

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6982216号  
(P6982216)

(45) 発行日 令和3年12月17日(2021.12.17)

(24) 登録日 令和3年11月22日(2021.11.22)

(51) Int.Cl.		F I	
BO1J	37/02 (2006.01)	BO1J	37/02 I O I E
BO1J	37/18 (2006.01)	BO1J	37/18
BO1J	27/22 (2006.01)	BO1J	27/22 M
C1OJ	1/28 (2006.01)	C1OJ	1/28
C1OG	2/00 (2006.01)	C1OG	2/00

請求項の数 10 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2021-501065 (P2021-501065)  
 (86) (22) 出願日 平成30年6月21日(2018.6.21)  
 (65) 公表番号 特表2021-526076 (P2021-526076A)  
 (43) 公表日 令和3年9月30日(2021.9.30)  
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2018/092084  
 (87) 国際公開番号 W02019/192079  
 (87) 国際公開日 令和1年10月10日(2019.10.10)  
 審査請求日 令和2年9月30日(2020.9.30)  
 (31) 優先権主張番号 201810283256.6  
 (32) 優先日 平成30年4月2日(2018.4.2)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 中国 (CN)

(73) 特許権者 520335934  
 国家能源投資集団有限責任公司  
 CHINA ENERGY INVEST  
 MENT CORPORATION LI  
 M I T E D  
 中華人民共和国 100011 北京市東  
 城区安定門西濱河路22号  
 (73) 特許権者 520380978  
 北京低▲タン▼清▲潔▼能源研究所  
 中華人民共和国 102209 北京市昌平区  
 未来科技城神▲華▼低▲タン▼001 信箱  
 (74) 代理人 100108453  
 弁理士 村山 靖彦  
 (74) 代理人 100110364  
 弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィッシャー・トロプシュ合成反応用の担持型 ε / ε' 炭化鉄触媒、その製造方法及びフィッシャー・トロプシュ合成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1) 触媒担体を鉄塩の水溶液中に浸漬し、浸漬後の担体を乾燥させて焙焼し、触媒前駆体を得る工程と、

(2) 前記触媒前駆体を、H<sub>2</sub>とともに300～550の温度で前駆体還元を行う工程と、

(3) 工程(2)で得られた材料を、H<sub>2</sub>とCOのモル比が1.2～2.8:1であるH<sub>2</sub>、COとともに90～185の温度で前処理する工程と、

(4) 工程(3)で得られた材料を、H<sub>2</sub>とCOのモル比が1.0～3.2:1であるH<sub>2</sub>、COとともに200～300の温度で炭化物を製造する工程と、を含むことを特徴とするフィッシャー・トロプシュ合成反応用の担持型 ε / ε' 炭化鉄触媒の製造方法。

【請求項2】

前記鉄塩は、硝酸第二鉄、塩化第二鉄及び硫酸第一鉄アンモニウムのうちの少なくとも1種であり、

好ましくは、前記浸漬は、乾燥後の浸漬済み担体中の鉄含有量を10～30重量%にし、

好ましくは、前記乾燥、焙焼の過程において、まず、前記浸漬済み担体を20～30で0.5～4h乾燥させ、次に、温度35～80、真空度250～1200Paで6～10hオープン乾燥し、オープン乾燥した材料を110～150で3～24h乾燥させ、得た材料を300～550の温度で1～10h焙焼することを、請求項1に記載

の製造方法。

【請求項 3】

前記触媒担体は、シリカ、アルミナ及び二酸化チタンのうちの少なくとも 1 種であり、好ましくは、前記触媒担体の粒度は 30 ~ 200  $\mu\text{m}$  である、請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

工程 (2) では、前記前駆体還元は、圧力が 0.1 ~ 1.5 気圧、好ましくは 0.3 ~ 2.6 気圧、時間が 0.7 ~ 1.5 h、好ましくは 1 ~ 1.2 h であり、

さらに好ましくは、工程 (2) では、前記  $\text{H}_2$  のガス速度は 600 ~ 25000  $\text{mL/h/g}$ 、より好ましくは 2800 ~ 22000  $\text{mL/h/g}$  である、請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

10

【請求項 5】

工程 (3) では、前記前処理は、圧力が 0.05 ~ 7 気圧、好ましくは 0.08 ~ 4.5 気圧であり、時間が 15 ~ 120 min、好ましくは 20 ~ 90 min であり、

さらに好ましくは、工程 (3) では、前記  $\text{H}_2$  と  $\text{CO}$  の総ガス速度は、300 ~ 12000  $\text{mL/h/g}$ 、より好ましくは 1500 ~ 9000  $\text{mL/h/g}$  である、請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

【請求項 6】

工程 (4) では、前記炭化物の製造は、圧力が 0.1 ~ 1.0 気圧、好ましくは 0.2 ~ 4.5 気圧であり、時間が 1.5 ~ 1.5 h、好ましくは 2.5 ~ 1.2 h であり、

好ましくは、工程 (4) では、前記  $\text{H}_2$  と  $\text{CO}$  の総ガス速度は 500 ~ 30000  $\text{mL/h/g}$ 、より好ましくは 3000 ~ 25000  $\text{mL/h/g}$  である、請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

20

【請求項 7】

前記前処理後の系の温度を 0.2 ~ 5  $^{\circ}\text{C/min}$  の昇温速度で 200 ~ 300  $^{\circ}\text{C}$  に上げ、

好ましくは、前記前処理後の系の温度を 0.2 ~ 2.5  $^{\circ}\text{C/min}$  の昇温速度で 210 ~ 290  $^{\circ}\text{C}$  に上げる工程をさらに含む、請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

【請求項 8】

前記前駆体還元、前処理及び炭化物製造の過程は、フィッシャー・トロプシュ合成反応器で行われる、請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

30

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の製造方法によって得られるフィッシャー・トロプシュ合成反応用の担持型  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  炭化鉄触媒。

【請求項 10】

フィッシャー・トロプシュ合成反応の条件下で、合成原料ガスを触媒と接触させる工程を含むフィッシャー・トロプシュ合成方法であって、

前記触媒は、請求項 9 に記載のフィッシャー・トロプシュ合成反応用の担持型  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  炭化鉄触媒であり、

好ましくは、前記フィッシャー・トロプシュ合成は、高温高圧連続反応器で行われる、ことを特徴とするフィッシャー・トロプシュ合成方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フィッシャー・トロプシュ合成反応用の触媒の分野に関し、具体的には、フィッシャー・トロプシュ合成反応用の担持型  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  炭化鉄触媒、その製造方法及びフィッシャー・トロプシュ合成方法に関する。

【背景技術】

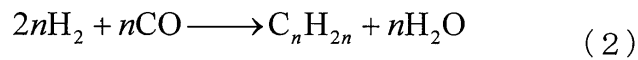
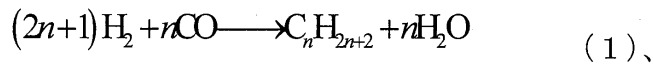
【0002】

中国の一次エネルギーの構成には、石炭が豊富であり、石油やガスが不足するという特

50

徴があり、経済の発展に伴い、外国の石油への依存度は高まり、2015年に61%に達し、中国のエネルギー安全に深刻な影響を与えている。フィッシャー・トロプシュ合成は近年ますます重要になるエネルギー変換経路であり、一酸化炭素と水素ガスの合成ガスを液体燃料と化学品に変換することができる。近年、フィッシャー・トロプシュ合成による間接石炭液化技術は、石炭をクリーン化して利用することを可能にし、石油の海外依存の問題を部分的に解決することができるので、中国では、石油代替や石炭のクリーン化に使用される最適な技術となっている。長年の努力の結果、中国では、16万トン/年の鉄系石炭間接液化技術の産業実積を達遂げており、エン鉱集団では100万トン/年、神華寧煤集団では400万トン/年の鉄系石炭間接液化プラントは試験運転中である。フィッシャー・トロプシュ合成の反応方程式は次のとおりである。

【化1】



【0003】

アルカンとアルケンに加えて、工業用フィッシャー・トロプシュ合成では、副生成物として二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)とメタン(CH<sub>4</sub>)も生成される。フィッシャー・トロプシュ合成反応は、メカニズムが複雑であり、CO解離、炭素(C)水素化、CH<sub>x</sub>鎖延長、及び炭化水素産物の脱着と酸素(O)の除去を引き起こす水素化と脱水素化の反応など、多くの工程がある。実用化の観点から、フィッシャー・トロプシュ合成触媒を改良する主な目的は、対象産物の選択性を高め、副生成物の選択性を低下させ、触媒の安定性を高め、触媒の寿命を延ばすことである。

【0004】

鉄は、フィッシャー・トロプシュ合成触媒を製造するための最も安価な遷移金属である。鉄系フィッシャー・トロプシュ合成触媒の活性相は、一般に炭化鉄であると考えられている。従来の鉄系触媒は、水性ガス変換(CO + H<sub>2</sub>O → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>)活性が高いため、通常、副生成物であるCO<sub>2</sub>に対する選択性が高く、通常、転化原料となる一酸化炭素の25%~45%を占める。これは、フィッシャー・トロプシュ合成反応用の鉄系触媒の主な欠点である。

【0005】

鉄系フィッシャー・トロプシュ合成触媒の活性相である純相の炭化鉄を合成することは非常に困難である。鉄系触媒の活性相の変化は非常に複雑であるので、活性相の性質と鉄系触媒のフィッシャー・トロプシュ合成反応メカニズムについてはかなりの論争がある。フィッシャー・トロプシュ合成反応の条件下で観察されるさまざまな炭化物には、Fe<sub>2</sub>C、Fe<sub>3</sub>C、Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>及びFe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>がある。2010年にトップジャーナルJournal of the American Chemical Society(JACS)に発表された文献「Stability and reactivity of iron carbide catalyst phases in Fischer-Tropsch synthesis: Controlling μ<sub>c</sub>」では、さまざまな炭化鉄の生成条件を徹底的に計算して実験したところ、図1に示すように、炭化鉄相転移(Fe<sub>3</sub>C → Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>相転移)の発生が温度とH<sub>2</sub>/CO比に依存する。具体的には、温度が高く炭素化学ポテンシャル(μ<sub>c</sub>)が低い、つまりH<sub>2</sub>/CO比が高いと、通常、Fe<sub>3</sub>Cが優先的に形成され、逆に、μ<sub>c</sub>が高く(H<sub>2</sub>/CO比が低い)、温度が中等(~250℃)であると、Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>

10

20

30

40

50

が形成される傾向になり、 $\gamma$ -炭化物は、より低い温度とより高い炭素化学ポテンシャル  $\mu_C$  では、優先的に形成される。

#### 【0006】

本文の主な観点を図1に示し、この文献では、 $Fe_2O_3$  を出発前駆体として、フィッシャー・トロプシュ合成反応の雰囲気で一連の実験を行い、その相転移をXRD及びシンクロトロン放射インサイチュXASでテストした。より高い炭素化学ポテンシャル  $\mu_C$  では、 $\gamma$ -炭化鉄は、穏やかな条件～約200℃で生成されて安定的に存在し、250℃に近づくと、熱力学的に安定した $\delta$ - $Fe_5C_2$ に変換される。工業用フィッシャー・トロプシュ合成による生産では、副生する蒸気の飽和蒸気圧を高め、高品質の蒸気を得て、経済的利益を向上させるために、鉄系フィッシャー・トロプシュ合成の温度は235℃～265℃とされる。言い換えれば、この権威のある文献から、200℃以上では $\gamma$ -炭化鉄が不安定になるので、現代のフィッシャー・トロプシュ合成産業に適した触媒として使用できないことを示している。

10

#### 【0007】

2015年に、「Nature」のサブジャーナル「Nature communication」に発表された文献「Metal organic framework-mediated synthesis of highly active and stable Fischer-Tropsch catalysts」は、炭化物の合成を試みたところ、 $\delta$ - $Fe_5C_2$ を合成している。これは、現代のフィッシャー・トロプシュ合成工業で使用される温度に適した触媒であるが、その $CO_2$ 選択性は46%と高く、このため、 $CO$ 利用効率の理論最大値がわずかに54%であり、低効率が低い。

20

#### 【0008】

CN104399501Aは、低温フィッシャー・トロプシュ合成反応に適した $\delta$ - $Fe_5C_2$ ナノ粒子の製造方法を提供し、その出発前駆体が鉄骨格であり、反応系がポリエチレングリコール溶媒の間欠的な非連続反応である。この触媒は、 $CO_2$ 選択性が18.9%、 $CH_4$ 選択性が17.3%である。その欠点は、200℃以下の低温でしか使用できず、反応を継続的に実施できないことである。このことから、この触媒が現代のフィッシャー・トロプシュ合成産業の条件下での連続生産には適していないことが示されている。

#### 【0009】

上記技術のいずれでも、製造プロセスが複雑であり、原料が高価であり、触媒の安定性が不十分であり、 $CO_2$ 又は $CH_4$ 副生成物の選択性が高すぎるという問題を抱えている。

30

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0010】

本発明の目的は、従来技術に存在する上記技術的問題を解決するために、フィッシャー・トロプシュ合成反応用の担持型 $\gamma$ -炭化鉄触媒、その製造方法及びフィッシャー・トロプシュ合成方法を提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0011】

上記目的を達成させるために、本発明の第1態様は、  
 (1) 触媒担体を鉄塩の水溶液中に浸漬し、浸漬後の担体を乾燥させて焙焼し、触媒前駆体を得る工程と、  
 (2) 前記触媒前駆体を、 $H_2$ とともに300～550℃の温度で前駆体還元を行う工程と、  
 (3) 工程(2)で得られた材料を、 $H_2$ と $CO$ のモル比が1.2～2.8:1である $H_2$ 、 $CO$ とともに90～185℃の温度で前処理する工程と、  
 (4) 工程(3)で得られた材料を、 $H_2$ と $CO$ のモル比が1.0～3.2:1である $H_2$ 、 $CO$ とともに200～300℃の温度で炭化物を製造する工程と、を含むフィッシャー・トロプシュ合成反応用の担持型 $\gamma$ -炭化鉄触媒の製造方法を提供する。

40

50

## 【 0 0 1 2 】

本発明の第2態様は、本発明に記載の製造方法によって得られるフィッシャー・トロプシュ合成反応用の担持型 / '炭化鉄触媒を提供する。

## 【 0 0 1 3 】

本発明の第3態様は、フィッシャー・トロプシュ合成反応の条件下で、合成原料ガスを触媒と接触させる工程を含むフィッシャー・トロプシュ合成方法であって、前記触媒は本発明の第2態様に前記のフィッシャー・トロプシュ合成反応用の担持型 / '炭化鉄触媒であるフィッシャー・トロプシュ合成方法を提供する。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 1 4 】

本発明は以下の技術的效果を有する。

(1) 使用される原料は、入手しやすく低価である。前駆体を合成する主な原料である鉄源は、市販の鉄塩であってもよく、活性相である炭化物を合成するときに、フィッシャー・トロプシュ合成反応系に固有の反応ガス(CO及びH<sub>2</sub>)のみが使用され、ほかの無機又は有機物反応原材料が必要とされないため、既存の文献に記載の技術と比較して大幅に簡素化されている。

(2) 操作工程はシンプルであり、好ましい実施形態では、炭化物触媒の製造とフィッシャー・トロプシュ合成は同じ反応器で行われるため、追加の活性相炭化物の製造のための反応装置は必要ではなく、製造過程に亘って、前駆体還元、前処理及び炭化物製造の3つの工程だけで十分であり、同じ反応器において活性相の製造と合成反応をインサイチュで

実現できる。

(3) 本発明の方法は、担体に担持させる純度100%の活性相 / '炭化鉄を製造することができ、得た担持型 / '炭化鉄触媒は、高温高压(たとえば、235~250の温度、2.3~2.5MPaの圧力)連続反応器に適しており、反応の安定性が非常に高く、従来の文献の理論である「高い炭素化学ポテンシャル $\mu_c$ では、 / '炭化鉄は200未満の穏やかな条件のみで安定して存在するのが可能である」という理論的な技術的障壁を破り、その安定的に存在できる温度が250と高く、そしてCO<sub>2</sub>選択性が非常に低く、工業用フィッシャー・トロプシュ合成反応の条件では、高压連続反応器を用いて、400h以上を超えて連続的かつ安定的に反応することができ、反応産物のCO<sub>2</sub>選択性が5%以下(好ましい場合、2.5%以下)であり、また、副生成物のCH<sub>4</sub>の

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 1 5 】

【図1】従来技術における炭化鉄の変換の関係図である。

【図2】実施例1における前駆体1の走査型透過電子顕微鏡TEM像である。

【図3】実施例1における前駆体1の高解像度透過型電子顕微鏡HRTEM像である。

【図4】実施例1の担持型 / '炭化鉄触媒の製造過程のインサイチュXRDパターン

である。

【図5】実施例1で得た担持型 / '炭化鉄触媒のインサイチュXRDパターンである。

【図6】実施例1の担持型 / '炭化鉄触媒の製造過程のインサイチュメスバウアースペクトルである。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 1 6 】

本明細書に開示されている範囲の端点及び任意の値は、この正確な範囲又は値に限定されず、これらの範囲又は値は、これらの範囲又は値に近い値を含むと理解されるべきである。数値範囲の場合、各範囲の端点値の間、各範囲の端点値と個々の点値の間、及び個々の

10

20

30

40

50

点値の間を組み合わせ、1つ以上の新しい数値範囲を得ることができ、これらの値の範囲は、本明細書で具体的に開示されているものとして見なされるべきである。

【0017】

本発明の第1態様は、

(1) 触媒担体を鉄塩の水溶液中に浸漬し、浸漬後の担体を乾燥させて焙焼し、触媒前駆体を得る工程と、

(2) 前記触媒前駆体を、 $H_2$  とともに  $300 \sim 550$  の温度で前駆体還元を行う工程と、

(3) 工程(2)で得られた材料を、 $H_2$  と  $CO$  のモル比が  $1.2 \sim 2.8 : 1$  である  $H_2$ 、 $CO$  とともに  $90 \sim 185$  の温度で前処理する工程と、

(4) 工程(3)で得られた材料を、 $H_2$  と  $CO$  のモル比が  $1.0 \sim 3.2 : 1$  である  $H_2$ 、 $CO$  とともに  $200 \sim 300$  の温度で炭化物を製造する工程と、を含むフィッシャー・トロプシュ合成反応用の担持型 / 炭化鉄触媒の製造方法を提供する。

10

【0018】

本発明において、前記鉄塩は、本分野で一般的に使用される水に可溶性鉄塩であってもよく、市販品であってもよく、例えば、前記鉄塩は、硝酸第二鉄、塩化第二鉄及び硫酸第一鉄アンモニウムのうちの少なくとも1種である。

【0019】

本発明において、前記触媒担体は、本分野でよく使用されるものであってもよく、例えば、前記触媒担体は、シリカ、アルミナ及び二酸化チタンのうちの少なくとも1種である。本発明において、好ましくは、前記触媒担体の粒度が  $30 \sim 200 \mu m$  である。

20

【0020】

本発明において、好ましくは、前記浸漬は、乾燥後の浸漬済み担体中の鉄含有量を  $10 \sim 30$  重量%にする。前記浸漬は、浸漬後の担体中の鉄の担持量が要件を満たせば、本分野でよく使用されるものであってもよく、好ましくは、前記浸漬は飽和浸漬法である。

【0021】

本発明の1つの好ましい実施形態によれば、前記乾燥、焙焼の過程において、まず、前記浸漬済み担体を  $20 \sim 30$  で  $0.5 \sim 4$  h 乾燥させ、次に、温度  $35 \sim 80$ 、真空度  $250 \sim 1200 Pa$  で  $6 \sim 10$  h オープン乾燥し、オープン乾燥した材料を  $110 \sim 150$  で  $3 \sim 24$  h 乾燥させ、得た材料を  $300 \sim 550$  の温度で  $1 \sim 10$  h 焙焼することを含む。上記オープン乾燥の過程はオープンにて行われ、前記焙焼の過程はマッフル炉にて行われるようにしてもよい。

30

【0022】

本発明において、工程(2)は、前駆体中の鉄原子からナノ鉄粉末をインサイチュで生成する役割と、生成したナノ鉄粉末を表面浄化する役割を同時に果たす。

【0023】

本発明において、工程(2)の  $H_2$  は、 $H_2$  流れの形で反応系に導入することができ、また、前駆体還元処理の圧力は、 $H_2$  流れの圧力を制御することにより制御され、好ましくは、工程(2)では、前記前駆体還元は、圧力が  $0.1 \sim 1.5$  気圧、好ましくは  $0.3 \sim 2.6$  気圧であり、時間が  $0.7 \sim 1.5$  h、好ましくは  $1 \sim 1.2$  h である。

40

【0024】

本発明において、前記  $H_2$  の使用量は、処理対象原料の量に応じて決定することができるが、好ましくは、工程(2)では、前記  $H_2$  のガス速度は、 $600 \sim 25000 mL / h / g$ 、より好ましくは  $2800 \sim 22000 mL / h / g$  である。

【0025】

本発明において、工程(3)の  $H_2$  及び  $CO$  は、( $H_2 + CO$ ) 混合ガス流れの形で反応系に導入することができ、また、前処理過程の圧力は、( $H_2 + CO$ ) 混合ガス流れの圧力を制御することにより制御され、好ましくは、工程(3)では、前記前処理は、圧力が  $0.05 \sim 7$  気圧、より好ましくは  $0.08 \sim 4.5$  気圧であり、時間が  $15 \sim 120 min$ 、より好ましくは  $20 \sim 90 min$  である。

50

## 【0026】

本発明において、好ましくは、工程(3)では、前記 $H_2$ と $CO$ の総ガス速度は、 $300 \sim 12000 \text{ mL/h/g}$ 、より好ましくは $1500 \sim 9000 \text{ mL/h/g}$ である。

## 【0027】

本発明において、工程(4)の $H_2$ 及び $CO$ は、( $H_2 + CO$ )混合ガス流れの形で反応系に導入することができ、また、炭化物製造過程の圧力は、( $H_2 + CO$ )混合ガス流れの圧力を制御することにより制御され、好ましくは、工程(4)では、前記炭化物の製造は、圧力が $0.1 \sim 10$ 気圧、好ましくは $0.2 \sim 4.5$ 気圧であり、時間が $1.5 \sim 15 \text{ h}$ 、好ましくは $2.5 \sim 12 \text{ h}$ である。

## 【0028】

本発明において、好ましくは、工程(4)では、前記 $H_2$ と $CO$ の総ガス速度は、 $500 \sim 30000 \text{ mL/h/g}$ 、より好ましくは $3000 \sim 25000 \text{ mL/h/g}$ である。

## 【0029】

本発明の1つの好ましい実施形態によれば、前記製造方法は、前記前処理後の系の温度を $0.2 \sim 5 \text{ /min}$ の昇温速度で $200 \sim 300$ に上げる工程をさらに含む。この好ましい実施形態では、得られた純相 / '炭化鉄触媒は、フィッシャー・トロプシュ合成反応において、より良好且つ効果的な産物の選択性を有する。さらに好ましくは、前記前処理後の系の温度を $0.2 \sim 2.5 \text{ /min}$ の昇温速度で $210 \sim 290$ に上げる。

## 【0030】

本発明において、特に断らない限り、「 $\text{mL/h/g}$ 」は、原料 $1 \text{ g}$ に対する1時間当たりのガス供給体積である。

## 【0031】

本発明の1つの好ましい実施形態によれば、前記前駆体還元、前処理及び炭化物製造の過程は、フィッシャー・トロプシュ合成反応器で行われる。この好ましい実施形態では、触媒製造とフィッシャー・トロプシュ合成は同じ反応器で行われるので、触媒製造過程における $H_2$ と $CO$ 原料は、フィッシャー・トロプシュ合成反応系の固有の原料であってもよく、追加の活性相炭化物の製造のための反応装置は必要ではなく、製造過程に亘って、同じ反応器内で活性相の製造と合成反応をインサイチュで実現することができ、このため、操作工程はより簡便になる。

## 【0032】

本発明の第2態様は、本発明に記載の製造方法によって得られるフィッシャー・トロプシュ合成反応用の担持型 / '炭化鉄触媒を提供する。前記担持型 / '炭化鉄触媒の活性相は、 $100\%$ 純相の / '炭化鉄を有する。

## 【0033】

本発明の第3態様は、フィッシャー・トロプシュ合成反応の条件下で、合成用の原料ガスを触媒と接触させる工程を含む、前記触媒は、本発明の第3態様に記載のフィッシャー・トロプシュ合成反応用の担持型 / '炭化鉄触媒であるフィッシャー・トロプシュ合成方法を提供する。

## 【0034】

本発明の担持型 / '炭化鉄触媒は、高温高压でフィッシャー・トロプシュ合成反応を行うことができるフィッシャー・トロプシュ合成触媒として用いられ、例えば、前記フィッシャー・トロプシュ合成反応の条件は、温度 $235 \sim 250$ 、圧力 $2.3 \sim 2.5 \text{ MPa}$ を含む。

## 【0035】

本発明において、特に断らない限り、前記圧力とは絶対圧力をいう。

## 【0036】

本発明において、好ましくは、前記フィッシャー・トロプシュ合成は、高温高压連続反応器内で行われる。本発明の担持型 / '炭化鉄触媒は、フィッシャー・トロプシュ合

10

20

30

40

50

成反応が、高温高压連続反応器内で400時間以上連続的かつ安定的に行えるようにすることができる。

【0037】

以下、実施例にて本発明を詳細に説明する。

【0038】

以下の実施例及び比較例では、比較の便宜上、すべて原料は同じ会社からのものであるが、実際の操作には、この会社製の原料に限定されるものではない。

【0039】

実施例1

当該実施例は、本発明の担持型 / '炭化鉄触媒、及びその製造方法を説明する。

(1) 硝酸第二鉄九水和物結晶を完全に純水に溶解して硝酸第二鉄溶液(濃度0.12g/mL)とし、粒度30~200 $\mu$ mのシリカ担体(国薬集団化学試剤有限公司から購入、ケイ素担体)10.0gを準備し、浸漬後の担体のFe含有量が30重量%となるように、上記硝酸第二鉄溶液をシリカ担体上に飽和浸漬させ、30 で0.5h放置して乾燥させた。

(2) 上記浸漬済み担体を真空オーブンに入れて、真空度を250Pa、温度を35 に設定して、10hオーブン乾燥し、次に110 オーブンに入れて24h乾燥させた。

(3) 乾燥させた上記浸漬済み担体をマッフル炉に入れて、温度500 で1h焙焼し、前駆体1を得た。

(4) 上記前駆体1を管式フィッシャー・トロプシュ合成反応器に投入して、550 の温度で、ガス速度2800mL/h/g、圧力2.6気圧のH<sub>2</sub>流れを導入して1h反応させた。

(5) 反応器内の温度を185 に下げながら、H<sub>2</sub>流れをモル比H<sub>2</sub>/CO=1.2、ガス速度9000mL/h/g、全圧0.08気圧の(H<sub>2</sub>+CO)ガス流れに変更して、前処理反応を90min行った。

(6) 反応器内のガス流れを、モル比H<sub>2</sub>/CO=3.2、ガス速度25000mL/h/g、全圧0.2気圧の(H<sub>2</sub>+CO)ガス流れに変更しながら、2.5 /minの昇温速度で290 まで安定的に昇温し、2.5h保温した。担持型 / '炭化鉄触媒を得て、A1とした。

【0040】

当該実施例について、以下のテストを行った。

1) 前駆体1に対して、走査型透過電子顕微鏡TEM及び高解像度透過型電子顕微鏡(HRTEM)によるテストを行った。この結果を図2及び図3に示す。

2) インサイチュXRD検出技術を行い、つまり、上記触媒の製造過程において、X線回折装置(Rigaku社から購入、D/Max-2600/PC型)を使用して、材料の結晶相転移をモニタリングした。この結果を図4、5に示す。

図4から、前駆体1(-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相)から対象炭化物( / '炭化鉄相)への変化過程が明確に見られ、図5から明らかなように、生成した対象産物である / '炭化鉄は、結晶性が良好であり、 / '炭化鉄のすべての特徴的なピークに対応し、純度が極めて高く、他の不純物が一切なかった。

3) インサイチュメスbauer分光検出技術を用い、つまり、上記触媒の製造過程においてインサイチュメスbauer分光法(Transmission<sup>57</sup>Fe、<sup>57</sup>Co(Rh)源正弦スペクトロメーター、下同)を使用して材料の組成変化をモニタリングし、250 の飽和蒸気圧の水蒸気を反応ガスに追加した処理(高温水蒸気処理)を、対象産物の活性相 / 'の炭化鉄に付し、これにより、工業化条件下で長期間運転後の状況をシミュレーションした。インサイチュメスbauer分光法によりモニタリングしたところ、前駆体1から対象炭化物への変化過程、及び高温水蒸気処理によりシミュレーションした工業条件下での長期間運転後の状況が明らかになった。具体的な結果を図6及び表1に示す。

図6から、前駆体から対象炭化物への変化過程及び高温水蒸気処理の過程が明らかにな

10

20

30

40

50

った。

表1は、相変換の具体的なデータを統計したものであり、表1からわかるように、実施例1で製造した対象産物中、活性相  $\epsilon'$  炭化物の純度は100%であり、シミュレートされた工業化条件下で長期間運転後でも、その純度はまだ100%であった。このことから、本発明の方法は純度100%の活性相  $\epsilon'$  炭化鉄担持型触媒を製造することができ、そして、本発明の製造方法に従って得られた担持型  $\epsilon'$  炭化鉄触媒は250の高温で安定的に存在でき、さらに、シミュレーションした工業用の高温高压水蒸気で浸食した後でも、この触媒中の活性相  $\epsilon'$  炭化鉄は100%の純度を維持することを示している。

【0041】

【表1】

10

表1

処理条件	相	相のモル含有量
還元後の前駆体	$Fe^0$	94%
	$Fe^{3+}$	6%
前処理後の原料	$Fe^0$	88%
	$Fe_xC$	12%
生成した産物中の活性相 $\epsilon'$ / $\epsilon'$ 炭化鉄	$\epsilon'-Fe_{2.2}C/\epsilon-Fe_2C$	100%
シミュレーションした工業条件下での長期間運転後	$\epsilon'-Fe_{2.2}C/\epsilon-Fe_2C$	100%

20

【0042】

実施例2

当該実施例は本発明の担持型  $\epsilon'$  炭化鉄触媒、及びその製造方法を説明する。

(1) 硫酸第一鉄アンモニウム結晶を完全に純水に溶解して硫酸第一鉄アンモニウム溶液(濃度0.08g/mL)とし、粒度30~200 $\mu$ mのアルミナ担体(国薬集団化学試剤有限公司)8.0gを準備し、浸漬後の担体のFe含有量が10重量%となるように上記硫酸第一鉄アンモニウム溶液をアルミナ担体上に飽和浸漬させ、20で4h放置して乾燥させた。

(2) 上記浸漬済み担体を真空オーブンに入れて、真空度を1200Pa、温度を80に設定して、6hオープン乾燥し、次に110オーブンに入れて3h乾燥させた。

(3) 乾燥させた上記浸漬済み担体をマッフル炉に入れて、温度300で10h焙焼し、前駆体2を得た。

(4) 上記前駆体2を管式フィッシャー・トロプシュ合成反応器に投入して、300の温度で、ガス速度22000mL/h/g、圧力0.3気圧の $H_2$ 流れを導入して12h反応させた。

(5) 反応器内の温度を90に下げながら、 $H_2$ 流れをモル比 $H_2/CO=2.8$ 、ガス速度1500mL/h/g、全圧4.5気圧の( $H_2+CO$ )ガス流れに変更して、前処理反応を20min行った。

(6) 反応器内のガス流れを、モル比 $H_2/CO=1.0$ 、ガス速度3000mL/h/g、全圧4.5気圧の( $H_2+CO$ )ガス流れに変更しながら、0.2/minの昇温速度で210まで安定的に昇温し、12h保温した。担持型  $\epsilon'$  炭化鉄触媒を得て、A2とした。

30

40

50

## 【0043】

## 実施例3

当該実施例は本発明の担持型 / '炭化鉄触媒、及びその製造方法を説明する。

(1) 塩化第二鉄結晶を完全に純水に溶解して塩化第二鉄溶液(濃度0.1g/mL)とし、粒度30~200 $\mu$ mの二酸化チタン担体(国薬集団化学試剤有限公司)11.0gを準備し、浸漬後の担体Fe含有量が19重量%となるように上記塩化第二鉄溶液を二酸化チタン担体上に飽和浸漬し、25℃で2h放置して乾燥させた。

(2) 上記浸漬済み担体を真空オーブンに入れて、真空度を450Pa、温度を70℃に設定して、9hオープン乾燥し、次に130℃オープンに入れて5h乾燥させた。

(3) 乾燥させた上記浸漬済み担体をマッフル炉に入れて、温度500℃で6h焙焼し、前駆体3を得た。 10

(4) 上記前駆体3を管式フィッシャー・トロプシュ合成反応器に投入して、温度420℃で、ガス速度7000mL/h/g、圧力1.6気圧のH<sub>2</sub>流れを導入して、8h反応させた。

(5) 反応器内の温度を降至127℃に下げながら、H<sub>2</sub>流れをモル比H<sub>2</sub>/CO=2.3、ガス速度5000mL/h/g、全圧0.5気圧の(H<sub>2</sub>+CO)ガス流れに変更して、前処理反応を80min行った。

(6) 反応器内のガス流れを、モル比H<sub>2</sub>/CO=2.7、ガス速度5000mL/h/g、全圧2.5気圧の(H<sub>2</sub>+CO)ガス流れに変更しながら、1℃/minの昇温速度で280℃まで安定的に昇温し、8h保温した。担持型 / '炭化鉄触媒を得て、A3とした。 20

## 【0044】

## 実施例4

工程(4)では、H<sub>2</sub>流れの圧力が1.5気圧であった以外、実施例1の方法に従って担持型 / '炭化鉄触媒を製造した。得た担持型 / '炭化鉄触媒をA4とした。

## 【0045】

## 実施例5

工程(4)では、H<sub>2</sub>流れのガス速度が600mL/h/gであった以外、実施例1の方法に従って担持型 / '炭化鉄触媒を製造した。得た担持型 / '炭化鉄触媒をA5とした。 30

## 【0046】

## 実施例6

工程(5)では、(H<sub>2</sub>+CO)流れの圧力が7気圧であった以外、実施例1の方法に従って担持型 / '炭化鉄触媒を製造した。得た担持型 / '炭化鉄触媒をA6とした。

## 【0047】

## 実施例7

工程(5)では、(H<sub>2</sub>+CO)流れのガス速度が300mL/h/gであった以外、実施例1の方法に従って担持型 / '炭化鉄触媒を製造した。得た担持型 / '炭化鉄触媒をA7とした。 40

## 【0048】

## 実施例8

工程(6)では、(H<sub>2</sub>+CO)流れの圧力が0.1気圧であった以外、実施例1の方法に従って担持型 / '炭化鉄触媒を製造した。得た担持型 / '炭化鉄触媒をA8とした。

## 【0049】

## 実施例9

工程(6)では、(H<sub>2</sub>+CO)流れのガス速度が30000mL/h/gであった以外、実施例1の方法に従って担持型 / '炭化鉄触媒を製造した。得た担持型 / '炭化鉄触媒をA9とした。 50

## 【 0 0 5 0 】

## 実施例 1 0

工程 ( 6 ) では、昇温速度が  $5 \text{ / min}$  であった以外、実施例 1 の方法に従って担持型 / ' 炭化鉄触媒を製造した。得た担持型 / ' 炭化鉄触媒を A 1 0 とした。

## 【 0 0 5 1 】

## 比較例 1

工程 ( 5 ) を行わず、工程 ( 4 ) で得られた材料を工程 ( 6 ) に従って直接処理した以外、実施例 1 の方法に従って担持型炭化鉄触媒を製造した。得た担持型炭化鉄触媒を D 1 とした。

## 【 0 0 5 2 】

## 比較例 2

工程 ( 5 ) では、 $\text{H}_2$  と  $\text{CO}$  のモル比が  $1.0$  であった以外、実施例 1 の方法に従って担持型炭化鉄触媒を製造した。得た担持型炭化鉄触媒を D 2 とした。

## 【 0 0 5 3 】

## 比較例 3

工程 ( 6 ) では、 $\text{H}_2$  と  $\text{CO}$  のモル比が  $3.5$  であった以外、実施例 1 の方法に従って担持型炭化鉄触媒を製造した。得た担持型炭化鉄触媒を D 3 とした。

## 【 0 0 5 4 】

## 比較例 4

工程 ( 5 ) では、前処理の温度が  $200$  であり、工程 ( 6 ) では、炭化物の製造の温度が  $310$  であった以外、実施例 1 の方法に従って担持型炭化鉄触媒を製造した。得た担持型炭化鉄触媒を D 4 とした。

## 【 0 0 5 5 】

## 比較例 5

当該比較例は従来技術 ( N . L o h i t h a r n e t a l . / J o u r n a l o f C a t a l y s i s 2 5 5 ( 2 0 0 8 ) 1 0 4 ~ 1 1 3 ) における炭化鉄触媒の製造方法を説明する。

( 1 )  $100 \text{ Fe} / 5 \text{ Cu} / 17 \text{ Si}$  のモル比で、原料として  $0.6 \text{ mol} / \text{L}$  の  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  とを混合し、 $60 \text{ mL}$  の  $\text{H}_2\text{O}$  を加えて溶解し、さらに  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  を取り、 $40 \text{ mL}$  のプロパノールに加えて溶解させた。上記で得られた 2 つの溶液を混合し、 $83 \pm 3$  に加熱した。

( 2 )  $2.7 \text{ mol} / \text{L}$  の  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液を  $83 \pm 3$  に予熱した。

( 3 ) 工程 ( 2 ) で得られた  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液を工程 ( 1 ) で得られた混合溶液に連続的に加え、沈殿が生じるまで激しく攪拌し、沈殿の終点で  $\text{pH} = 8 \sim 9$  に維持した。常温で  $17$  時間老化させ、 $1.3 \sim 1.5 \text{ L}$  の脱イオン水で十分に洗浄して  $\text{NH}_3$  を除去し、 $\text{pH} = 7 \sim 8$  にした。洗浄した沈殿物を  $110$  で  $18 \sim 24$  時間乾燥させ、空气中  $300$  で  $5$  時間か焼し、 $2$  時間で室温まで冷却した。

( 4 ) 粒子径  $< 90 \mu\text{m}$  の材料をスクリーニングして、典型的な工業的触媒の活性化条件として、 $\text{H}_2 / \text{CO}$  モル比  $1.0$ 、総ガス速度  $5000 \text{ mL} / \text{h} / \text{g}$ 、 $260$  で、 $12$  h 活性化させると、窒化鉄触媒を得て、D 5 とした。

## 【 0 0 5 6 】

## 試験例

( 1 ) メスバウアー分光法を使用して、産物である触媒 A 2 ~ A 1 0 及び D 1 ~ D 5 の活性相中の ' -  $\text{Fe}_2$  .  $_2 \text{C} /$  ' -  $\text{Fe}_2 \text{C}$  相のモル含有量を測定した。結果を表 2 に示す。

( 2 ) 反応ガスのモル比  $\text{H}_2 / \text{CO} = 1.5$ 、圧力  $2.4 \text{ MPa}$ 、温度  $235$  、及び (  $\text{H}_2 + \text{CO}$  ) 総ガス速度  $20000 \text{ mL} / \text{h} / \text{g}$  の条件下で、産物としての触媒 A 1 ~ A 1 0、D 1 ~ D 5 のそれぞれを、反応ガス  $\text{H}_2$  及び  $\text{CO}$  と接触させて、フィッシャー・トロプシュ合成反応を行った。 $10 \text{ h}$  と  $400 \text{ h}$  での触媒活性と産物の選択性をモニタリングした。

10

20

30

40

50

$\text{CO}_2$  選択性% = [ 排出材料中の  $\text{CO}_2$  のモル数 / ( 供給材料中の  $\text{CO}$  のモル数 - 排出材料中の  $\text{CO}$  のモル数 ) ]  $\times 100\%$  ;

$\text{CO}$  転化率% = [ ( 供給材料中の  $\text{CO}$  のモル数 - 排出材料中の  $\text{CO}$  のモル数 ) / 供給材料中の  $\text{CO}$  のモル数 ]  $\times 100\%$  ;

$\text{CH}_4$  選択性% = [ 排出材料中の  $\text{CH}_4$  のモル数 / ( 供給材料中の  $\text{CO}$  のモル数  $\times$   $\text{CO}$  転化率% (  $1 - \text{CO}_2$  の選択性% ) ) ]  $\times 100\%$  ;

有効な産物の選択性% =  $100\% - \text{CO}_2$  選択性% -  $\text{CH}_4$  選択性%。

結果を表3に示す。

【0057】

【表2】

10

表2

触媒	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
$\epsilon'$ - $\text{Fe}_{2.2}\text{C}/\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{C}$ モル含有量	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
触媒	A9	A10	D1	D2	D3	D4	D5	
$\epsilon'$ - $\text{Fe}_{2.2}\text{C}/\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{C}$ モル含有量	100%	100%	61%	50%	68%	55%	18%	

20

【0058】

表2の結果から明らかなように、本発明の製造方法は、活性相が100%の純相 / 炭化鉄触媒を製造することができた。

【0059】

【表 3】

表 3

効果	CO転化速度 mmol/h/g-Fe		CO <sub>2</sub> 選択性% 1		CH <sub>4</sub> 選択性%		有効な産物の 選択性% <sup>2</sup>	
	10	400	10	400	10	400	10	400
反応時間 h								
A 1	180.7	180.7	0.5	0.5	8.7	8.9	90.8	90.6
A 2	160.8	160.2	1.4	1.5	8.7	8.8	89.9	89.7
A 3	149.5	148.7	1.9	2.0	9.1	9.4	89	88.6
A 4	125.6	122.3	2.6	3	11.5	12.5	85.9	84.5
A 5	110.8	106.3	3	3.5	12.3	13.3	84.7	83.2
A 6	130.6	126.1	2.6	2.9	11.8	12.6	85.6	84.5
A 7	140.6	136.6	3.2	3.6	13.2	13.2	83.6	83.2
A 8	120.8	116.3	4	4.6	12.6	12.9	83.4	82.5
A 9	118.8	116.6	2.3	2.8	10.9	10.3	86.8	86.9
A 1 0	139.9	135.9	3.5	3.5	10.2	10.5	86.3	86
D 1	80.3	72.1	18.3	20.9	15.3	18.3	66.4	60.8
D 2	73.8	68.6	16.7	19.3	16.2	19	67.1	61.7
D 3	85.6	79.3	22.3	25.4	15.3	18.7	62.4	55.9
D 4	90.2	80.6	20.3	23.6	17	20.3	62.7	56.1
D 5	31.3	27.6	28.5	33.7	18.6	23.5	52.9	42.8

1：以上の選択性はCOの全転化量に基づくものである。

2：有効な産物の選択性とは、副生成物CO<sub>2</sub>とCH<sub>4</sub>以外の産物の選択性である。

## 【0060】

表3の結果から明らかなように、本発明の方法で製造した担持型 / '炭化鉄触媒は、工業条件下で、極低CO<sub>2</sub>選択性を示し、好ましい場合は、CO<sub>2</sub>の選択性は5%未満であり、さらにゼロに近く、一方、同じ工業条件下では、従来技術により製造された炭化鉄触媒D5のCO<sub>2</sub>選択性は、28.5%~33.7%と高かった。

## 【0061】

また、本発明の方法で製造した活性相 / '炭化鉄触媒は、CH<sub>4</sub>選択性が13.5%より低く（好ましい場合は、9.5%未満）、有効な産物の選択性が82%以上（好ましい場合は、88%以上）であり、一方、従来技術により製造された炭化鉄触媒D5は、CH<sub>4</sub>選択性が高く、有効な産物の選択性が低く、COの利用効率が低下した。

## 【0062】

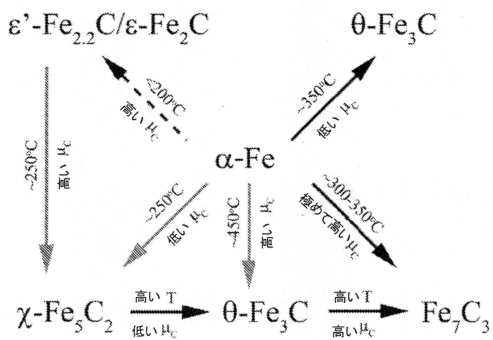
最後に、10時間目と400時間目の実験データを比較したところ、本発明の方法で製造した担持型 / '炭化鉄触媒は、400h反応後、CO転化率も産物の選択性も安定しており、明らかな変化がなく、一方、従来技術により製造された炭化鉄触媒D5は、各パラメータが大幅に低下しており、このことから、本発明の方法で製造した担持型 / '炭化鉄触媒は、従来技術の炭化鉄触媒よりもはるかに優れていることを示している。

## 【0063】

以上、本発明の好ましい実施形態を詳細に説明したが、本発明はこれに限定されない。本発明の技術的思想を逸脱せず、他の適当な方式により様々な技術的特徴を組み合わせる

ことを含む、本発明の技術案に基づいて多くの簡単な変形を行うことができ、これらの簡単な変形及び組み合わせは、本発明で開示された内容と見なされるべきであり、すべて本発明の特許範囲に属する。

【図1】



【図3】

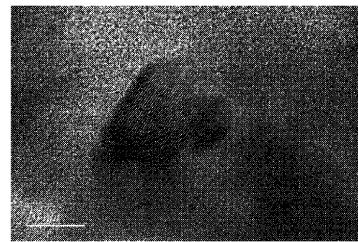
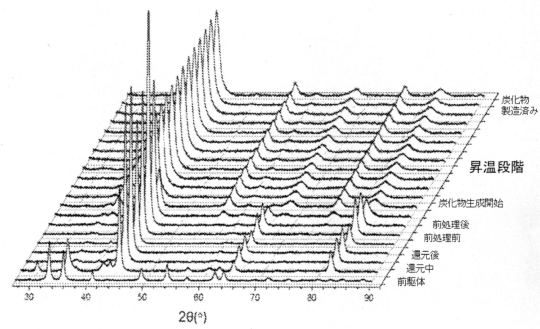


图3

【図4】



【図2】

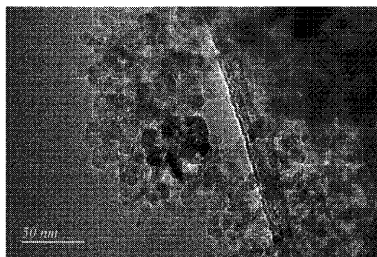
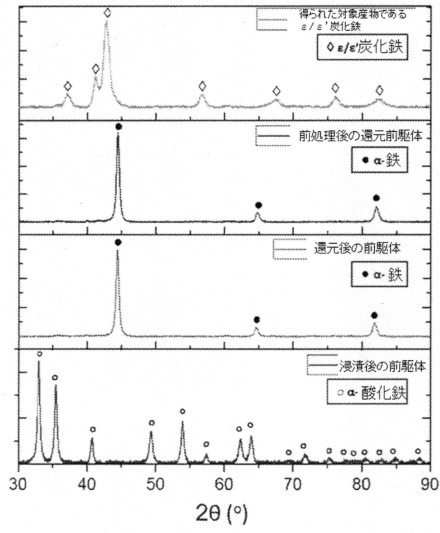
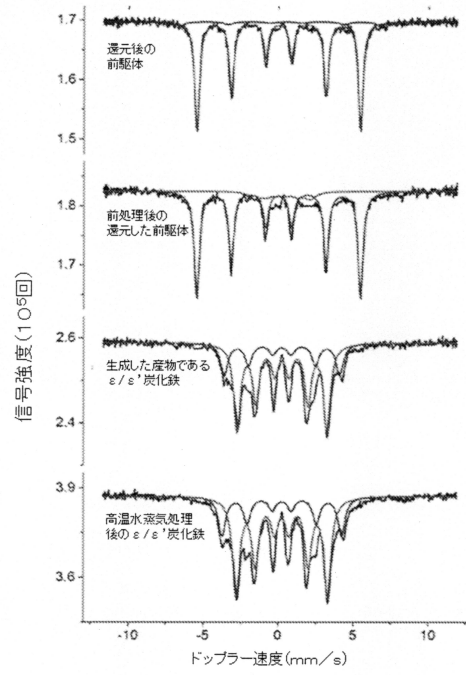


图2

【図5】



【図6】



## フロントページの続き

- (74)代理人 100133400  
弁理士 阿部 達彦
- (72)発明者 王 鵬  
中華人民共和国北京市昌平区未来科技城神華低 タン 0 0 1 信箱
- (72)発明者 張 魁  
中華人民共和国北京市昌平区未来科技城神華低 タン 0 0 1 信箱
- (72)発明者 呂 毅 軍  
中華人民共和国北京市昌平区未来科技城神華低 タン 0 0 1 信箱
- (72)発明者 林 泉  
中華人民共和国北京市昌平区未来科技城神華低 タン 0 0 1 信箱
- (72)発明者 馮 波  
中華人民共和国北京市昌平区未来科技城神華低 タン 0 0 1 信箱
- (72)発明者 門 卓武  
中華人民共和国北京市昌平区未来科技城神華低 タン 0 0 1 信箱
- (72)発明者 張 奉波  
中華人民共和国北京市昌平区未来科技城神華低 タン 0 0 1 信箱
- (72)発明者 孫 子  
中華人民共和国北京市昌平区未来科技城神華低 タン 0 0 1 信箱
- (72)発明者 繆 平  
中華人民共和国北京市昌平区未来科技城神華低 タン 0 0 1 信箱

審査官 森坂 英昭

- (56)参考文献 中国特許出願公開第102728379 (CN, A)  
中国特許出願公開第103816904 (CN, A)  
中国特許出願公開第105728020 (CN, A)  
中国特許出願公開第105195189 (CN, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

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