(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5937677号
(P5937677)

(45)発行日　平成28年6月22日(2016.6.22)　(24)登録日　平成28年5月20日(2016.5.20)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 37/08	(2006.01)	B01J	37/08	
B01J 37/16	(2006.01)	B01J	37/16	
B01J 23/89	(2006.01)	B01J	23/89	Z
B01J 23/75	(2006.01)	B01J	23/75	Z
C07C 1/04	(2006.01)	C07C	1/04	

請求項の数 21　(全 28 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2014-508897(P2014-508897)
(86)(22)出願日　平成24年4月25日(2012.4.25)
(65)公表番号　特表2014-518757(P2014-518757A)
(43)公表日　平成26年8月7日(2014.8.7)
(86)国際出願番号　PCT/IB2012/052069
(87)国際公開番号　WO2012/153217
(87)国際公開日　平成24年11月15日(2012.11.15)
審査請求日　平成27年1月28日(2015.1.28)
(31)優先権主張番号　2011/03329
(32)優先日　平成23年5月6日(2011.5.6)
(33)優先権主張国　南アフリカ(ZA)

(73)特許権者　501393313
サゾル　テクノロジー（プロプライアタリー）リミティド
南アフリカ共和国，ヨハネスブルグ　２１９６，ローズバンク，スターディー　アベニュ　１
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100146466
弁理士　高橋　正俊

最終頁に続く

(54)【発明の名称】コバルト含有炭化水素合成触媒前駆体を調製する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

コバルト含有炭化水素合成触媒前駆体を調製する方法であって、前記方法は、コバルト塩を担持している触媒担体を含む充填済触媒担体を焼成して、前記コバルト塩を分解すること、及び／又は前記コバルト塩を酸素と反応させることを含んでおり、これによって前記焼成はコバルト塩をコバルト酸化物へと変換し、並びに前記焼成は、９０℃～２２０℃の加熱温度範囲にわたって、

前記加熱温度範囲にわたる加熱の間の１つ以上の高速加熱期間であって、少なくとも１０℃／分の加熱速度で前記充填済触媒担体の加熱を行い、少なくとも５$m^3{}_n$／ｋｇコバルト塩／時の空間速度で気体流を前記充填済触媒担体上に生じさせる、高速加熱期間と；

前記加熱温度範囲にわたる加熱の間の１つ以上の低速加熱期間であって、６℃／分未満の加熱速度で前記充填済触媒担体の加熱を行う、低速加熱期間と

を使用して、前記充填済触媒担体を加熱することを含んでおり、これによって前記コバルト塩を焼成し、コバルト含有炭化水素合成触媒前駆体を調製する、方法。

【請求項２】

前記１つ以上の高速加熱期間にわたる加熱が、前記充填済触媒担体の温度を少なくとも１０℃上昇させる、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

前記１つ以上の高速加熱期間を、前記９０℃～２２０℃の加熱温度範囲の一部のみに適用する、請求項１又は２のいずれかに記載の方法。

【請求項４】
前記１つ以上の高速加熱期間を、前記９０℃～２２０℃の加熱温度範囲の少なくとも５０％以上で行う、請求項３に記載の方法。
【請求項５】
２つ以上の高速加熱期間を使用し、前記高速加熱期間の少なくとも１つの後に低速加熱期間が直接続く、請求項１～４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
前記１つ以上の高速加熱期間を適用しない前記加熱温度範囲に、前記１つ以上の低速加熱期間を適用する、請求項１～５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
前記１つ以上の高速加熱期間の間の焼成を、トルベド（登録商標）流動床反応器内で行う、請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
焼成を２２０℃超でも行い、前記１つ以上の高速加熱期間を９０℃より高い加熱温度範囲の全体の少なくとも５０％以上で行う、請求項１～７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
前記１つ以上の高速加熱期間の間の加熱速度が、少なくとも１５℃／分である、請求項１～８のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１０】
前記１つ以上の高速加熱期間の間の気体流の空間速度が、少なくとも１０$m^3{}_n$／ｋｇコバルト塩／時である、請求項１～９のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１１】
前記充填済触媒担体にわたる気体流を、前記１つ以上の低速加熱期間の間にも生じさせる、請求項１～１０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１２】
前記１つ以上の低速加熱期間の間の気体流の空間速度が、少なくとも５$m^3{}_n$／ｋｇコバルト塩／時である、請求項１１に記載の方法。
【請求項１３】
前記１つ以上の低速加熱期間の間の気体流の空間速度が、前記１つ以上の高速加熱期間の間の気体流の空間速度と同じである、請求項１２に記載の方法。
【請求項１４】
前記１つ以上の低速加熱期間の間の加熱速度が、５℃／分未満である、請求項１～１３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１５】
少なくとも１つの低速加熱期間を、１２０℃超～１９０℃未満の加熱温度範囲において提供する、請求項１～１４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１６】
第一の加熱温度範囲の少なくとも一部にわたって続く、少なくとも１つの高速加熱期間；
前記第一の加熱温度範囲の温度範囲より高い第二の加熱温度範囲の少なくとも一部にわたって続く、少なくとも１つの高速加熱期間；及び
前記第一の温度範囲の高速加熱期間と、前記第二の温度範囲の高速加熱期間との間にある、少なくとも１つの低速加熱期間
を使用する、請求項１～１５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１７】
第一の加熱温度範囲の少なくとも一部にわたって続く少なくとも１つの高速加熱期間；
前記第一の温度範囲の温度範囲より高い第二の加熱温度範囲の少なくとも一部にわたって続く、少なくとも１つの高速加熱期間；
前記第二の温度範囲の温度範囲より高い第三の加熱温度範囲の少なくとも一部にわたって続く、少なくとも１つの高速加熱期間；

前記第一の温度範囲の高速加熱期間と、前記第二の温度範囲の高速加熱期間との間にある、少なくとも１つの低速加熱期間；及び
前記第二の温度範囲の高速加熱期間と、前記第三の温度範囲の高速加熱期間との間にある、少なくとも１つの低速加熱期間
を使用する、請求項１～１５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１８】
請求項１～１７のいずれか一項に記載の方法に従って触媒前駆体を調製することと、前記触媒前駆体を還元して、触媒を得ることとを含む、炭化水素合成触媒を調製する方法。
【請求項１９】
前記炭化水素合成触媒がフィッシャー－トロプシュ合成触媒である、請求項１８に記載の方法。
【請求項２０】
請求項１８又は１９のいずれかに記載の方法に従って炭化水素合成触媒を調製することと、炭化水素、及び任意に炭化水素の酸素化物を製造するために、１００℃超の温度、及び少なくとも１０ｂａｒの圧力で、水素と一酸化炭素とを、前記触媒と接触させることとを含む、炭化水素を合成する方法。
【請求項２１】
請求項２０に記載の方法によって合成された、前記炭化水素、及び任意に前記炭化水素の酸素化物を、液体燃料、及び／又は化学品へと変換するための、水素化処理工程を含む、方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、触媒に関する。具体的には、本発明は、炭化水素合成触媒を調製する方法のための、及び上記の炭化水素合成触媒を使用することを含む炭化水素を製造する方法のための、コバルト含有炭化水素合成触媒前駆体を調製する方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
触媒担体上へのコバルト塩の含浸に加え、含浸担体を乾燥すること、続いて得られた乾燥した含浸担体を焼成して、フィッシャー－トロプシュ合成（ＦＴＳ）触媒前駆体を得ることによって、担持されたコバルト含有フィッシャー－トロプシュ合成（ＦＴＳ）触媒を調製できることが知られている。触媒前駆体を還元して、担体上に分散したコバルト微結晶を含有するＦＴＳ触媒が得られる。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００３】
焼成工程を実施する態様が、触媒の最終的な活性に影響することがあることもまた知られている。例えば、国際公開第２０１０／０１１３３２号明細書は、均一に分散した小さな微結晶を有する、担持されたコバルト含有触媒を調製する方法を開示している。その方法は、触媒担体上に硝酸コバルトを堆積することと、酸素を含み、実質的に水を含まない雰囲気中で、約１６０℃まで担体を加熱して、中間分解生成物を形成することとを含んでいる。この中間分解生成物を焼成し、還元して、均一に分散した小さな微結晶を有する触媒を製造している。
【０００４】
コバルト含有ＦＴＳ触媒の活性は、６ｎｍより大きいコバルト粒子のサイズに比例することが知られており（例えば、国際公開第２０１０／０１１３３２号より）、したがって、小さな微結晶、及びその高分散体は、改善された触媒活性につながることが期待される。
【０００５】
米国特許第６，８０６，２２６号明細書は、焼成工程の間、全ての還元可能なコバルト

が式単位CoO_aH_bであるような態様で焼成された、コバルト含有触媒を開示している。そのように調製した触媒が、改良された活性を有することが分かった。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

現在、コバルト含有触媒の調製において、本発明に従い、焼成が、速い空間速度の気体流を伴う高速加熱期間と、低速加熱期間との両方を含む場合、小さな微結晶、及び／又は良好な活性を有する触媒が得られることが分かった。

【０００７】

本発明の第一の側面によれば、コバルト含有炭化水素合成触媒前駆体を調製するための方法であって、方法は、コバルト化合物を担持している触媒担体を含む充填済触媒担体を焼成することを含んでおり、焼成は、９０℃～２２０℃の加熱温度範囲にわたって、

加熱温度範囲にわたる加熱の間の１つ以上の高速加熱期間であって、少なくとも１０℃／分の加熱速度で充填済触媒担体の加熱を行い、少なくとも５m^3_n／ｋｇコバルト化合物／時の気体速度を、充填済触媒担体にわたって生じさせる、高速加熱期間と、

加熱温度範囲にわたる加熱の間の１つ以上の低速加熱期間であって、６℃／分未満の加熱速度で充填済触媒担体の加熱を行う、低速加熱期間と

を使用して、充填触媒担体を加熱することを含んでおり、これによってコバルト化合物を焼成し、コバルト含有炭化水素合成触媒前駆体を製造する、方法が提供される。

【発明を実施するための形態】

【０００８】

〈焼成〉

充填触媒担体の焼成は、コバルト化合物を分解すること、及び／又はコバルト化合物を酸素と反応させることを含んでもよい。焼成の間、コバルト化合物、例えば硝酸コバルトは、コバルト酸化物、好ましくはＣｏＯ、ＣｏＯ（ＯＨ）、Co_3O_4、CO_2O_3、又はこれらの１つ以上の混合物から選択されるコバルト酸化物に変換されることがある。

【０００９】

１つ以上の高速加熱期間にわたる加熱は、充填済触媒担体、すなわちコバルト化合物及び触媒担体の温度を、少なくとも１０℃、好ましくは少なくとも２０℃、より好ましくは少なくとも５０℃、更により好ましくは少なくとも９０℃、上昇させてもよい。

【００１０】

１つ以上の高速加熱期間を、９０℃～２２０℃の加熱温度範囲の全体に適用してもよく、その場合には、１つ以上の低速加熱期間の加熱速度が０℃／分であってもよい。代替として、１つ以上の高速加熱期間は、９０℃～２２０℃の加熱温度範囲の一部分だけ（すなわち、９０℃～２２０℃の加熱温度範囲の１００％未満）に適用するよう行ってもよい。

【００１１】

好ましくは、１つ以上の高速加熱期間は、９０℃～２２０℃の加熱温度範囲の少なくとも５０％以上で行う。上記のパーセンテージは、好ましくは少なくとも６５％、より好ましくは、少なくとも７５％、本発明の好ましい実施形態のいくつかにおいて、パーセンテージは、少なくとも９０％であってよい。

【００１２】

好ましくは、少なくとも１つの高速加熱期間の後に、少なくとも１つの低速加熱期間が直接続く。本発明の一実施形態において、焼成は、低速加熱期間が直接続く少なくとも１つの高速加熱期間を含む、２つ以上の高速加熱期間を含んでもよい。好ましくは、それぞれの高速加熱期間の後に、低速加熱期間が直接続く。

【００１３】

１つ以上の低速加熱期間は、好ましくは、高速加熱期間を適用しない焼成加熱温度範囲に適用する。

【００１４】

１つ以上の高速加熱期間の焼成は、任意の適切な焼成装置内で行ってもよい。そのような焼成装置としては、トルベド（Torbed）（登録商標）流動床反応器、水平流動床焼成炉

、又はマイクロ波ヒーターが挙げられる。好ましくは、焼成装置は、トルベド反応器である。当然のことながら、９０℃～２２０℃の加熱温度範囲は床温度を意味し、すなわち反応器、又は焼成炉の充填済触媒担体床の温度を意味する。

【００１５】

当然のことながら、焼成は、２２０℃を超えて、例えば２３０℃まで、又は２５０℃まで、又は更には２７０℃まで行ってもよい。この場合、１つ以上の高速加熱期間は、９０℃より高い加熱温度範囲の全体の、少なくとも５０％以上で行ってもよい。上記のパーセンテージは、好ましくは少なくとも６５％、より好ましくは少なくとも７５％、本発明の好ましい実施形態のいくつかにおいて、パーセンテージは、少なくとも９０％であってよい。

【００１６】

１つ以上の高速加熱期間の間の加熱速度は、少なくとも１５℃／分であってよく、好ましくは少なくとも２０℃／分である。

【００１７】

１つ以上の高速加熱期間の間の気体流の空間速度は、少なくとも７m^3_n／ｋｇコバルト化合物／時であってよく、好ましくは、少なくとも１０m^3_n／ｋｇコバルト化合物／時であり、好ましくは、少なくとも１８m^3_n／ｋｇコバルト化合物／時である。

【００１８】

焼成の間に使用する気体は、任意の適切な気体、例えば不活性気体、又は酸素含有気体とすることができる。不活性気体は、窒素でもよい。酸素含有気体は、空気でもよい。

【００１９】

好ましくは、充填済触媒担体にわたる気体流は、低速加熱期間の間にも生じさせる。本発明の一実施形態において、低速加熱期間の気体流の空間速度は、５m^3ｎ／ｋｇコバルト化合物／時未満、好ましくは、３m^3_n／ｋｇコバルト化合物／時未満、より好ましくは、２m^3_n／ｋｇコバルト化合物／時未満である。

【００２０】

他の本発明の好ましい実施形態において、低速加熱期間の間の気体流の空間速度は、少なくとも５m^3_n／ｋｇコバルト化合物／時、好ましくは、少なくとも７m^3_n／ｋｇコバルト化合物／時、好ましくは、少なくとも１０m^3_n／ｋｇコバルト化合物／時、より好ましくは、少なくとも１８m^3_n／ｋｇコバルト化合物／時である。好ましくは、低速加熱期間の間の気体流の空間速度は、高速加熱期間の間の気体流の空間速度と同様である。

【００２１】

少なくとも１つの低速加熱期間の間の加熱速度は、５℃／分未満であってよく、好ましくは３℃／分未満である。本発明の一実施形態において、上記の加熱速度は、約１℃／分である。本発明の他の実施形態において、上記の加熱速度は、約０℃／分である。本発明の好ましい実施形態において、上記の加熱速度は、少なくとも０℃／分である。当然のことながら、上記の加熱速度が少なくとも０℃／分であるとき、加熱速度が０℃／分未満である（すなわち冷却する）期間があってもよいが、そのような期間は低速加熱期間とはみなさない。

【００２２】

コバルト化合物の焼成の間、コバルト化合物は分解して、分解気体を生ずる。例えば、コバルト化合物が、$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$である場合、H_2O、及びNO_xの形態の分解気体が生ずる。現在、１つ以上の高速加熱期間の間、分解気体の生成率が、結果として、触媒前駆体粒子の崩壊につながる可能性があることが分かった。驚くべきことに、１つ以上の低速加熱期間を、１つ以上の高速加熱期間と組み合わせることによって、焼成の間の分解気体の生成に起因する触媒前駆体粒子の崩壊を低減することができることもまた分かった。触媒前駆体粒子の崩壊を低減するために、低速加熱期間の頻度又は時間を変化させることができる。

【００２３】

本発明の１つの好ましい実施形態において、少なくとも１つの低速加熱期間は、１２０℃より高く、好ましくは１９０℃未満の焼成加熱温度範囲において提供される。好ましくは、上記の範囲は１２５℃より高く、より好ましくは１４５℃より高く、及びより好ましくは１８０℃未満である。

【００２４】

本発明の一実施形態において、焼成は、第一の加熱温度範囲（好ましくは９０～１８０℃まで）の少なくとも一部にわたって続く、少なくとも１つの高速加熱期間；第一の加熱温度範囲の温度範囲より高い（好ましくは１８０℃より高い）、第二の加熱温度範囲の少なくとも一部にわたって続く、少なくとも１つの高速加熱期間；及び、第一の温度範囲の高速加熱期間と第二の温度範囲の高速加熱期間との間にある、少なくとも１つの低速加熱期間を含んでもよい。

【００２５】

本発明の他の実施形態において、焼成は、第一の加熱温度範囲（好ましくは９０～１２５℃）の少なくとも一部にわたって続く、少なくとも１つの高速加熱期間；第一の温度範囲の温度範囲より高い（好ましくは１２５℃超～１８０℃）、第二の加熱温度範囲の少なくとも一部にわたって続く、少なくとも１つの高速加熱期間；第二の温度範囲の温度範囲より高い（好ましくは１８０℃より高い）、第三の加熱温度範囲の少なくとも一部分にわたって続く、少なくとも１つの高速加熱期間；第一の温度範囲の高速加熱期間と第二の温度の範囲の高速加熱期間との間にある、少なくとも１つの低速加熱期間；及び、第二の温度範囲の高速加熱期間と第三の温度範囲の高速加熱期間との間にある、少なくとも１つの低速加熱期間を含んでもよい。

【００２６】

好ましくは、焼成は、第一の加熱温度範囲の少なくとも一部にわたって続く、１つの高速加熱期間を含む。好ましくは、焼成は、第二の加熱温度範囲の少なくとも一部にわたって続く、少なくとも１つの高速加熱期間を含む。好ましくは、焼成は、第三の加熱温度範囲の少なくとも一部にわたって続く、１つの高速加熱期間を含む。

【００２７】

〈触媒担体〉

触媒担体は、その上に活性触媒成分、又は活性触媒成分の前駆体化合物を担持することに適する任意の触媒担体とすることができる。触媒担体は、好ましくは、少なくとも水素及び一酸化炭素から、炭化水素及び／又は炭化水素の酸素化物を合成するための触媒における、担体としての使用に適している。好ましくは、触媒はフィッシャー－トロプシュ（ＦＴ）合成触媒である。ＦＴ合成触媒は、固定床反応器、スラリー床反応器、又は更には固定流動床反応器で行う方法のためのものであってもよい。好ましくは、方法は、三相スラリー床ＦＴ合成反応器において行うものである。

【００２８】

触媒担体は通常、多孔質担体であり、また好ましくは予め成形されている。担体は、好ましくは８～５０ナノメートル、より好ましくは１０～１５ナノメートルに平均孔直径を有する。担体の細孔体積は、０．１～１ｍＬ／ｇ触媒担体、好ましくは０．３～０．９ｍＬ／ｇ触媒担体であってよい。予め形成された担体は、好ましくは１～５００マイクロメートル、より好ましくは１０～２５０マイクロメートル、さらにより典型的には４５～２００マイクロメートルの平均粒径を有する粒子の担体であってよい。

【００２９】

触媒担体は、触媒担体の基材、及び任意に１つ以上の変性成分を含んでもよい。触媒担体基材は、１つ以上のアルミニウム酸化物の形態のアルミナ、シリカ（SiO_2）、チタニア（TiO_2）、マグネシア（ＭｇＯ）、酸化亜鉛（ＺｎＯ）、及びこれらの混合物からなる群から選択してもよい。好ましくは、担体基材は、１つ以上のアルミニウム酸化物の形態のアルミナ、チタニア（TiO_2）、及びシリカ（SiO_2）からなる群から選択される。より好ましくは、担体基材は、１つ以上のアルミニウム酸化物の形態のアルミナである。担体基材は、商業的に入手可能な製品、例えばＰｕｒａｌｏｘ（登録商標）（サ

ソールジャーマニー社（Sasol Germany GmbH）から入手可能）でもよい。

【００３０】

好ましくは、触媒担体は、１つ以上の変性成分を含む。これは特に、担体基材が中性及び／又は酸性の水溶液に溶解する場合、又は後述のように担体基材が水熱攻撃に影響されやすい場合である。

【００３１】

変性剤は、結果として以下の１つ以上になる構成部分を含んでもよい。

（ｉ）水性の環境における触媒担体の溶解を低減すること、

（ｉｉ）（特にフィッシャー―トロプシュ合成の間の）水熱攻撃に対する触媒担体の感受性を抑制すること、

（ｉｉｉ）触媒担体の細孔体積を増加させること、

（ｉｖ）触媒担体の強度、及び／又は摩擦抵抗、及び／又は摩耗抵抗を増加させること。

【００３２】

本発明の好ましい実施形態において、変性成分は、水性の環境への触媒担体の溶解を低減し、及び／又は（特にフィッシャー―トロプシュ合成の間の）水熱攻撃に対する触媒担体の感受性を抑制する。そのような水性の環境としては、酸性水溶液、及び／又は中性水溶液が挙げられ、特にそのような環境は、水性相含浸触媒調製工程の間に発生する。水熱攻撃は、高温及び水への露出による、炭化水素合成、特にフィッシャー―トロプシュ合成の間の、触媒担体（例えばアルミニウム酸化物について）の焼結であると考えられる。

【００３３】

変性成分は、Ｓｉ、Ｚｒ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｍｎ、Ｂａ、Ｎｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｓｎ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｌｉ、Ｔｉ、Ｓｒ、Ｇａ、Ｓｂ、Ｖ、Ｈｆ、Ｔｈ、Ｃｅ、Ｇｅ、Ｕ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｗ、Ｌａ、及びこれらの２つ以上の混合物を含んでもよく、又はこれらから成ってもよい。

【００３４】

変性成分は、Ｓｉ、Ｚｒ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｍｎ、Ｂａ、Ｌａ、Ｗ、Ｎｉ、及びその１つ以上の混合物からなる群から選択してもよい。好ましくは、変性成分は、Ｓｉ、及びＺｒからなる群から選択される。本発明の好ましい実施形態において、変性成分はＳｉである。

【００３５】

変性成分がＳｉである場合、得られる触媒担体のシリコン濃度は、触媒担体１平方ナノメートル当たりに少なくとも０．０６個のＳｉ原子、好ましくは触媒担体１平方ナノメートル当たりに少なくとも０．１３個のＳｉ原子、及びより好ましくは、触媒担体１平方ナノメートル当たりに少なくとも０．２６個のＳｉ原子であってよい。好ましくは、触媒担体の濃度の上限は、２．８個のＳｉ原子／ｎｍ^{2}である。

【００３６】

本発明の１つの好ましい実施形態において、触媒担体は、任意に、Ｓｉ及びＺｒから選択された変性成分を含む触媒担体基材を含み、並びに触媒担体基材は、１つ以上のアルミニウム酸化物の形態のアルミナ、シリカ（SiO_2）、及びチタニア（TiO_2）からなる群から選択される。好ましくは、触媒担体基材は、１つ以上のアルミニウム酸化物の形態のアルミナであり、好ましくは、触媒担体基材は、好ましくはＳｉ及びＺｒ、好ましくはＳｉから選択された変性成分を含む。本発明の１つの好ましい実施形態において、触媒担体は、１つ以上のアルミニウム酸化物の形態のアルミナ、シリカ（SiO_2）、チタニア（TiO_2）、マグネシア（ＭｇＯ）、シリカ変性アルミニウム酸化物、及びこれらの混合物から選択してもよい。好ましくは、担体は、シリカ変性アルミニウム酸化物、例えばサソールジャーマニー社（Sasol Germany GmbH）の登録商標Ｓｉｒａｌｏｘの下で入手可能な製品である。Ｓｉｒａｌｏｘは、噴霧乾燥シリカを含むアルミニウム酸化物の担体である。シリカ変性アルミニウム酸化物の担体は、米国特許第５，０４５，５１９号明細書に記載されている製品とすることができ、引用により本明細書中に含まれる。

【００３７】

１つ以上のアルミニウム酸化物は、ガンマアルミナ、デルタアルミナ、シータアルミナ、及びこれらの２つ以上の混合物を含む（好ましくはこれらから成る）群から選択してもよい。好ましくは、群は、ガンマアルミナ、デルタアルミナ、並びにガンマアルミナ及びデルタアルミナの混合物を含み、又は好ましくはこれらから成る。アルミニウム酸化物の触媒担体は、サソールジャーマニー社（Sasol Germany GmbH）からの、商標Ｐｕｒａｌｏｘ、好ましくはＰｕｒａｌｏｘ　ＳＣＣａ２／１５０の下で入手可能なものであってよい。Ｐｕｒａｌｏｘ　ＳＣＣａ２／１５０（登録商標）は、ガンマ及びデルタアルミニウム酸化物の混合物からなる、噴霧乾燥アルミニウム酸化物の担体である。

【００３８】

アルミニウム酸化物は、好ましくは、式$Al_2O_3 \cdot xH_2O$によって記載することができる結晶化合物であり、ここで$0<x<1$である。したがって、用語、アルミニウム酸化物は、Ａｌ（ＯＨ）$_3$、及びＡｌＯ（ＯＨ）を除くが、ガンマアルミナ、デルタアルミナ、及びシータアルミナなどの化合物を含む。

【００３９】

〈触媒担体に担持されたコバルト化合物〉

コバルト化合物は、コバルト塩を含んでもよい。

【００４０】

コバルト化合物は、有機コバルト化合物を含んでもよいが、好ましくは無機コバルト化合物を含む。無機コバルト化合物は、コバルト塩、好ましくは硝酸コバルトを含んでもよく、特に$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$とすることができる。

【００４１】

活性触媒成分の還元性を強化することができるドーパントを触媒担体上に提供してもよい。ドーパントは、パラジウム（Ｐｄ）、プラチナ（Ｐｔ）、ルテニウム（Ｒｕ）、レニウム（Ｒｅ）、及びこれらの１つ以上の混合物を含む群から選択される金属化合物であるドーパント化合物の形態であってもよい。ドーパントの金属（特にパラジウム金属、又はプラチナ金属）：コバルトの質量比は、０．０１：１００～３：１００であってよい。

【００４２】

本発明の一実施形態において、触媒担体に担持されたコバルト化合物は、コバルト化合物を、触媒担体上に、及び／又は触媒担体内に導入することによって調製してもよい。コバルト化合物は、任意の適切な方法によって、触媒担体上に、及び／又は触媒担体内に導入してもよいが、含浸によることが好ましい。好ましくは、触媒担体は、触媒前駆体化合物と、触媒前駆体化合物のための液体キャリアと、触媒担体との混合物を形成することによって、コバルト化合物によって含浸される。

【００４３】

液体キャリアは、触媒前駆体化合物のための溶媒を含んでもよく、好ましくは、触媒前駆体化合物は液体キャリア中に溶解している。液体キャリアは、水でもよい。

【００４４】

〈触媒前駆体〉

触媒前駆体のコバルトは、オキシヒドロキシル化合物（oxy hydroxyl compound）を含むコバルト酸化物化合物でもよい。コバルト酸化物は、ＣｏＯ、ＣｏＯ（ＯＨ）、Co_3O_4、Co_2O_3、又はこれらの１つ以上の混合物からなる群から選択してもよい。

【００４５】

触媒前駆体は、５～７０ｇＣｏ／１００ｇ触媒担体、好ましくは２０～４０ｇＣｏ／１００ｇ触媒担体、及びより好ましくは、２５～３５ｇＣｏ／１００ｇ触媒担体の充填量で、コバルトを含んでもよい。

【００４６】

コバルト酸化物化合物は、担持面上に分布した粒子、又は微結晶の形態であってもよい。

【００４７】

炭化水素合成触媒前駆体は、フィッシャー―トロプシュ合成触媒前駆体でもよい。

【００４８】
〈触媒〉
本発明の第二の側面によれば、本発明の第一の側面に従って触媒前駆体を調製することと、上記の触媒前駆体を還元して触媒を得ることとを含む、炭化水素合成触媒を調製する方法が提供される。
【００４９】
炭化水素合成触媒は、フィッシャー－トロプシュ合成触媒でもよい。
【００５０】
好ましくは触媒前駆体を還元気体で処理して、触媒前駆体を活性化させる。好ましくは、還元気体は、水素、又は水素含有気体である。水素含有気体は、水素、及び活性触媒に関して不活性な１つ以上の不活性気体から成ってもよい。水素含有気体は、好ましくは少なくとも９０体積％の水素を含む。
【００５１】
還元気体は、任意の適切な方法で、触媒前駆体と接触させてもよい。好ましくは、触媒前駆体は、粒子の床の中を流れている還元気体を伴う、床の形態で提供される。粒子の床は固定床でもよいが、好ましくは流動床であり、好ましくは、還元気体は、触媒前駆体粒子の床の流動媒体として機能する。
【００５２】
還元は、０．６～１．５ｂａｒ（絶対圧）、好ましくは０．８～１．３ｂａｒ（絶対圧）の圧力で行ってもよい。代替として、圧力は、１．５ｂａｒ（絶対圧）～２０ｂａｒ（絶対圧）であってもよい。より好ましくは、圧力は約大気圧である。
【００５３】
還元は、好ましくは、触媒前駆体が活性形態へと還元される温度より高い、２５℃より高い温度で行う。特に活性触媒成分がコバルトである場合、好ましくは、活性化は、１５０℃より高く、及び好ましくは６００℃未満の温度で行う。好ましくは、還元は、５００℃未満、好ましくは４５０℃未満の温度で行う。
【００５４】
活性化の間、温度を変化させてもよく、好ましくは、温度を上記に設定した最大温度まで上昇させる。
【００５５】
好ましくは触媒床を通る還元気体の流れを制御して、還元の間に生ずる混入物が、十分に低濃度に確実に維持されるようにする。還元気体はリサイクルしてもよく、好ましくは、リサイクルした還元気体を処理して、還元の間に生ずる１つ以上の混入物を除去する。混入物は、水、及びアンモニアの１つ以上を含むことがある。
【００５６】
活性化は、還元気体の加熱速度、及び空間速度の、一方又は両方を変化させる、２以上の工程で行ってもよい。
【００５７】
本発明の一実施形態において、温度T_1にあり、及び$T_2 < T_1$とあるようなより低い温度T_2で固まる又は凝結する、融解している有機材料の形態の活性触媒粒子と、被覆媒体との混合物を、少なくとも１つの型の中に導入することと、$T_3 \leqq T_2$である温度T_3へと有機材料を冷却するように、型を少なくとも部分的に冷却液内に浸漬することとによって、活性触媒を被覆してもよい。
【００５８】
〈炭化水素の合成〉
本発明の第三の側面によれば、上記に述べた炭化水素合成触媒を調製することと、１００℃より高い温度、及び少なくとも１０ｂａｒの圧力で、水素と一酸化炭素とを、上記の触媒と接触させて、炭化水素、及び任意に炭化水素の酸素化物を製造することとを含む、炭化水素の合成方法が提供される。
【００５９】

水素を一酸化炭素と接触させる温度は、１８０℃～２５０℃、好ましくは２２０℃～２３０℃であってよい。水素を一酸化炭素と接触させる圧力は、１０ｂａｒ～４０ｂａｒであってよい。

【００６０】

好ましくは、炭化水素の合成方法としては、フィッシャートロプシュ法、より好ましくは、三相フィッシャートロプシュ法、更により好ましくはワックス製品を製造するためのスラリー床フィッシャートロプシュ法である。

【００６１】

炭化水素の合成方法は、炭化水素、及び任意に炭化水素の酸素化物を、液体燃料、及び／又は化学品へと変換するための、水素化処理工程を含んでもよい。

【００６２】

本発明はまた、本発明の第三の側面の、炭化水素を合成する方法によって製造された製品にも及ぶ。

【００６３】

ここで、以下の非限定的な例によって、本発明を更に記載されている。

【実施例】

【００６４】

以下の全ての例において、触媒前駆体は、同じパイロットプラントにおいて調製した。全ての場合において、充填済触媒担体（又は硝酸コバルト含有前駆体）、部分的に焼成した硝酸コバルト含有前駆体等は、トルベド反応器、回転焼成炉、又は流動床焼成炉のフィーダーホッパーの中に充填する際、パイロットプラントの温度であった。パイロットプラントの温度は、季節及び天気に応じて、典型的に４℃～３０℃の範囲であり、その温度を以下において「室温」という。

【００６５】

〈例１（本発明）（トルベドの例Ｃ１３１３／１Ｔ）〉

粒子に担持された、コバルトに基づく、又はコバルト含有フィッシャー－トロプシュ合成触媒前駆体であって、活性化すると、１６ｇＣｏ／１００ｇAl_2O_3の、出願人の専有するスラリー相フィッシャー－トロプシュ合成触媒を製造する、触媒前駆体を調査した。

【００６６】

この例における焼成は、全てトルベド反応器内で、９０～２２０℃の範囲内での、３つの高速加熱期間、及び２つの低速加熱期間を用いて行った。

【００６７】

（コバルトの含浸）

代表的な、前還元した触媒前駆体のバッチを、具体的には以下の通りに調製した。すなわち、Ｕｂｅｒｓｅｅｒｉｎｇ　４０、２２２９７　ハンブルグ、ドイツのサソールジャーマニー社（SASOL Germany GmbH）からの、０．４８ｍＬ／ｇの細孔体積の、Ｐｕｒａｌｏｘ　ＳＣＣａを、シリコン（エタノール中のＴＥＯＳを使用）によって、最終的なシリコン濃度が、担体の１．３質量％Ｓｉ／ｇとなるように、変性した。硝酸コバルト含有前駆体（又は充填触媒担体）を、初期湿式含浸によって調製した。１５ｋｇの上述のシリカ変性ガンマアルミナ担体を、１２．１ｋｇの$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$と、７．２ｇの$Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$との溶液に含浸し、及び６９℃で２時間撹拌した。

【００６８】

（硝酸コバルト含有前駆体の焼成）

硝酸コバルト含有前駆体バッチを、フィーダーホッパー内に充填することによって、前駆体を、トルベド反応器（トルフテック社（Torftech Ltd）、サッチャム（Thatcham）、ＲＧ１９，６ＨＷ、英国）内で焼成した。トルベド反応器の温度を１００℃に設定し、空気流を$75 m^3 \cdot h^{-1}$に設定し、振動フィーダーの速度を$10 kg \cdot h^{-1}$に設定した。温度が安定した後、振動フィーダーへの弁を開き、硝酸コバルト前駆体（室温）を、振動によって、トルベド反応器の中に供給した。前駆体の加熱速度は、９２℃まで２２℃／

分（すなわち高速加熱期間）であり、空間速度は、２０m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時であった。その後、前駆体を、トルベド反応器内で、温度を１℃／分（すなわち低速加熱期間）の加熱速度で９２℃から１００℃へと上昇させつつ、及び２０m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時の空間速度で、約８分間処理した。

【００６９】

得られた部分的に焼成した硝酸コバルト含有前駆体を、反応器ホッパー、及びサイクロンホッパーから取り出し、フィーダーホッパーの中に入れた。トルベド反応器の温度を１５０℃に設定し、空気流を７５$m^3 \cdot h^{-1}$に設定し、振動フィーダーの速度を１０ｋｇ・h^{-1}に設定した。温度が安定した後、振動フィーダーへの弁を開き、部分的に焼成した硝酸コバルト前駆体（室温）を、振動によって、トルベド反応器の中に供給した。前駆体の加熱速度は、１４１℃まで３９℃／分（すなわち高速加熱期間）であり、空間速度は２０m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時であった。その後、前駆体を、トルベド反応器内で、温度を０．８℃／分（すなわち低速加熱期間）の加熱速度で１４１℃から１５０℃へと上昇させつつ、及び２０m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時の空気の空間速度で、約１１分間処理した。

【００７０】

得られたコバルト酸化物前駆体を、反応器ホッパー、及びサイクロンホッパーから取り出し、フィーダーホッパーの中に入れた。トルベド反応器の温度を２７０℃に設定し、空気流を７５$m^3 \cdot h^{-1}$に設定し、振動フィーダーの速度を１０ｋｇ・h^{-1}に設定した。温度が安定した後、振動フィーダーへの弁を開き、コバルト酸化物前駆体（室温）を、振動によって、トルベド反応器の中に供給した。前駆体の加熱速度は、２５５℃まで７７℃／分（すなわち高速加熱期間）であり、空間速度は２０m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時であった。その後、前駆体を、トルベド反応器内で、温度を１．１℃／分の加熱速度で２５５℃から２７０℃へと上昇させつつ、及び２０m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時の空間速度で、約１４分間処理した。得られた粒子に担持された、コバルトに基づくフィッシャー―トロプシュ触媒前駆体を、反応器ホッパー、及びサイクロンホッパーから取り出した。

【００７１】

〈例２（本発明）（トルベドの例Ｃ１３１６／１Ｔ）〉

この例における焼成は、全てトルベド反応器内で、９０～２２０℃の範囲内での、４つの高速加熱期間、及び３つの低速加熱期間を用いて行った。

【００７２】

粒子に担持された、この例のコバルト含有フィッシャー―トロプシュ合成触媒前駆体は、例１と同様の方法で調製したが、しかしながら、乾燥した硝酸コバルト含有前駆体（又は充填済触媒担体）の焼成は、以下の通りに行った。

【００７３】

（硝酸コバルト含有前駆体の焼成）

硝酸コバルト含有前駆体バッチをフィーダーホッパーの中に充填することによって、前駆体を、トルベド反応器内で焼成した。トルベド反応器の温度を１００℃に設定し、空気流を７５$m^3 \cdot h^{-1}$に設定し、振動フィーダーの速度を１０ｋｇ・h^{-1}に設定した。温度が安定した後、振動フィーダーへの弁を開き、硝酸コバルト前駆体（室温）を、振動によって、トルベド反応器の中に供給した。前駆体の加熱速度は、９２℃まで２２℃／分（すなわち高速加熱期間）であり、空間速度は２０m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時であった。その後、前駆体を、トルベド反応器内で、温度を１℃／分（すなわち低速加熱期間）の加熱速度で９２℃から１００℃へと上昇させつつ、及び２０m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時の空間速度で、約８分間処理した。

【００７４】

得られた部分的に焼成した硝酸コバルト含有前駆体を、反応器ホッパー、及びサイクロンホッパーから取り出し、フィーダーホッパーの中に入れた。トルベド反応器の温度を１５０℃に設定し、空気流を７５$m^3 \cdot h^{-1}$に設定し、振動フィーダーの速度を１０ｋｇ

・ｈ$^{-1}$に設定した。温度が安定した後、振動フィーダーへの弁を開き、部分的に焼成した硝酸コバルト前駆体（室温）を、振動によって、トルベド反応器の中に供給した。前駆体の加熱速度は、１４１℃まで３９℃／分（すなわち高速加熱期間）であり、空間速度は、２０$m^3{}_n$／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時であった。その後、前駆体を、トルベド反応器内で、温度を０．８℃／分（すなわち低速加熱期間）の加熱速度で１４１℃から１５０℃へと上昇させつつ、及び２０$m^3{}_n$／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時の空間速度で、約１１分間処理した。

【００７５】

得られた部分的に焼成した硝酸コバルト含有前駆体を、反応器ホッパー、及びサイクロンホッパーから取り出し、フィーダーホッパーの中に入れた。トルベド反応器の温度を１７０℃に設定し、空気流を７５m^3・ｈ$^{-1}$に設定し、振動フィーダーの速度を１０ｋｇ・ｈ$^{-1}$に設定した。温度が安定した後、振動フィーダーへの弁を開き、部分的に焼成した硝酸コバルト前駆体（室温）を、振動によって、トルベド反応器の中に供給した。前駆体の加熱速度は、１６５℃まで４７℃／分（すなわち高速加熱期間）であり、空間速度は、２０$m^3{}_n$／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時であった。その後、前駆体を、トルベド反応器内で、温度を１℃／分（すなわち低速加熱期間）の加熱速度で１６５℃から１７０℃へと上昇させつつ、及び２０$m^3{}_n$／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時の空間速度で、約５分間処理した。得られたコバルト酸化物前駆体を、反応器ホッパー、及びサイクロンホッパーから取り出し、フィーダーホッパーの中に入れた。トルベド反応器の温度を２７０℃に設定し、空気流を７５m^3・ｈ$^{-1}$に設定し、振動フィーダーの速度を１０ｋｇ・ｈ$^{-1}$に設定した。温度が安定した後、振動フィーダーへの弁を開き、硝酸コバルト前駆体（室温）を、振動によって、トルベド反応器の中に供給した。前駆体の加熱速度は、２４８℃まで５６℃／分（すなわち高速加熱期間）であり、空間速度は２０$m^3{}_n$／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時であった。その後、前駆体を、トルベド反応器内で、温度を２．１℃／分の加熱速度で２４８℃から２７０℃へと上昇させつつ、及び２０$m^3{}_n$／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時の空間速度で、約１０分間処理した。得られた粒子に担持されたコバルトに基づくフィッシャー－トロプシュ合成触媒前駆体を、反応器ホッパー、及びサイクロンホッパーから取り出した。

【００７６】

〈例３（本発明）（回転焼成炉／トルベドの例Ｃ１３２０／１Ｔ）〉

この例における焼成は、全て９０℃～２２０℃の範囲内で、ロータリーキルン焼成炉内での１つの低速加熱期間と、これに続くトルベド反応器内での１つの高速加熱期間によって行った。

【００７７】

この例における、粒子に担持された、コバルト含有フィッシャー－トロプシュ合成触媒前駆体は、例１と同様の方法で調製したが、しかしながら、乾燥した硝酸コバルト含有前駆体（又は充填済触媒担体）の焼成は、以下の通りに行った。

【００７８】

（硝酸コバルト含有前駆体の焼成）

硝酸コバルト含有前駆体バッチ（室温）を、ステンレススチール焼成管の中に充填することによって、前駆体を回転焼成炉内で焼成した。回転焼成炉の温度を１℃／分で室温から１３０℃へと上昇させ、焼成管内の自然対流によって得られる空気流は低かった（すなわち低速加熱期間）。

【００７９】

得られた部分的に焼成した硝酸コバルト含有前駆体を室温へと放冷し、その後、材料をトルベド反応器内で更に焼成した。硝酸コバルト含有前駆体をフィーダーホッパーの中に充填することによって、部分的に焼成した硝酸コバルト含有前駆体バッチを、トルベド反応器内で焼成した。トルベド反応器の温度を２７０℃に設定し、空気流を７５m^3・ｈ$^{-1}$に設定し、振動フィーダーの速度を１０ｋｇ・ｈ$^{-1}$に設定した。温度が安定した後、振動フィーダーへの弁を開き、硝酸コバルト前駆体（室温）を、振動によって、トルベド

反応器の中に供給した。前駆体の加熱速度は、２５５℃まで７７℃／分であり（すなわち高速加熱期間）、空間速度は２０m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時であった。その後、前駆体を、トルベド反応器内で、温度を１．１℃／分の加熱速度で２５５℃から２７０℃へと上昇させつつ、及び２０m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時の空間速度で、約１４分間処理した。得られた、粒子に担持されたコバルトに基づくフィッシャー―トロプシュ合成触媒前駆体を、反応器ホッパー、及びサイクロンホッパーから取り出した。

【００８０】

〈例４（本発明）（流動床焼成炉／トルベドの例Ｃ１３１７／１Ｔ）〉

この例における焼成は、全て９０℃～２２０℃の範囲内の、流動床焼成炉内での１つの低速加熱期間と、これに続くトルベド反応器内での１つの高速加熱期間とを用いて行った。

【００８１】

この例における、粒子に担持されたコバルト含有フィッシャー―トロプシュ合成触媒前駆体は、例１と同様の方法で調製したが、しかしながら、乾燥した硝酸コバルト含有前駆体（又は充填済触媒担体）の焼成は、以下の通りに行った。

【００８２】

（硝酸コバルト含有前駆体の焼成）

硝酸コバルト含有前駆体バッチ（室温）を、流動床焼成装置の中に充填することによって、前駆体を流動床焼成炉内で焼成した。流動床焼成炉の温度を、１℃／分で室温から１３０℃まで上昇させ（すなわち低速加熱期間）、空気流は２m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時であった。

【００８３】

得られた部分的に焼成した硝酸コバルト含有前駆体を、室温へと放冷し、その後、材料をトルベド反応器内で更に焼成した。硝酸コバルト含有前駆体バッチをフィーダーホッパーの中に充填することによって、部分的に焼成した硝酸コバルト含有前駆体を、トルベド反応器内で焼成した。トルベド反応器の温度を２７０℃に設定し、空気流を７５$m^3 \cdot h^{-1}$に設定し、振動フィーダーの速度を１０ｋｇ・h^{-1}に設定した。温度が安定した後、振動フィーダーへの弁を開き、硝酸コバルト前駆体（室温）を、振動によって、トルベド反応器の中に供給した。前駆体の加熱速度は、２５５℃まで７７℃／分であり（すなわち高速加熱期間）、空間速度は２０m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時であった。その後、前駆体を、トルベド反応器内で、温度を１．１℃／分の加熱速度で２５５℃から２７０℃へと上昇させつつ、及び２０m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時の空間速度で、約１４分間処理した。得られた粒子に担持されたコバルトに基づくフィッシャー―トロプシュ合成触媒前駆体を、反応器ホッパー、及びサイクロンホッパーから取り出した。

【００８４】

〈例５（比較）（流動床で焼成した例Ｃ１２１２／１Ｔ）〉

この例における焼成は、９０～２２０℃の範囲内の、流動床焼成炉内での１つの低速加熱期間を用いて行った。

【００８５】

この例の前駆体は、例１と同様の方法で調製した。

【００８６】

（硝酸コバルト含有前駆体（又は充填済触媒担体）の焼成）

硝酸コバルト含有前駆体バッチを、流動床焼成装置の中に充填することによって、前駆体を流動床焼成炉内で焼成した。流動床焼成炉の温度を、１℃／分で室温から２５０℃まで上昇させ（すなわち低速加熱期間）、空気流は２m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時であった。焼成コバルト酸化物含有前駆体を焼成炉内に残して室温に冷却した後、取り出した。

【００８７】

〈例６（本発明）（トルベドの例Ｃ１３３８／１Ｓ）〉
この例における焼成は、全てトルベド反応器内で、９０～２２０℃の範囲内の、３つの高速加熱期間、及び２つの低速加熱期間を用いて行った。
【００８８】
この例における前駆体は、例１と同様の方法で調製、及び焼成した。Ｐｕｒａｌｏｘ担体を水性のモノケイ酸によって変性し、例１（１．３％）と比較して、より高いＳｉ充填量（１．９％）を含ませた。
【００８９】
〈例７（本発明）（トルベドの例Ｃ１３３９／１Ｓ）〉
この例における焼成は、全てトルベド反応器内で、９０～２２０℃の範囲内の、４つの高速加熱期間、及び３つの低速加熱期間を用いて行った。
【００９０】
この例における前駆体は、例２と同様の方法で調製、及び焼成した。Ｐｕｒａｌｏｘ担体を水性のモノケイ酸によって変性し、例１（１．３％）と比較して、より高いＳｉ充填量（１．９％）を含ませた。
【００９１】
〈例８（本発明）（トルベド／流動床焼成炉の例Ｃ１３４２／１Ｓ）〉
この例における焼成は、全て９０℃～２２０℃の範囲内の、トルベド反応器内での２つの高速加熱期間及び２つの低速加熱期間と、これに続く流動床焼成炉内での１つの低速加熱期間とを用いて行った。
【００９２】
この例における硝酸コバルト含有前駆体（又は充填済触媒担体）は、例１と同様の方法で調製した。Ｐｕｒａｌｏｘ担体を水性のモノケイ酸によって変性し、例１（１．３％）と比較して、より高いＳｉ充填量（１．９％）を含ませた。硝酸コバルト含有前駆体の焼成は、以下の通りに行った。
【００９３】
（硝酸コバルト含有前駆体の焼成）
硝酸コバルト含有前駆体バッチをフィーダーホッパーの中に充填することによって、前駆体をトルベド反応器内で焼成した。トルベド反応器の温度を１００℃に設定し、空気流を７５m^3・h^{-1}に設定し、振動フィーダーの速度を１０ｋｇ・h^{-1}に設定した。温度が安定した後、振動フィーダーへの弁を開き、硝酸コバルト前駆体（室温）を、振動によって、トルベド反応器の中に供給した。前駆体の加熱速度は、９２℃まで２２℃／分（すなわち高速加熱期間）であり、空間速度は２０$m^3{}_n$／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・$6H_2O$／時であった。その後、前駆体を、トルベド反応器内で、温度を１℃／分（すなわち低速加熱期間）の加熱速度で９２℃から１００℃へと上昇させつつ、及び２０$m^3{}_n$／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・$6H_2O$／時の空間速度で、約８分間処理した。
【００９４】
得られた部分的に焼成した硝酸コバルト含有前駆体を、反応器ホッパー、及びサイクロンホッパーから取り出し、フィーダーホッパーの中に入れた。トルベド反応器の温度を１５０℃に設定し、空気流を７５m^3・h^{-1}に設定し、振動フィーダーの速度を１０ｋｇ・h^{-1}に設定した。温度が安定した後、振動フィーダーへの弁を開き、部分的に焼成した硝酸コバルト前駆体（室温）を、振動によって、トルベド反応器の中に供給した。前駆体の加熱速度は、１４１℃まで３９℃／分（すなわち高速加熱期間）であり、空間速度は、２０$m^3{}_n$／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・$6H_2O$／時であった。その後、前駆体を、トルベド反応器内で、温度を０．８℃／分（すなわち低速加熱期間）の加熱速度で１４１℃から１５０℃へと上昇させつつ、及び２０$m^3{}_n$／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・$6H_2O$／時の空間速度で、約１１分間処理した。
【００９５】
得られた部分的に焼成した硝酸コバルト含有前駆体を、反応器ホッパー、及びサイクロンホッパーから取り出し、流動床焼成炉の中に入れた。硝酸コバルト含有前駆体バッチを

、流動床焼成装置の中に充填することによって、部分的に焼成した硝酸コバルト含有前駆体を、流動床焼成炉内で焼成した。流動床焼成炉の温度を、１℃／分で室温から２５０℃まで上昇させ（すなわち低速加熱期間）、空気流は２m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時であった。得られた焼成コバルト酸化物含有前駆体（すなわち粒子の担持されたコバルト含有フィッシャー―トロプシュ合成触媒前駆体）を室温へと放冷し、その後材料を取り出した。

【００９６】

〈例９（本発明）（トルベド反応器／流動床焼成炉／トルベド反応器焼成炉の例Ｃ１３４３／１Ｓ）〉

この例における焼成は、全て９０～２２０℃の範囲内の、トルベド反応器内での２つの高速加熱期間及び２つの低速加熱期間と、これに続く流動床焼成炉内での１つの低速加熱期間と、最後にトルベド反応器内での他の高速加熱期間とを用いて行った。

【００９７】

この例における硝酸コバルト含有前駆体（又は充填済触媒担体）は、例１と同様の方法で調製した。Ｐｕｒａｌｏｘ担体を水性のモノケイ酸によって変性し、例１（１．３％）と比較して、より高いＳｉ充填量（１．９％）を含ませた。硝酸コバルト含有前駆体の焼成は、以下の通りに行った。

【００９８】

（硝酸コバルト含有前駆体の焼成）

硝酸コバルト含有前駆体バッチをフィーダーホッパーの中に充填することによって、前駆体を、トルベド反応器内で焼成した。トルベド反応器の温度を１００℃に設定し、空気流を７５$m^3 \cdot h^{-1}$に設定し、振動フィーダーの速度を１０ｋｇ・h^{-1}に設定した。温度が安定した後、振動フィーダーへの弁を開き、硝酸コバルト前駆体（室温）を、振動によって、トルベド反応器の中に供給した。前駆体の加熱速度は、９２℃まで２２℃／分（すなわち高速加熱期間）であり、空間速度は２０m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時であった。その後、前駆体を、トルベド反応器内で、温度を１℃／分（すなわち低速加熱期間）の加熱速度で９２℃から１００℃へと上昇させつつ、及び２０m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時の空間速度で、約８分間処理した。

【００９９】

得られた部分的に焼成した硝酸コバルト含有前駆体を、反応器ホッパー、及びサイクロンホッパーから取り出し、フィーダーホッパーの中に入れた。トルベド反応器の温度を１５０℃に設定し、空気流を７５$m^3 \cdot h^{-1}$に設定し、振動フィーダーの速度を１０ｋｇ・h^{-1}に設定した。温度が安定した後、振動フィーダーへの弁を開き、部分的に焼成した硝酸コバルト前駆体（室温）を、振動によって、トルベド反応器の中に供給した。前駆体の加熱速度は、１４１℃まで３９℃／分（すなわち高速加熱期間）であり、空間速度は、２０m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時であった。その後、前駆体を、トルベド反応器内で、温度を０．８℃／分（すなわち低速加熱期間）の加熱速度で１４１℃から１５０℃へと上昇させつつ、及び２０m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時の空間速度で、約１１分間処理した。

【０１００】

得られた部分的に焼成した硝酸コバルト含有前駆体（室温）を、反応器ホッパー、及びサイクロンホッパーから取り出し、流動床焼成炉の中に入れた。流動床焼成炉の温度を、１℃／分で室温から１６０℃まで上昇させ（すなわち低速加熱期間）、空気流は２m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時であった。

【０１０１】

硝酸コバルト含有前駆体バッチを、フィーダーホッパーの中に充填することによって、得られた部分的に焼成した硝酸コバルト含有前駆体を、トルベド反応器内で焼成した。トルベド反応器の温度を２７０℃に設定し、空気流を７５$m^3 \cdot h^{-1}$に設定し、振動フィーダーの速度を１０ｋｇ・h^{-1}に設定した。温度が安定した後、振動フィーダーへの弁を開き、硝酸コバルト前駆体（室温）を、振動によって、トルベド反応器の中に供給した

。前駆体の加熱速度は、２５５℃まで７７℃／分であり（すなわち高速加熱期間）、空間速度は２０m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時であった。その後、前駆体を、トルベド反応器内で、温度を１．１℃／分の加熱速度で２５５℃から２７０℃へと上昇させつつ、及び２０m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時の空間速度で、約１４分間処理した。得られたコバルト酸化物前駆体を、反応器、及びサイクロンホッパーから取り出した。

【０１０２】

〈例１０Ａ、及び１０Ｂ（比較）（流動床焼成炉の例Ｃ１１０７／１Ｔ、及びＣ１１０７／２Ｔ）〉

この例における焼成は、９０～２２０℃の範囲内の、流動床焼成炉内での１つの低速加熱期間を用いて行った。

【０１０３】

粒子に担持されたコバルトに基づくフィッシャー－トロプシュ合成触媒前駆体であって、活性化すると、３０ｇＣｏ／１００ｇAl_2O_3、及び１６ｇＣｏ／１００ｇAl_2O_3の、出願人の専有するスラリー相フィッシャー－トロプシュ合成触媒を製造する、触媒前駆体を調査した。

【０１０４】

（コバルトの含浸）

（１６ｇＣｏ／１００ｇ担体を用いた前駆体を得る、第一の含浸（例１０Ａ））

代表的な、前還元した触媒前駆体のバッチを、具体的には以下の通りに調製した。すなわち、Ｕｂｅｒｓｅｅｒｉｎｇ　４０、２２２９７　ハンブルグ、ドイツのサソールジャーマニー社（SASOL Germany GmbH）からの、０．４８ｍＬ／ｇの細孔体積の、Ｐｕｒａｌｏｘ　ＳＣＣａを、最終的なシリコン濃度が担体の１．３質量％Ｓｉ／ｇとなるように、シリコンで変性した。硝酸コバルト含有前駆体を、スラリー含浸によって調製した。５０．０ｇの上述のシリカ変性ガンマアルミナ担体を、５０．０ｇのH_2Oと、３９．５ｇのＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2Oと、０．０２４８ｇのＰｔ（NH_3）$_4$（NO_3）$_2$との溶液に含浸し、６０～８５℃に上昇させた温度、２６０～５０ｍｂａｒの減圧の下、６時間乾燥させた。この前駆体を後述のように焼成した。

【０１０５】

（３０ｇＣｏ／１００ｇ担体を用いた前駆体を得る、第二の含浸（例１０Ｂ））

５０．０ｇの第一の含浸をした焼成した前駆体を用いて、３０ｇＣｏ／１００ｇ担体を含む前駆体を調製した。焼成した前駆体を、５０．０ｇのH_2Oと、２８．３８ｇのＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2Oと、０．０４０７ｇのＰｔ（NH_3）$_4$（NO_3）$_2$との溶液に含浸し、６０～８５℃の上昇させた温度、及び２６０～５０ｍｂａｒの減圧の下、６時間乾燥させた。この前駆体を以下のように焼成した。

【０１０６】

（乾燥硝酸コバルト含有前駆体の焼成）

乾燥前駆体（室温）を、流動床焼成装置の中に充填した。焼成は、大気圧で行った。空気流は、２m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時に設定した。温度を１℃／分（すなわち低速加熱期間）で室温から２５０℃へと上昇させ、２５０℃で６時間維持した。焼成した前駆体を、室温へと放冷して、取り出した。

【０１０７】

〈例１１Ａ、及び１１Ｂ（比較）（トルベド反応器焼成炉の例Ｃ７４２／１Ｔ、及びＣ７４２／２Ｔ）〉

この例における焼成は、９０～２２０℃の範囲の、トルベド焼成炉内での１つの高速加熱期間を用いて行った。

【０１０８】

粒子に担持されたコバルトに基づくフィッシャー－トロプシュ合成触媒前駆体であって、活性化すると、３０ｇＣｏ／１００ｇAl_2O_3、及び１６ｇＣｏ／１００ｇAl_2O_3の、出願人の専有するスラリー相フィッシャー－トロプシュ合成触媒を製造する、触媒

前駆体を調査した。

【０１０９】

（コバルトの含浸）

（例１１Ａ　Ｃ７４２／１：１６ｇＣｏ／１００ｇ担体を用いた前駆体を得る、第一の含浸）

代表的な、前還元した触媒前駆体のバッチを、具体的には以下の通りに調製した。すなわち、Ｕｂｅｒｓｅｅｒｉｎｇ　４０、２２２９７　ハンブルグ、ドイツのサソールジャーマニー社（SASOL Germany GmbH）からの、０．４８ｍＬ／ｇの細孔体積の、Ｐｕｒａｌｏｘ　ＳＣＣａを、最終的なシリコン濃度が担体の０～１．９質量％Ｓｉ／ｇとなるように、シリコンで変性した。硝酸コバルト含有前駆体を、スラリー含浸によって調製した。１５ｋｇの上述のシリカ変性ガンマアルミナ担体を、１５ｋｇの蒸留水と、１１．９ｋｇの$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$と、７．４４ｇの$Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$との溶液に含浸した。このスラリーの温度を６０℃に上昇させ、その後２０ｋＰａ（絶対圧）の圧力を適用した。乾燥工程の最初の３時間、温度をゆっくりと上昇させ、３時間後に９５℃に到達させた。３時間後に、圧力を３～１５ｋＰａ（絶対圧）まで減少させ、初期水分の位置における２．５質量％／時の乾燥速度を用いた。完全な含浸及び乾燥工程に９時間がかかり、その後、処理した非焼成硝酸コバルト含有前駆体を取り出した。この前駆体を後述のように焼成した。

【０１１０】

（３０ｇＣｏ／１００ｇ担体を用いた前駆体を得る、第２の含浸（例１１Ｂ））

１０ｋｇの焼成したコバルト酸化物含有前駆体を用いて、３０ｇＣｏ／１００ｇ担体を含む前駆体を調製した。焼成した前駆体を、７．５ｋｇの蒸留水と、５．７ｋｇの$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$と、８．１５ｇの$Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$との溶液に含浸し、上昇させた温度、及び減圧の下で乾燥させた。このスラリーの温度を６０℃に上昇させ、その後２０ｋＰａ（絶対圧）の圧力を適用した。乾燥工程の最初の３時間、温度をゆっくりと上昇させ、３時間後に９５℃に到達させた。３時間後に、圧力を３～１５ｋＰａ（絶対圧）まで減少させ、初期水分の位置における２．５質量％／時の乾燥速度を用いた。完全な含浸及び乾燥工程に９時間がかかり、その後、処理した非焼成硝酸コバルト含有前駆体を取り出した。この前駆体を以下のように焼成した。

【０１１１】

（乾燥硝酸コバルト含有前駆体の焼成）

硝酸コバルト含有前駆体バッチを、フィーダーホッパーの中に充填することによって、非焼成硝酸コバルト含有前駆体を、トルベド反応器内で焼成した。トルベド反応器の温度を２７０℃に設定し、空気流を７５$m^3 \cdot h^{-1}$に設定し、振動フィーダーの速度を１０$kg \cdot h^{-1}$に設定した。温度が安定した後、振動フィーダーへの弁を開き、硝酸コバルト前駆体（室温）を、振動によって、トルベド反応器の中に供給した。前駆体の加熱速度は、２５５℃まで７７℃／分であり（すなわち高速加熱期間）、空間速度は２０$m^3{}_n$／$kgCo(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$／時であった。その後、前駆体を、トルベド反応器内で、温度を１．１℃／分の加熱速度で２５５℃から２７０℃へと上昇させつつ、及び２０$m^3{}_n$／$kgCo(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$／時の空間速度で、約１４分間処理した。得られたコバルトに基づくフィッシャー―トロプシュ合成触媒前駆体を、反応器ホッパー、及びサイクロンホッパーから取り出した。

【０１１２】

〈例１２（本発明）（トルベド反応器焼成炉の例Ｃ１１１８／１Ｔ）〉

この例における焼成は、全て９０～２２０℃の範囲内の、トルベド反応器内での２つの高速加熱期間、及び１つの低速加熱期間を用いて行った。

【０１１３】

粒子に担持されたコバルトに基づくフィッシャー―トロプシュ合成触媒前駆体であって、活性化すると、１６ｇＣｏ／１００ｇAl_2O_3の、出願人の専有するスラリー相フィッシャー―トロプシュ合成触媒を製造する、触媒前駆体を調査した。

【０１１４】
（コバルトの含浸）
この例における前駆体を、第一の含浸のみ、例１１と同様の方法で調製して、１６ｇＣｏ／１００ｇ担体を用いた前駆体を得た。非焼成前駆体を、以下のように焼成した。
【０１１５】
（硝酸コバルト含有前駆体（又は充填済触媒担体）の焼成）
硝酸コバルト含有前駆体バッチをフィーダーホッパーの中に充填することによって、前駆体を、トルベド反応器内で焼成した。トルベド反応器の温度を１５０℃に設定し、空気流を７５m^3・h^{-1}に設定し、振動フィーダーの速度を１０ｋｇ・h^{-1}に設定した。温度が安定した後、振動フィーダーへの弁を開き、部分的に焼成した硝酸コバルト前駆体（室温）を、振動によって、トルベド反応器の中に供給した。前駆体の加熱速度は、１４１℃まで３９℃／分（すなわち高速加熱期間）であり、空間速度は、２０m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時であった。その後、前駆体を、トルベド反応器内で、温度を０．８℃／分（すなわち低速加熱期間）の加熱速度で１４１℃から１５０℃へと上昇させつつ、及び２０m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時の空間速度で、約１１分間処理した。
【０１１６】
得られた部分的に焼成した硝酸コバルト含有前駆体を、反応器ホッパー、及びサイクロンホッパーから取り出し、トルベド反応器のフィーダーホッパーの中に入れた。トルベド反応器の温度を２５０℃に設定し、空気流を７５m^3・h^{-1}に設定し、振動フィーダーの速度を１０ｋｇ・h^{-1}に設定した。温度が安定した後、振動フィーダーへの弁を開き、硝酸コバルト前駆体（室温）を、振動によって、トルベド反応器の中に供給した。前駆体の加熱速度は、２４０℃まで７０℃／分であり（すなわち高速加熱期間）、空間速度は２０m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時であった。その後、前駆体を、トルベド反応器内で、温度を１℃／分の加熱速度で２４０℃から２５０℃へと上昇させつつ、及び２０m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時の空間速度で、約１０分間処理した。得られた粒子に担持されたコバルトに基づくフィッシャー－トロプシュ合成触媒前駆体を、反応器ホッパー、及びサイクロンホッパーから取り出した。
【０１１７】
〈例１３（本発明）（トルベド反応器焼成炉の例Ｃ１１４９／２Ｔ）〉
この例における焼成は、全て９０℃～２２０℃の範囲内の、トルベド反応器内での３つの高速加熱期間、及び２つの低速加熱期間を用いて行った。
【０１１８】
粒子に担持されたコバルトに基づくフィッシャー－トロプシュ合成触媒前駆体であって、活性化すると、３０ｇＣｏ／１００ｇAl_2O_3の、出願人の専有するスラリー相フィッシャー－トロプシュ合成触媒を製造する、触媒前駆体を調査した。
【０１１９】
（コバルトの含浸）
この例における前駆体を、例１１と同様の、第一及び第二の含浸の方法で調製して、３０ｇＣｏ／１００ｇ担体を用いた前駆体を得た。非焼成前駆体を、以下のように焼成した。
【０１２０】
（乾燥硝酸コバルト含有前駆体、又は充填触媒担体の焼成）
第一の含浸の後のトルベド反応器内での焼成は、例１と同様の方法で行った。第二の含浸の後の焼成は、以下のように行った。
【０１２１】
硝酸コバルト含有前駆体バッチをフィーダーホッパーの中に充填することによって、前駆体を、トルベド反応器内で焼成した。トルベド反応器の温度を１００℃に設定し、空気流を７５m^3・h^{-1}に設定し、振動フィーダーの速度を１０ｋｇ・h^{-1}に設定した。温度が安定した後、振動フィーダーへの弁を開き、硝酸コバルト前駆体（室温）を、振動

によって、トルベド反応器の中に供給した。前駆体の加熱速度は、９２℃まで２２℃／分（すなわち高速加熱期間）であり、空間速度は２０$m^3{}_n$／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時であった。その後、前駆体を、トルベド反応器内で、温度を１℃／分（すなわち低速加熱期間）の加熱速度で９２℃から１００℃へと上昇させつつ、及び２０$m^3{}_n$／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時の空間速度で、約８分間処理した。

【０１２２】

得られた部分的に焼成した硝酸コバルト含有前駆体を、反応器ホッパー、及びサイクロンホッパーから取り出し、フィーダーホッパーの中に入れた。トルベド反応器の温度を１３０℃に設定し、空気流を７５$m^3 \cdot h^{-1}$に設定し、振動フィーダーの速度を１０ｋｇ・h^{-1}に設定した。温度が安定した後、振動フィーダーへの弁を開き、部分的に焼成した硝酸コバルト前駆体（室温）を、振動によって、トルベド反応器の中に供給した。前駆体の加熱速度は、１０１℃まで１３℃／分（すなわち高速加熱期間）であり、空間速度は、２０$m^3{}_n$／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時であった。その後、前駆体を、トルベド反応器内で、温度を５℃／分（すなわち低速加熱期間）の加熱速度で１０１℃から１３０℃へと上昇させつつ、及び２０$m^3{}_n$／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時の空間速度で、約６分間処理した。

【０１２３】

得られたコバルト酸化物前駆体を、反応器ホッパー、及びサイクロンホッパーから取り出し、フィーダーホッパーの中に入れた。トルベド反応器の温度を２７０℃に設定し、空気流を７５$m^3 \cdot h^{-1}$に設定し、振動フィーダーの速度を１０ｋｇ・h^{-1}に設定した。温度が安定した後、振動フィーダーへの弁を開き、硝酸コバルト前駆体（室温）を、振動によって、トルベド反応器の中に供給した。前駆体の加熱速度は２５５℃まで７７℃／分（すなわち高速加熱期間）であり、空間速度は２０$m^3{}_n$／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時であった。その後、前駆体を、トルベド反応器内で、温度を１．１℃／分の加熱速度で２５５℃から２７０℃へと上昇させつつ、及び２０$m^3{}_n$／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時の空間速度で、約１４分間処理した。得られた粒子に担持されたコバルトに基づくフィッシャー－トロプシュ合成触媒前駆体を、反応器ホッパー、及びサイクロンホッパーから取り出した。

【０１２４】

〈例１４（本発明）（トルベドの例Ｃ１２１２／２Ｔ）〉

この例における焼成は、全て９０～２２０℃の範囲内の、トルベド反応器内での３つの高速加熱期間、及び２つの低速加熱期間を用いて行った。

【０１２５】

粒子に担持されたコバルトに基づくフィッシャー－トロプシュ合成触媒前駆体であって、活性化すると、３０ｇＣｏ／１００ｇAl_2O_3の、出願人の専有するスラリー相フィッシャー－トロプシュ合成触媒を製造する、触媒前駆体を調査した。

【０１２６】

前駆体を、例１と同様の方法で調製及び焼成して、第一の含浸をして焼成したコバルト酸化物含有前駆体を得た。

【０１２７】

１０ｋｇの焼成したコバルト酸化物含有前駆体を用いて、初期湿式含浸によって調製した３０ｇＣｏ／１００ｇ担体を用いた前駆体を得た。６．０ｋｇのＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2Oと、７．６ｇのＰｔ（NH_3）$_4$（NO_3）$_2$を使用して、焼成したコバルト酸化物含有前駆体を含浸し、６９℃で２時間撹拌した。

【０１２８】

第二の含浸の後の、硝酸コバルト、及びコバルト酸化物含有前駆体の焼成は、例１３の第二の含浸の後の焼成と同様にして行った。

【０１２９】

〈例１５（比較）（流動床の焼成の例Ｃ１４４１／１Ｓ）〉

この例における焼成は、９０～２２０℃の範囲の、流動床焼成炉内での１つの低速加熱

期間を用いて行った。

【０１３０】

粒子に担持されたコバルトに基づくフィッシャー－トロプシュ合成触媒前駆体であって、活性化すると、１６ｇＣｏ／１００ｇAl_2O_3の、出願人の専有するスラリー相フィッシャー－トロプシュ合成触媒を製造する、触媒前駆体を調査した。

【０１３１】

（コバルトの含浸）

硝酸コバルト含有前駆体を、例１０Ａと同様の方法で調製した。前駆体は、例６の調製に使用したものと同じＰｕｒａｌｏｘ変性担体を使用して調製した。

【０１３２】

（乾燥硝酸コバルト含有前駆体の焼成）

乾燥前駆体を、流動床焼成装置の中に充填した。焼成は、大気圧で行った。空気流は、$2m^3{}_n$／ｋｇ$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$／時に設定した。温度を１℃／分で室温から２５０℃へと上昇させ、及び２５０℃で６時間維持した。焼成した前駆体を、室温へと放冷して、取り出した。

【０１３３】

〈例１６（比較）（トルベド反応器焼成炉の例Ｃ１８７１／１Ｓ）〉

この例における焼成は、全て９０～２２０℃の範囲内の、トルベド反応器内での３つの高速加熱期間、及び２つの低速加熱期間を用いて行った。

【０１３４】

この例は、全ての加熱速度期間の間、空間速度を４．０$m^3{}_n$／ｋｇ$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$／時としたことを除いて、例１３と同様に調製及び焼成した。

【０１３５】

〈例１７（本発明）（トルベド反応器焼成炉の例Ｃ１２０９／１Ｔ（６））〉

この例における焼成は、全て９０～２２０℃の範囲内の、トルベド反応器内での３つの高速加熱期間、及び２つの低速加熱期間を用いて行った。

【０１３６】

この例は、全ての加熱速度期間の間、空間速度を７．４$m^3{}_n$／ｋｇ$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$／時としたことを除いて、例１３と同様に調製及び焼成した。

【０１３７】

〈例１８（本発明）（トルベド反応器焼成炉の例Ｃ１２０９／１Ｔ（１１））〉

この例における焼成は、全て９０～２２０℃の範囲内の、トルベド反応器内での３つの高速加熱期間、及び２つの低速加熱期間を用いて行った。

【０１３８】

この例は、全ての加熱速度期間の間、空間速度を１３．８$m^3{}_n$／ｋｇ$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$／時としたことを除いて、例１３と同様に調製及び焼成した。

【０１３９】

〈例１９（本発明）（トルベド反応器焼成炉の例Ｃ１２０９／１Ｔ（１６））〉

この例における焼成は、全て９０～２２０℃の範囲内の、トルベド反応器内での３つの高速加熱期間、及び２つの低速加熱期間を用いて行った。

【０１４０】

この例は、全ての加熱期間の間、２０$m^3{}_n$／ｋｇ$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$／時の空間速度を使用することを含み、例１３と同様に調製及び焼成した。

【０１４１】

〈例２０（本発明）（トルベド／流動床焼成炉の例Ｃ１８６９／１Ｓ）〉

この例における焼成は、全て９０℃～２２０℃の範囲内の、トルベド反応器内での１つの高速加熱期間及び１つの低速加熱期間と、それに続く流動床焼成炉内での１つの低速加熱期間を用いて行った。

【０１４２】

この例における硝酸コバルト含有前駆体（又は充填済触媒担体）は、例１と同様の方法

で調製した。Ｐｕｒａｌｏｘ担体を水性のケイ酸で変性し、及び例１（１．３％）と比較して、より高いＳｉ充填量（１．９％Ｓｉ）を含ませた。

【０１４３】

硝酸コバルト含有前駆体の焼成は、以下の通りに行った。

【０１４４】

（硝酸コバルト含有前駆体の焼成）

硝酸コバルト含有前駆体バッチをフィーダーホッパーの中に充填することによって、前駆体を、トルベド反応器内で焼成した。トルベド反応器の温度を１５０℃に設定し、空気流を７５m^3・h^{-1}に設定し、振動フィーダーの速度を１０ｋｇ・h^{-1}に設定した。温度が安定したあと、振動フィーダーへの弁を開き、硝酸コバルト前駆体（室温）を、振動によって、トルベド反応器の中に供給した。前駆体の加熱速度は、１４１℃まで３９℃／分（すなわち高速加熱期間）であり、空間速度は、２０m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時であった。その後、前駆体を、トルベド反応器内で、温度を０．８℃／分（すなわち低速加熱期間）の加熱速度で１４１℃から１５０℃へと上昇させつつ、及び２０m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時の空間速度で、約１１分間処理した。得られた部分的に焼成した硝酸コバルト含有前駆体を、反応器ホッパー、及びサイクロンホッパーから取り出し、流動床焼成炉の中に入れた。

【０１４５】

硝酸コバルト含有前駆体バッチを、流動床焼成装置の中に充填することによって、部分的に焼成した硝酸コバルト含有前駆体を、流動床焼成炉内で焼成した。流動床焼成炉の温度を４℃／分で室温から２５０℃まで昇温させ（すなわち低速加熱期間）、空気流は２m^3_n／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時であった。得られた焼成コバルト酸化物含有前駆体（すなわち粒子の担持されたコバルト含有フィッシャー―トロプシュ合成触媒前駆体）を室温へと放冷し、その後材料を取り出した。

【０１４６】

〈例２１（トルベド／流動床焼成炉の例Ｃ１７５２／１Ｓ）〉

この例における焼成は、全て９０℃～２２０℃の範囲内の、トルベド反応器内での１つの高速加熱期間及び１つの低速加熱期間と、それに続く流動床焼成炉内での１つの高速加熱期間（しかし、低速加熱期間に必要とされる加熱速度をわずかに超えるのみ）とを用いて行った。

【０１４７】

この例における硝酸コバルト含有前駆体（又は充填済触媒担体）は、例１と同様の方法で調製した。Ｐｕｒａｌｏｘ担体を水性のケイ酸で変性させ、例１（１．３％）と比較して、より高いＳｉ充填量（１．９％Ｓｉ）を含ませた。

【０１４８】

硝酸コバルト含有前駆体の焼成は、低速加熱期間における流動床の加熱速度を、４℃／分の代わりに７℃／分としたことを除いて、例２０と同様に行った。

【０１４９】

〈例２２（ＸＲＤ分析）〉

例１～２１の焼成サンプルについて、以下のように粉末Ｘ線回折分析を行った。

【０１５０】

サンプルをステンレススチールのホルダに包んだ。フィリップスＸ’パートプロ（Philips X'Pert Pro）多目的回折装置（ＸＲＤ－２システム）を用いて分析した。機器設定は、以下の通りであった。

【０１５１】

管電圧：４０ｋＶ
管電流：４０ｍＡ
ソース：コバルト（波長１．７８８９７Å）
ソーラースリット：０．０４ラジアン
光線マスク：１０ｍｍ

自動発散スリット照射長：１０ｍｍ
散乱防止スリット：２°
フィルタ：鉄
検出器：Ｘ’Ｃｅｌｅｒａｔｏｒ
走査始点：５°２θ
走査終点：１０５°２θ
ステップサイズ：０．０１６７°２θ
ステップ当たりの時間：１５０秒
走査継続時間：２時間

【０１５２】

Ｘ’パートハイスコアプラス（X'Pert HighScore Plus）ソフトウェアを用いて、サンプル中に存在する結晶相を識別した。基本的なパラメータ法を用いた、定量的な相分析のために、トパス（Topas）を使用した。完全なパターン精製技術を使用して、平均微結晶サイズを決定した。サンプル吸着は、$10cm^{-1}$に固定した。

【０１５３】

平均微結晶サイズを、表１、２、３、４、及び５に掲げる。

【０１５４】

〈例２３（フィッシャー―トロプシュ試験）〉

焼成した触媒前駆体サンプルのいくつかは、以下のような還元又は活性化手順を行った。すなわち、流動床（内径２０ｍｍ）還元装置内で、以下の温度プログラム、すなわち１℃／分での２５℃から４２５℃までの加熱、及び４２５℃の等温での１０時間の維持の、温度プログラムを適用して、単位時間当たりに還元可能なコバルトの単位キログラム当たりに、１３．７m^3_nの空間速度で、全供給気体として希釈していないH_2還元気体を利用して、大気圧で、焼成コバルト酸化物含有前駆体を還元した。還元した触媒を、冷却した後、不活性雰囲気下の融解したワックスの中に充填して、サンプルを酸化から保護した。したがって、これによって、前駆体を対応する触媒へと変換した。

【０１５５】

還元し、ワックスで被覆した触媒サンプルを、マイクロスラリー反応器の中に充填し、以下の手順を使用して、フィッシャー―トロプシュ合成性能について試験した。すなわち、触媒を、研究室スケールの反応器内で、ＦＴＳ条件下（２３０℃、圧力１７．５bar_g、触媒に対するH_2：ＣＯの入口比１．６：１、及び合成気体の転化率６０±５％）で評価した。

【０１５６】

結果を表１に報告する。

【０１５７】

〈例２４（ＰＳＤ分析）〉

最後の焼成工程の後の触媒前駆体サンプルの粒度分布を、商業的に入手可能なサターンデジサイザー（Saturn DigiSizer）^{TM}５２００によって分析した。これは、例１０Ａ、１０Ｂ、１１Ａ、１１Ｂ、１２、１３、１４、２０、及び２１について行った。触媒前駆体中の、４５マイクロメートルより小さな微細な材料のパーセンテージを、表１、及び表５に示す。

【０１５８】

【表１】

組成３０ｇＣｏ／０．０７５ｇＰｔ／１．３ｇＳｉ／１００ｇＡｌ$_2$Ｏ$_3$（１０Ｂ、１１Ｂ、１３、１４）、及び１６ｇＣｏ／０．０７５ｇＰｔ／１．３ｇＳｉ／１００ｇＡｌ$_2$Ｏ$_3$（１０Ａ、１１Ａ、１２）のサンプルについての、触媒前駆体中の微粒子のパーセンテージ、Ｃｏ$_3$Ｏ$_4$微結晶サイズ、及び相対的なＦＴ活性

例番号	サンプル名	45μｍ未満の微粒子（%）	Ｃｏ$_3$Ｏ$_4$（Å）	相対的ＦＴ活性	ＦＴ回転数
10A（比較）	C1107/1 T	1.1	128	100	BJ049
11A（比較）	C742/1 T	12.4	88	—	—
12（本発明）	C1118/1 T	4.3	60	114	BJ048
10B（比較）	C1107/2 T	2.0	170	100	BJ052
11B（比較）	C742/2 T	9.1	118	124	705F
13（本発明）	C1149.2 T	2.5	100	131	BK057
14（本発明）	C1212/2 T	1.1	120	143	CE044

（注：例１０Ａ、及び１２についての相対的なＦＴ活性は、例１０Ａに対するものであり、例１０Ｂ、１１Ｂ、１３、及び１４についての相対的なＦＴ活性は、例１０Ｂに対するものである）

【０１５９】
表１は、触媒を調製する本発明の方法を用いて、増大したＦＴ活性と、焼成工程において触媒前駆体をほとんど分解せずにより小さなＣｏ$_3$Ｏ$_4$微結晶（すなわち触媒前駆体中の微結晶）とを有する、コバルトＦＴ触媒が製造されたことを示す。表１は、一般に、増大したＦＴ活性は、Ｃｏ$_3$Ｏ$_4$微結晶サイズの減少に伴うこともまた示す。
【０１６０】
更に詳細には、低速加熱、及び遅い気体空間速度を用いて一段階の方法で製造した、比較の触媒の例１０Ａ、及び１０Ｂは、わずかに触媒微粒子が生じたが、しかしながら、両方の例について１００とした触媒活性は、比較的低いことを示した。例えば、１２８Åという１０ＡのＣｏ$_3$Ｏ$_4$サイズは大きく（すなわち１６ｇＣｏ／１００ｇＡｌ$_2$Ｏ$_3$の触媒にとって大きく）、また、比較的低い活性によく匹敵した。
【０１６１】
高速加熱、及び速い気体空間速度を用いて一段階の方法によって製造した、比較の触媒の例１１Ｂは、１２４という大幅に改善した触媒活性を示し、また、多くの触媒微粒子が生じた。８８Å、及び１１８Åという、例１１Ａ、及び１１ＢのＣｏ$_3$Ｏ$_4$サイズは、それぞれ小さく（すなわちそれぞれ１６ｇＣｏ／１００ｇＡｌ$_2$Ｏ$_3$、及び３０ｇＣｏ／１００ｇＡｌ$_2$Ｏ$_3$の触媒にとって小さく）、また、比較的高い活性によく匹敵した。
【０１６２】
２つの高速加熱期間、及び１つの低速加熱期間を用いた方法によって製造した、本発明の触媒の例１２、及び１４は、それぞれ１１４、及び１４３という大幅に改善した触媒活性を示し、また、ほんの少量の触媒微粒子が生じた。６０Å、及び１２０Åという、例１２、及び１４のＣｏ$_3$Ｏ$_4$サイズは、それぞれ小さく（すなわちそれぞれ１６ｇＣｏ／１００ｇＡｌ$_2$Ｏ$_3$、及び３０ｇＣｏ／１００ｇＡｌ$_2$Ｏ$_3$の触媒にとって小さく）、また、比較的高い活性によく匹敵した。
【０１６３】
３つの高速加熱期間、及び２つの低速加熱期間を用いた方法によって製造した、本発明の触媒の例１３は、１３１という大幅に改善した触媒活性を示し、また、ほんの少量の触媒微粒子が生じた。１００Åという例１３のＣｏ$_3$Ｏ$_4$サイズは小さく（すなわちそれぞ

れ３０ｇＣｏ／１００ｇＡｌ$_2$Ｏ$_3$の触媒にとって小さく）、また、比較的高い活性によく匹敵した。

【０１６４】

【表２】

組成１６ｇＣｏ／０．０４ｇＰｔ／１．３ｇＳｉ／１００ｇＡｌ$_2$Ｏ$_3$のサンプルについてのＣｏ$_3$Ｏ$_4$微結晶サイズ

例番号	サンプル名	Ｃｏ$_3$Ｏ$_4$（Å）
1	C1313/1 T	80
2	C1316/1 T	80
3	C1320/1 T	110
4	C1317/1 T	110
5（比較）	C1212/1 T	130
10A（比較）	C1107/1 T	128

【０１６５】

表２は、触媒を調製する本発明の方法を用いて、より小さなＣｏ$_3$Ｏ$_4$微結晶を含む（すなわち触媒前駆体中に含む）コバルトＦＴ触媒（すなわち例１～４）が製造されたことを示す。これらの例は全て、少なくとも１つの高速加熱期間と、少なくとも１つの低速加熱期間との組合せを用いた方法によって調製した。表１におけるＣｏ$_3$Ｏ$_4$微結晶サイズとＦＴ活性との間に観察される関係に照らせば、より小さな微結晶を有する表２の例は、増大したＦＴ活性もまた有する。

【０１６６】

【表３】

組成１６ｇＣｏ／０．０４ｇＰｔ／１．９ｇＳｉ／１００ｇＡｌ$_2$Ｏ$_3$のサンプルについてのＣｏ$_3$Ｏ$_4$微結晶サイズ

例番号	サンプル名	Ｃｏ$_3$Ｏ$_4$（Å）
6	C1338/1 S	140
7	C1339/1 S	110
8	C1342/1 S	140
9	C1343/1 S	120
15（比較）	C1441/1 S	150

【０１６７】

例６～９は全て、少なくとも１つの高速加熱期間と、少なくとも１つの低速加熱期間との組合せを用いた方法によって調製した。これらの例は、結果として、一段階の方法によって調製した比較の例１５より小さい、１１０Å～１４０ÅのＣｏ$_3$Ｏ$_4$微結晶サイズを有する触媒となった。より小さなＣｏ$_3$Ｏ$_4$サイズは、結果として改善されたＦＴ活性を有する触媒となり、また、高速加熱期間と低速加熱期間との組合せは、確実にほんのわずかな量の触媒微粒子しか生じない。

【０１６８】

【表４】

組成１６ｇＣｏ／０．０４ｇＰｔ／１．９ｇＳｉ／１００ｇAl_2O_3のサンプルについてのCo_3O_4微結晶サイズ

例番号	サンプル名	空間速度*	Co_3O_4（Å）
16（比較）	C1871/1 S	4.0	120
17	C1209/1 T(6)	7.4	97
18	C1209/1 T(11)	13.8	99
19	C1209/1 T(16)	20	98

*空間速度とは、$m^3{}_n$／ｋｇ Ｃｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時である。

【０１６９】

表４は、５$m^3{}_n$／ｋｇＣｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時未満の空間速度を用いた場合、望ましくない大きなコバルト微結晶サイズが得られることを示す。

【０１７０】

【表５】

組成１６ｇＣｏ／０．０４ｇＰｔ／１．９ｇＳｉ／１００ｇAl_2O_3のサンプルについてのCo_3O_4微結晶サイズ

例番号	サンプル名	空間速度*	加熱速度（℃/分）	Co_3O_4（Å）	45μm未満の微粒子（%）
20	C1869/1 S	2	4	140	1.5
21	C1752/1S	2	7	140	2.6

*空間速度とは、$m^3{}_n$／ｋｇ Ｃｏ（NO_3）$_2$・６H_2O／時である。

【０１７１】

表５は、加熱速度が、低速加熱についての６℃／分より速い場合、触媒粒子が崩壊し始めることを示しており、すなわち、４℃／分の加熱速度を用いたサンプルについての１．５％の微粒子と比較して、２．６％の微粒子であったことを示す。以下、本発明の例示的な態様を列記する。

〈１〉

コバルト含有炭化水素合成触媒前駆体を調製する方法であって、前記方法は、コバルト化合物を担持している触媒担体を含む充填済触媒担体を焼成すること含んでおり、前記焼成は、９０℃～２２０℃の加熱温度範囲にわたって、

前記加熱温度範囲にわたる加熱の間の１つ以上の高速加熱期間であって、少なくとも１０℃／分の加熱速度で前記充填済触媒担体の加熱を行い、少なくとも５$m^3{}_n$／ｋｇコバルト化合物／時の気体速度を前記充填済触媒担体上に生じさせる、高速加熱期間と；

前記加熱温度範囲にわたる加熱の間の１つ以上の低速加熱期間であって、６℃／分未満の加熱速度で前記充填済触媒担体の加熱を行う、低速加熱期間と

を使用して、前記充填済触媒担体を加熱することを含んでおり、これによって前記コバルト化合物を焼成し、コバルト含有炭化水素合成触媒前駆体を製造する、方法。

〈２〉

前記１つ以上の高速加熱期間にわたる加熱が、前記充填済触媒担体の温度を少なくとも１０℃上昇させる、〈１〉に記載の方法。

〈３〉

前記１つ以上の高速加熱期間を、前記９０℃～２２０℃の加熱温度範囲の一部のみに適

用する、〈１〉又は〈２〉のいずれかに記載の方法。
〈４〉
前記１つ以上の高速加熱期間を、前記９０℃～２２０℃の加熱温度範囲の少なくとも５０％以上で行う、〈３〉に記載の方法。
〈５〉
２つ以上の高速加熱期間を使用し、前記高速加熱期間の少なくとも１つの後に低速加熱期間が直接続く、〈１〉～〈４〉のいずれか一項に記載の方法。
〈６〉
前記１つ以上の高速加熱期間を適用しない前記加熱温度範囲に、前記１つ以上の低速加熱期間を適用する、〈１〉～〈５〉のいずれか一項に記載の方法。
〈７〉
前記１つ以上の高速加熱期間の間の焼成を、トルベド（登録商標）反応器内で行う、〈１〉～〈６〉のいずれか一項に記載の方法。
〈８〉
焼成を２２０℃超でも行い、前記１つ以上の高速加熱期間を９０℃より高い加熱温度範囲の全体の少なくとも５０％以上で行う、〈１〉～〈７〉のいずれか一項に記載の方法。
〈９〉
前記１つ以上の高速加熱期間の間の加熱速度が、少なくとも１５℃／分である、〈１〉～〈８〉のいずれか一項に記載の方法。
〈１０〉
前記１つ以上の高速加熱期間の間の気体流の空間速度が、少なくとも１０$m^3{}_n$／ｋｇコバルト化合物／時である、〈１〉～〈９〉のいずれか一項に記載の方法。
〈１１〉
前記充填済触媒担体にわたる気体流を、前記１つ以上の低速加熱期間の間にも生じさせる、〈１〉～〈１０〉のいずれか一項に記載の方法。
〈１２〉
前記１つ以上の低速加熱期間の間の気体流の空間速度が、少なくとも５$m^3{}_n$／ｋｇコバルト化合物／時である、〈１１〉に記載の方法。
〈１３〉
前記１つ以上の低速加熱期間の間の気体流の空間速度が、前記１つ以上の高速加熱期間の間の気体流の空間速度と同じである、〈１２〉に記載の方法。
〈１４〉
前記１つ以上の低速加熱期間の間の加熱速度が、５℃／分未満である、〈１〉～〈１３〉のいずれか一項に記載の方法。
〈１５〉
少なくとも１つの低速加熱期間を、１２０℃超～１９０℃未満の加熱温度範囲において提供する、〈１〉～〈１４〉のいずれか一項に記載の方法。
〈１６〉
第一の加熱温度範囲の少なくとも一部にわたって続く、少なくとも１つの高速加熱期間；
前記第一の加熱温度範囲の温度範囲より高い第二の加熱温度範囲の少なくとも一部にわたって続く、少なくとも１つの高速加熱期間；及び
前記第一の温度範囲の高速加熱期間と、前記第二の温度範囲の高速加熱期間との間にある、少なくとも１つの低速加熱期間
を使用する、〈１〉～〈１５〉のいずれか一項に記載の方法。
〈１７〉
第一の加熱温度範囲の少なくとも一部にわたって続く少なくとも１つの高速加熱期間；
前記第一の温度範囲の温度範囲より高い第二の加熱温度範囲の少なくとも一部にわたって続く、少なくとも１つの高速加熱期間；
前記第二の温度範囲の温度範囲より高い第三の加熱温度範囲の少なくとも一部にわたっ

て続く、少なくとも１つの高速加熱期間；
前記第一の温度範囲の高速加熱期間と、前記第二の温度範囲の高速加熱期間との間にある、少なくとも１つの低速加熱期間；及び
前記第二の温度範囲の高速加熱期間と、前記第三の温度範囲の高速加熱期間との間にある、少なくとも１つの低速加熱期間
を使用する、〈１〉～〈１５〉のいずれか一項に記載の方法。
〈１８〉
〈１〉～〈１７〉のいずれか一項に記載の方法に従って触媒前駆体を調製することと、前記触媒前駆体を還元して、触媒を得ることとを含む、炭化水素合成触媒を調製する方法。
〈１９〉
前記炭化水素合成触媒がフィッシャー－トロプシュ合成触媒である、〈１８〉に記載の方法。
〈２０〉
〈１８〉又は〈１９〉のいずれかに記載の方法に従って炭化水素合成触媒を調製することと、炭化水素、及び任意に炭化水素の酸素化物を製造するために、１００℃超の温度、及び少なくとも１０ｂａｒの圧力で、水素と一酸化炭素とを、前記触媒と接触させることとを含む、炭化水素を合成する方法。
〈２１〉
前記炭化水素、及び任意に前記炭化水素の酸素化体を、液体燃料、及び／又は化学品へと変換するための、水素化処理工程を含む、〈２０〉に記載の方法。
〈２２〉
炭化水素を合成する〈２０〉又は〈２１〉に記載の方法によって製造された、製品。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
C07C	*9/00*	*(2006.01)*	C07C	9/00	
C07C	*11/00*	*(2006.01)*	C07C	11/00	
C07B	*61/00*	*(2006.01)*	C07B	61/00	300

(74)代理人 100128495
弁理士 出野 知
(74)代理人 100173107
弁理士 胡田 尚則
(74)代理人 100191444
弁理士 明石 尚久
(72)発明者 ショーン バラダス
南アフリカ共和国, ９５８５ パリス, コピースクラール, ジョンマー セモ エステート
(72)発明者 コルネリア カロライナ エロフ
南アフリカ共和国, １９４７ サソルバーグ, バールパーク, マトロースバーグ ストリート, カイエリ ビラ ナンバー９
(72)発明者 ジェイコブス ルーカス ビサジー
南アフリカ共和国, １９４７ サソルバーグ, ドンキン ストリート ２３

審査官 延平 修一

(56)参考文献 特表２０１０－５２００４３（ＪＰ, Ａ）
特表２００８－５４０１１４（ＪＰ, Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
Ｂ０１Ｊ ２１／００ － ３８／７４
Ｃ０７Ｃ １／０４
Ｃ０７Ｃ ９／００
Ｃ０７Ｃ １１／００
Ｃ０７Ｂ ６１／００