

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5961694号
(P5961694)

(45) 発行日 平成28年8月2日(2016.8.2)

(24) 登録日 平成28年7月1日(2016.7.1)

(51) Int. Cl.		F I	
BO1J	37/02	(2006.01)	BO1J 37/02 101C
BO1J	23/89	(2006.01)	BO1J 23/89 Z
BO1J	37/08	(2006.01)	BO1J 37/08
BO1J	37/18	(2006.01)	BO1J 37/18
C10G	2/00	(2006.01)	C10G 2/00

請求項の数 14 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-531338 (P2014-531338)
(86) (22) 出願日	平成24年8月31日 (2012.8.31)
(65) 公表番号	特表2014-527908 (P2014-527908A)
(43) 公表日	平成26年10月23日 (2014.10.23)
(86) 国際出願番号	PCT/IB2012/054493
(87) 国際公開番号	W02013/041997
(87) 国際公開日	平成25年3月28日 (2013.3.28)
審査請求日	平成27年7月30日 (2015.7.30)
(31) 優先権主張番号	2011/06909
(32) 優先日	平成23年9月21日 (2011.9.21)
(33) 優先権主張国	南アフリカ (ZA)

(73) 特許権者	502001558 サソル テクノロジー (ピーティーワイ)) リミテッド 南アフリカ共和国、ヨハネスバーグ 21 96、ローズバンク、スターディー アベ ニュー 1
(74) 代理人	110001737 特許業務法人スズエ国際特許事務所
(72) 発明者	ヴァン・レンスバーグ、ヘンドリック イギリス国、ケーワイ15・5ディーデー ー、キューパー・ファイフ、メドウサイド ・ロード 23

審査官 安齋 美佐子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コバルト含有のフィッシャー・トロプシュ触媒を調製する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

コバルト含有の炭化水素合成触媒を調製する方法であって、該方法は、

- ・コバルト化合物を担持する触媒担体を含んでなる初期触媒前駆体を、前記コバルト化合物を分解するために、および/または前記コバルト化合物を酸素と反応させるために、非還元性条件の下で該触媒担体前駆体を熱処理することにより焼成し、それによって焼成された初期触媒前駆体を得ることと、

- ・前記焼成された初期触媒前駆体がコバルト化合物を担持するように、前記焼成された初期触媒前駆体の上および/または中にコバルト化合物を導入し、それによって後期触媒前駆体を得るようにすることと、

- ・最初に前記後期触媒前駆体を、前記担持されたコバルトの酸化またはコバルト化合物の分解を生じる酸化条件下での熱処理に曝すことなく、直ちに還元条件に曝して前記後期触媒前駆体を活性化させ、それによってコバルト含有の炭化水素合成触媒を得ることを含んでなる方法。

【請求項2】

請求項1に記載の方法であって、前記触媒担体の上および/または中に前記コバルト化合物を導入することによって前記初期触媒前駆体を調製することを含む方法。

【請求項3】

請求項1または2に記載の方法であって、前記初期触媒前駆体の焼成が、95 を越えるが400 以下である温度の酸化条件下で行われる方法。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の方法であって、前記焼成された初期触媒前駆体の上および/または中に導入されるコバルト化合物が、前記初期触媒前駆体のコバルト化合物と同じである方法。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の方法であって、前記コバルト化合物が $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ である方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の方法であって、前記焼成された初期触媒前駆体の上および/または中へのコバルト化合物の導入がスラリー相含浸による方法。

10

【請求項 7】

請求項 6 に記載の方法であって、前記スラリー相含浸が、 $85\text{ kPa}(\text{a})$ より低い大気圧未満の圧力、および 25°C を越えるが 95°C を越えない温度で行われる方法。

【請求項 8】

請求項 6 または 7 に記載の方法であって、前記スラリー相含浸に続いて、 25°C を越える乾燥温度および $85\text{ kPa}(\text{a})$ より低い大気圧未満の圧力で、前記焼成され且つ含浸された初期触媒前駆体の部分的乾燥が行われる方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の方法であって、前記後期触媒前駆体を還元条件に曝すことには、前記後期触媒前駆体を還元性ガスに接触させ、それによって前記後期触媒前駆体を活性化させることが含まれる方法。

20

【請求項 10】

請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の方法であって、前記焼成された初期触媒前駆体の上および/または中への前記コバルト化合物の導入が、前記コバルト化合物、該コバルト化合物のための液体キャリア、および前記焼成された初期触媒前駆体の混合物を形成することを含んでなる含浸と、その結果として得られた焼成および含浸された初期触媒前駆体を 25°C 超の温度で乾燥させて後期触媒前駆体を得ることによるものである方法。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の方法であって、前記後期触媒前駆体を還元条件に曝すことが、前記後期触媒前駆体を還元性ガスに接触させ、それによって前記後期触媒前駆体を活性化させることを含んでおり、前記後期触媒前駆体は、前記還元性ガスとの接触が開始されるときに概ね前記乾燥温度にある方法。

30

【請求項 12】

請求項 9 または 11 に記載の方法であって、前記還元性ガスが水素、または水素含有ガスである方法。

【請求項 13】

請求項 9、11 または 12 に記載の方法であって、前記後期触媒前駆体を前記還元性ガスに接触させることが、前記還元性ガスを前記後期触媒前駆体の粒子床を通して流すことにより行われる方法。

40

【請求項 14】

炭化水素を製造する方法であって：請求項 1 ~ 13 の何れか 1 項の方法に従ってコバルト含有の炭化水素合成触媒を調製することと；水素を 100°C を越える温度および少なくとも 10 バールの圧力でコバルト含有の炭化水素合成触媒の存在下に一酸化炭素と接触させ、それにより、フィッシャー・トロプシュ合成プロセスにおいて炭化水素を製造することを含んでなる方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は触媒に関する。特に、コバルト含有の炭化水素合成触媒を調製するための方法、および該炭化水素合成触媒を使用することを含む炭化水素を製造する方法に関する。本

50

発明はまた、上記方法により製造された触媒および製品に関する。

【背景技術】

【0002】

担持されたコバルトを含有するフィッシャー・トロプシュ合成(FTS)触媒は、コバルト塩を触媒担体に含浸させると共に、該含浸された担体を乾燥した後、この得られた含浸乾燥担体を焼成してFTS触媒前駆体を得ることにより調製できることが知られている。次いで、該触媒前駆体を還元して、前記担体上に分散されたコバルト結晶を含有するFTS触媒を得る。

【0003】

触媒担体を含浸させるために、硝酸コバルトのようなコバルト化合物が使用される場合には、一回の含浸工程を使用したのでは比較的低いコバルト負荷率しか得られない。従って、担体上のコバルト負荷を増大させるために、複数回のコバルト化合物含浸工程を使用することが知られている。米国特許第6,455,462号、米国特許第5,733,839号および国際公開公報WO2010/075516は、FTS触媒を調製するための複数回含浸法を記載している。この方法は、コバルト塩が含浸により触媒担体上に導入され、続いて含浸された担体を焼成する第一の段階を含んでいる。第二の段階では、第一の段階で含浸および焼成された担体が第二のコバルト塩含浸を受け、続いて焼成を受ける。第三の段階では、第二の段階の焼成された担体を還元ガスに曝すことによって活性化させ、FTS触媒を得る。

【0004】

また、FTS触媒を調製する際に焼成工程を省略できること、即ち、触媒担体がコバルト塩で含浸された後に、FTS触媒を得るために前記含浸された担体を直接還元(まず焼成することなく)できることも知られている。溶融硝酸コバルトを単回含浸された触媒担体を還元するためのこのような直接還元法は、国際公開公報WO2008/090150およびジャーナル・オブ・キャタリシス(Journal of Catalysis 153 (1995) 108-122)に記載されている。

【0005】

驚くべきことに、今回、本発明の方法に従ってFTS触媒を調製するとき、このような触媒は、上記で述べた二重含浸法(即ち、各含浸工程の後に焼成工程を行い、その後に焼成された生成物を還元する)に従って調製された触媒に対して、改善された活性および/または低いメタン選択性を示すことが見出された。また驚くべきことに、本発明による方法は、各含浸工程の後に該含浸された触媒担体の直接還元を行う二重含浸法で調製された触媒に比較しても、同様のFTS活性および低いメタン選択性を備えたFTS触媒を提供することも見いだされた。最後に述べた方法はまた、第一の含浸および還元サイクルの後に形成された生成物が、自然発火性であるという欠点を有している。この欠点は本発明によって回避される。

【発明の開示】

【0006】

本発明の第一の側面に従えば、コバルト含有の炭化水素合成触媒を調製する方法であって：

コバルト化合物を担持する初期触媒前駆体を、前記コバルト化合物を分解し、および/または前記コバルト化合物を酸素と反応させるために、非還元性条件下で熱処理することにより前記初期前駆体を焼成し、それによって焼成された初期触媒前駆体を得ることと；

該焼成された初期触媒前駆体にコバルト化合物を担持させるように、この焼成された初期触媒前駆体の上および/または中にコバルト化合物を導入し、それによって後期触媒前駆体を得ることと；

この後期触媒前駆体を直接還元条件に曝して該後期触媒前駆体を活性化させ、それによってコバルト含有の炭化水素合成触媒を得ることを含む方法が提供される。

【 0 0 0 7 】

「非還元性条件」とは、前記コバルト化合物が還元されない条件を意味する。

【 0 0 0 8 】

「後期触媒前駆体を還元条件に曝す」とは、最初に該後期触媒前駆体を、担持されたコバルトの酸化またはコバルト化合物の分解を生じるような前記コバルト化合物の酸化条件下での熱処理に曝すことなく、即ち、先行する焼成工程を伴わずに、前記後期触媒前駆体が還元条件に曝されることを意味する。好ましくは、前記後期触媒前駆体は最初に非還元条件下での熱処理を受けず、この条件には、前記担持されたコバルトの酸化または前記コバルト化合物の分解を生じる酸化条件が含まれる。

【 0 0 0 9 】

<初期触媒前駆体>

この方法は、前記コバルト化合物を前記触媒担体の上および/または中に導入することにより、前記初期触媒前駆体を調製することを含んでよい。

【 0 0 1 0 】

前記触媒担体の上および/または中に導入されるコバルト化合物、または前記触媒担体に担持されたコバルト化合物は、コバルトの何れか適切な有機化合物もしくは無機化合物、好ましくはコバルト塩であってよい。それは好ましくは無機化合物、より好ましくはコバルトの無機塩である。該コバルト化合物は硝酸コバルトであってよく、特に、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ であってよい。

【 0 0 1 1 】

該コバルト化合物は、何れか適切な方法により前記触媒担体の上および/または中に導入されてよいが、好ましくは含浸の手段による。好ましくは、前記触媒担体は、コバルト化合物、該コバルト化合物のための液体キャリア、および触媒担体の混合物を形成することによって、コバルト化合物で含浸される。

【 0 0 1 2 】

前記液体キャリアは、前記コバルト化合物のための溶媒を含んでなるものであってよく、好ましくは、前記コバルト化合物は液体キャリアの中に溶解される。

【 0 0 1 3 】

前記液体キャリアは水であってよい。

【 0 0 1 4 】

前記液体キャリアは酸性液体キャリアであってよく、好ましくは、酸性水組成物である。該酸性液体キャリアは5未満、好ましくは3未満、より好ましくは3未満のpHを有する。好ましくは、該pHは1を超え、より好ましくは1.8を超えるものである。

【 0 0 1 5 】

前記含浸は、初期湿潤含浸 (incipient wetness impregnation) またはスラリー相含浸を含む、何れか適切な含浸方法によって行われてよい。スラリー相含浸が好ましい。好ましくは、前記コバルト化合物は、溶液の容積がx y リットルよりも大きくなるように液体キャリアの中に溶解され、次いで、該溶液は触媒担体と混合され、ここでのxは、ml/gで表した触媒担体のBET孔容積であり、またyは、kgで表した含浸すべき触媒担体の質量である。好ましくは、当該溶液の容積は1.5 x y リットルよりも大きく、好ましくは約2 x y リットルである。

【 0 0 1 6 】

この含浸は大気圧未満、好ましくは85 kPa (a)、より好ましくは30 kPa (a) において行われる。

【 0 0 1 7 】

好ましくは、この含浸は25 を超える温度で行われる。好ましくは、該温度は40 を超え、より好ましくは少なくとも60 であるが、好ましくは95 を超えない。従って、この含浸温度は T_i として明示することができ、この場合、 $T_i > 25$ 、好ましくは > 40 、より好ましくは60 であるが、好ましくは $T_i > 95$ である。

【 0 0 1 8 】

10

20

30

40

50

この含浸に続いて、含浸された支持体の部分的な乾燥を行ってよく、或いは、含浸および乾燥を同時に行ってもよい。好ましくは、乾燥は25 を超える乾燥温度で行われる。好ましくは、乾燥温度は45 を超え、より好ましくは少なくとも60 であるが、好ましくは95 を超えない。こうして、この乾燥温度は T_{d1} として明示することができ、この場合、 $T_{d1} > 25$ 、好ましくは > 40 、より好ましくは60 である；しかし、好ましくは、 $T_{d1} > 95$ である。好ましくは、この部分的乾燥は大気圧未満、より好ましくは、85 kPa (a)、より好ましくは30 kPa (a) 以下で行われてよい。

【0019】

本発明の一実施形態において、前記含浸および部分的乾燥は、25 を超える温度および大気圧未満の圧力で前記触媒担体にコバルト化合物を含浸させ（好ましくはスラリー含浸）、得られた生成物を乾燥させる最初の工程と；この最初の工程の結果物である部分的に乾燥された生成物を、25 を超える温度および大気圧未満の圧力に曝す少なくとも一つの後続工程とを含む方法を使用して行われてよく、ここでの後続工程の温度は前記最初の工程の温度を超え、および/または後続工程における大気圧未満の圧力が前記最初の工程における圧力よりも低くなるようにされる。この二段階含浸は、本明細書の一部として援用する国際公開公報W000/20116に開示されたプロセスであってよい。

10

【0020】

<初期触媒前駆体を焼成する>

上記で述べたように、焼成はコバルト化合物を分解させるために、および/またはコバルト化合物を酸素と反応させるために行われる。例えば、（硝酸コバルトのような）コバルト化合物は、 CoO 、 $CoO(OH)$ 、 Co_3O_4 、 Co_2O_3 またはこれらの1以上の混合物から選択される化合物に変換されてよい。

20

【0021】

この焼成は、何れか適切な方法で、例えばロータリーキルン、縦型炉、または流動床リアクタの中で行われてよい。

【0022】

該焼成は、不活性雰囲気中で行われてよいが、好ましくは酸化性条件の下で行われる。好ましくは、酸化は酸素の存在下で、より好ましくは空気中において行われる。

【0023】

好ましくは、焼成は95 を超える温度、より好ましくは120 を超える温度、更に好ましくは130 を超える温度、最も好ましくは200 を超える温度で、且つ好ましくは400 以下、より好ましくは300 以下の温度で行われる。従って、焼成温度は T_c と表すことができ、この場合、 $T_c > 95^\circ C$ 、より好ましくは $> 120^\circ C$ 、更に好ましくは $> 130^\circ C$ 、最も好ましくは $> 200^\circ C$ である；しかし、好ましくは $T_c > 00^\circ C$ 、より好ましくは $> 300^\circ C$ である。

30

【0024】

該焼成は、以下の基準に従う加熱速度および気流空間速度を使用することにより行われてよい：

(i) 加熱速度が 1 /分であるとき、気流空間速度は少なくとも $0.76 \text{ m}^3 / (\text{kg } Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O) / \text{時}$ である；および

40

(ii) 加熱速度が 1 /分よりも高いときには、気流空間速度は次の関係を満たす：

$$\log(\text{空間速度}) = \log 0.76 + (\log 20 - \log 0.76) \times \log(\text{加熱速度}) / 2$$

触媒担体上でのコバルト化合物のより高い負荷を達成するために、含浸、部分乾燥および焼成を繰り返してよい。

【0025】

<触媒担体>

触媒担体は、その上にコバルトまたはコバルト化合物を担持するのに適した如何なる触

50

媒担体であってもよい。

【0026】

該触媒担体は通常は多孔質担体であり、好ましくは予め成形される。該担体は、好ましくは8～50ナノメータ、より好ましくは10～15ナノメータの平均孔径を有している。該担体の孔容積は、0.1～1mL/g触媒担体であり、より好ましくは0.3～0.9mL/g触媒担体である。予め成形された担体は、好ましくは1～500マイクロメータ、より好ましくは10～250マイクロメータ、更に好ましくは45～200マイクロメータの平均粒子サイズを持った粒状担体であってよい。

【0027】

該触媒担体は、触媒担体ベースおよび任意に1以上の修飾成分を含んでなるものであつてよい。該触媒担体ベースは、1以上のアルミニウム酸化物の形態のアルミナ、シリカ(SiO₂)、チタニア(TiO₂)、マグネシア(MgO)および酸化亜鉛(ZnO)、並びにこれらの混合物からなる群から選択されてよい。好ましくは、該担体ベースは1以上のアルミニウム酸化物の形態のアルミナ、チタニア(TiO₂)およびシリカ(SiO₂)からなる群から選択されてよい。より好ましくは、該担体ベースは1以上のアルミニウム酸化物の形態のアルミナである。該担体ベースは商業的に入手可能な製品、例えばプラロックス(Puralox)(商標;サソール(Sasol)ドイツGmbHから入手可能)であつてよい。

10

【0028】

好ましくは、該触媒担体は1以上の修飾成分を含んでいる。これは特に、該担体ベースが中性および/または酸性の水溶液中に可溶性である場合か、または該担体ベースが以下で説明するように水熱攻撃に対して敏感な場合である。

20

【0029】

前記修飾成分は、下記の1以上を生じる成分を含んでなるものであつてよい:

- (i) 水性環境において前記触媒担体の可溶性を減少させる;
- (ii) 前記触媒担体の水熱攻撃に対する感受性を抑制する(特にフィッシャー・トロプシュ合成の際):
- (iii) 前記触媒担体の孔容積を増大させる;
- (iv) 前記触媒担体の強度および/または摩損および/または摩耗抵抗性を増大させる。

30

【0030】

本発明の好ましい実施形態において、前記修飾成分は水性環境における前記触媒担体の溶解を減少させ、および/または前記触媒担体の水熱攻撃に対する感受性を抑制する(特にフィッシャー・トロプシュ合成の際)。このような水性環境には、酸水溶液および/または中性水溶液、特に水相含浸触媒調製工程の際に遭遇する環境が含まれる。水熱攻撃は、炭化水素合成、特にフィッシャー・トロプシュ合成の際の、高温および水への露出による触媒担体(例えば酸化アルミニウム)の焼結であるとみなされる。

【0031】

前記修飾成分は、Si、Zr、Co、Ti、Cu、Zn、Mn、Ba、Ni、Na、K、Ca、Sn、Cr、Fe、Li、Ti、Sr、Ga、Sb、V、Hf、Th、Ce、Ge、U、Nb、Ta、W、La、またはこれらの2以上の混合物を含んでよく、或いはこれら列記したものからなつてよい。

40

【0032】

前記修飾成分は、Si、Zr、Cu、Zn、Mn、Ba、La、W、Niおよびこれらの1以上の混合物からなる群から選択されてよい。

【0033】

好ましくは、前記修飾成分はSiおよびZrからなる群から選択される。本発明の好ましい実施形態において、前記修飾成分はSiである。

【0034】

前記修飾成分がSiであるとき、得られた触媒担体におけるシリコンレベルは、1平方

50

ナノメータの触媒担体当たり少なくとも0.06 Si原子、好ましくは1平方ナノメータの触媒担体当たり少なくとも0.13 Si原子、より好ましくは1平方ナノメータの触媒担体当たり少なくとも0.26 Si原子であってよい。

【0035】

好ましくは、上限レベルは、2.8 Si原子/触媒担体1 nm²である。

【0036】

本発明の一つの好ましい実施形態において、前記触媒担体は、Si、ZrおよびWから選択される修飾成分を任意に含有する触媒担体ベースを含んでなり、該触媒担体ベースは1以上のアルミニウム酸化物の形態のアルミナ、シリカ(SiO₂)およびチタニア(TiO₂)からなる群から選択される。好ましくは、該触媒担体は1以上のアルミニウム酸化物の形態のアルミナであり、好ましくは修飾成分を含んでおり、該修飾成分は好ましくはSi、ZrおよびWから選択され、より好ましくはSiである。本発明の一つの好ましい実施形態において、触媒担体は1以上のアルミニウム酸化物の形態のアルミナ、シリカ(SiO₂)、チタニア(TiO₂)、マグネシア(MgO)、シリカ修飾された酸化アルミニウム、およびこれらの混合物から選択されてよい。好ましくは、該担体はシリカ修飾された酸化アルミニウム、例えば、サゾール(Sasol)ドイツGmbHからシラロックス(Siralox)の商標名で入手可能な製品である。シラロックスは、酸化アルミニウム担体を含むスプレー乾燥されたシリカである。該シリカ修飾された酸化アルミニウム担体は、本明細書の一部として本願に援用する米国特許第5,045,519号に記載された製品であってよい。

【0037】

1以上のアルミニウム酸化物は、ガンマアルミナ、デルタアルミナ、シータアルミナおよびこれらの二以上の混合物を「含む」(好ましくは「からなる」)群から選択されてよい。好ましくは、この群はガンマアルミナ、デルタアルミナ、並びにガンマアルミナおよびデルタアルミナの混合物を含むか、或いは、好ましくはこれら構成員からなるものである。該酸化アルミニウム触媒担体は、サゾール(Sasol)ドイツGmbHからプラロックス(Puralox)、好ましくはプラロックスSCCa2/150の商標で入手できるものであってよい。プラロックスSCCa2/150(商標)は、ガンマおよびデルタ酸化アルミニウムの混合物からなるスプレー乾燥された酸化アルミニウム担体である。

【0038】

この酸化アルミニウムは、好ましくは結晶性化合物であり、Al₂O₃・xH₂O(ここで0<x<1)の式で記述することができる。従って、「酸化アルミニウム」の用語はAl(OH)₃およびAlO(OH)を排除するものであるが、ガンマ、デルタおよびシータアルミナのような化合物を含むものである。

【0039】

本発明の好ましい実施形態において、前記触媒担体または触媒担体ベースはゼオライトではない。

【0040】

<後期触媒前駆体>

上記で述べたように、後期触媒前駆体は、前記焼成された初期触媒前駆体の上および/または中にコバルト化合物を導入することにより調製される。

【0041】

該コバルト化合物は、コバルトの何れか適切な有機もしくは無機の化合物、好ましくはコバルト塩であってよい。好ましくは、それは無機化合物、より好ましくはコバルトの無機塩である。前記コバルト化合物は硝酸コバルトであってよく、特に、Co(NO₃)₂・6H₂Oであってよい。

【0042】

好ましくは、該コバルト化合物は、初期触媒前駆体を形成するために前記触媒担体の上および/または中に導入されたコバルト化合物と同じものである。

【0043】

10

20

30

40

50

該コバルト化合物は、何れか適切な方法でよいが好ましくは含浸によって、前記焼成された初期触媒前駆体の上および/または中に導入されてよい。好ましくは、前記焼成された初期触媒前駆体は、コバルト化合物、該コバルト化合物のための液体キャリア、および焼成された初期触媒前駆体の混合物を形成することにより、コバルト化合物での含浸処理を受ける。

【0044】

該液体キャリアは、前記コバルト化合物のための溶媒を含んでよく、好ましくは、該コバルト化合物は液体キャリアの中に溶解される。

【0045】

前記液体キャリアは水であってよい。

10

【0046】

前記液体キャリアは酸性液体キャリアであってよく、好ましくは、それは酸性水性組成物である。該酸性液体キャリアは、5未満、好ましくは3未満、より好ましくは3未満のpHを有してよい。好ましくは、該pHは1を超え、より好ましくは1.8を超える。

【0047】

この含浸は、初期湿潤含浸 (incipient wetness impregnation) またはスラリー相含浸を含む、何れか適切な含浸方法によって行われてよい。スラリー相含浸が好ましい。好ましくは、前記コバルト化合物は、溶液の容積がx y リットルよりも大きくなるように液体キャリアの中に溶解され、次いで、該溶液は焼成された初期触媒前駆体と混合されるが、ここでのxは、焼成された初期触媒前駆体のBET孔容積 (mL/gで表したもの) であり、またyは、含浸処理されるべき焼成された初期触媒前駆体の質量 (kgで表したもの) である。好ましくは、前記溶液の容積は1.5 x y リットルよりも大きく、好ましくは約2 x y リットルである。

20

【0048】

この含浸は、大気圧未満の圧力、好ましくは85 kPa (a)、より好ましくは20 kPa (a) 以下で行われてよい。

【0049】

好ましくは、この含浸は25 を超える温度で行われる。好ましくは、該温度は40 を超え、より好ましくは少なくとも60 であるが、好ましくは95 を超えない。

【0050】

この含浸に続いて、含浸された担体の部分的な乾燥を行ってよく、或いは、この含浸および乾燥を同時に行ってよい。好ましくは、乾燥は25 を超える乾燥温度で行われる。好ましくは、該乾燥温度は40 を超え、より好ましくは、それは少なくとも60 であるが、好ましくは95 を超えない。従って、乾燥温度は T_{d2} と表すことができ、この場合、 $T_{d2} > 25$ 、好ましくは > 40 、より好ましくは60 であるが、好ましくは $T_{d2} > 95$ である。好ましくは、この部分的な乾燥は大気圧未満の条件、より好ましくは85 kPa (a) 未満、最も好ましくは30 kPa (a) 以下で行われてよい。

30

【0051】

本発明の一つの実施形態において、この含浸および部分的乾燥は、焼成された初期触媒前駆体を、25 を超える温度および大気圧未満の圧力においてコバルト化合物で含浸処理 (好ましくはスラリー含浸) し、得られた生成物を乾燥する最初の工程と; その結果として得られた部分的に乾燥された最初の工程の生成物を、25 を超える温度および大気圧未満の圧力で処理する少なくとも一つの後続工程であって、該後続工程の温度が前記最初の工程における温度を超え、および/または前記後続工程における大気圧未満の圧力が前記最初の工程における圧力よりも低いようにする後続工程を含む方法を使用して実施されてよい。この二段階含浸は、本明細書の一部として本願に援用するWO 00 / 20116 に記載された方法であってよい。

40

【0052】

本発明のもう一つの実施形態において、前記焼成された初期触媒前駆体の上および/ま

50

たは中への前記コバルト化合物の導入は、前記コバルト化合物、該コバルト化合物のための液体キャリア、および前記焼成された初期触媒前駆体の混合物を形成することを含んでなる含浸処理を、その結果として得られた焼成され且つ含浸された初期触媒前駆体を25超の温度で乾燥することと組み合わせて、前記後期触媒前駆体を得ることによるものであってよい。その結果として得られた焼成され且つ含浸された初期触媒前駆体の乾燥または部分的乾燥は、前記焼成された初期触媒前駆体の含浸と同時に、または該含浸の後に行われてよい。

【0053】

<ドーパント>

前記活性触媒成分の還元性を増強できるドーパントもまた、前記触媒担体および/または前記焼成された初期触媒前駆体の上および/または中に導入されてよい。該ドーパントは、パラジウム(Pd)、プラチナ(Pt)、ルテニウム(Ru)、レニウム(Re)、およびそれらの1以上の混合物を含む群から選択されてよい。前記コバルト金属に対する該ドーパントの金属の質量比は1:300~1:3000であってよい。

10

【0054】

このドーパントは、前記初期触媒前駆体を調製するときに、前記触媒担体の上および/または中への前記コバルト化合物の導入の最中、または該導入の後に導入されてよい。その代わりに、またはそれに加えて、前記ドーパントは、前記後期触媒前駆体を調製するときに、前記焼成された初期触媒前駆体の上および/または中への前記コバルトの導入の最中または該導入の後に導入されてよい。該ドーパントは、パラジウム(Pd)、プラチナ(Pt)、ルテニウム(Ru)、レニウム(Re)、およびその1以上の混合物を含む群から選択される金属の化合物であるドーパント化合物として導入されてよい。好ましくは、該ドーパント化合物は無機塩であり、好ましくは水に可溶性である。

20

【0055】

<還元>

前記後期触媒前駆体を還元条件に曝すことは、前記後期触媒前駆体を還元性ガスに接触させ、それによって前記後期触媒前駆体を活性化させることを含んでよい。

【0056】

前記後期触媒前駆体を還元条件に曝すことは、前記後期触媒前駆体を還元性ガスに接触させ、それによって前記後期触媒前駆体を活性化させることを含んでよく、前記後期触媒前駆体は、その前記還元性ガスとの接触が開始されるときにはほぼ前記乾燥温度にある。

30

【0057】

前記還元性ガスはCOであってよく、またはCOを含んでよい。該還元性ガスは、COおよびH₂の組み合わせを含んでなるものであってよく、または該組み合わせを含有していてもよい。しかしながら、好ましくは、該還元性ガスは水素または水素含有ガスである。この水素含有ガスは、水素と、活性触媒に関して不活性な1以上の不活性ガスからなっていてよい。この水素含有ガスは、好ましくは、少なくとも8容量%の水素、好ましくは少なくとも90容量%の水素を含んでいる。

【0058】

還元性ガスと前記後期触媒前駆体との接触は、何れか適切な方法で行われてよい。好ましくは、前記後期触媒前駆体はその粒子床の形態で与えられ、前記還元性ガスは該粒子床を通して流される。この粒子床は固定床であってよいが、好ましくは流動床であり、また好ましくは、前記還元性ガスは前記触媒前駆体粒子床のための流動化媒質として作用する。

40

【0059】

還元は、0.6~1.5パール(a)、好ましくは0.8~1.3パール(a)の圧力で実施されてよい。或いは、この圧力は1.5~20パール(a)であってよい。しかしながら、より好ましくは、該圧力は略大気圧である。

【0060】

この還元は、好ましくは、前記コバルト化合物および焼成されたコバルト化合物が活性

50

型に還元される温度を250を超える温度で行われる。好ましくは、この還元は1500を超え且つ好ましくは600未満の温度で行われる。より好ましくは、この還元は500未満、最も好ましくは450未満で行われる。

【0061】

活性化の最中に、この温度は変化してよく、好ましくは上記で述べた最大温度にまで増大される。

【0062】

前記触媒床を通る還元性ガスの流れは、好ましくは、還元の間発生した汚染物が十分な低レベルに維持されることが保障されるように制御される。この還元性ガスはリサイクルされてよく、好ましくは、該リサイクルされた還元性ガスは還元の際に生じた1以上の汚染物を除去するように処理される。これらの汚染物は1以上の水およびアンモニアを含む可能性がある。

10

【0063】

この活性化は、当該工程の間加熱速度および空間速度の一方または両方が変化される2以上の工程で行われてよい。

【0064】

該還元の際の前記還元性ガスのGHSVは、好ましくは $1 \text{ m}_n^3 / (\text{kg} \cdot \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{時}$ を超え、より好ましくは $4 \text{ m}_n^3 / (\text{kg} \cdot \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{時}$ を超えるものである。好ましくは、前記還元性ガスのGHSVは、 $20 \text{ m}_n^3 / (\text{kg} \cdot \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{時}$ 未満であり、より好ましくは $15 \text{ m}_n^3 / (\text{kg} \cdot \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{時}$ 未満である。

20

【0065】

還元の際、後期触媒前駆体の加熱速度は、好ましくは0.1/分を超える。好ましくは、後期触媒前駆体の加熱速度は1/分を超えない。

【0066】

< 活性コバルト含有の炭化水素合成触媒 >

前記活性コバルト含有の炭化水素合成触媒は、フィッシャー・トロプシュ(FT)合成触媒であってよい。このFT合成触媒は、固定床リアクタ中、スラリー床リアクタ中、更には固定流動床リアクタ中で行われるべき方法に適する可能性がある。好ましくは、該プロセスは三相スラリー床FT合成リアクタ中で行われるべきである。

30

【0067】

前記活性コバルト含有の炭化水素合成触媒は、5~70gのCo/100g触媒担体、好ましくは20~40gのCo/100g触媒担体、より好ましくは25~35gのCo/100g触媒担体の負荷量でコバルトを含有してよい。

【0068】

本発明の一つの好ましい実施形態において、前記活性コバルト含有の炭化水素合成触媒は、炭化水素合成において前記触媒を用いる前に1000を超える温度での酸化条件には曝されず、好ましくは500を超える温度での酸化条件には曝されない。

【0069】

本発明の一実施形態では、前記活性コバルト含有の炭化水素合成触媒を、1000を超えない温度、好ましくは500を超えない温度での酸化条件に曝し、それによって炭化水素合成に使用される前に該触媒を鎮静化(passify)させてもよい。

40

【0070】

本発明の最も好ましい実施形態において、前記活性コバルト含有炭化水素合成触媒は、炭化水素合成において該触媒を使用する前には酸化を受けない。

【0071】

本発明の第二の側面に従えば、本発明の第一の側面の方法に従って調製された、コバルト含有の炭化水素合成触媒が提供される。

【0072】

< 炭化水素合成 >

50

本発明の第三の側面に従えば、炭化水素を製造する方法であって、本発明の第一の側面の方法に従ってコバルト含有の炭化水素合成触媒を調製することと；該コバルト含有の炭化水素合成触媒の存在下において、100 を超える温度および少なくとも10バールの圧力で水素を一酸化炭素に接触させ、それによって炭化水素と、任意にフィッシャー・トロプシュ合成プロセスにおける炭化水素の酸素化物を製造することとを含んでなる方法が提供される。

【0073】

本発明の一つの好ましい実施形態において、前記コバルト含有の炭化水素合成触媒は、該触媒を炭化水素合成に使用する前に、100 を超える、好ましくは50 を超える酸化条件には曝されない。

10

【0074】

本発明の最も好ましい実施形態では、前記コバルト含有の炭化水素合成触媒は、該触媒を炭化水素合成に使用する前には酸化を受けない。

【0075】

この炭化水素製造プロセスはまた、炭化水素および任意にその酸素添加物を液体の燃料および/または化学薬品に変換するための水素化処理(hydroprocessing)工程を含んでもよい。

【0076】

本発明の第四の側面に従えば、本発明の第三の側面に従う炭化水素製造法により製造された製品が提供される。

20

【0077】

次に、以下の非限定的実施例を参照して、本発明を更に詳細に説明する。

【実施例】

【0078】

例1(比較例)：

HC1825(30gCo/0.075gPt/100gAl₂O₃)

該触媒は2回のスラリー含浸を介して調製される。この各含浸工程の後に、乾燥させた中間体を空气中で熱処理/焼成する。

【0079】

最初の含浸：

30

HC1825/1(16gのCo/0.025gのPt/100gのAl₂O₃)

Co(NO₃)₂・6H₂O : 23.7g

(NH₃)₄Pt(NO₃)₂ : 14.9mg

Si修飾されたプラロックス(Puralox) : 30g

Co(NO₃)₂・6H₂Oを30mLの蒸留水に溶解させ、また(NH₃)₄Pt(NO₃)₂を5mLの蒸留水に溶解させる。その後、これら二つの溶液を一緒に混合する。希釈したHNO₃を用いてpHを2.0~2.3に調節する。この溶液を60において5~10分間攪拌し、次いで、Si修飾されたプラロックス担体を加えてスラリー懸濁液を形成する。次いで、下記の乾燥手順を行って初期触媒前駆体を形成する。

【0080】

40

<乾燥手順>

【表 1】

温度 (°C)	蒸発圧力 (kPa(a))	時間 (min)
60	真空引きなし	10
60	28	30
75	28	90
85	28	60
85	5	180

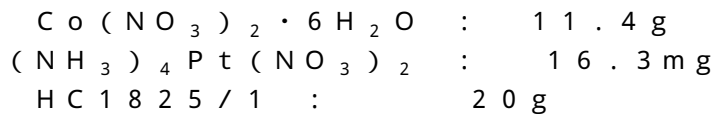
10

【0081】

真空乾燥の後、前駆体(30g)を、縦型炉内で1 /分の温度上昇速度を用いることにより、室温(約25)から250 まで空気中で焼成し(0.06 m_n³ /時; 空気 GHSV = 4.5 m_n³ / (kg・Co(NO₃)₂・6H₂O) /時)、続いて250 で6時間保持し、その後に室温まで冷却して、焼成された初期触媒前駆体であるHC1825 / 1 (16gのCo / 0.025gのPt / 100gのAl₂O₃)を製造する。

【0082】

次いで、この材料を第二の含浸のために使用する：



20

Co(NO₃)₂・6H₂Oを20mLの蒸留水に溶解し、また(NH₃)₄Pt(NO₃)₂を4mLの蒸留水に溶解させる。その後、これら二つの溶液を一緒に混合する。希釈したHNO₃を用いてpHを2.0~2.3に調節する。この溶液を60 で5~10分攪拌し、次いで焼成された中間体HC1825 / 1を加え、上記で述べた乾燥手順に従って、後期触媒前駆体を形成する。

【0083】

真空乾燥の後、前駆体(20g)を、縦型炉内で1 /分の温度上昇速度を用いることにより、室温(約25)から250 まで空気中で焼成し(0.04 m_n³ /時; 空気 GHSV = 5.5 m_n³ / (kg・Co(NO₃)₂・6H₂O) /時)、続いて250 で6時間保持し、その後に室温まで冷却して、所望の触媒例1 (HC1825 ; 30gのCo / 0.075gのPt / 100gのAl₂O₃)を製造する。

30

【0084】

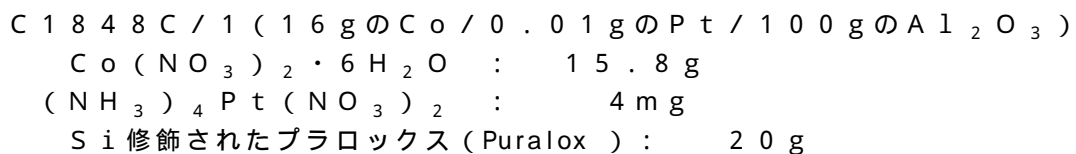
例2(比較例)：

C1848C(30gのCo / 0.05gのPt / 100gのAl₂O₃)

該触媒は2回のスラリー含浸を介して調製される。この各含浸工程の後に、乾燥させた中間体を水素中で熱処理 / 焼成した。

【0085】

最初の含浸：



40

Co(NO₃)₂・6H₂Oを20mLの蒸留水に溶解させ、また(NH₃)₄Pt(NO₃)₂を4mLの蒸留水に溶解させる。その後、これら二つの溶液を一緒に混合する。希釈したHNO₃を用いてpHを2.0~2.3に調節する。この溶液を60 で5~10分間攪拌し、次いで、Si修飾されたプラロックス担体を加えてスラリー懸濁液を形成する。次いで、下記の乾燥手順を行って初期触媒前駆体を形成する。

【0086】

<乾燥手順>

50

【表 2】

温度 (°C)	蒸発圧力 (kPa(a))	時間 (min)
60	真空引きなし	10
60	28	30
75	28	90
85	28	60
85	5	60
90	5	120

10

【0087】

真空乾燥の後、前駆体(20g)を、縦型炉内で1/分の温度上昇速度を用いることにより、室温(約25)から425まで水素(100%)中で熱処理(直接還元)し(0.03m³/時;空気GHSV=4.5m³_n/(kg・Co(NO₃)₂・6H₂O)/時)(425で6時間保持)、次いで水素下に室温まで冷却する。

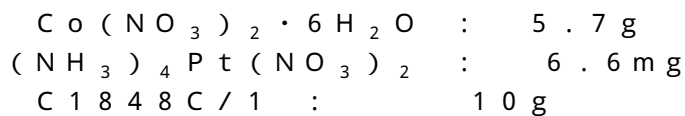
【0088】

この系をアルゴンでパージし(1時間)、次いで1%O₂(アルゴン中)で1時間処理する。この鎮静化工程の間、サンプルの温度は室温のままである。この鎮静化の手順は、該サンプルがもはや自然発火性ではなく、安全に取り扱えることを保証するために行われる。

20

【0089】

次いで、この鎮静化された材料(C1848C)を第二の含浸のために使用する:



Co(NO₃)₂・6H₂Oを10mLの蒸留水に溶解させ、また(NH₃)₄Pt(NO₃)₂を4mLの蒸留水に溶解させる。その後、これら二つの溶液を一緒に混合する。希釈したHNO₃を用いてpHを2.0~2.3に調節する。この溶液を60で5~10分攪拌し、次いで鎮静化されたC1848C/1を加え、続いて上記で述べた乾燥手順が行われる。

30

【0090】

真空乾燥の後、前駆体(10g)を、縦型炉内で0.5/分の温度上昇速度を用いることにより、室温(約25)から425まで水素(100%)中で熱処理し(0.04m³/時;GHSV=11.1m³_n/(kg・Co(NO₃)₂・6H₂O)/時)、続いて425で6時間保持し、その後水素下で室温まで冷却する。希釈したHNO₃を用いてpHを2.0~2.3に調節する。この溶液を60で5~10分間攪拌し、次いで、Si修飾されたプラックス担体を加えてスラリー懸濁液を形成する。次いで、下記の乾燥手順を行って初期触媒前駆体を形成する。

【0091】

この系をアルゴンでパージし(1時間)、次いで1%O₂(アルゴン中)で1時間処理して、所望の触媒例2(C1848C;30gのCo/0.05gのPt/100gのAl₂O₃)を得る。この鎮静化工程の間、サンプルの温度は室温のままである。この鎮静化の手順は、該サンプルがもはや自然発火性ではなく、安全に取り扱えることを保証するために行われる。

40

【0092】

例3(本発明)

C1846C(30gのCo/0.05gのPt/100gのAl₂O₃)

該触媒は2回のスラリー含浸を介して調製される。最初の含浸工程の後には、乾燥された中間体を空气中で熱処理/焼成する一方、第二の含浸工程の後には、乾燥された中間体

50

を水素中で熱処理（直接還元）する。

【0093】

最初の含浸：

C1846C / 1 (16 gのCo / 0.01 gのPt / 100 gのAl₂O₃)
 Co(NO₃)₂ · 6H₂O : 15.8 g
 (NH₃)₄Pt(NO₃)₂ : 4 mg
 Si修飾されたプラロックス (Puralox) : 20 g

Co(NO₃)₂ · 6H₂Oを20 mLの蒸留水に溶解させ、また(NH₃)₄Pt(NO₃)₂を4 mLの蒸留水に溶解させる。その後、これら二つの溶液を一緒に混合する。希釈したHNO₃を用いてpHを2.0~2.3に調節する。この溶液を60℃で5~10分間攪拌し、次いで、Si修飾されたプラロックス担体を加えてスラリー溶液を形成する。次いで、下記の乾燥手順を行って初期触媒前駆体を形成する。

10

【0094】

<乾燥手順>

【表3】

温度 (°C)	蒸発圧力 (kPa(a))	時間 (min)
60	真空引きなし	10
60	28	30
75	28	90
85	28	60
85	5	60
90	5	120

20

【0095】

真空乾燥の後、前駆体(20 g)を、縦型炉内で1℃/分の温度上昇速度を用いることにより、室温(約25℃)から250℃まで空気中で焼成し(0.04 m³/時; 空気GHSV = 4.5 m³/n / (kg · Co(NO₃)₂ · 6H₂O) / 時)、続いて250℃で6時間保持し、その後に室温まで冷却して、焼成された初期触媒前駆体であるC1846C / 1 (16 gのCo / 0.01 gのPt / 100 gのAl₂O₃)を製造する。

30

【0096】

次いで、この材料を第二の含浸のために使用する：

Co(NO₃)₂ · 6H₂O : 5.7 g
 (NH₃)₄Pt(NO₃)₂ : 6.6 mg
 C1846C / 1 : 10 g

Co(NO₃)₂ · 6H₂Oを10 mLの蒸留水に溶解し、また(NH₃)₄Pt(NO₃)₂を4 mLの蒸留水に溶解させる。その後、これら二つの溶液を一緒に混合する。希釈したHNO₃を用いてpHを2.0~2.3に調節する。この溶液を60℃で5~10分間攪拌し、次いでC1846C / 1を加え、上記で述べた乾燥手順に従って、後期触媒前駆体を形成する。

40

【0097】

真空乾燥の後、前駆体(10 g)を、縦型炉内で0.5℃/分の温度上昇速度を用いることにより、室温(約25℃)から250℃まで水素(100%)中で熱処理(直接還元)し(0.04 m³/時; GHSV = 11.1 m³/n / (kg · Co(NO₃)₂ · 6H₂O) / 時)、続いて425℃で6時間保持し、次いで水素下で室温まで冷却する。

【0098】

この系をアルゴンでパージし(1時間)、次いで1%O₂(アルゴン中)で1時間処理して、所望の触媒例3(C1846C; 30 gのCo / 0.05 gのPt / 100 gのAl₂O₃)を得る。この鎮静化工程の間、サンプルの温度は室温のままである。この鎮静

50

化の手順は、該サンプルがもはや自然発火性ではなく、安全に取り扱えることを保証するために
行われる。

【0099】

例4（本発明）

C1854A（30gのCo / 0.075gのPt / 100gのAl₂O₃）

該触媒は2回のスラリー含浸を介して調製される。最初の含浸工程の後には、乾燥させた中間体を空気中で熱処理（焼成）する一方、第二の含浸工程の後には、乾燥された中間体を水素中で熱処理（直接還元）する。

【0100】

最初の含浸：

C1854AC / 1（16gのCo / 0.025gのPt / 100gのAl₂O₃）

Co(NO₃)₂ · 6H₂O : 32g

(NH₃)₄Pt(NO₃)₂ : 20mg

Si修飾されたプラロックス（Puralox）： 40g

Co(NO₃)₂ · 6H₂Oを40mLの蒸留水に溶解させ、また(NH₃)₄Pt(NO₃)₂を8mLの蒸留水に溶解させる。その後、これら二つの溶液を一緒に混合する。希釈したHNO₃を用いてpHを2.0~2.3に調節する。この溶液を60℃で5~10分間攪拌し、次いで、Si修飾されたプラロックス担体を加えてスラリー溶液を形成する。次いで、下記の乾燥手順を行って初期触媒前駆体を形成する。

【0101】

<乾燥手順>

【表4】

温度 (°C)	蒸発圧力 (kPa(a))	時間 (min)
60	真空引きなし	10
60	28	30
75	28	90
85	28	60
85	5	60
90	5	120

【0102】

真空乾燥の後、含浸された前駆体（45g）を、縦型炉内で1℃/分の温度上昇速度を用いることにより、室温（約25℃）から250℃まで空気中で焼成し（0.12m³/時；空気GHSV = 6.0m³_n / (kg · Co(NO₃)₂ · 6H₂O) / 時)、続いて250℃で6時間保持し、その後室温まで冷却して、焼成された初期触媒前駆体であるC1854A / 1（16gのCo / 0.025gのPt / 100gのAl₂O₃）を製造する。

【0103】

次いで、この材料（C1854A / 1）を第二の含浸のために使用する：

Co(NO₃)₂ · 6H₂O : 17.2g

(NH₃)₄Pt(NO₃)₂ : 25mg

C1854A / 1 : 30g

Co(NO₃)₂ · 6H₂Oを30mLの蒸留水に溶解し、また(NH₃)₄Pt(NO₃)₂を4mLの蒸留水に溶解させる。その後、これら二つの溶液を一緒に混合する。希釈したHNO₃を用いてpHを2.0~2.3に調節する。この溶液を60℃で5~10分攪拌し、次いでC1854A / 1を加え、上記で述べた乾燥手順に従って後期触媒前駆体を形成する。

【0104】

真空乾燥の後、前駆体 (15 g) を、縦型炉内で 0.5 / 分の温度上昇速度を用いることにより、室温 (約 25) から 250 まで純粋な水素 (100 %) 中で熱処理 (直接還元) し (0.06 m_n³ / 時 ; GHSV = 11.0 m³_n / (kg · Co (NO₃)₂ · 6 H₂O) / 時)、続いて 425 で 6 時間保持し、次いで水素下で室温まで冷却する。

【 0 1 0 5 】

この系をアルゴンでパージし (1 時間)、次いで 1 % O₂ (アルゴン中) で 1 時間処理して、所望の触媒例 4 (C 1 8 5 4 A ; 30 g の Co / 0.075 g の Pt / 100 g の Al₂O₃) を得る。この鎮静化工程の間、サンプルの温度は室温のままである。この鎮静化の手順は、該サンプルがもはや自然発火性ではなく、安全に取り扱えることを保証するために行われる。

10

【 0 1 0 6 】

例 5

例 1 ~ 4 の触媒サンプルを、フィッシャー・トロプシュ合成 (F T S) 特性について試験した。F T S 試験に先立って、1 / 分の温度上昇速度を用いて室温 (約 25) から 250 まで加熱し、続いて 425 において 5 時間保持し、また 230 まで冷却することにより、これらサンプルを水素中で再還元した。

【 0 1 0 7 】

F T S 試験は、実験室用の固定床リアクタの中で 0.6 g の触媒を用いて行った。F T S は、1.6 の H₂ / CO 比および 16 バールの圧力を用いて 30 で行った。GHSV は、略 50 % の CO 変換を維持するように一定に調節された。

20

【 0 1 0 8 】

相対的な活性およびメタン選択性が表 1 に纏められている。この相対的な F T S 活性は、参照触媒 (非開示) の特性との比較で表されている。

【 0 1 0 9 】

相対的な活性およびメタン選択性が表 1 に纏められている。この相対的な F T S 活性は、参照触媒 (非開示) の特性との比較で表されている。

表 5 : 例 1 ~ 4 について実験室用固定床リアクタ中で F T S 試験を行った際の、オンラインで 140 時間後の相対的な活性およびメタン選択性

30

【 表 5 】

触媒	初回の熱処理の際のガス	二回目の熱処理の際のガス	相対活性 (au)	CH ₄ (%)
1 (比較例) (HC1825)	空気	空気	6.2	8.0
例 2 (比較例) (C1848C)	H ₂	H ₂	8.0	8.0
例 3 (本発明) (C1846C)	空気	H ₂	8.2	7.0
例 4 (本発明) (C1854A)	空気	H ₂	8.3	7.1

40

【 0 1 1 0 】

表 5 から分かるように、実験室用固定床リアクタ中で試験したときの例 3 および 4 (両者とも本発明) の例 1 に対する利点は、増大した活性 (約 30 %) および減少したメタン選択性である。

【 0 1 1 1 】

50

更に、例 3 例 3 および 4（両者とも本発明）の例 2 に対する利点は、減少したメタン選択性と共に、初回の含浸および初回の熱処理工程の後で鎮静化工程を行う必要がないことである。

【0112】

例 6（本発明）

C1858A（30 g の Co / 0.075 g の Pt / 100 g の Al₂O₃）

この触媒は、例 4 と同様にして調製された。

【0113】

しかし、二回目の Co / Pt 含浸および真空乾燥の後に、前駆体（15 g）を縦型炉内の水素 / 窒素混合物（10% 水素）中で熱処理し（直接還元）（0.06 m_n³ / 時；GHSV = 11.0 m³_n / (kg · Co(NO₃)₂ · 6H₂O) / 時）、続いて 425

で 6 時間保持し、次いで水素下に室温まで冷却した。

【0114】

該システムをアルゴンでパージし（1 時間）、次いで 1% O₂（アルゴン中）で 1 時間処理して、所望の触媒例 6（C1854A；30 g の Co / 0.075 g の Pt / 100 g の Al₂O₃）を製造する。この鎮静化工程の間、該サンプルの温度は室温のままである。この鎮静化の手順は、該サンプルがもはや自然発火性ではなく、安全に取り扱えることを保証するために行われる。

【0115】

例 7

例 5 に記載したのと同様にして、例 6 の触媒サンプルをフィッシャー・トロプシュ合成（FTS）特性について試験した。

【0116】

この例 6 における相対的な活性およびメタン選択性が表 1 に纏められ、且つ例 1 に対して比較されている。

【0117】

表 6：例 1 および例 6 について実験室用固定床リアクタ中で FTS 試験を行った際の、オンラインで 140 時間後の相対的活性およびメタン選択性

【表 6】

触媒	初回の熱処理の際のガス	二回目の熱処理の際のガス	相対活性 (au)	CH ₄ (%)
例 1 (比較例) (HC1825)	空気	空気	6.2	8.0
例 6 (本発明) (C1858A)	空気	10% H ₂	8.3	7.1

【0118】

表 6 から分かるように、10% 水素還元ガスを用いる例 6（本発明）の例 1 に対する利点は、増大した活性（約 25%）および減少したメタン選択性である。

【0119】

例 8

例 1 および例 4 の触媒サンプルについても、マイクロ CST R リアクタ（即ち、スラリーリアクタ）の中で、フィッシャー・トロプシュ合成（FTS）特性について試験した。FTS 試験に先立って、1 / 分の温度上昇速度で 425 までの加熱を用いることによりこれらサンプルを水素中で再還元し、続いて 425 で 5 時間保持し、室温（25）まで冷却し、また酸化を防止するために FTS ワックスの中に添加した。

【0120】

還元およびワックスコートされたサンプルを、10gの触媒を用いる1リットルのマイクロCSTRリアクタの中に入れた。FTSは、1.7のH₂/CO比および18バールの圧力を用いて、230で行われた。GHSVは、略60%のCO変換率を維持するために一定に調節された。

【0121】

これら例1および例4についての相対的な活性およびメタン選択性が表3に纏められている。この場合の相対的なFTS活性は、例1との比較で表されている。

【0122】

表7：例1～4についてマイクロCSTRリアクタ中でFTS試験を行った際の、オンラインで200時間後の相対的活性およびメタン選択性

10

【表7】

触媒	初回の熱処理の際のガス	二回目の熱処理の際のガス	相対活性 (au)	CH ₄ (%)
例1 (比較例) (HC1825)	空気	空気	1.0	5.9
例4 (本発明) (C1858A)	空気	H ₂	1.3	5.1

20

【0123】

表7から分かるように、スラリーCSTRで試験したときの、例4（本発明）の例1に対する利点は、ここでも再度、増大した活性（約30%）および減少したメタン選択性である。

【0124】

例9（比較例）

C1855ISAC（30gのCo/0.075gのPt/100gのAl₂O₃）

30

この触媒は2回のスラリー含浸により調製される。初回の含浸および乾燥の後、材料は流動床条件下で空気中において焼成された。二回目の含浸および乾燥の後に、該触媒はまた固定床において空気中で焼成され、直後に固定床還元およびフィッシャー・トロプシュ触媒合成が行われた。

【0125】

最初の含浸：

C1855/1（16gのCo/0.025gのPt/100gのAl₂O₃）

Co(NO₃)₂・6H₂O : 11.8g

(NH₃)₄Pt(NO₃)₂ : 7.4mg

Si修飾されたプラロックス : 15g

40

Co(NO₃)₂・6H₂Oを15mLの蒸留水中に溶解させ、また(NH₃)₄Pt(NO₃)₂を2mLの蒸留水中に溶解させる。その後、これら二つの溶液を一緒に混合する。希釈したHNO₃を用いてpHを2.0～2.3に調節する。この溶液を60で5～10分間攪拌し、次いで、Si修飾されたプラロックス担体を加えてスラリー懸濁液を形成する。次いで、例1の乾燥手順に従って初期触媒前駆体を形成する。

【0126】

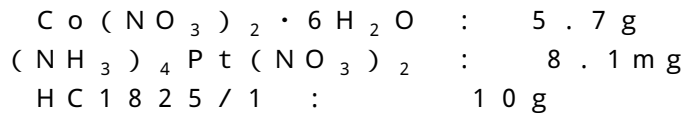
真空乾燥の後、前駆体（15g）を、縦型炉内で1/分の温度上昇速度を用いることにより、室温（約25）から250まで空気中で焼成し（0.03m_n³/時；空気GHSV=4.5m_n³/(kg・Co(NO₃)₂・6H₂O)/時）、続いて6時間保持し、室温まで冷却して、焼成された初期触媒前駆体であるC1855/1（16gの

50

Co / 0.025 g の Pt / 100 g の Al₂O₃) を製造する。

【0127】

次いで、この材料を第二の含浸のために使用する：



Co(NO₃)₂ · 6H₂O を 10 mL の蒸留水に溶解し、また (NH₃)₄Pt(NO₃)₂ を 2 mL の蒸留水に溶解させる。その後、これら二つの溶液を一緒に混合する。希釈した HNO₃ を用いて pH を 2.0 ~ 2.3 に調節する。この溶液を 60 で 5 ~ 10 分攪拌し、次いで焼成された中間体 C1855/1 を加え、上記で述べた乾燥手順に従って、後期触媒前駆体 C1855PC/2 を形成する。

10

【0128】

真空乾燥の後、前駆体 C1855PC/2 (10 g) を、SiC (4 g, 320 grit) で希釈し、固定床リアクタ管の中にパッキングし、次いで縦型炉内で室温 (約 25) から 250 まで 1 / 分の温度上昇速度を用いることにより空気中 (60 mL / 分) で焼成 / 熱処理し、続いて 6 時間の保持時間の後に室温まで冷却する。この固定床空気焼成の後、サンプルを Ar でパージし (30 分)、続いて、室温 (約 25) から 425 まで 1 / 分の加熱速度を用いて水素中で還元し、その後 5 時間保持する。このサンプルを、H₂ の下で 230 まで冷却し、直ちに FTS を行った。FTS は、2.6 の H₂ / CO 比および 1.6 バールの圧力を用いて 230 で行った。GHSV は、略 50 % の CO 変換を維持するために一定に調節した。

20

【0129】

例 10 (本発明)

C1855ISRC (30 g の Co / 0.075 g の Pt / 100 g の Al₂O₃)

例 9 の真空乾燥された触媒前駆体 C1855PC/2 (1.0 g) を、SiC (4 g, 320 grit) で希釈し、固定床リアクタ管の中にパッキングし、次いで室温 (約 25) から 425 まで 1 / 分の温度上昇速度を用いることにより、純粋な水素中 (100 mL / 分) で熱処理し (直接還元)、続いて 6 時間保持する。このサンプルを H₂ の下で 230 まで冷却し、続いて直ちに FTS を行う。この固定床空気焼成の後、サンプルを Ar でパージし (30 分)、続いて、室温 (約 25) から 425 まで 1 / 分の加熱速度を用いて水素中で還元し、その後 5 時間保持する。このサンプルを H₂ の下で 230 まで冷却し、続いて直ちに FTS を行う。FTS は、1.6 の H₂ / CO 比および 1.6 バールの圧力を用いて 230 で行った。GHSV は、略 50 % の CO 変換を維持するために一定に調節した。

30

【0130】

例 10 (本発明) の FT 活性は、対応する例 9 (比較例) よりも 20 % 良好であった。例 9 および例 10 のメタン選択性は同じであった。

【0131】

例 11 (本発明)

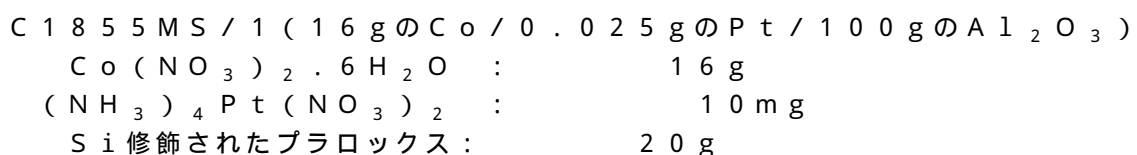
C1855MS (30 g の Co / 0.075 g の Pt / 100 g の Al₂O₃)

この触媒は、二回のスラリー含浸を介して製造される。最初の含浸工程の後、乾燥された中間体を空気中で熱処理 (焼成) する一方、二回目の含浸工程の後には、乾燥された中間体を水素中において熱処理 (直接還元) し、溶融したワックスの中に落とし、1.7 の H₂ / CO 比および 1.8 バールの圧力を用いて、230 で FTS について試験を行う。

40

【0132】

最初の含浸：



50

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を20 mLの蒸留水中に溶解させ、また $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ を5 mLの蒸留水中に溶解させる。その後、これら二つの溶液を一緒に混合する。希釈した HNO_3 を用いてpHを2.0~2.3に調節する。該溶液を60で5~10分間攪拌し、次いで、Si修飾されたプラックス担体を加えてスラリー懸濁液を形成する。次いで、例1の乾燥手順に従って初期触媒前駆体を形成する。

【0133】

真空乾燥の後、この初期触媒前駆体(25 g)を、縦型炉内で1 /分の温度上昇速度を用いることにより、室温(約25)から250 まで空気中で焼成し(0.07 m³ /時; 空気GHSV = 6.0 m³ / (kg · $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) /時)、続いて6時間保持し、室温まで冷却して、焼成された初期触媒前駆体であるC1855MS / 1(16 gのCo / 0.025 gのPt / 100 gの Al_2O_3)を製造する。

10

【0134】

次いで、この材料を第二の含浸のために使用する：

$$\begin{aligned} \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= 8.6 \text{ g} \\ (\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2 &= 12.4 \text{ mg} \\ \text{C1855MS} / 1 &= 15 \text{ g} \end{aligned}$$

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を15 mLの蒸留水に溶解し、また $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ を3 mLの蒸留水に溶解させる。その後、これら二つの溶液を一緒に混合する。希釈した HNO_3 を用いてpHを2.0~2.3に調節する。この溶液を60で5~10分間攪拌し、C1855MS / 1を加え、上記で述べた乾燥手順に従って、後期触媒前駆体を形成する。

20

【0135】

真空乾燥の後、該前駆体(15 g)を、室温(約25)から425 まで0.5 /分の温度上昇速度を用いることにより、純粋な水素(100%) (0.06 m³ /時; GHSV = 11.0 m³ / (kg · $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) /時)中で熱処理し(直接還元)、続いて6時間保持し、次いで H_2 の下で室温(約25)まで冷却した。

【0136】

次いで、この還元された触媒を溶融したワックス(25 g)の中に落とし、アルゴンのブランケットの下で冷却および固化させる。1.7の H_2 / CO比および18バールの圧力を用いて、230 でFTSについて試験を行う。この還元およびワックスコートされたサンプルを、10 gの触媒を用いて、1リットルのマイクロCSTRリアクタFTSにかけた。FTSは、1.7の H_2 / CO比および18バールの圧力を用いて230 で行った。GHSVは、略60%のCO変換を維持するために一定に調節した。

30

【0137】

例12(比較例)：

例1で得た触媒HC1825(30 gのCo / 0.075 gのPt / 100 gの Al_2O_3)を、縦型炉内において室温(約25)から425 まで1.0 /分の温度上昇速度を用いることにより、純粋な水素(100%) (0.06 m³ /時; GHSV = 11.0 m³ / (kg · $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) /時)中で熱処理し(直接還元)、続いて6時間保持し、次いで H_2 の下で室温(約25)にまで冷却した。

40

【0138】

次いで、この還元された触媒を溶融したワックス(25 g)の中に落とし、アルゴンのブランケットの下で冷却および固化させる。1.7の H_2 / CO比および18バールの圧力を用いて、230 でFTSについて試験を行う。この還元およびワックスコートされたサンプルを、10 gの触媒を用いて、1リットルのマイクロCSTRリアクタFTSにかけた。FTSは、1.7の H_2 / CO比および18バールの圧力を用いて230 で行った。GHSVは、略60%のCO変換を維持するために一定に調節した。GHSVは、略60%のCO変換を維持するために一定に調節した。

【0139】

例11(本発明)のFT活性は、二回の空気焼成(例12; 比較例)に続いて、還元、

50

ワックスコーティングおよびマイクロスラリーFTSにより調製された対応する触媒よりも、約20%良好であったのに対して、メタン選択性は同様であった(即ち、5.9%)。

【0140】

含浸および真空乾燥の後、初期または後記の触媒前駆体は、通常は、空気中での焼成工程または水素中での直接還元工程の開始前に室温(約25℃)まで冷却される。しかし、空気中での焼成工程または水素中での直接還元工程は、乾燥工程が終了(例えば90℃)した後に、最初に室温まで冷却することなく直接開始することができる。

以下に、本願出願の当初の特許請求の範囲に記載された発明を付記する。

[1] コバルト含有の炭化水素合成触媒を調製する方法であって、該方法は、

・コバルト化合物を担持する触媒担体を含んでなる初期触媒前駆体を、前記コバルト化合物を分解するために、および/または前記コバルト化合物を酸素と反応させるために、非還元性条件の下で該触媒担体前駆体を熱処理することにより焼成し、それによって焼成された初期触媒前駆体を得ることと、

・前記焼成された初期触媒前駆体がコバルト化合物を担持するように、前記焼成された初期触媒前駆体の上および/または中にコバルト化合物を導入し、それによって後期触媒前駆体を得るようにすることと、

・後期触媒前駆体を直ちに還元条件に曝して前記後期触媒前駆体を活性化させ、それによってコバルト含有の炭化水素合成触媒を得ることを含んでなる方法。

[2] 上記[1]に記載の方法であって、前記触媒担体の上および/または中に前記コバルト化合物を導入することによって前記初期触媒前駆体を調製することを含む方法。

[3] 上記[1]または[2]に記載の方法であって、前記初期触媒前駆体の焼成が、95℃を越えるが400℃以下である温度の酸化条件下で行われる方法。

[4] 上記[1]~[3]の何れか1項に記載の方法であって、前記焼成された初期触媒前駆体の上および/または中に導入されるコバルト化合物が、前記初期触媒前駆体のコバルト化合物と同じである方法。

[5] 上記[4]に記載の方法であって、前記コバルト化合物が $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ である方法。

[6] 上記[1]~[5]の何れか1項に記載の方法であって、前記焼成された初期触媒前駆体の上および/または中へのコバルト化合物の導入がスラリー相含浸による方法。

[7] 上記[6]に記載の方法であって、前記スラリー相含浸が、85kPa(a)より低い大気圧未満の圧力、および25℃を越えるが95℃を越えない温度で行われる方法。

[8] 上記[6]または[7]に記載の方法であって、前記スラリー相含浸に続いて、25℃を越える乾燥温度および85kPa(a)より低い大気圧未満の圧力で、前記焼成され且つ含浸された初期触媒前駆体の部分的乾燥が行われる方法。

[9] 上記[1]~[8]の何れか1項に記載の方法であって、前記後期触媒前駆体を還元条件に曝すことには、前記後期触媒前駆体を還元性ガスに接触させ、それによって前記後期触媒前駆体を活性化させることが含まれる方法。

[10] 上記[1]~[5]の何れか1項に記載の方法であって、前記焼成された初期触媒前駆体の上および/または中への前記コバルト化合物の導入が、前記コバルト化合物、該コバルト化合物のための液体キャリア、および前記焼成された初期触媒前駆体の混合物を形成することを含んでなる含浸と、その結果として得られた焼成および含浸された初期触媒前駆体を25℃越の温度で乾燥させて後期触媒前駆体を得ることを組み合わせたことによるものである方法。

[11] 上記[10]に記載の方法であって、前記後期触媒前駆体を還元条件に曝すことが、前記後期触媒前駆体を還元性ガスに接触させ、それによって前記後期触媒前駆体を活性化させることを含んでおり、前記後期触媒前駆体は、前記還元性ガスとの接触が開始されるときに概ね前記乾燥温度にある方法。

[12] 上記[9]または[11]に記載の方法であって、前記還元性ガスが水素、ま

10

20

30

40

50

たは水素含有ガスである方法。

[1 3] 上記 [9]、[1 1] または [1 2] に記載の方法であって、前記後期触媒前駆体を前記還元性ガスに接触させることが、前記還元性ガスを前記後期触媒前駆体の粒子床を通して流すことにより行われる方法。

[1 4] 上記 [1] ~ [1 3] の何れか 1 項に記載の方法に従って調製された、コバルト含有の炭化水素合成触媒。

[1 5] 炭化水素を製造する方法であって：上記 [1] ~ [1 4] の何れか 1 項の方法に従ってコバルト含有の炭化水素合成触媒を調製することと；水素を、1 0 0 を越える温度および少なくとも 1 0 パールの圧力において、コバルト含有の炭化水素合成触媒の存在下で一酸化炭素と接触させ、それによって炭化水素、および任意にフィッシャー・トロプシュ合成プロセスにおける炭化水素の酸化物を製造することを含んでなる方法。

[1 6] 上記 [1 5] に従う炭化水素を製造する方法により製造された製品。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
C 0 7 C	1/04	(2006.01)	C 0 7 C	1/04	
C 0 7 C	9/04	(2006.01)	C 0 7 C	9/04	
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B	61/00	3 0 0

(56) 参考文献 米国特許第 0 4 4 1 3 0 6 4 (U S , A)
米国特許第 7 0 1 2 1 0 4 (U S , B 2)
特開昭 6 3 - 0 3 9 6 3 4 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 0 / 0 7 5 5 1 6 (W O , A 2)
特表 2 0 1 3 - 5 1 1 5 9 1 (J P , A)
特表 2 0 1 2 - 5 1 9 0 6 3 (J P , A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
C 0 7 C 1 / 0 4
C 0 7 C 9 / 0 4
C 1 0 G 2 / 0 0
C 0 7 B 6 1 / 0 0