

【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10月5日(2006.10.5)

【公表番号】特表2002-526241(P2002-526241A)

【公表日】平成14年8月20日(2002.8.20)

【出願番号】特願2000-573470(P2000-573470)

【国際特許分類】

B 01 J 37/02 (2006.01)

B 01 J 23/89 (2006.01)

C 10 G 2/00 (2006.01)

【F I】

B 01 J 37/02 101C

B 01 J 23/89 M

C 10 G 2/00

【手続補正書】

【提出日】平成18年8月11日(2006.8.11)

【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】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_w')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】多孔性の酸化物触媒支持体が、 $8 \sim 50 \text{ nm}$ の平均孔径、 $0.1 \sim 1$ ミリリットル/gの細孔容積及び $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 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。

【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°C 、大気圧 $> P_1' = 20 \text{ kPa}$ (a) を維持しながら、該スラリーを徐々に真空中にさらし；

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 $60 \sim 95^{\circ}\text{C}$ 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】 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進行させ；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 3 に記載の方法。

【請求項 5】 第二処理段階の間、初期湿り度の時に、乾燥速度が、(0.048 / 時間) 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、 $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ で実施し、及び／又は、

$5 \sim 70 \text{ g}$ / 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。

【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、 $60^{\circ}\text{C} < T_1' < 95^{\circ}\text{C}$ である)、大気圧より低い圧力 P_1' (式中 P_1' は、 $T_1' = 60^{\circ}\text{C}$ のときの大気圧 $> P_1' = 20 \text{ kPa}$ (a) から $T_1' = 95^{\circ}\text{C}$ のときの大気圧 $> P_1' = 84 \text{ kPa}$ (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、

$60^{\circ}\text{C} < T_2' < 95^{\circ}\text{C}$ 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 $1.82 \times_1 y_1$ 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、 $1.18 \times_1 y_1 \sim 1.82 \times_1 y_1 \text{kg}$ （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； $60 \sim T_1' \sim 95$ とし、大気圧 $> P_1' \sim 20 \text{kPa}$ （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進行させ；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 / 時間） 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 / LOI_{iw}) $LOI_{unload} + 26.2$]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。

【請求項14】 $1.18 \times y \sim 1.82 \times y \text{kg}$ （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；しかも、溶液の体積が $> x y$ リットルとなるの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；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。