

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4914840号  
(P4914840)

(45) 発行日 平成24年4月11日(2012.4.11)

(24) 登録日 平成24年1月27日(2012.1.27)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 23/75 (2006.01)

B O 1 J 23/74 3 1 1 M

B O 1 J 37/18 (2006.01)

B O 1 J 37/18

C 1 O G 2/00 (2006.01)

C 1 O G 2/00

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2007-549969 (P2007-549969)  
 (86) (22) 出願日 平成17年12月22日(2005.12.22)  
 (65) 公表番号 特表2008-526486 (P2008-526486A)  
 (43) 公表日 平成20年7月24日(2008.7.24)  
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2005/054375  
 (87) 国際公開番号 W02006/075216  
 (87) 国際公開日 平成18年7月20日(2006.7.20)  
 審査請求日 平成20年9月16日(2008.9.16)  
 (31) 優先権主張番号 60/642, 937  
 (32) 優先日 平成17年1月11日(2005.1.11)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(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 100075409  
 弁理士 植木 久一  
 (74) 代理人 100115082  
 弁理士 菅河 忠志  
 (74) 代理人 100125184  
 弁理士 二口 治  
 (74) 代理人 100125243  
 弁理士 伊藤 浩彰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィッシャー・トロプシュ合成用の担持コバルト触媒の製造

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

活性化ステージで、還元可能な酸化コバルトを含有する粒状の還元前の硝酸コバルトベース担持フィッシャー・トロプシュ合成触媒前駆体を、還元ガスとしての水素で処理して、酸化コバルトをある期間にわたってコバルトに還元し、アンモニアおよび水が形成されること、なお該還元は、優勢的にC o OがC oに還元される時間を包含する；

水を含む未反応水素を活性化ステージから回収し、未反応水素を処理して、その露点を低下させ、回収した未反応水素の少なくとも一部をリサイクル水素として活性化ステージに戻すこと；および

活性化ステージのアンモニア濃度を、少なくとも優勢的にC o OがC oに還元される時間中、2 5 0 体積 p p m (「v p p m」) 未満に維持することを含む担持フィッシャー・トロプシュ触媒の製造方法。

## 【請求項 2】

活性化ステージのアンモニア濃度を、少なくとも優勢的にC o OがC oに還元される時間中、7 0 v p p m 未満に維持する請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

活性化ステージのアンモニア濃度を、少なくとも優勢的にC o OがC oに還元される時間中、4 5 v p p m 未満で維持する請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

活性化ステージから回収される未反応水素からN H<sub>3</sub>を除去して、活性化ステージのア

10

20

ンモニア濃度を、少なくとも優勢的に $\text{CoO}$ が $\text{Co}$ に還元される時間中、 $250 \text{ vppm}$ 未満に維持する請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】

未反応水素中に存在する水およびいくらかの $\text{NH}_3$ を、共通のプロセス工程または単位操作で、未反応水素から同時に除去する請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】

還元可能な酸化コバルトを含有する粒状の還元前の硝酸コバルトベース担持フィッシャー・トロプシュ合成触媒前駆体を、請求項1～5のいずれかに記載の方法に従い活性化または還元することで得られた触媒と、水素( $\text{H}_2$ )および一酸化炭素( $\text{CO}$ )を含む合成ガスとを、 $180 \sim 250$  の間の高温および $10 \text{ bar} \sim 40 \text{ bar}$  の間の高圧で接触させる水素と一酸化炭素とのスラリー相フィッシャー・トロプシュ反応によって、ワックスを含む炭化水素を得ることを含む、フィッシャー・トロプシュワックス製品の合成方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は触媒に関するものである。それは、特に担持フィッシャー・トロプシュ触媒の製造方法、および該方法から得られた触媒に関するものである。

【背景技術】

【0002】

20

粒状の触媒担体に硝酸コバルト( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )を含浸させ、含浸担体をか焼することによって、担持フィッシャー・トロプシュ触媒前駆体を製造することは知られている。そのような前駆体を、以下では「還元前の硝酸コバルトベース担持フィッシャー・トロプシュ合成触媒前駆体」と呼ぶことがある。次いでそのような前駆体を、活性化プロセスまたは工程で水素で還元し、触媒活性成分としてコバルト微結晶を含有する活性フィッシャー・トロプシュ触媒を得ることができる。前駆体中に存在する残留窒素はいずれも、活性化プロセス中にアンモニア( $\text{NH}_3$ )に転化し得る。

【0003】

商業的規模でのコバルトフィッシャー・トロプシュ触媒前駆体の水素による活性化では、水素をリサイクルし、そうして水素使用量が過大にならないように確保するのが必須であることは、当業者によく知られている。

30

【発明の開示】

【0004】

活性フィッシャー・トロプシュ触媒を商業的規模で製造する際に特に、ワックスで被覆された活性フィッシャー・トロプシュ触媒のワックス上澄み、即ち触媒が沈降し、上層が主としてワックスである活性フィッシャー・トロプシュ触媒とワックスとの凝固混合物のワックス上層中に、望ましいレベルよりも高い $\text{Co}$ が存在することを、出願人は見出した。ワックス上澄み中のこの望ましいレベルよりも高い $\text{Co}$ は、商業的な気液プラントのスタートアップ初期段階中、または新鮮な触媒をオンライン添加した直後に製造されるフィッシャー・トロプシュワックス製品のサブミクロンのコバルト汚染物となり得る。フィッシャー・トロプシュワックス製品とは、適用されるフィッシャー・トロプシュ合成条件では液状であり、それ自体、反応器から回収される炭化水素製品と定義される。従って、ワックスで被覆される活性フィッシャー・トロプシュ触媒のワックス上澄み中で、コバルト濃度が低いまたは無いことが望ましい。活性フィッシャー・トロプシュ触媒を商業規模で製造する際に特に、ワックス上澄み中のコバルト濃度が、時折、望ましいものよりも高くなり得ることを、出願人は見出した。

40

【0005】

本発明の目的は、活性フィッシャー・トロプシュ触媒およびワックスの凝固混合物のワックス上澄み中で許容できるコバルト濃度を有する、商業規模で利用できる担持フィッシャー・トロプシュ触媒の製造方法を提供することである。

50

## 【 0 0 0 6 】

本発明の第 1 側面によれば、

活性化ステージで、還元可能な酸化コバルトを含有する粒状の還元前の硝酸コバルトベース担持フィッシャー・トロプシュ合成触媒前駆体を、還元ガスとしての水素で処理して、酸化コバルトをある期間にわたってコバルトに還元し、アンモニアおよび水が形成されること、なお該還元は、優勢的に  $\text{CoO}$  が  $\text{Co}$  に還元される時間を包含する；

水を含む未反応水素を活性化ステージから回収し、未反応水素を処理して、その露点を低下させ、回収した未反応水素の少なくとも一部をリサイクル水素として活性化ステージに戻すこと；および

活性化ステージのアンモニア濃度を、少なくとも優勢的に  $\text{CoO}$  が  $\text{Co}$  に還元される時間中、250 体積 ppm (「vppm」) 未満に維持することを含む担持フィッシャー・トロプシュ触媒の製造方法が提供される。

10

## 【 0 0 0 7 】

活性化ステージのアンモニア濃度を、あらゆるガス処理工程に先立って水素ガス流が活性化反応器から出た直後に、出口の水素ガス流中で定義ごとに、測定することができる。

## 【 0 0 0 8 】

活性化ステージのアンモニア濃度は、少なくとも優勢的に  $\text{CoO}$  が  $\text{Co}$  に還元される時間中、好ましくは 70 vppm 未満、より好ましくは 45 vppm に維持される。

## 【 0 0 0 9 】

酸化コバルトの  $\text{Co}$  への還元中、粒状の還元前の硝酸コバルトベース担持フィッシャー・トロプシュ合成触媒前駆体は、制御された速度で加熱され、そうして還元が高温で行われる。か焼品が  $\text{Co}_3\text{O}_4$  であると仮定される場合、酸化コバルトの  $\text{Co}$  への還元中、活性化ステージから回収された未反応水素の露点変化および水素消費量の変化が生じ、両方とも、典型的に、温度が上昇する 2 つのピークを示す。 $\text{CoO}$  の  $\text{Co}$  への還元は、最高温度で生ずるピークにより特徴付けられ、そうして優勢的に  $\text{CoO}$  が  $\text{Co}$  に還元されているときに、露点データまたは水素消費量データのいずれかまたは両方が、實際上、測定のために使用できる。これは、概して約 250 ~ 425 の間、典型的に約 275 ~ 約 400 の間の温度で起こる。

20

## 【 0 0 1 0 】

少なくとも優勢的に  $\text{CoO}$  が  $\text{Co}$  に還元される時間中、活性化ステージのアンモニア濃度を、250 vppm 未満、好ましくは 70 vppm 未満、より好ましくは 45 vppm 未満で維持する手段は、未反応水素から  $\text{NH}_3$  を除去する手段を含んでいてもよい。 $\text{NH}_3$  を、未反応水素と吸着剤とを接触させることによって除去できる。適切な吸着剤は、当業者によく知られており、文献から容易に特定される。

30

## 【 0 0 1 1 】

未反応水素を処理し、その露点を低下させることには、未反応水素から水を除去し、そうして水の分圧を低いレベルで維持することが含まれ、それによって触媒活性が促進される。未反応水素からの水の除去は、未反応水素を冷却し、水の少なくとも一部を凝縮し、水性凝縮液を除去することを含み得る。未反応水素からの水の除去はまた、未反応水素を水の吸着剤または乾燥剤と接触させることを含み得る。適切な水の吸着剤は、当業者によく知られており、文献から容易に特定される。いくらかの  $\text{NH}_3$  も、水の吸着剤に吸収され得る。従って、未反応水素中に存在する水およびいくらかの  $\text{NH}_3$  を、共通のプロセス工程または単位操作で、未反応水素から同時に除去することが推奨される。

40

## 【 0 0 1 2 】

該方法は、典型的に、リサイクル水素と一緒に組成水素を、活性化ステージに供給することを含む。

## 【 0 0 1 3 】

還元された触媒が、還元コバルトを酸化コバルトに酸化し得る大気からの酸素と接触するのを防ぐために、担持フィッシャー・トロプシュ触媒、即ち還元および活性化コバルト触媒を、不活性雰囲気下で溶融ワックスに充填してもよい。スラリー混合物を形成するた

50

めに還元および活性化触媒をワックスに充填することは、明らかに、ワックスの溶融温度を超える温度で行うべきである。活性化コバルト触媒およびワックスのスラリー混合物を、次いで室温まで冷却する。その間に触媒は沈降し、混合物は凝固する。

#### 【0014】

該方法は、粒状の還元前の硝酸コバルトベース担持フィッシャー・トロプシュ合成触媒前駆体を活性化して、新鮮な活性化フィッシャー・トロプシュ触媒を製造した後に、新鮮な活性化フィッシャー・トロプシュ触媒を、純水素中で温度 $T_c$ まで冷却し、その後に活性化フィッシャー・トロプシュ触媒を、実質的に純粋な窒素中でさらに室温まで冷却することを含んでもよい。温度 $T_c$ は、この冷却段階の最終区間中で窒素が不活性に挙動することを確保するために、充分低くなければならない。この切替温度 $T_c$ は、担持フィッシャー・トロプシュ触媒の製造分野の当業者によって、例えばPCT特許出願の国際公開第03/035257号（これは、言及することで本明細書に組み込まれる）で教示されているような方法を使用することによって、容易に決定される。

10

#### 【0015】

粒状の還元前の硝酸コバルトベース担持フィッシャー・トロプシュ合成触媒前駆体は、活性フィッシャー・トロプシュ触媒を得るために活性化または還元が必要な、あらゆる適切な硝酸コバルトベースの触媒前駆体であり得る。しかし触媒前駆体を得るために、粒状の触媒担体、活性成分前駆体としての硝酸コバルト、および水のスラリーを形成し；触媒担体に硝酸コバルトでの含浸を施し；含浸触媒担体を乾燥し；および含浸担体をか焼することによって、還元前の硝酸コバルトベース担持フィッシャー・トロプシュ合成触媒前駆体を得ることが好ましい。但しそのように得られる触媒前駆体を、次いで、フィッシャー・トロプシュ反応を触媒するのに使用する前に活性化または還元しなければならず、この還元または活性化は、本発明に従って行われる。そうして得られる触媒が、活性化コバルトフィッシャー・トロプシュ合成触媒である。

20

#### 【0016】

あらゆる市販の予備成形された多孔質酸化物の触媒担体、例えば $Al_2O_3$ 、シリカ（ $SiO_2$ ）、チタニア（ $TiO_2$ ）、マグネシア（ $MgO$ ）、 $SiO_2-Al_2O_3$ および酸化亜鉛（ $ZnO$ ）を使用することができる。担体は、好ましくは8～50nmの間、より好ましくは10～15nmの間の平均ポア直径を有する。担体の孔隙量は、0.1～1.0ml/gの間、好ましくは0.3～0.9ml/gの間であり得る。平均粒度は、好ましくは1～500 $\mu m$ の間、より好ましくは10～250 $\mu m$ の間、さらに好ましくは45～200 $\mu m$ の間である。

30

#### 【0017】

担体は、欧州特許出願第99906328.2号（欧州特許出願公開第1058580号）（これは、言及することで本明細書に組み込まれる）に記載されているような、例えばケイ素を改質成分として含有する保護された改質触媒担体であってもよい。

#### 【0018】

コバルト充填は、5gのCo/100gの担体～100gのCo/100gの担体の間、好ましくは20gのCo/100gの担体～70gのCo/100gの担体の間であり得る。

40

#### 【0019】

触媒担体の含浸は、原則として、初期湿潤（incipient wetness）含浸またはスラリー相含浸のような、あらゆる既知の方法または手順で行うことができる。しかし含浸は、特に米国特許第6455462号または米国特許第5733839号（これらは、言及することで本明細書に組み込まれる）に記載されている方法で行うことができる。従って担体含浸は、所望のコバルト充填要件および触媒担体の孔隙量に依存する2工程スラリー相含浸法を含み得る。

#### 【0020】

コバルト含浸の1つの工程または複数の工程で、プラチナ（Pt）、パラジウム（Pd）、ルテニウム（Ru）またはそれらの混合物の水溶性の前駆体塩を、活性成分の還元

50

され易さを高めるドーパントとして添加することができる。使用する場合、このドーパントとコバルトとの質量割合は、 $0.01 : 100 \sim 0.3 : 100$ の間であり得る。

【0021】

含浸および乾燥材料のか焼は、当業者に知られているあらゆる方法を、例えば流動床またはロータリキルンのか焼炉中で $200 \sim 350$ で行うことができる。か焼を、特にPCT特許出願の国際公開第01/39882号（これも、言及することにより本明細書中に組み込まれる）に記載されているように行うことができる。

【0022】

本発明は、本発明の方法で得られた活性化コバルトフィッシャー・トロプシュ触媒にも及ぶ。

10

【0023】

本発明の第2側面によれば、

還元可能な酸化コバルトを含有する粒状の還元前の硝酸コバルトベース担持フィッシャー・トロプシュ合成触媒前駆体を、本発明の第1側面による方法に従い活性化または還元することで得られた触媒と、水素( $H_2$ )および一酸化炭素( $CO$ )を含む合成ガスとを、 $180 \sim 250$ の間の高温および $10\text{ bar} \sim 40\text{ bar}$ の間の高圧で接触させる水素と一酸化炭素とのスラリー相フィッシャー・トロプシュ反応によって、炭化水素を得ることを含む、フィッシャー・トロプシュワックス製品の合成方法が提供される。

【0024】

本発明は、本発明の第2側面による方法で製造されたワックス製品であって、サブミクロンのコバルト粒状物を $50$ 質量ppm未満でしか含有しないフィッシャー・トロプシュワックス製品に及ぶ。

20

【0025】

本発明を、以下の図面および付随する非限定例を参照しながら、より詳細に説明する：

図1は、担持フィッシャー・トロプシュ触媒を製造するための、本発明に従う方法のフロー図を示す；

図2は、担持フィッシャー・トロプシュ触媒を製造するための、従来の方法の活性化ステージ中で時間の関数としていくつか測定したパラメータのグラフを示す；および

図3は、本発明の方法の活性化ステージ中で時間の関数としていくつか測定したパラメータのグラフを示す。

30

【実施例】

【0026】

実施例

この実施例は、本発明の方法で担持フィッシャー・トロプシュ触媒を製造するために適切に使用できる還元前触媒前駆体の典型的なバッチ製造を記載する。この実施例で使用したアルミナ担体は、欧州特許出願公開第1058580号（これは、言及することで本明細書に組み込まれる）に記載されているように、スラリー相含浸および減圧乾燥によって、Siで改質されたものである。還元前触媒前駆体を、米国特許第6455462号（これは、言及することで本明細書に組み込まれる）に記載されているように、スラリー相含浸、次いで減圧乾燥によって製造した。含浸および乾燥した前駆体を、続いて、国際公開第01/39882号（これは、言及することで本明細書に組み込まれる）に記載されているように、流動床か焼手段によって処理した。含浸、乾燥およびか焼した前駆体を、続いて、国際公開第03/035257号（これは、言及することで本明細書に組み込まれる）に記載されているように、還元手段によって活性化した。

40

【0027】

図面の中で図1に言及すると、参照番号10は、概して、商業規模で担持活性化フィッシャー・トロプシュ触媒を製造するための本発明に従う方法を示す。方法10は、還元反応器12で示される活性化ステージを含み、さらにコンデンサ14および吸着装置16を含む。吸着装置16は、 $NH_3$ 吸着剤および水吸着剤の両方を含む。

【0028】

50

水素組成ライン 18 は還元反応器 12 に通じ、湿潤または未反応水素ライン 20 は、反応器 12 からコンデンサ 14 に通じ、フレアライン 22 はライン 20 から分岐する。水素ライン 24 は、コンデンサ 14 を吸着装置 16 に接続する。吸着装置 16 から水素リサイクルライン 26 が、水素組成ライン 18 に戻る。凝縮液除去ライン 28 は、コンデンサ 14 に備えられている。

#### 【0029】

使用の際に、実施例に従い製造した触媒前駆体のような、粒状の還元前の硝酸コバルトベース担持フィッシャー・トロプシュ合成触媒前駆体を、還元反応器 12 に充填する。少なくとも 90 vol % の水素および約 10 vol % までの不活性成分を含む還元ガスを、水素組成ライン 18 によって還元反応器 12 に供給し、触媒前駆体と接触させる。次いで還元反応器 12 を、事前に選択した加熱プログラム（これは、数時間の保持時間を含み得る）により、600 を超えない最終温度、好ましくは 500 を超えない最終温度、最も好ましくは 450 を超えない最終温度まで加熱し、最終温度での保持時間後に、180 を超えない、典型的には約 140 の温度を超えない取出し温度に冷却する。

#### 【0030】

そうして未反応水素、触媒前駆体の還元中に形成されたあらゆるガス状生成物、および触媒前駆体から離れたあらゆるガス状物質を含む未反応還元ガスを、湿潤水素ライン 20 によって還元反応器 12 から回収し、コンデンサ 14 に供給する。このガスは水分および  $\text{NH}_3$  を含む。ガスのごく一部はフレアライン 22 でパージされる。コンデンサ 14 中でガスは冷却され、水分を凝縮させ、形成された水性凝縮液を、凝縮液除去ライン 28 で除去する。次いでガスを、水素ライン 24 で吸着装置 16 に供給し、そこではさらに水分を除去してガスを精製するために、水吸着剤が使用され、 $\text{NH}_3$  を除去するために  $\text{NH}_3$  吸着剤が使用される。現状で水分および  $\text{NH}_3$  を実質的に含まないガスを、リサイクル水素として還元反応器 12 に、水素リサイクルライン 26 で戻す。還元反応器 12 で消費された水素およびフレアライン 22 を介してパージされた水素を補うために、組成水素が水素組成ライン 18 で加えられる。

#### 【0031】

そうして、還元反応器 12 中での触媒前駆体の活性化中に、還元可能な酸化コバルトは、ある期間にわたってコバルトに還元され、コバルト微結晶を触媒活性成分として含有する活性フィッシャー・トロプシュ触媒が製造される。この期間には、優勢的に  $\text{CoO}$  が  $\text{Co}$  に還元される明確な時間間隔がある。この時間間隔は、還元反応器 12 から回収されるガスの露点データ若しくは還元反応器 12 での水素消費量データ、またはその両方を調べることで特定できる。

#### 【0032】

図 2 は、方法 10 と同一であるが吸着装置 16 中に  $\text{NH}_3$  吸着剤が無い方法に対して、時間の関数としての反応器温度、反応器 12 に入る還元ガス中の  $\text{NH}_3$  濃度、反応器 12 から回収されるガス中の  $\text{NH}_3$  濃度、および反応器 12 から回収されるガスの露点のグラフを示す。温度はグラフ 30 で示され、還元ガス供給中の  $\text{NH}_3$  濃度はグラフ 32 で示され、反応器 12 から回収されるガス中の  $\text{NH}_3$  濃度はグラフ 34 で示され、反応器 12 から回収されるガスの露点はグラフ 36 で示される。注目されるように露点のグラフは、2 つの区別できるピークを示す。600 分後に現れる第 2 のピークは、優勢的に  $\text{CoO}$  が  $\text{Co}$  に還元される時間間隔を特定する。同様に注目されるように、ほとんどの  $\text{NH}_3$  は、より初期に、約 400 分後に発生し、次いでリサイクルされる  $\text{NH}_3$  は、優勢的に  $\text{CoO}$  が  $\text{Co}$  に還元されるのとはほぼ同じ時間で、即ち第 2 の露点ピークと同時に、第 2 のアンモニアピークをもたらす。その後、フレアライン 22 を介して方法 10 からアンモニアがパージされる結果、反応器 12 に供給される還元ガスおよび反応器 12 から回収されるガス中のアンモニア濃度は次第に減少する。

#### 【0033】

図 3 は、図 2 で示すのと同じパラメータのグラフであるが、吸着装置 16 中に水吸着剤および  $\text{NH}_3$  吸着剤の両方が存在する方法 10 のグラフを示す。図 2 で用いられるものと

同じパラメータのグラフを示すために、同じ参照番号が図3で用いられる。注目されるように、吸着装置16中に $\text{NH}_3$ 吸着剤が存在する結果として、還元反応器12からリサイクルされる水素中に実質的に $\text{NH}_3$ が存在しない。約500分～約600分の間の露点ピークで示される優勢的に $\text{CoO}$ が $\text{Co}$ に還元される時間間隔中、この時間間隔中に反応器12から回収されるガス中の $\text{NH}_3$ 濃度は約150 v p p m未満であり、第2露点の最大点では約70 v p p mの値に減少・到達する。図2および図3を作り出した方法で使用された触媒前駆体のバッチが異なるにもかかわらず、触媒前駆体のバッチは非常に似ており、操作条件は、吸着装置16中の $\text{NH}_3$ 吸着剤の存在を除けば、同じであることは注目すべきである。

【0034】

10

図2のグラフを作り出した方法から得られた活性フィッシャー・トロプシュ触媒、および図3のグラフを作り出した方法から得られた活性フィッシャー・トロプシュ触媒は、それぞれ、約140 で溶融ワックス中に懸濁し、室温まで冷却された。プロセスの冷却中に、活性フィッシャー・トロプシュ触媒は沈降し、沈降触媒およびワックスの混合物は凝固した。沈降および凝固のプロセスは、凝固混合物の底部に触媒層、および沈降触媒上にワックス層（即ちワックス上澄み）を確保する。凝固後にワックス上澄みを、その中のコバルト濃度を決定するために分析した。従来の製造されたフィッシャー・トロプシュ触媒のワックス上澄み中のコバルト濃度は346 質量 p p mであったが、本発明の方法に従い製造された触媒の上澄み中のコバルト濃度はわずか6 質量 p p mであった。

【0035】

20

上記から、従来製造された還元、ワックス被覆および沈降フィッシャー・トロプシュ触媒のワックス上澄み中のコバルト濃度よりも驚くほど優れた（即ち低い）、還元、ワックス被覆および沈降フィッシャー・トロプシュ触媒のワックス上澄み液中のコバルト濃度を、本発明の方法で製造される活性フィッシャー・トロプシュ触媒が示すと、結論付けることができる。理論に束縛されることは望まないが、これは、優勢的に $\text{CoO}$ が $\text{Co}$ に還元される時間間隔中で還元反応器中の $\text{NH}_3$ 濃度が低いことによるものであると本出願人は考える。本発明の方法によって、驚くべきことに、新鮮な触媒在庫によるプロセススタートアップの直後、または新鮮な触媒のあらゆるオンライン添加直後に高品位なワックス製品（即ち50 質量 p p m未満のコバルト汚染物）を生産するスラリー相フィッシャー・トロプシュ合成法に帰着する、コバルト微結晶を触媒活性成分として含有する活性フィッシャー・トロプシュ触媒を製造できると、本出願人は考える。

30

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】図1は、担持フィッシャー・トロプシュ触媒を製造するための、本発明に従う方法のフロー図を示す。

【図2】図2は、担持フィッシャー・トロプシュ触媒を製造するための、従来の方法の活性化ステージ中で時間の関数としていくつか測定したパラメータのグラフを示す。

【図3】図3は、本発明の方法の活性化ステージ中で時間の関数としていくつか測定したパラメータのグラフを示す。

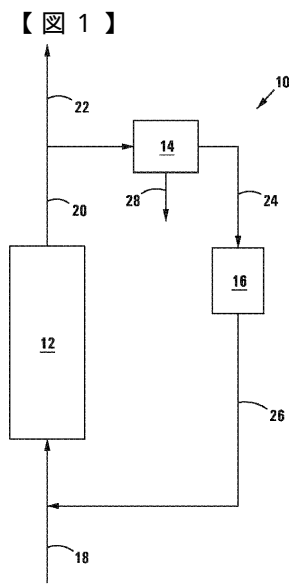
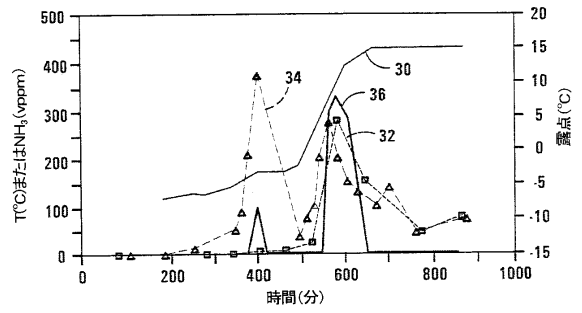
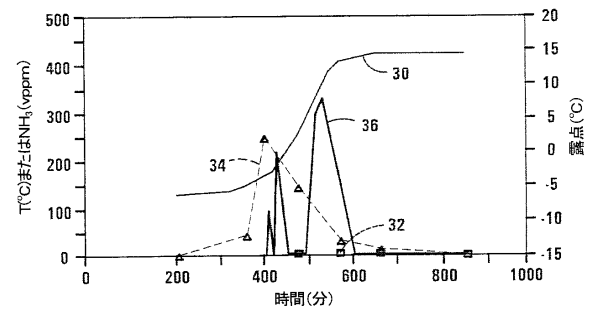


FIG 1

【図 2】



【図 3】





## フロントページの続き

(73)特許権者 511102424

ピーエーエスエフ ネーデルランド ビー・ブイ・

BASF Nederland B.V.

オランダ国、デ・メールン・ピーケー 3454、ストリークフィエルテル 67

Strijkviertel 67, 3454 PK de Meern, The Netherlands

(74)代理人 100075409

弁理士 植木 久一

(74)代理人 100129757

弁理士 植木 久彦

(74)代理人 100115082

弁理士 菅河 忠志

(74)代理人 100125243

弁理士 伊藤 浩彰

(74)代理人 100125184

弁理士 二口 治

(72)発明者 ヴィサジー、ヤコブス、ルーカス

南アフリカ共和国、サソルブルク 1947、ドンキン ストリート 23

(72)発明者 ヴェルトマン、ハンス、マルセル

オランダ国、ブイジー・ユトレヒト エヌエル - 3554、ヤコブ・カブリアウ ストリート 10

審査官 田澤 俊樹

(56)参考文献 特表2002-503546(JP,A)

特表2005-506190(JP,A)

特開平05-208141(JP,A)

特表平06-502343(JP,A)

特表2006-522686(JP,A)

特表2003-519010(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/74

C10G 1/00-99/00