(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5128526号
(P5128526)
(45)発行日　平成25年1月23日(2013.1.23)　(24)登録日　平成24年11月9日(2012.11.9)

(51)Int.Cl.　　F I
*B01J 27/232 (2006.01)*　　B01J 27/232 Z
*C10G 2/00 (2006.01)*　　C10G 2/00

請求項の数 7　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願2009-70113(P2009-70113)
(22)出願日　平成21年3月23日(2009.3.23)
(65)公開番号　特開2010-221108(P2010-221108A)
(43)公開日　平成22年10月7日(2010.10.7)
審査請求日　平成23年3月28日(2011.3.28)

(73)特許権者　000105567
コスモ石油株式会社
東京都港区芝浦１丁目１番１号
(74)代理人　100105647
弁理士　小栗　昌平
(74)代理人　100105474
弁理士　本多　弘徳
(74)代理人　100108589
弁理士　市川　利光
(72)発明者　佐藤　一仁
埼玉県幸手市権現堂１１３４－２　コスモ石油株式会社　中央研究所内
(72)発明者　中静　茂徳
埼玉県幸手市権現堂１１３４－２　コスモ石油株式会社　中央研究所内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】フィッシャー・トロプシュ合成用触媒及び炭化水素類の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
炭酸マンガンを主成分とする担体に、フィッシャー・トロプシュ反応に対する活性を有する金属の少なくとも１種以上とアルカリ金属の少なくとも１種以上とを含有させてなることを特徴とするフィッシャー・トロプシュ合成用触媒。
【請求項２】
フィッシャー・トロプシュ反応に対する活性を有する金属が、ルテニウム及びコバルトから選ばれた少なくとも１種であることを特徴とする請求項１に記載のフィッシャー・トロプシュ合成用触媒。
【請求項３】
ルテニウムの含有量が触媒基準、金属換算で０．５～５質量％であることを特徴とする請求項２に記載のフィッシャー・トロプシュ合成用触媒。
【請求項４】
コバルトの含有量が触媒基準、金属換算で５～４０質量％であることを特徴とする請求項２に記載のフィッシャー・トロプシュ合成用触媒。
【請求項５】
アルカリ金属の含有量が、触媒基準、金属換算で０．０５～３質量％であることを特徴とする請求項１～請求項４のいずれかに記載のフィッシャー・トロプシュ合成用触媒。
【請求項６】
アルカリ金属が、ナトリウム及びカリウムから選ばれた少なくとも１種であることを特

徴とする請求項５に記載のフィッシャー・トロプシュ合成用触媒。
【請求項７】
上記１～６のいずれかに記載のフィッシャー・トロプシュ合成用触媒に、水素及び一酸化炭素を主成分とするガスを接触させることを特徴とする炭化水素類の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、水素と一酸化炭素を主成分とする混合ガス（以下「合成ガス」という）から炭化水素類を製造するための、フィッシャー・トロプシュ合成用触媒、及び該触媒を用いた炭化水素類の製造方法に関する。さらに詳しくは、主として炭酸マンガンからなる担体に、フィッシャー・トロプシュ反応に対する活性を有する金属（以下「ＦＴ活性金属」という）を含有させてなる触媒、及び該触媒に合成ガスを接触させ、ナフサ、灯油、軽油、ワックスといった炭化水素類を製造する方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
合成ガスから炭化水素類を合成する方法として、フィッシャー・トロプシュ反応（Fischer-Tropsch反応）、メタノール合成反応、Ｃ２含酸素（エタノール、アセトアルデヒド等）合成反応などが良く知られている。そして、フィッシャー・トロプシュ反応は鉄、コバルト、ニッケルの鉄族元素やルテニウム等の白金族元素を活性金属とする触媒で、メタノール合成反応は銅系触媒で、Ｃ２含酸素合成反応はロジウム系触媒で進行することが知られている（例えば、非特許文献１参照）。
【０００３】
ところで、近年、大気環境保全の観点から、低硫黄分の軽油が望まれており、今後その傾向はますます強くなるものと考えられる。また、原油資源は有限であるとの観点やエネルギーセキュリティーの面から、石油代替燃料の開発が望まれており、今後ますます強く望まれるようになるものと考えられる。これらの要望に応える技術として、エネルギー換算で原油に匹敵する可採埋蔵量があるといわれる天然ガス（主成分メタン）から灯軽油等の液体燃料を合成する技術であるＧＴＬ（gas to liquids）がある。
【０００４】
天然ガスは、硫黄分を含まないか、含んでいても脱硫が容易な硫化水素（$H_2S$）等であるため、得られる灯軽油等の液体燃料には、その中に殆ど硫黄分が無く、またセタン価の高い高性能ディーゼル燃料に利用できるなどの利点があるため、このＧＴＬは近年ますます注目されるようになってきている。
【０００５】
上記ＧＴＬの一環として、合成ガスからフィッシャー・トロプシュ反応（以下「ＦＴ反応」という）によって炭化水素類を製造する方法（以下「ＦＴ法」という）が盛んに研究されている。このＦＴ法において炭化水素類の収率を高めるためには、炭化水素類の製造能力、すなわち活性が高く、ガス成分の生成が少なく、長時間安定した活性を示すといった優れた性能を有する触媒を用いることが有効と考えられる。
【０００６】
そして、従来から、種々のＦＴ反応用の触媒が提案されており、例えば、コバルトや鉄といったＦＴ活性金属種をアルミナや、シリカ、シリカ－アルミナ、チタニアなどの金属酸化物担体に担持した触媒が提案されている（例えば、特許文献１、特許文献２、特許文献３参照）。また、オレフィン類への高選択性を目的とした触媒として、マンガン酸化物担体にルテニウムを担持させた触媒、このルテニウム担持触媒にさらに第三成分を加えた触媒などのルテニウム系触媒が提案されている（例えば、特許文献４、特許文献５参照）。
【０００７】
これらの従来提案されている触媒は、それを用いたＦＴ法において、相応に優れたオレフィン類の選択性や、相応の触媒活性を示すが、更なる触媒活性の向上が望まれる。一般

に、触媒の活性が高いほど、触媒重量当たりの目的物の生産性が高く、同じ量の目的物を得るための触媒使用重量は少なくて済み、それに伴い反応器を小型化できるなど、触媒費用や装置費用の軽減が期待できる。また、ＦＴ反応用の触媒には、生成物中のメタン等のガス成分の生成が少なく、灯油や軽油といった有用な液状の炭化水素類の得率が高いことが望まれる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

【特許文献１】米国特許第５７３３８３９号明細書

【特許文献２】米国特許第５５４５６７４号明細書

【特許文献３】欧州特許第０１６７２１５号明細書

【特許文献４】特公平３－７０６９１号公報

【特許文献５】特公平３－７０６９２号公報

【非特許文献】

【０００９】

【非特許文献１】「Ｃ１ケミストリー」、触媒学会編、講談社、１９８４年４月１日、第２５頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

本発明は、上記従来の状況に鑑み、ＦＴ法において、ＣＯ転化率が高く、ガス成分の生成が少なく、かつ安定してＦＴ合成反応を行うことができ、炭化水素類の生産性を向上させることができるＦＴ合成用触媒、及びその触媒を用いる炭化水素類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】

【００１１】

本発明者らは、先に炭酸マンガンを主成分とする担体が従来提案されている金属酸化物系の担体を用いる触媒に比較して、活性が高く、かつ、ガス成分の生成が少ないことを見出している。本発明者らは、上記目的を達成すべくさらに鋭意研究をしたところ、ＦＴ活性金属の他にさらにアルカリ金属を、炭酸マンガンを主成分とする担体に含有させた触媒が、従来提案されている金属酸化物系の担体を用いる触媒に比較して、活性が大幅に高く、かつ、ガス成分の生成がより少ないことを見出し、本発明を完成するに至った。

【００１２】

本発明の触媒の活性向上やガスの生成の低下の詳細なメカニズムについては解明されておらず、現在、鋭意検討中ではあるが、ＦＴ反応に対しては不活性である担体主成分の炭酸マンガンやアルカリ金属が何らかの形でＦＴ活性金属種に作用し、活性を向上させるとともに、ガスの生成を抑制する作用を有するものと推察している。

【００１３】

すなわち、本発明は、上記目的を達成するために、下記構成のＦＴ合成用触媒、及びその触媒を用いる炭化水素類の製造方法を提供する。

１．炭酸マンガンを主成分とする担体に、フィッシャー・トロプシュ反応に対する活性を有する金属の少なくとも１種以上とアルカリ金属の少なくとも１種以上とを含有させてなることを特徴とするフィッシャー・トロプシュ合成用触媒。

２．フィッシャー・トロプシュ反応に対する活性を有する金属が、ルテニウム及びコバルトから選ばれた少なくとも１種であることを特徴とする上記１に記載のフィッシャー・トロプシュ合成用触媒。

３．ルテニウムの含有量が、触媒基準、金属換算で０．５～５質量％であることを特徴とする上記２に記載のフィッシャー・トロプシュ合成用触媒。

４．コバルトの含有量が、触媒基準、金属換算で５～４０質量％であることを特徴とする上記２に記載のフィッシャー・トロプシュ合成用触媒。

５．アルカリ金属の含有量が、触媒基準、金属換算で０．０５～３質量％であることを特徴とする上記１～４のいずれかに記載のフィッシャー・トロプシュ合成用触媒。
６．アルカリ金属が、ナトリウム及びカリウムから選ばれた少なくとも１種であることを特徴とする上記５に記載のフィッシャー・トロプシュ合成用触媒。
７．上記１～６のいずれかに記載のフィッシャー・トロプシュ合成用触媒に、水素及び一酸化炭素を主成分とするガスを接触させることを特徴とする炭化水素類の製造方法。
【発明の効果】
【００１４】
本発明の炭酸マンガンを担体とし、ＦＴ活性金属とアルカリ金属を含有する触媒は、従来のアルミナやシリカを担体とする触媒に比較してＣＯ転化率が高く、また、ガス成分である$CH_4$などの生成割合を低下させることができる。
また、本発明によれば、触媒の活性が高く、炭化水素類の生産性が高い触媒が提供され、触媒コストや反応器のサイズダウン等の効果が見込まれる。
【発明を実施するための形態】
【００１５】
以下に本発明を詳細に説明する。
本発明のフィッシャー・トロプシュ合成用触媒（以下「本発明の触媒」とも言う。）は、炭酸マンガンを主成分とする担体（以下「炭酸マンガン担体」とも言う。）に、ＦＴ活性金属種およびアルカリ金属を含有させてなるものである。以下、本発明の触媒、及びその調製からそれを用いた炭化水素類の製造方法までを順次詳しく説明する。
【００１６】
＜触媒及びその調製＞
本発明の触媒における炭酸マンガン担体の主成分である炭酸マンガンとしては、工業的に生産販売されているものを用いることもできるし、また、従来公知の方法で製造することもできる。炭酸マンガンを公知方法で得る場合、可溶性マンガン塩溶液と炭酸アンモニアあるいはアルカリの炭酸塩（たとえば炭酸ナトリウム）を反応させることで得られる。また、二価のマンガンイオンと炭酸イオンあるいは重炭酸イオンとの反応によっても得ることができる。また、炭酸マンガン担体は、炭酸マンガンのみからなるものでも、本発明における所期の炭酸マンガンの効果を阻害しない限りにおいて、炭酸マンガン以外の他の成分を含んでいても良い。この他の成分としては、シリカ、アルミナ、シリカ－アルミナなど、通常担体として用いられる無機酸化物が挙げられる。また、この他の成分の含有量は、本発明における所期の炭酸マンガンの効果を阻害しない限りにおいて適宜設定できるが、一般に、担体基準で５～５０質量％が適当である。
【００１７】
本発明の触媒におけるＦＴ活性金属種としては、ニッケル、コバルト、鉄、ルテニウムが挙げられるが、中でも高活性な金属種としてルテニウムやコバルトが好ましく選択される。また、これらの金属種は単独で用いることもできるし、２種以上を複合させて用いることも可能である。
【００１８】
また、本発明の触媒におけるアルカリ金属種としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムなどが挙げられるが、中でもナトリウムやカリウムが好ましく選択される。これらのアルカリ金属種は単独で用いることもできるし、２種以上を複合させて用いることも可能である。
【００１９】
本発明の触媒を調製するための、炭酸マンガン担体にＦＴ活性金属種やアルカリ金属種を含有させる方法の一つに、ＦＴ活性金属種やアルカリ金属種を炭酸マンガン担体に含浸担持させる方法がある。以下、この含浸担持について、説明する。この含浸担持は、通常の含浸担持方法で行うことができる。
【００２０】
例えば、炭酸マンガン担体にルテニウム塩やコバルト塩の水溶液を含浸させ、その後、

乾燥、焼成することによって行うことができる。このとき、ＦＴ活性金属種として２種以上の金属を担持する場合、例えばルテニウム塩とコバルト塩の両方含む水溶液を調製し、ルテニウム塩とコバルト塩を同時に含浸させ、その後、乾燥、焼成することもできるし、各々を別途に順次含浸させ、その後、乾燥、焼成しても良い。炭酸マンガン担体へのＦＴ活性金属種の含浸担持方法は、特に限定されない。

同様に、炭酸マンガン担体にアルカリ金属種を担持する場合は、例えば、ナトリウム塩やカリウム塩の水溶液を含浸させ、その後、乾燥、焼成することによって行われる。

尚、ＦＴ活性金属種とアルカリ金属種の担持の順序に関しては特に限定されない。

【００２１】

上記含浸担持に用いるルテニウム塩としては、塩化ルテニウム、硝酸ルテニウム、酢酸ルテニウム、塩化六アンモニアルテニウムなどの水溶性ルテニウム塩が挙げられる。また、コバルト塩としては、塩化コバルト、硝酸コバルト、酢酸コバルト、硫酸コバルト、ギ酸コバルトが好ましく用いられる。

また、ナトリウム塩やカリウム塩としては、塩化物、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩などの水溶性の塩が好ましい。

さらに、含浸担持に用いるルテニウム塩、コバルト塩、ナトリウム塩、カリウム塩の溶液の溶媒に、水ではなく、アルコール、エーテル、ケトンなどの有機溶媒を用いることも可能であり、この場合は、これらの塩として各種有機溶媒に可溶な塩を選択する。

【００２２】

本発明の触媒におけるルテニウムの含有量は、触媒基準、金属量換算で好ましくは０．５～５質量％、より好ましくは０．８～４．５質量％、特に好ましくは１～４質量％である。ルテニウムの担持量は活性点数と関連する。ルテニウムの担持量を０．５質量％以上とすることにより、活性点数が保たれ十分な触媒活性を得ることができる。また、ルテニウムの担持量を５質量％以下とすることにより、ルテニウムの分散性の低下や、担体成分と相互作用を持たないルテニウム種が発現するのを抑制できる。

【００２３】

また、コバルトの含有量は、触媒基準、金属量換算で好ましくは５～４０質量％、より好ましくは５～３５質量％、特に好ましくは５～３０質量％である。コバルトの含有量を５質量％以上とすることにより、活性金属としての顕著な活性向上の効果が認められる。また、４０質量％以下とすることにより、触媒調製の際の乾燥工程、焼成処理工程や、ＦＴ反応に供した際の反応条件下において、コバルトの凝集を抑制することができ、また、触媒の比表面積や細孔容積の低下を抑制することができ、さらにまた、ＦＴ反応における生成物中のガス生成量を抑制することができる。

【００２４】

さらに、ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属の含有量は、触媒基準、金属量換算で好ましくは０．０５～３質量％、より好ましくは０．０５～２質量％、特に好ましくは０．１～１．５質量％である。ナトリウムやカリウムの含有量を０．０５質量％以上とすることにより、ガス成分の生成量を抑制する効果が顕著となる。また、３質量％以下とすることにより、ＦＴ活性を低下させることなくガス生成量を抑制することが可能となる。

【００２５】

ＦＴ活性金属種やアルカリ金属種を炭酸マンガン担体に含浸した後は、乾燥、焼成を行う。このときの乾燥は、原則、水を蒸散させるために行い、その温度は８０～２００℃が好ましく、１００～１５０℃がより好ましい。乾燥温度を８０℃以上とすることで、水の蒸散を十分に促進することが可能であり、２００℃以下であれば急激な水の蒸散による活性金属成分の不均一化を抑制することができるため好ましい。

【００２６】

また、焼成温度は１５０～３００℃が好ましく、１５０～２５０℃がより好ましい。焼成温度を３００℃以内とすることにより、担体成分の炭酸マンガンがマンガン酸化物と炭酸ガスに分解することを抑制することができる。本発明においては、担体成分の炭酸マンガンは、炭酸塩の形態で存在することが必須であり、後記比較例に具体的に示すように、

酸化マンガンでは本発明の所期の効果は得られない。また、ＦＴ活性金属種やアルカリ金属種の活性化を図るためには相応の温度が必要であるので、焼成温度は上記範囲が好ましい。

【００２７】

また、乾燥や焼成の処理時間は、処理量によって一概には決まらないが、通常１～１０時間である。処理時間を１時間以上とすることにより、水分の蒸散を確実に行い、ＦＴ活性金属種やアルカリ金属種の活性化が希薄となることを抑制できる。また、処理時間が１０時間を超えても、触媒活性は、１０時間以下の場合とほとんど変わらないため、作業性や生産性を考慮すると１０時間以下が好ましい。なお、この乾燥や焼成処理は空気中で行うことも、あるいは窒素やヘリウムといった不活性ガス雰囲気でも、水素などの還元ガス雰囲気でもよく、特に限定はされない。

【００２８】

上述の焼成工程は、ＦＴ活性金属種やアルカリ金属種の活性化を図る目的があるが、焼成処理以外にアルカリ性水溶液処理によって活性化を達成することも可能である。炭酸マンガン担体にＦＴ活性金属種やアルカリ金属種を担持した触媒をアルカリ性水溶液に浸漬して後処理する。アルカリ性水溶液としては、アンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液、炭酸カリウム水溶液などを用いることができ、好ましくはアンモニア水を用いることができる。アルカリ水溶液中のアルカリの濃度は０．０５～１Ｎ、好ましくは０．０５～０．５Ｎ、より好ましくは０．０５～０．２Ｎである。０．０５Ｎ未満では後処理効果が希薄となり、その後の焼成処理を行っても触媒活性の向上があまり見られない。また、１Ｎを超えると未反応のアルカリ分が多くなり、不経済となるほか、洗浄工程に要する水量や時間が多くなる。後処理の時間はアルカリ分の濃度にも依るが、通常1～１０時間が好ましい。

【００２９】

アルカリ性水溶液で後処理した後、水洗し、余剰のアルカリ分を充分に洗浄し上述の乾燥、焼成を行う。なお、このアルカリ性水溶液による処理は、炭酸マンガン担体にＦＴ活性金属種やアルカリ金属種を含浸担持して、乾燥後に行うかあるいは焼成後に行ってもよく、特に限定しない。さらに、後述するスプレードライを行った触媒や成型した触媒について実施することもできる。

【００３０】

上述の含浸担持法以外の、本発明の炭酸マンガン担体にＦＴ活性金属種やアルカリ金属種を含有させてなる触媒の製造方法としては、炭酸マンガンとＦＴ活性金属種やアルカリ金属種を含む水系のスラリーを調製し、それをスプレードライする方法が挙げられる。このスプレードライ法におけるスラリーの濃度は特に限定はされないが、スラリー濃度が低すぎると炭酸マンガンの沈殿が発生し、触媒成分が不均一となり好ましくなく、また、スラリー濃度が高すぎるとスラリーの送液が困難となるため、適度なスラリー濃度を選択する。さらにこのとき、スラリーの濃度調整や触媒の成形性の向上、球状化を目的にシリカゾルやアルミナ等をバインダー成分として添加することも可能である。このときのバインダーの添加量としては、触媒活性を低下させない程度が好ましく、好ましくは１～４０質量％、より好ましくは３～３０質量％である。バインダー量を１質量％以上とすることで、触媒の成型性や強度面での効果が顕著となる。また、バインダー量を４０質量％以下にすることで、炭酸マンガン含有量の低下によるＦＴ活性の低下を抑制することが可能となり好ましい。

【００３１】

また、スプレードライ法で触媒を製造する場合、スラリー中に炭酸マンガン、ＦＴ活性金属種、アルカリ金属種、バインダー成分を同時に含有させて、スプレーする方法や、炭酸マンガンとバインダーを含むスラリーをスプレーし、その後、上述の含浸担持方法に則って、ＦＴ活性金属種やアルカリ金属種を添加する方法がある。また、スプレードライ法における送風温度は上述の含浸担持法における乾燥及び焼成温度内で実施することが好ましい。

【００３２】
上述のスプレードライ法で得られる触媒は一般的に粒子径が約１～１５０μｍの微粉末状であり、後述する本発明である炭化水素の製造方法における反応器の形式としては流動床、懸濁床、スラリー床に適している。しかし、固定床反応機に用いる場合は、微粉末状では差圧の発生が懸念されるため、触媒の形状としては一般に押し出し成型品、打錠成型品等が好ましく用いられる。これらは、一般的な押し出し製法や打錠製法で成型することが可能であり、炭酸マンガン担体、あるいは炭酸マンガン担体にＦＴ活性金属やアルカリ金属を含有させた触媒を押し出し成型機や打錠成型機を用いて成型することができる。この時、担体や触媒の成型性、結合性、強度を向上させる目的でバインダーを添加することができる。バインダーとしては無機バインダーや有機バインダーが一般的であり、無機バインダーとしてはシリカ、アルミナ、チタニア等が好ましく、有機バインダーとしてはカルボキシメチルセルロースナトリウムやメチルセルロース等が挙げられる。
【００３３】
バインダーの添加量としては、触媒活性を低下させない程度が好ましく、好ましくは１～４０質量％、より好ましくは３～３０質量％である。バインダー量を１質量％以上とすることで、触媒の成型性、結合性、押し出し性や強度が良好となる。また、バインダー量を４０質量％以下にすることで、炭酸マンガン含有量の低下によるＦＴ活性の低下を抑制することが可能となり好ましい。
【００３４】
なお、炭酸マンガン担体あるいはバインダーを含む炭酸マンガン担体の成型品に対しては、上述の含浸法等でＦＴ活性金属やアルカリ金属を含有させて触媒とする。
【００３５】
＜炭化水素類の製造方法＞
本発明の炭化水素類の製造方法は、上記の如くして調製された本発明の触媒をＦＴ反応に供して、すなわち該触媒に水素及び一酸化炭素を主成分とする合成ガスを接触させて行われる。本発明の炭化水素類の製造方法においては、ＦＴ反応の反応器の形式に関しては、固定床、流動床、懸濁床、スラリー床などが挙げられ、特に限定はしないが、その一例として、以下に、スラリー床による本発明の炭化水素類の製造方法を説明する。
【００３６】
スラリー床にて本発明の炭化水素類の製造方法を行う場合は、触媒の形状としては、球状が好ましく、また、触媒粒子分布として好ましい範囲は１μｍ以上１５０μｍ以下、さらに好ましくは５μｍ以上１２０μｍ以下、最も好ましくは１０μｍ以上１１０μｍ以下である。スラリー床反応形式の場合は、液状の炭化水素中などに触媒を分散させて使用するため、触媒粒子径を１μｍ以上とすることにより、粒子が細かすぎることによる下流側への触媒粒子の流出を抑制し、反応容器内の触媒濃度の低下を抑制し、下流側機器が触媒微粒子によって障害を受けるなどを抑制することができる。また、触媒粒子径を１５０μｍ以内とすることにより、反応容器内全体に触媒粒子が分散せずに、スラリーが不均一となることによる反応活性の低下を抑制することができる。また、触媒形状が凹凸がなく球状であることは、スラリー床の反応形式において、触媒同士の接触や触媒と反応器内壁等との接触による触媒の割れや粉化による微粉の発生が低減されるため好ましい。
【００３７】
本発明の炭化水素類の製造方法においては、上記の如くして調製された本発明の触媒は、ＦＴ反応に供する前に予め還元処理（活性化処理）される。この還元処理により、触媒がＦＴ反応において所望の触媒活性を示すように活性化される。この還元処理を行わなかった場合には、ＦＴ活性金属種が十分に還元されず、ＦＴ反応において所望の触媒活性を示さない。
【００３８】
この還元処理は、触媒を液状炭化水素類に分散させたスラリー状態で還元性ガスと接触させる方法でも、炭化水素類を用いず単に触媒に還元性ガスを通気、接触させる方法でも好ましく行うことができる。前者の方法における触媒を分散させる液状炭化水素類として

は、処理条件下において液状のものであれば、オレフィン類、アルカン類、脂環式炭化水素類、芳香族炭化水素類を始めとする種々の炭化水素類を使用できる。また、含酸素、含窒素等のヘテロ元素を含む炭化水素であっても良い。これらの炭化水素類の炭素数は、処理条件下において液状のものであれば特に制限する必要はないが、一般にＣ６～Ｃ４０のものが好ましく、Ｃ９～Ｃ４０のものがより好ましく、Ｃ９～Ｃ３５のものが最も好ましい。Ｃ６の炭化水素類より重質なものであれば、溶媒の蒸気圧が高くなり過ぎず、処理条件幅が制限されないため好ましい。また、Ｃ４０の炭化水素類より軽質なものであれば、還元性ガスの溶解度が低下せず、十分な還元処理ができるため好ましい。

【００３９】

また、この還元処理に当たり炭化水素類中に分散させる触媒量は、１～５０質量％の濃度が適当あり、好ましくは２～４０質量％、より好ましくは３～３０質量％の濃度である。触媒量が１質量％以上であれば、触媒の還元効率が低下し過ぎることを防ぐことができる。したがって、触媒の還元効率の低下を防ぐ方法として、還元性ガスの通気量を減少させる方法が挙げられる。これにより、気（還元性ガス）－液（溶媒）－固（触媒）の分散が損なわれることを回避することができる。また、触媒量が５０質量％以下であれば、炭化水素類に触媒を分散させたスラリーの粘性が高くなり過ぎず、気泡分散が良好で、触媒の還元が十分なされるため好ましい。

【００４０】

また、この還元処理の処理温度は、１４０～２５０℃が好ましく、１５０～２００℃がより好ましく、１６０～２００℃が最も好適である。１４０℃以上であれば、ＦＴ活性金属種およびアルカリ金属種が十分に還元され、十分な反応活性が得られる。また、２５０℃以下であれば、担体成分の炭酸マンガンの酸化マンガンへの分解が進行して活性低下を招く危険を回避できる。

【００４１】

この還元処理には、水素を主成分とする還元性ガスが好ましく用いられる。用いる還元性ガスには、水素以外の成分、例えば水蒸気、窒素、希ガスなどを、還元を妨げない範囲である程度の量を含んでいても良い。

【００４２】

また、この還元処理は、上記処理温度と共に、水素分圧及び処理時間にも影響されるが、水素分圧は、０．１～１０ＭＰａが好ましく、０．５～６ＭＰａがより好ましく、１～５ＭＰａが最も好ましい。還元処理時間は、触媒量、水素通気量等によっても異なるが、一般に、０．１～７２時間が好ましく、１～４８時間がより好ましく、４～４８時間が最も好ましい。処理時間が０．１時間以上であれば、触媒の活性化が不十分となることを回避できる。また、７２時間以下であれば、触媒性能の向上に十分である。

【００４３】

本発明の炭化水素類の製造方法においては、上記の如く還元処理した本発明の触媒がＦＴ反応、すなわち炭化水素類の合成反応に供せられる。

本発明の炭化水素類の製造方法におけるＦＴ反応は、触媒を液状炭化水素類中に分散せしめた分散状態となし、この分散状態の触媒に水素と一酸化炭素からなる合成ガスを接触させる。この際、触媒を分散させる炭化水素類としては、上記の予め行う還元処理で用いられる炭化水素類と同様のものを用いることができる。すなわち、反応条件下において液状のものであれば、オレフィン類、アルカン類、脂環式炭化水素類、芳香族炭化水素類を始めとする種々の炭化水素類を使用でき、含酸素、含窒素等のヘテロ元素を含む炭化水素であっても良く、その炭素数は特に制限する必要はないが、一般にＣ６～Ｃ４０のものが好ましく、Ｃ９～Ｃ４０のものがより好ましく、Ｃ９～Ｃ３５のものが最も好ましい。Ｃ６の炭化水素類より重質なものであれば、溶媒の蒸気圧が高くなり過ぎず、反応条件幅が制限されないため好ましい。また、Ｃ４０の炭化水素類より軽質なものであれば、原料の合成ガスの溶解度が低下せず、反応活性の低下を回避することができる。上記の予め行う還元処理において、触媒を液状炭化水素類に分散させて行う方法が採用されている場合は、該還元処理で用いられた液状炭化水素類をそのままこのＦＴ反応において用いることが

できる。

【００４４】

ＦＴ反応に当たって炭化水素類中に分散させる触媒量は、好ましくは１～５０質量％の濃度であり、より好ましくは２～４０質量％、最も好ましくは３～３０質量％の濃度である。触媒量が１質量％以上であれば、触媒の活性が不足することを回避できる。なお、活性が不足するとその活性の不足を補うために、合成ガスの通気量を減少させ、その合成ガスの通気量の低下により気（合成ガス）－液（溶媒）－固（触媒）の分散が損なわれる。また、触媒量が５０質量％以下であれば、炭化水素類に触媒を分散させたスラリーの粘性が高くなりすぎ、気泡分散が悪くなり、反応活性が十分得られなくなることを回避することができる。

【００４５】

ＦＴ反応に用いる合成ガスは、水素及び一酸化炭素を主成分としていれば良く、ＦＴ反応を妨げない他の成分が混入されていても差し支えない。また、ＦＴ反応の速度（ｋ）は、水素分圧に約一次で依存するので、水素及び一酸化炭素の分圧比（$H_2$／ＣＯモル比）が０．６以上であることが望まれる。この反応は、体積減少を伴う反応であるため、水素及び一酸化炭素の分圧の合計値が高いほど好ましい。水素及び一酸化炭素の分圧比は、その上限は特に制限されないが、現実的なこの分圧比の範囲としては０．６～２．７が好ましく、より好ましくは０．８～２．５、特に好ましくは１～２．３である。この分圧比が０．６以上であれば、生成する炭化水素類の収量が低下することを防ぐことができ、また、この分圧比が２．７以下であれば、生成する炭化水素類においてガス成分や軽質分が増える傾向を抑止することができる。

【００４６】

上記合成ガス中に混入していても差し支えないＦＴ反応を妨げない他の成分としては、二酸化炭素が挙げられる。本発明の炭化水素類の製造方法では、天然ガスや石油製品などの改質反応により得られる二酸化炭素の混入している合成ガスも何ら問題なく用いることができる。また、二酸化炭素以外のＦＴ反応を妨げない他の成分が混入されていても差し支えなく、例えば、天然ガスや石油製品等の水蒸気改質反応あるいは自己熱改質反応から得られるようなメタンや水蒸気や部分酸化された窒素等が含有された合成ガスでも良い。また、この二酸化炭素は、二酸化炭素の含有されてない合成ガスに積極的に添加することもできる。本発明の炭化水素類の製造方法の実施に当たって、天然ガスや石油製品を自己熱改質法あるいは水蒸気改質法等で改質して得られた二酸化炭素を含有する合成ガスを、その中の二酸化炭素を除去するための脱炭酸処理をすることなくそのままＦＴ反応に供すれば、脱炭酸処理に要する設備建設コスト及び運転コストを削減することができ、ＦＴ反応で得られる炭化水素類の製造コストを低減することができる。

【００４７】

本発明の炭化水素類の製造方法において、ＦＴ反応に供する合成ガス（混合ガス）の全圧（全成分の分圧の合計値）は、０．５～１０ＭＰａが好ましく、０．７～７ＭＰａがさらに好ましく、０．８～５ＭＰａがなおさらに好ましい。この全圧が０．５ＭＰａ以上であれば、連鎖成長が十分となり、ガソリン分、灯軽油分、ワックス分などの収率が低下することを防ぐことができる。平衡上は、水素及び一酸化炭素の分圧が高いほど有利になるが、上記全圧が１０ＭＰａ以下であれば、プラント建設コスト等が高まったり、圧縮に必要な圧縮機などの大型化により運転コストが上昇するなどの産業上の観点からの不利益を相応に抑止することができる。

【００４８】

このＦＴ反応においては、一般に、合成ガスの$H_2$／ＣＯモル比が同一であれば、反応温度が低いほど連鎖成長確率やＣ５＋選択性（ＦＴ反応性生物中の炭素数５以上の生成物の割合）が高くなるが、ＣＯ転化率は低くなる。逆に、反応温度が高くなれば、連鎖成長確率、Ｃ５＋選択性は低くなるが、ＣＯ転化率は高くなる。また、$H_2$／ＣＯ比が高くなれば、ＣＯ転化率が高くなり、連鎖成長確率、Ｃ５＋選択性は低下し、$H_2$／ＣＯ比が低くなれば、その逆となる。これらのファクターが反応に及ぼす効果は、用いる触媒の種類

等によってその大小が異なるが、本発明の触媒を用いる方法においては、反応温度は、２００～３５０℃が適当であり、２１０～３１０℃が好ましく、２２０～２９０℃がさらに好ましい。なお、ＣＯ転化率は下記式で定義されるものである。

〔ＣＯ転化率〕

ＣＯ転化率＝［（単位時間当たりの原料ガス中のＣＯモル数）－（単位時間当たりの出口ガス中のＣＯモル数）］／単位時間当たりの原料ガス中のＣＯモル数×１００

【実施例】

【００４９】

以下、実施例及び比較例によりさらに具体的に本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【００５０】

以下の実施例において、ＣＯ分析は、Active Carbon（６０／８０mesh）を分離カラムに用いた熱伝導度型ガスクロマトグラフ（ＴＣＤ－ＧＣ）で行った。なお、原料ガスには、Ａｒを内部標準として２５ｖｏｌ％添加した合成ガス（$H_2$とＣＯの混合ガス）を用いた。ＣＯのピーク位置、ピーク面積をＡｒと比較することで定性及び定量分析した。触媒の化学成分の同定はＩＣＰ（CQM-10000P、島津製作所製）により求めた。

【００５１】

また、$CH_4$選択率は下記式により算出した。

$CH_4$選択率（％）＝（単位時間当たりの出口ガス中の$CH_4$モル数）／｛（単位時間当たりの原料ガス中のＣＯモル数）－（単位時間当たりの出口ガス中のＣＯモル数）｝×１００

【００５２】

実施例１

炭酸マンガンとして和光純薬工業製の炭酸マンガン（II）n水和物を使用した。$N_2$吸着法で測定した比表面積は４６．４$m^2$／ｇ、細孔容積は０．１５ｍｌ／ｇ、細孔径は４．２ｎｍであった。予め１５０℃で５時間乾燥した後、炭酸マンガン４．９ｇを秤量し、それに、水３．０ｇに塩化ルテニウム（小島化学製Ru Assay ４０．７９質量％）０．１８ｇを溶解した水溶液を含浸させ、１時間放置した後、空気中、８０℃で３時間乾燥した。

【００５３】

乾燥品全量を０．０５Ｎのアンモニア水１００ｍｌに浸漬し、マグネチックスターラーで約１時間アルカリ水溶液処理した後ろ過し、３００ｍｌの水で洗浄ろ過した。これを８０℃で３時間乾燥後、１５０℃で３時間焼成した。次に、得られた焼成品３．０ｇを秤量し、これに、０．００７ｇの炭酸ナトリウム（和光純薬製）を１．５ｇの水に溶解した炭酸ナトリウム水溶液を含浸させ、１時間放置した後、空気中、８０℃で３時間乾燥後、１５０℃で３時間焼成して触媒Ａを得た。

触媒ＡについてＸ線回折にて構造分析を行った結果、マンガンは炭酸マンガンを維持していた。また、ＩＣＰにて触媒Ａの化学組成分析を行った結果、ルテニウムは金属換算で１．５質量％、ナトリウムは金属換算で０．１質量％であった。

【００５４】

触媒Ａ、２．４ｇを分散媒のノルマルヘキサデカン４０ｍｌ（スラリー濃度７．２重量％）と共に内容積１００ｍｌの反応器に充填し、水素分圧０．９ＭＰａ・Ｇ、温度１７０℃、流量１００（ＳＴＰ）ｍｌ／ｍｉｎ（ＳＴＰ：standard temperature and pressure）で水素を触媒Ａに接触させて３時間還元した。還元後、$H_2$／ＣＯ比約２の合成ガス（Ａｒ約２５ｖｏｌ．％含む）に切り換え、温度２６０℃、圧力０．９ＭＰａ・ＧにしてＦＴ反応を行った。

Ｗ／Ｆ（weight／flow）［ｇ・ｈｒ／ｍｏｌ］は約１１ｇ・ｈｒ／ｍｏｌであった。ＦＴ反応開始２０時間後のＣＯ転化率は約５２．７％、$CH_4$選択率は約８．１％、１００時間後のＣＯ転化率は約５１．８％であった。

【００５５】

実施例２

ルテニウムの含有量が金属換算で３．０質量％、ナトリウム含有量が金属換算で１．０質量％となるように炭酸マンガン、塩化ルテニウムおよび炭酸ナトリウムの量を調節した以外は実施例１と同様にして触媒Ｂを得た。

この触媒ＢについてＸ線回折にて構造分析を行った結果、マンガンは炭酸マンガンを維持していた。ＩＣＰにて触媒Ｂの化学組成分析を行った結果、ルテニウムは金属換算で３．０質量％、ナトリウムは金属換算で１．０質量％であった。この触媒Ｂを実施例１と同様の方法でＦＴ反応に供した。ＦＴ反応開始２０時間後のＣＯ転化率は約７２．４％、$CH_4$選択率は７．８％、１００時間後のＣＯ転化率は約７２．１％であった。

【００５６】

実施例３

触媒化成工業製のシリカゾル（SI-550）２７０ｇに実施例１で用いた塩化ルテニウム１１．０ｇを溶解し、次いで炭酸マンガン乾燥品２１０g、炭酸ナトリウム２．０ｇを添加し、混合した。これに、メチルセルロース（和光純薬製MC4000）を３０．０ｇを添加し、乳鉢で十分に混練した。次に、硝酸コバルト（和光純薬製）４９．5gを水４０．０ｇに溶解した水溶液を徐々に加えてさらに良く混練した。この混練品を押出し成型機（押し出し穴径１．５ｍｍ）を用いて押し出し、成型品を８０℃で３時間乾燥後、２００℃で３時間空気中焼成し、触媒Ｃを得た。

この触媒ＣについてＸ線回折にて構造分析を行った結果、マンガンは炭酸マンガンを維持していた。ＩＣＰにて触媒Ｃの化学組成分析を行った結果、ルテニウムは金属換算で１．５質量％、コバルトは金属換算で１０．０％、ナトリウムは金属換算で０．３質量％であった。この触媒Ｃを粉砕し、実施例１と同様の方法でＦＴ反応に供した。ＦＴ反応開始２０時間後のＣＯ転化率は約７７．７％、$CH_4$選択率は１４．２％、１００時間後のＣＯ転化率は約７７．１％であった。

【００５７】

実施例４

炭酸マンガン３．５０ｇを秤量し、それに、水５．０ｇに硝酸コバルト７．５ｇを溶解した水溶液を含浸させ、１時間放置した後、空気中、８０℃で３時間乾燥し２００℃で３時間焼成した。次に、得られた焼成品３．０ｇを秤量し、これに、０．０４ｇの炭酸カリウム（和光純薬製）を１．５ｇの水に溶解した炭酸カリウム水溶液を含浸させ、１時間放置した後、空気中、８０℃で３時間乾燥後、２００℃で３時間焼成して触媒Ｄを得た。

この触媒ＤについてＸ線回折にて構造分析を行った結果、マンガンは炭酸マンガンを維持していた。また、ＩＣＰにて触媒Ｄの化学組成分析を行った結果、コバルトは金属換算で３０．１質量％、カリウムは金属換算で０．８質量％であった。この触媒Ｄを粉砕し、実施例１と同様の方法でＦＴ反応に供した。ＦＴ反応開始２０時間後のＣＯ転化率は約６９．１％、$CH_4$選択率は１２．６％、１００時間後のＣＯ転化率は約６７．９％であった。

【００５８】

比較例１

炭酸マンガン４．９ｇを秤量し、水３．０ｇに塩化ルテニウム０．３７ｇを溶解した水溶液を含浸し、１時間放置した後、空気中、８０℃で３時間乾燥し、その後１５０℃で３時間焼成し触媒Ｅを得た。この触媒ＥについてＸ線回折にて構造分析を行った結果、マンガンは炭酸マンガンを維持していた。

また、ＩＣＰにて触媒Ｅの化学組成分析を行った結果、ルテニウムは金属換算で２．９質量％であった。この触媒Ｅを実施例１と同様の方法でＦＴ反応に供した。ＦＴ反応開始２０時間後のＣＯ転化率は約７０．９％、$CH_4$選択率は１１．５％、１００時間後のＣＯ転化率は約７０．３％であった。

【００５９】

比較例２

炭酸マンガン４．４ｇを秤量し、それに、水３．０ｇに塩化ルテニウム０．１８ｇおよ

び硝酸コバルト２．５ｇを溶解した水溶液を含浸させ、１時間放置した後、空気中、８０℃で３時間乾燥し、その後２００℃で３時間焼成し触媒Ｆを得た。この触媒ＦについてＸ線回折にて構造分析を行った結果、マンガンは炭酸マンガンを維持していた。

また、ＩＣＰにて触媒Ｆの化学組成分析を行った結果、ルテニウムは金属換算で１．５質量％、コバルトは金属換算で１０．１質量％であった。この触媒Ｆを実施例１と同様の方法でＦＴ反応に供した。ＦＴ反応開始２０時間後のＣＯ転化率は約７６．７％、$CH_4$選択率は約３５．４％、１００時間後のＣＯ転化率は約７６．２％であった。

【００６０】

比較例３

実施例４において、カリウム金属の担持を実施せずにコバルト金属の含浸担持までを行い触媒Ｇを得た。この触媒ＧについてＸ線回折にて構造分析を行った結果、マンガンは炭酸マンガンを維持していた。

また、ＩＣＰにて触媒Ｇの化学組成分析を行った結果、コバルトは金属換算で３０．２質量％であった。この触媒Ｇを実施例１と同様の方法でＦＴ反応に供した。ＦＴ反応開始２０時間後のＣＯ転化率は約６８．２％、$CH_4$選択率は約２０．８％、１００時間後のＣＯ転化率は約６７．１％であった。

【００６１】

比較例４

炭酸マンガンに代えて酸化アルミニウム粉末（Pural SB, Condea製）を予め充分乾燥した後、４．９ｇを秤量し、それに、水４．４ｇに塩化ルテニウム０．１８ｇを溶解した水溶液を含浸させ、１時間放置した後、空気中、８０℃で３時間乾燥し、その後２００℃で３時間焼成し触媒Ｈを得た。

ＩＣＰにて触媒Ｈの化学組成分析を行った結果、ルテニウムは金属換算で１．５質量％であった。この触媒Ｈを実施例１と同様の方法でＦＴ反応に供した。ＦＴ反応開始２０時間後のＣＯ転化率は約３０．２％、$CH_4$選択率は約２１．０％、１００時間後のＣＯ転化率は約１８．９％であった。

【００６２】

比較例５

炭酸マンガンに代えて和光純薬工業製の酸化マンガン（II）（ＭｎＯ）４．９ｇを秤量し、それに、水３．０ｇに塩化ルテニウム０．１８ｇを溶解した水溶液を含浸させ、１時間放置した後、空気中、８０℃で３時間乾燥し、その後１５０℃で３時間焼成した。次に、得られた焼成品３．０ｇを秤量し、これに、０．００７ｇの炭酸ナトリウム（和光純薬製）を１．５ｇの水に溶解した炭酸ナトリウム水溶液を含浸させ、１時間放置した後、空気中、８０℃で３時間乾燥後、１５０℃で３時間焼成して触媒Ｉを得た。

ＩＣＰにて触媒Ｉの化学組成分析を行った結果、ルテニウムは金属換算で１．５質量％、ナトリウムは金属換算で０．１質量％であった。この触媒Ｉを実施例１と同様の方法でＦＴ反応に供した。ＦＴ反応開始２０時間後のＣＯ転化率は約１１．９％、$CH_4$選択率は６．５％、１００時間後のＣＯ転化率は約９．６％であった。

【００６３】

上記実施例１～４及び比較例１～５の実験結果を表１及び表２に示す。表１及び表２から、本発明の炭酸マンガン担体を用い、アルカリ金属を含有する触媒は、従来のアルミナやシリカを担体とする触媒やアルカリ金属を含有しない触媒に比較してＣＯ転化率が高く、また、ガス成分である$CH_4$の生成割合が低いことが明らかである。

【００６４】

さらに、本発明の触媒の性能は長時間安定的に発揮されることが分かる。また、本発明のこのような効果は、酸化マンガンの担体を用いたのでは認められず、炭酸マンガンの担体を用いることで発現していることが分かる。

【００６５】

【表１】

| | 実施例１ | 実施例２ | 実施例３ | 実施例４ |
|---|---|---|---|---|
| 触媒 | A | B | C | D |
| Ru(質量%) | 1.5 | 3.0 | 1.5 | — |
| Co(質量%) | — | — | 10.0 | 30.1 |
| Na(質量%) | 0.1 | 1.0 | 0.3 | — |
| K(質量%) | — | — | — | 0.8 |
| MnCO3(他含む) | 残部 | 残部 | 残部 | 残部 |
| MnO(他含む) | — | — | — | — |
| SiO2(他含む) | — | | 18.1 | — |
| Al2O3(他含む) | — | — | — | — |
| FT反応結果 | | | | |
| 反応開始20時間後CO転化率(%) | 52.7 | 72.4 | 77.7 | 69.1 |
| 反応開始20時間後CH4選択率(%) | 8.1 | 7.8 | 14.2 | 12.6 |
| 反応開始100時間後CO転化率(%) | 51.8 | 72.1 | 77.1 | 67.9 |

【００６６】

【表２】

| | 比較例１ | 比較例２ | 比較例３ | 比較例４ | 比較例５ |
|---|---|---|---|---|---|
| 触媒 | E | F | G | H | I |
| Ru(質量%) | 2.9 | 1.5 | — | 1.5 | 1.5 |
| Co(質量%) | — | 10.1 | 30.2 | — | — |
| Na(質量%) | — | — | — | — | 0.1 |
| K(質量%) | — | — | — | — | — |
| MnCO3(他含む) | 残部 | 残部 | 残部 | — | — |
| MnO(他含む) | — | — | — | — | 残部 |
| SiO2(他含む) | — | — | — | — | — |
| Al2O3(他含む) | — | — | — | 残部 | — |
| FT反応結果 | | | | | |
| 反応開始20時間後CO転化率(%) | 70.9 | 76.7 | 68.2 | 30.2 | 11.9 |
| 反応開始20時間後CH4選択率(%) | 11.5 | 35.4 | 20.8 | 21.0 | 6.5 |
| 反応開始100時間後CO転化率(%) | 70.3 | 76.2 | 67.1 | 18.9 | 9.6 |

フロントページの続き

審査官　田澤　俊樹

(56)参考文献　特開２００４－１９６８７４（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－１６１２７９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－１４６８３５（ＪＰ，Ａ）
特表２００５－５３０８８１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２００８５６（ＪＰ，Ａ）
特表平０３－５０２０６７（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）