

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6511305号
(P6511305)

(45) 発行日 令和1年5月15日 (2019.5.15)

(24) 登録日 平成31年4月12日 (2019.4.12)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 27/185 (2006.01)
B O 1 J 37/02 (2006.01)
B O 1 J 37/28 (2006.01)
C 1 O G 2/00 (2006.01)

B O 1 J 27/185 Z
 B O 1 J 37/02 I O 1 D
 B O 1 J 37/28
 C 1 O G 2/00

請求項の数 15 外国語出願 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2015-54085 (P2015-54085)
 (22) 出願日 平成27年3月18日 (2015.3.18)
 (65) 公開番号 特開2015-182077 (P2015-182077A)
 (43) 公開日 平成27年10月22日 (2015.10.22)
 審査請求日 平成30年3月14日 (2018.3.14)
 (31) 優先権主張番号 1452311
 (32) 優先日 平成26年3月20日 (2014.3.20)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 591007826
 イエフペ エネルジ ヌヴェル
 I F P E N E R G I E S N O U V E L
 L E S
 フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ マ
 ルメゾン セデックス アヴニユ ド ボ
 ワーブレオ 1 エ 4
 (73) 特許権者 513136768
 エニ エッセ ビ ア
 イタリア国 ローマ ピアッツアーレ エ
 ンリコ マッティ 1
 (74) 代理人 100106091
 弁理士 松村 直部
 (74) 代理人 100079038
 弁理士 渡邊 彰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 第V I I I B族の金属と、アルミナ、シリカ、スピネルおよびリンを含む酸化物担体とをベースとするフィッシャー-トロブシュ触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コバルト、ニッケル、ルテニウムおよび鉄から選択される第V I I I B族の少なくとも1種の金属を酸化物担体上に沈着させられて含む活性相を含有する触媒であって、該酸化物担体は、アルミナ、シリカ、リンおよび少なくとも1種の単一性のスピネル $M A l_2 O_4$ または部分的であるかまたは部分的でない混合型スピネル $M_x M'_{(1-x)} A l_2 O_4$ を含み、ここで、MおよびM'は、マグネシウム (M g)、銅 (C u)、コバルト (C o)、ニッケル (N i)、スズ (S n)、亜鉛 (Z n)、リチウム (L i)、カルシウム (C a)、セシウム (C s)、ナトリウム (N a)、カリウム (K)、鉄 (F e) およびマンガン (M n) によって形成される群から選択される別の金属であり、xは、0 ~ 1であり、値0および1自体は除かれる、フィッシャー-トロブシュ合成用触媒。

【請求項 2】

前記担体は、リン含有シリカ-アルミナまたはリン含有のシリカ含有アルミナであって、スピネルが含まれるものである、請求項1に記載の触媒。

【請求項 3】

前記担体のシリカ含有率は、担体の全重量に対して0.5 ~ 30重量%である、請求項1または2に記載の触媒。

【請求項 4】

前記担体のリン含有率は、担体の重量に対する前記元素の重量で0.1 ~ 10%である、請求項1 ~ 3のいずれか1つに記載の触媒。

【請求項 5】

スピネルの含有率は、担体の重量に対して 3 ~ 50 重量%である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の触媒。

【請求項 6】

金属 M または M' の含有率は、担体の重量に対して 1 ~ 20 重量%である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の触媒。

【請求項 7】

単一性スピネルの場合に M はコバルトまたはニッケルであり、混合型スピネルの場合に M はコバルトでありかつ M' はマグネシウムまたは亜鉛である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の触媒。

10

【請求項 8】

第 VIIIB 族の金属は、コバルトである、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の触媒。

【請求項 9】

第 VIIIB 族の金属の含有率は、触媒の重量に対して 0.5 ~ 60 重量%である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の触媒。

【請求項 10】

担体を調製する元となるアルミナは、比表面積：50 ~ 500 m^2/g 、水銀ポロシメトリによって測定される細孔容積：0.4 ~ 1.2 mL/g 、および単峰性分布を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の触媒。

【請求項 11】

20

担体は、さらに、酸化チタン、セリアおよびジルコニウムから選択される単一性酸化物を単独でまたは混合物として含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 つに記載の触媒。

【請求項 12】

触媒は、さらに、第 VIIB 族または第 VIIIB 族の貴金属、アルカリ金属元素またはアルカリ土類元素または第 IIIA 族の元素から選択される少なくとも 1 種のドーパントを含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 つに記載の触媒。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 つに記載の触媒の調製方法であって、以下の工程を含む方法：

a) アルミナおよびシリカを含む酸化物担体を提供する工程、
 b) アルミナおよびシリカを含む前記酸化物担体に、マグネシウム (Mg)、銅 (Cu)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、スズ (Sn)、亜鉛 (Zn)、リチウム (Li)、カルシウム (Ca)、セシウム (Cs)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、鉄 (Fe) およびマンガン (Mn) によって形成される群から選択される金属 M または M' の少なくとも 1 種の塩を含む水溶液または有機溶液を含浸させ、次いで、乾燥させ、および 700 ~ 1200 の温度で焼成して、単一性のスピネル MAl_2O_4 または部分的であるかまたは部分的でない混合型スピネル $\text{M}_x\text{M}'_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$ を得、ここで、M および M' は、別の金属であり、x は、0 ~ 1 であり、値 0 および 1 自体は除かれる、工程、

30

c) アルミナ、シリカおよびスピネルを含む担体に、リン前駆体の水溶液または有機溶液を含浸させ、次いで、乾燥させおよび焼成して、アルミナ、シリカ、スピネルおよびリンを含む酸化物担体を得る工程、

40

d) アルミナ、シリカ、スピネルおよびリンを含む酸化物担体に、コバルト、ニッケル、ルテニウムおよび鉄から選択される第 VIIIB 族からの金属の少なくとも 1 種の塩を含む水溶液または有機溶液を含浸させ、次いで、乾燥させ、320 ~ 460 の温度で焼成して、前記触媒を得る工程。

【請求項 14】

炭化水素の合成のためのフィッシャー - トロプシュ方法であって、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 つに記載された触媒または請求項 13 により調製された触媒を、合成ガスを含む装填原料と、0.1 ~ 15 MPa の全圧下、150 ~ 350 の温度、触媒の体積当たり

50

および時間当たり合成ガス 100 ~ 20000 体積の毎時空間速度で接触させ、合成ガス中の H_2 / CO モル比は、0.5 ~ 4 である、方法。

【請求項 15】

スラリー気泡塔タイプの反応器において用いられる、請求項 14 に記載のフィッシャー - トロブシュ方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フィッシャー - トロブシュ合成方法の分野に関し、特に、フィッシャー - トロブシュ方法において改善された水熱および機械の抵抗性を有する触媒であって、前記触媒は、アルミナ、シリカ、リンおよびスピネルを含む酸化物担体によって特徴付けられる、触媒の分野に関する。

10

【背景技術】

【0002】

フィッシャー - トロブシュ合成方法により、一般的に合成ガスと称される $CO + H_2$ の混合物から広範囲の炭化水素留分を生じさせることが可能となる。フィッシャー - トロブシュ合成の全体的な式は、以下のように記述され得る：



フィッシャー - トロブシュ合成は、天然ガス、石炭またはバイオマス燃料または化学工業のための中間物に転化させるための方法の中心にある。これらの方法は、初充填物として天然ガスを用いる場合に G t L (アングロサクソンの用語を用いる Gas to Liquids) と、石炭の場合に C t L (アングロサクソンの用語を用いて Coal to Liquids) と、バイオマスの場合に B t L (アングロサクソンの用語を用いて Biomass to Liquids) と称される。これらの場合のそれぞれにおいて、初充填物は、最初に、合成ガス (一酸化炭素および二水素 (dihydrogen) の混合物) にガス化される。合成ガスは、次いで、その大部分の点で、フィッシャー - トロブシュ合成によってパラフィンに変換され、これらのパラフィンは、次いで、水素化異性化 - 水素化分解方法によって燃料に変換され得る。例えば、重質留分 (C 16 +) の変換方法、例えば、水素化分解、脱パラフィンおよび水素化異性化により、中間留分 (medium distillate) の範囲において種々のタイプの燃料を生じさせることが可能となる：ディーゼル (留点 180 - 370) およびケロセン (留点 140 - 300)。より軽質の C 5 - C 15 フラクシオンは、蒸留されて溶媒として用いられ得る。

20

30

【0003】

フィッシャー - トロブシュ合成のために用いられる触媒は、たとえ他の金属が用いられ得るとしても、本質的に、コバルトまたは鉄をベースとする触媒である。それでもなお、コバルトおよび鉄は、他の金属に対して性能 / 価格のレベルの点で良好な妥協を提供する。

【0004】

フィッシャー - トロブシュ合成反応は、種々のタイプの反応器において行われ得 (固定床、移動床または三相床 (気体、液体、固体)、例えば、完全に攪拌されるオートクレーブタイプ、またはスラリー気泡塔)、反応の生成物は、特に、硫黄、窒素または芳香族タイプの化合物を含まないという特徴を有している。

40

【0005】

気泡塔タイプ (または英語用語を用いる「slurry bubble column」、あるいはまた、単純化された表現を用いる「スラリー」) の反応器における使用において、触媒の使用は、非常に微細な粉体、典型的には、数 10 マイクロメートルのオーダーの粉体の状態に分割され、当該粉体は、反応媒体を有する懸濁液を形成する点で特徴付けられる。

【0006】

フィッシャー - トロブシュ反応は、従来の様式では、1 ~ 4 MPa (10 ~ 40 バール) で行われ、その際の温度は、従来のには 200 ~ 350 である。反応は、全体として

50

発熱性であり、これは、触媒を使用することに特に注意が払われることを必要とする。

【 0 0 0 7 】

フィッシャー - トロブシュ合成方法において、特に、上記に規定されたような「スラリー」タイプの方法において用いられる場合、触媒は、機械的および化学的なストレスに関して特定の過酷な条件に付される。

【 0 0 0 8 】

実際に、「スラリー」方法において遭遇する非常に高い線速度は、粒子間の衝撃をもたらし、あるいは、設備の品目の壁に対しても衝撃をもたらし、こうした衝撃は、微粉体の形成をもたらし得る。用語「微粉体」は、新しい触媒の最小サイズより小さいサイズのあらゆる粒子を指し示すために用いられる。それ故に、新しい触媒の粒度分布が、 $30\text{ }\mu\text{m}$ で始まるならば、用語「微粉体」は、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 未満のサイズの全ての粒子を指し示す。このような微粉体の形成が大きな損害を与えているのは、それが、一方では触媒の性能のレベルを下げており、他方では、それが、固体 / 液体の分離システムの邪魔をし得るからである。さらに、これらの微粉体、特に、サブミクロンサイズのもはまた、分離されることなく反応の生成物中に同伴され得、それは、問題を、例えば、水素化分解または水素化転化によるこれらの生成物の転化の際にもたらし得る。

【 0 0 0 9 】

これらの機械的ストレスに加えて、固体は、厳密な水熱条件下に、すなわち、部分的な水蒸気圧下に作用する（水は、反応の致命的な共生成物である）。フィッシャー - トロブシュ合成の間に生じる水の量は、実質的に、フィッシャー - トロブシュ反応器内の水の分圧が数バールに達し得る反応の条件下にある。したがって、触媒は、このような反応条件、特に、水の存在に完全に適合させられることが必要である。アルミナベースの触媒上の水の悪影響は、文献に記載された（非特許文献 1）。当該刊行物において、水との反応によって、穏やかな条件下（低温および低圧）でも、アルミナは、部分的に、ベーマイトに変換され、このベーマイトにより、触媒は、機械的な観点から壊れやすくなるに至る。

【 0 0 1 0 】

三相反応器（「スラリー」）における使用の場合、上記に記載された過酷な水力学的条件に関わるこうした化学的な欠陥は、顕著な摩滅をもたらす。

【 0 0 1 1 】

それ故に、微粉体の形成を、例えば、触媒およびその担体の組成を改変することによって最大限度に低減させて、化学的および機械的な摩滅の現象により抵抗性であるようにすることが必要である。

【 0 0 1 2 】

フィッシャー - トロブシュ方法における担体の水和 / 再溶解の方法に関連する担体を確立する目的において多くの研究が行われた。

【 0 0 1 3 】

MAl_2O_4 タイプのスピネル構造または混合型スピネル $\text{M}_x\text{M}'_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$ の相の使用が、文献に記載された（特許文献 1 ~ 2）。M および M' は、一般的に、二価の金属、例えば、Mg、Sn、Ni、Co および Cu である。非特許文献 2 および 3 の刊行物の言及がなされてもよい。当該場合において、二価の金属（特にニッケル）の導入は、硝酸塩タイプの前駆体の形態で、例えば、数パーセントのレベルで、アルミナを含有する初期担体上になされる。スピネル相は、非常に高い温度での焼成によって形成され、担体の全体を安定にする。

【 0 0 1 4 】

上記に規定されたようなスピネル相を含有するアルミナベースの担体中へのシリカの添加は、特許文献 1 に記載された。当該文献は、リンの添加を開示しない。

【 0 0 1 5 】

特許文献 3 には、フィッシャー - トロブシュ反応における触媒の水熱抵抗性の改善を可能にするリンにより改良されたアルミナ担体の使用が記載されている。二峰性多孔度および高い比表面積を有するアルミナ担体へのリンの導入により、当該場合に、活性なコバル

10

20

30

40

50

トベースの相の分散を改善することおよびそれ故に反応性を最適にすることが可能になるが、反応の間に形成された水によってコバルトの酸化物相（特にアルミン酸コバルト）の形成を制限することも可能になる。当該場合において、リンが役割を果たしている部分は、本質的に、分散および反応性を最適にしかつコバルトの焼結（したがってその失活）を制限するコバルト担体の相互作用を制限することを伴う。この発明の不利な点は、相当な比表面積（ $300 \sim 800 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）および二峰性の細孔サイズ分布（特許請求された、第1の細孔範囲について $1 \sim 25 \text{ nm}$ および第2の細孔範囲について $25 \sim 150 \text{ nm}$ ）を有するアルミナに適用されるという事実にある。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0016】

【特許文献1】仏国特許出願公開第2879478号明細書

【特許文献2】国際公開第2005/072866号

【特許文献3】国際公開第2009/014292号

【非特許文献】

【0017】

【非特許文献1】J. P. Franckら著、「Journal of the Chemical Society-Chemical Communications」、1984年、第10巻（1984）、p. 629 - 630

【非特許文献2】Rotanら著、「Journal of the European Ceramic Society」、2013年、第33巻、p. 1 - 6

20

【非特許文献3】Rytterら著、「Top. Catal」、2011年、第54巻、p. 801 - 810

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

このような前後関係において、本発明の目的の一つは、フィッシャー - トロプシュ方法において改善された水熱および機械の抵抗性に恵まれている一方で触媒性能のそのレベルを改善する触媒を提案することであり、このような触媒はまた、その比表面積およびその細孔分布の性質の両方の如何にかかわらず担体から調製され得る。

【課題を解決するための手段】

30

【0019】

（発明の説明）

本発明は、第VIIIB族の少なくとも1種の金属と、アルミナ、シリカ、スピネルおよびリンを含む酸化物担体とをベースとする触媒に関する。より具体的には、本発明は、活性相を含有する触媒であって、この活性相は、コバルト、ニッケル、ルテニウムおよび鉄から選択される少なくとも1種の金属を、酸化物担体上に沈着させられて含み、この酸化物担体は、アルミナ、シリカ、リンおよび少なくとも1種の単一性のスピネル MAl_2O_4 または部分的であるかまたは部分的でない混合型スピネル $\text{M}_x\text{M}'_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$ を含み、ここで、MおよびM'は、マグネシウム（Mg）、銅（Cu）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、スズ（Sn）、亜鉛（Zn）、リチウム（Li）、カルシウム（Ca）、セシウム（Cs）、ナトリウム（Na）、カリウム（K）、鉄（Fe）およびマンガン（Mn）によって形成される群から選択される別の金属であり、xは0～1であり、値0および1自体は、除かれる、触媒に関する。

40

【0020】

担体中のアルミナ、シリカ、リンおよびスピネルの同時の存在は、最終触媒に水熱抵抗性および摩滅に対する抵抗性を与えることが示され、これらの抵抗性は、これらの4成分うちの1種のみ、2種または3種を含有する最先端の触媒より大いに優れている一方で、触媒性能のそのレベルを改善する。何らの理論に束縛されることなく、担体中のアルミナ、シリカ、リンおよびスピネルの同時の存在は、水熱および機械的な抵抗性における改善に関して相乗効果を示すようであり、このような相乗効果は、成分の2種または3種が存

50

在する場合（アルミナおよびリン、アルミナおよびシリカ、アルミナおよびシリカおよびスピネル）には観察されず、あるいは、リンまたはスピネルまたはシリカのアルミナへの付与による、公知の水熱抵抗性を改善する効果の単純な付加によって予測可能ではない。

【0021】

したがって、本発明の目的は、触媒であって、前記触媒の担体中のアルミナ、シリカ、リンおよびスピネルの同時の存在によって、最先端の触媒に対して改善された水熱および機械の抵抗性を有する一方で、触媒性能のそのレベルを改善した、触媒を提案することにある。

【0022】

本発明の他の目的は、その比表面積およびその細孔分布の性質にかかわらず担体から、特に、その比表面積およびその細孔分布の性質にかかわらずアルミナから調製される触媒を提案することにある。より具体的には、触媒の水熱および機械の抵抗性における改善、したがって、究極的には、長期間の触媒活性における改善が、アルミナから調製された触媒により観察され得、このアルミナは、比表面積： $300\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、単峰性の細孔分布および細孔サイズ： $2\sim50\text{ nm}$ 程度を有し得、平均細孔サイズは、 $5\sim25\text{ nm}$ 、好ましくは $8\sim20\text{ nm}$ である。実際に、最先端において記載されたアルミナ担体へのリンの添加による比表面積における降下の現象は、担体がさらにシリカおよびスピネルを含むならば、ごく中程度である。このことは、したがって、担体の選択においてより大きな程度の柔軟性を与え、特に、フィッシャー-トロプシュ触媒の合成のために従来から用いられているアルミナ、すなわち、比表面積： $150\sim250\text{ m}^2/\text{g}$ 、単峰性細孔分布および細孔サイズ $2\sim50\text{ nm}$ 程度を有し、平均細孔サイズ： $5\sim25\text{ nm}$ 、好ましくは $8\sim20\text{ nm}$ を有するアルミナから触媒を調製することを可能にする。

【0023】

好ましい変形において、前記担体は、リン含有シリカ-アルミナまたはリン含有のシリカ含有アルミナであって、スピネルが含まれるものである。

【0024】

変形において、前記担体のシリカ含有率は、担体の重量に対して $0.5\sim30$ 重量%であり、前記担体のリン含有率は、担体の重量に対する、前記元素の重量で $0.1\sim10$ %である。

【0025】

変形において、スピネル含有率は、担体の重量に対して $3\sim50$ 重量%である。変形において、金属MまたはM'の含有率は、担体の重量に対して $1\sim20$ 重量%である。

【0026】

好ましい変形において、単一性のスピネルの場合Mはコバルトまたはニッケルであり、混合型スピネルの場合MはコバルトでありかつM'はマグネシウムまたは亜鉛である。

【0027】

変形において、第VIII族の金属は、コバルトである。

【0028】

変形において、第VIII族の金属の含有率は、触媒の重量に対して $0.5\sim60$ 重量%である。

【0029】

変形によると、担体を調製する元になるアルミナの比表面積は、 $50\sim500\text{ m}^2/\text{g}$ であり、水銀ポロシメトリによって測定される細孔容積は、 $0.4\sim1.2\text{ mL/g}$ であり、単峰性の細孔分布を有する。

【0030】

変形において、担体は、さらに、酸化チタン(TiO_2)、セリア(CeO_2)およびジルコニア(ZrO_2)から選択される単一性の酸化物を単独でまたは混合物として含む。

【0031】

変形において、触媒は、さらに、第VIII族または第VIII族の貴金属、アルカリ金属元

10

20

30

40

50

素またはアルカリ土類元素または第IIIA族の元素から選択される少なくとも1種のドーパントを含む。

【0032】

本発明はまた、本発明による触媒の調製方法であって、以下の工程を含む方法に関する：

- a) アルミナおよびシリカを含む酸化物担体を提供する工程、
- b) アルミナおよびシリカを含む前記酸化物担体にリン前駆体の水溶液または有機溶液を含浸させ、次いで、乾燥および焼成を行って、アルミナ、シリカおよびリンを含む担体を得る工程、
- c) アルミナ、シリカおよびリンを含む担体に、マグネシウム(Mg)、銅(Cu)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、スズ(Sn)、亜鉛(Zn)、リチウム(Li)、カルシウム(Ca)、セシウム(Cs)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、鉄(Fe)およびマンガン(Mn)によって形成される群から選択される金属MまたはM'の少なくとも1種の塩を含む水溶液または有機溶液を含浸させ、次いで、乾燥させ、および、700～1200の温度で焼成して、単一性のスピネル MA_2O_4 または部分的であるかまたは部分的でない混合型のスピネル $M_xM'_{(1-x)}A_2O_4$ を得、ここで、MおよびM'は、別の金属であり、xは0～1であり、値0および1自体は、除かれる、工程、および
- d) アルミナ、シリカ、スピネルおよびリンを含む酸化物担体に、コバルト、ニッケル、ルテニウムおよび鉄から選択される第VIIIB族からの少なくとも1種の金属を含む水溶液または有機溶液を含浸させ、次いで、乾燥させ、および、320～460の温度で焼成して、前記触媒を得る工程。

【0033】

最後に、本発明はまた、炭化水素の合成のためのフィッシャー-トロプシュ方法であって、本発明による触媒または前記触媒の調製方法により調製された触媒を、合成ガスを含む装填材料と、0.1～15MPaの全圧下に150～350の温度、毎時の合成ガス100～20000体積/触媒の体積(100～20000h⁻¹)の毎時空間速度、合成ガスのH₂/COモル比0.5～4で接触させる、方法に関する。

【0034】

好ましい変形において、フィッシャー-トロプシュ方法は、スラリー気泡塔タイプの反応器において行われる。

【0035】

以下、化学元素の族は、CAS分類にしたがって述べられる(CRC Handbook of Chemistry and Physics, publisher CRC press, editor in chief D.R. Lide, 81st edition, 2000-2001)。例えば、CAS分類による第VIIIB族は、新IUPAC分類に従う第8、9および10カラムの金属に対応する。

【0036】

以下に記載される担体および触媒の表面組織(textural)および構造の特性は、当業者に知られる特徴付け方法によって決定される。全細孔容積および細孔分布は、本発明において、水銀ポロシメトリによって決定される(Rouquerol F.; Rouquerol J.; Singh K. "Adsorption by Powders & Porous Solids: Principle, methodology and applications", Academic Press, 1999を参照)。より具体的には、全細孔容積は、水銀ポロシメトリによって、規格ASTM D4284-92に従い、140°の濡れ角で、例えば、ブランドMicromeritics(登録商標)のAutopore III(登録商標)である装置により測定される。比表面積は、本発明では、B.E.T.方法(当該方法は、水銀ポロシメトリと同一の参照著書に記載されている)によって、より具体的には、規格ASTM D3663-03に従って決定される。

【発明を実施するための形態】

【0037】

(詳細な説明)

(本発明による触媒)

本発明は、コバルト、ニッケル、ルテニウムおよび鉄から選択される第VIII族の少なくとも1種の金属を酸化物担体上に沈着させられて含む活性相を含有する触媒であって、該酸化物担体は、アルミナ、シリカ、リンおよび少なくとも1種の単一性スピネル MA_2O_4 または部分的であるかまたは部分的でない混合型スピネル $M_xM'_{(1-x)}A_2O_4$ を含み、ここで、MおよびM' は、マグネシウム (Mg)、銅 (Cu)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、スズ (Sn)、亜鉛 (Zn)、リチウム (Li)、カルシウム (Ca)、セシウム (Cs)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、鉄 (Fe) およびマンガン (Mn) によって形成される群から選択される別の金属であり、x は、0 ~ 1 であり、値0および1自体は、除かれる、触媒に関する。最終触媒に、従来技術による触媒から知られるものよりはるかに優れた水熱抵抗性および摩滅に対する抵抗性を与えるのは、実際には、担体中のアルミナ、シリカ、リンおよびスピネルの同時存在である。

10

【 0 0 3 8 】

活性相は、コバルト、ニッケル、ルテニウムおよび鉄から選択される第VIII族の少なくとも1種の金属を含む。好ましくは、活性相は、コバルトを含む。非常に好ましくは、活性相は、コバルトによって形成される。

【 0 0 3 9 】

コバルト、ニッケル、ルテニウムおよび鉄から選択される第VIII族の金属の含有率は、触媒の重量に対して0.01 ~ 60重量%である。

20

【 0 0 4 0 】

活性相が、コバルト、ニッケルおよび鉄から選択される少なくとも1種の金属を含む状況において、前記金属の含有率は、触媒の重量に対して1 ~ 60重量%、好ましくは5 ~ 30重量%、非常に好ましくは10 ~ 30重量%を示す。

【 0 0 4 1 】

活性相がルテニウムを含む状況において、ルテニウムの含有率は、触媒の重量に対して0.01 ~ 10重量%、非常に好ましくは0.05 ~ 5重量%である。

【 0 0 4 2 】

前記触媒の活性相は、さらに有利には、第VIII族または第VIII族の貴金属、アルカリ金属元素 (第IA族の元素) またはアルカリ土類元素 (第IIA族の元素) または第IIIA族の元素から選択される少なくとも1種のドーパントを含んでよい。ドーパントは、第VIII族の金属の還元性 (reducibility)、したがって、その活性またはその選択性を改善することを可能にし、さらには、その失活を減速させることを可能にする。

30

【 0 0 4 3 】

少なくとも1種のドーパントが存在する場合、ドーパント (単数種または複数種) の含有率は、触媒の重量に対して一般的には20重量ppm ~ 1重量%、好ましくは0.01 ~ 0.5重量%である。

【 0 0 4 4 】

ドーパントが第VIII族または第VIII族の貴金属から選択される場合、それは、好ましくは、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、さらにレニウム (Re) から選択される。

40

【 0 0 4 5 】

ドーパントがアルカリ金属元素またはアルカリ土類元素から選択される場合、それは、好ましくは、カリウム (K)、ナトリウム (Na)、マグネシウム (Mg) またはカルシウム (Ca) から選択される。

【 0 0 4 6 】

ドーパントが第IIIA族の元素から選択される場合、それは、好ましくは、ホウ素 (B) から選択される。

【 0 0 4 7 】

本発明による炭化水素合成方法を行うために用いられる触媒の担体は、アルミナ、シリ

50

力、上記に記載されたような少なくとも1種のスピネルおよびリンを含む、好ましくはこれらによって形成される、酸化物の担体である。

【0048】

酸化物担体中に存在するアルミナは、一般的に、デルタ()、ガンマ()、シータ()またはアルファ()のアルミナタイプの結晶学的構造を単独でもしくは混合として有する。

【0049】

アルミナ、シリカ、少なくとも1種のスピネルおよびリンを含む担体は、その比表面積およびその細孔分布の性質とはかかわりなくアルミナから調製され得る。担体を調製する元となるアルミナの比表面積は、一般的には $50 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $150 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ である。担体を調製する元となるアルミナの細孔容積は、一般的には $0.4 \sim 1.2 \text{ mL/g}$ 、好ましくは $0.45 \sim 1 \text{ mL/g}$ である。

10

【0050】

担体を調製する元となるアルミナ中の細孔の細孔分布は、単峰性タイプ、二峰性タイプまたは多峰性タイプのものであってよい。それは、好ましくは、単峰性タイプのものである。細孔サイズは、 $2 \sim 50 \text{ nm}$ のオーダーのものであり、平均細孔サイズは、 $5 \sim 25 \text{ nm}$ 、好ましくは $8 \sim 20 \text{ nm}$ である。

【0051】

上記に言及されるアルミナの特徴は、担体を調製する元となるアルミナ、すなわち、シリカ、リン、スピネル相の形成のための金属Mおよび場合によるM'、活性相および場合によるドーパントの導入の前のアルミナの特徴に相当する。

20

【0052】

担体中のシリカの含有率は、担体の重量に対して $0.5 \text{ 重量}\%$ から $30 \text{ 重量}\%$ までで、好ましくは $1 \text{ 重量}\%$ から $25 \text{ 重量}\%$ までで、一層より好ましくは $1.5 \text{ 重量}\%$ から $20 \text{ 重量}\%$ までで変動する。

【0053】

アルミナおよびシリカを含む担体に対する言及は、ケイ素およびアルミニウムが、シリカまたはアルミナそれぞれの集塊物、無定形アルミノケイ酸塩またはケイ素およびアルミニウムを含有する任意の他の混合相の形態にある担体を指し示すために用いられるが、ただし、担体はメソ構造化されていない。好ましくは、アルミナおよびシリカは、シリカ-アルミナまたはシリカ含有アルミナと称される酸化物の混合物 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ の形態で存在する。シリカ含有アルミナに対する言及は、担体の重量に対して $0.5 \sim 10 \text{ 重量}\%$ のシリカを含むアルミナを指し示すために用いられる。シリカ-アルミナに対する言及は、担体の重量に対して厳密に $10 \text{ 重量}\%$ 超であり $30 \text{ 重量}\%$ にわたる割合(%)のシリカを含むアルミナを指し示すために用いられる。前記シリカ-アルミナまたはシリカ含有アルミナは、マイクロメートルスケールで均一であり、一層より好ましくは、ナノメートルスケールで均一である。

30

【0054】

担体中のリンの含有率は、担体の重量に対して、前記元素の重量で 0.1% から 10% までで、好ましくは $0.3 \text{ 重量}\%$ から $5 \text{ 重量}\%$ までで、一層より好ましくは $0.5 \text{ 重量}\%$ から $3 \text{ 重量}\%$ までで変動する。

40

【0055】

なんらの理論にも束縛されることなく、酸化物担体中に存在するリンは、有利には、例えばアルミノリン酸塩(AlPO_4)タイプの混合形態で、さらには、リン酸塩、ポリリン酸塩、ピロリン酸塩、ホスホン酸塩、ホスフィン酸塩、ホスフィン、亜ホスフィン酸塩、亜ホスホン酸塩、または、亜リン酸塩の群の形態で固体の表面に存在し、下記に記載されるスピネル相との相互作用が伴うかまたは伴わない。

【0056】

酸化物担体中のスピネルは、単一性スピネル MAI_2O_4 または部分的であるかまたは

50

部分的でない混合型スピネル $M_x M'_{(1-x)} Al_2 O_4$ であり、ここで、 M および M' は、マグネシウム(Mg)、銅(Cu)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、スズ(Sn)、亜鉛(Zn)、リチウム(Li)、カルシウム(Ca)、セシウム(Cs)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、鉄(Fe)およびマンガン(Mn)によって形成される群から選択される別の金属であり、 x は、 $0 \sim 1$ であり、値 0 および 1 自体は除かれる。

【0057】

非常に好ましくは、単一性のスピネルの場合において、 M は、コバルトまたはニッケルである。非常に好ましくは、混合型スピネルの場合において、 M はコバルトであり、 M' は、マグネシウムまたは亜鉛である。

10

【0058】

特に好ましくは、スピネルは単一性スピネル $M Al_2 O_4$ であり、ここで、 M は、コバルトである。

【0059】

スピネルの含有率は、担体の重量に対して一般的に $3 \sim 50$ 重量%、好ましくは $5 \sim 40$ 重量%である。

【0060】

金属 M または M' の含有率は、担体の重量に対して $1 \sim 20$ 重量%、好ましくは $2 \sim 10$ 重量%である。

【0061】

20

前記担体中の単一性のまたは混合型のスピネル構造の形成(しばしば、担体の安定化のための工程と称される)は、当業者に知られるあらゆる方法によって行われ得る。それは、一般的には、塩前駆体の形態にある、例えば、硝酸塩タイプの形態の金属 M または M' を、アルミナを含有する初期担体に導入することによって成し遂げられる。非常に高い温度での焼成によって、金属 M または M' がアルミン酸の形態にあるスピネル相が形成され、担体の全体を安定化させる。

【0062】

本発明によるフィッシャー-トロプシュ方法において用いられる触媒中のスピネル相の存在は、温度プログラム還元(アングロサクソンの用語を用いてTPR(temperature programmed reduction))によって測定される。これは、例えば、Oil & Gas Science and Technology, Rev. IFP, Vol. 64 (2009), No. 1, pp. 11-12に記載されている。当該手順において、触媒は、還元剤の流れ、例えば、二水素の流れの下に加熱される。温度に応じて消費された二水素の測定は、存在する種の還元能についての定量的な情報を与える。触媒中のスピネル相の存在は、したがって、約 800 より高い温度における二水素の消費によって明らかにされる。

30

【0063】

好ましくは、アルミナ、シリカ、上記に記載された少なくとも1種のスピネルおよびリンを含む酸化物担体は、リン含有シリカ-アルミナまたはリン含有のシリカ含有アルミナであって、スピネルが含まれるものであり、前記担体のシリカ含有率は、担体の重量に対して好ましくは $0.5 \sim 30$ 重量%であり、リン含有率は、担体の重量に対する前記元素の重量で $0.1 \sim 10$ %であり、担体は、上記のような少なくとも1種のスピネル相をさらに含有する。

40

【0064】

酸化物担体がリン含有のシリカ-アルミナである場合、シリカ含有率は、担体の重量に対して 10 重量%より高く、 30 重量%までにわたり、リン含有率は、担体の重量に対する前記元素の重量で $0.1 \sim 10$ %であり、担体は、上記のような少なくとも1種のスピネルをさらに含有する。

【0065】

酸化物担体がリン含有のシリカ含有アルミナである場合、シリカ含有率は、担体の重量に対して $0.5 \sim 10$ 重量%であり、リン含有率は、担体の重量に対する前記元素の重量

50

で 0.1 ~ 10 % であり、担体は、上記のような少なくとも 1 種のスピネルをさらに含有する。

【0066】

アルミナ、シリカ、上記のような少なくとも 1 種のスピネルおよびリンを含む酸化物担体の比表面積は、一般的に $50 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より好ましくは $150 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。前記担体の細孔容積は、一般的には $0.3 \sim 1.2 \text{ mL} / \text{g}$ 、好ましくは $0.4 \sim 1 \text{ mL} / \text{g}$ である。

【0067】

アルミナ、シリカ、上記のような少なくとも 1 種のスピネルおよびリンを含む酸化物担体は、酸化チタン (TiO_2)、セリア (CeO_2) およびジルコニア (ZrO_2) から選択される単一性の酸化物を、単独でまたは混合物として含んでもよい。

10

【0068】

前記活性相が沈着させられた担体は、ボール、押出物（例えば、三葉または四葉形状）またはペレットの形の形態 (morphology) を、特に、前記触媒が固定床の様式において機能する反応器において用いられる場合に含んでよい、または、それは、可変の粒度分析の粉体状の形態を、特に、前記触媒がスラリー気泡塔タイプ反応器において用いられる場合に含んでよい。

【0069】

活性相と、アルミナ、シリカ、上記のような少なくとも 1 種のスピネルおよびリンを含む酸化物担体とを含む触媒の比表面積は、一般的には $50 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $80 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より好ましくは $90 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。前記触媒の細孔容積は、一般的には $0.2 \sim 1 \text{ mL} / \text{g}$ 、好ましくは $0.25 \sim 0.8 \text{ mL} / \text{g}$ である。好ましくは、細孔分布は単峰性である。

20

【0070】

好ましくは、本発明による触媒は、コバルトを含む活性相と、リン含有のシリカ - アルミナまたはリン含有のシリカ含有アルミナを含む酸化物担体であって、スピネルが含まれるものを含み、担体中のシリカの含有率は、担体の重量に対して好ましくは 1.5 ~ 20 重量 % であり、担体中のリンの含有率は、担体の重量に対する前記元素の重量で好ましくは 0.3 ~ 5 % であり、前記スピネルは、単一性のスピネル MAl_2O_4 であるか、または、部分的であるかまたは部分的でない混合型のスピネル $\text{M}_x\text{M}'_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$ であり、ここで、M および M' は、マグネシウム (Mg)、銅 (Cu)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、スズ (Sn)、亜鉛 (Zn)、リチウム (Li)、カルシウム (Ca)、セシウム (Cs)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、鉄 (Fe) およびマンガン (Mn) によって形成された群から選択される別の金属であり、x は、0 ~ 1 であり、値 0 および 1 自体は除かれる。

30

【0071】

特に好ましくは、本発明によりフィッシャー - トロプシュ方法を行うために用いられる触媒は、コバルトによって活性相が形成されかつリン含有のシリカ - アルミナまたはリン含有のシリカ含有アルミナであって、スピネルが含まれるものによって酸化物担体が形成される触媒であり、担体のシリカ SiO_2 の含有率は、担体の重量に対して 1.5 ~ 20 重量 % であり、担体のリン含有率は、担体の重量に対する前記元素の重量で 0.3 ~ 5 % であり、前記スピネルは、 CoAl_2O_4 である。

40

【0072】

（触媒の調製方法）

本発明は、本発明による触媒の調製方法にも関する。

【0073】

アルミナへのケイ素、リンおよび金属 M または M' の同時のまたは連続的な添加によって改変された、前記触媒、特に前記担体を得ることを可能にするあらゆる方法が、本発明の部分形成する。触媒の調製は、一般的に、第 1 の段階において、アルミナ、シリカおよびリンを含む酸化物担体の調製を、その後の、第 2 の段階において、活性相の導入を含

50

む。

【 0 0 7 4 】

好ましい変形において、本発明による触媒の調製方法は、以下の工程を含む：

- a) アルミナおよびシリカを含む酸化担体を提供する工程、
- b) アルミナおよびシリカを含む前記酸化担体に、リン前駆体の水溶液または有機溶液を含浸させ、次いで、乾燥させおよび焼成して、アルミナ、シリカおよびリンを含む担体を得る工程、
- c) アルミナ、シリカおよびリンを含む担体に、マグネシウム (M g)、銅 (C u)、コバルト (C o)、ニッケル (N i)、スズ (S n)、亜鉛 (Z n)、リチウム (L i)、カルシウム (C a)、セシウム (C s)、ナトリウム (N a)、カリウム (K)、鉄 (F e) およびマンガン (M n) によって形成される群から選択される金属 M または M ' の少なくとも 1 種の塩を含む水溶液または有機溶液を含浸させ、次いで、乾燥させ、700 ~ 1200 の温度で焼成して、単一性のスピネル $M A l _ 2 O _ 4$ または部分的であるかまたは部分的でない混合型スピネル $M _ x M ' _ { (1 - x) } A l _ 2 O _ 4$ を得る工程 (式中、M および M ' は、別の金属であり、x は 0 ~ 1 であり、値 0 および 1 自体は除かれる)、および
- d) アルミナ、シリカ、スピネルおよびリンを含む酸化担体に、コバルト、ニッケル、ルテニウムおよび鉄から選択される第 VIIIB 族からの金属の少なくとも 1 種の塩を含む水溶液または有機溶液を含浸させ、次いで、乾燥させ、320 ~ 460 の温度で焼成して、前記触媒を得る工程。

【 0 0 7 5 】

工程 a) によると、アルミナおよびシリカを含む担体が提供される。シリカ $S i O _ 2$ の含有率は、担体の重量に対して 0 . 5 重量 % から 30 重量 % までで、好ましくは 1 重量 % から 30 重量 % までで、一層より好ましくは 1 . 5 重量 % から 20 重量 % までで変動してよい。好ましくは、シリカ - アルミナまたはシリカ含有アルミナの担体が提供される。このような担体は、購入され得るか、または、例えば、ケイ素を含む化合物の存在下でのアルミナ前駆体の噴霧によって製造され得る。アルミナおよびシリカを含む担体は、当業者に知られる任意の他の手段によって、例えば、T E O S (tetraethylorthosilicate : テトラエチルオルトケイ酸塩) タイプのオルガノシリル化合物のアルミナ上への含浸によって提供され得る。当該場合において、乾燥および焼成が続けられる当該含浸は、上記の工程 a) に先立つ。

【 0 0 7 6 】

工程 b) によると、アルミナおよびシリカを含む前記担体は、リン前駆体の水溶液または有機溶液を含浸させられ、次いで、アルミナ、シリカおよびリンを含む前記担体は、乾燥させられ、焼成される。

【 0 0 7 7 】

含浸工程 b) は、有利には、少なくとも 1 種のリン前駆体を含有する少なくとも 1 種の溶液によって行われる。特に、当該工程は、有利には、乾式含浸、過剰含浸 (excess impregnation)、さらには当業者に周知である方法による沈殿 - 沈着 (precipitation-deposit) によって行われ得る。好ましくは、含浸工程は、乾式含浸によって、好ましくは周囲温度で、好ましくは 20 に等しい温度で行われる。含浸工程は、アルミナおよびシリカを含む担体を、少なくとも 1 種のリン前駆体を含有する少なくとも 1 種の溶液と接触させる工程を含み、その溶液の体積は、含浸させられるべき担体の細孔容積に等しい。当該溶液は、リン前駆体を、最終担体上で、目標であるリン含有率：担体の重量に対して好ましくは 0 . 1 ~ 10 重量 %、好ましくは 0 . 3 ~ 5 重量 %、特に好ましくは 0 . 5 ~ 3 重量 % を達成するように所望の濃度で含有する。

【 0 0 7 8 】

用いられるリン前駆体は、当業者に知られるあらゆるリン前駆体であってよい。有利には、リン酸およびそのホスファート誘導体、亜リン酸およびそのホスホナート誘導体、ホスフィン酸およびそのホスフィナート誘導体、ホスホン酸およびそのホスホナート誘導体

、ピロリン酸およびそのホスファート誘導体、五酸化ニリン、ホスフィン、ホスファイト、ホスフィント（phosphinites）またはホスホニトを用いることが可能である。好ましくは、リン酸水溶液が用いられる。

【0079】

アルミナ、シリカおよびリンを含む固体は、次いで、乾燥させられ、焼成される。乾燥は、有利には60～200の温度で、好ましくは、30分から3時間の範囲の期間にわたって成し遂げられる。焼成は、有利には200～1100の温度で、好ましくは1～24時間、好ましくは2～8時間の範囲の期間にわたって成し遂げられる。焼成は、一般的には、酸化雰囲気中、例えば、空气中、または、低減した酸素含有率を有する空气中で成し遂げられる；それはまた、少なくとも一部において窒素中で成し遂げられ得る。

10

【0080】

本明細書に記載された全ての乾燥および焼成の工程は、当業者に知られるあらゆる手順を用いて実施され得る：固定床、流動床、オープン、マッフル炉および回転炉。

【0081】

工程c)は、アルミナ、シリカおよびリンを含む担体に、マグネシウム（Mg）、銅（Cu）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、スズ（Sn）、亜鉛（Zn）、リチウム（Li）、カルシウム（Ca）、セシウム（Cs）、ナトリウム（Na）、カリウム（K）、鉄（Fe）およびマンガン（Mn）、好ましくはコバルト、ニッケル、マグネシウム、カルシウムおよび亜鉛、非常に好ましくはコバルトおよびニッケル、特に好ましくはコバルトによって形成される群から選択される金属MまたはM'の1種以上の塩の水溶液を含浸させること、好ましくは乾式含浸させること、次いで、乾燥させることおよび700～1200の温度で焼成することを含む。

20

【0082】

金属MまたはM'は、水性相に可溶であるあらゆる金属性前駆体として担体と接触せられる。好ましくは、第VIII族の金属の前駆体が、水溶液中に、好ましくは硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、塩化物、シュウ酸塩、ポリ酸または酸-アルコールおよびその塩によって形成される錯体、アセチルアセトナートによって形成される錯体または水溶液に可溶な任意の他の無機誘導体の形態で導入され、前記担体と接触せられる。金属Mがコバルトである好ましい場合、有利に用いられるコバルト前駆体は、硝酸コバルト、シュウ酸コバルトまたは酢酸コバルトである。

30

【0083】

金属MまたはM'の含有率は、最終担体の全質量に対して有利には1～20重量%、好ましくは2～10重量%である。

【0084】

乾燥操作は、有利には60～200の温度で、好ましくは30分から3時間までの範囲の期間にわたって行われる。

【0085】

焼成操作は、700～1200、好ましくは850～1200、好ましい様式において850～900の温度で、一般的には1～24時間、好ましくは2～5時間の期間にわたって成し遂げられる。焼成は、一般的には、酸化雰囲気中、例えば空气中、または、低減した酸素含有率を有する空气中で成し遂げられる；それはまた、少なくとも一部において窒素中で成し遂げられ得る。それは、前駆体MおよびM'およびアルミナをスピネルタイプの構造に変換することを可能にする（アルミナートまたはMおよびM'）。

40

【0086】

変形において、焼成操作はまた、2段階で成し遂げられ得、前記焼成操作は、有利には、300～600の温度で空气中において30分～3時間の期間にわたって、次いで、700～1200、好ましくは850～1200、好ましい様式において850～900の温度で、一般的には1～24時間、好ましくは2～5時間の期間にわたって行われる。

【0087】

50

それ故に、前記工程 c) から出るに際して、アルミナ、シリカおよびリンを含む担体は、単一性のスピネル MAl_2O_4 または部分的であるかまたは部分的でない混合型のスピネル $M_xM'(1-x)Al_2O_4$ をさらに含み、ここで、金属 M および M' は、アルミン酸塩の形態にある。

【 0 0 8 8 】

工程 d) によると、アルミナ、シリカ、スピネルおよびリンを含む担体の含浸は、有利には、コバルト、ニッケル、ルテニウムおよび鉄から選択される第 VIII B 族の前記金属の少なくとも 1 種の前駆体を含有する少なくとも 1 種の溶液によって実施される。特に、当該工程は、有利には、乾式含浸、過剰含浸、さらには当業者に周知の方法を用いる沈殿 - 沈着によって実施され得る。好ましくは、含浸工程は、乾式含浸によって、好ましくは周囲温度で、好ましくは 20℃ に等しい温度で行われる。当該含浸工程は、前記酸化物担体を、第 VIII B 族の前記金属の少なくとも 1 種の前駆体を含有する少なくとも 1 種の溶液と接触させることを含み、前記溶液の体積は、含浸させられるべき担体の細孔容積に等しい。当該溶液は、第 VIII B 族の金属（単数種または複数種）の金属性の前駆体を、最終触媒上で、目的である金属の量を達成するための所望の濃度で含有し、ここで、有利には、金属含有率は、触媒の重量に対して 0.5 ~ 60 重量%、好ましくは 5 ~ 30 重量%である。

【 0 0 8 9 】

第 VIII B 族の金属（単数種または複数種）は、水性相または有機相に可溶であるあらゆる金属性前駆体として担体と接触させられる。有機溶液にそれが導入される場合、第 VIII B 族の金属の前駆体は、好ましくは、第 VIII B 族の金属のシュウ酸塩または酢酸塩である。好ましくは、第 VIII B 族の金属の前駆体は、水溶液に、好ましくは硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、塩化物、シュウ酸塩、ポリ酸または酸 - アルコールおよびその塩によって形成される錯体、アセチルアセトナートにより形成される錯体、または水溶液に可溶な任意の他の無機誘導体の形態で導入され、前記担体と接触させられる。第 VIII B 族の金属がコバルトである好ましい場合、有利に用いられるコバルト前駆体は、硝酸コバルト、シュウ酸コバルトまたは酢酸コバルトである。最も好ましくは、用いられる前駆体は、硝酸コバルトである。

【 0 0 9 0 】

結果として得られる触媒は、次いで、乾燥させられ、焼成される。乾燥操作が成し遂げられる際の温度は、有利には 60 ~ 200℃ であり、好ましくは 30 分から 3 時間までの範囲の期間にわたる。焼成が行われる際の温度は、有利には 320 ~ 460℃、好ましくは 350 ~ 440℃、好ましくは 360 ~ 420℃ である。それは、好ましくは、15 分 ~ 15 時間、好ましくは 30 分 ~ 12 時間、一層より好ましくは 1 ~ 6 時間の期間にわたって行われる。焼成は、一般的には、酸化雰囲気中で、例えば、空気中で、または、低減した酸素含有率を有する空気中で成し遂げられる；それはまた、少なくとも部分的に窒素中で成し遂げられ得る。

【 0 0 9 1 】

工程 d) の前記活性相の含浸は、単回の含浸工程または複数回の含浸工程において成し遂げられ得る。比較的高い金属含有率の場合、二工程でのまたは実際に三工程での含浸が好ましい。含浸工程のそれぞれの間に、上記に記載された条件下での少なくとも 1 回の補足の乾燥および / または焼成の工程、および / または以降に記載される条件下での補足の還元工程を適宜成し遂げることが好ましい。

【 0 0 9 2 】

活性相を担体に含浸させる工程 d) は、有利には、第 VI B 族または第 VII B 族の貴金属、アルカリ金属元素（第 I A 族の元素）またはアルカリ土類元素（第 II A 族の元素）または第 III A 族の元素から単独でまたは混合物として選択される少なくとも 1 種のドーパントを前記酸化物担体上に沈着させることからなる少なくとも 1 回の補足工程を含んでもよい。

【 0 0 9 3 】

担体上へのドーパントの沈着は、有利には、当業者に知られるあらゆる方法によって行

10

20

30

40

50

われてよく、好ましくは、前記ドーパントの少なくとも1種の前駆体を含有する少なくとも1種の溶液による前記酸化物担体の含浸によって、好ましくは乾式含浸または過剰含浸によって行われる。当該溶液は、ドーパントの少なくとも1種の前駆体を、最終触媒上で目的であるドーパント含有率を達成するのに所望の濃度で含有し、有利には、ドーパントの含有率は、触媒の重量に対して20重量ppm～1重量%、好ましくは0.01～0.5重量%である。

【0094】

続いて、ドーパントを含有する触媒は、活性相の含浸の際の乾燥および焼成の工程において記載された条件と同一の条件下に乾燥させられかつ焼成される。

【0095】

活性相およびドーパントの含浸は、単一の溶液を用いて成し遂げられてもよい（共含浸）。

【0096】

本発明による触媒の調製、特に、担体の調製は、他の変形によって成し遂げられてよい。

【0097】

他の変形では、本発明による触媒の調製において、工程b)およびc)を結合して、単一回の段階においてアルミナおよびシリカを含む担体上にリンおよび金属MまたはM'を導入することが可能である。

【0098】

触媒の調製のための別の変形によると、ケイ素、金属MまたはM'およびリンの前駆体がアルミナを含む担体に同時に導入されることが想定されてよい。

【0099】

アルミナ、シリカ、スピネルおよびリンを含む担体は、これは制限するものではないが、予備成形されてよく、または、粉体の形態にあってよい。

【0100】

同様に、元素Al、Si、P、MまたはM'（例えばアルミニウムおよびMまたはM'については硝酸塩の形態にあり、リンおよびケイ素については酸または酸の塩の形態にある）を含有する水溶液を、炭酸塩または炭酸水素塩の水溶液によって共沈殿させ、次いで、洗浄操作、乾燥操作および焼成操作を行うことにより前記担体を調製することが可能である。

【0101】

ゾル-ゲル方法によって、さらには、元素MまたはM'、Al、SiおよびPを含有する水溶液を、元素MまたはM'、Al、SiおよびPのモル当たり酸0.5～2モルの割合で加えられる少なくとも1種のアルファ酸-アルコールと複合体化（complexing）し、次いで、真空下に乾燥操作を行って均一なガラス状の物質の生成をもたらし、次いで、焼成操作を行うことによって担体を調製することも可能である。

【0102】

フィッシャー-トロプシュ合成触媒反応器におけるその使用に先立って、触媒は、一般的に、還元処理に付され、この還元処理は、例えば、高純度水素中または希釈水素中、高温でなされ、これは、触媒を活性にし、かつ、ゼロ価の状態（金属性形態）にある金属粒子を形成することを目的とする。当該処理は、現場内（in situ）（フィッシャー-トロプシュ合成操作が成し遂げられる反応器と同じ反応器において）または反応器に充填される前に現場外（ex situ）成し遂げられ得る。当該還元処理の温度は、好ましくは200～500であり、その継続期間は、一般的には2～20時間である。

【0103】

（フィッシャー-トロプシュ方法）

本発明はまた、合成ガスを含む装填材料を、フィッシャー-トロプシュ合成操作条件下に、本発明による少なくとも1種の触媒または本発明による調製方法により調製された少なくとも1種の触媒と接触させることによるフィッシャー-トロプシュ方法に関する。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 4 】

フィッシャー - トロプシュ方法は、本質的に直鎖でありかつ飽和した C 5 + 炭化水素の生産を可能にする。本発明によると、表現「本質的に直鎖でありかつ飽和した C 5 + 炭化水素」が用いられるのは、炭化水素であって、分子当たり少なくとも 5 個の炭素原子を有する炭化水素化合物の割合が、形成された炭化水素の全体の重量で最低 5 0 %、好ましくは最低 8 0 重量%を示し、分子当たり少なくとも 5 個の炭素原子を有する前記炭化水素化合物の中に存在するオレフィン化合物の全含有率が 1 5 重量%未満である、炭化水素を指し示すためである。本発明の方法によって生じた炭化水素は、それ故に、本質的にパラフィン性の炭化水素であって、最も高い沸点を有するその一部は、高い収率で、接触水素化転化方法、例えば、水素化分解および/または水素化異性化によって、中間留分 (medium distillate) (ディーゼルおよびケロセン留分) に転化され得る、パラフィン性の炭化水素である。

10

【 0 1 0 5 】

好ましくは、本発明の方法を行うために用いられる装填材料は、合成ガスによって形成され、合成ガスは、一酸化炭素および水素の混合物であり、その H₂ / CO モル比は、それが由来する生産方法に応じて 0 . 5 ~ 4 の間で変動し得る。合成ガスの H₂ / CO モル比は、一般的に、合成ガスがアルコールまたは炭化水素蒸気改質方法から得られる場合には 3 に近い。合成ガスの H₂ / CO モル比は、部分酸化方法から合成ガスが得られる場合には 1 . 5 ~ 2 程度のものである。合成ガスの H₂ / CO モル比は、自己熱改質方法からそれが得られる場合には、一般的に 2 . 5 に近い。合成ガスの H₂ / CO モル比は、CO₂ による炭化水素のガス化および改質の方法 (乾式改質と称される) からそれが得られる場合には、一般的に 1 に近い。

20

【 0 1 0 6 】

本発明によるフィッシャー - トロプシュ方法は、0 . 1 ~ 1 5 M P a、好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 M P a の全圧下に、1 5 0 ~ 3 5 0、好ましくは 1 8 0 ~ 2 7 0 の温度で操作される。毎時空間速度は、有利には、触媒の体積当たりおよび時間当たり合成ガス 1 0 0 ~ 2 0 0 0 0 体積 (1 0 0 ~ 2 0 0 0 0 h⁻¹)、好ましくは触媒の体積当たりおよび時間当たり合成ガス 4 0 0 ~ 1 0 0 0 0 体積 (4 0 0 ~ 1 0 0 0 0 h⁻¹) である。

【 0 1 0 7 】

本発明によるフィッシャー - トロプシュ方法は、完全に攪拌されるオートクレーブタイプ、沸騰床タイプ、スラリー気泡塔タイプ、固定床タイプまたは移動床タイプの反応器において行われ得る。好ましくは、それは、スラリー気泡塔タイプの反応器において行われる。

30

【 0 1 0 8 】

したがって、フィッシャー - トロプシュ方法において用いられる触媒の粒子のサイズは、数ミクロンと 2 ミリメートルとの間であり得る。典型的には、「スラリー」タイプ (スラリー気泡塔) の三相反応器における実施のために、触媒は、細分化され、粒子の形態にある。触媒粒子のサイズは、1 0 ~ 5 0 0 マイクロメートル (μ m)、好ましくは 1 0 ~ 3 0 0 μ m、非常に好ましくは 1 2 0 ~ 1 5 0 μ m、一層より好ましくは 2 0 ~ 1 2 0 μ m であるだろう。

40

【 0 1 0 9 】

本発明は、以下の実施例によって例証される。

【 0 1 1 0 】

(実施例 1 : 触媒 A ~ G (比較) および触媒 H ~ L (本発明に合致する) の調製)

(触媒 A (非適合) : アルミナ上 1 5 % C o の触媒)

C o / アルミナによって形成された触媒 A の調製は、粉体形態 (平均グラニュロメトリ = 9 0 μ m) にある 1 7 0 m² / g の市販のアルミナ (Puralox (登録商標)、Sasol、ドイツ) 上への硝酸コバルトの水溶液の乾式含浸によって行われる。

【 0 1 1 1 】

オープン中 1 2 0 での 1 2 時間の乾燥の後、固体は、横断床 (traversed bed) タイ

50

プの反応器において空気の流れ中420 で2時間にわたって焼成される。得られた固体は、9.2重量%のCoを含有する。当該中間物質は、硝酸コバルトの溶液を用いる新しい含浸操作に付され、次いで、乾燥操作および焼成操作が行われ、これらは、先行する工程と同じである。最終触媒Aは、2回の調製工程において得られ、15.2重量%のコバルトを含有する。

【0112】

(触媒B(非適合):5%のSiO₂を有するシリカ含有アルミナ上15%Coの触媒)

硝酸コバルトの溶液が、市販の担体であるSiralox(登録商標)(Sasol、ドイツ)上に含浸させられる。この担体は、80μmを中心とするグラニューロメトリの5重量%のSiO₂を含有する。固体は、次いで、120 で12時間にわたって乾燥させられ、次いで、空气中2時間にわたって420 で焼成される。コバルト含有率は、8.5重量%である。第2の含浸操作が、次いで、前と同じ方法で行われ、その後に乾燥および焼成が行われる。最終固体Bは、14.9重量%のコバルトを含有する。

【0113】

(触媒C(非適合):1%のPを有するリン含有アルミナ上15%Co触媒)

170m²/gの粉体状のアルミナ(平均グラニューロメトリ=90μm)が、リン酸H₃PO₄の溶液によって含浸させられる。得られた固体は、オープン中12時間にわたって120 で乾燥させられ、次いで、管型固定床反応器中420 で2時間にわたって焼成される。担体は、この時点で、1.1重量%のリンを含有する。硝酸コバルトの水溶液が、リンにより改良された前記アルミナ担体上に乾式含浸させられる。得られた固体は、120 でオープン中12時間にわたって乾燥させられ、次いで、空气中で管型固定床反応器において2時間にわたって420 で焼成される。得られた中間体固体は、8.9重量%のコバルトを含有する。当該固体は、再度、コバルトの水溶液を含浸させられ、次いで、上記のように乾燥させられかつ焼成される。最終触媒Cは、15.1重量%のコバルトを含有する。

【0114】

(触媒D(非適合):アルミン酸塩の形態(スピネル)での5%のCoによって安定化したアルミナ上20%Co触媒)

触媒Dの調製は、170m²/gの粉体形態(平均グラニューロメトリ=90μm)のアルミナ上に硝酸コバルトの水溶液を乾式含浸させることによって行われる。オープン中120 での12時間の乾燥の後、固体は、空気の流れ中横断床タイプの反応器において4時間にわたって800 で焼成される。当該高温焼成操作は、アルミン酸Coスピネル相(5重量%のコバルト)を形成することを可能にする。硝酸コバルトの溶液が、スピネルの形態でコバルトによって安定化した前記担体上に含浸させられる。得られた固体は、次いで、オープン中12時間にわたって乾燥させられ、次いで、空气中管型固定床反応器において420 で2時間にわたって焼成される。それは、13.8重量%のコバルトを含有する。当該中間体固体は、硝酸コバルトの溶液を用いる新たな含浸操作に付され、その後に、先行工程と同一の乾燥および焼成が行われる。最終触媒Dは、2の調製工程において得られ、20.1重量%のコバルトを含有し(スピネル相中に存在するCoの含有率が含まれる)、最大の還元可能なコバルト含有率は、上記還元条件下に15.1重量%である。還元可能なコバルト含有率は、活性相を示し、温度プログラム還元(アングロサクソンの用語を用いてTRR(temperature programmed reduction))によって得られる。

【0115】

(触媒E(非適合):5%のSiO₂およびアルミン酸の形態(スピネル)の5%のCoを有するシリカ含有アルミナ上20%Co触媒)

硝酸コバルトの溶液が、5重量%のSiO₂を含有する市販の担体Siralox(登録商標)5(Sasol、ドイツ)上に含浸させられ、次いで、固体は、オープン中12時間にわたって120 で乾燥させられ、800 で管型固定床反応器において2時間にわたって焼成される。当該高温焼成操作は、アルミン酸コバルトスピネル相(5重量%のコバルト)

を形成することを可能にする。硝酸コバルトの溶液が、ケイ素およびスピネルの形態のコバルトによって安定化した前記担体上に含浸させられる。得られた固体は、次いで、オープン中12時間にわたって乾燥させられ、次いで、空気中管型固定床反応器において420で2時間にわたって焼成される。それは、13.6重量%のコバルトを含有する。当該中間体固体は、硝酸コバルトの溶液を用いる新たな含浸操作に付され、その後に、先行工程と同じ乾燥および焼成が行われる。最終触媒Eは、2の調製工程で得られ、20.0重量%のコバルトを含有し（スピネル相中に存在するCoの含有率が含まれる）、還元可能なコバルト含有率は、15.0重量%である。

【0116】

（触媒F（非適合）：5%のSiO₂および1%のPを有するシリカ含有アルミナ上15%Co触媒）

リン酸H₃PO₄の溶液が、5重量%のシリカを含有する市販の担体Siralox（登録商標）5（Sasol、ドイツ）上に含浸させられる。得られた固体は、オープン中120で2時間にわたって乾燥させられ、次いで、空気の流れ中管型固定床反応器において420で2時間にわたって焼成される。それ故に、当該担体は、ケイ素（4.9重量%のSiO₂）およびリン（1.1重量%のP）の両方によって安定化させられている。硝酸コバルトの溶液が、当該安定化した担体上に以前と同様の方法で含浸させられ、固体は、オープン中120で乾燥させられ、次いで、空気中420で焼成される。中間の焼成された固体は、9.1重量%のコバルトを含有する。先行実施例におけるのと同様に、当該中間体固体は、再度、コバルトの水溶液を含浸させられ、120で12時間にわたって乾燥させられ、次いで、空気中管型固定床反応器において420で焼成される。最終触媒Fは、15.0重量%のコバルトを含有し、ケイ素およびリンによって共安定化した担体をベースとしている。

【0117】

（触媒G（非適合）：1%のPおよびアルミン酸塩形態（スピネル）の5%のCoを有するリン含有アルミナ上20%Co触媒）

170m²/gの粉体形態（平均グラニューロメトリ=90μm）にあるアルミナが、硝酸コバルトの溶液によって含浸させられる。オープン中120での12時間の乾燥の後、固体は、4時間にわたって800で空気の流れ中、横断床タイプの反応器において焼成される。当該高温焼成操作は、アルミン酸Coスピネル相（5重量%のコバルト）を形成することを可能にする。リン酸H₃PO₄の溶液が、スピネルの形態のコバルトによって安定化した担体上に含浸させられる。得られた固体は、オープン中12時間にわたって120で乾燥させられ、次いで、管型固定床反応器において420で2時間にわたって焼成される。担体は、この時点で、1.1重量%のリンおよびアルミン酸塩の形態の5重量%のコバルトを含有する。

【0118】

硝酸コバルトの水溶液が、リンおよびアルミン酸コバルトスピネルの形態にあるコバルトにより改良された当該担体上に乾式含浸させられる。得られた固体は、120でオープン中12時間にわたって乾燥させられ、次いで、空気中管型固定床反応器において2時間にわたって420で焼成される。このようにして得られた中間体固体は、13.8重量%のコバルトを含有する。当該固体は、再度、コバルトの水溶液を含浸させられ、次いで、上記のように乾燥させられかつ焼成される。最終触媒Gは、20.2重量%のコバルトを含有し（スピネル相中に存在するCo含有率が含まれる）、還元可能なコバルトの含有率は、15.2重量%である。

【0119】

（触媒H（本発明に合致する）：5%のSiO₂およびアルミン酸塩の形態（スピネル）の5%のCoおよび1%のPを有するシリカ含有アルミナ上20%Co触媒）

5重量%のシリカを含有する市販の担体Siralox（登録商標）5（Sasol、ドイツ）が、硝酸コバルトの溶液によって含浸させられる。オープン中120での12時間の乾燥の後、固体は、4時間にわたって800で空気の流れ中横断床タイプの反応器において焼

成される。当該高温焼成操作は、アルミン酸C oスピネル相（5重量%のコバルト）を形成することを可能にする。リン酸 H_3PO_4 の溶液が、スピネルの形態のコバルトによって安定化した担体上に含浸させられる。得られた固体は、オープン中12時間にわたって120 で乾燥させられ、次いで、管型固定床反応器において420 で2時間にわたって焼成される。担体は、この時点で、1.2重量%のリンおよびアルミン酸塩の形態にある5重量%のコバルトおよび SiO_2 の形態にある約5重量%のケイ素を含有する。

【0120】

硝酸コバルトの水溶液が、リン、アルミン酸コバルトスピネルの形態のコバルトおよびケイ素により改良された当該担体上に乾式含浸させられる。得られた固体は、120 でオープン中12時間にわたって乾燥させられ、次いで、空气中管型固定床反応器において2時間にわたって420 で焼成される。このようにして得られた中間体固体は、13.7重量%のコバルトを含有する。当該固体は、再度、上記のようにコバルトの水溶液を含浸させられ、次いで、乾燥させられかつ焼成される。最終触媒Hは、20.1重量%のコバルトを含有し（スピネル相中に存在するC o含有率が含まれる）、還元可能なコバルト含有率は、15.1重量%である。

【0121】

（触媒I（本発明に合致する）：5%の SiO_2 およびアルミン酸塩形態（スピネル）の5%のC oおよび2.5%のPを有するシリカ含有アルミナ上20% C o触媒）

5重量%のシリカを含有する市販の担体Siralox（登録商標）5（Sasol、ドイツ）が、硝酸コバルトの溶液によって含浸させられる。オープン中120 での12時間の乾燥の後、固体は、4時間にわたって800 で空気の流れ中横断床タイプの反応器において焼成される。当該高温焼成操作は、アルミン酸C oスピネル相（5重量%のコバルト）を形成することを可能にする。リン酸 H_3PO_4 の溶液が、スピネルの形態のコバルトによって安定化した担体上に含浸させられる。得られた固体は、オープン中12時間にわたって120 で乾燥させられ、次いで、管型固定床反応器において420 で2時間にわたって焼成される。担体は、この時点で、2.5重量%のリンおよびアルミン酸塩の形態にある5重量%のコバルトおよび SiO_2 の形態の5重量%のケイ素を含有する。

【0122】

硝酸コバルトの水溶液が、リン、アルミン酸コバルトスピネルの形態のコバルトおよびケイ素により改良された当該担体上に乾式含浸させられる。得られた固体は、120 でオープン中12時間にわたって乾燥させられ、次いで、空气中管型固定床反応器において2時間にわたって420 で焼成される。このようにして得られた中間体固体は、13.8重量%のコバルトを含有する。当該固体は、再度、コバルトの水溶液を含浸させられ、次いで、上記のように乾燥させられ、かつ焼成される。最終触媒Iは、20.0重量%のコバルトを含有し（スピネル相中に存在するC o含有率が含まれる）、還元可能なコバルトの含有率は15.0重量%である。

【0123】

（触媒J（本発明に合致する）：5%の SiO_2 およびアルミン酸塩の形態（スピネル）の5%のC oおよび5%のPを有するシリカ含有アルミナ上20% C o触媒）

5重量%のシリカを含有する市販の担体Siralox（登録商標）5（Sasol、ドイツ）が、硝酸コバルトの溶液によって含浸させられる。オープン中120 での12時間の乾燥の後、固体は、4時間にわたって800 で空気の流れ中、横断床タイプの反応器において焼成される。当該高温処理操作は、アルミン酸C oスピネル相（5重量%のコバルト）を形成することを可能にする。リン酸 H_3PO_4 の溶液が、スピネルの形態のコバルトによって安定化した担体上に含浸させられる。得られた固体は、オープン中12時間にわたって120 で乾燥させられ、次いで、管型固定床反応器において420 で2時間にわたって焼成される。担体は、この時点で、4.9重量%のリンおよびアルミン酸塩の形態の5重量%のコバルトおよび SiO_2 の形態の5重量%のケイ素を含有する。

【0124】

硝酸コバルトの水溶液が、リン、アルミン酸コバルトスピネルの形態のコバルトおよび

10

20

30

40

50

ケイ素により改良された当該担体上で乾式含浸させられる。得られた固体は、120 °C でオープン中12時間にわたって乾燥させられ、次いで、空気中管型固定床反応器において2時間にわたって420 °C で焼成される。このようにして得られた中間体固体は、13.9重量%のコバルトを含有する。当該固体は、再度、コバルトの水溶液を含浸させられ、次いで、上記のように乾燥させられかつ焼成される。最終触媒Jは、19.9重量%のコバルトを含有し（スピネル相中に存在するCo含有率が含まれる）、還元可能なコバルト含有率は、14.9重量%である。

【0125】

（触媒K（本発明に合致する）：10.7%のSiO₂およびアルミン酸塩の形態（スピネル）にある5%のCoおよび1%のPを有するシリカ-アルミナ上20%Co触媒）

10.7重量%のシリカを含有する市販の担体Siralox（登録商標）10（Sasol、ドイツ）が、硝酸コバルトの溶液によって含浸させられる。オープン中120 °Cでの12時間の乾燥の後、固体は、4時間にわたって800 °Cで空気の流れ中、横断床タイプの反応器において焼成される。当該高温焼成操作は、アルミン酸Coスピネル相（5重量%のコバルト）を形成することを可能にする。リン酸H₃PO₄の溶液が、スピネルの形態のコバルトによって安定化した担体上に含浸させられる。得られた固体は、オープン中12時間にわたって120 °Cで乾燥させられ、次いで、管型固定床反応器において420 °Cで2時間にわたって焼成される。担体は、この時点で、1.1重量%のリンおよびアルミン酸塩の形態の4.9重量%のコバルトおよびSiO₂の形態の10.6重量%のケイ素を含有する。

【0126】

硝酸コバルトの水溶液が、リン、アルミン酸コバルトスピネルの形態のコバルトおよびケイ素により改良された当該担体上に乾式含浸させられる。得られた固体は、120 °Cでオープン中12時間にわたって乾燥させられ、次いで、空気中管型固定床反応器において2時間にわたって420 °Cで焼成される。このようにして得られた中間体固体は、13.7重量%のコバルトを含有する。当該固体は、再度、コバルトの水溶液を含浸させられ、次いで、上記のように乾燥させられかつ焼成される。最終触媒Kは、19.8重量%のコバルトを含有し（スピネル相中に存在するCo含有率が含まれる）、還元可能なコバルト含有率は、14.8重量%である。

【0127】

（触媒L（本発明に合致する）：5%のSiO₂およびアルミン酸塩の形態（スピネル）にある5%のNiおよび1%のPを有するシリカ含有アルミナ上15%Co触媒）

5重量%のシリカを含有する市販の担体Siralox（登録商標）5（Sasol、ドイツ）が、硝酸コバルトの溶液によって含浸させられる。オープン中120 °Cでの12時間の乾燥の後、固体は、4時間にわたって800 °Cで空気の流れ中、横断床タイプの反応器において焼成される。当該高温焼成操作は、アルミン酸Niスピネル相（5重量%のニッケル）を形成することを可能にする。リン酸H₃PO₄の溶液が、スピネルの形態のニッケルによって安定化した担体上に含浸させられる。得られた固体は、オープン中12時間にわたって120 °Cで乾燥させられ、次いで、管型固定床反応器において420 °Cで2時間にわたって焼成される。担体は、この時点で、1.1重量%のリンおよびアルミン酸塩の形態の5重量%のニッケルおよびSiO₂の形態の約5重量%のケイ素を含有する。

【0128】

硝酸コバルトの水溶液が、リン、アルミン酸ニッケルスピネルの形態のニッケルおよびケイ素により改良された当該担体上に乾式含浸させられる。得られた固体は、120 °Cでオープン中12時間にわたって乾燥させられ、次いで、空気中、管型固定床反応器において2時間にわたって420 °Cで焼成される。このようにして得られた中間体固体は、8.5重量%のコバルトを含有する。当該固体は、再度、コバルトの水溶液を含浸させられ、次いで、上記のように乾燥させられ、かつ焼成される。最終触媒Lは、15.1重量%のコバルトを含有する。

【0129】

(実施例 2：触媒 A ~ L の水熱抵抗性の比較)

水熱抵抗性の特徴付けの実施は、研究されるそれぞれの触媒 2 グラムを、水、ヘプタンおよびペンタンの混合物 (17% / 48% / 35% ; それぞれ重量による) と、220 で 300 時間にわたって静的モードにあるオートクレーブにおいて自生圧力下に接触させることによって行われる。

【0130】

乾燥の後、生成物は、最終的に、X 線回折によって分析され、形成されたペーマイトの割合が決定される。X 線回折測定による分析は、全ての例について、粉体を含む従来の方法を用いて、グラファイト湾曲バックモノクロメータ (graphite curve back monochromator) およびシンチレーション検出器を備えた回折計 (CuK 1 + 2 = 0.15418 nm) によって成し遂げられる。ペーマイトの割合が高くなるほど、触媒は、水熱レベルで抵抗性が少なくなると考えられる。

10

【0131】

固体 A ~ L の水熱抵抗性は、上記手順に従って特徴付けられ、表 1 において明らかにされる。触媒 A は、相当な割合のペーマイトを有しており、これを、他の触媒との比較のための基準 100 として利用する。当該手順によるペーマイトの定量化に関する制限は、触媒 A のペーマイトの割合の値の 2% 未満のペーマイトの割合の分析を許容しない。極端に抵抗性の強い触媒であって、非常に小さい比率の形成されたペーマイトを定量することが困難であるものは、したがって、水熱試験の後に、触媒 A のペーマイトの割合の値の 2% 未満のペーマイトの割合を有すると考えられることになる。

20

【0132】

本発明による触媒は、全て、比較の触媒に関して非常に良好なレベルの性能を有する。

【0133】

(実施例 3：触媒 A ~ L のフィッシャー - トロブシュ方法における触媒性能)

触媒 A ~ L は、合成ガスの転化の点で連続して試験される前に、現場外で (ex situ) 還元される。この還元は、高純度の水素の流れ中、400 で 16 時間にわたって管型反応器において行われる。一旦、触媒が還元されると、それは、アルゴン雰囲気中に出され、ある Sasolwax (登録商標) 中に入れられ、試験前に空気から保護されて保存されることになる。フィッシャー - トロブシュ合成反応は、スラリータイプの反応器において行われ、連続的に操作し、スラリー相において触媒 10% (体積) の濃度で操作する。

30

【0134】

触媒のそれぞれは、約 30 ~ 170 ミクロンの径の粉体の形態にある。

【0135】

試験条件は以下の通りである。

【0136】

温度 = 230 、
全圧 = 2 MPa 、
モル比 $H_2 / CO = 2$ 。

【0137】

CO の転化率は、試験の全継続期間を通して 45 ~ 50% に維持される。

40

【0138】

試験条件は、触媒の活性に拘わらず、CO の等転化率 (iso conversion) にあるように調節される。

【0139】

結果は、触媒 A ~ L について、基準として働く触媒 A に対して計算され、下記の表 1 に提示される。アルファパラフィンの選択性も、メタンの選択性と並べて述べられる。

【0140】

アルファパラフィンに対する選択性の測定は、反応の流出物の気相クロマトグラフィーによる分析、パラフィンの定量測定およびアルファ係数に相当する曲線 $\log \text{モル}(\%) = f(\text{炭素数})$ の傾きの計算を経て成し遂げられる。

50

【 0 1 4 1 】

表 1 における結果は、活性および選択性の双方に関する、触媒 A ~ L の触媒性能を示す。本発明による触媒が比較の触媒に対して活性および選択性（特にアルファ）に関して有意な利得を有することが理解され得る。

【 0 1 4 2 】

【 表 1 】

	ターゲットの配合	水熱試験後のベーマイトの相対% (XRD分析による)	合成ガス装填下の試験の 300 時間後の相対活性	メタン形成選択性(%)	長鎖パラフィンの α の選択性
比較の触媒:					
A	Al 上15% Co	100 (基準)	100 (基準)	10	0.894
B	AlSi (5% SiO ₂) 上15% Co	46	104	10	0.896
C	AlP (1% P) 上15% Co	26	106	10.5	0.892
D	AlCo (5% Co) 上20% Co	82	101	10	0.895
E	AlSiCo(5% SiO ₂ , 5% Co) 上20% Co	15	109	9.5	0.897
F	AlSiP (5% SiO ₂ , 1% P) 上15% Co	24	122	10.5	0.905
G	AlCoP (5% Co, 1% P) 上20% Co	51	106	8	0.896
本発明に合致する触媒:					
H	AlSiCoP (5% SiO ₂ , 5% Co, 1% P) 上20% Co	4	132	8	0.907
I	AlSiCoP (5% SiO ₂ , 5% Co, 2.5% P) 上20% Co	<2	128	8	0.909
J	AlSiCoP (5% SiO ₂ , 5% Co, 5% P) 上20% Co	<2	121	8	0.906
K	AlSiCoP (10.7% SiO ₂ , 5% Co, 1% P) 上20% Co	<2	120	8.5	0.904
L	AlSiNiP (5% SiO ₂ , 5% Ni, 1% P) 上15% Co	5	129	8	0.905

表 1

フロントページの続き

(74)代理人 100060874

弁理士 岸本 瑛之助

(72)発明者 ドミニク デコッティングニー

フランス国 サン - ジュニ - ラヴァル ルート ドゥ ヴルル 0053

(72)発明者 ファブリス ディール

フランス国 リヨン リュ ドゥ モンブリアン 0009 テ

(72)発明者 ヴァンサン ルコック

フランス国 オルリエナ ルート デュ パラディ 0560

(72)発明者 マリー ヴェリー

フランス国 マクラ ルート ドゥ ベリュサン

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 特表2010 - 524681 (JP, A)

米国特許出願公開第2010 / 0029792 (US, A1)

特開2013 - 248609 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74

C10G 2/00