

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4911974号
(P4911974)

(45) 発行日 平成24年4月4日(2012.4.4)

(24) 登録日 平成24年1月27日(2012.1.27)

(51) Int.Cl.	F I	
BO1J 23/78 (2006.01)	BO1J 23/78	Z
BO1J 32/00 (2006.01)	BO1J 32/00	
BO1J 35/10 (2006.01)	BO1J 35/10	3O1G
BO1J 37/02 (2006.01)	BO1J 35/10	3O1J
COTC 1/04 (2006.01)	BO1J 37/02	1O1D
請求項の数 7 (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2005-504025 (P2005-504025)
 (86) (22) 出願日 平成16年3月19日(2004.3.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2004/003750
 (87) 国際公開番号 W02004/085055
 (87) 国際公開日 平成16年10月7日(2004.10.7)
 審査請求日 平成18年9月22日(2006.9.22)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-86024 (P2003-86024)
 (32) 優先日 平成15年3月26日(2003.3.26)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成14年度新エネルギー・産業技術総合開発機構 重質残油クリーン燃料転換プロセス技術開発委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(73) 特許権者 000004444
 J X 日鉱日石エネルギー株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号
 (74) 代理人 100103285
 弁理士 森田 順之
 (72) 発明者 青木 信雄
 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内
 (72) 発明者 関 浩幸
 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内
 (72) 発明者 池田 雅一
 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィッシャー・トロプシュ合成用触媒および炭化水素の製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属を0.03質量%以上0.30質量%以下含むシリカ系担体に硝酸コバルトおよび酢酸コバルトを担持することにより得られるフィッシャー・トロプシュ合成用触媒。

【請求項2】

前記アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属を0.03質量%以上0.30質量%以下含むシリカ系担体に硝酸コバルトおよび酢酸コバルトを担持したのち、乾燥および焼成処理して製造されることを特徴とする請求項1に記載の触媒。

【請求項3】

アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属が、リチウム、ナトリウムおよびカリウムから選択される1種または2種以上のアルカリ金属および/またはマグネシウムおよびカルシウムから選択される1種または2種のアルカリ土類金属であることを特徴とする請求項1または2に記載の触媒。

【請求項4】

ナトリウムおよびマグネシウムを0.03質量%以上0.30質量%以下含むシリカ系担体に硝酸コバルトおよび酢酸コバルトを担持することにより得られるフィッシャー・トロプシュ合成用触媒。

【請求項5】

シリカ系担体に対するコバルトの担持量が、金属あたりの質量で3~50%であること

を特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の触媒。

【請求項 6】

シリカ系担体の平均粒子径が $10 \mu\text{m} \sim 10 \text{mm}$ 、比表面積が $100 \sim 500 \text{m}^2 / \text{g}$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の触媒。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の触媒を用いて、水素と一酸化炭素を反応させて炭化水素を合成することを特徴とする炭化水素の製造法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素と一酸化炭素を主成分とする合成ガスから炭化水素を合成するための触媒およびこの触媒を使用した炭化水素の製造法に関する。

【背景技術】

【0002】

水素と一酸化炭素を主成分とする合成ガスから炭化水素を合成する反応はフィッシャー・トロプシュ合成（F T 合成）と呼ばれ、従来からよく知られている。この F T 合成は鉄やコバルト等の活性金属を、シリカやアルミナ等の担体上に担持して得られる触媒を用いて実施されている（例えば、特許文献 1 参照。）。

F T 合成反応は一酸化炭素転化率（CO 転化率）、メタン選択率と連鎖成長確率 といった指標によって規定される。メタン選択率が低いということは F T 合成反応の副反応であるメタン生成反応が低く抑えられていることを意味する。また、連鎖成長確率は得られる炭化水素の分子量の目安となるもので、連鎖成長確率が高い（すなわち、1.0 に近い）ほど高分子量の炭化水素が得られることを意味する。

F T 合成生成物は、通常その後段の水素化分解工程を経て、クリーン液体燃料として製品化される。クリーン液体燃料の中では灯油、軽油等の中間留分への需要が近年特に高まっており、この中間留分の収量を高めるためには低いメタン選択率および高い連鎖成長確率が必要になる。このため、産業界においては高 CO 転化率かつ低メタン選択率、高 F T 合成反応が開発目標に掲げられ、それを実現するために F T 合成触媒の改良が進められてきた。

ところが CO 転化率が高くなるとメタン選択率も高くなる傾向があることに加え、CO 転化率と連鎖成長確率は二律背反の傾向にある。つまり CO 転化率が高い領域でメタン選択率は低く、かつ連鎖成長確率は高い触媒は未だ開発されていない。このことが、F T 合成およびこれを用いたクリーン液体燃料製造法を本格的に実用化する際の最大の障害となっている。

【特許文献 1】特開平 4 - 227847 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の目的は、CO 転化率が高い領域でメタン選択率は低く、かつ連鎖成長確率は高い新規 F T 合成用触媒を提供することにより、F T 合成実用化の障害を取り除くことにある。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者らは鋭意検討した結果、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属を 0.03 質量%以上 0.30 質量%以下含むシリカ系担体に、特定の活性金属成分を含む前駆体化合物を 2 種以上用いて当該金属を担持した触媒が上述の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0005】

すなわち、本発明は、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属を 0.03 質量%以上 0.30 質量%以下含むシリカ系担体にコバルト、ニッケルおよびルテニウムから選

10

20

30

40

50

扱される活性金属を含む前駆体化合物を2種以上用いて担持することにより得られるフィッシャー・トロプシュ合成用触媒に関する。

【0006】

また本発明は、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属を0.03質量%以上0.30質量%以下含むシリカ系担体にコバルト、ニッケルおよびルテニウムから選択される金属を含む前駆体化合物の2種以上を担持したのち、乾燥および焼成処理して製造されることを特徴とする前記記載の触媒に関する。

また本発明は、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属が、リチウム、ナトリウムおよびカリウムから選択される1種または2種以上のアルカリ金属および/またはマグネシウムおよびカルシウムから選択される1種または2種のアルカリ土類金属であることを特徴とする前記記載の触媒に関する。

10

【0007】

また本発明は、コバルト、ニッケルおよびルテニウムから選択される金属を含む前駆体化合物が、当該金属の硝酸塩、塩酸塩、硫酸塩、ギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、シュウ酸塩、およびアセチルアセトナートから選択される化合物であることを特徴とする前記記載の触媒に関する。

また本発明は、シリカ系担体に対するコバルト、ニッケルおよびルテニウムの担持量が、金属あたりの質量で3~50%であることを特徴とする前記記載の触媒に関する。

また本発明は、シリカ系担体の平均粒子径が $10\ \mu\text{m} \sim 10\ \text{mm}$ 、比表面積が $100 \sim 500\ \text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする前記記載の触媒に関する。

20

また本発明は、前記記載の触媒を用いて、水素と一酸化炭素を反応させて炭化水素を合成することを特徴とする炭化水素の製造法に関する。

【0008】

以下に本発明を詳述する。

本発明においてシリカ系担体とは、シリカあるいはシリカを主成分とする担体をアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属により修飾した担体を言う。

シリカを修飾するのに用いられるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウムおよびカリウムが好ましい。また、アルカリ土類金属としてはマグネシウムおよびカルシウムが好ましく用いられる。

【0009】

30

シリカをアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属で修飾する方法としては特に限定されるものではないが、含浸法、金属アルコキシド法等の通常用いられている修飾方法を適宜選択することができる。その中で特に好ましい修飾法としては含浸法を挙げることができる。また含浸法の中でも、Incipient Wetness法を最も好ましい方法として挙げることができる。

シリカにアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属を含浸させた後、乾燥および焼成等の工程を経てシリカはアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属により修飾される。

【0010】

乾燥処理は特に限定されるものではなく、例えば、空気中での自然乾燥、減圧下での脱気乾燥等を挙げることができる。通常、空気雰囲気下、 $100 \sim 200$ 、好ましくは $110 \sim 150$ で、 $0.5 \sim 48$ 時間、好ましくは $5 \sim 24$ 時間行う。焼成処理は、通常、空気雰囲気下に $300 \sim 600$ 、好ましくは $400 \sim 450$ で、 $0.5 \sim 10$ 時間、好ましくは $1 \sim 5$ 時間行う。

40

【0011】

シリカを修飾するアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属の量は、シリカ系担体全量基準で0.03質量%以上0.30質量%以下であり、好ましくは0.04質量%以上0.20質量%以下、より好ましくは0.05質量%以上0.13質量%以下である。アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属の量が0.03質量%未満の場合は修飾によるメタン選択率の低下および連鎖成長確率の向上効果が発現せず、一方、0.30質

50

量%より多い場合はCO転化率が低下するため好ましくない。

【0012】

本発明において用いられるシリカとしては、平均細孔径が8~20nmのシリカが好ましく、より好ましくは平均細孔径10~18nmのシリカであり、さらに好ましくは平均細孔径11~16nmのシリカである。なお、ここでいう平均細孔径は窒素吸着法による測定で求められる値である。

シリカおよびシリカ系担体の形状については特に制限はなく、球状品、破砕品、円柱状成形品等の各種形状品の中から使用するプロセスに適した形状を選択することができる。また担体の平均粒子径についても制限はなく、通常10 μ m~10mm、好ましくは50 μ m~5mmのものを、プロセスに応じ適宜選択して使用することができる。

また使用するシリカおよびシリカ系担体の比表面積についても特に制限はなく、通常100~500m²/g、好ましくは200~400m²/gのものが用いられる。

【0013】

本発明においてシリカ系担体に担持されるコバルト、ニッケルおよびルテニウムから選択される金属を含む前駆体化合物とは、その金属を塩または錯体等の形で分子内に有するすべての化合物を指す。化合物の種類については特に制限はないが、例えば、硝酸塩、塩酸塩、硫酸塩、ギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、シュウ酸塩、アセチルアセトナート等を好ましく挙げるることができる。本発明においては前記の活性金属を含む前駆体化合物を2種類以上用いることを特徴とする。通常は、作業の煩雑さを避けるために2種類の前駆体化合物を組み合わせたものが、必要に応じて3種類以上の前駆体化合物を組み合わせたものも良い。本発明において前駆体化合物の組み合わせについては特に制限はないが、2種類の場合の好ましい組み合わせとしては、硝酸塩とギ酸塩、硝酸塩と酢酸塩、硝酸塩とアセチルアセトナートを挙げるることができる。また特に好ましい組み合わせとしては、硝酸塩とギ酸塩、硝酸塩と酢酸塩を、最も好ましい組み合わせとしては、硝酸塩と酢酸塩を挙げる

【0014】

本発明においては、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属をシリカ系担体に特定量含有させるとともに、特定の活性金属を含む特定の前駆体化合物を2種以上担持することにより、本発明の効果を達成しうる。

本発明においてシリカ系担体に担持される活性金属としては、コバルト、ニッケルおよびルテニウムから選択される金属が用いられるが、これらのうち、コバルトおよびルテニウムがより好ましく、コバルトが最も好ましい。活性金属分は、通常、その金属を含む前駆体化合物を2種類以上含有する溶液にシリカ系担体を浸漬させて、該担体に該前駆体化合物を含浸担持させた後、乾燥および焼成等の工程を経て、シリカ系担体上に金属酸化物として担持される。

【0015】

乾燥処理は特に限定されるものではなく、例えば、空気中での自然乾燥、減圧下での脱気乾燥等を挙げるることができる。通常、空気雰囲気下、100~200、好ましくは110~150で、0.5~48時間、好ましくは5~24時間行う。焼成処理は、通常、空気雰囲気下に300~600、好ましくは400~450で、0.5~10時間、好ましくは1~5時間行う。

【0016】

本発明において担持する活性金属の量には特に制限はないが、シリカ系担体に対して金属あたりの質量で、通常は3~50%、好ましくは5~40%、特に好ましくは10~30%の範囲で担持する。活性金属の担持量が3質量%未満の場合には活性が不十分であり、50質量%を超えると活性金属の凝集が著しく、本発明の効果を十分に発現できないおそれがあるため好ましくない。

さらに必要があれば、ジルコニアやランタニア等のプロモーターを担持させることもできる。これらプロモーターの量は、シリカ系担体に対して金属あたりの質量で、通常1~20%の範囲で使用する。

【0017】

本発明の触媒を用いることにより、高CO転化率、低メタン選択率および高で、水素と一酸化炭素から炭化水素が合成できる。

なお、本発明の触媒をFT合成反応に供するに際しては、予め水素等で還元処理を行わせることも好ましく採用される。

【0018】

本発明の触媒を用いてFT合成反応を実施する際の原料としては、水素と一酸化炭素を主成分とする合成ガスであれば特に制限はないが、通常、水素/一酸化炭素のモル比が1.5~2.5、好ましくは1.8~2.2の範囲であることが望ましい。

【0019】

本発明の触媒はFT合成の反応プロセスとして知られているプロセス、即ち固定床、超臨界固定床、スラリー床、流動床等のいずれにも適用でき、特に制限はないが、好ましいプロセスとして固定床、超臨界固定床、スラリー床を挙げることができ、特に好ましいプロセスとしては固定床と超臨界固定床を、最も好ましいプロセスとしては固定床を挙げることができる。

FT合成反応の反応条件については特に制限はなく、公知の条件にて行うことができる。通常、反応温度としては200~280、ガス空間速度としては1000~3000の h^{-1} の範囲で反応を行うことができる。

【発明の効果】

【0020】

以上のように、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属を0.03質量%以上0.30質量%以下含むシリカ系担体にコバルト、ニッケルおよびルテニウムから選択される金属を含む前駆体化合物の2種以上を担持させた後、乾燥および焼成処理を行うことにより得られる本発明の触媒をFT合成用触媒として使用することにより、高CO転化率領域でメタン選択率は低く、かつ連鎖成長確率は高いFT合成反応が可能となる。

【実施例】

【0021】

以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0022】

(実施例1)

平均細孔径15.2nm、比表面積320 m^2/g のシリカ5.0gに、金属ナトリウムとしてシリカの0.04質量%に相当する量の酢酸ナトリウムおよび金属マグネシウムとしてシリカの0.04質量%に相当する量の硝酸マグネシウムを含む水溶液を、Incipient Wetness法により含浸させた。含浸後、水分を120で一晩乾燥した。乾燥後、450で2時間焼成することにより修飾し、シリカ系担体を得た。金属分析装置によりシリカ系担体中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量を分析した結果、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の総含有量は0.08質量%だった。このシリカ系担体に、金属コバルトとして10.0質量%に相当する量の硝酸コバルトと、金属コバルトとして10.0質量%に相当する量の酢酸コバルトを含む水溶液をIncipient Wetness法により含浸させた。含浸後、水分を120で一晩乾燥除去した。乾燥後、450で2時間焼成することにより触媒を得た。この触媒を固定床流通式反応装置に充填し、反応に先立ち、水素気流下において400で2時間還元した。次に水素/一酸化炭素が2/1(モル比)の原料混合ガスをガス空間速度2000 h^{-1} で供給し、温度250、圧力1MPaにおいて反応を開始した。反応部出口のガス組成をガスクロマトグラフィーで経時的に分析し、この分析データを用い、常法に従い、CO転化率、メタン選択率と連鎖成長確率を算出した。その結果を表1に示した。

【0023】

(実施例2)

平均細孔径12.8nm、比表面積347 m^2/g のシリカを用いたこと以外は実施例

10

20

30

40

50

1と同様の操作を行い、CO転化率、メタン選択率と連鎖成長確率を求めた。その結果を表1に示した。

【0024】

(実施例3)

金属ナトリウムとしてシリカの0.02質量%に相当する量の酢酸ナトリウムおよび金属マグネシウムとしてシリカの0.02質量%に相当する量の硝酸マグネシウムを含む水溶液を用いることによりアルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量が0.04質量%のシリカ系担体を得たこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、CO転化率、メタン選択率と連鎖成長確率を求めた。その結果を表1に示した。

【0025】

(実施例4)

金属ナトリウムとしてシリカの0.08質量%に相当する量の酢酸ナトリウムおよび金属マグネシウムとしてシリカの0.08質量%に相当する量の硝酸マグネシウムを含む水溶液を用いることによりアルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量が0.16質量%のシリカ系担体を得たこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、CO転化率、メタン選択率と連鎖成長確率を求めた。その結果を表1に示した。

【0026】

(実施例5)

金属ナトリウムとしてシリカの0.05質量%に相当する量の酢酸ナトリウムおよび金属マグネシウムとしてシリカの0.05質量%に相当する量の硝酸マグネシウムを含む水溶液を用いることによりアルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量が0.10質量%のシリカ系担体を得たこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、CO転化率、メタン選択率と連鎖成長確率を求めた。その結果を表1に示した。

【0027】

(実施例6)

金属ナトリウムとしてシリカの0.12質量%に相当する量の酢酸ナトリウムおよび金属マグネシウムとしてシリカの0.12質量%に相当する量の硝酸マグネシウムを含む水溶液を用いることによりアルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量が0.24質量%のシリカ系担体を得たこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、CO転化率、メタン選択率と連鎖成長確率を求めた。その結果を表1に示した。

【0028】

(比較例1)

平均細孔径15.2nm、比表面積320m²/g、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の総含有量が0.02質量%であるシリカ系担体に、金属コバルトとして10.0質量%に相当する量の硝酸コバルトと、金属コバルトとして10.0質量%に相当する量の酢酸コバルトを含む水溶液をIncipient Wetness法により含浸させた。含浸後、水分を120で一晩乾燥除去した。乾燥後、450で2時間焼成することにより触媒を得た。この触媒を固定床流通式反応装置に充填し、反応に先立ち、水素気流下において400で2時間還元した。次に水素/一酸化炭素が2/1(モル比)の原料混合ガスをガス空間速度2000h⁻¹で供給し、温度250、圧力1MPaにおいて反応を開始した。反応部出口のガス組成をガスクロマトグラフィーで経時的に分析し、この分析データを用い、常法に従い、CO転化率、メタン選択率と連鎖成長確率を算出した。その結果を表1に示した。

【0029】

(比較例2)

平均細孔径12.8nm、比表面積347m²/g、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の総含有量が0.02質量%であるシリカ系担体を用いたこと以外は比較例1と同様の操作を行い、CO転化率、メタン選択率と連鎖成長確率を求めた。その結果を表1に示した。

【0030】

10

20

30

40

50

(比較例 3)

金属ナトリウムとしてシリカの 0.16 質量%に相当する量の酢酸ナトリウムおよび金属マグネシウムとしてシリカの 0.16 質量%に相当する量の硝酸マグネシウムを含む水溶液を用いることによりアルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量が 0.32 質量%のシリカ系担体を得たこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、CO 転化率、メタン選択率と連鎖成長確率 を求めた。その結果を表 1 に示した。

【0031】

(比較例 4)

金属コバルトとして修飾前シリカの 20.0 質量%に相当する量の硝酸コバルトのみをシリカ系担体に担持したこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、CO 転化率、メタン選択率と連鎖成長確率 を求めた。その結果を表 1 に示した。

10

【0032】

表 1 から明らかかなようにアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属を 0.03 質量%以上 0.30 質量%以下含むシリカ系担体にコバルト、ニッケルおよびルテニウムから選択される金属を含む前駆体化合物の 2 種以上を担持することにより得られる触媒は、高 CO 転化率と低メタン選択率、高連鎖成長確率 を同時に満足することがわかる。

【0033】

【表 1】

触媒	CO 転化率, %	メタン選択率, %	連鎖成長確率 α
実施例 1	89.3	13.6	0.89
実施例 2	90.0	14.0	0.87
実施例 3	84.0	13.7	0.88
実施例 4	85.0	13.6	0.89
実施例 5	90.0	9.0	0.91
実施例 6	83.3	14.0	0.89
比較例 1	85.2	17.2	0.86
比較例 2	90.0	20.0	0.81
比較例 3	78.0	11.0	0.89
比較例 4	64.0	13.5	0.88

20

30

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
C 0 7 C	9/04	(2006.01)	C 0 7 C	1/04	
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 C	9/04	
C 0 7 C	9/02	(2006.01)	C 0 7 B	61/00	3 0 0
			C 0 7 C	9/02	

審査官 西山 義之

(56)参考文献 特開平05 - 084444 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00-38/74