【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第２部門第１区分
【発行日】平成24年12月27日(2012.12.27)

【公表番号】特表2012-519063(P2012-519063A)
【公表日】平成24年8月23日(2012.8.23)
【年通号数】公開・登録公報2012-033
【出願番号】特願2011-551559(P2011-551559)
【国際特許分類】
Ｂ０１Ｊ　23/89　(2006.01)
Ｂ０１Ｊ　37/08　(2006.01)
Ｂ０１Ｊ　37/02　(2006.01)
Ｃ１０Ｇ　 2/00　(2006.01)
Ｃ１０Ｇ　45/00　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｂ０１Ｊ　23/89　Ｚ
Ｂ０１Ｊ　37/08
Ｂ０１Ｊ　37/02　１０１Ｄ
Ｂ０１Ｊ　37/02　１０１Ｃ
Ｃ１０Ｇ　 2/00
Ｃ１０Ｇ　45/00

【手続補正書】
【提出日】平成24年11月12日(2012.11.12)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
触媒前駆体の調製方法であって、
第１の調製工程において、粒子状触媒担持体にキャリア液体中の有機コバルトまたはニッケル化合物を含浸させることによって含浸中間生成物を形成し、前記含浸中間生成物を４００℃を超えない焼成温度で焼成することによって焼成中間生成物を得る工程と、
その後第２の調製工程において、前記第１の調製工程で得られた前記焼成中間生成物にキャリア液体中の無機コバルトまたはニッケル塩を含浸させることによって含浸担持体を得、前記含浸担持体を焼成することによって前記触媒前駆体を得る工程であって、前記第２の調製工程で用いた前記無機コバルトまたはニッケル塩は前記第１の調製工程には存在しない、工程と、
を含む方法。
【請求項２】
前記第１の調製工程の前記有機コバルトまたはニッケル化合物は前記第２の調製工程には存在しない、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記第１の調製工程の前記含浸中間生成物の少なくとも一部を、前記焼成前に乾燥させ、および／または前記第２の調製工程の前記含浸担持体の少なくとも一部を、前記焼成前に乾燥させる、請求項１または２に記載の方法。
【請求項４】
前記第１の調製工程において、前記有機コバルトまたはニッケル化合物による前記含浸

、前記含浸中間生成物の前記少なくとも一部の乾燥、および前記少なくとも一部乾燥した含浸中間生成物の焼成を少なくとも１度反復することにより、前記焼成中間生成物中のコバルトまたはニッケル担持率を高めることを含む、請求項３に記載の方法。
【請求項５】
前記第２の調製工程において、前記無機コバルトまたはニッケル塩による前記含浸、前記含浸担持体の前記少なくとも一部の乾燥、および前記少なくとも一部乾燥した含浸担持体の焼成を少なくとも１度反復することにより、前記触媒前駆体中のコバルトまたはニッケル担持率を高めることを含む、請求項３または４に記載の方法。
【請求項６】
有機コバルト化合物および無機コバルト塩を用いる、請求項１から５のいずれかひとつに記載の方法。
【請求項７】
前記第２の調製工程の前記無機コバルト塩は$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$であり、前記$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$は前記キャリア液体としての水中に溶解している、請求項６に記載の方法。
【請求項８】
前記第１の調製工程の前記有機コバルト化合物は、必要に応じて対イオン源の存在下でコバルト化合物を有機酸と反応させることによって得られたものである、請求項６または７に記載の方法。
【請求項９】
前記第１の調製工程の前記有機コバルト化合物に関して、前記有機酸は、クエン酸（$C_6H_8O_7$）、コハク酸（$C_4H_6O_4$）、蓚酸（$C_2H_2O_4$）、酢酸（$C_2H_4O_2$）、グルコン酸（$C_6H_{12}O_7$）およびＥＤＴＡから選択され、前記コバルト化合物は水酸化コバルトであり、前記対イオン源が存在するとき前記対イオン源はアンモニアである、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
前記第１の調製工程の前記有機コバルト化合物は、コバルト化合物とアセチルアセトン（$C_5H_8O_2$）との反応によって得られたものである、請求項６または７に記載の方法。
【請求項１１】
前記第１の調製工程の前記有機コバルト化合物は、クエン酸アンモニウムコバルトである、請求項６または７に記載の方法。
【請求項１２】
前記有機コバルト化合物は、前記キャリア液体としての水中に溶解している、請求項６から１１のいずれかひとつに記載の方法。
【請求項１３】
前記第１および第２の調製工程中の前記含浸および乾燥を、２５℃を超える温度かつ大気圧より低い圧力で行い、それによって前記無機コバルト塩および前記有機コバルト化合物が容易に分解しない条件を提供する、請求項６から１２のいずれかひとつに記載の方法。
【請求項１４】
前記触媒前駆体は、コバルトベースのフィッシャー・トロプシュ合成触媒前駆体である、請求項６から１３のいずれかひとつに記載の方法。
【請求項１５】
前記触媒前駆体は、コバルトベースの水素化触媒前駆体である、請求項６から１３のいずれかひとつに記載の方法。
【請求項１６】
触媒の調製方法であって、
第１の調製工程において、粒子状触媒担持体にキャリア液体中の有機コバルトまたはニッケル化合物を含浸させることによって含浸中間生成物を形成し、前記含浸中間生成物を４００℃を超えない焼成温度で焼成することによって焼成中間生成物を得る工程と、

その後第２の調製工程において、前記第１の調製工程で得られた前記焼成中間生成物にキャリア液体中の無機コバルトまたはニッケル塩を含浸させることによって含浸担持体を得、前記含浸担持体を焼成することによって触媒前駆体を得る工程であって、前記第２の調製工程で用いた前記無機コバルトまたはニッケル塩は前記第１の調製工程には存在しない、工程と、
前記触媒前駆体を還元することにより前記触媒を得る工程と、
を含む方法。
【請求項１７】
炭化水素合成方法であって、
第１の調製工程において、粒子状触媒担持体にキャリア液体中の有機コバルトまたはニッケル化合物を含浸させることによって含浸中間生成物を形成し、前記含浸中間生成物を４００℃を超えない焼成温度で焼成することによって焼成中間生成物を得る工程と、
その後第２の調製工程において、前記第１の調製工程で得られた前記焼成中間生成物にキャリア液体中の無機コバルトまたはニッケル塩を含浸させることによって含浸担持体を得、前記含浸担持体を焼成することによって触媒前駆体を得る工程であって、前記第２の調製工程で用いた前記無機コバルトまたはニッケル塩は前記第１の調製工程には存在しない、工程と、
前記触媒前駆体を還元する工程と、により触媒を調製する工程と、
１００℃を超える温度かつ少なくとも１０バールの圧力で前記触媒を用いて水素を一酸化炭素に接触させることにより、炭化水素および必要に応じて炭化水素の酸素処理物を生成する工程と、を含む方法。
【請求項１８】
ワックス生成物を生成するスラリー床フィッシャー・トロプシュ方法である、請求項１７に記載の方法。
【請求項１９】
前記炭化水素および必要に応じて酸素処理物を液体燃料および／または化学物質に変換する水素化処理工程を含む、請求項１７または１８に記載の方法。
【請求項２０】
請求項１７から１９のいずれかひとつに記載の炭化水素合成方法によって生成された生成物。
【請求項２１】
水素化方法であって、
第１の調製工程において、粒子状触媒担持体にキャリア液体中の有機コバルトまたはニッケル化合物を含浸させることによって含浸中間生成物を形成し、前記含浸中間生成物を４００℃を超えない焼成温度で焼成することによって焼成中間生成物を得る工程と、
その後第２の調製工程において、前記第１の調製工程で得られた前記焼成中間生成物にキャリア液体中の無機コバルトまたはニッケル塩を含浸させることによって含浸担持体を得、前記含浸担持体を焼成することによって触媒前駆体を得る工程であって、前記第２の調製工程で用いた前記無機コバルトまたはニッケル塩は前記第１の調製工程には存在しない、工程と、
前記触媒前駆体を還元する工程と、により触媒を調製する工程と、
前記触媒を用いて水素と有機化合物とを接触させることにより前記有機化合物を水素化する工程と、を含む方法。
【請求項２２】
請求項２１に記載の水素化方法によって生成された生成物。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００８６
【補正方法】変更
【補正の内容】

【００８６】
具体的には、触媒は以下のように調製した。
（含浸溶液１の調製）
クエン酸溶液中に水酸化コバルトを水／クエン酸／水酸化コバルトの重量比が１／１／０．４４となるように溶解することにより、コバルト１２５ｇ／ｌを含む濃度１．３ｇ／ｍｌのクエン酸アンモニウムコバルト溶液を調製した。水酸化コバルトが完全に溶解した後、アンモニアを用いて溶液のｐＨを７に調整した。得られた溶液に、硝酸パラジウムテトラミンを添加して、最終溶液のパラジウム：コバルトの重量比を０．００１５：１とした。
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１１４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１１４】
（含浸／焼成工程２）
コバルト／パラジウム含浸・焼成を行った工程１後の中間生成物材料に対して、以下の第２のコバルト含浸・焼成工程を行った。
コバルト含有率１３９．４ｇ／ｌ、Ｐｔ含有率０．２１ｇ／ｍｌ、濃度１．３４ｇ／ｍｌ、ｐＨ２．９（アンモニアによって調整）を有する$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$および$Pt(NH_3)_4 \cdot (NO_3)_2$の水溶液３６．１ｇを、コバルト／パラジウム含浸・焼成を行った工程１後の中間生成物２５．０ｇに添加した。水性スラリー相含浸および真空乾燥を行った。この真空乾燥中間生成物に対して、１．６dm^3_n／分の連続空気流を用い、以下の手順で流動床焼成工程を直接行った。この間、温度を２５℃から２５０℃まで毎分１℃ずつ上昇させ、２５０℃で６時間保持した。
【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１１９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１１９】
（含浸／焼成工程１）
コバルト含有率１５１．５ｇ／ｌ、Ｐｔ含有率０．０７ｇ／ｍｌ、濃度１．３７ｇ／ｍｌ、ｐＨ２．７（アンモニアによって調整）を有する$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$および$Pt(NH_3)_4 \cdot (NO_3)_2$の水溶液７４．１ｇと水１０ｇとを、酸化チタン（ＩＶ）５０．０ｇに添加し、真空乾燥を行った。この真空乾燥中間生成物担持体に対して、１．６dm^3_n／分の連続空気流を用い、以下の手順で流動床焼成工程を直接行った。この間、温度を２５℃から２５０℃まで毎分１℃ずつ上昇させ、２５０℃で６時間保持した。
【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１４８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１４８】
（含浸／焼成工程１ｂ）
コバルト／パラジウム含浸・焼成を行った工程１ａ後の中間生成物４０．０ｇに、含浸溶液１　２０．８ｇを添加し、真空乾燥を行った。
【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１５０

【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１５０】
（含浸／焼成工程２）
コバルト／パラジウム含浸・焼成を行った工程１ｂ後の中間生成物材料に対して、以下の第３のコバルト含浸・焼成工程を行った。
コバルト含有率１４３ｇ／ｌ、Ｐｔ含有率０．５４ｇ／ｍｌ、濃度１．３４ｇ／ｍｌ、ｐＨ２．８（アンモニアによって調整）を有する$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$および$Pt(NH_3)_4 \cdot (NO_3)_2$の水溶液４２．４ｇを、コバルト／パラジウム含浸・焼成を行った工程１ｂ後の中間生成物３０．０ｇに添加した。
【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１６８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１６８】
結果を表５に示す。
【手続補正８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１６９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１６９】
【表５】

時間（分）	H_2消費（ｌ）	変換（％）	ヨウ素価
０	０．０	０	５０．９
２０	０．９３	１４	４４
４０	１．５５	２３	３９．３
８０	２．５０	３６	３２．３
１６０	３．４２	５０	２５．５
２４０	３．８１	５６	２２．５