応に影響を及ぼす媒体油の物性として挙げられる。

媒体油に対する原料ガスの溶解度又は溶解速度が低いと、原料ガスが触媒上に到達して転化する効率が低下する。また、ジメチルエーテルや二酸化炭素などの生成物の溶解度が高いと、触媒上で起こるジメチルエーテルや二酸化炭素などの生成反応が進みにくくなる。また、反応中間体である水やメタノールは、それらが生成した直後に速やかに次の触媒の活性サイトに到達して転化されることが望ましい。本発明の媒体油は、前記の溶解度及び溶解速度に関するこのような要求を満足することができる。

本発明の媒体油は、スラリー床反応方式に用いる媒体油である。本発明において、前記スラリー床反応方式は、固体触媒と媒体油との混合物である触媒スラリー中で反応を実施するスラリー床反応方式である限り、特に限定されるものではないが、例えば、有機化合物（炭化水素）や一酸化炭素と水素とを含む原料ガス

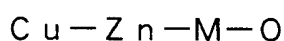
から、別の有機化合物（炭化水素）や含酸素有機化合物を合成するスラリー床反応方式を挙げることができる。

本発明の媒体油は、一酸化炭素と水素とを含む原料ガスから含酸素有機化合物を合成するスラリー床反応方式に特に好適に用いることができる。前記の含酸素有機化合物としては、例えば、ジメチルエーテル、メチルターシャリーブチルエーテル、エチルターシャリーブチルエーテル又はターシャリアミルメチルエーテル等のエーテル類、メタノールやエタノールなどのアルコール類、ジメチルカーボネート、アセトアルデヒド、酢酸などのカルボン酸、あるいはジメトキシメタン若しくはジメトキシエタンを挙げることができる。本発明の媒体油は、含酸素有機化合物以外にも、プロピレンやエチレンなどのオレフィン類等やガソリン成分などの炭化水素の合成にも用いることができる。前記合成には、炭化水素や含酸素有機化合物を最終生成物として合成する場合だけでなく、炭化水素や含酸素有機化合物を反応中間体として合成する場合も含まれる。

本発明によるジメチルエーテルの製造方法においては、媒体油として、本発明による媒体油を用いること以外は、従来公知のジメチルエーテル製造方法をそのまま適用することができる。すなわち、本発明による媒体油と、メタノール合成触媒と、メタノール脱水触媒又はメタノール脱水・シフト触媒との混合物からなる触媒スラリー層中に、一酸化炭素と水素とを含む原料ガスを流通させることにより、ジメチルエーテルを製造することができる。また、メタノール合成、メタノール脱水、及びシフトの3機能を有する触媒を用いる場合にももちろん適用することができる。

原料ガスは、例えば、石炭のガス化やメタンの改質によって供給することができ、反応温度は、150℃～400℃が好ましく、250℃～300℃がより好ましい。また、反応圧力は、1～15MPaが好ましく、3～7MPaがより好ましい。媒体油中に存在させる触媒量は、媒体油に対して1～50重量%が好ましく、10～30重量%がより好ましい。

本発明によるジメチルエーテルの製造方法において、メタノール合成触媒としては、公知のメタノール合成触媒、例えば、組成式：



(Mはアルミニウム、ケイ素、チタン、ジルコニウム、クロム、セリウム、及びガリウムからなる群から選んだ1種又はそれ以上の金属原子である)で表される触媒を使用することができる。

本発明によるジメチルエーテルの製造方法において、メタノール脱水触媒としては、公知のメタノール脱水触媒、例えば、アルミナを主成分とするメタノール脱水触媒や、シリカや、シリカ・アルミナ又はゼオライトを主成分とする脱水触媒を使用することができる。本発明によるジメチルエーテルの製造方法において、シフト触媒としては、銅、亜鉛、鉄、又はクロム等を使用することができる。

本発明によるジメチルエーテルの製造方法においては、前記のメタノール脱水触媒とシフト触媒との組合せを用いる代わりに、メタノール脱水・シフト触媒を用いることもできる。このメタノール脱水・シフト触媒は、メタノール脱水機能とシフト機能を備える触媒であって、例えば、前記のメタノール脱水触媒に、銅によりシフト機能を付加した触媒〔すなわち、銅の酸化物を含み、アルミナを主成分とするメタノール脱水・シフト触媒(組成式： $\text{Cu}-\text{Al}-\text{O}$)〕、又は銅の酸化物とケイ素の酸化物とを含むメタノール脱水・シフト触媒(組成式： $\text{Cu}-\text{Si}-\text{O}$)又は銅の酸化物とシリカ・アルミナを含むメタノール脱水・シフト触媒(組成式： $\text{Cu}-\text{Si}-\text{Al}-\text{O}$)を使用することができる。

本発明方法による生成物は、常法により、分離し、精製することができる。

本発明によるジメチルエーテルとメタノールとの混合物の製造方法においては、媒体油として、本発明による媒体油を用いること以外は、従来公知のジメチルエーテルとメタノールとの混合物の製造方法をそのまま適用することができる。すなわち、本発明による媒体油と、メタノール合成触媒と、メタノール脱水触媒又はメタノール脱水・シフト触媒との混合物からなる触媒スラリー層中に、一酸化炭素と水素とを含む原料ガスを流通させることにより、ジメチルエーテルとメタノールとの混合物を製造することができる。また、メタノール合成、メタノール脱水、及びシフトの3機能を有する触媒を用いる場合にももちろん適用することができる。

前記混合物の製造に用いる原料ガス、メタノール合成触媒、メタノール脱水触媒、及びメタノール脱水・シフト触媒は、前記のジメチルエーテルの製造方法に

用いた化合物と同様の化合物を用いることができる。但し、ジメチルエーテルとメタノールとの混合物を製造する場合には、シリカ又はシリカ・アルミナ系のメタノール脱水触媒及びシフト触媒、又はシリカを主成分とするメタノール脱水・シフト触媒又はシリカ・アルミナを主成分とするメタノール脱水・シフト触媒を用いるのが好ましい。

実施例

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

実施例 1 ～ 7

重量平均分子量等の物性が異なる 7 種のポリブテンを調製した。原料としては *n*-ブテンとイソブテンとの混合物（若干のブタン等を含む）を使用し、塩化アルミニウム触媒と水（助触媒）により $-20 \sim 30^{\circ}\text{C}$ で重合させ、水素を添加して飽和させ、精製した。重量平均分子量等の物性は、原料組成、重合温度及び／又は精製（分留）条件などによって変化させた。

得られた媒体油の各化学的物性を、以下に示す手段により測定した。すなわち、媒体油の重量平均分子量については、質量分析計及びゲル浸透クロマトグラフィーにより；媒体油の全炭素数に対するパラフィン炭素数の百分率（%C_p）については、*n*-d-M法（ASTM D3238）により； 260°C における粘度については、動粘性率と比重により；そして、流動点については、JIS K 2269により、それぞれ測定した。結果を表 1 に示す。また、得られた前記媒体油におけるイオウ含有量は、1 ppm以下であった。

比較例：比較用媒体油の化学的物性の測定

市販の油である Witco 70（Witco社）、Witco Freezene Heavy（Witco F. H. ; Witco社）、及び Drake oil 10（Penreco社）の各化学的物性を、前記実施例 1 に記載の方法により測定した。結果を表 1 に示す。また、前記の 3 種の媒体油におけるイオウ含有量は、それぞれ 1 ppm以下であった。

なお、本比較例で使用した媒体油 Witco F. H. は、従来技術に記載し

た媒体油 Freezene 100 と同じシリーズであるが、異なった留分（平均分子量）を有する媒体油である。

表 1

	平均分子量 (g/mol)	%C _p (%)	粘度 (cP ; 260°C において)	流動点 (°C)	50%留出点 (°C)
実施例 1	180	83	0.3	-70 以下	190
実施例 2	220	83	0.4	-70 以下	240
実施例 3	300	80	0.7	-40 以下	300
実施例 4	370	84	1.2	-35	500 以下
実施例 5	400	84	1.5	-30	500 以下
実施例 6	430	77	1.6	-30	500 以下
実施例 7	580	77	2.4	-25	500 以下
Witco 70	310	65	0.8	-5 以下	363
Witco F.H.	390	58	1.8	-30	440
Drakeol 10	360	65	0.5	-9	410

流動点及び50%留出点の欄において「以下」は、以下であることのみを確認し、具体的数値が未測定であることを意味する。

合成例 1：ジメチルエーテルの合成と合成効率の評価

内容量が100mlである反応器を備えた実験装置に、前記実施例1で製造した媒体油24gを入れ、続いて、銅—亜鉛—アルミナ系のメタノール合成触媒（CuO/ZnO/Al₂O₃：31/16/53）2.4gと、アルミナを主成分とするメタノール脱水シフト触媒（CuO/Al₂O₃）1.2gとを加え〔メタノール合成触媒とメタノール脱水シフト触媒の重量比（メタノール合成触媒：メタノール脱水触媒）＝2：1〕、スラリー状にした後に、反応器を密閉した。反応器内のスラリーを攪拌させながら、原料ガス〔一酸化炭素：水素ガス：二酸化炭素＝47.5：47.5：5（容量比）〕を340Nm³/分の流通量でスラリー中を流通させることにより、ジメチルエーテルの合成反応を実施した。

このときの反応温度は260℃であり、反応圧力は5 MPaであった。

なお、前記のジメチルエーテルの合成反応を実施する前に、触媒を適当な還元状態にするために、常圧下で H_2/N_2 の混合ガスを約200℃にて4時間流通することにより、予備還元操作を実施した。

前記のジメチルエーテルの合成反応において、反応器を通過したガス（生成ガス）の流量をガスメーターで測定すると共に、前記生成ガスの組成をクロマトグラフィーにより分析した。これらの結果から、以下の算出式により、一酸化炭素転化率（単位＝％）、及びジメチルエーテル収率（単位＝mol/g触媒・時間）を求めた。

$$\text{一酸化炭素転化率} = 100 \times (V_{in} - V_{out}) / V_{in}$$

式中、 V_{in} は、原料ガス中の一酸化炭素流量を表わし、 V_{out} は、生成ガス中の一酸化炭素流量を表わす。

$$\text{ジメチルエーテル収率} = W_{DME} / W_{cat}$$

式中、 W_{DME} は、1時間当たりのジメチルエーテルの収量を表わし、 W_{cat} は、触媒重量を表わす。

表2に、（1）反応開始から30時間経過後の一酸化炭素（CO）転化率（単位＝％）、（2）反応開始から30時間経過後のジメチルエーテル（DME）収率（単位＝mol/g触媒・時間）、及び（3）ジメチルエーテル収率の低下率（単位＝％）を示す。なお、前記（3）における「ジメチルエーテル収率の低下率」は、「反応開始から30時間経過後のジメチルエーテル収率（A）」に対する「反応開始から130時間経過後のジメチルエーテル収率（B）」の減少割合 $[= (A - B) / A]$ である。

前記実施例1で製造した媒体油の代わりに、前記実施例2～7で製造した媒体油、又は前記比較例で使用した媒体油を用いたことを除いて、本合成例1に記載の前記手順を繰り返した。結果を表2に示す。更に、前記実施例3で製造した媒体油及びWitco 70については、「反応開始から30時間経過後のジメチルエーテル収率（A）」に対する「反応開始から300時間経過後のジメチルエーテル収率（C）」の減少割合 $[= (A - C) / A]$ を求めた。その結果を表3に示す。

表 2

	30時間後の CO転化率	30時間後の DME収率	30～130時間での DME収率低下率
実施例 1	5.5	2.1	1.5
実施例 2	5.5	2.2	1.4
実施例 3	5.6	2.2	1.7
実施例 4	4.7	1.8	3.5
実施例 5	4.7	1.8	4.2
実施例 6	4.7	1.8	8
実施例 7	4.5	1.7	9
Witco 70	4.7	1.8	2.8
Witco F.H.	4.4	1.7	3.3
Drakeol 10	4.4	1.7	1.7

表 3

	30～300時間での DME収率低下率
実施例 3	3.4
Witco 70	4.3

表 2 から明らかなように、反応開始から 30 時間経過後の実験結果によれば、一酸化炭素転化率においても、ジメチルエーテル収率においても、実施例 1～3 で製造した媒体油が特に優れていた。

また、表 2 において、反応開始から 30 時間経過後のジメチルエーテルの収率と、反応開始から 130 時間経過後のジメチルエーテル収率との間の低下率を見ると、比較用媒体油の結果では、いずれも低下率が著しく低く、劣っていたのに対して、実施例 1～7 で製造した媒体油では、低下率が低かった。中でも、実施例 1～3 で製造した媒体油が特に優れており（低下率＝1.4～1.7％）、次いで、実施例 4 又は 5 で製造した媒体油が優れていた（低下率＝3.5 及び 4.2）。

2%)。

これまで述べたように、実施例1～7で製造した媒体油における結果が示すように、本発明による媒体油を使用すると、反応開始後初期のジメチルエーテルの合成効率を向上させることができ、しかも、長期間にわたってジメチルエーテル合成効率を高い水準に維持することができる。

一方、比較例で使用した媒体油の結果から示唆されるように、本発明の要件を満たしていない媒体油を使用した場合には、比較的低い初期のジメチルエーテル合成効率と、ジメチルエーテル合成効率の著しい低下率のために、数百時間ごとに触媒スラリーを交換してジメチルエーテル合成効率の復帰を図ることが必要である。このことは、ジメチルエーテルの生産コストを大きく押し上げる原因となる。

実施例 8

フィッシャー・トロプシュ合成を用いて本発明による媒体油を調製した。すなわち、熔融鉄触媒を用いて、一酸化炭素及び水素（モル比＝約1：2）を約20気圧下にて約320℃にて反応によって液状炭化水素を合成し、続いて、水素化分解によって分枝化パラフィン炭化水素を得た。得られた媒体油の各化学的物性は、前記実施例1～7に記載の方法と同様の方法によって測定した。結果を表4に示す。

また、比較用媒体油としては、市販の油であるWitco 40（Witco社）を用いた。前記実施例1～7に記載の方法と同様の方法によって測定した各化学的物性の結果を表4に示す。なお、Witco 40におけるイオウ含有量は、1ppm以下であった。

表 4

	平均分子量 (g/mol)	%C _p (%)	粘度 (cP ; 260℃ において)	流動点 (℃)	50%留出点 (℃)
実施例 8	440	93	0.4	-10以下	420
Witco 40	240	64	0.5	-1	320

流動点の欄において「以下」は、以下であることのみを確認し、具体的数値が未測定であることを意味する。

次に、前記評価例に記載の方法と同様の方法で、ジメチルエーテルの合成と合成効率の評価を行った。結果を表5に示す。

表5

	30時間後の CO転化率	30時間後の DME収率	30～130時間での DME収率低下率
実施例8	38	15	9
Witco 40	49	19	15

表5から明らかなように、実施例8で得られたフィッシャー・トロプシュ合成油では、初期のジメチルエーテル収率は低いものの、ジメチルエーテル収率低下率が低いという優れた結果を与えた。Witco 40油では、初期のジメチルエーテル収率は高いものの、ジメチルエーテル収率低下率が大きく、触媒安定性において好ましくない結果を与えた。

合成例2：ジメチルエーテル／メタノールの合成と合成効率の評価

内容量が100mlである反応器を備えた実験装置に、前記実施例3で製造した媒体油24gを入れ、続いて、銅－亜鉛－アルミナ系のメタノール合成触媒（ $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ：31/16/53）2.4gと、シリカを主成分とするメタノール脱水シフト触媒（ $\text{CuO}/\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ）1.2gとを加え〔メタノール合成触媒とメタノール脱水シフト触媒の重量比（メタノール合成触媒：メタノール脱水触媒）＝2：1〕、スラリー状にした後に、反応器を密閉した。反応器内のスラリーを攪拌させながら、原料ガス〔一酸化炭素：水素ガス：二酸化炭素＝47.5：47.5：5（容量比）〕を340Nm³/分の流通量でスラリー中を流通させることにより、ジメチルエーテルとメタノールとの混合物の合成反応を実施した。このときの反応温度は260℃であり、反応圧力は5MPaであった。

なお、前記のジメチルエーテルとメタノールとの混合物の合成反応を実施する前に、触媒を適当な還元状態にするために、常圧下で H_2/N_2 の混合ガスを約2

0 0℃にて4時間流通することにより、予備還元操作を実施した。

前記のジメチルエーテルとメタノールとの混合物の合成反応において、反応器を通過したガス（生成ガス）の流量をガスメーターで測定すると共に、前記生成ガスの組成をクロマトグラフィーにより分析した。これらの結果から、前記合成例1と同様の方法により、一酸化炭素転化率（単位＝％）、及びジメチルエーテル収率（単位＝mol／g触媒・時間）を求めた。また、メタノール収率（単位＝mol／g触媒・時間）及びメチル収率（単位＝mol／g触媒・時間）を以下の算出式により求めた。

$$\text{メタノール収率} = W_{\text{MEOH}} / W_{\text{cat}}$$

式中、 W_{MEOH} は、1時間当たりのメタノールの収量を表わし、 W_{cat} は、触媒重量を表わす。

$$\text{メチル収率} = 2 \times Y_{\text{DME}} + Y_{\text{MEOH}}$$

式中、 Y_{DME} はジメチルエーテル収率を表わし、 Y_{MEOH} はメタノール収率を表わす。

前記の測定結果によれば、実施例3の媒体油を用いたジメチルエーテルとメタノールとの混合物の合成においては、収率の経時的な低下はほとんど認められず、実施例3の媒体油がジメチルエーテルとメタノールとの混合物の合成において優れた成績を収めることが判明した。

産業上の利用可能性

本発明による媒体油によれば、ジメチルエーテルなどの含酸素有機化合物の合成効率を向上させることができ、また、長期間にわたって高い合成効率を維持することができる。このことは、高い生産効率が要求されるジメチルエーテルなどの含酸素有機化合物の生産において著しく有利である。

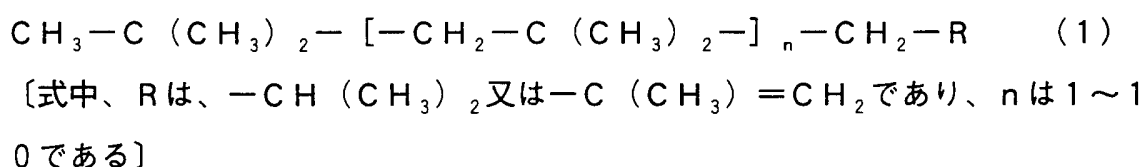
以上、本発明を特定の態様に沿って説明したが、当業者に自明の変形や改良は本発明の範囲に含まれる。

請 求 の 範 囲

1. 主成分が炭化水素であり、パラフィン炭素数が全炭素数の70%以上を占めることを特徴とする、スラリー床反応方式用媒体油。

2. 主成分がポリブテンであることを特徴とする、スラリー床反応方式用媒体油。

3. 主成分が、式(1)：



で表される炭化水素の混合物であることを特徴とする、スラリー床反応方式用媒体油。

4. 主成分が、フィッシャー・トロプシュ合成により得られる炭化水素、又はフィッシャー・トロプシュ合成により得られる炭化水素を更に水素化分解することにより得られる分枝鎖パラフィン系炭化水素であることを特徴とする、スラリー床反応方式用媒体油。

5. 媒体油の重量平均分子量が180～600である、請求項1～4のいずれか一項に記載の媒体油。

6. 媒体油の流動点が -10°C 以下である、請求項1～4のいずれか一項に記載の媒体油。

7. 前記スラリー床反応方式が、一酸化炭素と水素とを含む原料ガスから含酸素有機化合物を合成するスラリー床反応方式である、請求項1～4のいずれか一項に記載の媒体油。

8. 前記含酸素有機化合物が主にジメチルエーテルである、請求項7に記載の含酸素有機化合物合成用媒体油。

9. 媒体油の重量平均分子量が180～600であり、媒体油の流動点が -10°C 以下である、請求項1～4のいずれか一項に記載の媒体油。

10. 媒体油の重量平均分子量が180～600であり、前記スラリー床反応方式が、一酸化炭素と水素とを含む原料ガスから含酸素有機化合物を合成するスラリー床反応方式である、請求項1～4のいずれか一項に記載の媒体油。

11. 媒体油の流動点が -10°C 以下であり、前記スラリー床反応方式が、一酸化炭素と水素とを含む原料ガスから含酸素有機化合物を合成するスラリー床反応方式である、請求項1～4のいずれか一項に記載の媒体油。」

12. 媒体油の重量平均分子量が $180\sim 600$ であり、媒体油の流動点が -10°C 以下であり、前記スラリー床反応方式が、一酸化炭素と水素とを含む原料ガスから含酸素有機化合物を合成するスラリー床反応方式である、請求項1～4のいずれか一項に記載の媒体油。

13. (1) 請求項1～4のいずれか一項に記載の媒体油と、

(2) メタノール合成触媒と、

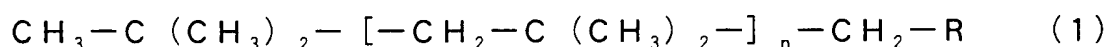
(3) メタノール脱水触媒及びシフト触媒、又はメタノール脱水・シフト触媒との混合物を含む触媒スラリー中に、一酸化炭素と水素とを含む原料ガスを流通させることを特徴とする、ジメチルエーテルの製造方法。

14. (1) 請求項1～4のいずれか一項に記載の媒体油と、

(2) メタノール合成触媒と、

(3) メタノール脱水触媒及びシフト触媒、又はメタノール脱水・シフト触媒との混合物を含む触媒スラリー中に、一酸化炭素と水素とを含む原料ガスを流通させることを特徴とする、ジメチルエーテルとメタノールとの混合物の製造方法。

15. (a) 主成分が炭化水素であり、パラフィン炭素数が全炭素数の 70% 以上を占める媒体油、(b) 主成分がポリブテンである媒体油、(c) 主成分が、式(1)：

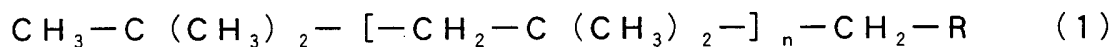


〔式中、Rは、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 又は $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ であり、nは $1\sim 10$ である〕

で表される炭化水素の混合物である媒体油、(d) 主成分が、フィッシャー・トロプシュ合成により得られる炭化水素である媒体油、及び(e) 主成分が、フィッシャー・トロプシュ合成により得られる炭化水素を更に水素化分解することにより得られる分枝鎖パラフィン系炭化水素である媒体油からなる群から選んだ少なくとも1種の媒体油を用いることを含む、スラリー床反応方法。

16. (a) 主成分が炭化水素であり、パラフィン炭素数が全炭素数の 70% 以

上を占める媒体油、(b) 主成分がポリブテンである媒体油、(c) 主成分が、式(1)：



〔式中、Rは、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 又は $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ であり、nは1～10である〕

で表される炭化水素の混合物である媒体油、(d) 主成分が、フィッシャー・トロプシュ合成により得られる炭化水素である媒体油、及び(e) 主成分が、フィッシャー・トロプシュ合成により得られる炭化水素を更に水素化分解することにより得られる分枝鎖パラフィン系炭化水素である媒体油からなる群から選んだ少なくとも1種の媒体油の、スラリー床反応方法における使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01171

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07C9/16, 43/04, 41/01, B01J23/80, 23/72

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)

Int.Cl.⁷ C07C9/16, 43/04, 41/01, B01J23/80, 23/72

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)

CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, 591538, A1 (FUJIMOTO, Kaoru, NKK CORPORATION), 13 April, 1994 (13.04.94), especially, page 5, line 54 to page 6, line 8	1, 5, 7, 8, 10, 13-16
A	& WO, 93/10069, A1 & US, 5389689, A & US, 5466720, A	2-4, 6, 9, 11, 12
X	JP, 10-273462, A (NKK Corporation), 13 October, 1998 (13.10.98), especially, pages 3 to 5, example (Family: none)	1, 5, 7, 8, 10, 13-16
A		2-4, 6, 9, 11, 12
X	JP, 9-286754, A (NKK Corporation), 04 November, 1997 (04.11.97), especially, page 3, Par. No. [0018]; pages 4 to 5, example	1, 5, 7, 8, 10, 13-16
A	& CN, 1169888, A	2-4, 6, 9, 11, 12
X	JP, 11-130714, A (NKK Corporation), 18 May, 1999 (18.05.99), especially, page 3, Par. No. [0017]; pages 4 to 5, example	1, 5, 7, 8, 10, 13-16
A	(Family: none)	2-4, 6, 9, 11, 12
A	US, 5218003, A (Air Products and Chemicals, Inc.), 08 June, 1993 (08.06.93)	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 12 May, 2000 (12.05.00)	Date of mailing of the international search report 23 May, 2000 (23.05.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ C07C9/16, 43/04, 41/01, B01J23/80, 23/72		
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 ⁷ C07C9/16, 43/04, 41/01, B01J23/80, 23/72		
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		
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)		
CAPLUS (STN)、CAOLD (STN)、REGISTRY (STN)		
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	EP, 591538, A1 (FUJIMOTO, Kaoru, NKK CORPORATION) 13. 4月. 1994 (13. 04. 94) 特に、第5頁第54行~第6頁第8行	1, 5, 7, 8, 10, 13-16
A	& WO, 93/10069, A1 & US, 5389689, A & US, 5466720, A	2-4, 6, 9, 11, 12
X	JP, 10-273462, A (日本鋼管株式会社) 13. 10月. 1998 (13. 10. 98)	1, 5, 7, 8, 10, 13-16
A	特に、第3~5頁実施例 (ファミリーなし)	2-4, 6, 9, 11, 12
☒ 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 の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	12. 05. 00	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 藤森 知郎  4H 9357 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01171

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& EP, 483609, A1 & JP, 4-264046, A & CA, 2053615, A1 & AU, 9186030, A & NZ, 240283, A	

C (続き) . 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	JP, 9-286754, A (日本鋼管株式会社) 4. 11月. 1997 (04. 11. 97)	1, 5, 7, 8, 10, 13-16
A	特に、第3頁第【0018】段落、第4～5頁実施例 & CN, 1169888, A	2-4, 6, 9, 11, 12
X	JP, 11-130714, A (日本鋼管株式会社) 18. 5月. 1999 (18. 05. 99)	1, 5, 7, 8, 10, 13-16
A	特に、第3頁第【0017】段落、第4～5頁実施例 (ファミリーなし)	2-4, 6, 9, 11, 12
A	US, 5218003, A (Air Products and Chemicals, Inc.) 8. 6月. 1993 (08. 06. 93) & EP, 483609, A1 & JP, 4-264046, A & CA, 2053615, A1 & AU, 9186030, A & NZ, 240283, A	1-16