

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-512735

(P2012-512735A)

(43) 公表日 平成24年6月7日 (2012. 6. 7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J 23/889 (2006. 01)	B 0 1 J 23/84 3 1 1 Z	4 G 1 6 9
B 0 1 J 23/94 (2006. 01)	B 0 1 J 23/94 Z	4 H 1 2 9
B 0 1 J 38/64 (2006. 01)	B 0 1 J 38/64	
C 1 O G 2/00 (2006. 01)	C 1 O G 2/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2011-541404 (P2011-541404)	(71) 出願人	590002105 シエル・インターナショナル・リサーチ・ マートスハツペイ・ベー・ヴェー オランダ国、ザ・ハーグ・2 5 9 6・ハー ・エル、カレル・ファン・ビュランドトラ ーン・3 0
(86) (22) 出願日	平成21年12月16日 (2009. 12. 16)	(74) 代理人	110001173 特許業務法人川口国際特許事務所
(85) 翻訳文提出日	平成23年8月12日 (2011. 8. 12)	(72) 発明者	ベゼメル, ヘリット・レーンデルト オランダ国、エン・エルー 1 0 3 1・ハー ・ベー・アムステルダム、グラスウエヒ・ 3 1
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/067242		
(87) 国際公開番号	W02010/069978		
(87) 国際公開日	平成22年6月24日 (2010. 6. 24)		
(31) 優先権主張番号	08172162.3		
(32) 優先日	平成20年12月18日 (2008. 12. 18)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化し、炭酸アンモニウム、水酸化アンモニウムおよび水の混合物を用いて処理することによる
フィッシャー・トロプシュ触媒の再生

(57) 【要約】

不活性化された 1 つ以上のコバルトを含むフィッシャー・トロプシュ触媒粒子を、反応器管においてそのままの状態での再生するための方法であって、前記再生方法は、(i) 触媒粒子を 2 0 から 4 0 0 の温度にて酸化する工程；(i i) 触媒粒子を溶媒を用いて 5 分超過処理する工程；(i i i) 触媒粒子を乾燥する工程；および(i v) 任意に、触媒を水素または水素を含むガスを用いて還元する工程を含む、方法。この方法は、フィッシャー・トロプシュ生成物が触媒粒子から除去される工程が先行してもよい。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

反応器管においてそのままの状態です 1 つ以上のコバルトを含むフィッシャー・トロプシュ触媒粒子を再生するための方法であって、前記触媒粒子は、フィッシャー・トロプシュ法に使用することによって不活性化されており、前記再生方法は、

(i) 触媒粒子を 20 から 400 、好ましくは 100 から 400 、より好ましくは 200 から 400 の温度にて酸化する工程；

(i i) 触媒粒子を、溶媒を用いて 5 分超過処理する工程、

(i i i) 触媒粒子を乾燥し、任意に加熱する工程；および

(i v) 任意に、触媒粒子を水素または水素を含むガスを用いて還元する工程を含む、方法。

10

【請求項 2】

処理工程 (i i) が：

(i i) a 触媒粒子の細孔を、5 から 40 の範囲の温度、より好ましくは 15 から 30 の範囲の温度にて、細孔充填方法を用いて溶媒で満たす工程；

(i i) b 溶媒を細孔中に、5 から 90 の温度、より好ましくは 40 から 70 の温度、さらにより好ましくは 50 から 60 の温度にて 5 分超過残す工程

を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

触媒粒子が、酸化工程 (i) の後、処理工程 (i i) の前に水素または水素を含むガスを用いて (部分的に) 還元されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

20

【請求項 4】

工程 (i) が、フィッシャー・トロプシュ合成生成物が、好ましくは触媒粒子を石油ガスオイルまたは合成ガスオイル、より好ましくはフィッシャー・トロプシュ合成を用いて生成されたガスオイルを用いて洗浄することによって、フィッシャー・トロプシュ触媒粒子から除去される工程が先行することを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

工程 (i i) が、酸素またはいずれかの他の酸化体含有ガスを処理される過程の触媒粒子 (の部分) から、好ましくは不活性ガスを用いて、より好ましくは窒素によって排除しつつ行われることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 6】

工程 (i i) に使用される溶媒が、硝酸、弱有機酸、アンモニウム塩、およびアルキルアンモニウム塩からなる群から選択される 1 つ以上の化学化合物を含み；この溶媒が、好ましくはさらにアンモニア、および / または水酸化アンモニウムおよび / またはエチレンジアミンおよび / または尿素を含むことを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

工程 (i i) において使用される溶媒が、グリシン、炭酸アンモニウム、グリシンおよびエチレンジアミンの混合物、グリシンおよび水酸化アンモニウムの混合物、または炭酸アンモニウムおよび水酸化アンモニウムの混合物；好ましくは炭酸アンモニウムおよび水酸化アンモニウムの混合物を含むことを特徴とする、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 8】

工程 (i i) に使用される溶媒がさらに水を含むことを特徴とする、請求項 6 または 7 に記載の方法。

【請求項 9】

工程 (i i) に使用される溶媒が、炭酸アンモニウム、水酸化アンモニウムおよび水の混合物を、好ましくは水酸化アンモニウムと炭酸アンモニウムとの重量比が 1 : 0 . 25 から 1 : 2 の範囲で含むことを特徴とする、請求項 7 または 8 に記載の方法。

50

【請求項 10】

工程 (i i) に使用される溶媒が、炭酸アンモニウム、水酸化アンモニウムおよび水の混合物を、好ましくは炭酸アンモニウムと水との重量比が 1 : 0 . 5 から 1 : 4 の範囲で含むことを特徴とする、請求項 7 または 8 に記載の方法。

【請求項 11】

工程 (i i) に使用される溶媒が、炭酸アンモニウム、水酸化アンモニウムおよび水の混合物を、好ましくは水酸化アンモニウムと水との重量比が 1 : 0 . 25 から 1 : 4 の範囲で含むことを特徴とする、請求項 7 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

触媒粒子が、1 mm 超の固定床粒子、1 mm 超の固定化スラリー粒子であり、処理工程 (i i) が、細孔充填方法を用いて行われ、触媒粒子の 85 % 以下が処理され、好ましくは 65 % 以下、より好ましくは 55 % 以下の触媒粒子が処理され、それによって上流端部に位置する触媒粒子の部分が、処理工程 (i i) に全く供されない、またはほとんど供されないことを特徴とする、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 13】

触媒粒子の少なくとも 20 %、好ましくは少なくとも 35 %、さらにより好ましくは少なくとも 45 % の触媒粒子が処理され、それによって下流端部に位置する触媒粒子の部分が処理工程 (i i) に供されることを特徴とする、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の方法によって得られた再生された触媒粒子。

20

【請求項 15】

フィッシャー・トロプシュ合成方法における、請求項 14 に記載の触媒粒子の使用。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、触媒を再生するための方法に関する。本発明は、特に反応器管にそのままの状態触媒を再生するための方法に関する。触媒は、通常ガス状、通常液体および任意に通常固体の炭化水素を、一般に炭化水素質供給物から提供される合成ガスから生成する際に、例えばフィッシャー・トロプシュ法において使用するのに好適である。本発明はさらに、再生された触媒およびフィッシャー・トロプシュ法におけるこれらの使用に関する。

30

【背景技術】**【0002】**

フィッシャー・トロプシュ法は、合成ガス（炭化水素質供給原料から）の液体および / または固体炭化水素への転化のために使用できる。一般に、供給原料（例えば、天然ガス、付随ガス、および / または炭層メタン、重油および / または残油画分、石炭、バイオマス）を、第 1 の工程において水素および一酸化炭素の混合物（この混合物は合成ガスまたは合成ガスと称されることが多い。）に転化する。次いで合成ガスは、1 つ以上の工程において、好適な触媒の下で、高温および高圧にて、反応器に供給され、パラフィン化合物および水に転化される。得られたパラフィン化合物は、メタンから高分子量炭化水素に及ぶ。得られた高分子量炭化水素は、200 個までの炭素原子、または特定の状況下ではさらにこれ以上の炭素原子を含むことができる。

40

【0003】

フィッシャー・トロプシュ反応を行うために多数のタイプの反応器システムが開発されている。例えば、フィッシャー・トロプシュ反応器システムとしては、固定床反応器、特に多管式固定床反応器、流動床反応器、例えば同伴流動床反応器および固定流動床反応器、およびスラリー床反応器、例えば 3 相スラリーのバブルカラムおよび沸騰床反応器が挙げられる。

【0004】

フィッシャー・トロプシュ合成に使用される触媒は、キャリア系支持体材料と、周期表の第 8 族から第 10 族、特にコバルトまたは鉄族からの 1 つ以上の金属とを、任意に、ジ

50

ルコニウム、チタン、クロム、バナジウムおよびマンガン、特にマンガンから選択されるプロモーターとしての１つ以上の金属酸化物および／または金属と組み合わせて含むことが多い。こうした触媒は、当該技術分野において公知であり、例えばW O 9 7 0 0 2 3 1 A および U S 4 5 9 5 7 0 3 の明細書に記載されている。

【 0 0 0 5 】

フィッシャー・トロプシュ法の制限の１つは、触媒の活性が、多くの因子のために、経時的に低下することである。フィッシャー・トロプシュ法に使用した後に低下した活性を示す触媒は、通常、たとえこれが依然として活性を示すとしても、不活性化触媒と称されることがある。こうした触媒は、劣化触媒と称される場合がある。その触媒を再生できる場合がある。これは、例えば１つ以上の酸化および／または還元工程を用いて行うことができる。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 国際公開第 9 7 0 0 2 3 1 号

【 特許文献 2 】 米国特許第 4 5 9 5 7 0 3 号明細書

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

本発明の目的の１つは、反応器管においてコバルトを含むフィッシャー・トロプシュ触媒を再生するためのそのままの状態での方法を提供することである。

20

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

本発明は、特に、固定床触媒、例えば 1 mm 超のペレットおよび押出成型品を、固定床フィッシャー・トロプシュ反応器における１つ以上の管においてそのままの状態で再生するために使用できる方法に関する。本発明はさらに、特に、反応器管中の固定化スラリー触媒、好ましくは 1 mm 超の１つ以上の触媒粒子を含む固定化スラリー触媒を再生するために使用できる方法に関する。少なくとも 1 mm の粒径を有する粒子は、少なくとも 1 m m の最長内部直線長さを有する粒子として規定される。

【 0 0 0 9 】

30

本発明の１つの態様によれば、反応器管においてそのままの状態で１つ以上のコバルトを含むフィッシャー・トロプシュ触媒粒子を再生するための方法を提供し、前記触媒粒子は、フィッシャー・トロプシュ法に使用することによって不活性化されており、前記再生方法は：

(i) 触媒粒子を 2 0 から 4 0 0 、好ましくは 1 0 0 から 4 0 0 、より好ましくは 2 0 0 から 4 0 0 の温度にて酸化する工程；

(i i) 触媒粒子を溶媒を用いて 5 分超過処理する工程；

(i i i) 触媒粒子を乾燥し、任意に加熱する工程；および

(i v) 任意に、触媒粒子を水素または水素を含むガスを用いて還元する工程

を含む。

40

【 0 0 1 0 】

本発明の方法の工程はすべて、番号順に行われる。この方法は、追加の工程を含んでもよい。本発明の方法の工程はすべて反応器管中でそのままの状態で行われる。好ましくは、触媒粒子は、反応器管でのフィッシャー・トロプシュ法における使用により不活性化されており、本発明の方法におけるこの態様の工程はすべて、同じ反応器管においてそのままの状態で行われる。これは、不活性化された触媒の取り出しおよび再充填を必要としないので有利である。

【 0 0 1 1 】

本発明に記載の方法を用いれば、不活性化されたコバルトを含むフィッシャー・トロプシュ触媒の活性を顕著に増大できる。

50

【 0 0 1 2 】

本発明の方法は固定床触媒、スラリー触媒、即ち粉末様触媒、および固定化スラリー触媒、例えば触媒材料でコーティングされたワイヤ構造に好適である。本発明の方法は、特に、固定床触媒および固定化スラリー触媒に好適である。

【 0 0 1 3 】

好適な固定床触媒の例は、1 mm超のペレットおよび押出成型品であり、コバルトと、キャリア材料として耐火性の金属酸化物とを含む。

【 0 0 1 4 】

本発明の方法が適用できる好適な固定化スラリー触媒の例は、基材および触媒材料を含み、1 mm超のサイズを有する触媒である。

10

【 0 0 1 5 】

固定化スラリー触媒は、例えば、固定された構造（または配置されたパッキング）の形態、例えば、ガーゼ、ホールで穿孔されていてもよくまたは穿孔されていなくてもよい波形シート材料、織布または不織布構造、ハニカム、フォーム、スポンジ、メッシュ、ウェビング、箔構成物、織布マットフォーム、ワイヤ、ボール、円筒、立方体、球体、卵形、モノリス、またはこれらの任意の組み合わせであってもよい。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 6 】

基材は、そこに位置する触媒材料のための支持体として作用する。基材は、好ましくは反応器内の条件に耐えることができる不活性材料を含む。基材は、例えば、耐火性金属酸化物および/または金属を含んでいてもよい。好ましくは基材は、金属、例えばステンレススチール、鉄または銅を含む。

20

【 0 0 1 7 】

触媒材料は、キャリアおよび触媒作用として活性な金属を含む。好適なキャリアは、耐火性金属酸化物、例えばアルミナ、シリカおよびチタニア、好ましくはチタニアである。本発明において、触媒として活性な金属はコバルトである。

【 0 0 1 8 】

再生されるべき触媒は、コバルトを含み、フィッシャー・トロプシュ法において使用されることで不活性化されている。不活性化された触媒の活性は、好ましくは、これが新しく調製されたときの初期活性に比べて少なくとも10%低い。触媒は、完全に、不活性化されている場合もあり、即ちこの初期活性の90%超過を失っている。場合によっては、この活性が少なくとも50%、より好ましくは少なくとも60%低下している場合に触媒を再生するのが有利な場合もある。場合によっては、この活性が最大90%、好ましくは最大85%、より好ましくは最大80%低下している場合に触媒を再生するのが有利な場合もある。

30

【 0 0 1 9 】

触媒は、好ましくはコバルトとコバルトのためのキャリア材料とを含む。キャリア材料は、好ましくは耐火性金属酸化物、例えばアルミナ、シリカ、チタニア、およびこれらの混合物、より好ましくはチタニアを含む。

【 0 0 2 0 】

触媒材料がコバルトのためのキャリアとしてチタニアを含む場合、好ましくは金属性コバルトの量は、チタニアおよび金属性コバルトの総重量に基づいて計算される場合に、10から35重量%（重量%）のコバルトの範囲、より好ましくは15から30重量%の範囲である。

40

【 0 0 2 1 】

本発明に記載の方法の実施形態の1つにおいて、触媒粒子は、酸化工程（i）の後および処理工程（ii）の前に水素または水素を含むガスで還元されてもよい。こうした還元は、部分的にまたは完全に還元された触媒粒子をもたらすことができる。工程（i）の後のこうした還元の間、酸化コバルト（II、III）（Co₃O₄）として存在する触媒粒子中のコバルトの一部は、酸化コバルト（II）（CoO）および/または金属性コバ

50

ルト (C o) に転化される。

【 0 0 2 2 】

処理工程 (i i) は、好ましくは、例えば不活性ガスの使用により、好ましくは窒素を用いることによって触媒から酸素を排除しつつ行われる。

【 0 0 2 3 】

方法の工程 (i i) において使用される溶媒は、好ましくは、硝酸、弱有機酸、アンモニウム塩、およびアルキルアンモニウム塩からなる群からの 1 つ以上の化学化合物を含む。これらの溶媒は、アンモニア、および / または水酸化アンモニウムおよび / またはエチレンジアミンおよび / または尿素と組み合わせて使用できる。工程 (i i) 中に使用される溶媒は、さらに水を含んでいてもよい。

10

【 0 0 2 4 】

好適な弱有機酸の例は、一般式 $R - (COOH)_n$ を有するカルボン酸であり、式中、 n は 1 から 3 であり、 R は、1 つ以上のニトロ、アミノ、ヒドロキシル、またはアルコキシル基で置換されていてもよい環状または脂肪族、飽和または不飽和部分を表す。好適な酸の特定例としては、ギ酸、酢酸、クエン酸、コハク酸、マロン酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、グルタル酸、アジピン酸、乳酸、安息香酸、フタル酸、サリチル酸、アスコルビン酸、シュウ酸、炭酸、グリシン、アミノプロピオン酸、アミノブタン酸およびイミノジ酢酸、およびこれらの混合物が挙げられる。好ましい弱有機酸は、酢酸、クエン酸、炭酸、グリシンおよびイミノジ酢酸、およびこれらの混合物、特にグリシンである。

20

【 0 0 2 5 】

好適なアンモニウム塩の例は、弱有機酸のアンモニウム塩およびこれらの混合物、特に上記で列挙された弱有機酸のアンモニウム塩、ならびにこれらの混合物である。極めて好ましいアンモニウム塩の例は、酢酸アンモニウムおよび炭酸アンモニウムおよびこれらの混合物、特に炭酸アンモニウムである。

【 0 0 2 6 】

好適なアルキルアンモニウム塩の例は、上記で列挙した弱有機酸およびこれらの混合物のモノ - 、ジ - 、トリ - およびテトラ - アルキルアンモニウム塩およびこれらの混合物、特にモノ - およびジ - アルキルアンモニウム塩である。

【 0 0 2 7 】

極めて好ましい実施形態において、方法の工程 (i i) に使用される溶媒は、グリシン、炭酸アンモニウム、グリシンおよびエチレンジアミンの混合物、グリシンおよび水酸化アンモニウムの混合物、または炭酸アンモニウムおよび水酸化アンモニウムの混合物；最も好ましくは炭酸アンモニウムおよび水酸化アンモニウムの混合物を含む。さらにより好ましくは、方法の工程 (i i) に使用される溶媒は、水と、水に加えてさらにグリシン、炭酸アンモニウム、グリシンおよびエチレンジアミンの混合物、グリシンおよび水酸化アンモニウムの混合物；または炭酸アンモニウムおよび水酸化アンモニウムの混合物、最も好ましくは炭酸アンモニウムおよび水酸化アンモニウムの混合物とを含む。

30

【 0 0 2 8 】

工程 (i i) において水、炭酸アンモニウムおよび水酸化アンモニウムの混合物が使用される場合、次の重量比が好ましい。水酸化アンモニウムと炭酸アンモニウムとの重量比は、好ましくは 1 : 0.25 から 1 : 2 の範囲、より好ましくは 1 : 0.5 から 1 : 1 の範囲である。炭酸アンモニウムと水との重量比は、好ましくは 1 : 0.5 から 1 : 4 の範囲、より好ましくは 1 : 1 から 1 : 2 の範囲である。水酸化アンモニウムと水との重量比は、好ましくは 1 : 0.25 から 1 : 4 の範囲、より好ましくは 1 : 0.5 から 1 : 2 の範囲である。

40

【 0 0 2 9 】

工程 (i i) において処理される触媒粒子において好ましくは少なくとも 10 重量%、より好ましくは 20 重量% 超過のコバルトは、 Co_3O_4 として存在する。工程 (i i) において処理される触媒粒子において好ましくは最大 99 重量%、より好ましくは 95 重

50

量%未満のコバルトが、 Co_3O_4 として存在する。触媒粒子において好ましくは50重量%未満、より好ましくは最大40重量%のコバルトが、コバルト(II)であり、例えば二価の酸化物、または二価の水酸化物として存在する。

【0030】

こうした触媒粒子は、フィッシャー・トロプシュ法に使用することによって不活性化されたフィッシャー・トロプシュ触媒粒子が、20から600、好ましくは100から450、より好ましくは200から450の温度にて、酸素含有ガスにより触媒粒子を約12時間処理することによって工程(i)において酸化される場合に、通常得ることができる。酸素含有ガスは、例えば、純粋な酸素、酸素が豊富な空気(好ましくは25から70体積%の酸素を含有する。)、空気(約21体積%の酸素を含有する。)、または不活性、例えば N_2 で希釈された空気であってもよい。好ましくは酸素含有ガスは、0.1から10体積%の O_2 、より好ましくは0.3から5体積%の O_2 を含む。実施形態の1つでは、触媒粒子は、酸化工程(i)の後および処理工程(ii)の前に(部分)還元工程に供される。

10

【0031】

いかなる理論にも束縛されることを望まないが、工程(ii)に使用される溶媒は、任意のCo、任意の CoO の一部、および触媒粒子中に存在する Co_3O_4 の一部を溶解すると考えられる。

【0032】

工程(ii)は、好ましくは5から90の温度、より好ましくは40から70の温度、さらにより好ましくは50から60の温度にて行われる。特定の用途では、処理中に温度を上昇させるのが有利な場合がある。工程(ii)の処理期間は、これが行われる温度に対して調節できる。工程(ii)が相対的に低温、例えば35から40で行われる場合、処理は、数日間から数週間行われてもよい。工程(ii)が50から60の温度にて行われる場合、処理は約4時間程度でよい場合がある。工程(ii)が比較的高温、例えば70から80で行われる場合、溶媒は、蒸発し始める場合があり、これはあまり好ましいことではない。

20

【0033】

酸化工程(i)、処理工程(ii)、乾燥工程(iii)、および還元工程(iv)は、フィッシャー・トロプシュ反応器管においてそのままの状態で行われる。好ましい実施形態において、反応器管中の触媒粒子全体またはすべての触媒粒子は、酸化工程(i)および還元工程(iv)に供される。

30

【0034】

反応器管における触媒粒子全体またはすべての触媒粒子は、処理工程(ii)に供されてもよい。または、触媒粒子の一部が処理工程(ii)に供されてもよい。

【0035】

好ましくは、粒子の少なくとも90%が1mm未満、好ましくは0.5mm未満のスラリー触媒を反応器管が含む場合に、反応器管中のすべての触媒粒子は処理工程(ii)に供される。これは、反応器管が、粒子の100%が1mm未満、好ましくは0.5mm未満のスラリー触媒を含む場合、特に好ましい。

40

【0036】

反応器管が1つ以上の固体床触媒粒子または1つ以上の固定化スラリー触媒粒子を含む場合、好ましくは反応器管の触媒粒子の一部は、処理工程(ii)に供される。これは、粒子または少なくとも30%の粒子が1mm超の場合に特に好ましい。好ましくは、固定床または固定化スラリー触媒粒子の90%以下、より好ましくは85%以下、さらにより好ましくは80%以下、なおより好ましくは65%以下、最も好ましくは55%以下が、溶媒を用いて5分超過処理される。好ましくは固定床または固定化スラリー触媒粒子の20%以上、より好ましくは35%以上、さらにより好ましくは45%以上が溶媒を用いて5分超過処理される。

【0037】

50

反応器管が1つ以上の固体床触媒粒子または1つ以上の固定化スラリー触媒粒子を含み、触媒粒子の一部が処理工程(i i)に供される場合、処理工程(i i)に供される反応器管における触媒粒子の一部は、好ましくは下流端部に位置する。上流および下流は合成ガスのフロー、即ちフィッシャー・トロプシュ反応器における水素および一酸化炭素の混合物のフローに関して本明細書で規定される。故に本明細書において、触媒粒子の上流端部という参照は、フィッシャー・トロプシュ反応中に合成ガスが供給される触媒粒子の端部を指す。本明細書において、触媒粒子の下流端部という参照は他方の端部を指す。

【0038】

好ましい実施形態において、85%以下の触媒粒子、好ましくは65%以下、より好ましくは55%以下が処理されることによって、上流に位置する触媒粒子の部分は、処理工程(i i)に全く供されないまたはほとんど供されない。さらに、または別の方法として、触媒粒子の少なくとも20%、好ましくは少なくとも35%、さらにより好ましくは少なくとも45%が処理され、それにより下流端部に位置する触媒粒子の部分は、処理工程(i i)に供されるのが好ましい。極めて好ましい実施形態において、35%から85%、より好ましくは45%から65%の触媒粒子が処理され、それによって、上流端部に位置する触媒の部分が処理工程(i i)に供されないまたはほとんど供さず、下流端部に位置する触媒粒子の部分が処理工程(i i)に供される。

10

【0039】

反応器管が1つ以上の固定床触媒粒子を含む場合、好ましくは処理工程(i i)は、細孔充填方法を用いて行われる。触媒粒子のキャリア材料の細孔が、溶媒で満たされる。管中の粒子全体またはすべての粒子の細孔は、溶媒で満たされることができ、触媒粒子の一部が、処理工程(i i)に供される場合、処理される部分の細孔は、細孔充填方法を用いて溶媒で満たされる。

20

【0040】

細孔充填方法とは、1つ以上の触媒粒子の表面においてキャリア材料の細孔の大部分が溶媒で満たされる一方で、粒子は、溶媒中に含浸されるのではない方法を意味する。

【0041】

細孔充填は、触媒粒子を含む反応器管を特定レベルまで溶媒で満たし、次の工程において過剰の液体を除去することによって達成できる。過剰の液体は、例えば反応器管の底部において過剰の液体を出すことによって除去できる。好ましくはガス、最も好ましくは窒素のような不活性ガスは、反応器管に留まり、過剰の液体の除去を向上させる。過剰の液体の除去後、溶媒は触媒粒子の細孔に依然として存在する。

30

【0042】

反応器管が1つ以上の固定化スラリー粒子を含む場合、処理工程(i i)は、細孔充填方法を用いて行われてもよい。別の方法として、触媒粒子のすべてまたは一部は、処理工程(i i)中に溶媒に完全に含浸される。故に、この場合、固定化されたスラリー触媒粒子を含む反応器管は、特定レベルまで溶媒で満たされ、処理されるべき部分は、処理工程(i i)中に溶媒中に継続して含浸される。

【0043】

細孔充填方法が適用される場合、処理工程(i i)は、2つの工程を含んでもよい。工程(i i) aにおいて、触媒粒子の細孔は細孔充填方法を用いて満たされる。工程(i i) bにおいて、細孔中の溶媒は、5分超過細孔中に留まる。

40

【0044】

工程(i i) aにおいて、細孔充填は、触媒粒子を含む反応器管を特定のレベルまで溶媒で満たし、次の工程において過剰の液体を除去することによって上述のように達成できる。細孔は、好ましくは、5から40の範囲の温度、より好ましくは15から30の範囲の温度において工程(i i) aにおいて充填される。

【0045】

工程(i i) bは、好ましくは5から90の温度、より好ましくは40から70、さらにより好ましくは50から60の温度にて行われる。

50

【 0 0 4 6 】

処理工程 (i i) は、好ましくは、処理される過程の触媒粒子 (の部分) から酸素を排除しつつ行われる。処理される過程の触媒粒子 (の部分) は、処理工程 (i i) の間にいかなる酸素含有ガスとも接触しない。

【 0 0 4 7 】

反応器管が 1 つ以上の固定化スラリー粒子を含む場合、固定化スラリー触媒粒子を含む反応器管は、特定のレベルまで溶媒で満たされることができ、次いで、処理されるべき部分は処理工程 (i i) 中の溶媒中に継続して含浸されてもよい。溶媒中に含浸される触媒粒子 (の部分) は、処理工程 (i i) 中に酸素が排除される。溶媒中に含浸される触媒粒子 (の部分) はまた、処理工程 (i i) 中に、任意の酸化体含有ガスから排除される。

10

【 0 0 4 8 】

細孔充填方法を 1 つ以上の固定床触媒粒子または 1 つ以上の固定化スラリー粒子 (の一部) に適用する場合、好ましくは処理工程 (i i) は、触媒粒子を含む反応器管を特定のレベルまで溶媒で満たし、次の工程において過剰の液体を除去することによって行われる。処理される過程の触媒粒子 (の部分) への酸素の到達は、過剰の液体が触媒粒子から除去される場合に、例えば、不活性ガス、好ましくは窒素を反応器管に供給することによって排除できる。不活性ガス、好ましくは、窒素は、好ましくは、触媒粒子から過剰の液体を除去するために使用される。

【 0 0 4 9 】

乾燥工程 (i i i) は、例えば空気または不活性ガス、好ましくは不活性ガスを用いて行われてもよい。乾燥は、室温にてまたは高温にて行われてもよい。さらにまたは別の方法として、触媒粒子は、乾燥中、および / または乾燥後に加熱されてもよい。工程 (i i i) 中、触媒は、好ましくは 7 0 から 3 0 0 、より好ましくは 8 0 から 1 2 0 、さらにより好ましくは 8 5 から 9 5 の温度を有する空気または不活性ガスに供される。任意に、触媒は、乾燥工程 (i i i) 中または乾燥工程 (i i i) の後に焼成される。

20

【 0 0 5 0 】

本発明のさらなる態様によれば、本発明の方法は、フィッシャー・トロプシュ合成生成物が粒子から取り除かれる工程が先行する。故に、フィッシャー・トロプシュ反応器における 1 つ以上のコバルトを含むフィッシャー・トロプシュ触媒粒子を再生するための方法を提供し、前記触媒粒子は、フィッシャー・トロプシュ法において使用されることにより不活性化されており、前記再生方法は：

30

(0) フィッシャー・トロプシュ合成生成物を取り除く工程；

(i) 2 0 から 4 0 0 、好ましくは 1 0 0 から 4 0 0 、より好ましくは 2 0 0 から 4 0 0 の温度にて触媒粒子を酸化する工程；

(i i) エタノール、酢酸、エチレンジアミン、硝酸、グリシン、イミノジ酢酸、尿素、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウムおよびこれらの混合物からなる群から選択される溶媒で、5分を超えて触媒粒子を処理する工程；

(i i i) 触媒粒子を乾燥する工程；および

(i v) 任意に触媒粒子を水素または水素を含むガスで還元する工程を含む。

40

【 0 0 5 1 】

本発明のこの態様の工程はすべて、番号順に行われる。方法は、追加の工程を含んでもよい。本発明の方法の工程はすべて、反応器管中においてそのままの状態で行われる。好ましくは、本発明の方法の工程はすべて、フィッシャー・トロプシュ法における使用により触媒粒子が不活性化されている反応器管中においてそのままの状態で行われる。

【 0 0 5 2 】

任意に、触媒粒子は、工程 (0) における F T 合成生成物の除去後に水素を含むガスまたは水素を含むガス混合物で処理される。こうした処理は、高温において数時間、例えば 2 2 0 から 3 0 0 の範囲の温度において約 1 5 から 3 0 時間行われてもよい。

【 0 0 5 3 】

50

本発明の方法に関して記載される好ましいおよび任意の方法の工程および特徴を含むすべての方法の工程および特徴は、触媒粒子からのフィッシャー・トロプシュ合成生成物のこうした初期の除去と組み合わせることもできる。

【0054】

本発明のこの態様の工程(0)において、フィッシャー・トロプシュ合成生成物は、好ましくは反応器中においてそのままの状態の不活性化された触媒から除去される。これは、フィッシャー・トロプシュ合成生成物よりも軽い炭化水素で触媒を洗浄することによって行われてもよい。例えば、フィッシャー・トロプシュワックスは、ガスオイルで洗浄されることによって除去されてもよい；ガスオイルは、石油ガスオイル、または好ましくは合成ガスオイル、例えばフィッシャー・トロプシュ合成を用いて製造されるガスオイルであってよい。この除去工程(0)の後、反応器管は、好ましくは100グラムの触媒粒子あたり30グラム未満の炭化水素、より好ましくは100グラムの触媒粒子あたり10グラム未満の炭化水素、最も好ましくは100グラムの触媒粒子あたり5グラム未満の炭化水素を含む。

10

【0055】

本発明はまた、本発明の再生方法によって得ることができる再生触媒を提供する。本発明はまた、フィッシャー・トロプシュ合成方法において本発明に従う触媒の使用を含む方法を提供する。

【0056】

今般、本発明に記載の方法を用いて、不活性化された、または使用済み触媒の活性を顕著に増大させることができることを見出した。

20

【0057】

酸化工程は、触媒を、上記で示された温度において酸素含有ガスで処理することによって行われてもよい。還元工程は、通常約200から350の温度において、水素または水素含有ガスと触媒を接触させることによって行われてもよい。

【0058】

フィッシャー・トロプシュ触媒または触媒前駆体は、触媒キャリア上に担持された、触媒として活性な金属またはこれらの前駆体、および任意にプロモーターを含む。この場合に触媒キャリアは、好ましくは耐火性金属酸化物、より好ましくはアルミナ、シリカ、チタニア、またはこれらの混合物、最も好ましくは多孔性チタニアを含む。キャリア材料の総重量に基づいて計算される場合、好ましくは70重量%を超える、より好ましくは80重量%を超える、最も好ましくは90重量%を超えるキャリア材料は、耐火性金属酸化物からなる。好適なキャリア材料の例としては、市販の二酸化チタンP25(Evonik Industries)を挙げることができる。

30

【0059】

キャリアは、チタニアおよび別の耐火性金属酸化物またはケイ酸塩またはこれらの組み合わせを含んでもよい。チタニアに加えて触媒中に存在し得る好適なキャリア材料の例としては：シリカ、アルミナ、ジルコニア、セリア、ガリアおよびこれらの混合物、特にシリカおよびアルミナが挙げられる。

【0060】

触媒における触媒として活性な金属は、コバルトである。コバルトは、例えば水酸化コバルト、 CoOOH 、酸化コバルト、水酸化コバルトおよび水酸化マンガンの共沈物、硝酸コバルト、またはコバルトアンモニウム錯体、例えばコバルト炭酸アンモニウムの形態においてキャリアに添加されてもよい。触媒はまた、1つ以上のさらなる構成成分、例えばプロモーターおよび/または共触媒を含んでもよい。

40

【0061】

好適な共触媒としては、1つ以上の金属、例えば鉄、ニッケル、または元素周期表の第8族から第10族の1つ以上の貴金属が挙げられる。好ましい貴金属は、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウムおよびオスミウムである。こうした共触媒は、通常、少量で存在する。

50

【 0 0 6 2 】

本明細書で使用される場合に「族」および周期表に関する参照は、元素周期表の新しい IUPAC バージョン、例えば 87th Edition of the Handbook of Chemistry and Physics (CRC Press) に記載されるようなものに関する。

【 0 0 6 3 】

通常、触媒中に存在する触媒として活性な金属の量は、キャリア材料 100 重量部あたり 1 から 100 重量部、好ましくはキャリア材料 100 重量部あたり 3 から 50 重量部の範囲であってもよい。

【 0 0 6 4 】

触媒はさらに、1つ以上のプロモーターを含んでいてもよい。1つ以上の金属または金属酸化物、より詳細には1つ以上の d - 金属または d - 金属酸化物は、プロモーターとして存在してもよい。好適な金属酸化物プロモーターは、元素周期表の第2族から第7族、またはアクチニドおよびランタニドから選択されてもよい。特に、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、トリウム、ウラニウム、バナジウム、クロムおよびマンガンの酸化物が最も好適なプロモーターである。好適な金属プロモーターは、元素周期表の第7族から第10族から選択されてもよい。

【 0 0 6 5 】

マンガン、鉄、レニウムおよび第8族から第10族貴金属は、プロモーターとして特に好適であり、好ましくは水酸化物塩の形態で提供される。

【 0 0 6 6 】

プロモーターは、触媒中に存在する場合、通常、キャリア材料 100 重量部あたり 0.001 から 100 重量部、好ましくは 0.05 から 20、より好ましくは 0.1 から 15 の量で存在する。しかし、プロモーターの最適な量は、プロモーターとして作用するそれぞれの元素に関して変動し得ることを理解する。

【 0 0 6 7 】

1つの特に好ましいフィッシャー・トロプシュ触媒は、マンガンまたはバナジウムプロモーターを含む。

【 0 0 6 8 】

新たに調製される場合、触媒は、スプレー乾燥、ペレット化、(ホイール)加圧、押出成型、または金属支持体(金属ワイアのように)上への適用によって成形または形成されてもよい。触媒として活性な金属および/または任意のプロモーターは、成形前または成形後にキャリア物質に添加されていてもよい。

【 0 0 6 9 】

例えば、固定床粒子の場合、コバルト化合物、好ましくは水酸化コバルト、 CoOOH 、酸化コバルトまたは水酸化コバルトおよび水酸化マンガンの共沈物は、耐火性金属酸化物と混合され、続いて押出成型されてもよい。または、耐火性金属酸化物は、押出成型されてもよく、後の工程において押出成型品は、コバルト化合物、好ましくは水および/またはエタノール中に可溶性であるコバルト塩で含浸されてもよい。

【 0 0 7 0 】

キャリア物質が成形される場合、例えば触媒または触媒前駆体の機械的強度を増大させるために結合剤物質を添加するのが有利な場合がある。さらにまたは別の方法として、成形前または成形中に液体がキャリア物質に添加されてもよい。液体は、当該技術分野において公知の好適な液体の任意、例えば水；アンモニア、アルコール、例えばメタノール、エタノールおよびプロパノール；ケトン、例えばアセトン；アルデヒド、例えばプロパノールおよび芳香族溶媒、例えばトルエン、および上述の液体の混合物であってもよい。最も好都合な好ましい液体は水である。液体は、粘度改善剤、例えばポリビニルアルコールを含んでいてもよい。

【 0 0 7 1 】

押出成型の場合、キャリア物質のフロー特性を改善することが望ましい場合がある。こうした場合、押出成型の前に、1つ以上のフロー改善剤および/または押出成型助剤を含むのが好ましい。好適な添加剤としては、脂肪族アミン、四級アンモニウム化合物、ポリビニルピリジン、スルホキソニウム、スルホニウム、ホスホニウムおよびヨードニウム化合物、アルキル化芳香族化合物、非環式モノカルボン酸、脂肪酸、スルホン化芳香族化合物、アルコールスルファート、エーテルアルコールスルファート、スルファート化油脂、ホスホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェノール、ポリオキシエチレンアルコール、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリアクリルアミド、ポリオールおよびアセチレン性グリコールが挙げられる。好ましい添加剤は、商標名 Na l c o and S u p e r f l o c の下で販売されている。

10

【0072】

強力な押出成型品を得るために、押出成型の前に、耐火性金属酸化物のための解膠剤として作用する少なくとも1つの化合物を含むのが好ましい。例えば、チタニアのための解膠剤は、押出成型の前に含まれてもよい。好適な解膠剤は、当該技術分野において周知であり、塩基性および酸性化合物を含む。塩基性化合物の例は、アンモニア、アンモニア放出化合物、アンモニウム化合物または有機アミンである。成形後の焼成工程の場合、こうした塩基性化合物は、焼成時に除去され、押出成型品には保持されない。これは、こうした塩基性化合物が最終生成物の触媒としての性能を損なうことがあるので、望ましい。好ましい塩基性化合物は、有機アミンまたはアンモニウム化合物である。最も好適な有機アミンはエタノールアミンである。好適な酸性解膠剤としては、弱酸、例えばギ酸、酢酸、クエン酸、シュウ酸およびプロピオン酸が挙げられる。

20

【0073】

任意に、焼失物質は、得られた押出成型品においてマクロ細孔を生じるために押出成型の前に含まれていてもよい。好適な焼失物質は、当該技術分野において一般に公知である。

【0074】

押出成型されるべきキャリア物質中のフロー改善剤/押出成型助剤、解膠剤、および焼失物質の総量は、混合物の総重量に基づいて、好ましくは0.1から20重量%、より好ましくは0.5から10重量%の範囲である。

【0075】

成形後、さらなる構成成分を任意に含むキャリア物質は、当該技術分野において公知の様式においてこの焼成によって強化されてもよい。焼成温度は、使用されるキャリア物質に依存する。チタニアは、好ましくは350から700、より好ましくは400から650、より好ましくは450から600の温度にて焼成される。それでもなお焼成工程は、チタニアおよびコバルトを含むフィッシャー・トロプシュ触媒を調製する場合は特に、任意である。

30

【0076】

新たに調製された触媒の活性化は、スラリー触媒のような粉末、固定床触媒または固定化スラリー触媒であるかどうかに関わらず、任意の公知の様式において、従来の条件下で行われることができる。例えば、触媒は、通常約200から350の温度において、触媒と水素または水素含有ガスとを接触させることによって活性化されてもよい。

40

【0077】

本発明の方法に供される触媒は、フィッシャー・トロプシュ法において使用することによって不活性化されている。

【0078】

フィッシャー・トロプシュ法は、当業者に周知であり、合成ガスを反応条件にてフィッシャー・トロプシュ触媒と接触させることによって、合成ガスからの炭化水素の合成を含む。

【0079】

合成ガスは、任意の好適な手段、工程または配置によって提供されることができる。こ

50

れは、当該技術分野において公知であるような炭化水素質供給原料の部分酸化および／または再形成を含む。合成ガスにおける H_2 / CO 比を調節するために、二酸化炭素および／または蒸気は、部分酸化工程に導入されてもよい。合成ガスの H_2 / CO 比は、好適には1.5から2.3、好ましくは1.6から2.0である。

【0080】

主に水素、一酸化炭素および任意に窒素、二酸化炭素および／または蒸気を含む合成ガスは、触媒転化段階において好適な触媒と接触し、そこで炭化水素が形成される。好適には少なくとも70 v/v%、好ましくは少なくとも80%、より好ましくは少なくとも90%の合成ガス、さらにより好ましくはすべての合成ガスが触媒と接触する。

【0081】

定常状態の触媒炭化水素合成方法は、当該技術分野において公知の従来の合成条件の下で行われてもよい。通常、触媒転化は、100から600、好ましくは150から350、より好ましくは175から275、最も好ましくは200から260の範囲の温度にて行われてもよい。触媒転化工程の通常の総圧力は、5から150 bar 絶対圧、より好ましくは5から80 bar 絶対圧の範囲である。触媒転化工程において、主に C_5 + 炭化水素が形成される。

【0082】

フィッシャー・トロプシュ法を、少なくとも1 mmのサイズを有する粒子を含む触媒を用いて行うための好適な体制は、固定床体制、特に液体滴下流体制である。非常に好適な反応器は、多管式固定床反応器である。

【0083】

実験

測定方法；活性

触媒活性は、例えばモデルフィッシャー・トロプシュ反応器において測定できる。測定された触媒活性は、空時収率 (STY) または活性因子として表現されてもよく、それによって1の活性因子は、200において100 g/l・hrの空時収率 (STY) に対応する。

【0084】

サンプル調製

固定床粒子は次のように調製した。混合物は、チタニア粉末、水酸化コバルト、水酸化マンガン、水および幾つかの押出成型助剤を含有するように調製した。混合物を押出成型のために混練し、押出成型を用いて成形した。押出成型品を乾燥し、焼成した。得られた触媒 (前駆体) は約20重量%のコバルトおよび約1重量%のマンガンを含有していた。

【0085】

この触媒をフィッシャー・トロプシュ法に数年使用した。その後、フィッシャー・トロプシュ生成物を不活性化または使用済み触媒から、フィッシャー・トロプシュ法にて調製されたガスオイルを用いて取り除いた。次の工程において、不活性化触媒は、高温にて数時間水素を含むガスで処理した。不活性化触媒は、270の温度にて、反応器中にてそのままの状態での酸化した。その後、反応器から取り出し、不活性化された触媒粒子サンプルを得た。

【0086】

取り出している間、反応器管の異なる位置からの部分を回収した。一部のサンプルは、本発明に従って処理しなかった (比較例)。幾つかのサンプルを反応器管の下流端部からとり、本発明に従って処理した (実施例1および2)。実施例3および4に関して、反応器管の異なる位置からのサンプルを使用した。

【0087】

実施例の各組に関して (比較および処理実験)、サンプルは同じバッチからとった。

【0088】

(比較例1)

「サンプル調製」の下で記載されたような未処理のサンプル

10

20

30

40

50

(処理例 1)

上記で示されたように調製された不活性化された固定床粒子のサンプルを、細孔充填方法を用いて処理した。粒子は溶媒中に含浸しなかった。

【 0 0 8 9 】

サンプルを、炭酸アンモニウム、水酸化アンモニウムおよび水の混合物により、細孔充填方法を用いて処理した。細孔充填された粒子を室温で一晩放置した。次の工程において、温度を約 5 0 に上昇させ、この温度を約 4 時間維持した。さらなる工程において、温度を空気フローの下で約 3 0 0 まで上昇させ、この温度を 2 時間維持した。

【 0 0 9 0 】

(活性測定 実施例 1 および比較例 1)

比較例 1 からのサンプルおよび処理例 1 からのサンプルを、水素を含むガスで還元し、次いでサンプルの活性を決定した。活性測定は、2 2 5 の温度および 6 0 b a r 絶対圧の総圧力においてフィッシャー・トロプシュ反応を用いて行った。表 1 に測定結果を示す。

10

【 0 0 9 1 】

【表 1】

表1

	工程(i)の酸化温度	処理工程(ii)	相対活性
実施例1	270°C	炭酸アンモニウムおよび 水酸化アンモニウム	250%
比較例1	270°C	—	100%

20

【 0 0 9 2 】

結果から、炭酸アンモニウム、水酸化アンモニウムおよび水の混合物を用いて処理された触媒は、処理されていない触媒に比べてフィッシャー・トロプシュ法においてより高い活性を示すことは明らかである。

【 0 0 9 3 】

(比較例 2)

「サンプル調製」の下で記載されたような未処理のサンプル

30

(処理例 2)

アンモニア溶液を、水中の炭酸アンモニウム溶液に添加した。種々の混合物を、異なる濃度で調製した。不活性化された固定床粒子のサンプルを、これらの混合物により細孔充填方法を用いて処理した。粒子は溶媒中に含浸されなかった。

【 0 0 9 4 】

(活性測定 実施例 2 および比較例 2)

比較例 2 からのサンプルおよび処理例 2 からの幾つかのサンプルを、水素を含むガスで還元し、次いでサンプルの活性を決定した。活性測定は、2 2 5 の温度および 6 0 b a r 絶対圧の総圧力においてフィッシャー・トロプシュ反応を用いて行った。表 2 に測定結果を示す。

40

【 0 0 9 5 】

【表 2】

表2

	工程(i)の酸化温度	処理工程(ii)の混合物組成			相対活性
		NH ₄ OH	(NH ₄) ₂ CO ₃	H ₂ O	
実施例2a	270°C	2	1	1	529%
実施例2b	270°C	1	1	2	522%
実施例2c	270°C	1.4	3	5	497%
実施例2d	270°C	0.5	1	2.5	460%
比較例2	270°C	-			100%

10

【0096】

(コバルト溶解度測定 実施例2)

20 にて処理溶液中に溶解するコバルトの量を決定するために試験を行った。

【0097】

「サンプル調製」の下で記載されるような不活性化固定床粒子のサンプルを、コバルト溶解度試験に供した。すべてのサンプルから、不活性化固定床粒子0.5グラムを、水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウムおよび水の溶液1mLに添加した。粒子を溶液中で20 に維持した。これらの溶液のサンプルを4または6時間後にとり、硝酸溶液(1M)で希釈した。

20

【0098】

溶解したコバルトの量は、原子発光分析法(AES)と組み合わせた誘導結合プラズマ(ICP)を用いて決定した。

【0099】

表3は、粒子中に存在するコバルトの総量に基づいて計算された溶解したコバルトの量を示す。

【0100】

【表 3】

表3

	工程(i)の酸化温度	コバルト溶解度試験における混合物組成			溶解したCoの量 (重量%)
		NH ₄ OH	(NH ₄) ₂ CO ₃	H ₂ O	
実施例2e	270°C	2	1	1	21(6h)
実施例2f	270°C	1	1	2	5(4h)
実施例2g	270°C	1.4	3	5	0.9(4h)
実施例2h	270°C	0.5	1	2.5	2(4h)

30

【0101】

(結論 実施例2)

表2および3に要約される結果から、処理がフィッシャー・トロプシュ法における高い活性をもたらすことは明らかである。さらに、炭酸アンモニウムおよび水に比べて、低量の水酸化アンモニウムを含む溶液を用いた処理では、結果として20 にて溶解したコバルトの量が比較的少ないことがわかった。

40

【0102】

本発明の方法が行われる場合、細孔充填は、そのままの状態、触媒粒子を含む反応器管を溶媒で特定レベルまで満たし、次の工程において過剰の液体を除去することによって達成できる。過剰の液体が除去される場合に反応器から除去されるコバルトの量は、最小であるべきである。

【0103】

故に、本発明の方法は、水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウムおよび水を含む溶液を

50

用いて行われる場合、一部の実施形態では、相対的に低温にて、反応器においてそのままの状態、炭酸アンモニウムおよび水と比べて低量の水酸化アンモニウムを含む溶液を用いて細孔を満たすのが好ましく、結果として細孔充填工程中に洗い出されるコバルトの量は最小になる。細孔が満たされ、過剰の液体が除去された後は、温度を上昇させることができる。

【0104】

(実施例3)

反応器管における異なる位置からとったサンプルは、「サンプル調製」を参照し、試験管を充填するために使用した。反応器の上部からとった不活性化された固定床粒子を、これらの試験管の上部に配置した。反応器の底部からとった不活性化された固定床粒子は、これらの試験管における側部に配置した。

10

【0105】

(比較例3)

一部の試験管が未処理のままであった。

【0106】

(処理例3)

一部の試験管を処理した。試験管中の触媒床の底部の半分を処理した。

【0107】

触媒床は、室温で炭酸アンモニウム、水酸化アンモニウムおよび水(2:1:1)の混合物を用いて1時間で底部端部から中央部まで満たした。過剰の液体を、排出し、続いて床を窒素で2分間パージした。このようにして細孔充填が得られた。

20

【0108】

2時間後、温度を50℃まで上昇させ、細孔充填された触媒を50℃で4時間維持した。

【0109】

この後、触媒床を乾燥した。窒素フローを適用し、この温度を90℃まで増大させ、90℃で一晩維持した。

【0110】

さらなる工程において、温度は、空気フローの下で約300℃まで上昇させ、この温度を6時間維持した。

30

【0111】

(活性測定 実施例3および比較例3)

比較例3からの試験管および処理例3からの試験管を、水素を含むガスで還元し、次いで活性を決定した。活性測定は、総圧力約60bar絶対圧にてフィッシャー・トロプシュ反応を用いて行った。表4に測定結果を示す。

【0112】

【表4】

表4

	相対活性	C ₅ +(重量%)	CO ₂ (%)
実施例3	184%	87.8	1.5
比較例3	100%	84.3	3.8

40

【0113】

結果から、不活性化された固定床粒子の触媒床の底部半分を、炭酸アンモニウム、水酸化アンモニウムおよび水の混合物を用いて反応器管においてそのままの状態で処理することにより、未処理の不活性化固定床粒子の触媒床に比べてフィッシャー・トロプシュ法において高い活性をもたらすことは明らかである。さらに、C₅+選択性はより高く、CO₂選択性はより低い。

【0114】

50

(実施例 4)

反応器において異なる位置からのサンプルは、「処理例 1」の下で記載された方法と同じ方法で処理した。次いでサンプルを、水素を含むガスで還元し、フィッシャー・トロプシュ反応における活性を、225 の温度および 60 bar 絶対圧の総圧力において決定した。

【0115】

反応器の上流部分からのサンプル、特に合成ガス入口付近からとったサンプルは、本発明に記載の処理の後に増大した活性を示さなかった。

【0116】

反応器管の中央部付近からのサンプルは、増大した活性を示した。

10

【0117】

下流部分からのサンプルは、本発明に記載の処理の際に大きく増大した活性を示した。

【0118】

これらの一連の実験から、固定床粒子の本発明に記載のそのままの状態での処理が、この例では、固定床の高さの約 85% に対応する高さにある粒子までである底部端部における粒子に関して行われる場合に非常に有効であることを結論付けた。

【0119】

別の選択肢は、固定床の中央部までの下流端部にある粒子に関して処理を行うことである。これは溶媒が少なくて済み、それでもなお触媒床の活性において高い増大をもたらす。

20

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/067242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01J23/00 B01J23/40 B01J31/00 B01J38/64 B01J38/66 C07C27/00 C07C27/06 C10G2/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J C07C C10G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 753 354 B2 (KOVEAL RUSSELL JOHN [US] ET AL) 22 June 2004 (2004-06-22) FOR NOVELTY see example 12; col.11, lines 1-7. FOR INVENTIVE STEP see col. 17, lines 48-49; see examples 2 at col.13, lines 62-64; example 3 at col. 14, lines 17-20; examples 6 and 7 referring back to example 3; examples 8-10, 13-19 by reference to example 2; example 20 at col. 18, lines 65-66; see example 13.	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 March 2010		Date of mailing of the international search report 30/03/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Rumbo, Angel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/067242

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6753354	B2	22-06-2004	AT 333936 T 15-08-2006
		AU 2003201821 B2	01-05-2008
		CA 2471600 A1	07-08-2003
		CN 1620411 A	25-05-2005
		DE 60307057 T2	28-12-2006
		DK 1478612 T3	20-11-2006
		EP 1478612 A1	24-11-2004
		ES 2269972 T3	01-04-2007
		JP 2005515893 T	02-06-2005
		WO 03064356 A1	07-08-2003
		US 2003166451 A1	04-09-2003
		ZA 200404478 A	22-02-2006

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 シュクルマ, ステーフエン

オランダ国、エン・エル - 1 0 3 1 ・ ハー・ペー・アムステルダム、グラスウエヒ・3 1

(72)発明者 オーステルベーク, ハイコ

オランダ国、エン・エル - 1 0 3 1 ・ ハー・ペー・アムステルダム、グラスウエヒ・3 1

(72)発明者 ストツベ, エルウイン・ロデリック

オランダ国、エン・エル - 1 0 3 1 ・ ハー・ペー・アムステルダム、グラスウエヒ・3 1

F ターム(参考) 4G169 AA03 AA10 BA04B BC62B BC67B CC23 EB18X EB18Y FB67 GA05

GA06 GA10 GA12

4H129 AA01 BA12 BB07 BC44 KA15 KB02 KB03 KB10 KC05Y KD17Y

KD22X KD22Y KD44Y NA21 NA37