

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-254414

(43)公開日 平成6年(1994)9月13日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 37/03		B 8017-4G		
	23/80	8017-4G		
C 0 7 B 61/00	3 0 0			
C 0 7 C 29/153		8930-4H		
	31/04	8930-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-41197

(22)出願日 平成5年(1993)3月2日

(71)出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 中村 忠士

新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱
瓦斯化学株式会社新潟研究所内

(72)発明者 辻 欣哉

新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱
瓦斯化学株式会社新潟研究所内

(72)発明者 小畑 ヨリ子

新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱
瓦斯化学株式会社新潟研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 触媒調製法

(57)【要約】

【目的】銅、亜鉛、ジルコニウム及び／又はアルミニウムを主なる構成元素としてなる触媒系、更に必要に応じて珪素、硼素、クロム、バナジウム、マグネシウム、リンから選ばれた一種以上の元素を加えてなる触媒系において、高性能を発現するメタノール合成触媒の調製法を開発する。

【構成】還元操作時に所定量の二酸化炭素を発生させるような触媒前駆体の調製を採ることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 銅酸化物及び亜鉛酸化物の各前駆体成分、(b) ジルコニウム酸化物及び／又はアルミニウム酸化物の各前駆体成分 (c) 必要に応じて珪素、ほう素、クロム、バナジウム、マグネシウム、リンのオキシ酸及びその塩から選ばれた一種以上の各前駆体成分より構成され、且つCO₂換算量として1～30重量%を含有して成る触媒前駆体を用いることを特徴とするメタノール合成用触媒の調製方法。

【請求項2】 ジルコニウム及び／又はアルミニウムの酸化物として換算される割合が多くとも80重量%である請求項1記載の方法。

【請求項3】 触媒前駆体中にCO₂及び／又はCO₃として含有させる方法として、触媒調製時の沈澱剤として炭酸物を含む沈澱剤を使用すること及び／又はCO₂ガスの吹き込みを行うことを特徴とする請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、メタノール合成用触媒に関し、その触媒前駆体の調製法に関するものである。

メタノールは、種々の化学原料用、溶媒、燃料用等の広範な用途をもつものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に、合成ガスからメタノールを合成する触媒としては、280℃以上の反応温度と150気圧以上の反応圧力なる条件のもと、亜鉛-クロム系、銅-亜鉛系又は銅-亜鉛-クロム系の触媒が汎用されてきた。しかしながら、これらの触媒は、メタノールへの転化率が低く、耐熱性、耐久性も乏しく長期間にわたる工業的な使用には難点があった。これに対して、近年合成原料ガスの脱硫技術の進歩とあいまって、低い反応温度、低い反応圧力で使用される銅-亜鉛-アルミニウム酸化物系なる触媒が主流となり、メタノール合成プロセスの省エネルギー化に大きく寄与してきた。これらの触媒系については、例えば特公昭45-16682号、特公昭48-23263号、特公昭51-44715号、特公昭56-70836号、特公昭49-17391号などが知られている。最近では、更なる生産コスト低減化を目的としたメタノール生産の大型化プロセス指向が強まっており、固定層反応プロセスはもとより、気相又は液相での流動層プロセスの開発も盛んになっている。この流動層プロセスで使用される触媒としては、例えば特開昭63-209754号、特開昭60-84142号、特開昭60-106534号、特開昭60-122040号等が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとしている課題】 メタノール生産コストの低減化、メタノール合成プロセスの省エネルギー化を目指した場合には、既往の触媒性能では不十分であ

り、更に高活性で持続性のある触媒を開発する必要がある。本発明は、この更なる触媒性能の向上を図るための触媒調製法を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、メタノール合成における触媒性能向上について鋭意研究を重ねた結果、触媒前駆体においてCO₂として換算しうる化合物を含む形の触媒前駆体調製法を採ることが重要であり、このような触媒前駆体を活性化処理（触媒還元と云う）を行うことにより、高活性、長寿命なる優れた触媒が製造できることを見だし、本発明を完成させるに至った。即ち本発明は、(a) 銅酸化物及び亜鉛酸化物の各前駆体成分、(b) ジルコニウム酸化物及び／又はアルミニウム酸化物の各前駆体成分、(c) 必要に応じて珪素、ほう素、クロム、バナジウム、マグネシウム、リンのオキシ酸及びその塩から選ばれた一種以上の各前駆体成分より成り、且つCO₂換算量として1～30重量%を含有させることを特徴とするものであり、この触媒前駆体を還元処理することにより、高性能なるメタノール合成触媒が製造できる。

【0005】 本発明の触媒前駆体は、適用するメタノールプロセスに応じて種々の形態にて使用することができる。例えば、流動層用の触媒として使用する場合には、1～3000ミクロンの球状粉末として、又固定層用の触媒として使用する場合には、適当な成形を行いペレットの如き成形品として使用することもできる。本発明の触媒前駆体は、還元して活性化されメタノール合成反応に供されるものであり、別途還元条件を選定して行うこともできるが、反応器に直接充填して合成原料ガスの存在下にて還元することもできる。一般に銅系のメタノール触媒の還元操作は、触媒活性に大きな影響を及ぼすものであり、工業的リスクも大きい重要な部分である。特に高活性な触媒を扱う場合には、急激な還元熱や反応熱を発生する為、触媒中の銅のシンタリングや高活性点の消失、結晶粒子の成長等が起こり易く、触媒活性の低下につながる。これに対して、本発明の適当量のCO₂発生源を含有させた触媒前駆体を使用する場合には、触媒還元操作は容易となることもさることながら、触媒活性の向上に多大の効果を挙げることができる。

【0006】 本発明の触媒前駆体中のCO₂は、どのような形態で存在していてもよく、還元操作により還元前組成物重量の少なくとも1%、多くとも30%までに相当する量のCO₂発生が確認されればよい。この触媒前駆体中のCO₂分は、例えば鉄鋼化学分析全書の炭酸定量法などに示された方法により容易に定量が可能であり、触媒製造上の工程管理等に適用することができる。本発明のCO₂源を含有する触媒前駆体を使用した場合には、還元時に発生する銅化合物の還元熱がCO₂成分化合物を分解する際の供給熱となり、還元時における発熱の影響が緩和され、発現する活性サイトへのダメージ

が少なくなるものと考えられる。その結果、活性成分である銅の結晶子径が微細なまま触媒中に高分散され、触媒活性の大幅な向上が実現されるものである。銅結晶子径と触媒活性の関係は、例えばFuel Science and Technology Int'l., 9 (5), 587-612 ('91)等にも述べられている。

【0007】本発明の触媒前駆体を還元は、通常の条件が適応できるが、できるだけ穏やかな還元条件が良く、一般的に還元温度は100~300℃、好ましくは120~200℃である。還元ガスは、N₂ などのような非還元ガス中に0.1~50vol%含有していればよい。これ以上のガス濃度では触媒量が多くなるにつれて除熱の点などから好ましくない。また逆に低すぎても還元時間が延びてしまい効率的ではない。本発明の触媒組成物は、Cu/Zn原子比が、0.3~3.0の範囲で使用されるが、好ましくは0.5~1.0である。

【0008】本発明の触媒は、主として銅、亜鉛、ジルコニウム及び/又はアルミニウムの成分により構成され、更に必要に応じて他の活性成分として珪素、ほう素、クロム、バナジウム、マグネシウム、リンのオキシ酸及びその塩から選ばれた一種以上の活性成分を加えることができる。これらの活性成分は、銅及び亜鉛の酸化物換算量に対して1~50重量%加えることができる。本発明の触媒は、銅や亜鉛成分については水溶性銅塩および水溶性亜鉛塩の水溶液にアルカリを加えて同時に沈澱する方法、あるいは銅及び亜鉛の沈澱物をそれぞれ別に調製して混合する方法、あるいは酸化亜鉛または水酸化亜鉛のスラリー溶液に炭酸ガスを吹き込む方法などを採用することができる。本発明に用いられる水溶性銅塩および水溶性亜鉛塩としては、例えば硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩などの水溶性塩があげられる。ハロゲンや硫黄などは触媒毒となるため除去する操作が必要である。

【0009】かかる水溶性塩の水溶液中における濃度は、用いる塩の種類に応じて変え得るものであるが、一般的には0.1~1モル/Lの濃度とするのが有利である。この水溶性銅塩及び水溶性亜鉛塩の水溶液からの銅成分や亜鉛成分を不溶性固体として沈澱させる沈澱剤としては、炭酸ソーダや重炭酸ソーダ、炭酸アンモニウムや重炭酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアなどを用いることができる。但し重要なことは、本発明ではその触媒組成物中に一定量のCO₂ 及び/又はCO₃ を含まなければならないため、沈澱剤として炭酸を含まない水酸化ナトリウムやアンモニアなどの使用する場合には、CO₂ ガスの吹き込みを行うことが必須となる。これらの沈澱剤は、銅塩及び亜鉛塩に対して少なくとも0.8倍等量、好ましくは1.0~2.0倍等量、更に好ましくは1.0~1.4倍等量の割合で使用するのが有利である。

【0010】上記沈澱生成反応は、常温において行って

もよく、また適宜100℃までの温度の加温下で行ってもよい。かかる条件下において沈澱反応はきわめて円滑に進行し、通常30分以内にほぼ定量的に反応を完了させることができる。一方、亜鉛成分の原料に酸化亜鉛や水酸化亜鉛などの水不溶性の固体粉末を用いて炭酸ガスを吹き込む方法による場合には、亜鉛原料をそのままの形で銅のスラリー溶液（アルカリ成分で沈澱させた溶液）に加えてもよいが、予め水と混合してスラリーとなし、溶液中での分散をよくした状態で加える方が好ましい。この場合には、亜鉛成分と水の混合割合は特に制限されるものではないが、亜鉛成分が5~30wt%になるように調製するのが好ましい。亜鉛成分のスラリー溶液もしくは亜鉛成分と銅沈澱物との水性スラリー溶液に炭酸ガスを吹き込む工程は、常温~100℃の温度範囲で行うことができる。炭酸ガスの吹き込み量は、亜鉛に対するモル比（炭酸ガス/亜鉛）で0.3~2.0、好ましくは0.4~1.0が適している。

【0011】また本発明では、触媒中に含まれるジルコニウム及び/又はアルミニウム成分は、酸化物換算量としての80重量%まで上げることができる。これ以上に上げることは、活性成分である銅や亜鉛などの割合を相対的に低下させることとなり好ましくない。ジルコニウム及びアルミニウム成分の原料は、適当な溶媒に可溶で適切な条件下で沈澱するものであればいかなる化合物を用いてもよいが、実用的な観点からはジルコニウムアルコキシド、オキシ硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム等のジルコニウム塩、及びアルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウムアルコキシド、硝酸アルミニウムや酢酸アルミニウム等のアルミニウム塩、アルミン酸アルカリ塩が用いられる。これらの化合物溶液に対する沈澱剤としては、水酸化アルカリ、(重)炭酸アルカリ、(重)炭酸アンモニウム、アンモニアの如きアルカリ性の物質が用いられる。ジルコニウム及び/又はアルミニウム成分の添加法としては、上記の銅や亜鉛沈澱物生成時に同時に沈澱を生成させる方法、あるいは銅や亜鉛沈澱物に別途ジルコニウム及び/又はアルミニウム沈澱物を添加する方法などを用いることができる。以下に、実施例により本発明について具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0012】

【実施例】

実施例1

硝酸銅（三水塩）321.3g、硝酸亜鉛（六水塩）297.5g及びオキシ硝酸ジルコニウム（二水塩）374.2gを10Lのイオン交換水に溶解し、50℃に保持した。この溶液を重炭酸アンモニウム631gを30Lのイオン交換水に溶解して50℃に保持した溶液中に攪拌下に注加して不溶性沈澱を生成させた。この沈澱溶液を50℃で1時間攪拌した後、85℃まで30分間で昇温して、その後さらに30分間攪拌した。その後放

冷して、ろ過洗浄操作を実施し、スラリー濃度28%のスラリーとした。このスラリーを原料として噴霧乾燥機に10Kg/hの速度で供給し、乾燥機入口空気温度を280℃として、球状粉末Aを得た。

【0013】実施例2

重炭酸アンモニウム400.0gを20Lのイオン交換水に溶解して40℃に保持した。これに硝酸銅(三水塩)317.4g、硝酸亜鉛(六水塩)294.5を5Lのイオン交換水に溶解して40℃に保持した溶液を攪拌下に注加し、沈澱を生成させた後、30分間で80℃まで昇温しこの温度で30分間保持した。その後、40℃まで冷却し、これに10%アルミナゾル109gを含有した2Lの溶液を加えて10分間攪拌した。次に、これにオキシ硝酸ジルコニウム(二水塩)377.8gを5Lのイオン交換水に溶解し、40℃に保持した溶液と重炭酸アンモニウム327.6gを10Lに溶解し40℃に保持した溶液とを同時に攪拌下に注加してさらに30分間保持した。その後放冷し、ろ過洗浄操作を実施し、スラリー濃度25%のスラリーとした。このスラリーを原料として噴霧乾燥機に10Kg/hの速度で供給し、乾燥機入口空気温度を220℃として、球状粉末Bを得た。

【0014】実施例3

硝酸銅(三水塩)156kg、硼酸15Kgを1190Lのイオン交換水に溶解し、30℃に保持した。次に重炭酸アンモニウム107Kgをイオン交換水904Lに溶解し30℃とした後、攪拌下に前記溶液を注加して沈澱を生成させた。一方、酸化亜鉛39.5Kgをイオン交換水320Lに仕込み、攪拌してスラリーとした。このスラリーを前記沈澱生成液に攪拌下に注加した後、CO₂を3Nm³/Hの速度で2時間吹き込んだ。

この間液温を30℃に保持した。さらにCO₂の吹き込みを継続して、この溶液を1℃/minの速度にて80℃まで昇温し、この温度で30分間保持した。その後放冷し、ろ過洗浄操作を実施した。次に、この洗浄物とアルミナゾル(10%含有)48Kgとを混練して32%のスラリーとした。このスラリーを原料として噴霧乾燥機に10Kg/hの速度で供給して、乾燥機入口空気温度を300℃として、球状粉末Cを得た。

【0015】比較例1

硝酸銅(三水塩)321.3g、硝酸亜鉛(六水塩)297.5g及びオキシ硝酸ジルコニウム(二水塩)374.2gを10Lのイオン交換水に溶解し、50℃に保持した。この溶液を水酸化ナトリウム319gを30Lのイオン交換水に溶解して50℃に保持した溶液中に攪拌下に注加して不溶性沈澱を生成させた。この沈澱溶液を50℃で1時間攪拌した後、85℃まで30分間で昇温して、その後さらに30分間攪拌した。その後放冷して、ろ過洗浄操作を実施し、スラリー濃度30%のスラリーとした。このスラリーを原料として噴霧乾燥

機に10Kg/hの速度で供給し、乾燥機入口空気温度を350℃として、直ちに400℃の熱風空気内に3時間静置し、球状粉末Dを得た。

【0016】比較例2

アンモニア水(25%)708gを20Lのイオン交換水に溶解して40℃に保持した。これに硝酸銅(三水塩)317.4g、硝酸亜鉛(六水塩)294.5gを5Lのイオン交換水に溶解して40℃に保持した溶液を攪拌下に注加し沈澱を生成させた後、30分間で80℃まで昇温し、この温度で30分間保持した。その後、40℃に冷却した後、これに10%アルミナゾル109gを含有した2Lの溶液を加えて10分間攪拌した。次に、これにオキシ硝酸ジルコニウム(二水塩)377.8gを5Lのイオン交換水に溶解し、40℃に保持した溶液と水酸化ナトリウム165.7gを10Lに溶解し40℃に保持した溶液とを同時に攪はん下に注加してさらに30分間保持した。その後放冷して、ろ過洗浄操作を実施し、スラリー濃度30%のスラリーとした。このスラリーを原料として噴霧乾燥機に10Kg/hの速度で供給し、乾燥機入口空気温度を220℃として、球状粉末Eを得た。

【0017】比較例3

硝酸銅(三水塩)156kg、硼酸15Kgを1190Lのイオン交換水に溶解し、30℃に保持した。次に水酸化ナトリウム54Kgをイオン交換水904Lに溶解し30℃とした後、攪拌下に前記溶液を注加して沈澱を生成させた。一方、酸化亜鉛39.5Kgをイオン交換水320Lに仕込み、攪拌してスラリーとした。このスラリーを前記沈澱生成液に攪拌下に注加した。この間、液の温度を30℃に保持した。次にこの溶液を1℃/minの速度にて80℃まで昇温し、この温度で30分間保持した。その後放冷し、ろ過洗浄操作を実施した。次にこの洗浄物とアルミナゾル(10%含有)48Kgとを混練して32%のスラリーとした。このスラリーを原料として噴霧乾燥機に10Kg/hの速度で供給し、乾燥機入口空気温度を300℃として、球状粉末Fを得た。

【0018】試験例1~6(発生CO₂量測定)

鉄鋼分析化学分析全書に示される湿式分解法に準拠して、実施例1~3、比較例1~3で得られた球状粉末A、B、C、D、E、Fの発生CO₂量の測定を行った。測定されたCO₂量を用いて各触媒中のCO₂含有量を求めた。結果を表1に示した。

【0019】試験例1~6(銅結晶子径の測定)

実施例1~3、比較例1~3で得られた球状粉末A、B、C、D、E、Fをそれぞれ黒鉛3%を添加して圧縮成形し、この成形品を破碎して20~35メッシュに捕えた。次に、これらをN₂気流下140℃に保持した。その後徐々にH₂ガスを導入し、10時間後に全量H₂に切りかえた。還元を終了したこの各触媒について、

X線回折によりSherer式に基づき銅の結晶子径を求めた(Cu(111))。結果を表2に示した。

【0020】試験例1~6(メタノール合成活性試験)実施例1~3、比較例1~3で得られた球状粉末A、B、C、D、E、Fをそれぞれ黒鉛3%を添加して圧縮成形し、この成形品を破碎して20~35メッシュに揃えた。次に、これらをN₂気流下140℃に保持した。

その後徐々にH₂ガスを導入し、10時間後に全量H₂に切りかえた。還元を終了したこの各触媒について、以下の反応条件で活性試験を実施した。結果を表3に示した。

〔反応条件〕

合成原料ガス：水素67.4%、一酸化炭素24.0%、二酸化炭素6.6%、メタン1.5%、窒素0.5%。

反応温度、及び反応圧力：240℃、及び70Kg/cm²G。

SV：20000(1/H)。

【0021】

【表1】

触媒名	CO ₂ 含有量(wt%)
1(A)	9.4
2(B)	9.2

*3(C) 18.3

4(D) n. d.

5(E) n. d.

6(F) n. d.

【0022】

【表2】

触媒名 銅結晶子径(Å)

1(A) 55

2(B) 56

3(C) 50

20 4(D) 110

5(E) 110

6(F) 103

【0023】

【表3】

*

触媒名	反応管出口ガスメタノール濃度(mol%)	
	<初期>	<500時間後>
1(A)	7.8	7.0
2(B)	7.5	6.9
3(C)	13.0	12.5
4(D)	5.2	3.3
5(E)	5.0	3.2
6(F)	9.8	6.2

【0024】

【発明の効果】本発明の方法により所定量のCO₂発生源を有するべく調製した触媒前駆体を用いた場合には、

温和な還元操作により極めて優れたメタノール合成活性を発現する触媒となり、その工業的意義は大きい。

フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 利康
新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱
瓦斯化学株式会社新潟研究所内

(72)発明者 田中 文生
新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱
瓦斯化学株式会社新潟研究所内