

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5174890号  
(P5174890)

(45) 発行日 平成25年4月3日(2013.4.3)

(24) 登録日 平成25年1月11日(2013.1.11)

(51) Int.Cl.	F 1
B 01 J 27/185	(2006.01)
B 01 J 35/10	(2006.01)
B 01 J 37/02	(2006.01)
B 01 J 37/08	(2006.01)
C 10 G 2/00	(2006.01)
B 01 J	27/185
B 01 J	35/10
B 01 J	37/02
B 01 J	37/08
C 10 G	2/00

請求項の数 8 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2010-506028 (P2010-506028)
(86) (22) 出願日	平成20年1月30日 (2008.1.30)
(65) 公表番号	特表2010-524681 (P2010-524681A)
(43) 公表日	平成22年7月22日 (2010.7.22)
(86) 国際出願番号	PCT/KR2008/000549
(87) 国際公開番号	W02009/014292
(87) 国際公開日	平成21年1月29日 (2009.1.29)
審査請求日	平成21年10月29日 (2009.10.29)
(31) 優先権主張番号	10-2007-0075065
(32) 優先日	平成19年7月26日 (2007.7.26)
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)

(73) 特許権者	305026873 コリアリサーチインスティテュートオブケ ミカルテクノロジー 大韓民国 305-343 デジョン ユソング チャンドン 100
(73) 特許権者	509300706 デリム インダストリアル カンパニー リミテッド 大韓民国 110-732 ソウル ジヨ ンノーグ スソンドン 146-12

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フィッシャー・トロプシュ合成用コバルト／リン－アルミナ触媒及びその製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

フィッシャー・トロプシュ反応用触媒であって、  
コバルトが活性成分として支持体に担持され、

前記触媒は、比表面積が 300 ~ 800 m<sup>2</sup> / g であり、相対的に細孔サイズが小さい  
細孔 P S<sub>1</sub> と大きい細孔 P S<sub>2</sub> の二重の細孔構造で、前記細孔 P S<sub>1</sub> と P S<sub>2</sub> のサイズの範囲  
は下記のようであるアルミナ表面にリン (P) が担持されたリン - アルミナ支持体にコバ  
ルト (Co) が担持されたコバルト / リン - アルミナ触媒であり、

前記リンは、アルミナ 100 質量 % に対して 0.05 ~ 20 質量 % 含有し、前記コバル  
トは、リン - アルミナ支持体 100 質量 % に対して 5 ~ 40 質量 % 含有するフィッシャー  
- トロプシュ反応用触媒。

1 nm P S<sub>1</sub> 25 nm25 nm < P S<sub>2</sub> 150 nm

## 【請求項 2】

前記コバルト / リン - アルミナ触媒は、比表面積が 120 ~ 400 m<sup>2</sup> / g である、請  
求項 1 記載の触媒。

## 【請求項 3】

前記小さい細孔の体積 P V<sub>1</sub> と大きい細孔の体積 P V<sub>2</sub> の比である P V<sub>1</sub> / P V<sub>2</sub> が 0.5  
~ 2.0 に維持される、請求項 1 記載の触媒。

## 【請求項 4】

アルコール系有機溶媒に溶解されたアルミニウムアルコキシド溶液、pKa値が3.5～5である有機カルボン酸及び水を混合し、80～130で加熱してベーマイトゾルを製造した後、乾燥し、400～700で焼成して、比表面積が300～800m<sup>2</sup>/gの範囲である - アルミナを製造する段階と、

前記 - アルミナにリン前駆体を担持した後、300～800で焼成して、比表面積が200～500m<sup>2</sup>/gの範囲であるリン(P) - アルミナ支持体を製造する段階と、

前記リン - アルミナ支持体にコバルト前駆体を担持した後、300～800で焼成して、小さい細孔PS<sub>1</sub>と大きい細孔PS<sub>2</sub>の二重の細孔構造で、前記細孔PS<sub>1</sub>とPS<sub>2</sub>のサイズの範囲が下記の範囲内であるコバルト / リン - アルミナ触媒を製造する段階と、

を含むフィッシャー・トロプシュ反応用コバルト / リン - アルミナ触媒の製造方法。

1 nm PS<sub>1</sub> 25 nm

25 nm < PS<sub>2</sub> 150 nm

#### 【請求項5】

前記リン前駆体は、リン酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)、オキシ塩化リン(POCl<sub>3</sub>)、五酸化リン(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)及び三塩化リン(POCl<sub>3</sub>)の中から選択される化合物またはそれらの混合物である、請求項4記載の製造方法。

#### 【請求項6】

前記リン - アルミナ支持体は、アルミナ100質量%に対して0.05～20質量%のリンが担持されたものである、請求項4記載の製造方法。

#### 【請求項7】

前記コバルト前駆体は、硝酸塩、酢酸塩及び塩化物塩またはそれらの混合物の中から選択される化合物である、請求項4記載の製造方法。

#### 【請求項8】

前記コバルト / リン - アルミナ触媒に、リン - アルミナ支持体100質量%に対して5～40質量%のコバルトが担持された、請求項4記載の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【技術分野】

##### 【0001】

本発明は、リン(P)が含有されたアルミナ支持体に、活性成分としてコバルトを担持したフィッシャー・トロプシュ(F-T)反応用触媒及びその製造方法と、天然ガス、石炭またはバイオマスのガス化により生成される合成ガスから液体炭化水素を製造する方法に関する。

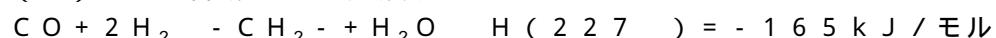
##### 【背景技術】

##### 【0002】

ガスの液体化(GTL)技術の核心工程であるフィッシャー・トロプシュ(F-T)合成は、1923年ドイツの科学者フィッシャーとトロプシュにより発明された石炭ガス化により合成ガスから合成燃料を製造する方法から案出された。GTL工程は、(1)天然ガスの改質、(2)合成ガスのF-T合成、及び(3)生成物の改質の3段階の主要補助工程からなる。鉄及びコバルト系列触媒を使用して、200～350の反応温度と10～30 atmの圧力で行われるF-T反応は、次の4つの主要反応にて説明することができる。

##### 【0003】

###### (a) F-T合成での連鎖成長



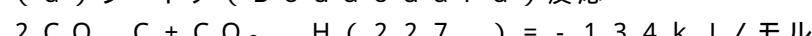
###### (b) メタン化



###### (c) 水性ガス転換反応



###### (d) ブードア(Boudouard)反応



10

20

30

40

50

## 【0004】

F-T反応のためには、鉄及びコバルト系列の触媒が主に使用される。初期は、鉄系列触媒が好まれた。しかし、最近は、液体燃料またはワックスの生産を増やし、転換率を向上させるために、コバルト触媒が主流をなす。鉄系列触媒の特徴は、F-T触媒のうち最も低価であり、高温でメタン生成が低く、オレフィンの選択性が高く、製品は燃料として以外に軽質オレフィンまたはオレフィンとして化学産業での原料として活用できる。更に、アルコール、アルデヒド及びケトンなどの副産物が炭化水素の形成と同時に生成される。そして、鉄系列触媒は、サソル社によるワックス生成のために、主に低温F-T反応で使用され、これは、共触媒としてCu及びKの成分からなり、バインダーとしてSiO<sub>2</sub>を使用して沈殿法により合成される。また、サソル社の高温F-T触媒は、マグネタイト、K、アルミナ、MgOなどを溶融させて製造される。コバルト系列触媒の価格はFe触媒より約200倍以上であるが、高い活性、長い寿命、CO<sub>2</sub>の発生が低いと同時に液体パラフィン系炭化水素の生成収率が高い。しかし、CH<sub>4</sub>は高温で著しく生成されるため、低温でのみ使用できる。そして、高価なコバルト前駆体が使用されるため、アルミナ、シリカ、チタニアなどのような高表面積の安定的な支持体上で触媒が生成される。また、少量のPt、Ru及びReなどの貴金属が共触媒として添加される。

10

## 【0005】

主要生成物である直鎖炭化水素の生成メカニズムは、Schulz-Flory重合反応速度式により説明される。F-T工程では、60%以上の1次生成物がディーゼル油よりも沸点が高い。それ故、ディーゼル油は次の水素化分解工程を経て生産され、ワックス成分は脱ろう工程を経て高品質の潤滑油基油に転換され得る。

20

## 【0006】

一般的に、現在の精製プラントに使用される常圧残油または減圧残油の改質工程は、触媒及び工程技術の改善により信頼性があるが、F-T合成油は、精製プラントに使用される原料とは組成及び物性が大きく異なるため、適切な炭化水素改質工程が必要である。F-T反応の1次生成物を処理する工程例としては、水素化分解、脱ろう、異性化、アリル化などを含む。そして、F-T反応の主要生成物は、ナフサ/ガソリン、高センタン価の中間留分、硫黄及び芳香族のない液体炭化水素、オレフィン、含酸素化物、ワックスなどを含む。

30

## 【0007】

一般的に、高価の活性成分を分散させるために、アルミナ、シリカ、チタニアなどの高表面積の支持体に、コバルトまたはその他の活性物質を添加して触媒を製造する。具体的には、F-T反応では、単一成分または混合成分の支持体上にコバルトを分散して製造した触媒が商業的に活用される。しかしながら、コバルトの粒子サイズが類似する場合、F-T反応の活性は他の支持体とさほど変わらない[非特許文献1]。一方、F-T反応の活性は、分散及びコバルトの粒子サイズによって大きく影響を受ける[非特許文献2]。従って、他の金属成分で前処理して、前記支持体の表面物質を修正することで、FTS活性と安定性を増進させるための多くの試みが行われている。

## 【0008】

例えば、コバルトが担持されたアルミナが使用される場合、反応中に生成される水により、-アルミナの表面の性質がベーマイトなどに変化し得る。その結果、コバルト成分の支持体の酸化速度の増加により、触媒が非活性的になったり、熱安定性が低下し得る。この問題を解決するために、シリコン前駆体を使用してアルミナの表面を前処理することにより、触媒の安定性を向上させる方法が提案されている[特許文献1]。また、水熱安定性を向上させるために、マグネシウム、ジルコニウム、バリウム、ホウ素、ランタンなどの様々な金属を含む構造安定剤でアルミナ支持体を処理する方法が提案されている[特許文献2]。

40

## 【0009】

F-T触媒の活性を改善させる別の方法として、F-T反応中に生成される高沸点化合物の伝達速度を増加させて、二峰性の細孔構造を持つシリカ-アルミナ触媒を製造するこ

50

とで、触媒安定性を増進させる方法が報告されている〔特許文献3及び非特許文献3〕。

【0010】

しかしながら、前述した方法は、ポリマー基質を使用して二重の細孔構造を有する支持体を合成したり、異なる細孔サイズを有するように製造した2つのアルミナ・シリカゲルを物理的に混合した後、コバルトまたはその他の活性成分を担持する複雑な工程を伴う。

【0011】

シリカが支持体として使用される場合、アルミナ支持体と比較して、コバルトと支持体との間の強い相互作用により、コバルト金属への還元性の減少及びこれによる活性低下が観察される。ジルコニウムまたはその他の金属にてシリカの表面を前処理する方法がこの問題を解決するのに効果的であることが報告されている〔特許文献4及び非特許文献4〕。

10

【0012】

前述したF-T触媒は多様な表面積を見せているが、F-T反応の活性は、コバルト成分の粒子サイズ、支持体の細孔サイズ分布及びコバルト成分の還元性と密接に関係していることが知られている。これらの性能を向上させるために、複雑な工程を経て製造された支持体上に、公知方法を経てコバルト成分を含有するF-T触媒の製造方法が報告されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

20

【特許文献1】国際特許公開第2007/009680号A1

【特許文献2】米国特許第7071239号B2

【特許文献3】米国公開特許第2005/0107479号A1

【特許文献4】欧州特許第0167215号A2

【非特許文献】

【0014】

【非特許文献1】Applied Catalysis A 161 (1997) 59

【非特許文献2】Journal of American Chemical Society, 128 (2006) 3956

【非特許文献3】Applied Catalysis A 292 (2005) 252

【非特許文献4】Journal of Catalysis 185 (1999) 120

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

従って、本発明の目的は、F-T反応により合成ガスから液体炭化水素を製造するためのF-T触媒であり、水熱安定性を向上させ、初期の非活性化速度を減少させることができる新しい概念の触媒を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0016】

比表面積が300~800m<sup>2</sup>/gであるアルミナ表面にリン(P)が活性成分として担持されたリン-アルミナ支持体にコバルト(Co)が担持されたコバルト/リン-アルミナ触媒は、相対的に細孔サイズが小さい細孔PS<sub>1</sub>と大きい細孔PS<sub>2</sub>の二重の細孔構造を有する。従って、フィッシャー・トロプシュ(F-T)反応が触媒の存在下で行われるとき、F-T反応中に発生した水により非活性化が抑制され、コバルトまたはその他の活性成分の分散性及び還元性が向上する。その結果、一酸化炭素の高い転換率と液体炭化水素の安定した選択性を得ることができる。

40

【発明の効果】

【0017】

最近の急変する油価上昇に対処するための解決策として注目を集めているGTL技術の開発において、F-T合成触媒の改善はGTL技術の競争力と直結している。特に、F-T反応用触媒の改善により、GTL工程での熱効率及びカーボン活用を向上することができる。

50

き、F-T反応を最適化することができるため、本発明による液体炭化水素のための安定的な選択性を提供し、非活性化を抑制することができるリンで処理したアルミナ支持体を使用したF-T反応触媒は、メタンの低い選択性とC<sub>5</sub>以上の液体炭化水素の安定的な選択性を提供するため、競争力のあるGTL工程の開発に有用である。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】実施例1～6と比較例1～5で製造された触媒を利用してF-T反応を行って、支持体に含有するリンの含量によって得られる液体炭化水素の選択性及び一酸化炭素の転換率を表したグラフである。

【図2】実施例4と比較例1で製造された触媒を利用してF-T反応を行うとき、反応時間による一酸化炭素の転換率を表したグラフである。

【図3】実施例2、3と比較例4で製造された触媒の細孔サイズと細孔分布を表したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明は、フィッシャー-トロプシュ反応用触媒であり、活性成分としてコバルトが支持体に担持され、この触媒は、リン(P)がアルミナ表面に担持されたリン-アルミナ支持体にコバルトが担持されたコバルト/リン-アルミナ触媒であり、相対的に細孔サイズが小さい細孔PS<sub>1</sub>と大きい細孔PS<sub>2</sub>の二重の細孔構造を有し、前記細孔PS<sub>1</sub>とPS<sub>2</sub>のサイズの範囲は次のようにあり、リンはアルミナ100質量%に対して0.05～20質量%含有し、コバルト(Co)はリン-アルミナ支持体100質量%に対して5～40質量%含有するフィッシャー-トロプシュ反応用触媒を提供する。

1 nm PS<sub>1</sub> 25 nm

25 nm < PS<sub>2</sub> 150 nm

【0020】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0021】

通常、合成ガスから液体炭化水素を製造するF-T反応では、アルミナ、シリカ、チタニアなどの高比表面積の支持体に、コバルト成分またはその他の活性成分を分散する。高比表面積のアルミナ支持体を使用する場合、リン処理により比表面積が減少する傾向がある。相対的に比表面積が低い常用アルミナ支持体を使用する場合と比較すると、活性コバルト成分の分散により優れたF-T反応性が見られ、反応中に生成される水またはその他の物質により、支持体の表面性質の変化による触媒の非活性化が抑制される。

【0022】

特に、支持体として最も一般的に使用されるアルミナを使用する場合、F-T反応中に生成される水が、-アルミナの表面性質をペーマイトの表面性質に変化させ、それ故、活性コバルト成分の酸化速度の増加により、非活性化または熱安定性の低下が見られるようになる。これを解決するために、ホウ素、ジルコニウム、アルカリ土類金属、ランタンなどの他の金属成分で前処理した支持体を使用することで、F-T反応の活性及び安定性を向上させる試みが行われてきた。例えば、アルミナの水熱安定性を向上させる方法として、ホウ素、ジルコニウム、アルカリ土類金属、ランタンなどを含む多様な金属成分の構造安定剤を添加して、アルミナの表面性質の変化を最小化し、コバルト酸化物への転換を最小化することで、触媒の安定性を長期間確保する試みが行われた。

【0023】

本発明は、反応中に生成される水によりアルミナの表面性質の変化及びアルミニン酸コバルトのような酸化物の形成を最小化しながら、コバルト成分の分散性を向上させるために、高比表面積のアルミナにリンを担持して製造されたリン-アルミナ支持体に、コバルトを活性成分として担持したコバルト/リン-アルミナ触媒にその特徴がある。前述したように、リンは、反応中に生成された水によりアルミナの表面性質の変化を抑制するため、コバルト触媒の活性化の原因として知られているコバルト酸化物への転換を抑制し、コバ

10

20

30

40

50

ルト成分の分散性を向上させる。従って、通常アルミナの物性を改善するのに使用されたホウ素、ジルコニウム、アルカリ土類金属、ランタンなどの金属成分と比較すると、水熱安定性が優れ、支持体とコバルト間の強い相互作用により発生する還元性の低下問題を解決することができる。更に、活性コバルト成分の分散性が更に増加し、F-T反応により、液体炭化水素が合成ガスからより効率的に生成できる。

【0024】

本発明によるコバルト/リン-アルミナ触媒は、相対的に細孔サイズが小さい細孔PS<sub>1</sub>と大きい細孔PS<sub>2</sub>の二重の細孔構造を持ち、このとき、1nm < PS<sub>1</sub> < 25nmと25nm < PS<sub>2</sub> < 150nmである。ここで、前記二重の細孔構造は、リン-アルミナ支持体の製造とコバルト成分の担持過程で形成され得る小さい細孔と大きい細孔を有する細孔構造を意味する。このような細孔は、高比表面積でサブミクロンサイズのアルミナ粒子を含むアルミナ支持体に、リンとコバルト成分が担持されながら形成される。アルミナ微粒子は大きい粒子を形成して凝固するため、大きい細孔が粒子間に形成される。そして、二重の細孔構造は、リンとコバルトで被覆されたアルミナの大きい細孔の内部に形成される。特に、前記構造は、比表面積が150m<sup>2</sup>/g以上であるときによく発達する。小さい細孔と大きい細孔の境界となる25nmは、バレット・ジョイナー・ハレンダ(BJH)法の細孔分布図から分かるように、小さい細孔の分布図が減少して大きい細孔の分布図が増加する領域でのおよその細孔サイズであり、大きい細孔と小さい細孔に分類される細孔サイズと考えられる。

【0025】

コバルト/リン-アルミナ触媒は、比表面積が120~400m<sup>2</sup>/gであり、小さい細孔の体積PV<sub>1</sub>と大きい細孔の体積PV<sub>2</sub>の比であるPV<sub>1</sub>/PV<sub>2</sub>が0.5~0.2を維持する。触媒の比表面積が120m<sup>2</sup>/g未満の場合、コバルトの分散性が減少するため、F-T反応性が減少し得る。そして、400m<sup>2</sup>/gを超過すると、コバルト粒子サイズの減少により発生する支持体とコバルト成分との強い相互作用により、還元性が低下し、その結果、F-T反応性が減少する。PV<sub>1</sub>/PV<sub>2</sub>の体積比が0.5未満である場合、触媒全体の比表面積が、大きい細孔の増加により減少し、それ故、コバルトの分散性が低下し得る。そして、PV<sub>1</sub>/PV<sub>2</sub>の体積比が2.0を超過すると、小さい細孔の増加により比表面積の急激の増加により、コバルト成分の粒子サイズが減少して、還元性が減少し、その結果、F-T反応性が減少する。従って、前述した範囲が好ましい。

【0026】

更に、本発明は、フィッシャー・トロプシュ反応用コバルト/リン-アルミナ触媒の製造方法に特徴がある。

【0027】

特に、前記方法は、

アルコール系有機溶媒に溶解されたアルミニウムアルコキシド溶液、pKa値が3.5~5である有機カルボン酸及び水を混合し、80~130で加熱してベーマイトゾルを製造した後、乾燥し、400~700で焼成して、比表面積が300~800m<sup>2</sup>/gの範囲である-アルミナを製造する段階と、

前記-アルミナにリン前駆体を担持した後、300~800で焼成して、比表面積が200~500m<sup>2</sup>/gの範囲であるリン(P)-アルミナ支持体を製造する段階と、

前記リン-アルミナ支持体にコバルト前駆体を担持した後、300~800で焼成して、小さい細孔PS<sub>1</sub>と大きい細孔PS<sub>2</sub>の細孔サイズの範囲が前述した範囲内である二重の細孔構造であるコバルト/リン-アルミナ触媒を製造する段階と、を含む。

【0028】

本発明による製造方法の各3段階を詳しく説明する。

【0029】

まず、アルミニウムアルコキシドをアルコール系有機溶媒に溶解した後、アルミニウムアルコキシド溶液を製造する。

10

20

30

40

50

## 【0030】

前記アルコール系有機溶媒は、1～4の炭素原子を有し、沸点が150以下であり、乾燥が容易なものが使用される。例えば、前記アルコール系有機溶媒は、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール及び2-メチルプロパノールの中から選択される。好ましくは、前記アルコールは、アルミニウムアルコキシド1モルに対して5～200モルの量で使用される。前記使用量が5モル未満の場合、アルミニウムアルコキシドをアルコール溶媒に溶解することが容易ではない。そして、200モルを超過する場合は、反応の効率性及び経済性が低下する。

## 【0031】

次に、アルミニウムアルコキシド溶液1モル（アルミニウムアルコキシド基準）に、pKa値が3.5～5である有機カルボン酸0.01～1モルを添加した後、加熱してベーマイトゾルを製造する。このとき、加水分解が急激に行われて、白色の非晶質アルミニウム水酸化物の沈殿物がアルコール溶媒中で形成され、有機酸により解膠されてナノサイズのベーマイトゾルを形成する。

## 【0032】

前記ベーマイトゾルは、酸の種類、使用量及び反応温度によって、結晶のサイズ及び結晶性に影響を及ぼす重要因子である。本発明では、pKa値が3.5～5であるC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>の有機カルボン酸、例えば、蟻酸、酢酸及びプロピオン酸の中から選択されたものが使用される。前記有機カルボン酸は、アルミニウムアルコキシド1モルに対して0.01～1モル、好ましくは0.01～0.5モルの量で使用される。前記使用量が0.01モル未満の場合、目的とする効果が得られない。そして、前記使用量を超過すると、ベーマイトの結晶サイズが減少して、ゾルが透明となる。前記酸の量が増加するほど、アルミニウムアルコキシドの加水分解により形成されたアルミニウム水酸化物が速い速度で解膠されるため、ベーマイトの結晶核が増え、その結果として、結晶サイズが小さくなる。従って、ベーマイトの結晶サイズは、投入する酸の量によって容易に調節することができる。更に、比表面積、気孔度などのベーマイトの物性が容易に調節できる。しかし、前記酸が1モルを超えると、有機カルボン酸はアルミニウムと結合して、トリカルボン酸アルミニウムを形成する。更に、有機酸は、低い乾燥温度でも比較的容易に除去することができ、ベーマイトは構造や結晶相の変化がないため、有機酸の使用は無機酸の使用に比べて有利である。

## 【0033】

加水分解に使用される水の量は最大限少量に維持する。アルミニウムアルコキシド1モルに対して2～12モルの量を使用する。前記使用量が2モル未満の場合、加水分解が十分に行われない。そして、12モルを超過すると、分離及び回収工程が困難となる。

## 【0034】

前記反応は、80～130で1～48時間行われる。前記反応温度が80未満である場合、ベーマイトの結晶成長が遅くなるため、ギブサイトのような不純物が形成される。また、反応温度が130を超過すると、ベーマイト結晶が非常に大きくなる。

## 【0035】

前記で製造されたベーマイトゾルは、400～700で焼成されて - アルミナ支持体を製造する。前記焼成温度が400未満の場合、アルミナの結晶成長が遅くなる。また、700を超過すると、比表面積が、アルミナ相の変化により急激に減少する。従って、前述した範囲で - アルミナを製造することが好ましい。製造された - アルミナは、比表面積が300～800m<sup>2</sup>/gである。前記支持体の比表面積が300m<sup>2</sup>/gより小さい場合、リンの担持過程で前記比表面積が著しく減少する。また、800m<sup>2</sup>/gを超過すると、リンの担持過程で、細孔が過度に塞がったり、熱安定性が減少する。それ故、前述した範囲が好ましい。

## 【0036】

次に、前記で製造された - アルミナにリン前駆体を担持した後、焼成が300～800で行われてリン - アルミナ支持体を製造する。

10

20

30

40

50

## 【0037】

前記リン前駆体は当分野で通常使用されるものであり、特別に限定しない。しかし、具体的には、リン酸( $H_3PO_4$ )、オキシ塩化リン( $POCl_3$ )、五酸化リン( $P_2O_5$ )及び三塩化リン( $PCl_3$ )の中から選択される化合物またはそれらの混合物が使用できる。

## 【0038】

前記リン-アルミナ支持体は、当分野で通常使用される直接担持法、共沈法などの方法によりリン前駆体を担持した後、焼成して製造される。前記焼成は300～800で行われる。前記焼成温度が300未満の場合、リン前駆体によりアルミナ表面の改質効果が微少である。また、800を超過すると、焼結により細孔が塞がるため、支持体の比表面積が減少してしまう。それ故、前述した範囲が好ましい。

10

## 【0039】

このようなリン-アルミナ支持体は、アルミナ100質量%に対して0.05～20質量%のリンを含有する。

## 【0040】

前記リンの担持量が0.05質量%未満である場合、リンの追加によるアルミナ表面の改質効果が微少であるため、F-T反応性もまた微々となる。また、20質量%を超過すると、アルミナの細孔がリン成分により塞がれるため、結晶の比表面積が減少する。そして、前記比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ より小さい場合、コバルト成分の担持過程でコバルトの分散性が減少するため、F-T反応性が減少する。また、 $500\text{ m}^2/\text{g}$ を超過すると、コバルトと支持体との強い相互作用によりコバルトの還元性が低下し、F-T反応性が低下してしまう。それ故、前述した範囲が好ましい。

20

## 【0041】

次に、リン-アルミナ支持体にコバルト前駆体を担持した後、焼成が300～800、好ましくは400～700で行われる。前記触媒の担持は、含浸法、共沈法などを含む当分野で通常使用される方法で行われる。具体的には、含浸法は、40～90で水溶液またはアルコール溶液で行われる。製造された沈殿物は洗浄して、約100以上のオーブンで約24時間乾燥した後、触媒として使用する。

## 【0042】

更に、共沈法は、リン-アルミナ支持体のスラリー上で、コバルト前駆体をpH7～8の水溶液下で共沈した後、40～90で熟成して行われる。得られた沈殿物をろ過及び洗浄することで、支持体100質量%に対してコバルト成分を5～40質量%含有するリンで処理したアルミナ支持体を得る。前記共沈過程で、pH7～8を維持するために塩基性沈殿剤が使用される。好ましくは、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸アンモニウム、アンモニア水などが使用される。前記触媒の熟成は、0.1～10時間、好ましくは0.5～8時間行われる。この提示された熟成時間は、活性が優れたコバルトが担持された支持体を得るのに有利である。前記熟成時間が短い場合、コバルトの分散性が減少するため、F-T反応の面で不利である。また、10時間を越えると、コバルトの粒子サイズが増加するため、活性点が減少し、合成時間が増加する。製造されたコバルト/リン-アルミナ触媒を洗浄及び乾燥して、最終的にコバルトが担持されたF-T触媒を得る。製造した沈殿物を洗浄して、約100以上のオーブンで約1日間乾燥した後、F-T反応用触媒合成にそのまま使用することもできるし、2次金属触媒成分を担持して焼成した後、使用することもできる。

30

## 【0043】

前記コバルト前駆体は当分野で使用されているものであれば特別に限定されない。具体的には、硝酸塩、酢酸塩及び塩化物の中から選択された化合物またはそれらの混合物が使用できる。追加的に、レニウム、ルテニウム及び白金を更に追加する。活性促進剤は、支持体100質量%に対して0.05～1質量%で担持され、触媒の活性を更に向上させる。

40

## 【0044】

50

前記焼成温度が300℃未満である場合、前記溶媒と前駆体成分が前記触媒に残り、副反応が発生する。また、800℃を超えると、活性成分の粒子サイズが焼結により増加するため、コバルトまたはその他の活性成分の分散性が減少すると同時に、支持体の比表面積が減少する。それ故、前述した条件を維持するのが好ましい。

## 【0045】

製造されたコバルト／リン・アルミナ触媒では、コバルトの担持量は、リン・アルミナ支持体100質量%に対して5～40質量%である。前記担持量が5質量%未満である場合、活性成分が不十分であるため、F-T反応性が減少する。また、40質量%を超過すると、触媒製造費用が増加する。それ故、前述した範囲が好ましい。

## 【0046】

更に、本発明は、製造した触媒下でフィッシャー・トロプシュ反応により合成ガスから液体炭化水素を製造する方法を提供する。前記F-T反応は、前記触媒を、固定層、流動層またはスラリー反応器、200～700℃の温度範囲、水素雰囲気下で還元した後、使用して行われる。還元されたF-T反応用触媒を使用して、F-T反応は標準条件下で行われ、具体的には、温度は300～500℃、圧力は29～59 bar (30～60 kg/cm<sup>2</sup>)、空間速度は1000～10000h<sup>-1</sup>で行われるが、これに限定されない。

## 【0047】

このように製造された触媒は、220℃、20atm及び2000h<sup>-1</sup>の空間速度の条件下でF-T反応の転換率は20～60カーボンモル%であり、5以上の炭素原子を有する炭化水素、具体的には、ナフサ、ディーゼル、中間留分、重油、ワックスなどが15～40カーボンモル%を提供する。

## 【0048】

以下、本発明は実施例を通して詳しく説明する。しかし、下記実施例は本発明を限定しない。

## 【0049】

## 実施例1

高比表面積のアルミナをゾルゲル法により製造した。2-プロパノール溶液とアルミニウムイソプロポキシドを混合して製造されたスラリーに、酢酸と水を添加した後、加水分解により非晶質アルミニウム水酸化物を得た。反応物であるアルミニウムイソプロポキシド、2-プロパノール、酢酸及び水の合成モル比を1:25:0.1:3に維持した。製造したスラリー溶液を90℃、1atmで20時間、2-プロパノールを還流しながら熟成した後、100℃に維持されているオープンで乾燥することで、ベーマイト粉末を得た。前記ベーマイト粉末を500℃で5時間焼成して、高比表面積(比表面積=455m<sup>2</sup>/g)のアルミナを得た。

## 【0050】

前記製造されたアルミナ5gに対してリン酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)0.093gを水60mLに溶解して、リンが担持されたアルミナを製造した後、500℃で5時間焼成して粉末状のリン・アルミナ支持体を製造した。製造されたリン・アルミナ支持体は、比表面積が400m<sup>2</sup>/gであった。

## 【0051】

粉末状のリン・アルミナ支持体3gをコバルト前駆体である硝酸コバルト(CO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)3.055gを混合した後、脱イオン水60mLに溶解し、室温で12時間以上攪拌した。その後、100℃で12時間以上乾燥した後、400℃の空気雰囲気で5時間焼成して、コバルト／リン・アルミナ触媒を製造した。前記触媒の組成は、金属基準で20質量%Co/0.5質量%P-<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であり、最終触媒の比表面積は168m<sup>2</sup>/gであった。

## 【0052】

反応を行う前に、触媒0.3gを1/2インチのステンレス固定層反応器に入れて、400℃の水素雰囲気下(5vol%H<sub>2</sub>/He)で12時間還元した。次に、反応温度220℃；反応圧力20 bar (20 kg/cm<sup>2</sup>)；空間速度2000L/kgcat/

10

20

30

40

50

h r の条件下で、反応物である一酸化炭素、水素、二酸化炭素及びアルゴン（内部標準）のモル比を 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5 に固定して反応器に注入した。前記フィッシュヤー・トロブッシュ反応の結果を表 1 に要約した。約 60 時間の反応後に定常状態条件が得られ、定常状態での 10 時間の平均値を取った。

#### 【0053】

##### 実施例 2

実施例 1 と同様の方法で実施するが、アルミナ 5 g に対してリン酸 ( $H_3PO_4$ ) 0.186 g を使用してリンが担持されたアルミナを製造し、硝酸コバルト ( $CO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) 3.055 g を担持してコバルト / リン - アルミナ触媒を製造した。前記触媒の組成は、金属基準で 20 質量 % Co / 1.0 質量 % P - -  $Al_2O_3$  であり、最終触媒の比表面積は 201  $m^2/g$  であった。

#### 【0054】

反応を行う前に、触媒 0.3 g を 1/2 インチのステンレス固定層反応器に入れて、400 の水素雰囲気下 (5 vol %  $H_2 / He$ ) で 12 時間還元した。次に、反応温度 220 ; 反応圧力 20 bar (20 kg/cm<sup>2</sup>) ; 空間速度 2000 L/kg cat / h r の条件下で、反応物である一酸化炭素、水素、二酸化炭素及びアルゴン（内部標準）のモル比を 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5 に固定して反応器に注入した。前記フィッシュヤー・トロブッシュ反応の結果を表 1 に要約した。約 60 時間の反応後に定常状態条件が得られ、定常状態での 10 時間の平均値を取った。

#### 【0055】

##### 実施例 3

実施例 1 と同様の方法で実施するが、アルミナ 5 g に対してリン酸 ( $H_3PO_4$ ) 0.372 g を使用してリンが担持されたアルミナを製造し、硝酸コバルト ( $CO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) 3.055 g を担持してコバルト / リン - アルミナ触媒を製造した。前記触媒の組成は、金属基準で 20 質量 % Co / 2.0 質量 % P - -  $Al_2O_3$  であり、最終触媒の比表面積は 222  $m^2/g$  であった。

#### 【0056】

反応を行う前に、触媒 0.3 g を 1/2 インチのステンレス固定層反応器に入れて、400 の水素雰囲気下 (5 vol %  $H_2 / He$ ) で 12 時間還元した。次に、反応温度 220 ; 反応圧力 20 bar (20 kg/cm<sup>2</sup>) ; 空間速度 2000 L/kg cat / h r の条件下で、反応物である一酸化炭素、水素、二酸化炭素及びアルゴン（内部標準）のモル比を 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5 に固定して反応器に注入した。前記フィッシュヤー・トロブッシュ反応の結果を表 1 に要約した。約 60 時間の反応後に定常状態条件が得られ、定常状態での 10 時間の平均値を取った。

#### 【0057】

##### 実施例 4

実施例 1 と同様の方法で実施するが、アルミナ 5 g に対してリン酸 ( $H_3PO_4$ ) 0.930 g を使用してリンが担持されたアルミナを製造し、硝酸コバルト ( $CO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) 3.055 g を担持してコバルト / リン - アルミナ触媒を製造した。前記触媒の組成は、金属基準で 20 質量 % Co / 5.0 質量 % P - -  $Al_2O_3$  であり、最終触媒の比表面積は 132  $m^2/g$  であった。

#### 【0058】

反応を行う前に、触媒 0.3 g を 1/2 インチのステンレス固定層反応器に入れて、400 の水素雰囲気下 (5 vol %  $H_2 / He$ ) で 12 時間還元した。次に、反応温度 220 ; 反応圧力 20 bar (20 kg/cm<sup>2</sup>) ; 空間速度 2000 L/kg cat / h r の条件下で、反応物である一酸化炭素、水素、二酸化炭素及びアルゴン（内部標準）のモル比を 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5 に固定して反応器に注入した。前記フィッシュヤー・トロブッシュ反応の結果を表 1 に要約した。約 60 時間の反応後に定常状態条件が得られ、定常状態での 10 時間の平均値を取った。

#### 【0059】

10

20

30

40

50

実施例 5 (参照例)

実施例 1 と同様の方法で実施するが、アルミナ 5 g に対してリン酸 ( $H_3PO_4$ ) 1.861 g を使用してリンが担持されたアルミナを製造し、硝酸コバルト ( $CO(NO_3)_2$ ) 6  $H_2O$ ) 3.055 g を担持してコバルト／リン・アルミナ触媒を製造した。前記触媒の組成は、金属基準で 20 質量% Co / 10 質量% P - -  $Al_2O_3$  であり、最終触媒の比表面積は  $128 m^2/g$  であった。

**【0060】**

反応を行う前に、触媒 0.3 g を 1/2 インチのステンレス固定層反応器に入れて、400 の水素雰囲気下 (5 vol %  $H_2$  / He) で 12 時間還元した。次に、反応温度 220 ; 反応圧力 20 bar (20 kg/cm<sup>2</sup>) ; 空間速度 2000 L/kg cat / hr の条件下で、反応物である一酸化炭素、水素、二酸化炭素及びアルゴン (内部標準) のモル比を 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5 に固定して反応器に注入した。前記フィッシャー・トロプシュ反応の結果を表 1 に要約した。約 60 時間の反応後に定常状態条件が得られ、定常状態での 10 時間の平均値を取った。

**【0061】**実施例 6 (参照例)

実施例 1 と同様の方法で実施するが、アルミナ 5 g に対してリン酸 ( $H_3PO_4$ ) 2.792 g を使用してリンが担持されたアルミナを製造し、硝酸コバルト ( $CO(NO_3)_2$ ) 6  $H_2O$ ) 3.055 g を担持してコバルト／リン・アルミナ触媒を製造した。前記触媒の組成は、金属基準で 20 質量% Co / 15 質量% P - -  $Al_2O_3$  であり、最終触媒の比表面積は  $122 m^2/g$  であった。

**【0062】**

反応を行う前に、触媒 0.3 g を 1/2 インチのステンレス固定層反応器に入れて、400 の水素雰囲気下 (5 vol %  $H_2$  / He) で 12 時間還元した。次に、反応温度 220 ; 反応圧力 20 bar (20 kg/cm<sup>2</sup>) ; 空間速度 2000 L/kg cat / hr の条件下で、反応物である一酸化炭素、水素、二酸化炭素及びアルゴン (内部標準) のモル比を 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5 に固定して反応器に注入した。前記フィッシャー・トロプシュ反応の結果を表 1 に要約した。約 60 時間の反応後に定常状態条件が得られ、定常状態での 10 時間の平均値を取った。

**【0063】**実施例 7

実施例 1 の工程を繰り返すが、反応温度 240 ; 反応圧力 20 bar (20 kg/cm<sup>2</sup>) ; 空間速度 2000 L/kg cat / hr の条件下でフィッシャー・トロプシュ反応を行った。反応の結果を表 1 に要約した。約 60 時間の反応後に定常状態条件が得られ、定常状態での 10 時間の平均値を取った。

**【0064】**実施例 8

実施例 2 の工程を繰り返すが、反応温度 240 ; 反応圧力 20 bar (20 kg/cm<sup>2</sup>) ; 空間速度 2000 L/kg cat / hr の条件下でフィッシャー・トロプシュ反応を行った。反応の結果を表 1 に要約した。約 60 時間の反応後に定常状態条件が得られ、定常状態での 10 時間の平均値を取った。

**【0065】**実施例 9

実施例 3 の工程を繰り返すが、反応温度 240 ; 反応圧力 20 bar (20 kg/cm<sup>2</sup>) ; 空間速度 2000 L/kg cat / hr の条件下でフィッシャー・トロプシュ反応を行った。反応の結果を表 1 に要約した。約 60 時間の反応後に定常状態条件が得られ、定常状態での 10 時間の平均値を取った。

**【0066】**実施例 10

実施例 4 の工程を繰り返すが、反応温度 240 ; 反応圧力 20 bar (20 kg/cm<sup>2</sup>)

10

20

30

40

50

$m^2$ ) ; 空間速度 2 0 0 0 L / kg cat / hr の条件下でフィッシャー・トロプシュ反応を行った。反応の結果を表 1 に要約した。約 60 時間の反応後に定常状態条件が得られ、定常状態での 10 時間の平均値を取った。

【0067】

実施例 11 (参照例)

実施例 5 の工程を繰り返すが、反応温度 240 ; 反応圧力 20 bar (20 kg / cm<sup>2</sup>) ; 空間速度 2 0 0 0 L / kg cat / hr の条件下でフィッシャー・トロプシュ反応を行った。反応の結果を表 1 に要約した。約 60 時間の反応後に定常状態条件が得られ、定常状態での 10 時間の平均値を取った。

【0068】

10

実施例 12 (参照例)

実施例 6 の工程を繰り返すが、反応温度 240 ; 反応圧力 20 bar (20 kg / cm<sup>2</sup>) ; 空間速度 2 0 0 0 L / kg cat / hr の条件下でフィッシャー・トロプシュ反応を行った。反応の結果を表 1 に要約した。約 60 時間の反応後に定常状態条件が得られ、定常状態での 10 時間の平均値を取った。

【0069】

比較例 1

実施例 1 と同様の方法で実施するが、ストレム社の市販のアルミナ支持体 (比表面積 2 0 0 m<sup>2</sup> / g) を使用してコバルト / アルミナ触媒を製造した。前記触媒の組成は、金属基準で 20 質量 % Co / - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であり、最終触媒の比表面積は 1 4 0 m<sup>2</sup> / g であった。

20

【0070】

反応を行う前に、触媒 0.3 g を 1 / 2 インチのステンレス固定層反応器に入れて、4 0 0 の水素雰囲気下 (5 v o l % H<sub>2</sub> / He) で 12 時間還元した。次に、反応温度 220 ; 反応圧力 20 bar (20 kg / cm<sup>2</sup>) ; 空間速度 2 0 0 0 L / kg cat / hr の条件下で、反応物である一酸化炭素、水素、二酸化炭素及びアルゴン (内部標準) のモル比を 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5 に固定して反応器に注入した。前記フィッシャー・トロプシュ反応の結果を表 1 に要約した。約 60 時間の反応後に定常状態条件が得られ、定常状態での 10 時間の平均値を取った。

【0071】

30

比較例 2

実施例 1 と同様の方法で実施するが、リンを担持していない高比表面積の純粹アルミナ支持体を使用してコバルト / アルミナ触媒を製造した。前記触媒の組成は、金属基準で 20 質量 % Co / - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であり、最終触媒の比表面積は 2 4 3 m<sup>2</sup> / g であった。

【0072】

反応を行う前に、触媒 0.3 g を 1 / 2 インチのステンレス固定層反応器に入れて、4 0 0 の水素雰囲気下 (5 v o l % H<sub>2</sub> / He) で 12 時間還元した。次に、反応温度 220 ; 反応圧力 20 bar (20 kg / cm<sup>2</sup>) ; 空間速度 2 0 0 0 L / kg cat / hr の条件下で、反応物である一酸化炭素、水素、二酸化炭素及びアルゴン (内部標準) のモル比を 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5 に固定して反応器に注入した。前記フィッシャー・トロプシュ反応の結果を表 1 に要約した。約 60 時間の反応後に定常状態条件が得られ、定常状態での 10 時間の平均値を取った。

40

【0073】

比較例 3

実施例 3 と同様の方法で実施するが、サソル社の市販のアルミナ支持体 (カタパル B ; 比表面積 1 9 8 m<sup>2</sup> / g) を使用してコバルト / リン - アルミナ触媒を製造した。前記触媒の組成は、金属基準で 20 質量 % Co / 2 質量 % P - - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であり、最終触媒の比表面積は 5 2 m<sup>2</sup> / g であった。

【0074】

反応を行う前に、触媒 0.3 g を 1 / 2 インチのステンレス固定層反応器に入れて、4

50

00 の水素雰囲気下 (5 v o l % H<sub>2</sub> / H e) で 12 時間還元した。次に、反応温度 220 ; 反応圧力 20 bar (20 kg / cm<sup>2</sup>) ; 空間速度 2000 L / kg cat / hr の条件下で、反応物である一酸化炭素、水素、二酸化炭素及びアルゴン (内部標準) のモル比を 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5 に固定して反応器に注入した。前記フィッシャー・トロプシュ反応の結果を表 1 に要約した。約 60 時間の反応後に定常状態条件が得られ、定常状態での 10 時間の平均値を取った。

#### 【0075】

##### 比較例 4

実施例 4 と同様の方法で実施するが、ストレム社の市販のアルミナ支持体 (比表面積 200 m<sup>2</sup> / g) を使用してコバルト / リン - アルミナ触媒を製造した。前記触媒の組成は、金属基準で 20 質量 % Co / 5 質量 % P - - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であり、最終触媒の比表面積は 36 m<sup>2</sup> / g であった。

#### 【0076】

反応を行う前に、触媒 0.3 g を 1 / 2 インチのステンレス固定層反応器に入れて、400 の水素雰囲気下 (5 v o l % H<sub>2</sub> / H e) で 12 時間還元した。次に、反応温度 220 ; 反応圧力 20 bar (20 kg / cm<sup>2</sup>) ; 空間速度 2000 L / kg cat / hr の条件下で、反応物である一酸化炭素、水素、二酸化炭素及びアルゴン (内部標準) のモル比を 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5 に固定して反応器に注入した。前記フィッシャー・トロプシュ反応の結果を表 1 に要約した。約 60 時間の反応後に定常状態条件が得られ、定常状態での 10 時間の平均値を取った。

#### 【0077】

##### 比較例 5

実施例 5 と同様の方法で実施するが、ストレム社の市販のアルミナ支持体 (比表面積 200 m<sup>2</sup> / g) を使用してコバルト / リン - アルミナ触媒を製造した。前記触媒の組成は、金属基準で 20 質量 % Co / 10 質量 % P - - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であり、最終触媒の比表面積は 25 m<sup>2</sup> / g であった。

#### 【0078】

反応を行う前に、触媒 0.3 g を 1 / 2 インチのステンレス固定層反応器に入れて、400 の水素雰囲気下 (5 v o l % H<sub>2</sub> / H e) で 12 時間還元した。次に、反応温度 220 ; 反応圧力 20 bar (20 kg / cm<sup>2</sup>) ; 空間速度 2000 L / kg cat / hr の条件下で、反応物である一酸化炭素、水素、二酸化炭素及びアルゴン (内部標準) のモル比を 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5 に固定して反応器に注入した。前記フィッシャー・トロプシュ反応の結果を表 1 に要約した。約 60 時間の反応後に定常状態条件が得られ、定常状態での 10 時間の平均値を取った。

#### 【0079】

##### 比較例 6

比較例 2 の工程を繰り返すが、反応温度 240 ; 反応圧力 20 bar (20 kg / cm<sup>2</sup>) ; 空間速度 2000 L / kg cat / hr の条件下でフィッシャー・トロプシュ反応を行った。反応の結果を表 1 に要約した。約 60 時間の反応後に定常状態条件が得られ、定常状態での 10 時間の平均値を取った。

#### 【0080】

##### 比較例 7

比較例 3 の工程を繰り返すが、反応温度 240 ; 反応圧力 20 bar (20 kg / cm<sup>2</sup>) ; 空間速度 2000 L / kg cat / hr の条件下でフィッシャー・トロプシュ反応を行った。反応の結果を表 1 に要約した。約 60 時間の反応後に定常状態条件が得られ、定常状態での 10 時間の平均値を取った。

#### 【0081】

##### 比較例 8

比較例 4 の工程を繰り返すが、反応温度 240 ; 反応圧力 20 bar (20 kg / cm<sup>2</sup>) ; 空間速度 2000 L / kg cat / hr の条件下でフィッシャー・トロプシュ反

10

20

30

40

50

応を行った。反応の結果を表1に要約した。約60時間の反応後に定常状態条件が得られ、定常状態での10時間の平均値を取った。

#### 【0082】

##### 比較例9

比較例5の工程を繰り返すが、反応温度240°C；反応圧力20bar(20kg/cm<sup>2</sup>)；空間速度2000L/kgcat/hrの条件下でフィッシュナー・トロプシュ反応を行った。反応の結果を表1に要約した。約60時間の反応後に定常状態条件が得られ、定常状態での10時間の平均値を取った。

#### 【0083】

##### 【表1】

	CO転換率 (カーボンモル%)	選択率 $C_1/C_2 \sim C_4/C_5$ 以上 (カーボンモル%)	収率 $C_5$ 以上(%)	BET表面積	細孔体積比 ( $PV_1/PV_2$ )
実施例1	51.7	16.6/14.2/69.2	35.8	168	1.86
実施例2	38.3	14.2/10.2/75.6	28.9	201	1.16
実施例3	40.6	8.6/11.2/80.2	32.6	222	1.94
実施例4	31.6	11.3/13.4/75.3	23.8	132	0.84
実施例5	25.3	19.2/14.2/66.6	16.9	128	
実施例6	26.5	15.4/14.2/70.4	18.7	122	
実施例7	93.9	18.2/15.9/65.9	61.9	—	
実施例8	58.0	21.6/14.8/63.6	36.9	—	
実施例9	72.2	17.2/15.6/67.2	48.5	—	
実施例10	76.6	15.7/14.3/70.0	53.6	—	
実施例11	55.5	21.2/17.3/61.5	34.1	—	
実施例12	58.5	20.1/15.6/64.3	37.6	—	
比較例1	19.2	18.7/16.6/64.7	12.4	140	
比較例2	22.5	12.2/14.0/73.8	16.6	243	
比較例3	23.0	23.0/17.3/59.7	13.7	52	
比較例4	6.1	29.2/32.6/38.2	2.3	36	
比較例5	6.0	16.6/21.1/62.3	3.8	25	
比較例6	45.2	18.7/17.3/64.0	28.9	—	
比較例7	35.8	27.0/17.5/55.5	19.9	—	
比較例8	29.9	21.1/20.3/58.6	17.5	—	
比較例9	19.1	18.6/20.7/60.7	11.6	—	

10

20

30

#### 【0084】

表1に表されるように、本発明(実施例1～12)によるコバルト/リン・アルミナ触媒は、比較例1～9と比べて、液体炭化水素( $C_5$ 以上)の収率と一酸化炭素転換率が優れていた。

40

#### 【0085】

具体的には、図1は、実施例1～6と比較例1～5で製造された触媒を利用してF-T反応を行って、支持体に含有するリンの含量によって得られる液体炭化水素の選択性及び一酸化炭素の転換率を表したものである。高比表面積のアルミナをリンで処理したとき、リンの含量が20質量%以上である場合、アルミナの非表面積が著しく減少し、F-T反応活性に否定的な影響を及ぼす。液体炭化水素の選択性は、高比表面積のアルミナを2質量%のリン(実施例3)で処理した場合に最も優れていた。

#### 【0086】

図2は、実施例4と比較例1で製造された触媒を利用してF-T反応を行うとき、反応

50

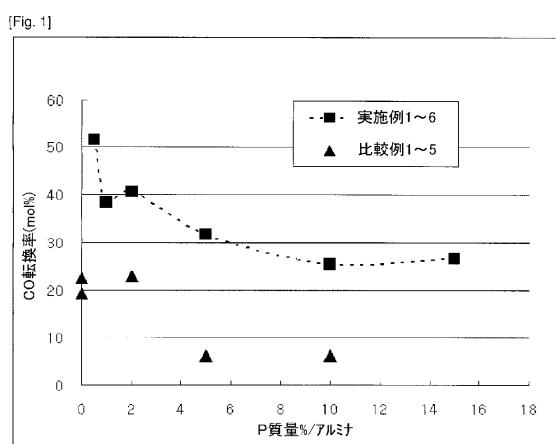
時間による一酸化炭素の転換率を表したものである。リンが担持された触媒（実施例4）の場合、支持体の水熱安定性が増加するため、アルミナの表面性質の変化が減少し、これによる触媒の非活性化が減少して、触媒の長期安定性が向上する。これは、F-T反応が240で行われた実施例7～12及び比較例6～9により確認することができる。

【0087】

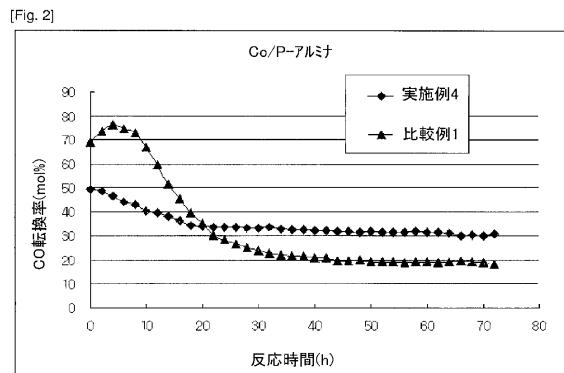
図3は、実施例2、3と比較例4で製造された触媒の細孔サイズと細孔分布を表したものである。本発明の高比表面積のリンで処理したアルミナにコバルトを担持して製造された触媒は、細孔サイズが25nmより小さい細孔と25nmより大きい細孔からなる二重の細孔構造を示す反面、市販のアルミナを使用して製造された触媒は、10nm以下の小さい細孔サイズのみからなる。大きい細孔と小さい細孔が同時に存在する場合、物質伝達及び熱伝達が優れているため、FT反応性が優れていた。

10

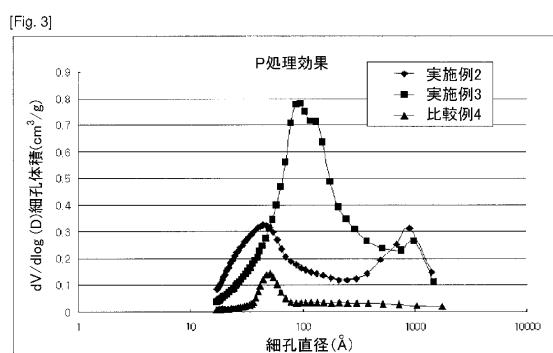
【図1】



【図2】



【図3】



## フロントページの続き

(73)特許権者 509300739

コリア ナショナル オイル コーポレイション  
 大韓民国 431-061 ギヨンギ-ドー アンヤン-シ ドンガン-グ グワニヤン-ドン  
 1588-14

(73)特許権者 509300717

ヒュンダイ エンジニアリング カンパニー リミテッド  
 大韓民国 158-051 ソウル ヤンチョン-グ モク 1-ドン ヒュンダイ 41 タワ  
 -

(73)特許権者 507419079

エスケイ イノヴェイション カンパニー リミテッド  
 大韓民国 110-110 ソウル ジヨングロ-グ セオリン-ドン 99

(73)特許権者 506087314

コリア ガス コーポレイション  
 大韓民国, キヨンギ-ド 463-754, ソンナム, プンダン-グ, チョンジャ-ドン 215

(74)代理人 100082005

弁理士 熊倉 祐男

(74)代理人 100084009

弁理士 小川 信夫

(74)代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(72)発明者 ジュン キ-ウォン

大韓民国 305-761 デジョン ユーソン-グ ジヨンミン-ドン エクスポ アパートメント  
 305-1602

(72)発明者 ベ ジヨン-ウック

大韓民国 305-343 デジョン ユーソン-グ ジャン-ドン コリア リサーチ イン  
 スティテュート オブ ケミカル テクノロジー ドーミトリー 207

(72)発明者 キム スン-ムン

大韓民国 306-040 デジョン デドック-グ ソンチョン-ドン 5-ダンジ ソンビ  
 メウル アパートメント 501-1501

(72)発明者 リー ユン-ジョ

大韓民国 305-761 デジョン ユーソン-グ ジヨンミン-ドン エクspo アパートメント  
 101-704

審査官 後藤 政博

(56)参考文献 特許第4814936 (JP, B2)

特開2006-297286 (JP, A)

特表2007-520336 (JP, A)

特開昭52-003592 (JP, A)

特表平08-506052 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74

C10G 2/00