

【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18年4月13日(2006.4.13)

【公表番号】特表2002-503546(P2002-503546A)

【公表日】平成14年2月5日(2002.2.5)

【出願番号】特願2000-532213(P2000-532213)

【国際特許分類】

<b>B 0 1 J</b>	<b>33/00</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>C 0 7 C</b>	<b>1/04</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>C 0 7 C</b>	<b>9/22</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>B 0 1 J</b>	<b>23/75</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>C 0 7 B</b>	<b>61/00</b>	<b>(2006.01)</b>

【F I】

B 0 1 J	33/00	Z
C 0 7 C	1/04	
C 0 7 C	9/22	
B 0 1 J	23/74	3 1 1 Z
C 0 7 B	61/00	3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成18年2月13日(2006.2.13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】中性水性または酸性水性条件中への支持体の含浸を包含する触媒形成法に使用されるべき触媒支持体の予備処理方法であつて：

A<sub>1</sub>, O<sub>3</sub>、チタニア(TiO<sub>2</sub>)及びマグネシア(MgO)から成る群から選択される無処理の粒状触媒支持体の上および/または中へ、触媒支持体の中および/または上に存在するとき、酸水溶液および/または中性水溶液中の該触媒支持体の溶解性を抑えることができる変性成分を導入し、該変性成分は、Si、Zr、Cu、Zn、Mn、Ba、Co、Niおよび/またはLaを含み；そして、

得られる変性成分含有変性触媒支持体を、100～800の温度で1分～12時間、焼成して、有機基を分解させるかあるいは該支持体とのスピネル型構造を形成させ、該酸水溶液および/または該中性水溶液中で該無処理触媒支持体よりも可溶性がより小さいかまたはより不活性である保護された変性触媒支持体を得る工程を含み；該変性成分が、該変性触媒支持体粒子中ににおいて、該粒子表面上に存在していて；ただし、該変性成分が、Si、CoまたはZrを含む時は、該焼成時間は1時間～4時間であり、そして、該変性成分がCoを含む時は、該焼成温度は600～800である、上記方法。

【請求項2】変性成分の触媒支持体上および/または中への導入が、該変性成分の前駆体を該触媒支持体と接触させることを含み、その後該変性成分含有変性触媒支持体を焼成して、保護された変性触媒支持体を得ることを行う、請求項1に記載の方法。

【請求項3】前駆体と触媒支持体との接触が、該前駆体を含浸溶媒に溶解し；該粒状触媒支持体を得られた溶液と混合して処理用混合物を形成し；該処理用混合物を、該含浸溶媒の沸点またはその近くの昇温下においてほぼ大気圧で1分～20時間保持し；そして過剰の溶媒または溶液を0.01～1バール(a)(10<sup>3</sup>～10<sup>5</sup>Pa)の真空下で除去して変性された触媒支持体を得る工程を含む、請求項2に記載の方法。

【請求項4】 ケイ素系の変性成分前駆体が使用され、従って該変性成分はSiであり、この場合無処理触媒支持体はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であり、そして該前駆体は、得られる保護された変性触媒支持体中のケイ素レベルが、Si原子数が無処理の、即ち新しい支持体1平方ナノメートル当たり少なくとも0.06個となるそのような量で使用される、請求項3に記載の方法。

【請求項5】 無処理支持体が噴霧乾燥されたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であり、そして前駆体が、得られる保護された変性触媒支持体中のケイ素レベルがSi原子2.8個/nm<sup>2</sup>・新しい触媒支持体以下となるそのような量で使用される、請求項4に記載の方法。

【請求項6】 無機コバルト化合物が変性成分前駆体として使用され、従って変性成分はCoである、請求項3に記載の方法。

【請求項7】 有機ジルコニウム化合物が変性成分前駆体として使用され、従って変性成分はZrである、請求項3に記載の方法。

【請求項8】 触媒の形成方法であって、請求項1～7のいずれか1項に記載の方法で得られた保護された変性触媒支持体を活性触媒成分またはその前駆体の水溶液と混合してスラリーを形成し、そして該保護された変性触媒支持体を該活性触媒成分またはその前駆体で含浸して、未還元形の該触媒を形成することを包含する、上記の方法。

【請求項9】 触媒の形成方法であって、以下の工程：

第一の段階または工程において、(1.82×y)kgのCo(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(式中、xは、請求項1～7のいずれか1項に記載の方法で得られた保護された変性Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒支持体のmL/gで表したBET気孔容積であり、そしてyは含浸されるべき支持体のkgで表した総質量である)を、溶液の最終容量>x yリットルとなるそのような十分な蒸留水に溶解し；この溶液を60～95の温度まで加熱し；この溶液にy kgの支持体材料の総残量を大気圧において加え、その間該スラリーの連続混合を維持し；60～95の温度における連続混合下で真空を徐々に適用しながら、該スラリーの強熱減量(L.O.I.)含有量を3時間以上にわたって(136.4×)/(1+1.86×)質量%から初期湿潤度状態まで減少させ、ここで強熱減量(L.O.I.)はCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>までの完全焼成、即ち完全分解中に観察される質量減少率%と定義されるものであり；該初期湿潤度状態((136.4×)/(1+1.86×))のL.O.I.において、温度が連続混合下で60未満に落ちないことを保証しながら<20kPa(a)の真空を適用し；該初期湿潤度状態が達成されたら、>60であるが、95よりは高くない温度および真空度<20kPa(a)の条件下において真空乾燥を非断続式で続け；これらの特定条件下における真空乾燥を、初期湿潤度におけるL.O.I.値の<90%のL.O.I.が達成されるまで維持し；次いでこの乾燥材料の200～300における直接焼成を行い；その後に

第二の段階または工程において、第一段階材料のBET気孔容積はx'mL/gであり、そしてこの材料のy'kgが第二の時間にわたって含浸されるべきであると仮定すれば、次の方法が適正含浸に適合される、即ち：

最大(1.82×y')kgのCo(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(式中、x'は第一段階焼成材料のmL/gで表したBET気孔容積であり、そしてy'は含浸されるべき該第一段階焼成材料のkgで表した総質量である)をこの第二含浸中に使用し、そして溶液の最終容量>x'y'リットルとなるそのような十分な蒸留水に該第一段階焼成材料を溶解し；この溶液を60～95の温度まで加熱し；この溶液にy'kgの該第一段階焼成材料の最終残量を大気圧において加え、その間該スラリーの連続混合を維持し；60～95の温度における連続混合下で真空を徐々に適用しながら、該スラリーのL.O.I.含有量を3時間以上にわたって初期湿潤度状態まで減少させ；該初期湿潤度状態において<20kPa(a)の真空を適用し、その間温度が同時に連続混合下で60未満に落ちないことを保証し、；該初期湿潤度状態が達成されたら、>60であるが、95よりは高くない温度および真空度<20kPa(a)の条件下において真空乾燥を非断続式で続け；これらの特定条件下における真空乾燥を、初期湿潤度におけるL.O.I.値の<90%のL.O.I.が達成されるまで維持し；次いでこの乾燥材料の200～300にお

ける直接焼成を行う；  
ことを包含する、上記の方法。

【請求項 10】 二つのスラリー相コバルト含浸工程のいずれか一方のまたは両工程中に、P<sub>t</sub> または P<sub>d</sub> の水溶性前駆体塩を活性成分の還元性を高め得るドーパントとして加え、この場合このドーパントのコバルトに対する質量割合は 0.01 : 100 ~ 0.3 : 100 である、請求項 8 に記載の方法。