

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7008695号  
(P7008695)

(45)発行日 令和4年2月10日(2022.2.10)

(24)登録日 令和4年1月13日(2022.1.13)

(51)国際特許分類

F I

B 0 1 J 23/75 (2006.01)

B 0 1 J 23/75 Z

B 0 1 J 37/02 (2006.01)

B 0 1 J 37/02 1 0 1 D

B 0 1 J 37/08 (2006.01)

B 0 1 J 37/08

B 0 1 J 37/18 (2006.01)

B 0 1 J 37/18

C 0 7 C 1/04 (2006.01)

C 0 7 C 1/04

請求項の数 14 (全21頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-519986(P2019-519986)

(86)(22)出願日 平成29年9月6日(2017.9.6)

(65)公表番号 特表2019-536614(P2019-536614  
A)

(43)公表日 令和1年12月19日(2019.12.19)

(86)国際出願番号 PCT/EP2017/072289

(87)国際公開番号 WO2018/072921

(87)国際公開日 平成30年4月26日(2018.4.26)

審査請求日 令和2年9月1日(2020.9.1)

(31)優先権主張番号 1660044

(32)優先日 平成28年10月17日(2016.10.17)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
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  
- プレオ 1 エ 4

(74)代理人 100106091

弁理士 松村 直都

(74)代理人 100079038

弁理士 渡邊 彰

(74)代理人 100060874

岸本 瑛之助

(72)発明者 デコティニー ドミニク

フランス国 サン - ジュニ - ラヴァル ル  
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭化水素化合物を用いて生じさせられたコバルトおよび/またはニッケルを含む混合型酸化物相を含有する担体を含むコバルト触媒

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

活性コバルト相を含有し、該活性コバルト相は、アルミナ、シリカまたはシリカ - アルミナを含む担体上に沈着させられている、フィッシャー・トロプシュ合成のための触媒の製造方法であって、前記担体は、コバルトおよび/またはニッケルを含有する混合型酸化物相をさらに含有し、前記触媒は、少なくとも：

a) アルミナ、シリカまたはシリカ - アルミナを含む担体を、コバルトおよび/またはニッケルの少なくとも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、次いで、乾燥させかつ700～1200の温度で焼成して、コバルトおよび/またはニッケルを担体中に含有する混合型酸化物相を得る工程と、次に行う、

b) 前記混合型酸化物相を含有する前記担体を、コバルトの少なくとも1種の前駆体を含有する少なくとも1種の溶液と接触させる工程と、

c) 前記混合型酸化物相を含有する前記担体を、少なくとも1種の式  $C_xH_y$  の炭化水素有機化合物を含有する溶液と接触させる工程であって、前記炭化水素有機化合物は、液体の形態にあることおよび溶液が溶媒を含む場合に、前記炭化水素有機化合物は、該溶媒に可溶であることが理解される、工程と、その次に行う、

d) 200より低い温度で乾燥させる工程と

を含み、工程 b) および c) は、別々に、あらゆる順序で、あるいは同時に、行い得、工程 b) において導入されたコバルト元素に対する工程 c) の間に導入された式  $C_xH_y$  の炭化水素有機化合物のモル比は、0.01～5.0モル/モルである、方法。

## 【請求項 2】

担体中の混合型酸化物相の含有率は、担体の重量に対して 0.1 ~ 50 重量%である、請求項 1 に記載の触媒の製造方法。

## 【請求項 3】

混合型酸化物相は、アルミナまたはシリカ - アルミナをベースとする担体の場合に式  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  または  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  のアルミン酸塩を含む、請求項 1 または 2 に記載の触媒の製造方法。

## 【請求項 4】

混合型酸化物相は、シリカまたはシリカ - アルミナをベースとする担体の場合に式  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  または  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  のケイ酸塩を含む、請求項 1 または 2 に記載の触媒の製造方法。

10

## 【請求項 5】

前記担体のシリカの含有率は、担体がシリカ - アルミナである時に混合型酸化物相の形成の前の担体の重量に対して 0.5 重量% ~ 30 重量%である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の触媒の製造方法。

## 【請求項 6】

工程 c) の間に導入された式  $\text{C}_x\text{H}_y$  の炭化水素有機化合物は、非環式または環式の、飽和型または不飽和型の  $x \leq 5$  かつ  $y \leq 6$  の炭化水素化合物から選択される、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の触媒の製造方法。

## 【請求項 7】

式  $\text{C}_x\text{H}_y$  の炭化水素有機化合物は、n - ヘプタン、n - オクタン、n - ノナン、n - デカン、i - ヘプタン、i - オクタン、i - ノナン、i - デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、シクロペンタジエン、シクロヘキセン、トルエン、クメン、スチレン、キシレンおよびエチルベンゼンから選択される、請求項 6 に記載の触媒の製造方法。

20

## 【請求項 8】

工程 b) の間に活性相として導入されたコバルト元素の含有率は、乾燥済み触媒の全重量に対するコバルト金属元素として表されて 1 ~ 40 重量%である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の触媒の製造方法。

## 【請求項 9】

触媒は、第 V I I I B 族、第 I A 族、第 I B 族、第 I I A 族、第 I I B 族、第 I I I A 族、第 I I I B 族および第 V A 族から選択される元素をさらに含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の触媒の製造方法。

30

## 【請求項 10】

触媒は、式  $\text{C}_x\text{H}_y$  の炭化水素有機化合物以外の有機化合物さらに含有し、前記有機化合物は、酸素および/または窒素を含有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の触媒の製造方法。

## 【請求項 11】

有機化合物は、カルボン酸、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、アミン、ニトリル、イミド、オキシム、ウレアおよびアミドの官能基から選択される 1 種または複数種の化学官能基を含む化合物から選択される、請求項 10 に記載の触媒の製造方法。

40

## 【請求項 12】

乾燥工程 d) の後に、不活性雰囲気中または酸素含有雰囲気中 200 ~ 550 の温度で焼成工程 e) を行う、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 つに記載の触媒の製造方法。

## 【請求項 13】

乾燥工程 d) において得られた触媒または 200 ~ 500 の温度での焼成工程 e) において得られた触媒を還元する、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 つに記載の触媒の製造方法。

## 【請求項 14】

炭化水素を合成するためのフィッシャー・トロプシュ方法であって、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 つに記載の方法によって製造された触媒を、合成ガスを含む供給原料と、0.1

50

～ 15 MPa の全圧下、150 ～ 350 の温度下に接触させ、その際の毎時空間速度は、時間当たりかつ触媒の体積当たり合成ガス100 ～ 2000体積であり、合成ガスの  $H_2 / CO$  モル比は0.5 ～ 4である、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性コバルト相を含有し、この活性コバルト相は、アルミナ、シリカまたはシリカ - アルミナを含む担体上に沈着させられている、触媒であって、前記担体は、コバルトおよび/またはニッケルを含有する混合型酸化物相も含有し、前記触媒は、少なくとも1種の式  $C_x H_y$  の炭化水素有機化合物を導入することによって調製されたものである、触媒に関する。本発明は、同触媒を調製する方法およびフィッシャー・トロプシュ合成方法の分野におけるその使用にも関する。

10

【0002】

本発明は、一般的には合成ガスまたはシンガスと呼ばれる  $CO + H_2$  の混合物から広範な炭化水素留分を得ること可能にするフィッシャー・トロプシュ合成方法の分野に関する。

【背景技術】

【0003】

フィッシャー・トロプシュ合成の単純化された化学量論式（下記の式においてアルカンの形成に限定される）は、次のように記述される：



20

フィッシャー・トロプシュ合成において用いられる触媒は、通常、アルミナ、シリカまたはシリカ - アルミナまたはこれらの担体の組み合わせをベースとする担持型触媒であり、活性相は、主として、鉄 (Fe) またはコバルト (Co) からなり、場合によっては、貴金属、例えば Pt、Rh または Ru をドーピングされる。

【0004】

フィッシャー・トロプシュ触媒に有機化合物を添加してそれらの活性を改善することが、当業者によって推奨された。

【0005】

多くの文献に、添加物として種々の範囲の有機化合物を使用することが記載されており、例えば、窒素含有の有機化合物および/または酸素含有の有機化合物がある。

30

【0006】

特に、特許文献1および2には、それぞれ、触媒の調製の間に、一般式  $C_n H_{2n + 2} O_x$ （式中、 $n$  は、2 ～ 約6の整数であり、 $x$  は、2 ～ 11の整数である）のポリオールまたは単糖または二糖タイプの糖（スクロースが特に好ましい）を導入することが教示されている。

【0007】

特許出願（特許文献3）には、以下のタイプのキレート化合物：ニトリロトリ酢酸 (nitrilotriacetic acid: NTA)、trans-1, 2 - ジアミノシクロヘキサン - N, N, N', N' - テトラ酢酸 (CyDTA) またはエチレンジアミンテトラ酢酸 (ethylenediaminetetraacetic acid: EDTA)、あるいはグリシン、アスパラギン酸またはクエン酸を使用すれば、低減したサイズの  $Co_3 O_4$  微結晶を有する触媒が得られることが教示されている。他の文献には、フィッシャー・トロプシュ触媒の調製におけるポリエーテル（特許文献4および5）、グリオキシル酸（特許文献6）、不飽和ジカルボン酸（特許文献7）の使用あるいは式  $HOOC - (CRR^1)_n - COOH$  ( $n \geq 1$ ) の多官能基カルボン酸の使用（特許文献8）が教示されている。

40

【0008】

特許出願（特許文献9）には、ラクタムまたはラクトンタイプの環状エステルであって、環中に1個の酸素原子を含有するもの（ $\epsilon$ -プロピオラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン）または環中に複数個の酸素原子を含有するもの（炭酸プロピレン）を使用すれば、ディーゼル留分の水素化脱硫において用いられる Co Mo および Ni Mo タ

50

イブの触媒の活性が増大させられることが記載されている。

【 0 0 0 9 】

文献（特許文献 1 0 ）には、フィッシャー・トロプシュ触媒の添加物として、環状オリゴ糖、特にシクロデキストリンを使用することが記載されている。この文献には、シリカ - アルミナをベースとし、場合によっては、スピネルを含有する担体の使用も記載されている。

【 0 0 1 0 】

文献（特許文献 1 1 ）には、活性金属を充填された担体を含む触媒であって、炭化水素油と少なくとも 0 . 4 5 の双極子モーメントを有する極性添加物とを含有する溶液と接触させられるものが記載されている。

10

【 0 0 1 1 】

しかしながら、添加物に関連する文献のいずれにも、式  $C_xH_y$  の炭化水素有機化合物によって調製されたコバルトおよび / またはニッケルを含有する混合型酸化物相を含有する担体上に沈着させられたコバルトをベースとする触媒は記載されていない。

【 0 0 1 2 】

選択される化合物に拘わらず、誘導される改変によって、方法を有益なものにするのに十分なほどに触媒性能を増大させることが常に可能になるわけではない。さらに、その工業的な展開を行うことはしばしば非常に複雑である。この方法は、実施するには複雑であるからである。

【 0 0 1 3 】

20

結論として、触媒製造者にとって、改善された性能を有するフィッシャー・トロプシュ合成のための新しい触媒を見出すことは必須であるようである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 1 4 】

【文献】米国特許第 5 8 5 6 2 6 0 号明細書

米国特許第 5 8 5 6 2 6 1 号明細書

米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 0 2 6 7 7 6 号明細書

国際公開第 2 0 1 4 / 0 9 2 2 7 8 号

国際公開第 2 0 1 5 / 1 8 3 0 6 1 号

30

国際公開第 2 0 1 5 / 1 8 3 0 5 9 号

米国特許出願公開第 2 0 1 1 / 0 0 2 8 5 7 5 号明細書

国際公開第 9 8 / 4 7 6 1 8 号

米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 3 5 3 2 1 3 号明細書

国際公開第 2 0 1 2 / 0 1 3 8 6 6 号明細書

米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 2 3 6 9 8 8 号明細書

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

（概要）

40

本発明の一つの主題は、活性コバルト相を含有し、この活性コバルト相は、アルミナ、シリカまたはシリカ - アルミナを含む担体上に沈着させられている、触媒であって、前記担体は、コバルトおよび / またはニッケルを含有する混合型酸化物相をさらに含有し、前記触媒は、少なくとも：

a ) アルミナ、シリカまたはシリカ - アルミナを含む担体を、コバルトおよび / またはニッケルの少なくとも 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、次いで、乾燥させかつ 7 0 0 ~ 1 2 0 0 の温度で焼成し、担体中にコバルトおよび / またはニッケルを含有する混合型酸化物相を得る工程、

次いで行われる、

b ) 前記混合型酸化物相を含有する前記担体を、コバルトの少なくとも 1 種の前駆体を

50

含有する少なくとも 1 種の溶液と接触させる工程、

c) 前記混合型酸化物相を含有する前記担体を、式  $C_xH_y$  の少なくとも 1 種の炭化水素有機化合物を含む少なくとも 1 種の溶液と接触させる工程であって、前記炭化水素有機化合物は、液体の形態にあることおよび溶液が溶媒を含む場合に、前記炭化水素有機化合物は、溶媒中に混和することが理解される、工程、

ここで、工程 b) および c) は、別々に、あらゆる順序で、または同時に行われ得、その後の

d) 200 より低い温度で乾燥させる工程

を含む方法によって調製される、触媒である。

【0016】

本出願人は、実際に、活性コバルト相を含有し、この活性コバルト相は、アルミナ、シリカまたはシリカ - アルミナを含む担体上に沈着させられている、触媒であって、前記担体は、コバルトおよび / またはニッケルを含有する混合型酸化物相も含有する触媒を調製する間に、有機添加物として式  $C_xH_y$  の炭化水素有機化合物を使用することにより、改善された触媒性能を発揮する、フィッシャー・トロプシュ合成のための触媒を得ることが可能になることを観察した。

【0017】

実際に、本発明による触媒は、コバルトおよび / またはニッケルをそれらの担体中に含有する混合型酸化物相を含有するが、少なくとも 1 種の式  $C_xH_y$  の炭化水素有機化合物の添加なしで調製された触媒に対してまたはコバルトおよび / またはニッケルをそれらの担体中に含有する混合型酸化物相を有しない添加物含有触媒に対して増大した活性および増大した選択性を発揮する。コバルトおよび / またはニッケルを含有する混合型酸化物相を含有する担体を含有するコバルトベースの触媒を調製する間にこのような有機化合物を使用することは、フィッシャー・トロプシュ方法において活性および選択性に関して相乗効果を有するようである。

【0018】

何等の理論に結び付けられることなく、このような触媒は、このような有機化合物の非存在下に調製された触媒によって示されるものよりも十分に大きいコバルトの分散を有することが発見された。このことは、たとえこの式  $C_xH_y$  の炭化水素有機化合物が、乾燥処理および任意の焼成処理によって少なくとも部分的に後に除去されたとしても、結果として、少なくとも 1 種の式  $C_xH_y$  の炭化水素有機化合物の存在下に調製された触媒についてより大きな数の活性サイトの存在をもたらす。

【0019】

1 つの変形例によると、担体中の混合型酸化物相の含有率は、担体の重量に対して 0.1 ~ 50 重量% である。

【0020】

1 つの変形例によると、混合型酸化物相は、アルミナまたはシリカ - アルミナをベースとする担体の場合に、式  $CoAl_2O_4$  または  $NiAl_2O_4$  のアルミン酸塩を含む。

【0021】

1 つの変形例によると、混合型酸化物相は、シリカまたはシリカ - アルミナをベースとする担体の場合に、式  $Co_2SiO_4$  または  $Ni_2SiO_4$  のケイ酸塩を含む。

【0022】

1 つの変形例によると、前記担体のシリカの含有率は、担体がシリカ - アルミナである場合に混合型酸化物相の形成の前の担体の重量に対して 0.5 重量% ~ 30 重量% である。

【0023】

好ましくは、工程 c) の間に導入される式  $C_xH_y$  の炭化水素有機化合物は、非環式または環式の、飽和のまたは不飽和の  $x \leq 5$  かつ  $y \leq 6$  の炭化水素化合物から選択される。

【0024】

好ましくは、工程 b) において導入されたコバルト元素に対する工程 c) の間に導入された式  $C_xH_y$  の炭化水素有機化合物のモル比は、0.01 ~ 5.0 モル / モルである。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 5 】

1つの変形例によると、活性相として工程b)の間に導入されたコバルト元素の含有率は、触媒の全重量に対するコバルト金属元素として表されて、1～40重量%である。

## 【 0 0 2 6 】

1つの変形例によると、触媒は、第V I I I B族、第I A族、第I B族、第I I A族、第I I B族、第I I I A族、第I I I B族および第V A族から選択される元素をさらに含む。

## 【 0 0 2 7 】

1つの変形例によると、触媒は、式 $C_xH_y$ の炭化水素有機化合物以外の有機化合物をさらに含有し、前記有機化合物は、酸素および/または窒素を含有する。この変形例によると、有機化合物は、カルボン酸、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、アミン、ニトリル、イミド、オキシム、ウレアおよびアミドの官能基から選択される1個または複数個の化学官能基を含む化合物から選択される。

10

## 【 0 0 2 8 】

1つの実施形態によると、乾燥工程d)の後に、焼成工程e)が、不活性雰囲気中または酸素含有雰囲気中、200～500の温度で行われる。

## 【 0 0 2 9 】

1つの変形例によると、乾燥工程d)において得られた触媒または200～550の温度での焼成工程e)において得られた触媒は還元される。

## 【 0 0 3 0 】

本発明は、フィッシャー・トロプシュ合成方法における本発明による触媒の使用であって、本発明による触媒は、合成ガスを含む供給原料と、0.1～15MPaの全圧下、150～350の温度下に接触させられ、その際の毎時空間速度は、触媒の体積当たりかつ時間当たり合成ガス100～20000体積であり、その際の合成ガスの $H_2/CO$ モル比は、0.5～4である、使用にも関する。

20

## 【 0 0 3 1 】

以降において、化学元素の族は、C A S分類(CRC Handbook of Chemistry and Physics, published by CRC Press, Editor in Chief D.R. Lide, 81<sup>st</sup> edition, 2000-2001)に従って与えられる。例えば、C A S分類による第V I I I族は、新I U P A C分類による8、9および10列の金属に対応する。

## 【 0 0 3 2 】

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、当業者に知られている特徴化方法によって決定される。全細孔容積および細孔分配は、本発明では、F. Rouquerol、J. RouquerolおよびK. Singによって記述された書籍「Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications」(Academic Press, 1999)に記載された窒素ポロシメトリによって決定される。

30

## 【 0 0 3 3 】

比表面積は、定期刊行物「The Journal of the American Chemical Society」(1938, 60(309))に記載されたBrunauer-Emmett-Teller法から開発された規格ASTM D 3663-78による窒素吸着によって決定されるB E T比表面積( $S_{BET}$ ;  $m^2/g$ )を意味するとして理解される。

40

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 3 4 】

(発明の詳細な説明)

本発明による触媒は、活性コバルト相を含有し、この活性コバルト相は、アルミナ、シリカまたはシリカ-アルミナを含む担体上に沈着させられている、触媒であって、前記担体は、コバルトおよび/またはニッケルを含有する混合型酸化物相をさらに含有し、前記触媒は、少なくとも：

a) アルミナ、シリカまたはシリカ-アルミナを含む担体を、コバルトおよび/またはニッケルの少なくとも1種の前駆体を含む少なくとも1種の溶液と接触させ、次いで、乾燥させ、700～1200の温度で焼成して、担体中にコバルトおよび/またはニ

50

ッケルを含有する混合型酸化物相を得る工程、

- その後に行う、

b) 前記混合型酸化物相を含有する前記担体を、コバルトの少なくとも1種の前駆体を含有する少なくとも1種の溶液と接触させる工程、

c) 前記混合型酸化物相を含有する前記担体を、式  $C_xH_y$  の少なくとも1種の炭化水素有機化合物を含む溶液と接触させる工程であって、前記炭化水素有機化合物は液体の形態にあることおよび溶液が溶媒を含む場合に前記炭化水素有機化合物は、溶媒中に混和することが理解される、工程、

- 工程 b) および c) は、別々に、あらゆる順序で、または同時に行われ得、その後の

d) 200 より低い温度で乾燥させる工程

を含む

方法によって調製される。

【0035】

本発明による触媒に至る方法の種々の工程が、以降において詳細に説明されることになる。

【0036】

(工程 a) コバルトおよび/またはニッケルを含有する混合型酸化物相の形成)

工程 a) の目的は、アルミナ、シリカまたはシリカ - アルミナを含む担体中にコバルトおよび/またはニッケルを含有する混合型酸化物相を形成することにある、この形成は、それをコバルトおよび/またはニッケルの少なくとも1種の前駆体を含有する溶液と接触させ、次いで、乾燥および高温焼成を行うことにより行われる。

【0037】

アルミナ、シリカまたはシリカ - アルミナの担体中にコバルトおよび/またはニッケルを含有する混合型酸化物相が存在することにより、フィッシャー・トロプシュ方法における化学的および機械的な摩耗の現象への抵抗性が改善され、したがって、担体を安定にすることが可能になることが知られている。

【0038】

担体中の混合型酸化物相の形成は、担体安定化工程とも呼ばれることがあり、これは、当業者に知られているあらゆる方法によって行われてよい。それは、一般的に、コバルトおよび/またはニッケルを、塩前駆体、例えば、硝酸塩タイプの塩前駆体の形態で、アルミナ、シリカまたはシリカ - アルミナを含有する当初担体上に導入することによって行われる。非常に高い温度で焼成することによって、コバルトおよび/またはニッケルを含有する混合型酸化物相が形成され、担体の全体を安定にする。混合型酸化物相中に含有されるコバルトおよび/またはニッケルは、フィッシャー・トロプシュ(還元)触媒の最終の活性化の間に還元され得ない。混合型酸化物相中に含有されるコバルトおよび/またはニッケルは、したがって、触媒の活性相を構成しない。

【0039】

工程 a) によると、アルミナ、シリカまたはシリカ - アルミナを含む担体を、コバルトおよび/またはニッケルの少なくとも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、次いで、乾燥および700 ~ 1200 の温度での焼成を行う工程が行われ、担体中にコバルトおよび/またはニッケルを含有する混合型酸化物相が得られる。

【0040】

より詳細には、接触工程 a) は、予め成形されたまたは粉体の形態にあるアルミナ、シリカまたはシリカ - アルミナを含む担体に、コバルトおよび/またはニッケルの前駆体を含有する少なくとも1種の水溶液を含浸、好ましくは、乾式含浸させ、次いで、乾燥および700 ~ 1200 の温度での焼成を行うことによって行われてよい。

【0041】

コバルトは、水性相中に可溶であるあらゆるコバルト前駆体によって担体と接触させられる。好ましくは、コバルト前駆体は、水溶液中に、例えば、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩または塩化物の形態、アセチルアセトナートにより形成された錯体の形態または水溶液中に可溶である任意の他の無機誘導体の形態で導入され、これは、前記担体と接触させられる。

10

20

30

40

50

有利に用いられるコバルト前駆体は、硝酸コバルトまたは酢酸コバルトである。

【 0 0 4 2 】

ニッケルは、水性相中に可溶であるあらゆるニッケル前駆体によって担体と接触させられる。好ましくは、前記ニッケル前駆体は、水溶液中に、例えば、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、塩化物、水酸化物、ヒドロキシ炭酸塩またはシュウ酸塩の形態、アセチルアセトナートにより形成される錯体の形態または水溶液中に可溶である任意の他の無機誘導体の形態で導入され、これは、前記担体と接触させられる。有利に用いられるニッケル前駆体は、硝酸ニッケル、塩化ニッケル、酢酸ニッケルまたはヒドロキシ炭酸ニッケルである。

【 0 0 4 3 】

コバルトおよび / またはニッケルの全含有率は、最終の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。

10

【 0 0 4 4 】

乾燥処理は、有利には、60 ~ 200 の温度で、好ましくは30分から3時間への範囲にわたる期間にわたって行われる。

【 0 0 4 5 】

焼成は、700 ~ 1200、好ましくは850 ~ 1200、好ましくは850 ~ 900 の温度で、一般的には1時間 ~ 24時間、好ましくは2時間 ~ 5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下、例えば、空気中で、または、酸素欠乏空気中で行われる；それは、少なくとも部分的に窒素下に行われてもよい。それにより、コバルトおよび / またはニッケルの前駆体およびアルミナおよび / またはシリカをコバルトおよび / またはニッケルを含有する混合型酸化物相に転化させることが可能となる。

20

【 0 0 4 6 】

1つの変形例によると、焼成は、2工程で行われてもよく、前記焼成は、有利には、空気中300 ~ 600 の温度で、半時間 ~ 3時間の期間にわたって行われ、その後、700 ~ 1200、好ましくは850 ~ 1200、好ましくは850 ~ 900 の温度で、一般的には1時間 ~ 24時間、好ましくは2時間 ~ 5時間の期間にわたって行われる。

【 0 0 4 7 】

担体は、アルミナ、シリカまたはシリカ - アルミナも含む。

【 0 0 4 8 】

担体がアルミナを含む場合、それは、混合型酸化物相の形成の前の担体の重量に対して50重量%超のアルミナを含有し、好ましくは、それは、アルミナのみを含有する。アルミナは、ガンマ - 、デルタ - 、シータ - またはアルファ - アルミナタイプの結晶学的形態で存在してよく、単独または混合物として利用される。

30

【 0 0 4 9 】

別の好ましい場合において、担体は、シリカを含む。この場合、それは、混合型酸化物相の形成前の担体の重量に対して50重量%超のシリカを含有し、好ましくは、それは、シリカのみを含有する。ケイ素の供給源は、当業者に周知である。

【 0 0 5 0 】

別の好ましい場合において、担体は、シリカ - アルミナを含む。シリカ - アルミナを含む担体は、ケイ素およびアルミニウムが、それぞれシリカまたはアルミナの凝集体、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された相の形態にある担体を意味するとして理解され、担体は、メソ構造化されていないと理解される。好ましくは、アルミナおよびシリカは、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 - アルミナ担体中のシリカの含有率は、混合型酸化物相の形成前の担体の重量に対して0.5重量%から30重量%まで、好ましくは1重量%から25重量%まで、より一層好ましくは1.5 ~ 20重量%で変動する。

40

【 0 0 5 1 】

1つの好ましい変形例によると、担体は、混合型酸化物相は別として、アルミナ、シリカまたはシリカ - アルミナからなり、特に好ましくは、担体は、シリカ - アルミナからなる。

50



## 【 0 0 5 2 】

担体は、コバルトおよび／またはニッケルを含有する混合型酸化物相も含有する。コバルトおよび／またはニッケルを含有する混合型酸化物相は、コバルトおよび／またはニッケルのカチオンがアルミナおよび／またはシリカの担体の  $O^{2-}$  酸化物イオンと結合されており、それ故に、コバルトおよび／またはニッケルを含有するアルミン酸塩および／またはケイ酸塩を含有する混合型相を形成している相を意味するとして理解される。混合型酸化物相は、無定形の形態または結晶の形態であってよい。

## 【 0 0 5 3 】

担体がアルミナをベースとしている場合、混合型酸化物相は、式  $CoAl_2O_4$  または  $NiAl_2O_4$  のアルミン酸塩を、無定形または結晶の形態で、例えば、スピネルの形態で含んでよい。

10

## 【 0 0 5 4 】

担体がシリカをベースとしている場合、混合型酸化物相は、式  $Co_2SiO_4$  または  $Ni_2SiO_4$  のケイ酸塩（オルトケイ酸コバルトまたはニッケル）を、無定形または結晶の形態で含んでよい。

## 【 0 0 5 5 】

担体がシリカ - アルミナをベースとしている場合、混合型酸化物相は、式  $CoAl_2O_4$  または  $NiAl_2O_4$  のアルミン酸塩を、無定形または結晶の形態で、例えば、スピネルの形態で、および／または、式  $Co_2SiO_4$  または  $Ni_2SiO_4$  のケイ酸塩を、無定形または結晶の形態で含んでよい。

20

## 【 0 0 5 6 】

一般に、担体中の混合型酸化物相の含有率は、担体に対して 0.1 ~ 50 重量%、好ましくは 0.5 ~ 30 重量%、より好ましくは 1 ~ 20 重量%である。

## 【 0 0 5 7 】

本発明による触媒中の混合型酸化物相の存在は、昇温還元（または TPR (temperature-programmed reduction)）によって測定される。この還元は、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。この技術によると、触媒は、還元剤の流れ中、例えば、二原子水素の流れ中で加熱される。温度に応じて消費された二原子水素の測定により、存在する種の還元能に関する定量的な情報が与えられる。触媒中の混合型酸化物相の存在は、それ故に、約 800 超の温度における二原子水素の消費によって表される。

30

## 【 0 0 5 8 】

担体は、ピーズ、押出物（例えば三葉または四葉の形状の押出物）またはペレットの形態にあるモルホロジーを有してよく、これは、特に、前記触媒が固定床として操作する反応器において用いられる場合であり、または、可変の粒子サイズの粉体の形態にあるモルホロジーを有してよく、これは、特に、前記触媒がバブル塔（または「スラリーバブル塔」）反応器において用いられる場合である。触媒の粒子のサイズは、数ミクロンと数百ミクロンとの間であってよい。「スラリー」反応器の実施のために、触媒の粒子のサイズは、優先的には 10 ミクロン ~ 500 ミクロン、好ましくは 10 ミクロン ~ 300 ミクロン、大いに好ましくは 20 ~ 200 ミクロン、一層より好ましくは 30 ~ 160 ミクロンである。

40

## 【 0 0 5 9 】

混合型酸化物相を含有する担体の比表面積は、一般的には  $50\text{ m}^2/\text{g}$  ~  $500\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは  $100\text{ m}^2/\text{g}$  ~  $300\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは  $150\text{ m}^2/\text{g}$  ~  $250\text{ m}^2/\text{g}$  である。前記担体の細孔容積は、一般的には  $0.3\text{ mL}/\text{g}$  ~  $1.2\text{ mL}/\text{g}$ 、好ましくは  $0.4\text{ mL}/\text{g}$  ~  $1\text{ mL}/\text{g}$  である。

## 【 0 0 6 0 】

それ故に、前記工程 a) の終わりに、アルミナ、シリカまたはシリカ - アルミナを含む前記担体は、コバルトおよび／またはニッケルを含有する混合型酸化物相をさらに含む。

## 【 0 0 6 1 】

50

(工程 b) および c) : 活性相および式  $C_xH_y$  の炭化水素有機化合物の導入)

混合型酸化物相の形成の後に、本発明による触媒の調製において以下の工程が行われる：

b) 前記混合型酸化物相を含有する前記担体を、コバルトの少なくとも 1 種の前駆体を含有する少なくとも 1 種の溶液と接触させる工程、

c) 前記混合型酸化物相を含有する前記担体を、少なくとも 1 種の式  $C_xH_y$  の炭化水素有機化合物を含む溶液と接触させる工程であって、前記炭化水素有機化合物が液体の形態にあることおよび溶液が溶媒を含む場合に前記炭化水素有機化合物は、溶媒中に混和することが理解される、工程。

【0062】

本発明によると、工程 b) および c) は、別々に、あらゆる順序で、または、同時に行われてよい。

10

【0063】

第 1 の実施形態によると、用語 炭化水素有機化合物の「共含浸 (co-impregnation)」は、工程 b) が工程 c) と同時に行われることを表記する。

【0064】

第 2 の実施形態によると、用語 炭化水素有機化合物の「後含浸 (post-impregnation)」は、工程 b) が工程 c) の前に行われることを表記する。

【0065】

第 3 の実施形態によると、用語 炭化水素有機化合物の「前含浸 (pre-impregnation)」は、工程 c) が工程 b) の前に行われることを表記する。

20

【0066】

前記担体を、少なくとも 1 種のコバルト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 b) は、当業者に周知であるあらゆる方法によって行われてよい。前記工程 b) は、優先的には、少なくとも 1 種のコバルト前駆体を含有する少なくとも 1 種の溶液による担体の含浸によって行われる。特に、前記工程 b) は、乾式含浸、過剰含浸、あるいは、(特許 US 5 874 381 および US 6 534 436 に記載されたような) 沈着 - 沈殿によって当業者に周知である方法に従って達成され得る。好ましくは、前記工程 b) は、乾式含浸によって行われ、これは、触媒担体を、少なくとも 1 種のコバルト前駆体を含有する溶液と接触させることからなり、その容積は、含浸させられるべき担体の細孔容積に等しい。この溶液は、コバルト前駆体を所望の濃度で含有する。

30

【0067】

コバルトは、コバルト前駆体全体が溶解している溶液によって前記担体と接触させられる。

【0068】

コバルト前駆体が溶解させられる溶媒の選択は、工程 c) に対して工程 b) が行われる方法に依存する。

【0069】

工程 c) の前またはその後に工程 b) が行われるならば、水溶液またはコバルト前駆体が可溶である有機溶液を用いることが可能である。有機溶液中に導入される場合、前記コバルト前駆体は、例えば、酢酸コバルトまたは硝酸コバルトである。好ましくは、前記コバルト前駆体は、水溶液中に、例えば、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩または塩化物の形態、アセチルアセトナートにより形成された錯体の形態または水溶液中に可溶である任意の他の無機誘導体の形態で導入され、これが、前記担体と接触させられる。コバルト前駆体として、硝酸コバルトまたは酢酸コバルトの使用が有利にはなされる。導入されるコバルト元素の含有率は、乾燥済み触媒の全重量に対するコバルト金属元素として表されて、一般的には 1 ~ 40 重量%、好ましくは 2 ~ 30 重量%、より好ましくは 5 ~ 25 重量%である。

40

【0070】

触媒は、有利には、第 V I I I B 族、第 I A 族、第 I B 族、第 I I A 族、第 I I B 族、第 I I I A 族、第 I I I B 族および / または第 V A 族からの元素から選択される少なくとも 1 種の元素をさらに含んでよい。

【0071】

50

第ⅤⅠⅠⅠＢ族からの好適な考えられる元素は、白金、ルテニウムおよびロジウムである。第ⅠＡ族からの好適な元素は、ナトリウムおよびカリウムである。第ⅠＢ族からの好適な元素は、銀および金である。第ⅠⅠＡ族の好適な元素は、マンガンおよびカルシウムである。第ⅠⅠＢ族からの好適な元素は、亜鉛である。第ⅠⅠⅠＡ族からの好適な元素は、ホウ素およびインジウムである。第ⅠⅠⅠＢ族からの好適な元素は、ランタンおよびセリウムである。第ⅤＡ族からの好適な元素は、リンである。

【００７２】

第ⅤⅠⅠⅠＢ族、第ⅠＡ族、第ⅠＢ族、第ⅠⅠＡ族、第ⅠⅠＢ族、第ⅠⅠⅠＡ族、第ⅠⅠⅠＢ族および／または第ⅤＡ族からの考えられる元素の含有率は、触媒の全重量に対する元素として表されて、５０重量ｐｐｍ～２０重量％、好ましくは１００重量ｐｐｍ～１５重量％、より好ましくは１００重量ｐｐｍ～１０重量％である。

10

【００７３】

１つの変形例によると、触媒が、第ⅤⅠⅠⅠＢ族、第ⅠＡ族、第ⅠＢ族、第ⅠⅠＡ族、第ⅠⅠＢ族、第ⅠⅠⅠＡ族、第ⅠⅠⅠＢ族および／または第ⅤＡ族からの１種または複数種の追加元素を含有する場合、このまたはこれらの元素は、触媒の調製の前に担体上に当初から存在するか、または、調製のあらゆる時点において当業者に知られているあらゆる方法によって導入されるかのいずれかであってよい。

【００７４】

前記工程ｃ）の実施のために用いられる炭化水素有機化合物を、前記担体と接触させることは、含浸、特に、乾式含浸または過剰含浸によって、優先的には、乾式含浸によって達成される。１つの実施形態によると、前記炭化水素有機化合物は、液体の形態にあり、このものは、単一相の混合物を得ることを可能にするように混和する溶媒を含有する溶液中の可溶化の後に前記担体上に含浸させられる。好ましくは、溶媒は、エタノール、イソプロパノール、酢酸エチル、酢酸メチル、テトラヒドロフランであってよい。大いに好ましくは、溶媒は、エタノールである。別の実施形態によると、工程ｃ）は、有機化合物が可溶化される溶媒を含まず、含浸溶液は、液相中の炭化水素有機化合物からなる。

20

【００７５】

前記有機化合物は、式 $C_xH_y$ の炭化水素化合物である。それは、非環式または環式の、飽和または不飽和の $x \leq 5$ かつ $y \leq 6$ の炭化水素化合物から選択されてよい。

【００７６】

飽和炭化水素化合物の場合、それは、直鎖、分枝または環式であってよい。この変形例によると、式 $C_xH_y$ の炭化水素有機化合物は、直鎖または分枝のアルカンまたは脂環式化合物から選択され、好ましくは、 $n$ -ヘプタン、 $n$ -オクタン、 $n$ -ノナン、 $n$ -デカン、 $i$ -ヘプタン、 $i$ -オクタン、 $i$ -ノナン、 $i$ -デカン、シクロペンタン、シクロヘキサンである。

30

【００７７】

不飽和炭化水素化合物の場合、それは、直鎖、分枝または環式であってよい。この変形例によると、式 $C_xH_y$ の炭化水素有機化合物は、直鎖または分枝のアルケンまたはアルキンまたは不飽和の環式化合物または芳香族化合物から選択され、好ましくは、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、シクロペンタジエン、シクロヘキセン、トルエン、クメン、スチレン、キシレンまたはエチルベンゼンである。

40

【００７８】

工程ｂ）において導入されたコバルト元素に対する工程ｃ）の間に導入された式 $C_xH_y$ の炭化水素有機化合物のモル比は、０．０１～５．０モル／モル、好ましくは０．０５～１．０モル／モルである。

【００７９】

本発明による触媒は、式 $C_xH_y$ の炭化水素有機化合物に加えて、添加物としての役割のために知られている別の１種のまたは一群の有機化合物を含んでよい。添加物の機能は、添加物を有しない触媒に対して触媒活性を増大させることにある。特に、本発明による触媒は、１種または複数種の酸素含有および／または窒素含有の有機化合物をさらに含んで

50

よい。

【 0 0 8 0 】

一般に、この有機化合物は、カルボン酸 (carboxylic)、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、アミン、ニトリル、イミド、オキシム、ウレアおよびアミドの官能基から選択される 1 種または複数種の化学官能基を含む化合物から選択される。

【 0 0 8 1 】

酸素含有の有機化合物は、カルボン酸、アルコール、エーテル、アルデヒドまたはケトンの官能基から選択される 1 種または複数種の化学官能基を含む化合物から選択される 1 種または複数種であってよい。例として、酸素含有の有機化合物は、エタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール (分子量: 200 ~ 1500 g/mol)、プロピレングリコール、2 - ブトキシエタノール、2 - (2 - ブトキシエトキシ) エタノール、2 - (2 - メトキシエトキシ) エタノール、トリエチレングリコールジメチルエーテル、グリセロール、アセトフェノン、2, 4 - ペンタンジオン、ペンタノン、酢酸、マレイン酸、マロン酸、リンゴ酸、シュウ酸、グルコン酸、酒石酸、クエン酸、コハク酸、 $\alpha$  - ケト吉草酸、 $\gamma$  - バレロラクトン、4 - ヒドロキシ吉草酸、2 - ペンテン酸、3 - ペンテン酸、4 - ペンテン酸、コハク酸 C1 - C4 ジアルキル、アセト酢酸メチル、ジベンゾフラン、クラウンエーテル、オルソフタル酸およびグルコースからなる群から選択される 1 種または複数種であってよい。

10

【 0 0 8 2 】

窒素含有の有機化合物は、アミンまたはニトリルの官能基から選択される 1 種または複数種の化学官能基を含む化合物から選択される 1 種または複数種であってよい。例として、窒素含有の有機化合物は、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、アセトニトリル、オクチルアミン、グアニジンまたはカルバゾールからなる群から選択される 1 種または複数種であってよい。

20

【 0 0 8 3 】

酸素および窒素を含有する有機化合物は、カルボン酸、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、アミン、ニトリル、イミド、アミド、ウレアまたはオキシムの官能基から選択される 1 種または複数種の化学官能基を含む化合物から選択される 1 種または複数種であってよい。例として、酸素および窒素を含有する有機化合物は、1, 2 - シクロヘキサンジアミンテトラ酢酸、モノエタノールアミン (monoethanolamine: MEA)、N - メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、エチレンジアミンテトラ酢酸 (ethylenediaminetetraacetic acid: EDTA)、アラニン、グリシン、プロリン、リジン、ニトリロトリ酢酸 (nitrilotriacetic acid: NTA)、N - (2 - ヒドロキシエチル) エチレンジアミン - N, N', N' - トリ酢酸 (N-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine-N,N', N'-triacetic acid: HEDTA)、ジエチレントリアミンペンタ酢酸 (diethylenetriamine pentaacetic acid: DPTA)、テトラメチルウレア、グルタミン酸、ジメチルグリオキシム、ピシンまたはトリシン、あるいはラクタムからなる群から選択される 1 種または複数種であってよい。

30

【 0 0 8 4 】

工程 b) において導入されたコバルト元素に対する式  $C_xH_y$  の炭化水素有機化合物以外の酸素含有および/または窒素含有の有機化合物 (1 種または複数種) の全モル比は、含浸溶液 (1 種または複数種) に導入された成分に基づいて計算されて、0.01 ~ 2 モル/モル、好ましくは 0.1 ~ 2 モル/モル、好ましくは 0.2 ~ 1.5 モル/モルである。

40

【 0 0 8 5 】

触媒が式  $C_xH_y$  の炭化水素有機化合物以外の有機化合物を含有する場合、この有機化合物は、触媒の調製の前に担体上に当初から存在しているか、または、調製のあらゆる時点において、当業者に知られているあらゆる方法によって触媒に組み入れられるかのいずれかであってよい。

【 0 0 8 6 】

50

本発明による触媒を調製する方法、特に、工程 b ) および c ) は、複数の実施様式を含む。それらは、有機化合物が導入される時の時点によって特に区別され、それらは、活性相のコバルトの含浸と同時（共含浸）かまたは活性相のコバルトの含浸の後（後含浸）か、または活性相のコバルトの含浸の前（前含浸）かのいずれかで行われてよい。さらに、実施の様式を組み合わせることが可能である。

【 0 0 8 7 】

第 1 の実施の様式は、前記有機化合物および活性相中に存在する少なくとも前記コバルト前駆体が前記担体上に共含浸させられるように前記工程 b ) および c ) を同時に行うことからなる（共含浸）。この第 1 の実施の様式は、有利には、1 回または複数回の工程 b ) の実施を含む。特に、1 回または複数回の工程 b ) は、有利には、前記共含浸工程より先に行い、かつ／または、前記共含浸工程より後に行う。この第 1 の実施の様式は、複数回の共含浸工程を含んでもよい。共含浸による実施の様式において、単一相の溶液を得るようにコバルト前駆体および炭化水素有機化合物が可溶である溶媒が選択されることになることが留意されるべきである。あるいは、共含浸溶液として、炭化水素有機化合物からなり、かつコバルト前駆体が可溶である溶媒を用いることが可能である。

10

【 0 0 8 8 】

第 2 の実施の様式は、前記工程 c ) に先行して前記工程 b ) を行うことからなる（後含浸）。前記第 2 の実施の様式によると、触媒の活性相中の少なくともコバルト前駆体と接触させる 1 回または複数回の工程 b ) は、前記工程 c ) に先行する。

【 0 0 8 9 】

第 3 の実施の様式は、前記工程 b ) に先行して前記工程 c ) を行うことからなる（前含浸）。有利には、前記工程 c ) の後に、複数回の工程 b ) が行われる。

20

【 0 0 9 0 】

上記に指定された通り、工程 c ) とは別に工程 b ) が行われる場合、触媒を調製する方法は、コバルト前駆体および炭化水素有機化合物の可溶化のための溶媒の選択の点でより柔軟性がある。

【 0 0 9 1 】

工程 b ) および c ) が別々に行われる場合（後含浸または前含浸）、乾燥工程は、有利には、含浸工程の間に行われる。中間乾燥工程は、200 より低い、有利には 50 ~ 180 、好ましくは 70 ~ 150 、大いに好ましくは 75 ~ 130 の温度で行われ、場合によっては、熟成期間が、含浸工程と中間乾燥工程との間に観察された。

30

【 0 0 9 2 】

上記の 3 種の実施の様式のそれぞれは、独立して行われてよく、その結果、本発明による触媒は、第 1 の実施の様式に従うか、または、前記第 2 の実施の様式に従うか、あるいは前記第 3 の実施の様式に従うかのいずれかにより調製される。しかしながら、前記第 1 の様式を前記第 2 の様式または前記第 3 の様式と結び付けることが有利であってよい：活性相中に存在するコバルトおよび有機化合物の両方が、少なくとも 2 回触媒担体上に、すなわち、少なくとも 1 回共含浸によって、かつ、少なくとも 1 回連続的な含浸によって沈着させられる。

【 0 0 9 3 】

有利には、各含浸工程の後に、これがコバルトまたは有機化合物の含浸工程であろうとなかろうと、含浸済みの担体は、熟成のために静置される。熟成により、含浸溶液を担体内に均一に分散させることが可能となる。

40

【 0 0 9 4 】

本発明に記載されるあらゆる熟成工程は、有利には、大気圧で、水飽和雰囲気中、17 ~ 50 の温度、好ましくは室温において行われる。一般的に、10 分 ~ 48 時間の間、好ましくは 30 分 ~ 5 時間の間の熟成期間が十分である。より長期の期間は、除外されないが、改善に必ずしも寄与するわけではない。

【 0 0 9 5 】

本発明に記載されるあらゆる含浸溶液は、コバルト前駆体および／または炭化水素有機化

50

合物を液体の形態に可溶化することを可能にする、当業者に知られているあらゆる溶媒を含んでよい。

【 0 0 9 6 】

コバルトを含浸させる工程 b ) が、炭化水素有機化合物の含浸とは別に行われる場合、前記工程 b ) のために用いられる溶媒は、有利には、メタノール、エタノール、水、フェノール、シクロヘキサノール、イソプロパノール、酢酸エチル、酢酸メチル、テトラヒドロフランによって形成される群から選択され、これらは、単独または混合物として利用される。溶媒は、有利には、炭酸プロピレン、DMSO (dimethyl sulfoxide : ジメチルスルホキシド)、N - メチルピロリドン (N-methylpyrrolidone : NMP) またはスルホランによって形成される群から選択されてもよく、これらは単独または混合物として利用される。一般的な溶媒およびそれらの比誘電率のリストは、書籍「Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry」C. Reichardt, Wiley-VCH, 3rd edition, 2003, pages 472-474において見出され得る。大いに好ましくは、用いられる溶媒は、水またはエタノールであり、これらは、単独または混合物として利用される。工程 b ) および c ) が (炭化水素有機化合物とコバルトとの共含浸の様式に従って) 同時に行われる場合、単一相の含浸溶液を提供するためにコバルト前駆体および液体の形態にある炭化水素有機化合物が溶ける溶媒が用いられることが保証されることになる。例えば、エタノール、イソプロパノール、酢酸、メタノールまたはエチレングリコールから選択される溶媒を用いることが可能である。共含浸溶液として、炭化水素有機化合物からなり、かつ、コバルト前駆体が可溶化させられる溶媒を用いることも可能である。

【 0 0 9 7 】

工程 c ) が工程 b ) とは別に行われる場合、液体の形態にある炭化水素有機化合物を含有する含浸溶液は、前記有機化合物からなってもよく、または、炭化水素有機化合物が可溶化させられる溶媒を含んでよい。

【 0 0 9 8 】

複数回の含浸工程が行われる場合、各含浸工程の後に、好ましくは、中間乾燥工程が行われ、その際の温度は、200 より低く、有利には50 ~ 180 、好ましくは70 ~ 150 、大いに好ましくは75 ~ 130 であり、場合によっては、含浸工程と中間乾燥工程との間に熟成期間が観察された。

【 0 0 9 9 】

(乾燥工程 d ) )

上記の少なくとも1つの実施の様式により調製される、触媒の調製のための実施の乾燥工程 d ) によると、乾燥処理が行われる際の温度は、200 より低く、有利には50 ~ 180 、好ましくは70 ~ 150 、大いに好ましくは75 ~ 130 である。乾燥工程は、優先的には、1 ~ 4 時間の期間にわたって、好ましくは不活性雰囲気中または酸素含有雰囲気中で行われる。

【 0 1 0 0 】

乾燥工程は、当業者に知られているあらゆる技術によって行われ得る。それは、有利には、大気圧下または減圧下に行われる。好ましくは、この工程は、大気圧下に行われる。それは、有利には、高温空気または任意の他のガスを用いる交差型の床 (crossed bed) において行われる。好ましくは、乾燥処理が固定床において行われる場合、用いられるガスは、空気、または不活性ガス、例えば、アルゴンまたは窒素のいずれかである。大いに好ましくは、乾燥処理は、交差型の床において、窒素および / または空気の存在下に行われる。好ましくは、乾燥工程は、5 分 ~ 4 時間、好ましくは30 分 ~ 4 時間、大いに好ましくは1 時間 ~ 3 時間の短い継続期間を有する。

【 0 1 0 1 】

第1の変形例によると、乾燥処理は、含浸工程の間に導入された式  $C_x H_y$  の炭化水素有機化合物の好ましくは最低30 %を維持するように行われ、好ましくは、この量は、50 %より高く、一層より好ましくは70 %より高く、これは、触媒上に残留する炭素に基づいて計算される。式  $C_x H_y$  の炭化水素有機化合物以外の酸素および / または窒素を含有

する有機化合物が存在する場合、乾燥工程は、触媒上に残留する炭素に基づいて計算されて、導入された量の好ましくは最低 30 %、好ましくは最低 50 %、大いに好ましくは最低 70 % を維持するように行われる。

【0102】

乾燥工程 d) の終わりに、乾燥済み触媒が得られ、このものは、フィッシャー・トロプシュ合成におけるその後のその使用のために活性化工程に付されることになる。

【0103】

他の変形例によると、乾燥工程 d) の終わりに、焼成工程 e) が、200 ~ 550、好ましくは 250 ~ 500 の温度で、不活性雰囲気（例えば窒素）中または酸素含有雰囲気（例えば空気）中で行われる。この熱処理の継続期間は、一般的には 0.5 時間 ~ 16 時間、好ましくは 1 時間 ~ 5 時間である。この処理の後に、活性相のコバルトは、それ故に、酸化物の形態にあり、触媒は、その合成の間に導入された有機化合物を全くまたはほとんど含有していない。しかしながら、その調製の間に有機化合物を導入することにより、活性相の分散を増大させることが可能となり、それ故に、より活性でかつ / またはより選択的である触媒を得ることに至る。

【0104】

（活性化（還元））

触媒反応器におけるその使用および本発明によるフィッシャー・トロプシュ方法の実施に先行して、工程 d) において得られた乾燥済み触媒または工程 e) において得られた焼成済みの触媒は、有利には、還元処理を経る。この還元処理は、例えば、高純度の水素または希釈された水素により、高温で行われるものである。この処理により、前記触媒を活性にすることおよびゼロ価の状態にあるコバルト金属の粒子を形成することが可能となる。この還元処理の温度は、優先的には 200 ~ 500 であり、その継続期間は 2 ~ 20 時間である。

【0105】

この還元処理は、現場内 (in situ) で（本発明の方法によりフィッシャー・トロプシュ反応が行われるものと同一の反応器において）、または、反応器に装填される前に現場外 (ex situ) でかのいずれかでされる。

【0106】

（フィッシャー・トロプシュ方法）

本発明の最終の目的は、フィッシャー・トロプシュ合成方法における本発明による触媒の使用にある。

【0107】

本発明によるフィッシャー・トロプシュ方法により、本質的に直鎖の飽和 C5 + 炭化水素（分子当たり少なくとも 5 個の炭素原子を有するもの）を生じさせることに至る。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り、最も高い沸点を有するそのフラクションは、水素化転化方法、例えば、接触水素化分解および / または水素化異性化によって、高収率で中間留分（ディーゼルおよびケロセンの留分）に転化させられ得る。

【0108】

本発明の方法の実施のために用いられる供給原料は、合成ガスを含む。合成ガスは、一酸化炭素および水素を特に含む混合物であり、H<sub>2</sub> / CO のモル比は、それが得られた方法に応じて 0.5 ~ 4 の比率で変動してよい。炭化水素またはアルコールの水蒸気改質方法から合成ガスが得られる場合、合成ガスの H<sub>2</sub> / CO のモル比は、一般的に 3 に近い。部分酸化方法から合成ガスが得られる場合、合成ガスの H<sub>2</sub> / CO のモル比は、1.5 ~ 2 程度のものである。熱改質方法から合成ガスが得られる場合、合成ガスの H<sub>2</sub> / CO のモル比は、一般的に 2.5 に近い。CO<sub>2</sub> のガス化および改質の方法から合成ガスが得られる場合、合成ガスの H<sub>2</sub> / CO のモル比は、一般的に 1 に近い。

【0109】

本発明による炭化水素の合成方法において用いられる触媒は、種々のタイプの反応器にお

10

20

30

40

50

いて実施されてよく、例えば、固定床、移動床、沸騰床、あるいは三相流動床の反応器である。三相流動型反応器、優先的には、気泡塔タイプの反応器中に懸濁した触媒の実施が好ましい。この好ましい触媒の実施において、前記触媒は、非常に微細な粉体の形態、特に数十ミクロン程度のものに分割され、この粉体は、反応媒体と懸濁液を形成する。この技術は、当業者によって「スラリー」法技術の下にも知られている。

#### 【0110】

本発明による炭化水素の合成方法は、 $0.1 \sim 15 \text{ MPa}$ 、好ましくは $0.5 \sim 10 \text{ MPa}$ の全圧下、 $150 \sim 350$ 、好ましくは $180 \sim 270$ の温度下に行われる。毎時空間速度は、有利には、触媒の体積当たりかつ時間当たりの合成ガス $100 \sim 20000$ 体積( $100 \sim 20000 \text{ h}^{-1}$ )、好ましくは触媒の体積当たりかつ時間当たりの合成ガス $400 \sim 10000$ 体積( $400 \sim 10000 \text{ h}^{-1}$ )である。

10

#### 【0111】

以下の実施例により、本発明による触媒に関する性能における利得が実証される。

#### 【0112】

(実施例)

(実施例1(比較例):式 $\text{Co} / \text{Al}_2\text{O}_3$ の触媒A)

触媒Aは、コバルトを含み、このコバルトは、アルミナ担体上に沈着させられているものであり、触媒Aは、硝酸コバルトの水溶液を乾式含浸させることによって調製され、これは、連続する2工程において、約10重量%のCoを、ガンマ-アルミナ粉体(PURALOX(登録商標)SCCa 5/170, SASOL)上に沈着させるようにして行われる。このガンマアルミナ粉体の平均粒子サイズは、 $80 \mu\text{m}$ に等しく、比表面積は、 $165 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、細孔容積は、窒素吸着等温線によって測定されて、 $0.4 \text{ mL} / \text{g}$ である。

20

#### 【0113】

第1の乾式含浸の後、固体は、交差型床において、空气中 $120$ で3時間にわたって乾燥させられ、次いで、 $400$ で4時間にわたって、交差型床において、空気の流れの下に焼成される。中間触媒は、Coを約6重量%で含有する。それは、硝酸コバルトの溶液を用いる乾式含浸の第2の工程に付される。得られた固体は、交差型床において、空气中 $120$ で3時間にわたって乾燥させられ、次いで、 $400$ で4時間にわたって交差型床において空気の流れの下に焼成される。最終の触媒Aが得られ、これは、10.5重量%のCoを( $\text{Co}_3\text{O}_4$ 酸化物の形態で)含有する。

30

#### 【0114】

(実施例2(比較例):式 $\text{Co} / \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ の触媒B)

触媒Bは、コバルトを含み、このコバルトは、シリカ-アルミナ担体上に沈着させられているものであり、触媒Bは、硝酸コバルトの水溶液の乾式含浸によって調製され、これは、1工程において、約10重量%のCoをシリカ-アルミナ上に沈着させるようにして行われる。このシリカ-アルミナは、5重量%の $\text{SiO}_2$ を当初から含有し、その比表面積は、 $180 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、細孔容積は、 $0.8 \text{ mL} / \text{g}$ である。

#### 【0115】

乾式含浸の後、固体は、交差型床において空气中 $120$ で3時間にわたって乾燥させられ、次いで、 $400$ で4時間にわたって交差型床において焼成される。最終の触媒Bが得られ、このものは、9.9重量%のCoを( $\text{Co}_3\text{O}_4$ 酸化物の形態で)含有する。

40

#### 【0116】

(実施例3(比較例):式 $\text{Co} / \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ の触媒C)

触媒Cは、コバルトを含み、このコバルトは、担体上に沈着させられており、この担体は、(スピネル形態にある)混合型酸化物相を含むシリカ-アルミナをベースとしており、触媒Cは、硝酸コバルトの水溶液の乾式含浸によって調製され、これは、1工程において、約10重量%のコバルトを担体上に沈着させるようにして行われる。

#### 【0117】

触媒Cの担体中に存在するスピネルは、アルミン酸コバルトから形成された単純スピネルであり、これは、5重量%の $\text{SiO}_2$ を含有するシリカ-アルミナ中に含まれ、その比表

50



面積は、 $180\text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔容積は、 $0.8\text{ mL/g}$ である。シリカ - アルミナ中に含まれるスピネルは、硝酸コバルトの水溶液の乾式含浸によって調製され、これは、5重量%のCoを前記シリカ - アルミナに導入するようにして行われる。120 での3時間にわたる乾燥の後、固体は、空気中850 で4時間にわたって焼成される。C'によって表記される触媒のための担体は、シリカ - アルミナ中アルミン酸コバルトの形態にある5重量%のCoから形成される（すなわち、15重量%はスピネルである）。

【0118】

コバルトベースの活性相は、次いで、前記担体上に沈着させられる。これは、1工程において、乾式含浸によって、触媒Bの調製のために記載されたものと同一である手順に従って行われる。乾燥および焼成の工程も、実施例2のものと同一の操作条件下に行われる。連続的含浸のために用いられる硝酸コバルトの溶液中のコバルトの濃度は、所望の最終Co含有率で触媒Cを得るように選ばれる。

10

【0119】

最終の触媒Cのコバルトの全含有率は、15.7重量%（スピネル相中に存在するCoの含有率が含まれる）であり、酸化物 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の形態にあるコバルトの含有率は、10.7重量%である。

【0120】

（実施例4（比較例）：クエン酸を含有する式 $\text{Co}/\text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ の触媒D（共含浸））

触媒Dは、コバルトおよびクエン酸を含んでおり、これらは、担体上に沈着させられており、この担体は、スピネルを含むシリカ - アルミナをベースとし、この触媒Dは、硝酸コバルトおよびクエン酸の水溶液の乾式含浸によって調製され、これは、約10重量%のコバルトを担体上に沈着させるようにして行われる。

20

【0121】

コバルトベースの活性相は、実施例3の担体C'上に沈着させられる。これは、1工程において、硝酸コバルトおよびクエン酸（Sigma Aldrich（登録商標）、>99%）を、クエン酸：Coのモル比0.5で含有する溶液を乾式含浸させることによって行われる。乾式含浸の後、固体は、水飽和雰囲気中、9時間にわたる室温での熟成を経て、その後、交差型床において空気中120 で3時間にわたって乾燥させられ、次いで、交差型床において窒素下に400 で4時間にわたって処理される。

30

【0122】

最終の触媒Dのコバルトの全含有率は、14.1重量%（スピネル相中に存在するCoの含有率が含まれる）であり、酸化物 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の形態にあるコバルトの含有率は、9.1重量%である。

【0123】

（実施例5（比較例）：クエン酸を含有する式 $\text{Co}/\text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ の触媒E（後含浸））

触媒Eは、コバルトおよびクエン酸を含み、これらは、担体上に沈着させられ、この担体は、スピネルを含むシリカ - アルミナをベースとするものであり、この触媒Eは、硝酸コバルトの水溶液の乾式含浸と、その次の、クエン酸の水溶液の乾式含浸とによって調製され、これにより、約10重量%のコバルトが担体上に沈着させられる。

40

【0124】

コバルトベースの活性相は、実施例3の担体C'上に沈着させられる。これは、1工程において、硝酸コバルトを含有する溶液を乾式含浸させることによって行われる。乾式含浸の後、固体は、交差型床における120 での3時間にわたる空気中の乾燥処理を経る。

【0125】

第2の工程において、クエン酸が、先の固体上に沈着させられる。これは、1工程において、最終の触媒上にクエン酸：Coのモル比：0.5を達成するための濃度にあるクエン酸（Sigma Aldrich（登録商標）、>99%）を含有する溶液を乾式含浸させることによって行われる。乾式含浸の後、固体は、水飽和雰囲気中の9時間にわたる室温での熟成を

50

経、次いで、交差型床において空気中 120 で 3 時間にわたって乾燥させられ、次いで、交差型床において窒素下に 400 で 4 時間にわたって処理される。

【0126】

最終の触媒 E のコバルトの全含有率は、14.0 重量% (スピネル相中に存在する Co の含有率が含まれる) であり、酸化物  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の形態にあるコバルトの含有率は、9.0 重量% である。

【0127】

(実施例 6 (本発明に合致する)): n - オクタンを含有する式  $\text{Co} / \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  の触媒 F )

触媒 F は、コバルトおよび n - オクタンを含み、コバルトおよび n - オクタンは、スピネルを含有するシリカ - アルミナをベースとする担体上に沈着させられており、この触媒 F は、硝酸コバルトおよび n - オクタンのエタノール溶液の乾式含浸によって調製され、約 10 重量% のコバルトが担体上に沈着させられる。

10

【0128】

コバルトベースの活性相が、実施例 3 の担体 C' 上に沈着させられる。これは、1 工程において、硝酸コバルトおよび n - オクタン (Sigma Aldrich (登録商標)、> 98%) を、n - オクタン: Co のモル比: 1.0 で含有するエタノール溶液を乾式含浸させることにより行われる。乾式含浸の後、固体は、水飽和雰囲気中 9 時間にわたる室温での熟成を経、次いで、交差型床において空気中 120 で 3 時間にわたって乾燥させられ、次いで、交差型床において窒素下に 400 で 4 時間にわたって処理される。

20

【0129】

最終の触媒 F のコバルトの全含有率は、14.9 重量% (スピネル相中に存在する Co の含有率が含まれる) であり、酸化物  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の形態にあるコバルトの含有率は、9.9 重量% である。

【0130】

(実施例 7 (本発明に合致する)): キシレンを含有する式  $\text{Co} / \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  の触媒 G )

触媒 G は、コバルトおよびキシレンを含み、コバルトおよびキシレンは、スピネルを含有するシリカ - アルミナをベースとする担体上に沈着させられており、この触媒 G は、硝酸コバルトの水溶液を乾式含浸させ、次いで、キシレンのエタノール性溶液を乾式含浸させることによって調製され、約 10 重量% のコバルトが担体上に沈着させられる。

30

【0131】

コバルトベースの活性相が、実施例 3 の担体 C' 上に沈着させられる。これは、1 工程において、硝酸コバルトを含有する溶液を乾式含浸させることによって行われる。乾式含浸の後、固体は、交差型床において空気中 120 で 3 時間にわたる乾燥処理を経る。

【0132】

第 2 の工程において、キシレンが、先行の固体上に沈着させられる。これは、1 工程において、キシレン (3 種のキシレン異性体の混合物、Sigma Aldrich (登録商標)、> 98.5%) を、キシレン: Co のモル比 0.5 を達成するための濃度で含有するエタノール性溶液を最終の触媒上に乾式含浸させることによって行われる。乾式含浸の後、固体は、9 時間にわたる室温での水飽和雰囲気中の熟成を経、次いで、交差型床において空気中 120 で 3 時間にわたって乾燥させられ、次いで、交差型床において窒素下に 400 で 4 時間にわたって処理される。

40

【0133】

最終の触媒 G のコバルトの全含有率は、15.1 重量% (スピネル相中に存在する Co の含有率が含まれる) であり、酸化物  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の形態にあるコバルトの含有率は、10.1 重量% である。

【0134】

(実施例 8 (本発明に合致する)): エチルシクロヘキサンを含有する式  $\text{Co} / \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  の触媒 H )

50

触媒 H は、コバルトおよびエチルシクロヘキサンを含み、コバルトおよびエチルシクロヘキサンは、スピネルを含有するシリカ - アルミナをベースとする担体上に沈着させられており、この触媒 H は、エチルシクロヘキサンのエタノール性溶液を乾式含浸させ、次いで、硝酸コバルトの水溶液を乾式含浸させることによって調製され、約 10 重量 % のコバルトが担体上に沈着させられる。

【0135】

エチルシクロヘキサンは、実施例 3 の担体 C' 上に沈着させられる。これは、1 工程において、エチルシクロヘキサン (Sigma Aldrich (登録商標)、> 99 %) を、最終の触媒上でエチルシクロヘキサン : Co のモル比 1 : 0 を達成するための濃度で含有するエタノール性溶液を乾式含浸させることによって行われる。乾式含浸の後、固体は、9 時間にわたる室温での水飽和雰囲気中の熟成を経、次いで、交差型床において空気中 120 °C で 3 時間にわたって乾燥させられる。

10

【0136】

第 2 の工程において、コバルトベースの活性相は、先行の固体上に沈着させられる。これは、1 工程において、硝酸コバルトを含有する溶液を乾式含浸させることによって行われる。乾式含浸の後、固体は、9 時間にわたる室温での水飽和雰囲気中の熟成を経、次いで、交差型床において空気中 120 °C で 3 時間にわたって乾燥させられ、次いで、交差型床において窒素下に 400 °C で 4 時間にわたって処理される。

【0137】

最終の触媒 H のコバルトの全含有率は、14.7 重量 % (スピネル相中に存在する Co の含有率が含まれる) であり、酸化物  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の形態にあるコバルトの含有率は、9.7 重量 % である。

20

【0138】

(実施例 9 (本発明に合致する) : キシレンを含有する式  $\text{Co} / \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  の触媒 I)

触媒 I は、調製の終わりに 400 °C での窒素下の熱処理を経ないということを除けば触媒 G と同様にして調製される。

【0139】

(実施例 10 (本発明に合致する) : キシレンを含有する式  $\text{Co} / \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  の触媒 J)

30

触媒 J は、コバルトおよびキシレンを含み、コバルトおよびキシレンは、スピネルを含有するシリカ - アルミナをベースとする担体上に沈着させられており、この触媒 J は、硝酸コバルトの水溶液を乾式含浸させ、次いで、キシレンの混合物を乾式含浸させることによって調製され、約 10 重量 % のコバルトが担体上に沈着させられる。

【0140】

コバルトベースの活性相は、実施例 3 の担体 C' 上に沈着させられる。これは、1 工程において、硝酸コバルトを含有する水溶液を乾式含浸させることによって行われる。乾式含浸の後、固体は、交差型床における空気中 120 °C での 3 時間にわたる乾燥処理を経る。

【0141】

第 2 の工程において、キシレンが、先行の固体上に沈着させられる。これは、1 工程において、最終の触媒上のキシレン : Co のモル比 2 : 0 を達成するようにキシレンの混合物 (3 種のキシレン異性体の混合物、Sigma Aldrich (登録商標)、> 98.5 %) を乾式含浸させることによって行われる。乾式含浸の後、固体は、9 時間にわたる室温での水飽和雰囲気中の熟成を経、次いで、交差型床において空気中 120 °C で 3 時間にわたって乾燥させられ、次いで、交差型床において窒素下に 400 °C で 4 時間にわたって処理される。

40

【0142】

最終の触媒 J のコバルトの全含有率は、15.3 重量 % (スピネル相中に存在する Co の含有率が含まれる) であり、酸化物  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の形態にあるコバルトの含有率は、10.3 重量 % である。

【0143】

50

(実施例 11 : フィッシャー・トロプシュ反応における触媒 A ~ J の触媒性能)

触媒 A、B、C、D、E、F、G、H、I および J は、フィッシャー・トロプシュ合成において処理される前に、400 で 16 時間にわたって高純度水素の流れ下に現場内 (in situ) 還元される。フィッシャー・トロプシュ合成反応は、継続的に操作する固定床管状反応器において行われる。

【0144】

触媒のそれぞれは、粉体の形態にあり、その径は、40 ~ 150 ミクロンである。

【0145】

試験の条件は以下の通りである：

- ・ 温度 = 216
- ・ 全圧 = 2 MPa
- ・ 毎時空間速度 (Hourly space velocity : H S V) = 4100 NL / h - 1 / kg 触媒
- ・ H<sub>2</sub> / CO のモル比 = 2 / 1。

【0146】

結果は、活性 (CO の転化率 (%)) および選択性 (形成された生成物の全てに対する C<sub>8</sub><sup>+</sup> 炭化水素の重量百分率) に関して表されて、表 1 に登場する。

【0147】

【表 1】

触媒	反応流れ下 70 時間での CO の転化率 (%)	反応流れ下 70 時間での C <sub>8</sub> <sup>+</sup> の選択性 (重量%)
A (比較例)	27.5	57.1
B (比較例)	38.1	65.9
C (比較例)	44.7	68.0
D (比較例)	30.8	53.3
E (比較例)	41.3	56.1
F (本発明)	56.0	69.8
G (本発明)	52.5	70.2
H (本発明)	50.8	68.0
I (本発明)	53.5	67.2
J (本発明)	53.2	70.3

表 1 各触媒の触媒性能

【0148】

表 1 における結果により、本発明による触媒は、従来技術から知られている触媒より活性であり、かつ / または、より選択的であることが示される。

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

F I

C 0 7 C 9/14 (2006.01)

C 0 7 C 9/14

C 1 0 G 2/00 (2006.01)

C 1 0 G 2/00

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 3 0 0

ート ドゥ ヴルル 0 0 5 3

(72)発明者 シュヌヴィエ ロマン

フランス国 ポーグル アンパス ベー ルート ドゥ マ克蘭

(72)発明者 フェカン アントワーン

フランス国 ブリニエ シュ ドゥ ラ コリーヌ 0 0 0 4

審査官 安齋 美佐子

(56)参考文献 特開 2 0 1 5 - 1 8 2 0 7 7 ( J P , A )

特表 2 0 1 2 - 5 1 9 0 6 3 ( J P , A )

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4

C 0 7 C 1 / 0 0 - 4 0 9 / 4 4

C 1 0 G 2 / 0 0

C 0 7 B 6 1 / 0 0