

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4465114号
(P4465114)

(45) 発行日 平成22年5月19日 (2010.5.19)

(24) 登録日 平成22年2月26日 (2010.2.26)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 37/02 (2006.01)

B O 1 J 37/02 I O 1 C

B O 1 J 23/89 (2006.01)

B O 1 J 23/89 M

C 1 O G 2/00 (2006.01)

C 1 O G 2/00

請求項の数 14 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2000-573470 (P2000-573470)
 (86) (22) 出願日 平成11年10月4日 (1999.10.4)
 (65) 公表番号 特表2002-526241 (P2002-526241A)
 (43) 公表日 平成14年8月20日 (2002.8.20)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB1999/001626
 (87) 国際公開番号 W02000/020116
 (87) 国際公開日 平成12年4月13日 (2000.4.13)
 審査請求日 平成18年8月11日 (2006.8.11)
 (31) 優先権主張番号 98/9056
 (32) 優先日 平成10年10月5日 (1998.10.5)
 (33) 優先権主張国 南アフリカ (ZA)
 (31) 優先権主張番号 98/11334
 (32) 優先日 平成10年12月10日 (1998.12.10)
 (33) 優先権主張国 南アフリカ (ZA)

(73) 特許権者 500159211
 サソー ル テクノロジー (プロプライエタ
 リー) リミテッド
 南アフリカ国 ヨハネスブルグ、ローズバ
 ンク、スターデイ アベニュー 1
 (74) 代理人 100066692
 弁理士 浅村 皓
 (74) 代理人 100072040
 弁理士 浅村 肇
 (74) 代理人 100090701
 弁理士 小堀 貞文
 (74) 代理人 100102897
 弁理士 池田 幸弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒のための含浸方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

触媒前駆体の製造方法において、

多孔性の酸化物触媒支持体又は担体と活性触媒成分又はその前駆体と水とを含むスラリーを、温度 T_1 (式中、 $60 < T_1 < 95$ である)、大気圧より低い圧力 P_1 (式中、 P_1 は、 $T_1 = 60$ のときの大気圧 $> P_1 > 20 \text{ kPa (a)}$ から $T_1 = 95$ のときの大気圧 $> P_1 > 83 \text{ kPa (a)}$ の範囲である) で処理して、前記の支持体又は担体に前記活性触媒成分又はその前駆体を含浸させ、次いで含浸された支持体又は担体を部分的に乾燥する第一処理段階であって、前記の含浸された担体又は支持体が初期湿り度での強熱減量 (「 LOI_{iw} 」) の 1.2 倍より小さい強熱減量 (「 LOI 」) を有するような時点以後までは続けない第一処理段階と、

$60 < T_2 < 95$ 且つ $T_2 > T_1$ 、及び / 又は、 $P_2 < 20 \text{ kPa (a)}$ 且つ $P_2 < P_1$ であるような温度 T_2 、大気圧より低い圧力 P_2 で前記の含浸され部分的に乾燥された支持体又は担体を処理する後続の第二処理段階であって、そうすることによって、第二処理段階における前記の含浸された支持体又は担体の乾燥を、第一処理段階における乾燥より一層激しいものにし、これによって含浸され乾燥された担体又は支持体を生成する第二処理段階と、

前記の含浸され乾燥された担体又は支持体をか焼して、前記触媒前駆体を得る段階と、を含む、上記製造方法。

【請求項 2】

10

20

多孔性の酸化物触媒支持体が、 $8 \sim 50 \text{ nm}$ の平均孔径、 $0.1 \sim 1 \text{ ミリリットル/g}$ の細孔容積及び $1 \sim 500 \text{ }\mu\text{m}$ の平均粒径を有する粒状アルミナであり、硝酸コバルト、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を活性触媒成分の前駆体として使用し；

$1.18 \times y \sim 1.82 \times y \text{ kg}$ （式中、 x はアルミナ支持体のミリリットル/g単位のBET細孔容積であり、 y は含浸されるべきアルミナ支持体のkg単位の重量である）の $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を第一処理段階で使用し；

溶液の体積が $> x y$ リットルであるように十分な水を使用して、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を水中にまず溶解し；前記溶液を $60 \sim 95$ まで加熱し；大気圧下で支持体を前記溶液に加えてスラリーを形成して、該スラリーを連続的に混合する；ことを含む、

請求項1記載の方法。

10

【請求項3】

第一処理段階において、スラリーを連続的に混合しながら、 $60 \sim T_1 \sim 95$ 、大気圧 $> P_1 \sim 20 \text{ kPa}$ （ a ）を維持しながら、該スラリーを徐々に真空にさらし；

含浸されたアルミナ支持体の強熱減量（「LOI」）が LOI_{iw} の1.2倍になるまで、第一処理段階を続け；

第二処理段階において、含浸されたアルミナ支持体のLOIが LOI_{iw} の1.2倍である時に、支持体温度を $60 \sim 95$ に確実に制御し連続的に混合しながら、排気を増大して $P_2 < P_1$ であるようにし、第二処理段階の間、前記の含浸された支持体を一層激しく乾燥する、請求項2記載の方法。

【請求項4】

20

第二処理段階の間の一層激しい真空乾燥を、到達可能な最小圧力 P_2 で中断しないような仕方で行わせ；しかも、該条件下での真空乾燥を、明確に規定された最大LOI値に達するまで続け、この最大LOI値が LOI_{iw} の0.90倍より小さいか又は等しく、

第二処理段階の間、

大気圧より低い圧力 P_2 を制御することによって；

混合の度合いを制御若しくは調整することによって；

処理温度 T_2 を制御若しくは調整することによって；及び/又は、

スラリー中に熱風を導入することによって；

スラリーの乾燥速度を制御することを含む、請求項3に記載の方法。

【請求項5】

30

第二処理段階の間、初期湿り度の時に、乾燥速度が、 $(0.048 / \text{時間}) \text{ LOI}_{iw}$ より大きいように乾燥速度を制御し；

第二処理段階からの含浸され乾燥された担体又は支持体を、そのか焼に先立って、乾燥した環境中、周囲条件で保存することを含み；保存時間が $[(- 8.1 / \text{LOI}_{iw}) \text{ LOI}_{unload} + 26.2]$ 時間（式中、 LOI_{unload} は第二処理段階が終了する時のLOIである）より短い、請求項4に記載の方法。

【請求項6】

含浸され乾燥された支持体のか焼は、流動化床か焼炉内、又は、回転キルンか焼炉内で、 $200 \sim 300$ で実施し、及び/又は、

$\text{Co} \sim 5 \sim 70 \text{ g}$ / 支持体 100 g のコバルト装荷率を得るのに十分な硝酸コバルトを最初使用する、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

40

【請求項7】

アルミナ支持体の増大したコバルト装荷率を得るために、か焼された物質を、第2の含浸工程において更なる含浸工程、乾燥工程及びか焼工程にかけ；従って、第一処理段階、第二処理段階及びか焼が第1の含浸工程を構成する、請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

第2の含浸工程が、

第1の含浸工程のか焼された物質と、活性成分としてのコバルト又はその前駆体と、水とを含むスラリーを温度 T_1' （式中、 $60 \sim T_1' \sim 95$ である）、大気圧より低い

50

圧力 P_1' (式中 P_1' は、 $T_1' = 60$ のときの大気圧 $> P_1' = 20 \text{ kPa (a)}$ から $T_1' = 95$ のときの大気圧 $> P_1' = 83 \text{ kPa (a)}$ の範囲である) で処理して、該か焼された物質に活性触媒成分又はその前駆体を含浸させ、次いで該含浸された物質を部分的に乾燥する第一処理段階であって、前記の含浸された物質が LOI_{iw} の 1.2 倍より小さい LOI を有するような時点以後までは続けない第一処理段階と、

$60 < T_2' \leq 95$ 且つ $T_2' > T_1'$ 、及び/又は、 $P_2' < 20 \text{ kPa (a)}$ 且つ $P_2' < P_1'$ であるような温度 T_2' 、大気圧より低い圧力 P_2' で前記の含浸され部分的に乾燥された物質を処理する後続の第二処理段階であって、そうすることにより、第二処理段階における前記の含浸された物質の乾燥を、第一処理段階における乾燥より一層激しいものにし、これによって含浸され乾燥された物質を生成する第二処理段階と、

前記の含浸され乾燥された物質をか焼して、前記触媒前駆体を得る段階と、を含む、請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

硝酸コバルト、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を第 2 の含浸工程での活性触媒成分の前駆体として使用し；しかも、式 $1.82 \times 10^{-1} y_1$ により決定される $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の最大量が、触媒前駆体の所望のコバルト装荷率を越えるならば、第 2 の含浸工程で使用する $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の量を調整するという条件で、 $1.18 \times 10^{-1} y_1 \sim 1.82 \times 10^{-1} y_1 \text{ kg}$ (式中、 x_1 は第 1 の含浸段階からのか焼された物質のミリリットル / g 単位の BET 細孔容積であり、 y_1 は第 2 の含浸工程で含浸されるべき、第 1 の含浸工程からのか焼された物質の kg 単位の重量である) の $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を第 2 の含浸工程の第一処理段階で使用し；

第 2 の含浸工程において、溶液の体積が $> x_1 y_1$ リットルであるように十分な水を使用して $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を水中にまず溶解し；前記溶液を $60 \sim 95$ の温度まで加熱し；第 1 の含浸工程からのか焼される物質の $y_1 \text{ kg}$ の最後のインベントリーを大気圧下で前記溶液に添加してスラリーを形成し；次いで、前記スラリーを連続的に混合する；ことを含む、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

第 2 の含浸工程の第一処理段階において、スラリーを連続的に混合しながら、該スラリーを徐々に真空にさらし； $60 < T_1' \leq 95$ とし、大気圧 $> P_1' = 20 \text{ kPa (a)}$ とし；

含浸された物質の強熱減量 (「 LOI 」) が LOI_{iw} の 1.2 倍になるまで、第 2 の含浸工程の第一処理段階を続け；

第 2 の含浸工程の第二処理段階において、含浸された物質の LOI が LOI_{iw} の 1.2 倍である時に、部分的に乾燥した含浸物質の温度を $60 \sim 95$ に確実に制御し、連続的に混合しながら、 $P_2' < P_1'$ であるように排気を増大し、この第二処理段階の間、含浸された物質の一層激しく乾燥する、請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

第二処理段階の間の一層激しい真空乾燥を、到達可能な最小圧力で中断しないような仕方で行進させ；しかも、該条件下での真空乾燥を、明確に規定された最大 LOI 値に達するまで続け、この最大 LOI 値が LOI_{iw} の 0.90 倍より小さいか又は等しく；

第二処理段階の間、

大気圧より低い圧力 P_2' を制御することによって；

混合の度合いを制御若しくは調整することによって；

処理温度 T_2' を制御若しくは調整することによって；及び/又は、

スラリー中に熱風を導入することによって；

スラリーの乾燥速度を制御することを含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

第二処理段階の間、初期湿り度の時に、乾燥速度が、 $(0.048 / \text{時間}) \text{LOI}_{iw}$ より大きいように乾燥速度を制御し；

第二処理段階からの含浸され乾燥された担体又は支持体を、そのか焼に先立って、乾燥

10

20

30

40

50

した環境中、周囲条件で保存することを含み；保存時間が $[(- 8 . 1 / L O I_{i w}) L O I_{u n l o a d} + 26 . 2]$ 時間（式中、 $L O I_{u n l o a d}$ は第二処理段階が終了する時の $L O I$ である）より短い、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

含浸され乾燥された物質のか焼が、流動化床か焼炉内で又は回転キルンか焼炉内で $200 \sim 300$ で実施され；

第1の含浸工程の第一処理段階の間、及び／又は第2の含浸工程の第一処理段階の間に、活性成分の還元性を増強することができるドーパントとしてパラジウム（ Pd ）又は白金（ Pt ）の水溶性前駆体塩を添加し、しかも、[パラジウム又は白金金属]対[コバルト金属]の重量比が $0.01 : 100 \sim 0.3 : 100$ である、請求項 9～12のいずれか1項に記載の方法。

10

【請求項 14】

$1.18 \times y \sim 1.82 \times y$ kg （式中、 x はアルミナ支持体のミリリットル/ g 単位の BET 細孔容積であり、 y は含浸されるべきアルミナ支持体の kg 単位の重量である）の $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を第一処理段階で使用し；しかも、溶液の体積が $> xy$ リットルとなるのに十分な水を使用して、 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を水中にまず溶解し；支持体を周囲温度の溶液に加えてスラリーを形成し；次いで、前記スラリーを $60 \sim 95$ の高められた温度まで加熱する諸工程を含み、しかも、第一処理段階の間に加える大気圧より低い圧力又は真空が $20 kPa(a)$ 以下である、請求項 2 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

20

【0001】

本発明は触媒に関する。本発明は特に、触媒前駆体の製法に関する。

【0002】

本発明の第1の局面によると、多孔性の酸化物触媒支持体又は担体、活性触媒成分又はその前駆体、及び水からなるスラリーを、高められた温度及び大気圧より低い圧力での処理に第一処理段階でかけて、支持体又は担体の活性触媒成分又はその前駆体での含浸、そして含浸された支持体又は担体の部分的な乾燥を起こさせ、この第一処理段階は、含浸された担体又は支持体が初期湿り度での強熱減量（「 LOI_{iw} 」）の 1.2 倍より小さい強熱減量（「 LOI 」）を有するような時点以後までは継続しないものとし；

その後、この含浸され部分的に乾燥された支持体又は担体を、第二処理段階において、この処理段階での温度が第一処理段階での温度を越えそして／あるいはこの処理段階での大気圧より低い圧力が第一処理段階でのそれより低いように、高められた温度及び大気圧より低い圧力での処理にかけることにより、この第二処理段階において、この含浸された支持体又は担体に対して、第一処理段階におけるより一層激しい乾燥を行い、これによって含浸され乾燥された担体又は支持体を生成し；そして

30

含浸され乾燥された担体又は支持体をか焼して、触媒前駆体を得る

ことからなる触媒前駆体を製造する方法が提供される。

【0003】

生成する触媒前駆体は、実際には還元かけられて触媒が得られる。

【0004】

40

多孔性の酸化物触媒支持体は、特に、粒状であってよい。原則的に、市販で入手できる任意の酸化物触媒支持体を使用されることができる。使用されうる触媒支持体の例はアルミナ（ Al_2O_3 ）及びチタニア（ TiO_2 ）である。支持体は $8 \sim 50 nm$ 、一層望ましくは $10 \sim 15 nm$ の平均細孔容積を有する。支持体の細孔容積は $0.1 \sim 1$ ミリリットル/ g 、望ましくは $0.3 \sim 0.9$ ミリリットル/ g であってよい。平均粒径 $1 \sim 500 nm$ 、望ましくは $10 \sim 250 nm$ 、更に一層望ましくは $45 \sim 200 nm$ であってよい。支持体としてはアルミナが好ましく、従って、以下では、支持体としてアルミナをとって本発明を記載する。

【0005】

活性触媒成分は、少なくとも原則的に、コバルト（ Co ）、鉄（ Fe ）、ニッケル（ Ni

50

）又はルテニウム（ Ru ）のような既知の任意のフィッシャー・トロプシュ活性成分であってよいが、コバルト（ Co ）が好ましい。更に一層特定的には、硝酸コバルト（ $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ）を使用するのが好ましい。

【0006】

x がアルミナ支持体のミリリットル / g 単位の BET 細孔容積であり、また y が含浸されるべきアルミナ支持体の $k g$ 単位の重量であるとして、 $1.18xy \sim 1.82xy kg$ の $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ が第一処理段階で使用されることができる。

【0007】

本方法は、望ましくは蒸留水である水の中に $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を最初に溶解することを包含する。溶液の体積が xy リットルより多く、また望ましくは約 $2xy$ リットルであるように、十分な水が使用されてよい。

10

【0008】

本発明の1つの形態では、この溶液は $60 \sim 95$ の温度に加熱されてよく、次いで支持体がこの溶液に大気圧で添加されてスラリーが生成される。スラリーは連続方式で、例えば、スラリーが中に入れられる円錐形の真空乾燥機において内部で回転するスクリュによって、混合されてよい。

【0009】

第一処理段階では、溶液が始めに加熱される温度と同じであるか、あるいはこれとは異なってよい $60 \sim 95$ の温度で、望ましくはスラリーの連続的な混合、例えば攪拌の下で、スラリーが徐々に真空下におかれる。これは、スラリーの最初の処理にあたり、この処理は徐々に実施されるのが重要である。つまりスラリーの過度の沸騰が回避されるべきである。

20

【0010】

第一処理段階で加える大気圧より低い圧力又は真空は $20 kPa(a)$ まで、つまり大気圧から $20 kPa(a)$ の間であってよい。典型的に、 60 のスラリー温度に対しては、真空は約 $20 kPa(a)$ であり、 95 のスラリー温度に対しては約 $83 kPa(a)$ であろう。

【0011】

第一処理段階は、含浸されたアルミナ支持体の強熱減量が（「 LOI 」）が LOI_{iw} の 1.2 倍である、つまり初期湿り度（「 i_w 」）にある時の LOI の 1.2 倍となるまで継続されるのが好ましい。初期湿り度は、支持体の細孔の全てが液体で充満され、また、細孔を充満するのに必要な液体を上回る過剰の水分がないときに見られる。典型的に、最初の処理の時間は3時間以下又はそれ以上であろう。

30

【0012】

強熱減量（「 LOI 」）とは、完全なか焼に際しての、つまり Co_3O_4 / Al_2O_3 への分解に際しての重量損失の百分率と定義され、 400 での、つまり硝酸コバルトの定量的な分解を確実にするのに十分に高いが、好ましくないアルミン酸コバルトの生成を起こすには低すぎる温度でのか焼の際に認められる重量損失の百分率として実験的に測定されるべきである。

【0013】

40

初期湿り度の状態での LOI 値、つまり LOI_{iw} は、支持体の細孔容積そしてまた含浸されるべき触媒活性成分の量の関数として表すことができる。含浸の前の支持体の細孔容積は上記したように x ミリリットル / g に等しい。含浸されるべき $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ の量は支持体物質 1 グラム当り M グラムであり、また支持体物質 1 グラム当り $1.18x \sim 1.82x$ グラムである。従って、 M は最初に使用される $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ の量によって決まる。初期湿り度の状態での LOI 値は以下のように算出される。

$$LOI_{iw} = 100 \left((0.20M + x) / (0.475 + x + 1) \right) \dots (1)$$

【0014】

このことは、初期湿り度の状態での LOI は支持体の細孔容積及び触媒の製造のために使

50

用される $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の量に依存することを示す。

【0015】

LOI が LOI_{iw} の 1.2 倍であるまでの徐々な乾燥手続きによって、硝酸コバルトの過早の結晶化を生じる局所化された飽和を生起することなく硝酸コバルトの約 83% がアルミナ支持体の細孔内に定量的に引き込まれることが確実になる。

【0016】

初期湿り度をいくらか上回る湿度では、つまり含浸されたアルミナ支持体の LOI が LOI_{iw} の 1.2 倍であるとき、第二処理段階において過激な排気が行われてよく、例えば、真空ポンプが使用される場合に真空ポンプの吸引能力が増大され；同時に支持体の温度が 60 ~ 95 に確実に制御される。従って、含浸された支持体が床の形で収められている真空乾燥機が使用される場合、真空乾燥機の壁温度が設定が高められ、これによって、連続的混合、例えば攪拌の下で、床温度が 60 ~ 95 に確実に制御される。引き続いての処理はこれによって構成され、この処理では含浸された支持体の一層強力な乾燥が行われる。 $\text{LOI} = \text{LOI}_{iw}$ の 1.2 倍である時点に一旦到達すると、第二処理段階の間の一層強力な真空乾燥が、望ましくは

> 60 にはあるが 95 以下の温度、そして到達可能である最小圧力であって < 20 kPa (a) である圧力

の条件の下で、中断しないような仕方で進行するのが好ましい。

【0017】

これらの特定の条件下での真空乾燥は、明確に定義された必要な最大 LOI 値に達するまで維持されるべきであり、後述するように、この値は乾燥された物質をか焼が実施できる前のある期間にわたって保存する必要性に依存し、またこの必要な LOI の最大値は、 LOI_{iw} の 0.90 倍以下である。

【0018】

含浸され乾燥されたこの支持体のか焼は、流動化床か焼炉内で又は回転キルンか焼炉内で 200 ~ 300、望ましくは約 250 で実施される。

【0019】

従って、本方法は、支持体の含浸を実施するためにスラリーを使用し、つまり過剰の水分を用い；その後、含浸された支持体を第一処理段階の間 LOI_{iw} の 1.2 倍まで徐々に乾燥し；その後、必要な最大 LOI 値に達するまで、第二処理段階の一層強力な乾燥が実施される。

【0020】

5 ~ 70 g Co / 支持体 100 g、望ましくは 20 ~ 40 g Co / 支持体 100 g、一層望ましくは 25 ~ 35 g Co / 支持体 100 g のコバルト装荷率を得るのに十分な硝酸コバルトが最初に使用されてよい。

【0021】

上述の単一な支持体含浸工程で達成可能な最大のコバルト装荷率を表 1 に示す。

【0022】

表1:細孔容積と達成可能なコバルトの最大装荷率との相関

支持体の細孔容積(即ち、第一の含浸工程に先立つもの)	達成可能なコバルトの最大装荷率
0,90 ml/g	32,4g Co/100gAl ₂ O ₃
0,89 ml/g	32,0g Co/100gAl ₂ O ₃
0,88 ml/g	31,7g Co/100gAl ₂ O ₃
0,87 ml/g	31,3g Co/100gAl ₂ O ₃
0,86 ml/g	31,0g Co/100gAl ₂ O ₃
0,85 ml/g	30,6g Co/100gAl ₂ O ₃
0,84 ml/g	30,2g Co/100gAl ₂ O ₃
0,83 ml/g	29,9g Co/100gAl ₂ O ₃
0,82 ml/g	29,5g Co/100gAl ₂ O ₃
0,81 ml/g	29,2g Co/100gAl ₂ O ₃
0,80 ml/g	28,8g Co/100gAl ₂ O ₃

【0023】

最適なコバルト装荷率は、コバルトの利用がいまだに最適である最大のコバルト装荷率と定義される。Co / Al₂O₃触媒をフィッシャー・トロプシュ(Fischer-Tropsch)に応用する場合、細孔容積が約0.5ミリリットル/gで、平均孔径が12nmであるAl₂O₃については、コバルト装荷率と触媒の生産性との間には、Co 30g / Al₂O₃ 100gのコバルト装荷率まで直接的な比例性があることが測定された。

【0024】

細孔容積が0.5ミリリットル/gであるAl₂O₃支持体物質については、単一の含浸工程ではCo 30g / Al₂O₃ 100gの最適なコバルト装荷率が達成されえないことが表1から明らかである。単一の含浸工程でCo 30g / Al₂O₃ 100gのコバルト装荷率を達成するには、0.84ミリリットル/gの最小の細孔容積を有するAl₂O₃支持体物質が必要である。本発明に従うに、上記した最初のあるいは第1の含浸工程から得られるか焼された触媒前駆体(即ち、細孔容積が0.5ミリリットル/gである支持体物質の場合、Co 18.4g / Al₂O₃ 100g)が、第2の含浸工程でさらなる含浸、乾燥及びか焼にかけられねばならない。従って、第2の含浸工程は、

第1の含浸工程のか焼された物質、活性触媒成分としてのコバルト又はその前駆体、及び水からなるスラリーを、高められた温度及び大気圧より低い圧力での処理に第一処理段階でかけて、か焼された物質の活性触媒成分又はその前駆体での含浸、そして含浸された物質の部分的な乾燥を起こさせ、この第一処理段階は、含浸された物質がそのLOI_wの1.2倍より小さいLOIを有するような時点以後までは継続しないものとし；

その後、この含浸され部分的に乾燥された物質を、第二処理段階において、この処理段階での温度が第一処理段階での温度を越え、そして/あるいはこの処理段階での大気圧より低い圧力が第一処理段階でのそれより低いように、高められた温度及び大気圧より低い圧力での処理にかけることにより、この第二処理段階において、この含浸された物質に対して第一処理段階におけるより一層激しい乾燥を行い、これによって含浸され乾燥された物質を生成し；そして、含浸され乾燥された物質をか焼して、触媒前駆体を得る；

ことからなっておりよい。

【0025】

上記にも述べたように、触媒前駆体は実際には触媒を得るために還元される。

第1の含浸工程でCo(NO₃)₂・6H₂O前駆体を使用される場合、第2の含浸工程で同じ前駆体を使用されるのが好ましい。第2の含浸工程に際して使用されるCo(NO₃)₂・6H₂Oの量は、x₁が第1の含浸工程からのか焼された物質のミリリットル/g単位のBET細孔容積であり、またy₁が、第2の含浸工程で含浸されるべき第1の含浸工程からのか焼された物質のkg単位の重量であるとして、1.18x₁y₁~1.82x₁y₁kgであってよい。この範囲の硝酸コバルトでは、得られる触媒のコバルト装荷率に

10

20

30

40

50

関する限定された融通性が支持体を適当に変えることにより大きくされることができる。例えば、最初にアルミナが支持体物質として使用される場合、表 2 は、出発アルミナの細孔容積、つまり \times ミリリットル / g と、経験的に導出された達成可能な最大コバルト装荷率との間の相関を上記に述べた 2 工程含浸方式において示す。

【 0 0 2 6 】

表2:細孔容積と達成可能なコバルトの最大装荷率との相関

支持体の細孔容積(即ち、第一の含浸工程に先立つもの)	達成可能なコバルトの最大装荷率
0,50	35,5g Co/100g Al_2O_3
0,49	34,7g Co/100g Al_2O_3
0,48	33,9g Co/100g Al_2O_3
0,47	33,1g Co/100g Al_2O_3
0,46	32,4g Co/100g Al_2O_3
0,45	31,6g Co/100g Al_2O_3
0,44	30,8g Co/100g Al_2O_3
0,43	30,1g Co/100g Al_2O_3
0,42	29,3g Co/100g Al_2O_3
0,41	28,6g Co/100g Al_2O_3
0,40	27,8g Co/100g Al_2O_3

10

20

【 0 0 2 7 】

例えば、コバルト装荷率が $Co \quad 30 \text{ g} / Al_2O_3 \quad 100 \text{ g}$ である最終的な触媒が目的であるならば、出発アルミナ支持体は 0.43 ミリリットル / g の細孔容積をもたねばならない。

【 0 0 2 8 】

この量の硝酸コバルトは、蒸留水であるのが好ましい水中に最初に溶解されてよい。溶液の体積が $> x_1 y_1$ リットルである、望ましくは約 $2 x_1 y_1$ リットルであるように十分な水が使用されるであろう。この溶液は次いで $60 \sim 95$ の温度に加熱されてよい。この溶液に、第 1 の含浸工程の物質の、つまり第 1 の含浸及び焼の工程の触媒前駆体の最終的なインベントリ (inventory) である $y_1 \text{ kg}$ が大気圧で添加されてよく、一方、例えば、円錐形の真空乾燥機において内部で回転するスクリーによって、スラリーの連続的な混合が維持される。

30

【 0 0 2 9 】

第 2 の含浸工程の第一処理段階において、溶液が始めに加熱される温度と同じであるか、あるいはこれとは異なってよい $60 \sim 95$ の温度で、望ましくはスラリーの連続的な混合、例えば攪拌の下で、スラリーが徐々に真空下におかれる。これは、スラリーの第一処理段階にあたり、またこの初期処理は徐々に実施されるのが重要である。つまりスラリーの過度の沸騰が回避されるべきである。

【 0 0 3 0 】

第 2 の含浸工程の第一処理段階は、含浸された物質の LOI が LOI_{iw} の 1.2 倍である点までこの LOI が減少するまで、継続されるのが好ましい。最初の処理の時間は典型的に 3 時間まであるいはそれ以上であろう。

40

【 0 0 3 1 】

第一処理段階で加える大気圧より低い圧力又は真空は 20 kPa (a) まで、つまり大気圧から 20 kPa (a) の間であってよい。典型的に、 60 のスラリー温度に対しては、真空は約 20 kPa (a) であり、 95 のスラリー温度に対しては約 83 kPa (a) であろう。

【 0 0 3 2 】

前述の通り、 LOI が LOI_{iw} の 1.2 倍であるまでのこの徐々な乾燥手続きによって

50

、硝酸コバルトの過早の結晶化を生じる局所化された飽和を生起することなく硝酸コバルトの約 83% が か焼された物質 の細孔内に定量的に引き込まれることが確実になる。初期湿り度をいくらか上回る湿度では、つまり LOI が LOI_{iw} の 1.2 倍であるとき、第 2 の含浸工程の第二処理段階において過激な排気が行われてよく、例えば、真空ポンプが使用される場合に真空ポンプの吸引能力が増大され；同時に支持体の温度が 60 ~ 95 に確実に制御される。従って、含浸された物質が床の形で収められている真空乾燥機が使用される場合、真空乾燥機の壁温度の設定が高められ、これによって、連続的混合、例えば攪拌の下で、床温度が 60 ~ 95 に確実に制御される。連続的混合下で床温度が 60 より低く下がらないことを同時に確実にしつつ、最大真空度 ($< 20 \text{ kPa (a)}$) を適用するのが好ましい。第二処理段階はこれによって構成される。 $LOI = LOI_{iw}$ の 1.2 倍である時点に一旦到達すると、第二処理段階の間の真空乾燥が、望ましくは

> 60 にはあるが 95 以下の温度、そして到達可能である最小圧力であって $< 20 \text{ kPa (a)}$ である圧力

の条件の下で、中断しないような仕方で進行するのが好ましい。

【0033】

これらの特定の条件下での真空乾燥は、明確に定義された最大 LOI 値に達するまで維持されるべきであり、後述するように、この値は乾燥された物質を、か焼が実施できる前のある期間にわたって保存する必要性に依存し、またこの必要な LOI の最大値は LOI_{iw} の 0.90 倍以下である。

【0034】

含浸され乾燥されたこの物質のか焼は、流動化床か焼炉内で又は回転キルンか焼炉内で 200 ~ 300、望ましくは約 250 で実施される。

【0035】

第 1 の含浸工程の第一処理段階の間、及び / 又は第 2 の含浸工程の第一処理段階の間、活性成分の還元性を増強することができるドーパントとしてパラジウム (Pd) 又は白金 (Pt) の水溶性の前駆体塩が添加される。[パラジウム又は白金の金属] 対 [コバルト金属] の重量比が 0.01 : 100 ~ 0.3 : 100 であってよい。

【0036】

触媒支持体の含浸及び乾燥に際しての大きな乾燥速度は、触媒粒子中の活性成分が巨視的に均一に分布している、つまり卵殻状の分布がない触媒を生成することは当業者にとってこれまで一般に知られている。

【0037】

活性成分の巨視的な分布が極めて均一であるにせよ、第 1 及び第 2 の含浸段階の間、 LOI_{iw} の 1.2 倍という点からスラリーの乾燥速度を規定の乾燥プロフィルへの制御が一貫して達成されることが現在見いだされていることは驚くべきである。乾燥プロフィルの勾配、つまり初期湿り度である時の乾燥速度は ($0.048 / \text{時間}$) より大きいのが好ましい。乾燥プロフィルの勾配は初期湿り度である時に決定される。これは、実験データを経験式、例えば、

$y = a \cdot \ln(x) + b$ に合わせ、そして初期湿り度の時点での微係数を算出することにより行うことができるであろう。実験データに合致させるのに好適な式を決定した後、この種の式は全ての乾燥プロフィルについて、乾燥速度、つまり初期湿り度の時点での接線を算出するために専ら使用されるべきである。

【0038】

大気圧より低い圧力環境での含浸及び乾燥、つまり第 1 及び第 2 の含浸工程の最初のそして第二処理段階は、例えば、回転スクリーンを有する円錐状の真空乾燥機又は揺動真空乾燥機、望ましくは円錐状真空乾燥機内で実施されることができる。所望の乾燥プロフィルは、大気圧より低い圧力を低下することにより、一層効率的な混合により、真空乾燥機の壁の温度を上昇することにより、あるいは第二処理段階の間熱風を導入することにより達成されることができるが、一層効率的な混合によって達成されるのが好ましい。

【0039】

含浸されそして乾燥された物質が、その含浸及び乾燥の直後にか焼される必要はかならずしもないことも、当業者にとってこれまで一般に知られている。しかしながら、触媒支持体の含浸／乾燥と製品のか焼との間で保存が行われるなら、触媒の望ましい活性が劣ることが認められている。

【 0 0 4 0 】

第二処理段階の間本発明に従う乾燥プロフィールがまもられ、そして $0.9 L O I_{iw}$ より小さい $L O I$ 値まで、大気圧より低い圧力の下で $60 \sim 95$ で乾燥が直ちに継続されるならば、触媒支持体の含浸／乾燥と触媒前駆体のか焼との間の、乾燥環境中の周囲条件での許容可能な最大の保存時間は、 $L O I_{unloaded}$ 、即ち含浸された支持体の乾燥、つまり第二処理段階が終了された含浸された物質が真空乾燥装置から取り出される時の $L O I$ の直接的な関数であることが現在驚くべきことに見いだされている。か焼以前に許容可能な最大の保存時間は、 $((-8.1 / L O I_{iw}) L O I_{unloaded} + 26.2)$ 時間より短いのが好ましく、これによって一層望ましい活性を有する触媒が得られる。

10

【 0 0 4 1 】

第1の及び／又は第2の工程において、水中の硝酸コバルトの溶液を $60 \sim 95$ の温度まで加熱する代わりに、支持体が周囲温度で溶液に添加されてよく、その後、 $> 20 k P a(a)$ の真空まで排気するのに先立ってスラリーの温度が最低 60 そして最高 95 まで上昇される。最初の処理に際して、徐々な処理、つまりスラリーを過大に沸騰させない処理を実施するのを確実にするために温度がゆっくりと上昇されてよい。 $L O I = L O I_{iw}$ の 1.2 倍によって表される段階に一旦到達すると、真空ポンプによって得ることができる許容可能な最大の吸引能力を用い、 $(0.048 / \text{時間}) L O I_{iw}$ を越える乾燥速度を実現しつつ、 > 60 、望ましくは 95 のスラリー温度を目標とすることにより一層激しい処理が実施される。

20

【 0 0 4 2 】

得られる触媒は、水素と一酸化炭素とからなる合成ガスのフィッシャー・トロプシュ反応を接触してフィッシャー・トロプシュ製品を製造するために、フィッシャー・トロプシュ触媒として使用するのに特に好適である。

【 0 0 4 3 】

諸添付図面及び以下の非限定的な例を参照しつつ、次に一層詳細に本発明を説明する。諸例において、全ての触媒はその含浸及びか焼に関して同様に調製した。しかし、異なる例においては、乾燥の機構及び乾燥とか焼との間の保存時間は異なったが、このことは、これの最適値を確かめるためである。

30

【 0 0 4 4 】

例 1

本発明の方法に従って、アルミナで支持されたコバルト触媒の前駆体を調製した。支持体を溶液に添加することにより、 $17.4 k g$ の $C o (N O _ 3) _ 2 \cdot 6 H _ 2 O$ 、 $9.6 g$ の $(N H _ 3) _ 4 P t (N O _ 3) _ 2$ 及び $11 k g$ の蒸留水の溶液を、 $20.0 k g$ のガンマアルミナ支持体 (U b e r s e e r i n g 40、22297 ハンブルク (Hamburg)、ドイツの C o n d e a C h e m i e G m B H から P u r A l o x S C C A 5 / 150、細孔容積は 0.48 ミリリットル / g) と混合した。第1の含浸工程において、スラリーを円錐状の真空乾燥機にいれそして連続的に混合した。このスラリーの温度を 60 の上昇し、その後 $20 k P a(a)$ の真空度を適用した。乾燥の最初の3時間に際して、つまり第一処理段階の間、温度をゆっくり上昇しそして3時間後に 95 に到達させた。式1を用いそして x に 0.48 (ミリリットル / g) をまた M に 0.87 ($C o (N O _ 3) _ 2 \cdot 6 H _ 2 O (g) /$ アルミナ (g)) を与えて $L O I_{iw}$ を算出した。これによって 35% の $L O I_{iw}$ が与えられる。含浸／乾燥段階の間真空乾燥機から取り出した試料を、空气中で10分間にわたって 400 でか焼することにより、含浸された物質の試料の $L O I$ 値を決定した。アルミン酸コバルトを生成することなく 400 で全ての硝酸コバルトが分解し、 $C o _ 3 O _ 4 / A l _ 2 O _ 3$ を生成するであろう。3時間後の $L O I$ は 42.1% 、つまり $1.20 L O I_{iw}$ であった。その後、第二処理段階の間、一層強烈に乾燥を行った。即ち

40

50

圧力を 7 kPa (a) まで低下した。6 時間後、第一処理段階の開始から知られるごとく、 LOI が 30.7% 、つまり 0.88 LOI_{iw} であることが分かった。 LOI 値が 25.7% 、つまり 0.73 LOI_{iw} に達した後、第二処理段階を終了しそして含浸された所望の支持体を 250°C でか焼した。 $\text{Co } 30 \text{ g} / \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ } 100 \text{ g}$ のコバルト装荷率を有する触媒を得るために、第 2 の含浸工程を実施した。か焼した物質を溶液に添加することにより、 9.4 kg の $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 、 15.7 g の $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ 及び 15.1 kg の蒸留水の溶液を、第 1 の含浸工程からのか焼された物質 20.0 kg と混合した。このスラリーの温度を 60°C まで上昇し、その後 20 kPa (a) の真空度を適用した。式 1 を用いそして x_1 に 0.36 (ミリリットル / g) (測定値) をまた M に 0.47 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (g) / アルミナ (g)) を与えることにより LOI_{iw} をやはり算出できる。これによって 35% の LOI_{iw} が得られる。乾燥の最初の 3 時間に際して、つまり第 2 の含浸段階の第一処理段階の間、温度をゆっくり上昇しそして 3 時間後に 95°C に到達させた。3 時間後の LOI は 37.0% 、つまり 1.28 LOI_{iw} であった。その後、つまり第 2 の含浸工程の第二処理段階の間、一層強烈に乾燥を行った。即ち圧力を 7 kPa (a) まで低下した。6 時間後、第 2 の含浸工程の第一処理段階の開始から知られるごとく、 LOI は 26.8% 、つまり 0.92 LOI_{iw} であった。 LOI 値が 20.5% 、つまり 0.71 LOI_{iw} に達した後、この第二処理段階を終了しそして得られる含浸され乾燥された物質を 250°C でか焼して触媒前駆体を得た。

【0045】

例 2

例 1 に従って触媒前駆体を調製した。但し、各々の含浸工程の後でそのか焼の前に、含浸され乾燥された物質を周囲温度の乾燥した環境中で 48 時間保存した。

【0046】

例 3

例 1 に従って触媒前駆体を調製したが、ただし引き続き各々の含浸工程の後でそのか焼の前に、含浸され乾燥された物質を周囲温度の乾燥した環境中で 15 時間保存した。

例 1 ~ 3 での触媒前駆体の乾燥プロフィールを図 3 a 及び 3 b 中に示す。算出された勾配、即ち乾燥速度を表 3 に示し、また LOI_{iw} の関数として図 1 に示す。

【0047】

10

20

表 3 : 初期湿り度の時での乾燥プロフィルの接線。

『例 X / 1』なる表示は、含浸工程 1 の後での例 X を示す。

触媒前駆体	勾配 (m % / 時間)
例 1 / 1	3. 2 5
例 2 / 1	4. 1 8
例 3 / 1	2. 4 0
例 4 / 1	0. 5 1
例 1 / 2	2. 7 9
例 2 / 2	1. 9 5
例 3 / 2	2. 5 9
例 4 / 2	1. 1 1

10

20

【 0 0 4 8 】

38 ~ 150 μm の範囲の 10 ~ 30 g の触媒、即ち例 1 ~ 3 の外部で適切に還元された触媒前駆体を、300 ミリリットルの融解した口ウ中に懸濁させ、そして内部容積が 500 ミリリットルの CSTR 内に装入した。供給ガスは H_2 / CO モル比が 1.5 / 1 ~ 2.3 / 1 の水素と一酸化炭素とからなった。この反応器を電氣的に加熱し、またガス - 液物質移動の制約を全て無くすために、十分に大きな攪拌機速度を用いた。供給流量は、ブルックス (Brooks) 重量流量制御器によって制御し、また 2 ~ 4 $\text{m}^3_{\text{n}} / (\text{時間} \cdot \text{kg 触媒})$ の範囲の空間速度を用いた。生成物のスペクトルを特徴づけるために、永久ガス及び揮発性の塔頂炭化水素の GC (ガスクロマトグラフィ) 分析を用いた。

30

【 0 0 4 9 】

管型反応器内での合成に先立って、純粋水素の空間速度 2500 / 時間及び大気圧で、全ての触媒前駆体を還元した。温度を室温から 350 ~ 425 まで 1 / 分の速さで上昇し、その後等温条件を 6 ~ 16 時間維持した。

スラリー相のフィッシャー・トロプシュ合成の性能の結果を表 4 に示す。

【 0 0 5 0 】

表4:スラリー相のフィッシャー・トロプシュ合成の結果

	例 1	例 2	例 3
実施した分析	233\$	242\$	265\$
合成条件			
か焼した触媒の重量 (g)	22,1	21,1	20,7
反応温度 (°C)	221	222	220
反応圧力 (バール)	20,5	20,0	20,3
流通時間 (時間)	15,5	15,0	15,3
供給ガスの組成:			
H ₂ (容積%)	54,6	54,1	55,5
CO (容積%)	28,5	28,4	27,5
CO ₂ (容積%)	0,58	0,56	0,50
合成ガス (H ₂ + CO) の空間速度 (m ³ _N /触媒 kg/時間)	2,5	2,4	2,4
反応器の分圧			
H ₂ (バール)	4,0	4,9	3,9
CO (バール)	2,4	2,9	2,3
H ₂ O (バール)	6,2	5,1	6,1
CO ₂ (バール)	0,4	0,3	0,3
合成の成績			
転化率: 合成ガス (%)	76,0	67,7	76,8
固有の相対的フィッシャー・ トロプシュ比活性	1,00	0,75	1,04
炭素原子 CH ₄ 選択率 (%)	3,3	4,8	3,4
CO ₂ に転化された CO 全量の CO (%)	3,7	2,3	3,9

【 0 0 5 1 】

報告されているコバルトを基礎とする、

$$r_{FT} = (k_{FT} P_{H_2} P_{CO}) / (1 + K P_{CO})^2$$

のようなフィッシャー・トロプシュ速度式を適用することにより、報告した各々の操作についてアレニウスが誘導した指数関数の前にある係数 k_{FT} を推定した。相対的な固有のフィッシャー・トロプシュ比活性は、(触媒 z の指数関数の前にある係数) / (例 1 / 2 の触媒の指数関数の前にある係数) と定義され、ここで触媒 z は例 2 / 2、3 / 2 又は 4 / 2 の触媒であってよい。

【 0 0 5 2 】

一層望ましい相対的な固有のフィッシャー・トロプシュ活性が 0.93 であり、従って、あまり望ましくない相対的な固有のフィッシャー・トロプシュ活性は < 0.93 である。

【 0 0 5 3 】

例 4

例 1 に従って、触媒前駆体を調製した。但し、第 1 及び第 2 の含浸段階の間攪拌は行わなかった。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 4 】

例 1 及び 4 の乾燥プロフィールは、図 4 a 及び 4 b 中に見ることができる。算出された勾配は表 3 に与えられ、また図 1 中で LOI_{iw} の関数として示される。

【 0 0 5 5 】

調製及びか焼の後、触媒前駆体を還元しそして得られる触媒のフィッシャー・トロプシュ合成を前記の記載した手順に従って知った。これらの触媒のフィッシャー・トロプシュ合成の結果を表 5 に与える。

【 0 0 5 6 】

表5:スラリー相のフィッシャー・トロプシュ合成の結果

	例 1	例 4
実施した 分析	233\$	243\$
合成条件		
か焼した触媒の重量 (g)	22,1	21,7
反応温度 (°C)	221	222
反応圧力 (バール)	20,5	19,8
流通時間 (時間)	15,5	15,5
供給ガスの組成:		
H_2 (容積%)	54,6	54,4
CO (容積%)	28,5	28,0
CO_2 (容積%)	0,58	0,50
合成ガス ($H_2 + CO$) の空間速度 (m^3_n /触媒 kg /時間)	2,5	2,4
反応器の分圧		
H_2 (バール)	4,0	10,0
CO (バール)	2,4	5,0
H_2O (バール)	6,2	0,8
CO_2 (バール)	0,4	0,1
合成の成績		
転化率: 合成ガス (%)	76,0	12,9
固有の相対的フィッシャー・ トロプシュ比活性	1,00	0,11
炭素原子 CH_4 選択率 (%)	3,3	12,7
CO_2 に転化された CO 全量の CO (%)	3,7	1,2

【 0 0 5 7 】

例 5

例 1 に従って触媒前駆体を調製した。但し、含浸され乾燥された物質を、第 1 の含浸工程に際して LOI 31%、つまり $0.89 LOI_{iw}$ で取り出した。取り出した後、含浸され乾燥された物質を 250 で直ちにか焼した。第 2 の含浸工程に際して、含浸され乾燥された物質を LOI 26%、つまり $0.90 LOI_{iw}$ で取り出した。取り出した後、含浸され乾燥された物質を 250 で直ちにか焼した。

【 0 0 5 8 】

例 6

本発明の方法に従って、アルミナで支持されたコバルト触媒の前駆体を調製した。支持体を溶液に添加することにより、 221.13 kg の $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 121.5 g の $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ 及び 180.91 kg の蒸留水の溶液を、 270.0 kg のガンマアルミナ支持体 (Uberseering 40、22297 ハンブルク (Hamburg)、ドイツの Condea Chemie GmbH からの Condea SCCa 5/150、細孔容積は 0.45 ミリリットル/g) と混合した。第 1 の含浸工程において、スラリーを円錐状の真空乾燥機にいれそして連続的に混合した。このスラリーの温度を 60°C に上昇し、そして 20 kPa の真空度を適用した。乾燥の最初の 3 時間に際して、つまり第一処理段階の間、温度をゆっくり上昇しそして 3 時間後に 95°C に到達させた。式 1 を用いそして x に 0.45 (ミリリットル/g) をまた M に 0.82 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{g}) / \text{アルミナ}(\text{g})$) を与えて LOI_{iw} を算出することができる。これによって 33% の LOI_{iw} が得られる。 LOI 値は例 1 に記載のように決定した。3 時間後の LOI は 41.8% 、つまり 1.28 LOI_{iw} であった。その後、第二処理段階の間、圧力を 12 kPa (a) まで低下しそして 8 時間後、第一処理段階の開始から知られるごとく、 LOI が 30.5% 、つまり 0.9 LOI_{iw} であることが分かった。第二処理段階を終了したか焼段階を開始する間の 1 時間の待ち時間の後、含浸され乾燥された物質を 250°C でか焼した。 $\text{Co } 30 \text{ g} / \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ } 100 \text{ g}$ のコバルト装荷率を有する触媒前駆体を得るために、第 2 の含浸工程を実施した。か焼した物質を溶液に添加することにより、 171.24 kg の $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 269.2 g の $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ 及び 240.1 kg の蒸留水の溶液を、第 1 の含浸工程からのか焼された物質 330 kg と混合した。このスラリーの温度を 60°C まで上昇し、そして 20 kPa の真空度を適用した。式 1 を用いそして x に 0.35 (ミリリットル/g) をまた M に 0.52 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{g}) / \text{アルミナ}(\text{g})$) を与えることにより LOI_{iw} をやはり算出できる。これによって、 28% の LOI_{iw} が得られる。乾燥の最初の 3 時間に際して、つまり第 2 の含浸工程の第一処理段階の間、温度をゆっくり上昇しそして 3 時間後に 95°C に到達させた。3 時間後の LOI は 38.5% 、つまり 1.38 LOI_{iw} であった。その後、第 2 の含浸工程の第二処理段階の間、圧力を 12 kPa (a) まで低下し、そして 7 時間後、第 2 の含浸工程の第一処理段階の開始から知られるごとく、 LOI は 25.0% 、つまり 0.89 LOI_{iw} であることが分かった。第二処理段階を終了したか焼を開始する間の 1 時間の待ち時間の後、含浸され乾燥された物質を 250°C でか焼した。

【0059】

例 7

例 1 に従って触媒前駆体を調製した。但し、第 2 の含浸工程の第二処理段階の後でそのか焼の前に、含浸され乾燥された物質を周囲温度の乾燥した環境中で 26 時間保存した。

【0060】

本発明の方法に従って、アルミナで支持されたコバルト触媒の前駆体を調製した。支持体を溶液に添加することにより、 17.4 kg の $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 9.6 g の $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ 及び 11 kg の蒸留水の溶液を、 20.0 kg のガンマアルミナ支持体 (Uberseering 40、22297 ハンブルク (Hamburg)、ドイツの Condea Chemie GmbH からの Condea SCCa 5/150、細孔容積は 0.48 ミリリットル/g) と混合した。第 1 の含浸工程において、スラリーを円錐状の真空乾燥機にいれそして連続的に混合した。このスラリーの温度を 60°C の上昇し、そして 20 kPa (a) の真空度を適用した。乾燥の最初の 3 時間に際して、つまり第一処理段階の間、温度をゆっくり上昇しそして 3 時間後に 95°C に到達させた。式 1 を用いそして x に 0.48 (ミリリットル/g) をまた M に 0.87 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{g}) / \text{アルミナ}(\text{g})$) を与えて LOI_{iw} を算出することができる。3 時間後の LOI は 42.1% 、つまり 1.20 LOI_{iw} であった。その後、第二処理段階の間、圧力を 7 kPa (a) まで低下しそして 7 時間後、第一処理段階の開始から知られるごとく

、 LOI が29.5%、つまり0.84 LOI_{iw} であることが分かった。含浸され乾燥された物質を250℃で直ちにか焼した。 Co 30 g / Al_2O_3 100 gのコバルト装荷率を有する触媒前駆体を得るために、第2の含浸工程を実施した。か焼した物質を溶液に添加することにより、9.4 kgの $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、15.7 gの $(NH_3)_4Pt(NO_3)_2$ 及び15.1 kgの蒸留水の溶液を、第1の含浸工程からのか焼された物質20.0 kgと混合した。このスラリーの温度を60℃まで上昇し、そして20 kPaの真空度を適用した。式1を用いそして x に0.36 (ミリリットル/g)をまた M に0.47 ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (g) / アルミナ (g))を与えることにより LOI_{iw} をやはり算出できる。これによって29%の LOI_{iw} が得られる。乾燥の最初の3時間に際して、つまり第2の含浸工程の第一処理段階の間、温度をゆっくり上昇しそして3時間後に95℃に到達させた。3時間後の LOI は37.0%、つまり1.28 LOI_{iw} であった。その後、第2の含浸工程の第二処理段階の間、圧力を7 kPa (a)まで低下し、そして7時間後、第2の含浸工程の第一処理段階の開始から知られるごとく、 LOI は25.0%、つまり0.86 LOI_{iw} であることが分かった。含浸されそして乾燥された物質を、そのか焼の前に周囲温度の乾燥した環境中で6時間保存した。

10

【0061】

例 9

例8に従って触媒前駆体を調製した。但し、第2の含浸工程の第二処理段階の後でそのか焼の前に、含浸され乾燥された物質を周囲温度の乾燥した環境中で35時間保存した。

【0062】

20

例 10

例8に従って触媒前駆体を調製した。但し、第2の含浸工程の第二処理段階の後でそのか焼の前に、含浸され乾燥された物質を周囲温度の乾燥した環境中で16時間保存した。

【0063】

例 11

例8に従って触媒前駆体を調製した。但し、第2の含浸工程の第二処理段階の後でそのか焼の前に、含浸され乾燥された物質を周囲温度の乾燥した環境中で22時間保存した。

【0064】

調製及びか焼の後、例6～11の触媒前駆体を還元して触媒を得、そして、これらの触媒のフィッシャー・トロプシュ固有活性を前記の記載した手順に従って知った。これらの触媒のフィッシャー・トロプシュ合成の結果を表6及び7に与える。

30

【0065】

表6:スラリー相のフィッシャー・トロプシュ合成の結果

	例 6	例 7	例 8
実施した分析	196F	233F	237F
合成条件			
か焼した触媒の重量 (g)	20,7	21,9	18,4
反応温度 (°C)	220	221	221
反応圧力 (バー)	20,2	20,2	19,9
流通時間 (時間)	15,0	15,0	15,0
供給ガスの組成:			
H ₂ (容積%)	53,7	53,9	55,2
CO (容積%)	27,8	27,7	26,4
CO ₂ (容積%)	0,47	0,54	0,53
合成ガス (H ₂ + CO) の空間速度 (m ³ _n /触媒 kg /時間)	4,1	4,0	4,2
反応器の分圧			
H ₂ (バー)	6,2	6,5	6,5
CO (バー)	3,2	3,4	3,1
H ₂ O (バー)	4,2	3,9	3,9
CO ₂ (バー)	0,2	0,2	0,2
合成の成績			
転化率: 合成ガス (%)	57,4	54,9	56,2
固有の相対的フィッシャー・ トロプシュ比活性	1,00	0,90	0,93
炭素原子 CH ₄ 選択率 (%)	1,6	4,7	5,9
絶対的 WGS 反応速度 (CO ₂ に転化された CO (モル)/ (触媒支持体 (g))	1,7×10 ⁻⁷	1,7×10 ⁻⁷	1,6×10 ⁻⁷
絶対的 FT 反応速度 (HC に転化された CO (モル)/ (触媒支持体 (g))	9,76×10 ⁻⁶	9,16×10 ⁻⁶	9,81×10 ⁻⁶

表7:スラリー相のフィッシャー・トロプシュ合成の結果

実施した分析	例 9 224F	例 10 229F	例 11 239F
合成条件			
か焼した触媒の重量 (g)	20,2	20,3	17,1
反応温度 (°C)	221	220	221
反応圧力 (バー)	20,2	20,0	20,0
流通時間 (時間)	15,0	15,0	15,0
供給ガスの組成:			
H ₂ (容積%)	54,6	53,8	52,7
CO (容積%)	26,8	27,2	27,6
CO ₂ (容積%)	0,61	0,36	0,56
合成ガス (H ₂ + CO) の空間速度 (m ³ _n /触媒 kg /時間)	4,1	3,9	4,1
反応器の分圧			
H ₂ (バー)	6,5	7,2	6,0
CO (バー)	3,2	3,6	3,0
H ₂ O (バー)	3,9	3,2	4,2
CO ₂ (バー)	0,2	0,2	0,2
合成の成績			
転化率: 合成ガス (%)	55,6	47,6	57,4
固有の相対的フィッシャー・ トロプシュ比活性	0,86	0,71	0,93
炭素原子 CH ₄ 選択率 (%)	5,0	8,3	6,7
絶対的 WGS 反応速度 (CO ₂ に転化された CO (モル)/ (触媒支持体 (g))	1,3x10 ⁻⁷	1,3x10 ⁻⁷	1,4x10 ⁻⁷
絶対的 FT 反応速度 (HC に転化された CO (モル)/ (触媒支持体 (g))	9,44x10 ⁻⁶	7,67x10 ⁻⁶	9,61x10 ⁻⁶

【 0 0 6 7 】

フィッシャー・トロプシュ合成は、合成ガスをより高級の炭化水素、例えば、ガソリン、ディーゼル油、ロウに転化することである。合成ガス、つまり主成分としての水素と一酸化炭素とのガス混合物は、当業者にとって周知の方法、例えば、天然ガスの自熱改質又は部分酸化によって、天然ガスから製造されることができる。フィッシャー・トロプシュ合成法は、鉄、ニッケル、コバルト又はルテニウムを基体とする触媒を使用することにより実施することができる。触媒は固定床、スラリー相、及び流動化床でフィッシャー・トロプシュ法を応用するのに使用されることができる。支持されたコバルトを基体とするスラリー相のフィッシャー・トロプシュ触媒によってロウ製品が製造されることが知られている。このロウ製品はそのまま使用されることができ、あるいは、例えば、技術上知られた方法によってガソリン及びディーゼル油に水素化分解されることができる。

【 0 0 6 8 】

フィッシャー・トロプシュ合成のための支持された触媒では、触媒性能に関しては触媒組成だけが重要であり、また触媒支持体の任意の含浸方法を用いることができる、つまり触媒の製法は重要でないことがこれまで当業者に一般に支持されている。

【 0 0 6 9 】

しかし、既知の方法に従って製造される触媒が遭遇する重大な問題は、含浸された物質が同じ効率で乾燥されないならば、あるいは含浸された物質の乾燥とその後焼との間に待機期間があるならば、触媒はマイクロ C S T R 反応器で同じ活性を示さないことである。

【 0 0 7 0 】

本出願者は、含浸及び乾燥に際して特定の乾燥プロファイルがまもられること、そして待機期間が必要であるならば、含浸された物質が、設定した規格まで更に乾燥され、また乾燥された物質が設定された期間内で焼されることを確実にすることによって乾燥方法を最適化すると、許容できる活性を有する均質な触媒を製造できることが驚くべきことに見いだしている。

10

【 0 0 7 1 】

従って、本発明はフィッシャー・トロプシュ合成の優れた性能を有し、また高活性を生む触媒を得ることができる触媒前駆体を製造する乾燥方法を最適化することを包含する。一層特定の発明は、触媒前駆体を製造するのに際して、含浸された物質の効率的な乾燥を提供し、また一旦乾燥されると、乾燥に際して導入される触媒の優れた特性が、その後焼まで維持される。

20

【図面の簡単な説明】

【図 1】 上記諸例の触媒の幾つかに関する、 LOI_{iw} に対する初期湿り度の点での乾燥速度のプロットを示す。

【図 2】 再び上記諸例の触媒の幾つかに関する、取り出し時の LOI に対する保存時間のプロットを示す。

【図 3 a】 第一の C o 含浸、乾燥の工程に際しての例 1、2 及び 3 の諸触媒の乾燥プロファイルを示す。

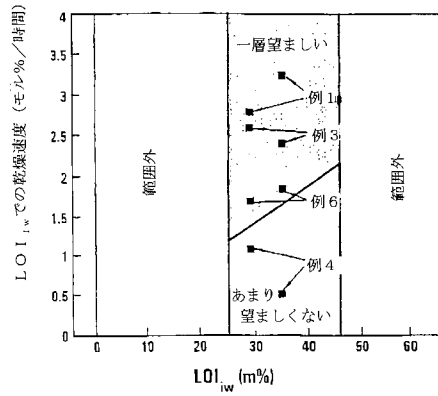
【図 3 b】 第二の C o 含浸、乾燥の工程に際しての例 1、2 及び 3 の諸触媒の乾燥プロファイルを示す。

【図 4 a】 第一の C o 含浸、乾燥の工程に際しての例 1 及び 4 の諸触媒の乾燥プロファイルを示す。

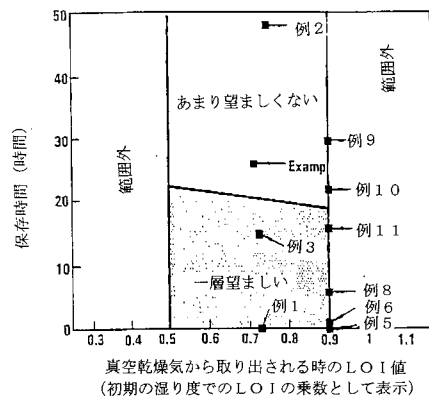
30

【図 4 b】 第二の C o 含浸、乾燥の工程に際しての例 1 及び 4 の諸触媒の乾燥プロファイルを示す。

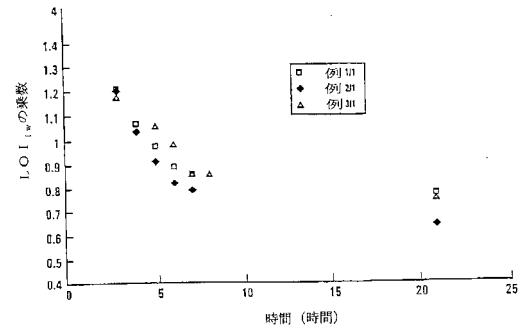
【図 1】



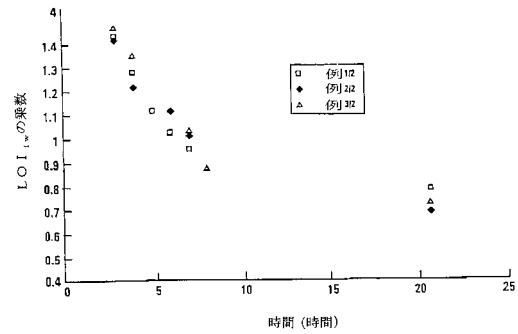
【図 2】



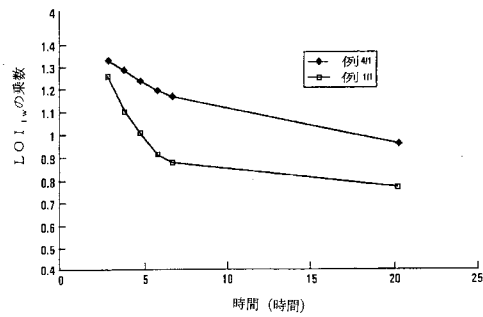
【図 3 a】



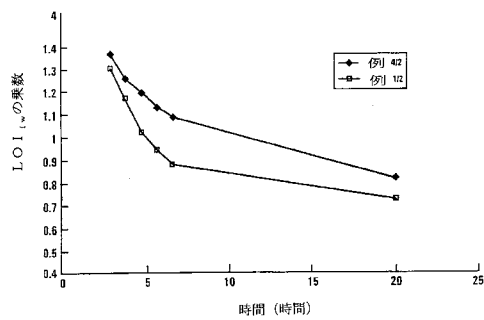
【図 3 b】



【図 4 a】



【図 4 b】



フロントページの続き

- (72)発明者 ファン ベルゲ、ベテル、ヤコブス
南アフリカ国 ファールパルク、ケイスカムマ アベニュー 4
- (72)発明者 ファン デ ロースドレヒト、ヤン
南アフリカ国 ファールパルク、エッジ オブ ザ パール 63
- (72)発明者 カリカト、エルジー、アドリアーナ
南アフリカ国 サソールブルク、オーストフィゼン ストリート 24
- (72)発明者 バルラダス、シーン
南アフリカ国 パリス、ジョンマル セモ イースティト
- (72)発明者 シグウェベラ、ブレラニ、ハンフリー
南アフリカ国 サソールブルク、レティーフ ストリート 2、オランジェ フラッツ 9

審査官 岡田 隆介

- (56)参考文献 欧州特許出願公開第00736326(E P, A1)
特開平09-215738(J P, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
B01J 21/00-38/74