

(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6-320000

(43)公開日 平成6年(1994)11月22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 23/80	Z	8017-4G		
8/24		8822-4G		
23/86	Z	8017-4G		
C 0 7 C 31/04		8930-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

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5-111859

(22)出願日 平成5年(1993)5月13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】 メタノール合成用流動触媒

(57)【要約】

【構成】モース硬度2以上の難還元性物質の微粒子を1重量%以上含有させたメタノール合成用流動触媒。

【効果】本発明による触媒は付着量が大幅に減少し、その際の活性、摩耗性は実用上差し支えない程度の低下である。従って本発明によりメタノール合成用流動層触媒反応器における触媒の付着による反応器の機能低下や反応率の低下を回避することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 モース硬度2以上の難還元性物質の微粒子を1重量%以上含有することを特徴とするメタノール合成用流動触媒

【請求項2】 難還元性物質の平均粒子径が、0.5～50 μm である請求項1のメタノール合成用流動触媒

【請求項3】 活性成分として銅、亜鉛と、ジルコニウムおよび/またはアルミニウムを含有する請求項1のメタノール合成用流動触媒

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は H_2 と CO および CO_2 を主成分とする合成ガスからのメタノール合成用流動触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】 最近、メタノール合成プロセスの大型化と低コストを促進するためにエネルギー原単位の低減を目的とした技術改良が行われている。このようなメタノール合成プロセスの技術改良の一つとして、流動触媒を用いた合成反応器の開発が行われており、特開昭60-84142号、特開昭60-106534号、特開昭60-122040号、特開昭63-209754号、および特開昭63-31541号などにメタノール合成用流動触媒およびその製造法が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 流動層触媒反応器は、反応熱の速やかな移動を促進して反応熱の回収効率を高めるので、メタノール合成反応器において反応率を高くすることができ、反応装置の大型化に有利であると共に、反応熱を有効に回収してエネルギー原単位を向上を図ることができる。しかしながらこのような流動触媒粒子は、伝熱効率向上のために速い線速度で反応ガスに接触するため大きな運動エネルギーを持つことになる。このようなエネルギー保有粒子が対物、例えばガス分散板、反応器壁、伝熱管等と衝突した場合に磨耗することになるので、流動触媒は磨耗強度の高い物性が要求される。

【0004】 また触媒粒子表面に付着性の強い物質が存在すると、エネルギーを保有する触媒粒子がこのような対物へ付着することになり、更に進行すれば対物に付着した触媒粒子の表面に別の触媒粒子が付着する。こうして多量の触媒粒子がガス分散板や伝熱管に付着すれば各々の機能を低下させることになると共に、流動触媒としての機能も無くなることになると共に、反応率を低下させる原因ともなる。

【0005】 従って流動層触媒反応器に使用する触媒は、本来の触媒としての活性性能の他に、磨耗強度が高く、且つ付着性が低いことが要求される。前述のメタノール合成用流動触媒は、主に触媒活性と磨耗強度から触媒性能を判定して高性能が得られているが、付着性の点

からの検討は行われていない。本発明の目的はかかる付着性の課題を解決するもので、触媒粒子と他の触媒粒子、もしくは触媒粒子と粒子以外の対物との衝突における付着性の低い触媒を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の如き課題を有するメタノール合成用流動触媒について鋭意研究を重ねた結果、流動触媒粒子中に硬度が高く難還元性物質の微粒子を含有させることにより粒子表面が改質され、メタノール合成用触媒としての本質的性質を損わず、且つ衝突する際の付着性の低い触媒が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0007】 すなわち本発明は、モース硬度2以上の難還元性物質の微粒子を1重量%以上含有することを特徴とするメタノール合成用流動触媒である。

【0008】 本発明においてメタノール合成用触媒として性能を有する活性成分は特に限定されないが、先に引用したメタノール合成用流動触媒およびその製造法が開示されている如く、活性成分として銅、亜鉛と、ジルコニウムおよび/またはアルミニウムである触媒において、このような難還元性物質の微粒子を含有させることにより付着性が改善され、更に好適なメタノール合成用触媒が得られる。

【0009】 触媒の活性成分に添加される難還元性物質は、メタノール合成用流動触媒としての使用条件下で還元されにくいものである。その化学的形態は酸化物に限定されず、例えば窒化物や炭化物等のいわゆる非酸化物系セラミックスやヒドロキシアパタイトのような安定な塩類や合金等も含まれる。この添加される難還元性物質は流動触媒の付着性を改善するために高い硬度を有する必要がある、モース硬度2以上、好ましくはモース硬度3以上のものが用いられる。

【0010】 かかる難還元性物質の具体例としては、シリカ、アルミナ、クロミア、ジルコニア、チタニア、マグネシア等の金属酸化物やこれらの混合物が挙げられ、更にスピネル、逆スピネル、ジルコンのような化合物形態のものや天然鉱物も使用できる。また粉末冶金で得られる金属や合金粉末で比較的硬度の高いものも用いられ、ヒドロキシアパタイト、炭酸カルシウムのように熱的及び反応条件下で化学的に安定な塩類も用いられる。

【0011】 メタノール合成流動触媒は流動層反応において良い流動性を維持するために、通常、平均粒子径1～5000 μm の範囲の微粒子が用いられる。添加する難還元性物質は触媒本体の粒子径に応じて、通常0.5～50 μm 、好ましくは1.0～10 μm の平均粒子径のものが選ばれる。添加する難還元性物質の粒子径が小さ過ぎる場合には添加効果が小さく、活性成分に影響を及ぼすおそれがある。また大き過ぎる場合には触媒粒子中に難還元性物質が均一に分布することができなくなる。この点から難還元性物質の平均粒子径は、流動触媒

粒子径の1/10より小さいことが望ましい。このような粒子径の難還元性物質はセラミックスや合金製造時のふるい等を用いて選別される。

【0012】難還元性物質の添加量は触媒の組成やその粒子径などによるが、一般に添加量が多いほど付着性が改善される。しかし添加量が多くなれば触媒成分が少なくなり触媒の本質が失われ活性や強度が低下することから、この添加量は1重量%以上、好ましくは5~30重量%、更に好ましくは10~20重量%の範囲で行われる。

【0013】本発明触媒の調製法は特に限定されるものではなく、従来の流動層用触媒の調製法を踏襲できる。即ち通常、先ず沈澱反応により触媒本体ケーキを製造し、これをスラリー化し、次いで噴霧乾燥等の造粒操作により流動触媒が得られる。難還元性物質の添加はこれらの工程の沈澱反応やスラリー化の段階で行われる。

【0014】触媒活性成分の組成割合も特に限定されず従来の触媒のものをそのまま適応できる。即ち先に引用したメタノール合成用流動触媒およびその製造法に開示された触媒においては、銅と亜鉛の割合は、原子比で0.5~20:1、好ましくは0.8~15:1の範囲であり、また触媒活性成分中のジルコニウム及び/又はアルミニウムの含有は、酸化物に換算して30~70重量%である。

【0015】触媒活性成分の原料源に特に制限はないが、通常各々の塩類が使用される。例えば、銅、亜鉛、ジルコニウム、アルミニウムの硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩等があげられる。沈澱剤としては炭酸アルカリ、重炭酸アルカリ、苛性アルカリ等が使用される。また、亜鉛、アルミニウム、ジルコニウムについては酸化亜鉛、アルミナゾル、ジルコニアゾル等を使用することができる。

【0016】流動触媒は通常球状であるので、その造粒法は適当な濃度のスラリーを噴霧乾燥や油中滴下法などの通常的手段が採用できる。この際のスラリー濃度は10~55重量%、好ましくは15~30重量%の範囲である。造粒物はそのままで使用できるが、通常、焼成を施して使用する。この焼成は空気雰囲気下、250~500℃の温度で行われる。

【0017】本発明触媒によりメタノールを合成する際の反応条件は、原料ガス中のH₂、CO及びCO₂の濃度や、触媒中の本体成分や銅の含有量等により異なるが、反応圧力は20~300kg/cm²、好ましくは30~200kg/cm²であり、反応温度は150~350℃、好ましくは200~300℃である。また空間速度は1000~80000Hr⁻¹の範囲にあり、触媒粒子が十分流動するようなガス線速度とする必要がある。

【0018】衝突による付着は粒子表面と対物の接触で起こり、粒子表面に硬度の低い物質の存在すると、対物への付着性が高くなる。従って付着性を改善するために

は粒子表面の構造を改質することが肝要であり、しかもその改質に永続性をもたせることも極めて重要である。従って触媒に添加する物質は、高い硬度を有すると共に難還元性を有することが要求される。

【0019】また添加する難還元性物質は触媒中で単独微粒子として存在することが重要である。この単独微粒子は当然触媒粒子表面にも存在し、触媒粒子が対物と接触した場合に付着性を減少させるのに有効となる。この難還元性物質は触媒調製時にその微粒子を均一に分散させることにより、触媒粒子にほぼ均一に分散し、付着性が永続的に改善される。

【0020】一般に銅を含む触媒では、その粒子表面に金属銅が存在することが外観観察によっても判別できる。この金属銅の結晶子径は触媒の調製及び処理条件により異なるが、通常50から数100Åである。このような微細な銅は、通常の銅粉(結晶子径=1000Å以上)と異なり化学的のみならず物理的にも活性であることは良く知られている。しかしながらこのような微細な銅は硬度が低く、このような銅を含む粒子の激しい衝突により銅の対物への付着が避けられない。

【0021】従来の銅系触媒においてアルミナ等の難還元性物質を含むものもあるが、これは難還元性物質を対物付着成分である銅と極めて緊密な状態で存在させることにより触媒としての性能を高めるものであり、このような難還元性物質は上記のような付着抑制作用は極めて弱い。即ち本発明では、難還元性物質の存在状態を変えることにより、新規な作用効果を付与できることを見出したものである。

【0022】本発明の流動触媒は気相流動層反応器のみでなく、液相流動層反応器においても用いることができ、メタノール合成に高性能な流動層用触媒を得ることができる。また本発明の流動触媒は他の反応、例えば液相水素添加反応やメタノールの改質反応等にも用いることもできる。

【0023】

【実施例】次に実施例、比較例及び試験例により本発明を詳しく説明する。但し本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。なお各実施例及び比較例における触媒製造ではイオン交換水を用いた。

【0024】実施例1

硝酸銅(3水塩)124.5Kgを水770リットルに溶解し、40℃に保持する。次に重炭酸アンモニウム91.5Kgを水920リットルに溶解し、40℃とした後攪拌下に、前記硝酸銅溶液を加え銅スラリーを調製する。一方、塩基性炭酸亜鉛を300℃にて熱分解した酸化亜鉛14Kgを水200リットルに仕込、調製した酸化亜鉛スラリーを前記銅スラリーに加え、炭酸ガスを3m³/Hrの流速で、2時間吹き込む。この時に液温を40℃で60分経過後、70℃に昇温して30分間保持する。反応終了後、50℃まで冷却する。

【0025】この銅-亜鉛化合物スラリーに、オキシ硝酸ジルコニル水溶液 (ZrO_2 25%含有) 220Kg を水470リットルに溶解した液 (液温40℃) と、重炭酸アンモニウム79.2Kg を水1000リットルに溶解した液 (液温40℃) を攪拌下に添加して、その温度で30分保持する。その後、濾過、洗浄してケーキを得る。得られたケーキの一部を100℃で乾燥し、水分68%の水分とする。このケーキ70Kgに、添加物として平均粒子径2 μ mの α アルミナ粉末 (モース硬度9) 1.7Kgを加える。この際アンモニアとして0.05重量%になるようにアンモニア水を添加して、噴霧乾燥用のスラリー (固形分23%) を調製する。これを入口温度380℃、出口温度200℃の熱風下に噴霧乾燥し、平均粒径70 μ mの球状粉末を得る。これを380℃で焼成し、触媒Aとする。

【0026】実施例2

実施例1における α アルミナ粉末に変えて、クロミア粉末 (クロム酸アンモニウムの分解により調製、平均粒径3 μ m、モース硬度6) を1.7Kgを使用して実施例1と同様に触媒を調製する。これを触媒Bとする。

【0027】実施例3

実施例1における α アルミナ粉末に変えて、炭化珪素微粉末 (平均粒径2 μ m、モース硬度9) 1.7Kgを使用して実施例1と同様に触媒を調製する。触媒Cとする。

【0028】実施例4

実施例1における α アルミナ粉末に変えて、 $MgAl_2O_4$ スピネル微粉末 (平均粒径2.7 μ m、モース硬度8) 1.7Kgを使用して実施例1と同様に触媒を調製する。これを触媒Dとする。

【0029】実施例5

実施例1における α アルミナ粉末に変えて、ヒドロキシアパタイト微粉末 (平均粒径3.5 μ m、モース硬度5) 1.7Kgを使用して実施例1と同様に触媒を調製する。これを触媒Eとする。

【0030】実施例6

実施例1における α アルミナ粉末に変えて、次のようにして調製する。 $Zn-Cr$ (Zn/Cr 原子比=2)系化合物を添加した ZnO スラリーと CrO_3 水溶液から調製した塩基性クロム酸亜鉛を水素にて400℃で還元後粉末化した。この粉末の平均粒径2 μ mであり、難還元性物質である。この粉末 (モース硬度6) 1.7Kgを α アルミナ粉末に代えて添加してスラリー化した後、実施例1と同様に触媒を調製する。これを触媒Fとする。

【0031】実施例7

実施例1における α アルミナ粉末を3.4Kg (触媒中の添加量20重量%) を使用して実施例1と同様に触媒を調製する。これを触媒Gとする。

【0032】実施例8

実施例1における触媒調製において、オキシ硝酸ジルコニル水溶液と重炭酸アンモニウムに変えて、アルミナゾル (Al_2O_3 10重量%) の550Kgと水100リットルを混合したアルミナ源 (液温50℃) を銅-亜鉛化合物スラリー溶液攪拌下に加え、30分間保持する。次いで濾過、洗浄してケーキを得る。得られたケーキの一部を100℃で乾燥し、水分69%の水分とする。このケーキ100Kgを使用して、添加物として実施例1と同様の α アルミナ微粉末2.3Kg (添加量10重量%) を加え、噴霧乾燥用スラリー (固形分23%) を調製する。これを実施例1と同様に処理して平均粒子径68 μ mの触媒を得る。これを触媒Hとする。

【0033】比較例1

実施例1における触媒調製において、添加物である α アルミナ微粉末を添加しないでスラリーを調合し、実施例1と同様に処理して平均粒子径70 μ mの触媒を得る。これを触媒Iとする。

【0034】試験例1~9 (摩耗試験及び付着試験)

下部にフィルターを備えた内径25mm ϕ のガラス製反応器に触媒A~Iを100ml充填し、反応器下部のフィルターを通して窒素ガスを導入し140℃に保持した。次に窒素ガスを徐々に水素ガスに置き換えた後、240℃に昇温し、3時間保持して還元を行う。還元終了後、降温し窒素ガスで置換して、摩耗試験、付着試験のための試料とする。

【0035】次にこの試料を予め重量の測定されている直径0.4mmの小穴の開いたステンレス板を備え、窒素ガス置換された内径27mmの肉厚ガラス管に50g充填し、他は粒度分布測定用とする。ガラス管上部には触媒粉末が飛散ないように、円筒濾紙を備えた排気管を挿入する。下部の小穴より510リットル/Hrの速度で窒素ガスを1時間噴出させた後、窒素ガスを止めて空気の微量を徐々に15時間流しながら触媒を酸化する。下部ステンレス板を取り外し、この試験前後の板の重量から次式により付着速度を求める。

【0036】

$$【化1】 R = (D - E) / E \times 100 \text{ (重量\%/H)}$$

R; 付着速度 (重量%/H)

D; 試験後のステンレス板の重量 (g)

E; 試験前のステンレス板の重量 (g)

また触媒は全量取り出し、音波式ハンドシフター (筒井理化器械製SW-20型) により測定し、次式により摩耗速度を求める。

【0037】

$$【化2】 AR(-20) = (A - B) / C * 100 \text{ (重量\%/H)}$$

$$AR(-44) = (F - G) / H * 100 \text{ (重量\%/H)}$$

AR(-20); 20 μ m以下の粒子割合の変化より求めた摩耗速度 (重量%/H)

AR (-44); 44 μm 以下の粒子割合の変化より求めた摩耗速度 (重量%/H)

A; 摩耗試験後に回収された酸化触媒粒子中に占める20 μm 以下の粒子の割合 (重量%)

B; 摩耗試験用触媒粒子中に占める20 μm 以下の粒子の割合 (重量%)

C; 摩耗試験用触媒粒子中に占める20 μm 以上の粒子の割合 (重量%)

F; 摩耗試験後に回収された酸化触媒粒子中に占める44 μm 以下の粒子の割合 (重量%)

*G; 摩耗試験用触媒粒子中に占める44 μm 以下の粒子の割合 (重量%)

H; 摩耗試験用触媒粒子中に占める44 μm 以上の粒子の割合 (重量%)

以上による付着及び摩耗試験の結果を表1に示す。これより本発明の触媒は付着速度が著しく低下し、磨耗速度の増加が小さいことが分かる。

【0038】

【表1】

*10

試験例	触媒No.	付着速度、 $\times 10^{-3}$ (重量%/H)	摩耗速度 (重量%/H)	
			AR (-20)	AR (-44)
1	A	0.35	10.2	11.5
2	B	0.40	10.7	12.0
3	C	0.28	11.0	12.5
4	D	0.37	10.8	12.2
5	E	0.50	11.8	13.5
6	F	0.38	10.3	11.6
7	G	0.23	12.5	14.6
8	H	0.67	13.2	14.8
9	I	5.55	9.7	10.3

【0039】試験例10~18 (活性試験)

実施例1~8及び比較例1で得られた触媒A~Iの各100mlを、下部に焼結金属製フィルターを備えた内径30mmのステンレス製反応器に充填する。試験例1~9と同様に水素で還元した後、 H_2 67.3モル%、 CO 24.1モル%、 CO_2 6.6モル%、 CH_4 1.5モル%、 N_2 0.5モル%からなる合成ガスに切り換えて活性試験を行った。反応条件は次の通りである。 ※

※反応温度 260 (°C)

反応圧力 70 (kg/cm^2)

空間速度 20000 (1/H)

各試験例において添加された難還元物質と活性試験結果を表2に示す。これより本発明触媒は、難還元物質の添加による活性低下が小さいことが分かる。

【0040】

【表2】

試験例	触媒No.	名称	難還元性物質		反応管出口ガス中	
			添加量 重量%	メタノール濃度 モル%		
10	A	α アルミナ	10	13.8		
11	B	クロミア	10	13.8		
12	C	炭化珪素	10	13.5		
13	D	MgAlスピネル	10	13.3		
14	E	ヒドロキシアパタイト	10	13.0		
15	F	Zn-Cr 化合物	10	13.9		
16	G	α アルミナ	20	12.5		
17	H	α アルミナ	10	12.0		
18	I	添加物なし	0	14.7		

【0041】

【発明の効果】実施例に示されるように、本発明による触媒は付着量が大幅に減少し、その際の活性と摩耗性は実用上差し支えない程度の低下である。即ち本発明によれば、現有触媒製造装置をそのまま使用して、付着性が

低く高性能な触媒を製造することができ、メタノール合成用流動層触媒反応器における触媒の付着による反応器の機能低下や反応率の低下を回避することができる。従って本発明は実用上その工業的意義が極めて大きい。

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