

明 細 書

発明の名称：

触媒構造体、固定床式反応器及び触媒構造体の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、触媒構造体、固定床式反応器及び触媒構造体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、F T反応（フィッシャー・トロプシュ反応）によって炭化水素類を合成する方法が知られている。F T反応は、以下の反応式（1）に示すように進行し、触媒として、鉄系触媒及びコバルト系触媒が用いられる。

[0003] F T反応： $n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O}$ (1)

[0004] 特許文献1には、合成ガスから軽質炭化水素を製造する触媒が開示されている。当該触媒は、F T合成反応に活性を有する金属系化合物を含有し、合成ガスから炭化水素を生成する触媒と、生成した炭化水素を分解して軽量化する触媒とを含有している。また、特許文献1には、金属系化合物は、コバルトを含むことが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2014/142282号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、二酸化炭素は、地球温暖化の原因として問題視されており、二酸化炭素から低級オレフィンを含む炭化水素を合成することが試みられている。二酸化炭素から炭化水素を合成する反応は、以下の反応式（2）及び反応式（1）に示すように2段階で進行し、鉄系触媒が用いられる。

[0007] 逆シフト反応： $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (2)

F T反応： $n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O}$ (1)

[0008] 上記反応式(2)の活性種は Fe_2O_3 相(ヘマタイト相)又は Fe_3O_4 相(マグネタイト相)であり、上記反応式(2)によって二酸化炭素及び水素を含む原料から一酸化炭素が生成される。一方、上記反応式(1)の活性種はヘッグカーバイドと呼ばれる Fe_5C_2 相であり、上記反応式(1)によって低級オレフィンを含む炭化水素が生成される。そのため、鉄系触媒が Fe_5C_2 相と、 Fe_2O_3 相及び Fe_3O_4 相の少なくともいずれか一方とを含むことにより、二酸化炭素及び水素を含む原料から炭化水素を生成することができる。

[0009] しかしながら、上記のような鉄系触媒を、押出成形のような方法でペレットに成型した場合、触媒中の Fe_2O_3 又は Fe_3O_4 が、気相中の CO と反応してカーバイド成分が生成し、触媒ペレットが粉化するおそれがある。そのため、固定床式反応器に触媒ペレットを充填して使用した場合、触媒ペレットが粉化し、反応管内の空隙が減少して反応時に圧力損失が増加し、最も悪い場合には反応管内の閉塞を引き起こすおそれがある。また、このような場合、反応管から粉化した触媒を取り出すことが難しくなり、触媒交換のメンテナンスが困難になるおそれがある。このような触媒ペレットの粉化は、コバルト系触媒では確認されておらず、鉄系触媒に特有の課題である。

[0010] そこで、本開示は、粉化を抑制することが可能な触媒構造体、固定床式反応器及び触媒構造体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] 本開示に係る触媒構造体は、 Fe_5C_2 相と、 Fe_2O_3 相及び Fe_3O_4 相の少なくともいずれか一方とを含む鉄系触媒と、鉄系触媒を担持する多孔質担体とを備え、低級オレフィンを含む炭化水素を合成する。

[0012] 触媒構造体の体積は、 0.5 mm^3 以上 1000 mm^3 以下であってもよい。

[0013] 多孔質担体は金属により形成されていてもよい。

[0014] 多孔質担体の気孔率は 85% ～ 95% であってもよい。

[0015] 本開示に係る固定床式反応器は、複数の触媒構造体と、複数の触媒構造体

を収容する反応管とを備える。

[0016] 二酸化炭素及び水素を含む原料から炭化水素を合成してもよい。

[0017] 一酸化炭素、二酸化炭素及び水素を含む原料から炭化水素を合成してもよい。

[0018] 本開示に係る触媒構造体の製造方法は、バインダと鉄系触媒前駆体とを含むスラリーを多孔質担体に含浸、乾燥及び焼成することによって、多孔質担体に鉄系触媒前駆体を担持させる担持工程を含む。触媒構造体の製造方法は、多孔質担体に担持された鉄系触媒前駆体を還元する還元工程を含む。触媒構造体の製造方法は、還元した鉄系触媒前駆体を一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくともいずれか一方を含む活性化ガスで活性化して Fe_5C_2 相と、 Fe_2O_3 相及び Fe_3O_4 相の少なくともいずれか一方とを含む鉄系触媒を生成する活性化工程を含む。触媒構造体は鉄系触媒と鉄系触媒を担持する多孔質担体とを備え、低級オレフィンを含む炭化水素を合成する。

[0019] バインダはアルミナバインダ及びシリカバインダの少なくともいずれか一方を含んでもよい。

発明の効果

[0020] 本開示によれば、粉化を抑制することが可能な触媒構造体、固定床式反応器及び触媒構造体の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1は、一実施形態に係る触媒構造体を示す概略図である。

[図2]図2は、一実施形態に係る触媒構造体を示す概略図である。

[図3]図3は、実施例及び比較例で用いた反応システムを示す概略図である。

[図4]図4は、実施例1の触媒構造体を各条件で反応させた場合における反応前と活性化後との触媒構造体の外観を示す写真である。

[図5]図5は、比較例1の触媒構造体を各条件で反応させた場合における反応前と活性化後との触媒構造体の外観を示す写真である。

[図6]図6は、比較例2の触媒構造体を各条件で反応させた場合における反応前と活性化後との触媒構造体の外観を示す写真である。

[図7]図7は、実施例1の触媒構造体をRun4の条件で反応させた場合における活性化時間と圧力損失との関係を示すグラフである。

[図8]図8は、比較例1の触媒構造体をRun4の条件で反応させた場合における活性化時間と圧力損失との関係を示すグラフである。

[図9]図9は、比較例2の触媒構造体をRun4の条件で反応させた場合における活性化時間と圧力損失との関係を示すグラフである。

[図10]図10は、実施例1の触媒構造体をRun0の条件で反応させた後の鉄系触媒のX線回折パターンである。

[図11]図11は、実施例1の触媒構造体をRun1の条件で反応させた後の鉄系触媒のX線回折パターンである。

[図12]図12は、実施例1の触媒構造体をRun2の条件で反応させた後の鉄系触媒のX線回折パターンである。

[図13]図13は、実施例1の触媒構造体をRun3の条件で反応させた後の鉄系触媒のX線回折パターンである。

[図14]図14は、実施例1の触媒構造体をRun4の条件で反応させた後の鉄系触媒のX線回折パターンである。

発明を実施するための形態

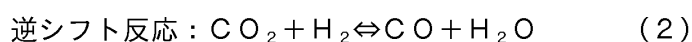
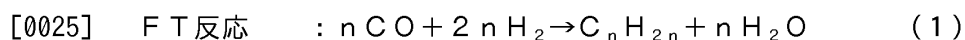
[0022] 以下、いくつかの例示的な実施形態について、図面を参照して説明する。
なお、図面の寸法比率は説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。

[0023] [触媒構造体]

まず、本実施形態に係る触媒構造体1について説明する。図1に示すように、本実施形態に係る触媒構造体1は、鉄系触媒2と多孔質担体3とを備えている。

[0024] 鉄系触媒2は、 Fe_5C_2 相と、 Fe_2O_3 相及び Fe_3O_4 相の少なくともいずれか一方とを含んでいる。鉄系触媒2が Fe_5C_2 相を含むことにより、以下の反応式(1)で示されるFT反応を進めることができる。また、鉄系触媒2が Fe_2O_3 相及び Fe_3O_4 相の少なくともいずれか一方を含むことによ

り、以下の反応式（２）で示される逆シフト反応を進めることができる。すなわち、鉄系触媒２が Fe_5C_2 相と、 Fe_2O_3 相及び Fe_3O_4 相の少なくともいずれか一方とを含むことにより、以下の反応式（１）及び反応式（２）を進め、二酸化炭素及び水素を含む原料から低級オレフィンを含む炭化水素を合成することができる。



[0026] ここで、鉄系触媒２の Fe_2O_3 又は Fe_3O_4 は、反応条件によって気相中の CO と反応してカーバイド成分が生成する反応が経時的に進行する。 Fe_2O_3 又は Fe_3O_4 がカーバイド成分へ変化することにより、鉄系触媒２の密度及び体積がミクロな視点で変化する。すなわち、触媒ペレット中の酸化鉄が炭化し、さらにはペレットの粉化が進行する。この傾向は、温度が高い場合に特に顕著であり、例えば、 300°C よりも温度が高いとカーバイドへの相変化が激しく進行し、余剰な炭素が析出、最終的には触媒ペレットの粉化が引き起こされる。

[0027] そこで、多孔質担体３は鉄系触媒２を担持する。鉄系触媒２は、押出成形のような方法でペレットに成型した場合、使用に伴って触媒ペレットが粉化するおそれがある。しかしながら、鉄系触媒２を多孔質担体３で担持することによって粉化を抑制することができる。これにより、反応管内の圧力損失を低減し、粉化した触媒による反応管内の閉塞を抑制することができる。また、鉄系触媒２の粉化を抑制することができるため、反応管内の触媒構造体１の交換を容易にすることができる。

[0028] 多孔質担体３はオープンセル型構造を有しており、連通気孔又は貫通気孔によって構成されている。すなわち、多孔質担体３は開気孔を有している。図１及び図２に示すように、多孔質担体３は網状構造を有していてもよい。図１に示すように、鉄系触媒２は多孔質担体３の内部の気孔を形成する固体表面を覆い、触媒構造体１は内部に気孔を有していてもよい。また、図２に示すように、鉄系触媒２は多孔質担体３の内部に充填されており、触媒構造

体1は内部に気孔を実質的に有していなくてもよい。鉄系触媒2の担持量は、5重量%～45重量%、10重量%～40重量%、15重量%～35重量%、又は20重量%～30重量%であってもよい。鉄系触媒2の担持量は、触媒構造体1全体の重量に対する鉄系触媒2の重量の割合である。

[0029] 多孔質担体3は、金属、セラミックス及び炭化ケイ素(SiC)からなる群より選択される少なくとも一種の材料などによって形成されていてもよい。例えば、多孔質担体3が金属によって形成されている場合、触媒構造体1内の熱伝導を促進することができる。これにより、触媒構造体1の温度分布が均一になり、局所的に高温なホットスポットの生成を抑制することができる。そのため、ホットスポットによる、鉄系触媒2の鉄成分がカーバイドへ過剰に相転移したり、炭素が析出したりするのを抑制することができる。多孔質担体3は、具体的には、Ni合金又はFe合金であってもよい。多孔質担体3は、より具体的には、NiFeCr合金であってもよい。多孔質担体3は、FeCrAl合金であってもよい。

[0030] 多孔質担体3の気孔率は85%～95%であってもよい。多孔質担体3の気孔率を85%以上にすることにより、圧力損失の低下をさらに抑制することができる。多孔質担体3の気孔率を95%以下にすることにより、多孔質担体3の機械的強度をさらに向上させることができる。気孔率は、気孔の体積を多孔質担体3全体の体積で除することにより算出することができる。

[0031] 多孔質担体3の平均気孔径は、500 μ m～4000 μ mであってもよい。多孔質担体3の平均気孔径を500 μ m以上とすることにより、圧力損失の低下をさらに抑制することができる。多孔質担体3の平均気孔径を4000 μ m以下とすることにより、多孔質担体3の機械的強度をさらに向上させることができる。なお、平均気孔径は、多孔質担体3の所定の長さ当たりのセル数を測定し、測定値の逆数を算出することにより求めることができる。

[0032] 触媒構造体1は、低級オレフィンを含む炭化水素を合成する。低級オレフィンは、炭素数が2から4の少なくともいずれかの炭化水素を含んでいてもよい。低級オレフィンは、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2

ーブテン及びイソブテンからなる群より選択される少なくとも一種の炭化水素を含んでいてもよい。低級オレフィンは、例えば、プラスチックの原料として用いることができる。なお、触媒構造体1は、低級オレフィンに加え、低級オレフィン以外の炭化水素を合成してもよい。

[0033] 触媒構造体1は、ペレットであってもよい。触媒構造体1をペレット状にすることにより、複数の触媒構造体1のペレットを反応管内に充填した場合に、反応原料のガスが拡散して熱伝導が良好になる。触媒構造体1の形状は、立方体、直方体、円筒状、真球状、楕円体状又は不定形状など特に限定されない。触媒構造体1の大きさは、1 mm～10 mm、1.5 mm～7 mm、又は2 mm～5 mmであってもよい。触媒構造体1の大きさは、触媒構造体1の体積から、触媒構造体1を立方体と仮定して算出された一片の長さの値である。

[0034] 触媒構造体1の体積は、0.5 mm³以上1000 mm³以下であってもよい。触媒構造体1の体積を0.5 mm³以上にするにより、触媒構造体1が反応時に反応管から流出するのを抑制することができる。また、触媒構造体1の体積を30 cm³以下とすることにより、反応管への充填性を向上させることができる。触媒構造体1の体積は、5 mm³以上であってもよく、10 mm³以上であってもよく、15 mm³以上であってもよい。触媒構造体1の体積は、500 mm³以下であってもよく、200 mm³以下であってもよく、50 mm³以下であってもよい。

[0035] 以上説明した通り、本実施形態に係る触媒構造体1は、Fe₅C₂相と、Fe₂O₃相及びFe₃O₄相の少なくともいずれか一方とを含む鉄系触媒2と、鉄系触媒2を担持する多孔質担体3とを備え、低級オレフィンを含む炭化水素を合成する。

[0036] 本実施形態に係る触媒構造体1は、多孔質担体3が鉄系触媒2を担持しているため、押出成形成型した触媒ペレットを用いた場合と比較し、粉化を抑制することができる。そのため、本実施形態に係る触媒構造体1を用いることにより、反応時に圧力損失が増加するのを抑制することができ、触媒交換

のメンテナンスも容易にすることができる。

[0037] 〔固定床式反応器〕

次に、本実施形態に係る固定床式反応器 110 について図 3 を用いて説明する。本実施形態に係る固定床式反応器 110 は、図 3 に示すように、触媒構造体 1 と、触媒構造体 1 を収容する反応管 112 とを備えている。触媒構造体 1 は、上述した触媒構造体 1 と同じであり、反応管 112 内には複数の触媒構造体 1 が充填されている。固定床式反応器 110 は電気炉 113 を備え、反応管 112 は電気炉 113 内に設置されてもよい。

[0038] 上述のように触媒構造体 1 は、 Fe_5C_2 相と、 Fe_2O_3 相及び Fe_3O_4 相の少なくともいずれか一方とを含む鉄系触媒 2 を備えており、低級オレフィンを含む炭化水素を合成する。そのため、固定床式反応器 110 は、二酸化炭素及び水素を含む原料から低級オレフィンを含む炭化水素を合成することができる。二酸化炭素から低級オレフィンを含む炭化水素を合成することにより、温暖化の原因である二酸化炭素を大気中に放出することを抑制するとともに、有効利用することができる。なお、上記原料は一酸化炭素をさらに含んでいてもよい。すなわち、固定床式反応器 110 は、一酸化炭素、二酸化炭素及び水素を含む原料から低級オレフィンを含む炭化水素を合成してもよい。

[0039] 以上説明した通り、本実施形態に係る固定床式反応器 110 は、複数の触媒構造体 1 と、複数の触媒構造体 1 を収容する反応管 112 とを備えている。複数の触媒構造体 1 を反応管 112 内に収容することにより、反応原料のガスが拡散して熱伝導が良好になる。また、固定床式反応器 110 は、スラリー式反応器及び流動層式反応器と比較し、反応熱を容易に除去することができる。上記反応式 (1) で示される反応は発熱反応であるため、固定床式反応器 110 を用いることにより、二酸化炭素を含む原料から炭化水素を効率的に生成することができる。一方、上述したように、固定床式反応器 110 では、従来の触媒ペレットを用い、触媒が粉化した場合に、反応管 112 内の空隙が減少して反応時に圧力損失が増加するおそれがある。スラリー式

反応器及び流動層式反応器を用いた場合には、粉化による圧力損失の増加の課題は生じない。しかしながら、本実施形態に係る触媒構造体 1 は、上述したように粉化を抑制することができる。そのため、本実施形態に係る触媒構造体 1 を用いることにより、反応時に圧力損失が増加するのを抑制することができ、触媒交換のメンテナンスも容易にすることができる。

[0040] [触媒構造体の製造方法]

次に、本実施形態に係る触媒構造体 1 の製造方法について説明する。触媒構造体 1 の製造方法は、前駆体準備工程と、担持工程と、還元工程と、活性化工程とを含んでいる。

[0041] (前駆体準備工程)

前駆体準備工程は、鉄系触媒前駆体を準備する工程である。鉄系触媒前駆体は、例えば、必要に応じて副成分及び助触媒とともに、共沈法又は含浸法などによって製造してもよい。鉄系触媒前駆体を製造する工程は、例えば、水溶液生成工程と、沈殿物生成工程と、第 1 焼成工程とを含んでいてもよい。

[0042] (水溶液生成工程)

水溶液生成工程は、鉄塩と界面活性剤とを含む水溶液を生成する工程である。水溶液生成工程では、鉄塩と界面活性剤とをイオン交換水のような水に溶解することによって水溶液を生成することができる。

[0043] 鉄塩は、2 価の鉄塩又は 3 価の鉄塩であってもよい。鉄塩は、硝酸塩、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、リン酸塩、ピロリン酸塩及び過塩素酸塩からなる群より選択される少なくとも一種のアニオンを含んでもよい。鉄塩は、例えば、硝酸鉄を含んでいてもよい。

[0044] 界面活性剤は、イオン性界面活性剤であってもよい。界面活性剤は、ハロゲン化物、スルホン酸塩、硫酸塩、リン酸塩及びカルボン酸塩からなる群より選択される少なくとも一種のアニオンを含んでいてもよい。界面活性剤は、例えば、ハロゲン化物アニオンを含んでいてもよい。ハロゲン化物アニオンは、フッ化物アニオン、塩化物アニオン、臭化物アニオン又はヨウ化物ア

ニオンを含んでいてもよい。界面活性剤は、例えば、臭化物アニオンを含んでいてもよい。界面活性剤は、例えば臭化セトリモニウムのような第4級アンモニウム界面活性剤であってもよい。

[0045] 鉄と界面活性剤とのモル比は、約1 : 0.5から1 : 15、約1 : 0.5から1 : 12、約1 : 0.5から1 : 10、約1 : 0.5から1 : 8、約1 : 0.5から1 : 6、約1 : 0.5から1 : 4、又は、約1 : 0.5から1 : 2であってもよい。鉄と界面活性剤とのモル比は、例えば約1 : 1であってもよい。

[0046] (沈殿物生成工程)

沈殿物生成工程は、水溶液生成工程で生成された水溶液に、塩基性塩の溶液を加えて沈殿物を生成する工程である。

[0047] 塩基性塩の溶液に含まれる塩は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、周期表で第3族から第7族又は第9族から第11族の遷移金属元素、及びランタノイドからなる群より選択される少なくとも一種の特定元素を含んでいてもよい。アルカリ金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、及びセシウムからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含んでいてもよい。アルカリ土類金属は、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、及びバリウムからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含んでいてもよい。第3族元素は、スカンジウム及びイットリウムからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含んでいてもよい。第4族元素は、チタン、ジルコニウム、及びハフニウムからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含んでいてもよい。第5族元素は、バナジウム、ニオブ及びタンタルからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含んでいてもよい。第6族元素は、クロム、モリブデン及びタングステンからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含んでいてもよい。第7族元素は、マンガン、テクネチウム及びレニウムからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含んでいてもよい。第9族元素は、コバルト、ロジウム及びイリジウムからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含んでいてもよい。

。第10族元素は、ニッケル、パラジウム及び白金からなる群より選択される少なくとも一種の元素を含んでいてもよい。第11族元素は、銅、銀及び金からなる群より選択される少なくとも一種の元素を含んでいてもよい。ランタノイドは、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウムからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含んでいてもよい。

[0048] 塩基性塩の溶液は、水酸化物アニオン、炭酸塩アニオン、又は重炭酸塩アニオンを含んでいてもよい。塩基性塩は、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、又はそれらの組み合わせであってもよい。塩基性塩の溶液は、水溶液であってもよい。

[0049] 前駆体準備工程は、沈殿物を遠心分離及びろ過の少なくともいずれか一方によって回収する回収工程を含んでいてもよい。また、前駆体準備工程は、第1焼成工程の前に、回収した沈殿物を乾燥する工程を含んでいてもよい。乾燥は、大気中において80℃以上120℃以下の温度で乾燥してもよい。沈殿物の洗浄は行わなくてもよい。

[0050] (第1焼成工程)

第1焼成工程は、沈殿物生成工程で生成された沈殿物を焼成する工程である。第1焼成工程は、約300℃から600℃、約350℃から600℃、約400℃から600℃、又は約400℃から550℃の温度で実施されてもよい。第1焼成工程は、約1～10時間、約1～8時間、約1～6時間、約1～5時間、約1～4時間、約1～3時間、又は約1～2時間で実施されてもよい。

[0051] (担持工程)

担持工程は、スラリーを多孔質担体3に含浸、乾燥及び焼成することによって、多孔質担体3に鉄系触媒前駆体を担持させる工程である。担持工程は、含浸工程と、乾燥工程と、第2焼成工程とを含んでいてもよい。

[0052] (含浸工程)

含浸工程は、多孔質担体3にスラリーを含浸させる工程である。含浸工程は、多孔質担体3をスラリーに浸漬し、多孔質担体3にスラリーを含浸させてもよい。スラリーを含浸した多孔質担体3は、減圧下で攪拌してもよい。

[0053] スラリーは、鉄系触媒前駆体を含んでいる。スラリーはバインダを含んでもよい。バインダは、アルミナバインダ及びシリカバインダの少なくともいずれか一方を含んでもよい。これらのバインダを用いることにより、鉄系触媒2同士を強固に結合させ、多孔質担体3から鉄系触媒2が剥離するのを抑制することができる。スラリーは、鉄系触媒前駆体及びバインダに加え、水を含んでもよい。スラリー中の鉄系触媒前駆体に対する水の重量比は、0.1～20、3～14又は5～7であってもよい。スラリー中の鉄系触媒前駆体に対するバインダの重量比は、0.1～2、0.15～1又は0.3～0.5であってもよい。

[0054] 多孔質担体3は、上述したものを使用することができる。鉄系触媒前駆体の付着性を向上させる目的で、大気中において、多孔質担体3を加熱してもよい。多孔質担体3の加熱温度は、500℃以上700℃以下、又は、550℃以上650℃以下で加熱したものをを用いてもよい。多孔質担体3の加熱時間は、例えば、1時間以上3時間以下であってもよい。

[0055] (乾燥工程)

乾燥工程は、スラリーを含浸した多孔質担体3を乾燥する工程である。多孔質担体3に含浸したスラリーは、液体を吸引した後、多孔質担体3を乾燥させてもよい。多孔質担体3の乾燥温度は、110℃～190℃、又は130℃～170℃であってもよい。

[0056] 含浸工程及び乾燥工程は、1回のみ実施してもよく、これらの工程を順番に繰り返し実施してもよい。これらの繰り返し回数は、1回～7回、2回～5回、又は3回～4回であってもよい。繰り返し回数を増やすことで、多孔質担体3への鉄系触媒前駆体の担持量を増やすことができる。

[0057] (第2焼成工程)

第2焼成工程は、乾燥した多孔質担体3を焼成する工程である。第2焼成

工程は、約300℃から600℃、約350℃から600℃、約400℃から600℃、約400℃から550℃、又は約400℃から550℃の温度で実施されてもよい。第2焼成工程は、約1～10時間、約1～8時間、約1～6時間、約1～5時間、約1～4時間、約1～3時間、又は約1～2時間で実施されてもよい。

[0058] (還元工程)

還元工程は、多孔質担体3に担持された鉄系触媒前駆体を還元する工程である。還元工程では、鉄系触媒前駆体と還元ガスとを反応させる。還元ガスは、酸化鉄を還元可能なガスであり、例えば水素ガス又は一酸化炭素ガスであってもよい。反応温度は、200℃～500℃又は300℃～400℃であってもよい。反応時間は、例えば、1時間～12時間、3時間～10時間、又は5時間～8時間であってもよい。

[0059] (活性化工程)

活性化工程は、還元した鉄系触媒前駆体を活性化ガスで活性化して Fe_5C_2 相と、 Fe_2O_3 相及び Fe_3O_4 相の少なくともいずれか一方とを含む鉄系触媒2を生成する工程である。活性化ガスは、一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくともいずれか一方を含んでいる。活性化ガスは、例えば、水素と一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくともいずれか一方とを含む混合ガスであってもよい。活性化圧力は、0.7MPa～1.1MPa、又は0.8MPa～1MPaであってもよい。活性化温度は、250℃～370℃又は300℃～350℃であってもよい。活性化時間は、例えば、1時間以上、2時間以上、3時間以上、5時間以上であってもよい。また、活性化時間は、例えば、100時間以下、50時間以下、25時間以下、10時間以下、5時間以下であってもよい。

[0060] 以上の工程により、鉄系触媒2と、鉄系触媒2を担持する多孔質担体3とを備え、低級オレフィンを含む炭化水素を合成する触媒構造体1を製造することができる。

[0061] 以上の通り、本実施形態に係る触媒構造体1の製造方法は、担持工程と、

還元工程と、活性化工程と、を含む触媒構造体の製造方法である。担持工程は、バインダと鉄系触媒前駆体とを含むスラリーを多孔質担体 3 に含浸、乾燥及び焼成することによって、多孔質担体 3 に鉄系触媒前駆体を担持させる。還元工程は、多孔質担体 3 に担持された鉄系触媒前駆体を還元する。活性化工程は、還元した鉄系触媒前駆体を一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくともいずれか一方を含む活性化ガスで活性化して Fe_5C_2 相と、 Fe_2O_3 相及び Fe_3O_4 相の少なくともいずれか一方とを含む鉄系触媒 2 を生成する。触媒構造体 1 は鉄系触媒 2 と鉄系触媒 2 を担持する多孔質担体 3 とを備え、低級オレフィンを含む炭化水素を合成する。

[0062] 本実施形態に係る触媒構造体 1 の製造方法によれば、上述したように、粉化を抑制することが可能な触媒構造体 1 を製造することができる。

実施例

[0063] 以下、本実施形態を実施例及び比較例によりさらに詳細に説明するが、本実施形態はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0064] [実施例 1]

まず、以下のように、準備した鉄系触媒前駆体及び多孔質担体を用いて本例に係る触媒構造体を作製した。

[0065] (鉄系触媒前駆体)

硝酸鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) の鉄塩と界面活性剤とをイオン交換水に溶解して均質な水溶液を準備した。この水溶液に、 NaOH 水溶液であるアルカリ金属塩の水溶液を滴下し、鉄塩とアルカリ金属とを含む沈殿物を形成した。室温でエージング後、沈殿物をろ過して固液分離し、固体を回収した。沈殿物の洗浄は行わず、回収した固体を、 100°C で乾燥後、大気中において 450°C で焼成した。焼成後の酸化物を乳鉢で粉碎して鉄系触媒前駆体の試験用サンプルを得た。

[0066] (多孔質担体)

縦 3 mm 、横 3 mm 及び高さ 3 mm の立方体の NiFeCr 合金を担体として用いた。当該担体のセルサイズ（気孔径）は $800\text{ }\mu\text{m}$ であり、気孔率

は90%～95%である。鉄系触媒粉末の付着性を向上させる目的で、大気中において、多孔質担体を、昇温速度10℃/分で600℃まで昇温し、600℃で2時間加熱した後、炉内で放冷し、前処理した多孔質担体を得た。

[0067] (担持工程)

次に、容器内で鉄系触媒前駆体と精製水とアルミナバインダとを、鉄系触媒前駆体：精製水：アルミナバインダ＝1：6.2：0.32の重量比で混合してスラリーを作製した。作製したスラリーに前処理した多孔質担体を浸漬し、スターラー付き真空脱泡装置でスラリーを攪拌しながら減圧した。スラリーを攪拌後、吸引乾燥機を用いて液体を吸引し、多孔質担体を150℃で乾燥させた。含浸及び乾燥は合計3回繰り返して実施した。担持担体に対する鉄系触媒前駆体の重量（鉄系触媒前駆体担持量）を測定したところ、26.4重量%であった。なお、鉄系触媒前駆体担持量は、多孔質担体に担持された物質からアルミナの担持量が差し引かれている。このようにして得られた触媒前駆体担持担体を、大気中において5℃/分で昇温し、450℃で2時間焼成した。

[0068] (反応システム)

次に、焼成した触媒前駆体担持担体を還元及び活性化するため、図3に示すように、固定床式反応器110を備える反応システム100を準備した。具体的には、上記のようにして作製した焼成した触媒前駆体担持担体111を外径1/4インチの反応管112に充填し、反応管112を電気炉113内に設置した。また、反応管112への供給ガスとして、水素タンク121、窒素タンク122、活性化混合ガスタンク123を準備した。水素タンク121から反応管112への水素ガスの供給は、電磁弁124及びMFC125（マスフローコントローラ）で調節した。窒素タンク122から反応管112への窒素ガスの供給はMFC126で調節した。活性化混合ガスタンク123から反応管112への活性化混合ガスの供給は高圧MFC127で調節した。また、これらのガスは、必要に応じ、混合器128で混合した。

[0069] 反応管112入口側には入口側背圧弁131と安全弁132を設置し、反

反応管 1 1 2 の出口側には出口側背圧弁 1 3 3 を設置した。触媒前駆体担持担体 1 1 1 の入口側の温度を熱電対の入口側温度計 1 4 1 で測定し、触媒前駆体担持担体 1 1 1 の出口側の温度を熱電対の出口側温度計 1 4 2 で測定した。また、反応管 1 1 2 の入口側の圧力を入口側圧力計 1 4 3 で測定し、反応管 1 1 2 の出口側の圧力を出口側圧力計 1 4 4 で測定した。圧力損失が増加した場合、入口側圧力計 1 4 3 の圧力が一定になり、出口側圧力計 1 4 4 の圧力が低下するように入口側背圧弁 1 3 1 及び出口側背圧弁 1 3 3 の開度を調節した。

[0070] 次に、表 1 に示す試験条件で以下のように触媒前駆体の還元及び活性化を行った。

[表1]

試料名	試験条件	
	還元時間(時間)	活性化時間(時間)
Run 0	0	0
Run 1	6	0
Run 2	6	3
Run 3	6	6
Run 4	6	24

[0071] (還元)

反応管 1 1 2 への窒素ガスの供給 (28 NmL/min) を開始した。次に、反応管 1 1 2 への加熱を開始し、室温から 400℃へと昇温した。反応管 1 1 2 の温度が 400℃に到達した後、供給ガスを窒素から水素 (28 NmL/min) へと切り替え、還元を開始した。水素の供給から 6 時間後、反応管 1 1 2 への供給ガスを水素から窒素へと切り替えた。反応管 1 1 2 への加熱を停止し、自然放冷した。

[0072] (活性化)

反応管 1 1 2 への窒素ガスの供給を開始した。次に、反応管 1 1 2 を 0.65 MPaG 程度まで昇圧した。次に、反応管 1 1 2 を 10℃/min で室温から 325℃まで昇温した。反応管 1 1 2 への窒素ガスの供給を停止し、活性化ガス (28 NmL/min) で 0.9 MPaG へと昇圧した。表 1 に記載の時間が経過した後、活性化ガスの供給を停止した。反応管 1 1 2 を自

然放冷させつつ、常圧へと降圧した。 $O_2 - 0.5\% / N_2$ ガスに切り替え、触媒の表面酸化を1時間以上行ってから触媒を取り出した。

[0073] [比較例1]

実施例1と同様にして作製した試験用サンプルを押出成形し、直径3mmのペレットを作製し、当該ペレットを反応管112内に充填した以外は、実施例1と同様にして還元及び活性化を実施した。

[0074] [比較例2]

試験用サンプルの焼成時間を450℃から550℃に変更した以外は、比較例1と同様にして還元及び活性化を実施した。

[0075] [評価]

活性化処理後の触媒構造体の粉化状態、圧力損失及びXRDを評価した。

[0076] 図4～図6は、実施例1、比較例1及び比較例2に係る触媒構造体のRun1～Run4における反応前と活性化後の外観を示す写真である。図4～図6に示すように、実施例1に係る触媒構造体は、Run4の活性化後であっても粉化が観察されなかった。一方、比較例1に係る触媒構造体は、少なくともRun4の活性化後に粉化が観察された。また、比較例1よりも焼成温度を高くして強固になったと考えられる比較例2に係る触媒構造体も、少なくともRun4の活性化後に粉化が観察された。

[0077] 図7～図9は、実施例1、比較例1及び比較例2の触媒構造体をRun4の条件で反応させた場合における活性化時間と圧力損失との関係を示すグラフである。図7に示すように、実施例1に係る触媒構造体は、Run4の活性化が終了するまで反応管入口圧力及び反応管出口圧力の圧力が変わらず一定のままであり、圧力損失が確認されなかった。一方、図8及び図9に示すように、比較例1及び比較例2に係る触媒構造体は、Run4の活性化の途中で、反応管出口圧力が、反応管入口圧力に対して低下し続け、圧力損失が生じていることが確認できた。

[0078] 図4～図9の結果から、実施例1に係る触媒構造体は、押出成形で成形した触媒ペレットと比較し、粉化を抑制でき、その結果、圧力損失が生じるの

を抑制できることが分かる。

[0079] 図10～図14は、実施例1の触媒構造体をRun0、Run1、Run2、Run3及びRun4の条件でそれぞれ反応させた後の鉄系触媒のX線回折パターンである。図10に示すように、焼成後の鉄系触媒の主成分は酸化鉄であった。また、図11に示すように、還元後の鉄系触媒の主成分は鉄であった。また、図12～図14に示すように、活性化後の鉄系触媒は、 Fe_5C_2 相と、 Fe_2O_3 相及び Fe_3O_4 相の少なくともいずれか一方を含んでいた。ただし、カーボンも生成されていることが分かる。

[0080] 実施例1に係る鉄系触媒は、 Fe_2O_3 相及び Fe_3O_4 相の少なくともいずれか一方を含んでいるため、上述した反応式(2)に示すような逆シフト反応を進行させることができ、二酸化炭素及び水素を含む原料から一酸化炭素を生成することができる。また、実施例1に係る鉄系触媒は、 Fe_5C_2 相を含んでいるため、上述した反応式(1)に示すようなFT反応を進行させることができ、一酸化炭素及び水素を含む原料から低級オレフィンを含む炭化水素を生成することができる。

[0081] 特願2023-088819号(出願日:2023年5月30日)の全内容は、ここに援用される。

[0082] いくつかの実施形態を説明したが、上記開示内容に基づいて実施形態の修正又は変形をすることが可能である。上記実施形態のすべての構成要素、及び請求の範囲に記載されたすべての特徴は、それらが互いに矛盾しない限り、個々に抜き出して組み合わせてもよい。

[0083] 本開示は、例えば、国際連合が主導する持続可能な開発目標(SDGs)の目標13「気候変動及びその影響を軽減するための緊急対策を講じる」に貢献することができる。

符号の説明

[0084] 1 触媒構造体
2 鉄系触媒
3 多孔質担体

1 1 0 固定床式反応器

1 1 2 反応管

請求の範囲

- [請求項1] Fe_5C_2 相と、 Fe_2O_3 相及び Fe_3O_4 相の少なくともいずれか一方とを含む鉄系触媒と、
前記鉄系触媒を担持する多孔質担体と、
を備え、
低級オレフィンを含む炭化水素を合成する、触媒構造体。
- [請求項2] 前記触媒構造体の体積は、 0.5 mm^3 以上 1000 mm^3 以下である、請求項1に記載の触媒構造体。
- [請求項3] 前記多孔質担体は金属により形成されている、請求項1又は2に記載の触媒構造体。
- [請求項4] 前記多孔質担体の気孔率は 85% ～ 95% である、請求項1～3のいずれか一項に記載の触媒構造体。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の複数の触媒構造体と、
前記複数の触媒構造体を収容する反応管と、
を備える、固定床式反応器。
- [請求項6] 二酸化炭素及び水素を含む原料から前記炭化水素を合成する、請求項5に記載の固定床式反応器。
- [請求項7] 一酸化炭素、二酸化炭素及び水素を含む原料から前記炭化水素を合成する、請求項5に記載の固定床式反応器。
- [請求項8] バインダと鉄系触媒前駆体とを含むスラリーを多孔質担体に含浸、乾燥及び焼成することによって、前記多孔質担体に前記鉄系触媒前駆体を担持させる担持工程と、
前記多孔質担体に担持された前記鉄系触媒前駆体を還元する還元工程と、
還元した前記鉄系触媒前駆体を一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくともいずれか一方を含む活性化ガスで活性化して Fe_5C_2 相と、 Fe_2O_3 相及び Fe_3O_4 相の少なくともいずれか一方とを含む鉄系触媒を生成する活性化工程と、

を含む触媒構造体の製造方法であって、

前記触媒構造体は前記鉄系触媒と前記鉄系触媒を担持する前記多孔質担体とを備え、低級オレフィンを含む炭化水素を合成する、触媒構造体の製造方法。

[請求項9]

前記バインダはアルミナバインダ及びシリカバインダの少なくともいずれか一方を含む、請求項8に記載の触媒構造体の製造方法。