

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年8月3日(03.08.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/131231 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 37/18 (2006.01) *C07C 1/04* (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01) *C07C 9/02* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/003194
- (22) 国際出願日: 2017年1月30日(30.01.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-015582 2016年1月29日(29.01.2016) JP
- (71) 出願人: J X エネルギー株式会社 (JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 横井 真由美 (YOKOI Mayumi); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J X エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 新宮 英樹 (SHINGU Masaki); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J X エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 荒木 泰博 (ARAKI Yasuhiro); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J X エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 秋山 正成 (AKIYAMA Masanari); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J X エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2017/131231 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CATALYST FOR FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS AND METHOD FOR PRODUCING HYDROCARBON

(54) 発明の名称: フィッシャー・トロプシュ合成用触媒の製造方法及び炭化水素の製造方法

(57) Abstract: This method for producing a catalyst for Fischer-Tropsch synthesis includes a reduction step in which a catalyst for Fischer-Tropsch synthesis is obtained by reduction treatment of an unreduced catalyst. In the reduction step, a reducing gas is brought into contact with the unreduced catalyst, the temperature is increased to a reduction temperature of 340-385°C at a temperature increase rate of less than 50°C/min, the result is held at the reduction temperature for 4-20 hours, and reduction treatment of the unreduced catalyst is performed.

(57) 要約: フィッシャー・トロプシュ合成用触媒を製造する方法であって、未還元触媒の還元処理により、フィッシャー・トロプシュ合成用触媒を得る還元工程を有し、還元工程において、未還元触媒に還元ガスを接触させつつ、昇温速度50°C/分未満で340~385°Cの還元温度まで昇温し、還元温度で4~20時間保持して、未還元触媒の還元処理を行う、製造方法。

明 細 書

発明の名称：

フィッシャー・トロプシュ合成用触媒の製造方法及び炭化水素の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、フィッシャー・トロプシュ合成用触媒の製造方法及び炭化水素の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 水素と一酸化炭素と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、燃料などの製造に利用されている。このF T 合成反応に用いる触媒として、例えば、特許文献1には、シリカ、アルミナ等の担体上に、コバルト、鉄等の活性金属を担持した触媒が開示され、特許文献2には、コバルト、ジルコニウム又はチタン、及びシリカを含有する触媒が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平4－227847号公報
特許文献2：特開昭59－102440号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、還元処理されたF T 合成用触媒であって、フィッシャー・トロプシュ合成反応に対する反応活性に優れ、良好な反応活性を長期間維持できるF T 合成用触媒を製造することが可能な製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、その製造方法によって得られたF T 合成用触媒を用いた炭化水素の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明の一側面は、フィッシャー・トロプシュ合成用触媒を製造する製造

方法に関する。

- [0006] 一態様において、上記製造方法は、未還元触媒の還元処理により、フィッシャー・トロプシュ合成用触媒を得る還元工程を有する。また、上記製造方法では、還元工程において、未還元触媒に還元ガスを接触させつつ、昇温速度 $50^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 未満で $340\sim 385^{\circ}\text{C}$ の還元温度まで昇温し、還元温度で $4\sim 20$ 時間保持して、未還元触媒の還元処理を行う。
- [0007] 上記態様に係る製造方法では、還元工程において所定の昇温速度及び還元温度で未還元触媒の還元処理をすることによって、反応活性に優れ、且つ、良好な反応活性を長期間維持できるフィッシャー・トロプシュ合成用触媒（F T合成用触媒）を得ることができる。
- [0008] 一態様に係る製造方法では、還元工程において、GHSVが $200\sim 1200\text{h}^{-1}$ 、線速度が $20\text{mm}/\text{s}$ 未満の条件で、未還元触媒に還元ガスを接触させてよい。これにより上記の効果がより顕著に奏される。
- [0009] 一態様において、未還元触媒は、シリカ及びジルコニウム化合物を含有する担体前駆体を焼成して得られる担体と、該担体に担持されたコバルト酸化物と、を含有するものであってよい。
- [0010] 一態様において、未還元触媒のジルコニウム含量は、未還元触媒の全質量を基準として、酸化ジルコニウム換算で $0.01\sim 7$ 質量%であってよい。
- [0011] 一態様において、還元ガスの水素含有量は 70 体積%以上であってよい。
- [0012] 本発明の他の側面は、上記製造方法により製造されたフィッシャー・トロプシュ合成用触媒の存在下、一酸化炭素と水素ガスを反応させて炭化水素を得る工程を有する、炭化水素の製造方法に関する。このような炭化水素の製造方法では、フィッシャー・トロプシュ合成用触媒が反応活性に優れるため、炭化水素を効率良く製造することができる。

発明の効果

- [0013] 本発明によれば、フィッシャー・トロプシュ合成反応に対する反応活性に優れ、良好な反応活性を長期間維持できるF T合成用触媒を製造することが可能な製造方法が提供される。また、本発明によれば、炭化水素を効率良く

製造することが可能な炭化水素の製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

- [0014] 本発明の好適な一実施形態について、以下に説明する。
- [0015] 本実施形態に係るフィッシャー・トロプシュ合成用触媒の製造方法は、未還元触媒の還元処理により、フィッシャー・トロプシュ合成用触媒（以下、場合により「F T合成用触媒」という。）を得る還元工程を有する。また、還元工程では、未還元触媒に還元ガスを接触させつつ、昇温速度50℃/分未満で340～385℃の還元温度まで昇温し、還元温度で4～20時間保持して、未還元触媒の還元処理を行う。
- [0016] このように、還元工程において所定の昇温速度及び還元温度で未還元触媒の還元処理を行うことによって、反応活性に優れ、且つ良好な反応活性を長期間維持できるF T合成用触媒を得ることができる。
- [0017] 以下に、本実施形態に係る未還元触媒及び還元工程の好適な一態様について詳述する。
- [0018] （未還元触媒）
- 未還元触媒は、シリカ及びジルコニウム化合物を含有する担体前駆体を焼成して得られる担体と、該担体に担持されたコバルト酸化物と、を含有するものであってよい。
- [0019] 未還元触媒におけるジルコニウム含量は、未還元触媒の全質量を基準として、酸化ジルコニウム換算で0.01～7質量%であってよい。多量のジルコニアはコバルトの還元性を低下させ、初期活性の低下を招くおそれがあることから、好ましくは0.1～6質量%であり、より好ましくは0.5～5.5質量%である。
- [0020] 未還元触媒におけるコバルト酸化物の含有量は、未還元触媒の全質量を基準として、10～35質量%であることが好ましく、20～30質量%であることがより好ましい。このような未還元触媒を用いることでより高い反応活性を有するF T合成用触媒が得られる。
- [0021] 未還元触媒は、例えば、粒状であってよい。未還元触媒の平均粒子径は、

10 μm ~ 10 mmであることが好ましく、10 μm ~ 5 mmであることがより好ましく、10 ~ 150 μm であることがさらに好ましく、30 ~ 100 μm であることがさらにより好ましい。未還元触媒の平均粒子径は、粒度分布測定装置を用いて測定でき、例えば、ベックマン・コールター株式会社製コールターカウンター Multisizer 3を使用し、電気的検知帯法（コールター原理）により、自動測定・算出される。

[0022] 未還元触媒は、貴金属を更に含有していてもよい。貴金属としては、Pt、Pd、Au及びReのうち的一种以上が好ましく、Ptがより好ましい。貴金属を含有させることにより、コバルトの還元を促進することができる。これにより、触媒の劣化要因と推察される、フィッシャー・トロプシュ合成反応中に生成した水によるコバルト金属の酸化を抑制することができる。

[0023] 貴金属の担持量は、上記の効果と経済性とのバランスの点で、未還元触媒の全質量を基準として0.001 ~ 1質量%であることが好ましく、0.001 ~ 0.5質量%であることがより好ましい。

[0024] 未還元触媒は、メソ細孔容積が0.35 cm^3/g 以上であることが好ましい。未還元触媒のメソ細孔容積は、以下の方法で算出される。まず、未還元触媒に吸着した水分を除去するため、例えば、300°C、5時間の真空排気する前処理を行う。この前処理後の触媒について、日本ベル（株）社製 BELSORP-maxを使用し、液体窒素温度（-196°C）で窒素を用いた定容量法ガス吸着法により吸脱着等温線を自動測定する。データの解析には、装置附属の解析ソフトウェア（BEL Master™）を用いることができ、測定された窒素の吸脱着等温線はBJH法にて自動解析され、未還元触媒の単位質量当りのメソ細孔容積（ cm^3/g ）が算出される。なお、BJH法とは、吸着質が脱離するときの相対圧と吸着量の関係である脱着等温線から平均細孔径を求める手法である。（E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. H. Halenda: J. Am. Chem. Soc., 73, 373 (1951).）

[0025] 未還元触媒のメソ細孔容積は、0.35 ~ 0.8 cm^3/g であることがよ

り好ましく、 $0.4 \sim 0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ であることがさらに好ましい。未還元触媒のメソ細孔容積が $0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であると、反応初期の触媒劣化がより顕著に抑制される傾向がある。一方、未還元触媒のメソ細孔容積が $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であると、触媒摩耗が起り難くなり、反応中の摩耗損失による触媒劣化が十分に抑制される。

[0026] 未還元触媒は、比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。未還元触媒の比表面積は以下の方法で算出される。まず、未還元触媒に吸着した水分を除去するため、例えば、 300°C 、5時間の真空排気する前処理を行う。この前処理後の触媒について、日本ベル（株）社製 BELSORP-maxを使用し、液体窒素温度（ -196°C ）で窒素を用いた定容量法ガス吸着法により吸脱着等温線を自動測定する。データの解析には、装置付属の解析ソフトウェア（BEL Master™）を用いることができ、測定された窒素の吸脱着等温線はBETの式にて自動解析され、未還元触媒の単位質量当りの表面積（ m^2/g ）が算出される。

[0027] 未還元触媒の比表面積は、 $100 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $110 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、反応初期の触媒劣化がより顕著に抑制される傾向がある。一方、比表面積が $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると、触媒摩耗が起り難くなり、反応中の摩耗損失による触媒劣化が十分に抑制される。

[0028] 本実施形態において、シリカとしては、コロイダルシリカ、水ガラス、エアロジル、エアロゲル、シリカゾル、シリカゲル、粉末シリカ、及びケイ酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を好ましく用いることができる。

[0029] シリカの比表面積は、 $50 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $150 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるとコバルトなどの活性金属の凝集が抑制される傾向がある。一方、比表面積が $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると、細孔径が十分に大きくなり、活性金属の担持による細孔の閉塞が防止される傾向がある。

[0030] シリカの比表面積は以下の方法で算出される。まず、シリカに吸着した水

分を除去するため、例えば、300℃、5時間の真空排気する前処理を行う。この前処理後のシリカについて、日本ベル（株）社製 BELSORP-maxを使用し、液体窒素温度（-196℃）で窒素を用いた定容量法ガス吸着法により吸脱着等温線を自動測定する。データの解析には、装置附属の解析ソフトウェア（BEL Master™）を用いることができ、測定された窒素の吸脱着等温線はBETの式にて自動解析され、シリカの単位質量当りの表面積（m²/g）が算出される。

[0031] シリカの平均細孔径は、8～25nmであることが好ましく、10～20nmであることがより好ましく、10～15nmであることが更により好ましい。平均細孔径が8nm以上であると、反応活性が一層向上する傾向がある。また、平均細孔径が25nm以下であると、担体の表面積が十分に大きくなり、担持金属の凝集が十分に抑制される傾向がある。

[0032] シリカの平均細孔径は以下の方法で算出される。まず、シリカに吸着した水分を除去するため、例えば、300℃、5時間の真空排気する前処理を行う。この前処理後のシリカについて、日本ベル（株）社製 BELSORP-maxを使用し、液体窒素温度（-196℃）で窒素を用いた定容量法ガス吸着法により吸脱着等温線を自動測定する。データの解析には、装置附属の解析ソフトウェア（BEL Master™）を用いることができ、測定された窒素の吸脱着等温線はBJH法にて自動解析され、シリカの平均細孔径が算出される。

[0033] 担体前駆体は、例えば、シリカとジルコニウム化合物とを用いて、Incipient Wetness法に代表される含浸法を用いて調製することができる。

[0034] シリカの形状は特に限定されないが、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ことができ、プロセスに適合した形状を選択することができる。シリカの平均粒子径についても制限はなく、例えば、5μm～10mm、好ましくは5μm～5mm、より好ましくは5～150μm、さらに好ましくは10～100μmのものを、プロセスに応じて適宜選択

して使用することができる。シリカの平均粒子径は、粒度分布測定装置を用いて測定でき、例えば、ベックマン・コールター株式会社製コールターカウンター Multisizer 3を使用し、電気的検知帯法（コールター原理）により、自動測定・算出される。

[0035] 担体前駆体には、シリカ以外の担体材料として、アルミナ、チタニア、マグネシア、セリア及びジルコニア並びにこれらの複合酸化物からなる群より選択される1種以上を含有させることができる。複合酸化物としては、シリカーアルミナ、シリカーチタニア、アルミナーチタニア、シリカージルコニア、アルミナージルコニア、チタニア−ジルコニアなどが挙げられる。

[0036] ジルコニウム化合物としては、硝酸ジルコニール ($ZrO(NO_3)_2$)、酸塩化ジルコニウム ($ZrOCl_2$)、水酸化オキソ塩化ジルコニウム ($ZrO(OH)Cl$)、硫酸ジルコニール ($ZrOSO_4$)、酢酸ジルコニール ($ZrO(C_2H_3O_2)_2$)、炭酸ジルコニールアンモニウム ($(NH_4)_2ZrO(CO_3)_2$) などが挙げられる。これらのなかでも、炭酸ジルコニールアンモニウム、硝酸ジルコニール、酢酸ジルコニールが好ましい。ジルコニウム化合物は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0037] 担体前駆体の調製方法としては、Incipient Wetness法に代表される含浸法を用いることができる。担体前駆体は、含浸後、例えば、好ましくは50~150℃、より好ましくは70~120℃の乾燥温度で、好ましくは0.5~48時間、より好ましくは1~24時間乾燥することができる。

[0038] 担体前駆体の焼成温度は200~800℃が好ましく、350~650℃がより好ましい。焼成温度は、用いるジルコニア化合物の分解開始温度以上であることが好ましい。

[0039] 未還元触媒は、シリカ及びジルコニア化合物を含有する担体前駆体を焼成して担体を得る工程と、該担体とコバルト化合物とを含有する触媒前駆体を焼成して未還元触媒を得る工程と、を含む製造方法により製造されたもので

あってよい。

[0040] コバルト化合物としては、コバルトを塩又は錯体の形で分子内に有する化合物を用いることができる。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が挙げられる。具体的には、硝酸コバルト、塩化コバルト、蟻酸コバルト、プロピオン酸コバルト、酢酸コバルト、コバルトアセチルアセトナートなどを挙げることができる。コバルト化合物は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0041] 触媒前駆体の調製方法としては、Incipient Wetness法に代表される含浸法を用いることができる。このとき、触媒前駆体におけるコバルト化合物の含有量が、未還元触媒の全質量を基準として酸化コバルト（四酸化三コバルト）換算で10～35質量%となるように設定されることが好ましい。高い反応性を得る観点から、触媒前駆体におけるコバルト化合物の含有量が、未還元触媒の全質量を基準として酸化コバルト（四酸化三コバルト）換算で20～30質量%となることがより好ましい。

[0042] 触媒前駆体は、含浸後、例えば、好ましくは50～150℃、より好ましくは70～120℃の乾燥温度で、好ましくは0.5～48時間、より好ましくは1～24時間乾燥することができる。

[0043] 触媒前駆体の焼成温度は250℃以上650℃以下が好ましく、コバルト化合物の高い分散性を得る観点から、400～650℃がより好ましい。650℃を超えると、ジルコニアの形態が無定形から結晶へと変化しやすくなるため好ましくない。焼成温度は用いるコバルト化合物の分解開始温度以上であることが好ましい。

[0044] (還元工程)

還元工程は、未還元触媒の還元処理によりFT合成用触媒を得る工程である。

[0045] 還元工程では、未還元触媒に還元ガスを接触させつつ、昇温速度50℃/分未満で340～385℃の還元温度まで昇温し、前記還元温度で4～20

時間保持することにより、未還元触媒の還元処理を行う。

- [0046] 還元ガスは、分子状水素を含むガスであり、好ましくは分子状水素を70体積%以上含み、より好ましくは分子状水素を90体積%以上含む。分子状水素の含有量が70体積%以上であると、還元の効率が良好になり、上述の効果がより顕著に奏される。還元処理に使用する具体的な気体としては、水素ガス、水素ガスとアルゴンガス等の不活性ガスとの混合ガス等が挙げられるが、水素ガスが特に好ましい。
- [0047] なお、還元処理に使用する気体が更に一酸化炭素を含む場合には、絶対圧として1.1 MPa以上の高圧還元条件において還元中にF T合成反応が生起され、発熱等の問題を生じる懸念があることから好ましくないが、微量の混入であれば許容される。
- [0048] 還元温度は、340～385℃であり、好ましくは345～380℃である。更に好ましくは345～375℃である。また、この還元温度まで昇温する際の昇温速度は、50℃/分未満であり、好ましくは30℃/分未満であり、より好ましくは20℃/分未満である。また、還元処理では、上記還元温度で4～20時間保持する。上記昇温速度で上記還元温度まで昇温し、上記還元温度で上記の時間保持することで、反応活性に優れ、良好な反応活性を長期間維持できるF T合成用触媒が得られる。
- [0049] 還元の圧力は特に限定されないが、常圧～5 MPa程度が選択される。
- [0050] 還元処理は、触媒製造設備内において実施されてもよく、また、F T合成法による炭化水素の製造を実施する設備又はこれに付属する設備において実施されてもよい。
- [0051] また、還元処理は、一般的に知られている還元反応炉又は還元反応塔で実施することができ、例えば、固定床、流動床、ロータリーキルン等において実施することができる。好ましいプロセスとしては、還元ガスと触媒との接触効率の観点から、流動床、ロータリーキルンを挙げるができる。
- [0052] 還元処理において、GHSVは200 h⁻¹以上であることが好ましく、経済損失を考慮すると200 h⁻¹以上1200 h⁻¹以下であることがより好ま

しく、さらに好ましくは 200 h^{-1} 以上 1000 h^{-1} 以下である。

[0053] 還元処理において、線速度は、 20 mm/s 未満であることが好ましく、 $2\sim 19\text{ mm/s}$ であることがより好ましく、さらに好ましくは $5\sim 18\text{ mm/s}$ である。

[0054] なお、本明細書中、還元処理におけるGHSVは、未還元触媒の単位体積当たりの還元ガスの体積流量を示し、例えば「還元ガスの体積流量/未還元触媒の体積」で求められる値である。また、還元処理における線速度は、未還元触媒が充填される還元反応炉（又は還元反応塔）の断面を通過する還元ガスの速度を示し、例えば「還元ガスの体積流量/未還元触媒が充填される還元反応炉（又は還元反応塔）の断面積」の計算式で得られる値である。

[0055] 還元工程においては、得られるFT合成用触媒におけるコバルト原子の還元度が、 $80\sim 95\%$ となるように還元処理を行うことが好ましい。コバルト原子の還元度は、下記式（1）で求められる。

$$\text{コバルト原子の還元度 (\%)} = 100 \times (\text{金属コバルト原子の質量}) / (\text{全コバルト原子の質量}) \quad \dots (1)$$

[0056] FT合成用触媒のコバルト原子の還元度は、好ましくは $80\sim 95\%$ であり、より好ましくは $87\sim 92\%$ である。還元度が 80% 以上であると、FT合成用触媒の反応活性が一層向上する傾向がある。一方、還元度を 95% 以下とすると、コバルト金属粒子の過剰な凝集が抑制され、反応活性が一層向上する傾向がある。

[0057] なお、FT合成用触媒におけるコバルト原子の還元度は、TPR (Temperature Programed Reduction) 測定装置を用いて、以下のようにして測定する。まず、基準となる試料として未還元触媒（コバルト原子が酸化物の状態、還元度 0% ）について、TPR測定装置でTPR測定を行い、生成する $m/z = 18$ (H_2O) 量（1）を計測する。得られた値を基に、未還元触媒における「全コバルト原子の質量」を「コバルト原子量 $\times 4/3 \times$ （生成した $m/z = 18$ 量（1））/水の分子量」として求める。次に、測定対象の触媒をTPR測定装置により、未還元触媒と

同様の条件にてTPR測定を行ない、 $m/z = 18$ 量(2)を計測する。そして、得られた値を基に、FT合成用触媒における「未還元コバルト原子の質量」を「コバルト原子量 $\times 4/3 \times$ (生成した $m/z = 18$ 量(2)) $/$ 水の分子量」として求める。「金属コバルトの原子の質量」は「全コバルト原子の質量」 $-$ 「未還元コバルト原子の質量」である。従って、コバルト原子の還元度(%) $= 100 \times$ 〔金属コバルト原子の質量〕 $/$ 〔全コバルト原子の質量〕 $= 100 \times$ (「全コバルト原子の質量」 $-$ 「未還元コバルト原子の質量」) $/$ 「全コバルト原子の質量」 $= 100 \times$ (「生成した $m/z = 18$ 量(1)」 $-$ 「生成した $m/z = 18$ 量(2)」) $/$ (「生成した $m/z = 18$ 量(1)」)となる。

[0058] 次に、本発明の炭化水素の製造方法の好適な一実施形態について、以下に説明する。

[0059] 本実施形態に係る炭化水素の製造方法は、上述したFT合成用触媒の存在下、一酸化炭素と水素ガスとをFT合成反応させて、炭化水素を得る工程を有する。

[0060] FT合成反応を実施する際の原料としては、分子状水素及び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、水素 $/$ 一酸化炭素のモル比が1.5 \sim 2.5である合成ガスが好適であり、該モル比が1.5 \sim 2.2である合成ガスがより好適である。

[0061] FT合成反応は、FT合成の反応プロセスとして公知のプロセス、例えば、固定床、超臨界固定床、スラリー床、流動床等で実施することができる。好ましいプロセスとしては、固定床、超臨界固定床、スラリー床を挙げることができる。

[0062] 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。例えば、反応温度としては200 \sim 280 $^{\circ}\text{C}$ 、ガス空間速度としては1000 \sim 3000 h^{-1} 、 W (触媒質量) $/F$ (合成ガス流量)が1 \sim 10 $\text{g}\cdot\text{h}/\text{mol}$ 、圧力としては絶対圧1.1 \sim 5.1 MPa の範囲で反応を行うことができる。

[0063] 以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

実施例

[0064] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0065] (実施例1)

<未還元触媒の調製>

100℃で24時間乾燥して得られた球状のシリカ粒子(平均粒子径67 μm 、比表面積255 m^2/g)に、未還元触媒の全質量を基準としたジルコニウム含量が酸化ジルコニウム換算で5質量%となる量の炭酸ジルコニールアンモニウムを、Insipient Wetness法により含浸させた。炭酸ジルコニールアンモニウム含浸後のシリカ粒子を、空气中、650℃で3時間焼成することで担体を得た。

[0066] 得られた担体に、未還元触媒の全質量を基準としたコバルト含量が四酸化三コバルト換算で30質量%となる量の硝酸コバルト水溶液を、Insipient Wetness法により含浸させた。硝酸コバルト水溶液含浸後の担体を、120℃で12時間乾燥し、その後、空气中、450℃で3時間焼成し、未還元触媒を得た。

[0067] <FT合成用触媒の調製>

未還元触媒を固定床反応器内にて水素気流下で還元した。還元に使った水素ガスのGHSVは600 h^{-1} 、線速度は17.6 mm/s に設定し、触媒層温度を室温から350℃まで12.6℃/minで昇温し、350℃で7時間保持して、FT合成用触媒を得た。得られたFT合成用触媒におけるコバルト原子の還元度は84.9%であった。

[0068] <FT合成反応>

得られたFT合成触媒2.5gを、酸化されないように不活性雰囲気下、ドライボックス中で取り出し、PAO(ポリアルファオレフィン)15ccと共に内容積100ccのステンレス鋼製オートクレーブ型反応器に移した

。そして、水素ガス／一酸化ガスが2／1（モル比）の混合ガスを原料とし、 W （触媒質量）／ F （合成ガス流量）＝ $3\text{ g}\cdot\text{h}/\text{mol}$ 、温度 220°C 、圧力 2.2 MPa 、攪拌速度 $1,000\text{ rpm}$ の条件でフィッシャー・トロプシュ合成反応を開始した。反応器の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、この分析データから、一酸化炭素の転化率（ CO 転化率）を算出した。反応開始から6時間後及び48時間後における CO 転化率を表1に示す。

[0069]（実施例2～9）

還元処理の条件を表1又は表2に示すとおりに変更したこと以外は、実施例1と同様にして FT 合成用触媒の調製を行った。得られた FT 合成用触媒におけるコバルト原子の還元度は表1又は表2に示すとおりであった。得られた FT 合成用触媒を用いて、実施例1と同様に FT 合成反応を行い、反応開始から6時間後及び48時間後における CO 転化率を求めた。得られた結果を表1及び表2に示す。

[0070]（実施例10～12）

還元処理に際し、反応器を固定床反応器からロータリーキルンに変更し、還元処理の条件を表2に示すとおりに変更したこと以外は、実施例1と同様にして FT 合成用触媒の調製を行った。得られた FT 合成用触媒におけるコバルト原子の還元度は表2に示すとおりであった。得られた FT 合成用触媒を用いて、実施例1と同様に FT 合成反応を行い、反応開始から6時間後及び48時間後における CO 転化率を求めた。得られた結果を表2に示す。

[0071]（実施例13～14）

還元処理の条件を表3に示すとおりに変更したこと以外は、実施例1と同様にして FT 合成用触媒の調製を行った。得られた FT 合成用触媒におけるコバルト原子の還元度は表3に示すとおりであった。得られた FT 合成用触媒を用いて、実施例1と同様に FT 合成反応を行い、反応開始から6時間後及び48時間後における CO 転化率を求めた。得られた結果を表3に示す。

[0072]（実施例15～21）

還元処理に際し、反応器を固定床反応器からロータリーキルンに変更し、還元処理の条件を表3又は表4に示すとおりに変更したこと以外は、実施例1と同様にしてF T合成用触媒の調製を行った。得られたF T合成用触媒におけるコバルト原子の還元度は表3又は表4に示すとおりであった。得られたF T合成用触媒を用いて、実施例1と同様にF T合成反応を行い、反応開始から6時間後及び48時間後におけるCO転化率を求めた。得られた結果を表3及び表4に示す。

[0073] (比較例1～6)

還元処理の条件を表5に示すとおりに変更したこと以外は、実施例1と同様にしてF T合成用触媒の調製を行った。得られたF T合成用触媒におけるコバルト原子の還元度は表5に示すとおりであった。得られたF T合成用触媒を用いて、実施例1と同様にF T合成反応を行い、反応開始から6時間後及び48時間後におけるCO転化率を求めた。得られた結果を表5に示す。

[0074] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
GHSV(h ⁻¹)	600	600	600	600	600	600
線速度(mm/s)	17.6	17.6	17.6	17.6	17.6	6.0
昇温速度(°C/分)	12.6	13.0	13.4	13.8	13.0	13.0
還元温度(°C)	340	350	360	370	350	350
保持時間(時間)	7	7	7	7	4	7
還元度(%)	84.9	88.9	90.7	92.1	85.3	81.3
6h後のCO転化率(%)	54.3	57.0	56.6	55.8	54.8	53.1
48h後のCO転化率(%)	44.8	51.7	52.3	44.9	44.2	42.4
活性維持率(%) (48h後/6h後)	82.5	90.7	92.4	80.5	80.6	80.0

[0075]

[表2]

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
GHSV(h ⁻¹)	600	600	600	600	600	1200
線速度(mm/s)	17.6	29.8	46.9	5.6	5.6	11.3
昇温速度(°C/分)	8.1	8.1	8.1	2.6	4.6	4.4
還元温度(°C)	350	350	350	360	369	356
保持時間(時間)	7	7	7	6	6	6
還元度(%)	88.4	88.8	86.3	87.6	89.1	87.3
6h後の CO転化率(%)	56.9	57.1	55.8	54.3	54.2	56.3
48h後の CO転化率(%)	50.5	51.3	46.2	47.7	47.2	50.6
活性維持率(%) (48h後/6h後)	88.7	89.8	82.9	87.8	87.1	90.0

[0076] [表3]

	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
GHSV(h ⁻¹)	600	600	600	600	600	600
線速度(mm/s)	17.6	17.6	5.6	5.6	5.6	5.6
昇温速度(°C/分)	1.8	1.8	0.9	0.9	0.9	0.9
還元温度(°C)	350	340	340	350	360	360
保持時間(時間)	17	20	10	10	10	16
還元度(%)	91.6	89.5	82.4	87.3	89.7	90.0
6h後の CO転化率(%)	61.7	64.9	58.1	59.8	62.1	58.7
48h後の CO転化率(%)	58.0	51.5	51.0	47.8	51.6	48.8
活性維持率(%) (48h後/6h後)	94.0	79.4	87.7	80.0	83.0	83.0

[0077] [表4]

	実施例19	実施例20	実施例21
GHSV(h ⁻¹)	600	600	600
線速度(mm/s)	5.6	5.6	5.6
昇温速度(°C/分)	1.0	0.9	0.9
還元温度(°C)	370	380	380
保持時間(時間)	10	6	10
還元度(%)	91.3	89.4	91.5
6h後の CO転化率(%)	60.2	58.3	55.3
48h後の CO転化率(%)	50.2	49.0	49.3
活性維持率(%) (48h後/6h後)	83.5	83.0	89.3

[0078]

[表5]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
GHSV(h ⁻¹)	600	600	600	600	600	600
線速度(mm/s)	17.6	17.6	17.6	17.6	17.6	17.6
昇温速度(°C/分)	65.0	12.2	14.6	15.0	15.4	13.0
還元温度(°C)	350	330	390	400	410	350
保持時間(時間)	7	7	7	7	7	2
還元度(%)	95.7	79.2	95.4	96.2	97.5	78.9
6h後の CO転化率(%)	50.9	46.7	51.9	48.8	46.6	41.5
48h後の CO転化率(%)	38.0	31.2	38.9	34.8	31.8	30.3
活性維持率(%) (48h後/6h後)	74.7	66.8	75.0	71.3	68.2	73.1

請求の範囲

- [請求項1] フィッシャー・トロプシュ合成用触媒を製造する方法であって、
未還元触媒の還元処理により、前記フィッシャー・トロプシュ合成用触媒を得る還元工程を有し、
前記還元工程において、前記未還元触媒に還元ガスを接触させつつ、昇温速度 $50^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 未満で $340\sim 385^{\circ}\text{C}$ の還元温度まで昇温し、前記還元温度で $4\sim 20$ 時間保持して、前記未還元触媒の還元処理を行う、製造方法。
- [請求項2] 前記還元工程において、 GHSV が $200\sim 1200\text{h}^{-1}$ 、線速度が $20\text{mm}/\text{s}$ 未満の条件で、前記未還元触媒に前記還元ガスを接触させる、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記未還元触媒が、シリカ及びジルコニウム化合物を含有する担体前駆体を焼成して得られる担体と、該担体に担持されたコバルト酸化物と、を含有する、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記未還元触媒のジルコニウム含量が、前記未還元触媒の全質量を基準として、酸化ジルコニウム換算で $0.01\sim 7$ 質量%である、請求項3に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記還元ガスの水素含有量が 70 体積%以上である、請求項1～4のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか一項に記載の製造方法により製造されたフィッシャー・トロプシュ合成用触媒の存在下、一酸化炭素と水素ガスを反応させて炭化水素を得る工程を有する、炭化水素の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/003194

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J37/18(2006.01)i, B01J23/75(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, C07C1/04(2006.01)i, C07C9/02(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J37/18, B01J23/75, B01J37/08, C07C1/04, C07C9/02, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 Japio-GPG/FX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-213678 A (Japan Oil, Gas and Metals National Corp.), 08 November 2012 (08.11.2012), claim 1; paragraph [0052]; examples; table 1 & US 2014/0018454 A1 claim 1; paragraph [0059]; examples; table 1 & EP 2692431 A1 & CN 103459018 A	1-6
X Y	JP 2014-534068 A (Wuhan Kaidi Engineering Technology Research Institute Co., Ltd.), 18 December 2014 (18.12.2014), examples 1, 8 & US 2014/0256535 A1 examples 1, 8 & WO 2013/075559 A1 & EP 2783750 A1 & CN 102489312 A & KR 10-2014-0097266 A	1-6 1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 16 March 2017 (16.03.17)	Date of mailing of the international search report 28 March 2017 (28.03.17)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/003194

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2014-514151 A (Sasol Technology (Proprietary) Ltd.), 19 June 2014 (19.06.2014), paragraphs [0054], [0061], [0090], [0091], [0100]; example 3 & US 2014/0045952 A1 paragraphs [0055], [0066], [0097], [0098]; examples 1, 3 & WO 2012/146950 A1 & CN 102755891 A	1, 5-6 1-6
Y	JP 2000-516856 A (Agip Petroli S.p.A.), 19 December 2000 (19.12.2000), example 1 & US 6096790 A example 1 & WO 1999/000190 A1 & CN 1230901 A	2
Y	JP 5-208141 A (Shell International Research Maatschappij B.V.), 20 August 1993 (20.08.1993), example 1 & EP 533227 A1 example 1	3, 4
Y	JP 2014-46298 A (Nippon Steel & Sumikin Engineering Co., Ltd.), 17 March 2014 (17.03.2014), examples & US 2015/0209764 A1 examples & EP 2893978 A1	3, 4
A	JP 2015-97980 A (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 28 May 2015 (28.05.2015), & US 2016/0296913 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J37/18(2006.01)i, B01J23/75(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, C07C1/04(2006.01)i, C07C9/02(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J37/18, B01J23/75, B01J37/08, C07C1/04, C07C9/02, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Japio-GPG/FX

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-213678 A (独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構) 2012.11.08, 請求項1、[0052]、実施例、表1 & US 2014/0018454 A1, claim 1, [0059], Examples, TABLE 1 & EP 2692431 A1 & CN 103459018 A	1-6
X Y	JP 2014-534068 A (武▲漢凱▼迪工程技▲術▼研究▲総▼院有限公司) 2014.12.18, 実施例1、8 & US 2014/0256535 A1, EXAMPLE 1, 8 & WO 2013/075559 A1 & EP 2783750 A1 & CN 102489312 A & KR 10-2014-0097266 A	1-6 1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 16.03.2017	国際調査報告の発送日 28.03.2017
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 吉野 涼 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2014-514151 A (サゾル テクノロジー (プロプライエタリー)	1, 5-6
Y	リミティド) 2014.06.19, [0054], [0061], [0090], [0091], [0100], 例3 & US 2014/0045952 A1, [0055], [0066], [0097], [0098], EXAMPLE 1, 3 & WO 2012/146950 A1 & CN 102755891 A	1-6
Y	JP 2000-516856 A (アジプ ペトローリ ソシエタ ペル アチオニ) 2000.12.19, 実施例1 & US 6096790 A, EXAMPLE 1 & WO 1999/000190 A1 & CN 1230901 A	2
Y	JP 5-208141 A (シエル・インターナショナル・リサーチ・マーチヤツピイ・ベー・ウイ) 1993.08.20, 例1 & EP 533227 A1, Example 1	3, 4
Y	JP 2014-46298 A (新日鉄住金エンジニアリング株式会社) 2014.03.17, 実施例 & US 2015/0209764 A1, EXAMPLES & EP 2893978 A1	3, 4
A	JP 2015-97980 A (J X日鉱日石エネルギー株式会社) 2015.05.28, & US 2016/0296913 A1	1-6