

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4907212号  
(P4907212)

(45) 発行日 平成24年3月28日 (2012. 3. 28)

(24) 登録日 平成24年1月20日 (2012. 1. 20)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 23/75 (2006. 01)

B O 1 J 23/74 3 1 1 M

B O 1 J 37/08 (2006. 01)

B O 1 J 37/08

C 1 O G 2/00 (2006. 01)

C 1 O G 2/00

請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2006-99879 (P2006-99879)  
 (22) 出願日 平成18年3月31日 (2006. 3. 31)  
 (65) 公開番号 特開2007-268477 (P2007-268477A)  
 (43) 公開日 平成19年10月18日 (2007. 10. 18)  
 審査請求日 平成20年7月25日 (2008. 7. 25)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に関する特許出願 (平成16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 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 紺野 博文  
 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

審査官 岡田 隆介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 一酸化炭素の還元触媒およびその調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

p H が 7 以下の水溶液で金属酸化物を前処理した後、該金属酸化物にジルコニウムを担持させ、その後焼成することにより得られる担体に、コバルトおよびルテニウムから選択される金属を 1 種類以上担持する 一酸化炭素の還元触媒の調製方法であって、該金属酸化物が球状であり、触媒の外表面から中心に向けた半径の 1 / 5 以内に、ジルコニウム酸化物の総量の 7 5 質量 % 以上が担持されていることを特徴とする一酸化炭素の還元触媒の調製方法。

【請求項 2】

p H 7 以下の水溶液が、硝酸水溶液、酢酸水溶液、硫酸水溶液、塩酸水溶液、イオン交換水、または蒸留水であることを特徴とする請求項 1 に記載の一酸化炭素の還元触媒の調製方法。

【請求項 3】

金属酸化物がアルミナまたはシリカであることを特徴とする請求項 1 に記載の一酸化炭素の還元触媒の調製方法。

【請求項 4】

触媒に対するコバルトおよびルテニウムから選択される金属の総量が 3 ~ 5 0 質量 % であることを特徴とする請求項 1 に記載の一酸化炭素の還元触媒の調製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、一酸化炭素の還元触媒およびその調製方法に関する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

近年、ガソリンや軽油のような液体燃料に対する硫黄分規制が急速に厳しくなっている。そのため、硫黄分や芳香族炭化水素の含有量が低い環境にやさしいクリーンな液体燃料の製造が不可欠となっている。このようなクリーン燃料製造法の一つとして、一酸化炭素を水素で還元する、いわゆるフィッシャー・トロプシュ（F T）合成法が挙げられる。F T合成法により、パラフィン含有量に富み、かつ硫黄分を含まない液体燃料基材を製造することができると共に、ワックス（F Tワックス）も同時に製造することができる。そして、F Tワックスは水素化分解により中間留分（灯油や軽油などの燃料基材）へと変換することができる。

10

F T合成は、シリカやアルミナなどの担体上に、鉄やコバルトなどの活性金属を担持した触媒を用いて実施されている（特許文献 1 参照）。

また、これら触媒に上記活性金属に加えて第 2 金属を組み合わせて使用することにより、触媒性能が向上することが報告されている（特許文献 2 参照）。第 2 金属としては、ナトリウム、マグネシウム、リチウム、ジルコニウム、ハフニウムなどが挙げられ、一酸化炭素の転化率向上またはワックス生成量の指標となる連鎖成長確率の増加など、目的に応じて適宜使用されている。

【 特許文献 1 】 特開平 4 - 2 2 7 8 4 7 号公報

20

【 特許文献 2 】 特開昭 5 9 - 1 0 2 4 4 0 号公報

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 3 】

触媒性能の向上には上記第 2 金属が重要な役割を担うが、その効果が最大限に生かされているとはいえないのが現状である。通常、第 2 金属を高分散に担持させる為に *Incipient Wetness* 法に代表される含浸法が用いられるが、F T 合成は著しい発熱反応であるため、反応が触媒の外表面近傍で起こりやすいと考えられる。

したがって、第 2 金属は触媒外表面上近傍に選択的に担持されている方が、触媒性能の向上により有利に働くと考えられる。しかしながら、第 2 金属を触媒外表面近傍に担持した例は無く、これが触媒性能の向上に障害となっている。

30

【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 4 】

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、p H が 7 以下の水溶液で金属酸化物を前処理した後、該金属酸化物にジルコニウムを担持させ、その後焼成することにより、金属酸化物の外表面近傍にジルコニウム酸化物を選択的に担持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。

すなわち、本発明は、p H が 7 以下の水溶液で金属酸化物を前処理した後、該金属酸化物にジルコニウムを担持させ、その後焼成することにより得られる担体に、コバルトおよびルテニウムから選択される金属を 1 種類以上担持する 一酸化炭素の還元触媒の調製方法であって、該金属酸化物が球状であり、触媒の外表面から中心に向けた半径の 1 / 5 以内に、ジルコニウム酸化物の総量の 7 5 質量 % 以上が担持されていることを特徴とする一酸化炭素の還元触媒の調製方法に関する。

40

【 発明の効果 】

## 【 0 0 0 5 】

本発明の調製方法により、ジルコニウム酸化物を金属酸化物の外表面上近傍に選択的に担持させることができるため、F T 合成触媒としての性能に優れた触媒を調製することが可能となった。

【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 0 6 】

50

以下、本発明について説明する。

本発明において用いる金属酸化物としては特に制限は無いが、シリカ、チタニア、アルミナ、マグネシアなどを挙げることができ、好ましくはシリカまたはアルミナである。

上記金属酸化物の性状に特に制限は無いが、窒素吸着法で測定される比表面積が  $50 \sim 800 \text{ m}^2 / \text{g}$  であることが好ましく、 $150 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$  がより好ましい。

また、金属酸化物の平均細孔径としては  $6 \sim 40 \text{ nm}$  が好ましく、 $10 \sim 20 \text{ nm}$  がより好ましい。平均細孔径が  $6 \text{ nm}$  未満ではジルコニウムの担持時間が長くなる傾向があるため好ましくない。一方、平均細孔径が  $40 \text{ nm}$  を超えるとジルコニウムが金属酸化物の内部にまで入りやすくなる傾向があるので好ましくない。

また、金属酸化物の形状についても特に制限は無いが、実用性を考慮すると、一般に石油精製や石油化学の実装置で使用されている球状、円柱状および三つ葉型などの形状が好ましい。また、その粒子径についても特に制限は無いが、実用性から  $10 \mu\text{m} \sim 10 \text{ mm}$  であることが好ましい。

#### 【0007】

本発明においては、先ず上記金属酸化物を  $\text{pH}$  が7以下の水溶液で前処理することが重要である。このとき使用する  $\text{pH}$  が7以下の水溶液としては、硝酸水溶液、酢酸水溶液、硫酸水溶液、塩酸水溶液、イオン交換水、蒸留水などを挙げることができる。 $\text{pH}$  は  $5 \sim 7$  が好ましく、 $6 \sim 7$  がより好ましい。 $\text{pH}$  が5未満の場合には、前処理後に担持するジルコニウム濃度を濃くする必要があるため経済的に好ましくない。

前処理は、例えば、金属酸化物を入れた容器に  $\text{pH}$  が7以下の水溶液を注ぎ込むことにより行うことができる。

金属酸化物を  $\text{pH}$  が7以下の水溶液に浸す時間は、そのまま放置の場合は  $10 \sim 72$  時間程度、振動させる場合は  $1 \sim 12$  時間程度、超音波をかける場合は  $1 \sim 30$  分程度が好ましい。いずれの場合も、金属酸化物を必要時間以上浸しておいても特に悪影響は無い。上記時間は水溶液の温度が室温の場合であり、水溶液を  $50^\circ\text{C}$  まで加熱することで浸す時間を節約することもできる。ただし  $50^\circ\text{C}$  を超えると水の蒸発が起こりやすくなり、 $\text{pH}$  が変化するので好ましくない。

#### 【0008】

前記前処理を所定時間行った後、前処理を施した金属酸化物を含む容器に過剰のジルコニウムを含む溶液を注ぎ込むことにより、ジルコニウムを金属酸化物に担持させることができる。このとき、前処理後の水溶液の上澄み液を除去すると必要な容器が小さくなるので好ましい。ここでいう過剰とは、金属酸化物の体積に対して2倍以上の体積量を意味する。

ジルコニウム源としては硫酸ジルコニ - ル、酢酸ジルコニ - ル、炭酸ジルコニ - ルアンモニウム、三塩化ジルコニウムなどを用いることができ、炭酸ジルコニ - ルアンモニウムおよび酢酸ジルコニ - ルがより好ましい。

担持するジルコニウム量としては、金属酸化物に対して  $40$  質量%以下が好ましく、 $1 \sim 30$  質量%がより好ましい。 $40$  質量%を超えるとジルコニウムを金属酸化物の外表面近傍に選択的に担持することができなくなる傾向がある。

ジルコニウムの担持時間は目的とする担持量に依存し特に制限されるものではないが、通常  $3 \sim 72$  時間である。

#### 【0009】

ジルコニウム担持終了後、溶液と担体（ジルコニウムを担持した金属酸化物）とを分離し、その後、担体を乾燥処理する。乾燥処理は特に制限されるものではなく、例えば、空気中での自然乾燥や減圧下での脱気乾燥を挙げることができる。通常、温度  $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $110 \sim 130^\circ\text{C}$  で、 $2 \sim 24$  時間、好ましくは  $5 \sim 12$  時間行う。

上記乾燥処理後、次いで焼成処理を行い、ジルコニウムを酸化物へと変換する。焼成処理も特に制限されるものではないが、通常、空気雰囲気下に  $340 \sim 600^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $400 \sim 450^\circ\text{C}$  で、 $1 \sim 5$  時間行うことができる。

#### 【0010】

10

20

30

40

50

かくして、金属酸化物の外表面近傍にジルコニウム酸化物が選択的に担持された担体を得ることができる。

次に、前記担体に、ルテニウムおよび／またはコバルトを担持する。

通常、F T 合成における活性金属としては、ルテニウム、コバルト、鉄が挙げられるが、本発明において用いられる活性金属は、ジルコニアの特性を生かすため、ルテニウム若しくはコバルト、またはルテニウムとコバルトの組合わせに限定される。

ルテニウムまたはコバルトを含む前駆体化合物としては特に限定されることは無く、その金属の塩または錯体を使用することができる。例えば、硝酸塩、塩酸塩、蟻酸塩、プロピオンサン塩、酢酸塩などを挙げることができる。

ルテニウムおよびコバルトの担体に対する量に特に制限は無いが、一般には3～50質量%、好ましくは10～30質量%を担持することができる。この担持量が3質量%未満で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起こりやすくなるので実用的なF T 合成触媒としては利用価値が低くなると思われる。

活性金属の担持方法としては特に制限は無く、Incipient Wetness法に代表される含浸法を用いることができる。

#### 【0011】

活性金属を担持した後、通常、温度100～200、好ましくは110～130で、2～24時間、好ましくは5～10時間乾燥し、次いで、空気雰囲気下に340～600、好ましくは400～450で、1～5時間焼成処理を行い、活性金属を酸化物へと変換して、本発明の一酸化炭素の還元触媒が調製される。

#### 【0012】

このようにして調製された本発明の触媒は、ジルコニウム酸化物が金属酸化物の外表面近傍に選択的に担持されているため、F T 合成触媒としての性能に優れている。

本発明の触媒においては、例えば、金属酸化物が球状である場合、触媒の外表面から中心に向けた半径の1/5以内に、ジルコニア酸化物の総量の75質量%以上、好ましくは80～95質量%が担持されている。

#### 【実施例】

#### 【0013】

以下、実施例及び比較例に基づき本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

#### 【0014】

##### (実施例1)

球状のシリカ(平均細孔径10nm、平均粒子径1.8mm)30gを250mlのガラス瓶に秤量し、そこへpH6.6の硝酸水溶液100mlを加え、超音波を40で10分照射した。その後、約50mlの上澄み液をパスツールピペットで吸出し、濃度0.2mol/Lの炭酸ジルコニ-ルアンモニウム水溶液150mlを加えて24時間室温で放置した。その後、ろ紙でろ過した後、120で6時間真空乾燥を行い、次いで空気雰囲気下、430で3時間焼成した。

得られた担体に対して金属コバルトとして10質量%に相当する量の硝酸コバルトの水溶液をIncipient Wetness法により含浸させた。含浸後、120で12時間乾燥し、その後420で3時間焼成し、目的の触媒を得た。

この触媒中のジルコニウム量を蛍光X線を用いて定量化した。また、電子走査マイクロ分析(EPMA)により、触媒粒子の半径方向に対するジルコニウムの分布および定量を行った。表1に、上記測定結果として、触媒中のジルコニウム量および全ジルコニウム量に対する外表面から中心に向けた半径の1/5以内(外表面近傍)に存在するジルコニウム量の割合を示す。

#### 【0015】

##### (実施例2)

円柱状のアルミナ(平均細孔径115nm、直径1/16インチ、長さ約3mm)30gを250mlのガラス瓶に秤量し、そこへイオン交換水(pH7.0)100mlを加

10

20

30

40

50

え、超音波を40℃で10分照射した。その後、約50mlの上澄み液をパスツールピペットで吸出し、濃度0.15mol/Lの炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液150mlを加えて36時間室温で放置した。その後、ろ紙でろ過した後、120℃で6時間真空乾燥を行い、次いで空気雰囲気下、430℃で3時間焼成した。

得られた担体に対して金属コバルトとして10質量%に相当する量の硝酸コバルトの水溶液をIncipient Wetness法により含浸させた。含浸後、120℃で12時間乾燥し、その後420℃で3時間焼成し、目的の触媒を得た。

この触媒中のジルコニウム量を蛍光X線を用いて定量化した。また、電子走査マイクロ分析(EPMA)により、触媒粒子の半径方向に対するジルコニウムの分布および定量を行った。表1に、上記測定結果として、触媒中のジルコニウム量および全ジルコニウム量に対する外表面から中心に向けた半径の1/5以内(外表面近傍)に存在するジルコニウム量の割合を示す。

10

【0016】

(比較例1)

実施例1で使用したシリカ30gにジルコニウム金属として1.2gに相当するジルコニウム源を含む水溶液をIncipient Wetness法で含浸させたこと以外は実施例1と同じ触媒調製および分析を行った。得られた分析結果を表1に示す。

【0017】

(比較例2)

20

イオン交換水の代わりにpH8.5のアンモニア水溶液を用いたこと以外は、実施例2と同様の触媒調製および分析を行った。得られた分析結果を表1に示す。

【0018】

【表1】

	全ジルコニウム量, 質量%	全ジルコニウム量に対する 外表面近傍のジルコニウム 量, %
実施例1	3.8	91
実施例2	3.6	83
比較例1	3.6	42
比較例2	6.2	39

30

【0019】

表1に示すように、本発明の調製方法により、外表面近傍にジルコニアを選択的に担持した一酸化炭素の還元触媒を調製することができる。

40

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平03-178339(JP,A)  
国際公開第2001/049809(WO,A1)  
特開平03-106447(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B01J 21/00-38/74  
C10G 1/00-99/00  
JSTPlus(JDreamII)  
JST7580(JDreamII)