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

特許第6337144号
(P6337144)

(45)発行日　平成30年6月6日(2018.6.6)　(24)登録日　平成30年5月11日(2018.5.11)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 23/75	***(2006.01)***	B01J	23/75	M
B01J 37/02	***(2006.01)***	B01J	37/02	101D
B01J 37/08	***(2006.01)***	B01J	37/08	
B01J 35/10	***(2006.01)***	B01J	35/10	301G

請求項の数 22　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願2016-563174(P2016-563174)
(86)(22)出願日　平成27年2月6日(2015.2.6)
(65)公表番号　特表2017-521227(P2017-521227A)
(43)公表日　平成29年8月3日(2017.8.3)
(86)国際出願番号　PCT/CN2015/072402
(87)国際公開番号　WO2015/161701
(87)国際公開日　平成27年10月29日(2015.10.29)
審査請求日　平成28年12月26日(2016.12.26)
(31)優先権主張番号　201410162615.4
(32)優先日　平成26年4月22日(2014.4.22)
(33)優先権主張国　中国(CN)

(73)特許権者　512244657
武▲漢凱▼迪工程技▲術▼研究▲総▼院有限公司
中華人民共和国　湖北省武▲漢▼市江夏区▲廟▼山▲開発▼区江夏大道特１号
(74)代理人　100103207
弁理士　尾崎　隆弘
(72)発明者　▲饒▼莎莎
中華人民共和国　湖北省武▲漢▼市江夏区▲廟▼山▲開発▼区江夏大道特１号
(72)発明者　宋▲徳▼臣
中華人民共和国　湖北省武▲漢▼市江夏区▲廟▼山▲開発▼区江夏大道特１号

最終頁に続く

(54)【発明の名称】メソ多孔性材料被覆型コバルト系フィッシャートロプシュ合成触媒及びその調製方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
フィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒であって、触媒は二酸化ケイ素キャリアを含み、
前記二酸化ケイ素キャリアの表面には活性成分のコバルト及び選択的増進剤のジルコニウムが担持され、
前記活性成分のコバルト及び選択的増進剤のジルコニウムの外側には、メソ多孔性材料の外殻層が被覆される
フィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒。
【請求項２】
前記メソ多孔性材料の外殻層は、有機化合物の疎水層により被覆される、請求項１のフィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒。
【請求項３】
前記二酸化ケイ素キャリアは無機シリカゲルである、請求項１又は２のフィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒。
【請求項４】
前記無機シリカゲルは、150～350m^2/gの比表面積と、3～50nmの平均孔径と、0.7～1.7mL/gの孔容積と、20～200μmの粒径を有する、請求項３のフィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒。
【請求項５】

前記無機シリカゲルの比表面積は200～300m^2/gであり、前記無機シリカゲルの平均孔径は8～13nmであり、前記無機シリカゲルの孔容積は0.75～1.3mL/gであり、前記無機シリカゲルの粒径は40～150μmである、請求項４のフィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒。

【請求項６】

前記活性成分のコバルトの含有量は、前記触媒の総重量の10～25wt％であり、前記選択的促進剤のジルコニウムの含有量は、前記触媒の総重量の5～10wt％を占める、請求項１又は２のフィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒。

【請求項７】

前記活性成分のコバルトの含有量は、前記触媒の総重量の15～20wt％であり、前記選択的促進剤のジルコニウムの含有量は、前記触媒の総重量の5～8wt％を占める、請求項６のフィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒。

【請求項８】

前記活性成分のコバルトの含有量は、前記触媒の総重量の20～25wt％であり、前記選択的促進剤のジルコニウムの含有量は、前記触媒の総重量の8～10wt％を占める、請求項６のフィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒。

【請求項９】

前記メソ多孔性材料の外殻層の厚みは、1.8～13μmである、請求項１又は２のフィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒。

【請求項１０】

前記メソ多孔性材料の外殻層の厚みは、2.0～6.0μmである、請求項９のフィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒。

【請求項１１】

前記触媒は、150～400m^2/gの比表面積と、2～40nmの平均孔径と、0.5～1.4mL/gの孔容積を有する、請求項１又は２のフィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒。

【請求項１２】

前記触媒は、250～350m^2/gの比表面積と、3～9nmの平均孔径と、0.6～1.0mL/gの孔容積を有する、請求項１１のフィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒。

【請求項１３】

請求項１のフィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒の調製方法であって、

1)　二酸化ケイ素キャリアをジルコニウム塩水溶液に含浸させ、12～24時間熟成させ、70～120℃で8～24時間乾燥させ、400～500℃で3～12時間か焼することにより、ジルコニウム担持二酸化ケイ素キャリアを生成する工程と、

2)　ジルコニウム担持二酸化ケイ素キャリアをコバルト塩水溶液に含浸させ、12～24時間熟成させ、70～120℃で8～24時間乾燥させ、400～500℃で3～12時間か焼することにより、フィッシャートロプシュ合成用一次コバルト系触媒を生成する工程と、

3)　テンプレートP123をニトリル酸溶液に溶解させ、均一に攪拌し、オルトケイ酸テトラエチルを加え、攪拌を12～30時間継続することにより、メソ多孔性材料の前駆体溶液を生成する工程と、

4)　フィッシャートロプシュ合成用一次コバルト系触媒をメソ多孔性材料の前駆体溶液に含浸させ、結晶化、洗浄、乾燥、か焼することにより、フィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒を生成する工程と

を含むフィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒の調製方法。

【請求項１４】

更に、5)フィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒を疎水性有機溶液に含浸させ、3～12時間密封し、洗浄用有機溶媒を選択してすすぎ、60～90℃で3～8時間乾燥させることにより、疎水特性を備えたメソ多孔性材料被覆コバルト系触媒を生

成する工程を含む、請求項１３のフィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒の調製方法。
【請求項１５】
前記工程1のジルコニウム塩は、硝酸ジルコニウム又は硝酸ジルコニルである、請求項１３又は１４のフィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒の調製方法。
【請求項１６】
前記工程2のコバルト塩は、炭酸コバルト又は硝酸コバルトである、請求項１３又は１４のフィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒の調製方法。
【請求項１７】
前記工程3において、ニトリル酸溶液の濃度は1～2mol/Lであり、清澄溶液が生成されるまで、25～45℃で攪拌し、オルトケイ酸テトラエチルを清澄溶液に加え、12～24時間継続して攪拌することにより、メソ多孔性材料の前駆体溶液を生成する、請求項１３又は１４のフィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒の調製方法。
【請求項１８】
前記工程4において、結晶化は80から130℃で20～100時間、回転速度7～20rpmで行われ、洗浄は、中性になるまで、脱イオン水を使って行われ、乾燥は、80～120℃で10～20時間行われ、か焼は、400～550℃で5～12時間行われる、請求項１３又は１４のフィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒の調製方法。
【請求項１９】
前記工程4において、結晶化は90～120℃で30～80時間、回転速度7～15rpmで行われる、請求項１８のフィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒の調製方法。
【請求項２０】
前記工程5において、疎水性有機溶液は、ポリメチルトリエトキシシラン、γ‐アミノプロピルトリエトキシシラン、及びトリメチルクロロシランから構成されるグループから選択される、請求項１４のフィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒の調製方法。
【請求項２１】
前記工程5において、洗浄用有機溶媒は、n‐ヘキサン、アセトン及びエタノールから構成されるグループから選択される、請求項１４のフィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒の調製方法。
【請求項２２】
前記工程5において、前記フィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒は、疎水性有機溶液に含浸され、3～8時間密封されてから、洗浄用有機溶媒で2～3回すすがれる、請求項２０のフィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒の調製方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、工業用に触媒化されるフィッシャートロプシュ合成の分野に関し、特に、フィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆型コバルト系触媒に関する。
【背景技術】
【０００２】
石炭、石油、天然ガスは、人類文明の存在と発展が依存する重要なエネルギであり、国家の経済的に持続可能な発展、安全、安定のための防衛手段である。これらのエネルギの継続的な貢献に伴い、エネルギ危機は深刻になり、そのため、科学者は再生可能エネルギを求めることが緊急の課題となっている。中国は巨大な農業国であり、多種多様な多量の再生可能バイオマスを持っている。エネルギ危機を解消するために、化石エネルギを再生可能なバイオマスエネルギに置き換えることは、重要な手段である。

【０００３】
フィッシャートロプシュ合成は、バイオマスの合成ガスへのガス化工程と、合成ガス($CO+H_2$)を触媒の存在中で炭化水素に変換する工程を含む方法である。バイオマスを合成ガスへ変換するとともに、フィッシャートロプシュ合成により様々な油を生成する方法により、エネルギ危機は有効に解消される。
【０００４】
フィッシャートロプシュ合成の基本反応は、$CO+2H_2 \rightarrow (-CH_2-)+H_2O$である。炭化水素の生成に伴い水が生じるので、スラリー床などの後混合を採用している反応器では、水の濃度が非常に高い。現在、フィッシャートロプシュ合成に最も広く適用されている産業化された触媒は、鉄及びコバルトを活性成分として採用している。フィッシャートロプシュ合成用コバルト系触媒では、金属コバルトが触媒の活性成分であり、生じた水により酸化、非活性化される可能性があり、合計生成量の50wt％を占める。また、COの変換率が高くなるにつれて、非活性化はより深刻になる。例えば、非特許文献１によれば、水は担持されていないコバルト系触媒を非活性化する。なぜなら、高圧(＞0.4MPa)の水により触媒が容易に焼結してしまい、コバルトの比表面積が減少し、金属の活性化が低減し、或いは、触媒表面でのCOの吸収が低減する。非特許文献２もまた、水蒸気により非担持触媒の焼結速度が増加すると報告している。コバルト系触媒は比較的生産費用が高く、触媒には高い安定性、活性及び選択性が求められることから、水に反応しない触媒を調製することが必要である。
【０００５】
特許文献１では、酸化キャリアを含むコバルト系触媒を開示している。酸化キャリアはアルミニウムと、0.01～20wt％のリチウムを含み、このリチウムは、アルミン酸リチウムの形態で存在する。このアルミン酸リチウムを含有するキャリアは、耐水性を改善し、ジアルミニウムコバルトテトラオキシドの形成を低減させ、また、高い活性とC_5^+選択性を持つようにする。しかし、キャリアの調製は難しく、また、700～1000℃で長時間か焼される必要がある。
【０００６】
特許文献２は、合成ガスにより中間留分を合成するための触媒を開示している。この触媒はキャリアとしてメソ多孔性二酸化ジルコニウムを採用する。触媒は、5～35wt％の金属コバルトと、0～2wt％の貴金属と、0～10wt％の非貴金属酸化物を含む。触媒は活性が高く、安定性がよく、11から20個の炭素を含む炭化水素の選択性が高く、機械特性が良好である。しかし、メソ多孔性二酸化ジルコニウムの調製は、複雑且つ高価である。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】
【特許文献１】中国特許公開第１０１２０３３０４A号公報
【特許文献２】中国特許公開第１７８５５１５A号広報
【０００８】
【非特許文献１】Bertole, et al., (J. Catal., 2002, 210:84-96)
【非特許文献２】Batholomew (Appl. Catal. A, 2001, 212.17-60)
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
上記の課題に鑑み、本発明の目的は、フィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒及びその調製方法を提供することにある。触媒は耐用寿命が長く、安定性が良く、外殻層の厚みを制御可能である。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
上記課題を達成するために、本発明の一実施形態に係り、フィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒を提供する。触媒は二酸化ケイ素キャリアを含む

。二酸化ケイ素キャリアの表面には活性成分のコバルト及び選択的増進剤のジルコニウムが担持される。活性成分コバルト及び選択的増進剤のジルコニウムの外側には、メソ多孔性材料の外殻層が被覆される。

【００１１】

本発明の触媒は、先ず、含浸により二酸化ケイ素キャリアの表面に活性成分を担持させ、通常の孔導管を有するメソ多孔性材料を活性成分の外側に被覆させ、その間、メソ多孔性材料の外殻の厚みは、パラメータを変化させることにより制御可能である。メソ多孔性材料の外殻層の厚みは、1.8～13μm、好適には2.0～6.0μmとなるように構成される。従って、メソ多孔性材料の外殻層は、孔導管の内部で活性成分を包囲することにより、活性成分の凝集や脱粒を阻止すると同時に、メソ多孔性材料の通常の孔導管により、CO及びH_2の物質移動導管を提供し、触媒の高活性を確実にする。

【００１２】

好適には、反応工程又は移動工程での活性成分の脱粒により、触媒の活性が低下するのを阻止するために、また、反応で生じる水により活性金属Coが酸化や非活性化されるのを阻止するために、メソ多孔性材料の外殻層は、有機化合物の疎水層で被覆される。

【００１３】

好適には、二酸化ケイ素キャリアは無機シリカゲルである。

【００１４】

好適には、無機シリカゲルは、150～350m^2/gの比表面積と、3～50nmの平均孔径と、0.7～1.7mL/gの孔容積と、20～200μmの粒径を有する。

【００１５】

好適には、無機シリカゲルの比表面積は200～300m^2/gであり、無機シリカゲルの平均孔径は8～13nmであり、無機シリカゲルの孔容積は0.75～1.3mL/gであり、無機シリカゲルの粒径は40～150μmである。

【００１６】

好適には、活性成分コバルトの含有量は、触媒の総重量の10～25wt％であり、選択的促進剤ジルコニウムの含有量は、触媒の総重量の5～10wt％を占める。

【００１７】

好適には、活性成分コバルトの含有量は、触媒の総重量の15～20wt％であり、選択的促進剤ジルコニウムの含有量は、触媒の総重量の5～8wt％を占める。

【００１８】

好適には、活性成分コバルトの含有量は、触媒の総重量の20～25wt％であり、選択的促進剤ジルコニウムの含有量は、触媒の総重量の8～10wt％を占める。

【００１９】

好適には、触媒は、150～400m^2/gの比表面積と、2～40nmの平均孔径と、0.5～1.4mL/gの孔容積を有する。

【００２０】

好適には、触媒は、250～350m^2/gの比表面積と、3～9nmの平均孔径と、0.6～1.0mL/gの孔容積を有する。

【００２１】

上記触媒の調製方法も提供する。本方法は、以下の工程を含む。

【００２２】

1)　二酸化ケイ素キャリアをジルコニウム塩水溶液に含浸させ、12～24時間熟成させ、70～120℃で8～24時間乾燥させ、400～500℃で3～12時間か焼することにより、ジルコニウム担持二酸化ケイ素キャリアを生成する工程。

【００２３】

2)　ジルコニウム担持二酸化ケイ素キャリアをコバルト塩水溶液に含浸させ、12～24時間熟成させ、70～120℃で8～24時間乾燥させ、400～500℃で3～１２時間か焼することにより、フィッシャートロプシュ合成用一次コバルト系触媒を生成する工程。

【００２４】

3) テンプレートP123をニトリル酸溶液に溶解させ、均一に攪拌し、オルトケイ酸テトラエチルを加え、攪拌を12～30時間継続することにより、メソ多孔性材料の前駆体溶液を生成する工程。

【００２５】

4) フィッシャートロプシュ合成用一次コバルト系触媒をメソ多孔性材料の前駆体溶液に含浸させ、結晶化、洗浄、乾燥、か焼することにより、フィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒を生成する工程。

【００２６】

好適には、前記方法は更に、5)フィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒を疎水性有機溶液に含浸させ、3～12時間密封し、洗浄用有機溶媒を選択してすすぎ、60～90℃で3～8時間乾燥させることにより、疎水特性を備えたメソ多孔性材料被覆コバルト系触媒を生成する工程を含む。

【００２７】

好適には、工程1のジルコニウム塩は、硝酸ジルコニウム又は硝酸ジルコニルであり、好適には硝酸ジルコニルである。

【００２８】

好適には、工程2のコバルト塩は、炭酸コバルト又は硝酸コバルトであり、好適には硝酸コバルトである。

【００２９】

好適には、工程3において、ニトリル酸溶液の濃度は1～2mol/Lであり、清澄溶液が生成されるまで、25～45℃で混合する。オルトケイ酸テトラエチルを清澄溶液に加え、12～24時間継続して攪拌することにより、メソ多孔性材料の前駆体溶液を生成する。

【００３０】

テンプレートP123は周知のトリブロック共重合体、例えばポリオキシエチレン－ポリオキシプロピレン－ポリオキシエチレンを採用し、分子式がPEO－PPO－PEOであり、一般式は$EO_{20}PO_{70}EO_{20}$である。

【００３１】

好適には、工程4において、結晶化は80～130℃で20～100時間、回転速度7～20rpmで行われる。洗浄は、中性になるまで、脱イオン水を使って行われる。乾燥は、80～120℃で10～20時間行われる。か焼は、400～550℃で5～12時間行われる。

【００３２】

好適には、工程4において、結晶化は90～120℃で30～80時間、回転速度7～15rpmで行われる。

【００３３】

好適には、工程5において、疎水性有機溶液は、ポリメチルトリエトキシシラン、γ‐アミノプロピルトリエトキシシラン、及びトリメチルクロロシレンから構成されるグループから選択される。

【００３４】

好適には、工程5において、洗浄用有機溶媒は、n‐ヘキサン、アセトン及びエタノールから構成されるグループから選択される。

【００３５】

好適には、工程5において、フィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒は、疎水性有機溶液に含浸され、3～8時間密封されてから、洗浄用有機溶媒で2～3回すすがれる。

【発明の効果】

【００３６】

本発明の実施形態に係るフィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒、及びその調製方法の効果は、次のとおりである。

【００３７】

本発明で調製されるフィッシャートロプシュ合成用コバルト系触媒は、従来のコバルト

系触媒及び卵の殻型触媒の限界を克服する。最初にメソ多孔性材料の外殻層で触媒表面を被覆するとともに、工程パラメータにより外殻層の厚さを制御することにより、触媒の活性成分が保護されると同時に、メソ多孔性材料の孔導管構造がCO及びH_2の拡散のための導管となる。また、超疎水性有機分子をメソ多孔性材料の外殻層に導入することにより、水分子が導管の内部へ流入するのを効果的に阻止する。

【００３８】

触媒の摩擦、活性、又は移動工程の間に活性成分の脱粒が阻止されるだけでなく、反応中の触媒への蒸気の影響を阻止できる。従って、触媒の安定性が大きく改善し、触媒の耐用寿命が効果的に長期化し、触媒の産業用途への期待が高まる。本発明のCo系触媒は、耐用寿命が長く、活性が高く、安定性が良く、C_5^+の選択性が高く、メタンの選択性が低いので、気泡塔スラリー床や連続攪拌スラリー床に特に適する。

【図面の簡単な説明】

【００３９】

【図１】フィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒の調製方法を示すフローチャート。

【図２】触媒Bの外殻層の厚みを示すTEM写真図。

【図３】触媒Cの外殻層の厚みを示すTEM写真図。

【図４】触媒Dの外殻層の厚みを示すTEM写真図。

【図５】触媒Eの外殻層の厚みを示すTEM写真図。

【図６】触媒Fの外殻層の厚みを示すTEM写真図。

【図７】触媒Gの外殻層の厚みを示すTEM写真図。

【発明を実施するための形態】

【００４０】

本発明を更に詳細に説明するために、フィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒について詳述する実施形態を、以下に記載する。当然のことながら、以下の実施例は本発明の説明を目的とするものであり、限定するものではない。

【実施例１】

【００４１】

触媒Bの調製

【００４２】

触媒Bは、キャリアとしての無機シリカゲルと、活性成分としてのCoと、促進剤としてのZrと、メソ多孔性材料の外殻層を含む。Zrの含有量は5wt％であり、Coの含有量は20wt％である。

【００４３】

触媒Bの調製は、次のとおりである。

【００４４】

1）比表面積が280m^2/g、孔容積が1.25mL/g、平均孔径が13.6nm、粒径が40μmの無機シリカゲルキャリア30gを、5.07gの$ZrO(NO_3)_2$を含む水溶液45mLに含浸させ、次に、空気中で16時間熟成させ、110℃で8時間乾燥させ、450℃のマッフル炉で10時間か焼することにより、ジルコニウム担持無機シリカゲルキャリアを生成した。

【００４５】

2)ジルコニウム担持無機シリカゲルキャリアを、39.43gの$Co(NO_3)_3・6H_2O$を含む水溶液63mLに含浸させ、その後、空気中で16時間熟成させ、110℃で8時間乾燥させ、450℃のマッフル炉で10時間か焼することにより、フィッシャートロプシュ合成用一次コバルト系触媒を生成した。

【００４６】

3)4gのテンプレートP123を、2mol/Lの濃度を有するニトリル酸溶液140mLに溶解させ、その後、清澄溶液が生成されるまで、35℃で攪拌した。8.4gのオルトケイ酸テトラエチルを清澄溶液に加え、24時間連続攪拌することにより、メソ多孔性材料の前駆体溶液を得た。

【００４７】
4)メソ多孔性材料の前駆体溶液を清潔なテフロン反応器へ移した。10gのフィッシャートロプシュ合成用一次コバルト系触媒をメソ多孔性材料の前駆体溶液へ含浸させ、次に、水熱合成装置に固定し、130℃で20時間、回転速度7rpmで結晶化させた。次に、脱イオン水により中性になるまで洗浄し、100℃で12時間乾燥させ、550℃で5時間か焼することにより、触媒B、即ちフィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒を生成した。
【００４８】
検査により、触媒Bは、比表面積が291m^2/g、孔容積が1.16mL/g、平均孔径が10.6nm、外殻層の厚みが1.8μmであった。触媒Bの外殻層の厚みを、図２のTEM写真に示す。
【実施例２】
【００４９】
触媒Cの調製
【００５０】
触媒Cは、実施例１に示すように、キャリアとしての無機シリカゲルと、活性成分としてのCoと、促進剤としてのZrと、メソ多孔性材料の外殻層を含む。Zrの含有量は5wt％であり、Coの含有量は20wt％である。
【００５１】
触媒Cの調製は、工程3の結晶化時間が本実施例では60時間であることを除き、実施例１と基本的に同じである。
【００５２】
検査により、触媒Cは、比表面積が301m^2/g、孔容積が0.98mL/g、平均孔径が9.5nm、外殻層の厚みが5μmであった。触媒Cの外殻層の厚みを、図３のTEM写真に示す。
【実施例３】
【００５３】
触媒Dの調製
【００５４】
触媒Dは、実施例１と同様に、キャリアとしての無機シリカゲルと、活性成分としてのCoと、促進剤としてのZrと、メソ多孔性材料の外殻層を含む。Zrの含有量は5wt％であり、Coの含有量は20wt％である。触媒Dは、比表面積が320m^2/g、孔容積が1.02mL/g、平均孔径が8.9nm、外殻層の厚みが13μmであった。
【００５５】
触媒Dの調製は、工程3の結晶化時間が本実施例では100時間であることを除き、実施例１と基本的に同じである。触媒Dの外殻層の厚みを、図４のTEM写真に示す。
【実施例４】
【００５６】
触媒Eは、キャリアとしての無機シリカゲルと、活性成分としてのCoと、促進剤としてのZrと、メソ多孔性材料の外殻層と、トリメチルクロロシランの疎水性有機化合物層を含む。Zrの含有量は5wt％であり、Coの含有量は20wt％である。
【００５７】
触媒Eの調製は、次のとおりである。
【００５８】
1）比表面積が280m^2/g、孔容積が1.25mL/g、平均孔径が13.6nm、粒径が40μmの無機シリカゲルキャリア30gを、5.07gの$ZrO(NO_3)_2$を含む水溶液45mLに含浸させ、次に、空気中で16時間熟成させ、110℃で8時間乾燥させ、450℃のマッフル炉で10時間か焼することにより、ジルコニウム担持無機シリカゲルキャリアを生成した。
【００５９】
2)ジルコニウム担持無機シリカゲルキャリアを、39.43gの$Co(NO_3)_3$・$6H_2O$を含む水溶液63mLに含浸させ、その後、空気中で16時間熟成させ、110℃で8時間乾燥させ、450℃のマッフル炉で10時間か焼することにより、フィッシャートロプシュ合成用一次コバルト系触

媒を生成した。

【００６０】

3)メソ多孔性材料外殻層の被覆：4gのテンプレートP123を、2mol/Lの濃度を有するニトリル酸溶液140mLに溶解させ、その後、清澄溶液が生成されるまで、35℃で攪拌した。8.4gのオルトケイ酸テトラエチルを清澄溶液に加え、24時間連続攪拌することにより、メソ多孔性材料の前駆体溶液を得た。

【００６１】

4)メソ多孔性材料の前駆体溶液を清潔なテフロン反応器へ移した。10gのフィッシャートロプシュ合成用一次コバルト系触媒をメソ多孔性材料の前駆体溶液へ含浸させ、次に、水熱合成装置に固定し、130℃で20時間、回転速度7rpmで結晶化させた。次に、脱イオン水により中性になるまで洗浄し、100℃で12時間乾燥させ、550℃で5時間か焼することにより、フィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒を生成した。

【００６２】

5)フィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒を、200mLのトリメチルクロロシラン溶液に含浸させ、8時間密封した。次に、無水エタノールで2回すすぎ、80℃で8時間乾燥させることにより、触媒E、即ち疎水特性を備えたメソ多孔性材料被覆コバルト系触媒を生成した。

【００６３】

検査により、触媒Eは、比表面積が279m^2/g、孔容積が0.86mL/g、平均孔径が8.2nm、外殻層の厚みが2.5μmであった。触媒Eの外殻層の厚みを、図５のTEM写真に示す。

【実施例５】

【００６４】

触媒Fは、キャリアとしての無機シリカゲルと、活性成分としてのCoと、促進剤としてのZrと、メソ多孔性材料の外殻層と、ポリメチルトリエトキシシランの疎水性有機化合物層を含む。Zrの含有量は5wt％であり、Coの含有量は20wt％である。

【００６５】

触媒Fの調製は、ポリメチルトリエトキシシランが、疎水性有機化合物層材料として、実施例４のトリメチルクロロシランと置き換わるように採用される点を除き、実施例４と基本的に同じである。

【００６６】

検査により、触媒Fは、比表面積が282m^2/g、孔容積が0.91mL/g、平均孔径が7.9nm、外殻層の厚みが2.1μmであった。触媒Fの外殻層の厚みを、図６のTEM写真に示す。

【実施例６】

【００６７】

触媒Gは、キャリアとしての無機シリカゲルと、活性成分としてのCoと、促進剤としてのZrと、メソ多孔性材料の外殻層と、γ‐アミノプロピルトリエトキシシランの疎水性有機化合物層を含む。Zrの含有量は5wt％であり、Coの含有量は20wt％である。

【００６８】

触媒Gの調製は、γ‐アミノプロピルトリエトキシシランが、疎水性有機化合物層の材料として、実施例４のトリメチルクロロシランと置き換わるように採用される点を除き、実施例４と基本的に同じである。

【００６９】

検査により、触媒Gは、比表面積が280m^2/g、孔容積が0.83mL/g、平均孔径が8.5nm、外殻層の厚みが2.3μmであった。触媒Gの外殻層の厚みを、図７のTEM写真に示す。

【実施例７】

【００７０】

触媒Hは、キャリアとしての無機シリカゲルと、活性成分としてのCoと、促進剤としてのZrと、メソ多孔性材料の外殻層と、γ‐アミノプロピルトリエトキシシランの疎水性有機化合物層を含む。Zrの含有量は8wt％であり、Coの含有量は25wt％である。

【００７１】

触媒Hの調製は、次のとおりである。

【００７２】

1）比表面積が150m^2/g、孔容積が1.3mL/g、平均孔径が8nm、粒径が90μmの無機シリカゲルキャリア30gを、16.74gの$Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$を含む水溶液45mLに含浸させ、次に、空気中で24時間熟成させ、120℃で10時間乾燥させ、500℃のマッフル炉で3時間か焼することにより、ジルコニウム担持無機シリカゲルキャリアを生成した。

【００７３】

2)ジルコニウム担持無機シリカゲルキャリアを、22.5g の$CoCO_3$を含む水溶液63mLに含浸させ、その後、空気中で24時間熟成させ、120℃で10時間乾燥させ、500℃のマッフル炉で3時間か焼することにより、フィッシャートロプシュ合成用一次コバルト系触媒を生成した。

【００７４】

3)メソ多孔性材料外殻層の被覆：4gのテンプレートP123を、1mol/Lの濃度を有するニトリル酸溶液140mLに溶解させ、その後、清澄溶液が生成されるまで、45℃で攪拌した。8.4gのオルトケイ酸テトラエチルを清澄溶液に加え、12時間連続攪拌することにより、メソ多孔性材料の前駆体溶液を得た。

【００７５】

4)メソ多孔性材料の前駆体溶液を清潔なテフロン反応器へ移した。10gのフィッシャートロプシュ合成用一次コバルト系触媒をメソ多孔性材料の前駆体溶液へ含浸させ、次に、水熱合成装置に固定し、100℃で24時間、回転速度10rpmで結晶化させた。次に、脱イオン水により中性になるまで洗浄し、80℃で20時間乾燥させ、400℃で12時間か焼することにより、フィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒を生成した。

【００７６】

5)フィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒を、200mLのγ‐アミノプロピルトリエトキシシラン溶液に含浸させ、3時間密封した。次に、n‐ヘキサンで3回すすぎ、60℃で3時間乾燥させることにより、触媒H、即ち疎水特性を備えたメソ多孔性材料被覆コバルト系触媒を生成した。

【００７７】

検査により、触媒Hは、比表面積が200m^2/g、孔容積が1.0mL/g、平均孔径が4.0nm、外殻層の厚みが2.0μmであった。

【実施例８】

【００７８】

触媒Iは、キャリアとしての無機シリカゲルと、活性成分としてのCoと、促進剤としてのZrと、メソ多孔性材料の外殻層と、γ‐アミノプロピルトリエトキシシランの疎水性有機化合物層を含む。Zrの含有量は10wt％であり、Coの含有量は10wt％である。

【００７９】

触媒Iの調製は、次のとおりである。

【００８０】

1）比表面積が300m^2/g、孔容積が0.75mL/g、平均孔径が13nm、粒径が150μmの無機シリカゲルキャリア30gを、9.5gの硝酸ジルコニルを含む水溶液45mLに含浸させ、次に、空気中で12時間熟成させ、70℃で24時間乾燥させ、400℃のマッフル炉で12時間か焼することにより、ジルコニウム担持無機シリカゲルキャリアを生成した。

【００８１】

2)ジルコニウム担持無機シリカゲルキャリアを、7.55g の$CoCO_3$を含む水溶液63mLに含浸させ、その後、空気中で12時間熟成させ、70℃で24時間乾燥させ、400℃のマッフル炉で12時間か焼することにより、フィッシャートロプシュ合成用一次コバルト系触媒を生成した。

【００８２】

3)メソ多孔性材料外殻層の被覆：4gのテンプレートP123を、2mol/Lの濃度を有するニトリル酸溶液140mLに溶解させ、その後、清澄溶液が生成されるまで、25℃で攪拌した。8.4

gのオルトケイ酸テトラエチルを清澄溶液に加え、30時間連続攪拌することにより、メソ多孔性材料の前駆体溶液を得た。

【００８３】

4)メソ多孔性材料の前駆体溶液を清潔なテフロン反応器へ移した。10gのフィッシャートロプシュ合成用一次コバルト系触媒をメソ多孔性材料の前駆体溶液へ含浸させ、次に、水熱合成装置に固定し、80℃で70時間、回転速度15rpmで結晶化させた。次に、脱イオン水により中性になるまで洗浄し、120℃で10時間乾燥させ、500℃で8時間か焼することにより、フィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒を生成した。

【００８４】

5)フィッシャートロプシュ合成用メソ多孔性材料被覆コバルト系触媒を、200mLのγ－アミノプロピルトリエトキシシラン溶液に含浸させ、15時間密封した。次に、アセトンで2回すすぎ、90℃で5時間乾燥させることにより、触媒I、即ち疎水特性を備えたメソ多孔性材料被覆コバルト系触媒を生成した。

【００８５】

従来の触媒Aの比較例１

【００８６】

従来の触媒Aは、キャリアとしての無機シリカゲルと、活性成分としてのCoと、促進剤としてのZrを含む。Zrの含有量は5wt％であり、Coの含有量は20wt％である。

【００８７】

触媒Aの調製は、次のとおりである。

【００８８】

1）比表面積が280m^2/g、孔容積が1.25mL/g、平均孔径が13.6nm、粒径が40μmの無機シリカゲルキャリア30gを、5.07gの$ZrO(NO_3)_2$を含む水溶液45mLに含浸させ、次に、空気中で16時間熟成させ、110℃で8時間乾燥させ、450℃のマッフル炉で10時間か焼することにより、ジルコニウム担持無機シリカゲルキャリアを生成した。

【００８９】

2)ジルコニウム担持無機シリカゲルキャリアを、39.43gの$Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$を含む水溶液63mLに含浸させ、その後、空気中で16時間熟成させ、110℃で8時間乾燥させ、450℃のマッフル炉で10時間か焼することにより、フィッシャートロプシュ合成用コバルト系触媒Aを生成した。

【００９０】

触媒B－I及び従来の触媒Aそれぞれが存在する中、バイオマスを使用する液体炭化水素合成の試験結果を、表1で比較する。

【００９１】

表１から分かるように、従来の触媒がメソ多孔性材料の外殻層で被覆されると、COの変換は可視的に変化せず、約55～65wt％である。これは主に、メソ多孔性材料の外殻層は所定の厚みを有するが、触媒の粒径が相対的に小さく、物質移動抵抗も相対的に小さく、メソ多孔性材料の外殻層はH_2及びCOに対する物質移動導管を供給することによる。液体炭化水素の選択性は僅かに改善するとともに、メタンの選択性は僅かに低減するが、これは、メソ多孔性材料の外殻層により、活性化及び移動過程での摩擦による活性成分の脱粒を阻止することによる。また、メソ多孔性材料の外殻層は、多量の水が活性中心に直接接触することを阻止することができる。外殻層表面の疎水性有機改質後、液体炭化水素の選択性は増加する一方、メタンの選択性は明らかに低下しており、疎水性物質のメソ多孔性材料外殻層への導入により、触媒が水により酸化され、非活性化されるのを効果的に阻止できることを示す。分子が小さい水が生成されると、疎水性有機化合物層と一緒に、外殻層から吹き飛ばされる。従って、本発明で調製されるコバルト系触媒は、活性が相対的に高く、C_5^+の選択性が高く、メタンの選択性が低い。

【００９２】

疎水性物質をメソ多孔性材料の外殻層へ導入した後、特に、液体炭化水素の選択性が大きく改善する。改質した触媒Fの有機化合物の分子構造は相対的により小さいので、改質

触媒Fの疎水性は、触媒E及びGよりも相対的に低い。改質触媒Eにおける有機化合物の価格は、変質触媒Gよりも高く、揮発し易く、腐食性が高い。触媒Hは比表面積及び孔径が相対的に小さく、その活性と炭化水素の選択性が僅かに低下している。触媒Iは粒径が相対的に大きく、外殻層が厚く、物質移動抵抗が所定であり、COの変換率が低いが、触媒Iの結晶化時間は相対的に長い。上記の点に基づき、触媒Gは、触媒E、F、H、Iよりも優れている。

【００９３】

【表１】

触媒 A～I での活性および選択性の比較

触媒	X_{CO}/%	$S(CH_4)$/%	$S(C_2\text{-}C_4)$%	$S(C_5^+)$/%	$S(CO_2)$/%
A	60.3	14.5	7.1	76.9	1.5
B	61.0	10.6	7.1	81.1	1.2
C	60.5	10.2	7.5	81.0	1.3
D	60.0	10.7	7.0	80.9	1.4
E	62.4	5.5	6.3	87.2	1.0
F	63.1	9.2	6.9	82.9	1.0
G	64.5	5.2	6.3	87.5	0.9
H	60.0	7.6	7.1	84.3	1.0
I	55.3	7.8	7.5	83.8	0.9

【００９４】

本発明の効果をより詳細に説明するために、従来の触媒Aと本発明の触媒B及びGの長期の安定性を検証した。その結果を表２及び表３に示す。

【００９５】

【表２】

長時間の作用後における触媒の CO 変換率の比較

触媒	t=500h	t=800h	t=1000h	t=1500h	t=2000h	t=2500h
A	60.3%	58.6%	50.4%	40.3%	31.8%	25.8%
B	61.0%	60.9%	59.9%	56.9%	50.2%	40.1%
G	64.5%	64.4%	64.3%	63.9%	62.2%	60.1%

【００９６】

【表３】

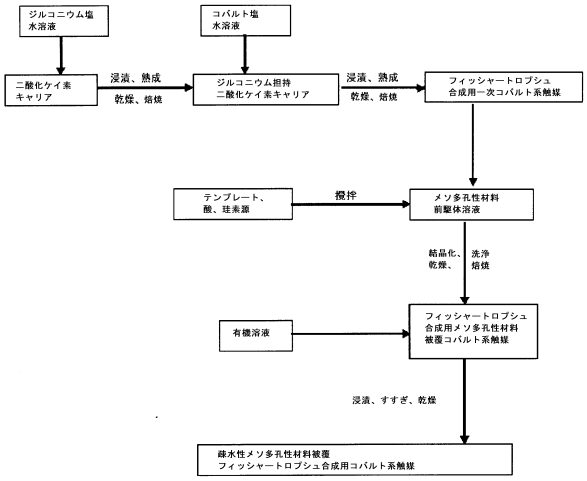
長時間の作用後における触媒の液体炭化水素(C_5+)の選択性の比較

触媒	t=500h	t=800h	t=1000h	t=1500h	t=2000h	t=2500h
A	76.9%	76.8%	71.3%	63.5%	58.1%	53.5%
B	81.0%	81.1%	79.5%	76.4%	70.6%	67.8%
G	87.4%	87.5%	87.5%	86.5%	85.9%	84.9%

【００９７】

表２及び３から分かるように、いかなる変更もされない従来の触媒Aの反応時間は、800時間に達し、従来の触媒Aの活性は低下し始める。これは、長期間の攪拌後の摩擦の作用により、触媒表面のCoが脱粒し、反応により生じる水が、触媒を酸化、非活性化させることによる。従来の触媒がメソ多孔性材料の外殻層で被覆されて触媒B及びGが生成されると、反応時間は1500時間に長くなり、COの変換率は55％以上のままである。これはおそらく、触媒の外殻層が触媒の活性中心を保護するとともに、触媒の金属部分が摩擦で脱粒することを阻止することによる。とりわけ、疎水性有機物質により改質された触媒Gでは反応が2500時間行われ、触媒の活性が未だ高く、COの変換率が未だ約60％のままであり、液体炭化水素の選択性が約85％であるので、触媒の耐用寿命が明らかに延びている。これは、疎水基がメソ多孔性材料の外殻層へ導入されることにより、金属部分が触媒から脱粒するのを効果的に阻止するとともに、水が活性中心と接触するのを効果的に阻止することにより、さもなければ、触媒は非活性化される。要するに、本発明で調製されるCo系触媒は、安定性が高く、耐用寿命が効果的に延びている。

【図１】



【図２】

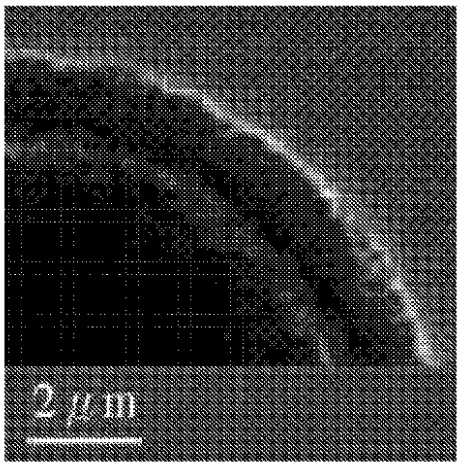


図 2

【図３】

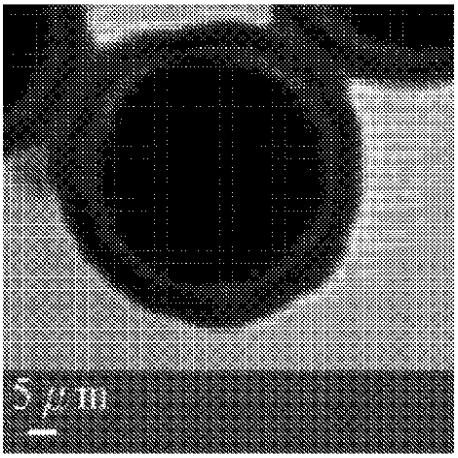


図 3

【図４】

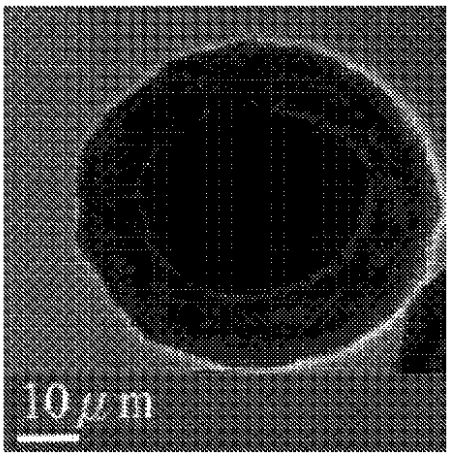


図 4

【図５】

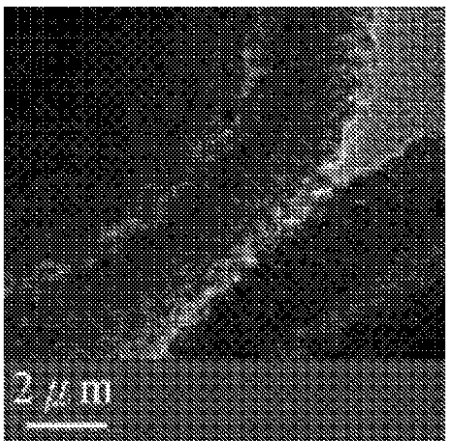


図 5

【図６】

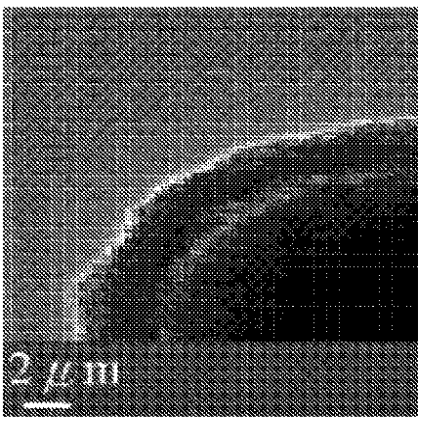


図 6

【図７】

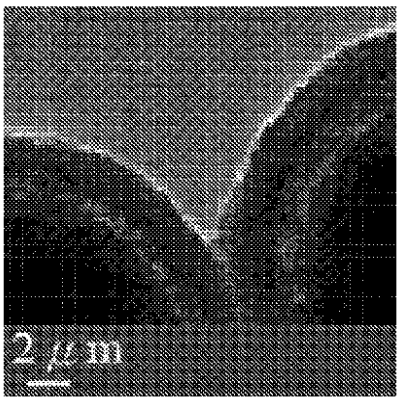


図 7

フロントページの続き

(72)発明者 ▲劉▼▲倩▼▲倩▼
中華人民共和国 湖北省武▲漢▼市江夏区▲廟▼山▲開発▼区江夏大道特１号
(72)発明者 ▲鄭▼申▲こー▼
中華人民共和国 湖北省武▲漢▼市江夏区▲廟▼山▲開発▼区江夏大道特１号

審査官 壷内 信吾

(56)参考文献 中国特許出願公開第１０２８３６７０６（ＣＮ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１２／０２３８４４２（ＵＳ，Ａ１）
中国特許出願公開第１０１８１１０５０（ＣＮ，Ａ）
特開２００８－０７３６８７（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１０／０２４０７７７（ＵＳ，Ａ１）
国際公開第２０１４／０４６００９（ＷＯ，Ａ１）
特表２０１５－５１３４４９（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１１／０２５０１２２（ＵＳ，Ａ１）
特表２００８－５２９７８４（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２００８／０１４６６８４（ＵＳ，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ０１Ｊ２１／００－３８／７４