



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104379255 B

(45)授权公告日 2017.05.03

(21)申请号 201380029240.8

(22)申请日 2013.06.03

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104379255 A

(43)申请公布日 2015.02.25

(30)优先权数据

2012-127031 2012.06.04 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.12.03

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/065325 2013.06.03

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/183577 JA 2013.12.12

(73)专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 后藤友哉 高桥尚也 吉永胜己
村上雅美(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

代理人 杨宏军 牛蔚然

(51)Int.Cl.

B01J 23/80(2006.01)

B01J 37/08(2006.01)

C07B 61/00(2006.01)

C07C 29/154(2006.01)

C07C 31/04(2006.01)

(56)对比文件

US 6048820 A, 2000.04.11,

审查员 李延

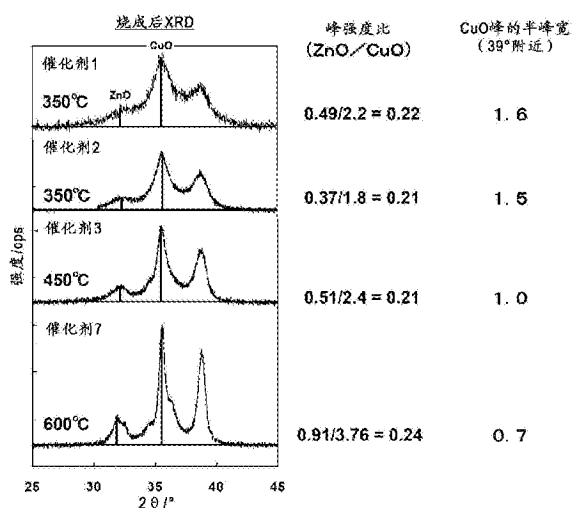
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54)发明名称

甲醇制造用催化剂及其制造方法以及甲醇
的制造方法

(57)摘要

本发明的课题在于提供一种催化剂,所述催化剂用于由二氧化碳和氢得到甲醇的方法,其不仅具有高活性,而且反应性的经时稳定性也优异。本发明涉及一种甲醇制造用催化剂及使用该甲醇制造用催化剂的甲醇的制造方法,所述甲醇制造用催化剂包含铜、锌、铝及硅,锌相对于铜的摩尔比为0.5~0.7,硅相对于铜的摩尔比为0.015~0.05,利用XRD测得的来自锌的峰与来自铜的峰的最大强度之比为0.25以下,以及,利用XRD测得的来自铜的峰的半峰宽(2 θ)为0.75~2.5。



1. 一种甲醇制造用催化剂,所述甲醇制造以碳氧化物为原料进行,所述催化剂包含铜、锌、铝及硅,其特征在于,

(A) 锌相对于铜的摩尔比为0.5~0.7,

(B) 硅相对于铜的摩尔比为0.015~0.05,

(C) 利用XRD测得的来自锌的峰与来自铜的峰的最大强度之比为0.25以下,

(D) 利用XRD测得的来自铜的峰的半峰宽 2θ 为0.75~2.5,以及,

(E) 相对于铜、锌、铝及硅的合计100摩尔%,铅的含有率为0~0.1摩尔%。

2. 如权利要求1所述的甲醇制造用催化剂,其特征在于,铜的含有率为45~65摩尔%,其中,以铜、锌、铝及硅的合计为100摩尔%。

3. 如权利要求1所述的甲醇制造用催化剂,其特征在于,相对于铜、锌、铝及硅的合计100摩尔%,碱金属的含有率为0~0.2摩尔%。

4. 如权利要求1所述的甲醇制造用催化剂,其特征在于,所述催化剂是经过在300℃~450℃下进行烧成的工序而得到的。

5. 在权利要求1所述的甲醇制造用催化剂、碳氧化物和氢的存在下制造甲醇的方法。

甲醇制造用催化剂及其制造方法以及甲醇的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于通过以二氧化碳为主成分的碳氧化物与氢的反应来合成甲醇的铜系催化剂,尤其涉及下述铜系催化剂的制造方法,所述铜系催化剂的催化剂活性良好,能抑制以二氧化碳为反应底物时因作为副产物生成的水导致的催化剂的活性降低,耐久性显著优异。

背景技术

[0002] 甲醇合成工艺是化学工业中非常重要的基础工艺,从该工艺的能源节省化、经济性等观点考虑,在不断地寻求该工艺的高效化。

[0003] 以往的甲醇合成工艺以合成气体(CO与H₂的混合气体)为主原料(包含少量的CO₂),作为其催化剂,已知Cu/ZnO/Al₂O₃催化剂(目前的工业用催化剂,例如,非专利文献1)、Cu/ZnO/SiO₂催化剂(专利文献1)等3成分系催化剂。

[0004] 在作为现有技术的以合成气体为原料的甲醇合成中,已知催化剂历经多年而稳定,在本发明的领域这样的以CO₂和H₂为原料的甲醇合成中,也要求同等的活性稳定性,虽然现状如此,但很难说活性稳定性充分。

[0005] 另一方面,从以削减GHG(温室效应气体)为目的的碳资源的循环再利用及针对地球环境问题作出的努力出发,对不使用以往的以合成气体为原料的方法来合成甲醇、而以CO₂和H₂为主原料来合成甲醇的工艺的关注逐渐增多。

[0006] 在从CO₂含量高的原料气体起始的甲醇合成中,由于反应的热力学平衡及与甲醇一同生成的水的反应抑制效应(非专利文献2),因而要求具有比从上述的合成气体起始的甲醇合成中采用的催化剂的活性更高的活性的催化剂。另外,在从CO₂含量高的原料气体起始的甲醇合成中,催化剂活性降低与从合成气体起始的甲醇合成的情况相比非常大,该催化剂活性降低被认为是因作为副产物与甲醇一起生成的水导致的。因此,要求比从合成气体起始的甲醇合成中采用的催化剂耐久性高得多的催化剂。这是因为,认为对于在上述的从合成气体起始的甲醇合成中采用那样的3成分系催化剂而言,其催化性能不能说是充分的。

[0007] 从这样的观点考虑,开发了进一步添加了成分的铜/氧化锌/氧化铝/氧化锆、铜/氧化锌/氧化铝/氧化锆/氧化镓等铜系多成分催化剂(例如,专利文献2、专利文献3)。

[0008] 进而,还开发了添加作为二氧化硅的胶体二氧化硅或水中溶解的二氧化硅0.3~0.9wt%,在480~690℃下进行烧成的高活性催化剂(专利文献4)。

[0009] 另外,本申请人公开了这些铜系催化剂的优选的制造方法(专利文献5、专利文献6、专利文献7)。

[0010] [专利文献1] 日本特公昭63—39287号公报

[0011] [专利文献2] 日本特开平7—39755号公报

[0012] [专利文献3] 日本特开平6—312138号公报

[0013] [专利文献4] 日本特开平10—309466号公报

- [0014] [专利文献5] 日本特开2010-194419号公报
- [0015] [专利文献6] 日本特开2010-194420号公报
- [0016] [专利文献7] 日本特开2010-194421号公报
- [0017] [非专利文献1] 催化剂讲座(触媒講座), 第7卷, 触媒学会编, 株式会社讲谈社发行, 1989年7月20日发行, p.21-39
- [0018] [非专利文献2] Applied Catalysis A:General, 38(1996), p.311-318

发明内容

[0019] 上述记载的铜系多成分催化剂在以 CO_2 和 H_2 为原料的反应初期为可靠的高活性, 但根据本发明人等的研究可知, 可能是由于因作为副产物生成的水而造成的影响, 存在其活性缓慢降低的倾向。即, 结果发现了以下课题: 关于反应的长期持续性、耐久性, 需要更高水平的性能。

[0020] 在作为现有技术的以合成气体为原料的甲醇合成中, 已知催化剂历经多年而稳定, 在本领域这样的以 CO_2 和 H_2 为原料的甲醇合成中, 也倾向于要求同等的活性稳定性。然而, 如上所述, 现状是很难说活性稳定性是充分的。

[0021] 本发明是鉴于上述那样的情况而完成的, 其目的在于提供一种催化剂及其制造方法、及使用了该催化剂的甲醇的制造方法, 所述催化剂尤其关于从以二氧化碳为主的碳氧化物与氢起始的甲醇合成、催化剂活性良好、而且耐久性显著优异。

[0022] 本发明涉及以铜为主成分的用于制造甲醇的包含金属氧化物、尤其是复合金属氧化物的催化剂及其制造方法。

[0023] 即, 本催化剂是一种甲醇制造用催化剂, 所述甲醇制造以碳氧化物为原料进行, 所述催化剂包含铜、锌、铝及硅, 其中,

[0024] (A) 锌相对于铜的摩尔比为0.5~0.7,

[0025] (B) 硅相对于铜的摩尔比为0.015~0.05,

[0026] (C) 利用XRD测得的来自锌的峰与来自铜的峰的最大强度之比为0.25以下, 以及,

[0027] (D) 利用XRD测得的来自铜的峰的半峰宽(2 θ)为0.75~2.5。

[0028] 进而, 根据本发明的甲醇制造用催化剂的特征在于,

[0029] (E) 锆的含有率为0~0.1摩尔%。

[0030] 另外, 根据本发明的甲醇制造用催化剂的铜的含有率优选为45~65摩尔%(其中, 以铜、锌、铝及硅的合计为100摩尔%), 碱金属的含有率优选为0~0.2摩尔%。

[0031] 根据本发明的甲醇制造用催化剂的特征在于, 是经过在300℃~450℃下进行烧成的工序而得到的。

[0032] 进而, 本发明提供了使用得到的甲醇制造用催化剂、在碳氧化物和氢的存在下制造甲醇的方法。

[0033] 本发明的甲醇制造用催化剂在二氧化碳与氢的反应中的活性高, 而且可长期维持其高活性。即, 是耐久性优异的催化剂。因此, 能高效、且稳定地将被认为是温室气体的二氧化碳转化为甲醇这样的化学原料, 因此可期待其对产业、地球环境作出大的贡献。

附图说明

- [0034] [图1] 为表示本申请的实施例及比较例中得到的甲醇制造用催化剂的XRD谱的图。
- [0035] [图2] 为表示本申请的比较例中得到的甲醇制造用催化剂的XRD谱的图。
- [0036] [图3] 为表示本申请的实施例、比较例的二氧化碳与氢的反应的经时变化的图。

具体实施方式

[0037] 本发明为能由二氧化碳等碳氧化物和氢高效地制造甲醇的甲醇制造用催化剂、该催化剂的制造方法、及使用该催化剂的甲醇的制造方法,所述催化剂特征在于包含具有特定的组成和结晶形态的金属氧化物。

[0038] 以下,分别进行详细说明。

[0039] 《甲醇制造用催化剂》

[0040] 本发明的甲醇制造用催化剂是铜系的催化剂,尤其是在从以二氧化碳为主的碳氧化物和氢起始的甲醇合成反应中,催化剂活性良好,而且耐久性显著优异。当然,在从合成气体起始的甲醇合成或其逆反应、甲醇改性反应、转移反应或其逆反应等中,催化剂活性也同样良好,且耐久性显著优异。另外,自不必说,本发明的甲醇制造用催化剂的构成成分不仅限于上述的成分,也可包含其他氧化物。

[0041] 本发明的甲醇制造催化剂含有铜、锌、铝及硅作为必需成分作为其构成成分。

[0042] 以往,在铜系的催化剂中,进行了通过相对于含有的铜规定构成成分尤其是锌的含有率来制成高活性催化剂的大量尝试,但尚未发现对于提高耐久性的目的来说有效的方案。

[0043] 本发明人为了得到在甲醇合成反应中的活性的经时降低少、即劣化耐久性高的催化剂而反复进行了深入研究,结果发现,控制锌、铝及硅相对于铜的含有率以及能利用XRD测定掌握的结晶形态非常重要。

[0044] 本发明的甲醇制造用催化剂的特征在于,满足下述的(A)~(D)的规定:

[0045] (A) 锌相对于铜的摩尔比为0.5~0.7,

[0046] (B) 硅相对于铜的摩尔比为0.015~0.05,

[0047] (C) 利用XRD测得的来自锌的峰与来自铜的峰的最大强度比为0.25以下,

[0048] (D) 利用XRD测得的来自铜的峰的半峰宽(2 θ)为0.75~2.5。

[0049] 可以认为本发明的甲醇制造用催化剂的主要活性成分是铜。铜通常作为氧化物被制造。

[0050] 本发明的甲醇制造用催化剂通常利用以下方法来使用:在二氧化碳与氢的反应之前,或在反应初期的还原气氛下,氧化铜被还原成铜,从而使其高活性化。

[0051] 为了得到这样的高活性催化剂,通常,以催化剂中包含的铜、锌、铝及硅的合计为100摩尔%,使铜的含有率优选为45~65摩尔%,更优选为50~65摩尔%的比例,这样对于实现高活性而言是令人期望的。

[0052] 此处,铜通常以氧化铜的形式存在于催化剂中,氧化铜可视为用CuO表示的化学式的氧化铜。另外,将锌视为在催化剂中以化学式为ZnO的氧化锌的形式存在。可以认为该锌是使铜高分散化的或与铜相互作用而使其高活性化的成分。

[0053] 关于本发明的甲醇制造用催化剂中包含的锌的含量,以与铜的含量成比例的方式被确定,锌的含量相对于铜的摩尔比为0.5~0.7 的范围,优选为0.5~0.65的范围。锌的比

率过多时,导致作为主要的催化剂成分的铜的含有率降低,有时反应活性降低。另一方面,锌的比率过低时,如上所述,容易引起铜的凝集,存在反应活性容易变得经时降低的倾向。

[0054] 对于本发明的甲醇制造用催化剂中包含的锌的含有率而言,以铜、锌、铝及硅的合计为100摩尔%,优选以25~46摩尔%、更优选以29~40摩尔%的比例包含锌,这样对于实现高活性而言是令人期望的。

[0055] 对于本发明的甲醇制造用催化剂而言,虽然铜的含有率并不一定高于现有技术的催化剂中的铜的含有率,但其显示高活性,可以认为原因之一在于具有上述的铜与锌的比率。

[0056] 对于本发明的甲醇制造用催化剂中包含的硅而言,认为在催化剂中实质上以化学式为 SiO_2 的氧化硅的形式存在,硅相对于铜的摩尔比为0.015~0.05,优选为0.015~0.045的摩尔比,进一步优选为0.020~0.045的摩尔比。当硅满足上述规定时,能抑制催化剂活性的经时降低,能稳定地维持高活性。

[0057] 虽然这样出于抑制活性降低的目的向甲醇制造用催化剂中添加硅以前也进行过,但其效果并不一定好。本发明人等发现,不仅规定硅相对于铜的比率,而且还规定锌相对于铜的比率,能同时实现上述的高反应活性和高反应耐久性。

[0058] 对于本发明的甲醇制造用催化剂中包含的硅的含有率而言,以铜、锌、铝、硅的合计为100摩尔%,优选以0.7~3.3摩尔%、更优选以0.7~3.0摩尔%、进一步优选以1.0~3.0摩尔%的比例包含硅,这样对于实现高活性而言是令人期望的。

[0059] 满足这样的组成的本发明的甲醇制造用催化剂的活性高,并且劣化耐久性提高,虽然不确定其原因,但推测可能为以下原因:硅氧化物对铜和氧化锌的复合物分散化施加某种相互作用,因此,抑制铜与氧化锌的复合物的结块(sintering)。因此推测,硅在上述范围内时,不会有硅过少时结块抑制的效果变小的问题,也不会有硅过多时硅妨碍在活性点的反应的问题,因此能维持高活性和高耐久性。

[0060] 本发明的甲醇制造用催化剂的利用XRD测定得到的来自锌的峰与来自铜的峰的最大强度之比为0.25以下。即,意味着与来自铜的峰相比,来自锌的峰相对较小。这表示氧化锌的结晶化的比例少,可以认为氧化锌是以微细的粒子的形式存在的形态。

[0061] 关于满足这样的规定的催化剂,可以认为采用了作为活性种的铜与氧化锌的相互作用高效地呈现这样的形态,反应活性的提高、铜的凝集抑制有效地呈现。进而推测,通过含有特定量的硅,还能抑制氧化锌的结块,并且呈现上述的特异效果。

[0062] 另外,铝也是本发明的甲醇制造用催化剂的必需成分,认为铝可能有助于铜与氧化锌的高表面积化。在催化剂中,通常以氧化铝的形式存在,但可以认为氧化铝本身对本反应没有活性。因此,其含量为呈现对于铜、氧化锌的高表面积化的效果的程度的量即可,若超出必要地大量含有,则有可能降低催化剂活性。

[0063] 本发明中,以铜、锌、铝及硅的合计为100摩尔%,以优选1~12摩尔%、更优选1~10摩尔%、进一步优选1~8摩尔%、特别优选2~6摩尔%的比例包含铝。需要说明的是,此处所说的氧化铝,实质上可视为化学式为 Al_2O_3 的化合物。

[0064] 本发明的甲醇制造用催化剂中包含氧化锆时,效果不一定好。通过包含锆,预想存在铜等成分变得难以结晶化的倾向,对于抑制结块是优选的。另一方面,也有关于高活性化所需要的结晶结构的变化被抑制的不利之处的担忧。若锆的含有率过高,则存在为了提高

活性需要高温烧成的倾向,但若进行高温烧成,则预想也容易发生不需要的结晶生长。

[0065] 相对于铜、锌、铝及硅的合计100摩尔%,本发明的甲醇制造用催化剂中包含的锆的含有率优选为0~0.1摩尔%。

[0066] 另外,对于本发明的甲醇制造用催化剂而言,相对于铜、锌、铝及硅的合计100摩尔%,碱金属的含有率优选为0~0.2摩尔%。若碱金属在上述范围内,则存在不会促进催化剂的结块,呈现良好的催化剂活性的倾向。

[0067] 在本发明的甲醇制造用催化剂中,除了碱金属以外,可以含有上述必需成分以外的金属氧化物。例如,只要不违反本发明的目的,则可以任选添加元素周期表的第2族~第15族的金属等,具体为氧化镓等。但是,如上所述,优选避免锆。

[0068] 本发明的甲醇制造用催化剂只要形成如上所述的适当的催化剂组成,通过规定与目标反应对应的适当的反应条件,可得到尤其是在基于以二氧化碳为主的碳氧化物与氢的反应的甲醇合成中活性高且耐久性高的催化性能。

[0069] 《甲醇制造用催化剂的制造方法》

[0070] 〈催化剂前体的制造〉

[0071] 本发明的甲醇制造用催化剂的制造方法只要满足上述的要件即可,可没有限制地使用已知的方法。更详细地说,优选为使各种构成成分高度分散的方法。作为简便的方法的例子,以下方法广为人所知:生成通过在溶液中产生沉淀而得到的以碳酸盐或氢氧化物为主的催化剂前体,然后清洗该催化剂前体,并进行烧成,而得到氧化物。

[0072] 此处所说的催化剂前体的制造方法,是在适当组成的甲醇制造用催化剂的制造中,通常对催化性能有较大影响的工序。尤其是,若制造利用沉淀而产生的粒子内各催化剂成分为均匀分散的状态的催化剂前体,则容易形成高活性催化剂,因而是优选的。

[0073] 本发明涉及的催化剂前体优选使用后述的2种液体以沉淀形式得到。作为原料,可举出酸性金属盐,对于其金属而言,铜、锌是必需的,除此之外,还可包含元素周期表的第2~15族的金属。但是,如上所述,优选避免包含锆。

[0074] 上述酸性金属盐通常为选自该金属的硝酸盐、氯化物、硫酸盐、羧酸盐、草酸盐中的至少任一种。

[0075] 作为本发明的甲醇制造用催化剂的必需成分的铝也可同样地来自上述酸性金属盐,但也可以是铝的氢氧化物、铝的氧化物的微粒。

[0076] 作为本发明的甲醇制造用催化剂的必需成分的硅在催化剂中通常以氧化物的形式存在,因而作为其原料,来自胶体二氧化硅或水中溶解的二氧化硅是优选的例子。另外,也可并用上述胶体二氧化硅和水中溶解的二氧化硅。当使用水中溶解的二氧化硅时,作为水,可使用天然淡水、自来水、井水、工业用水等。

[0077] 通常,对于上述的催化剂前体而言,从得到金属成分均匀分散的成分方面考虑,将由包含这样的金属成分的酸性水溶性盐的水溶液形成的A液和由沉淀剂的水溶液形成的B液混合而形成沉淀物的方法是优选的制造方法之一。

[0078] 用于构成上述的B液的沉淀剂的碱性化合物,包含:含有锂、钠、钾、铷、铯中的至少任一种的碱金属的碳酸盐或氢氧化物、或氨中的至少任一种。

[0079] 此处,将A液与B液混合而形成沉淀物时,例如有以下的方法:

[0080] (1) 预先在沉淀槽中装入A液,向其中投入B液的方法,

[0081] (2) 相反,预先在沉淀槽中装入B液,向其中投入A液的方法,

[0082] (3) 在沉淀槽中一并混合A液和B液的方法,另外,

[0083] (4) 将A液分成2种以上、首先将由包含金属化合物中的1种成分或2种以上的成分的水溶液形成的A液和B液混合、产生沉淀、然后向包含该沉淀物的液体中添加由包含金属化合物中剩余成分的水溶液形成的A液、同样地产生沉淀的沉淀法。

[0084] 除此之外,可进行多种变化地适当采用。在这样的形成沉淀物的沉淀法中,为了快速进行沉淀反应,例如,从使各成分均匀地微分散的目的等考虑,以适度的金属成分浓度、沉淀剂浓度,进行充分的搅拌是优选的方法。作为生成催化剂前体时的温度,优选为10~70℃。如果是比10℃高的温度,则存在沉淀生成反应快速进行的倾向。另外,若不大于70℃,则生成的沉淀物容易稳定地维持以氢氧化物为主体的构造,因而优选。

[0085] 作为沉淀时间,只要搅拌能充分即可,即使时间短也可以,优选进行10~180分钟。当时间比这更长时,是不经济的,并且当将A液或B液中的某一种作为底水,仅供给另一种水来生成沉淀时,pH在长时间内一直变化,因而,对结晶结构造成影响,反而可能形成不均匀的结构。本发明中,对于结晶结构的控制而言,优选尽可能快地生成沉淀,并且使得沉淀结束时的pH相同。通过以该pH值为起点,进行适当熟化,存在容易使前体的结晶结构稳定的倾向,这对于制造高活性催化剂是优选的方式。

[0086] 作为A液、B液的金属成分的水溶液浓度、或沉淀剂浓度的上限,关于A液,只要是酸性金属盐能完全溶解的浓度即可,另外,关于B液,只要是沉淀剂能完全溶解的浓度、并且能进行充分搅拌即可,没有特别限制。另外,对于下限,没有特别限制,但若浓度过低,则生产效率将变得极差,因而期望考虑经济性来选择其浓度。

[0087] 对于上述的沉淀槽的形状没有特别限制,但为了在生成沉淀时均匀地搅拌溶液,优选为圆筒状。在沉淀槽中,为了高效地进行搅拌,可以适当设置折流板等。对于溶液的搅拌方法,通常,通过在溶液中加入搅拌叶片并利用搅拌电机使叶片旋转来进行,但也可不使用搅拌叶片,而是通过基于利用泵强制地吸入液体并向沉淀槽吹入而产生的液体循环,来获得搅拌效果。

[0088] 在通过供给A液或B液或其两者而进行的催化剂前体的沉淀生成结束后,为了控制结晶结构,适当进行熟化。该熟化通常直接在沉淀槽中或将沉淀溶液转移到其他容器中对沉淀溶液进行熟化。熟化时的温度与结构控制的时间有关。为了控制为期望的结构,虽然温度越高时间越短,但若温度过高,则结晶结构的变化变得非常快,变得难以控制。

[0089] 本发明中,在35~95℃、优选45~90℃、进一步优选50~85℃下进行熟化。对于熟化时间而言,虽然温度越高时间越短,但该熟化结束的标准优选为得到的催化剂前体的表面积开始下降之前。上述时间在一定程度上受组成影响,但如果是本发明的组成,则通常只要在24小时以内,就没有大问题。

[0090] 通常,上述的A液中包含的铜、锌、硅、铝的相对比率,即使经过后述的清洗工序、烧成工序而形成固体催化剂,也不发生变化。

[0091] 〈催化剂前体的清洗〉

[0092] 适当地用水清洗经过上述熟化工序而得到的催化剂前体,除去沉淀剂。尤其是,当将碱金属盐作为沉淀剂时,存在碱金属易于残留在催化剂前体中的倾向。如上所述,碱金属在催化剂中的存在,在甲醇合成反应中,有时显著降低活性,因此,期望尽可能地除去该碱

金属。本发明中,对于碱金属的含有率而言,如上所述,相对于铜、锌、铝及硅的总量100摩尔%,优选为0.2摩尔%以下。

[0093] 对于用于除去沉淀剂的清洗方法没有特别限制,可采用多种方法,例如,可以是在进行通常的清洗的同时过滤,也可以是将过滤而形成滤饼后、再分散于水中并进行过滤反复进行的方法等。对于清洗后的催化剂前体而言,优选最后通过过滤等,尽可能地除去水分而形成滤饼。

[0094] 〈催化剂前体的烧成〉

[0095] 在将滤饼状的催化剂前体适当干燥后,通常,进行烧成而形成催化剂。当进行干燥时,为了除去水分,优选在将滤饼打散后进行干燥。作为干燥条件,没有特别限制,在80~150℃的空气中进行。

[0096] 上述的烧成是为了以催化剂前体的成分为主制成氧化物而进行的。为了得到本发明的甲醇制造用催化剂,其烧成温度优选为300~450℃,进一步优选为350~450℃。进行烧成直到变得利用XRD测定观测不到来自前体的峰,对于作为高活性催化剂用于甲醇合成反应是优选的。

[0097] 对于本发明的甲醇制造用催化剂中的铜氧化物而言,为了在催化剂中稳定地存在,期望具有一定程度的结晶性,若结晶性过低,则在甲醇合成反应中被还原的铜粒子过小,因而烧结急剧进行,活性点显著减少,性能降低。另外,若通过烧成而结晶化过度进行,则虽然稳定性高,但存在活性点显著减少的倾向。

[0098] 本发明的甲醇制造用催化剂的铜峰的半峰宽(2 θ)为0.75~2.5。优选的下限值为0.80,更优选为0.85。另一方面,优选的上限值为2.3,更优选为2.1。

[0099] 满足上述范围的催化剂中也存在铜与前述的锌、硅、铝之间的相互作用,因为形成了具有稳定性高的结晶形态的铜成分,因而成为铜高度分散、并且即使随着时间经过活性也稳定的催化剂。本发明发现了能实现这样的特殊的性能的催化剂。

[0100] 将本发明的甲醇制造用催化剂中锌与铜的利用XRD测得的峰强度比和铜的峰的半峰宽控制在上述优选范围的有效方法是上述的烧成温度。若过度提高烧成温度,则锌、铜的结晶化过度进行,峰强度、半峰宽有可能落在优选的范围之外(例如,有时铜的峰强度过度变高,有时铜的半峰宽过度变小)。另外,若烧成温度过低,则氧化反应难以进行,有时不能得到活性和持续性优异的催化剂,或者反应需要长时间。

[0101] 利用上述那样的方法得到的本发明的甲醇制造用催化剂通常以粉体状得到的情况较多。进而,可以直接以粉体状使用,但在工业使用中,通常进行挤出成型、压缩成型等而制成片剂状来使用的情况较多。此时,对于其大小和形状没有特别限制。通常将上述那样地成型而得到的催化剂填充到反应器中来使用。

[0102] 需要说明的是,本发明中,甲醇制造用催化剂的前体的铜、锌、铝、硅、锆、碱金属的比率与后述的催化剂的各元素的比率实质相同。这是因为,在上述烧成的工序中,实质上不会产生上述各元素消失的情况。

[0103] 需要说明的是,各种元素的含有率虽然也可通过上述的投料比求出,但也可利用原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子原子发射光谱分析法(ICP-AES)等已知的方法测定制备的前体、催化剂来确定。

[0104] 〈基于XRD的结晶结构分析〉

[0105] 对于本发明的甲醇制造用催化剂的结晶结构分析而言,利用以下的方法进行XRD测定,分析结晶结构。

[0106] 粉末X射线衍射装置:Rigaku Corporation制Multi Flex

[0107] (装置条件)

[0108] X射线:CuK α ,40kV-40mA

[0109] 测角仪:MultiFlex测角仪(无遮光器(shutter))

[0110] 附件:标准试样架

[0111] 计数单色器(Counter monochrometer):固定单色器

[0112] 计数器:闪烁计数器

[0113] 发散狭缝(Divergent slit):1°

[0114] 散射狭缝(Scattering slit):1°

[0115] 受光狭缝(Light receiving slit):从0.30mm(1)、0.15mm(2)中适当选择。

[0116] 单色接收狭缝:无

[0117] (测定条件)

[0118] 扫描模式:连续

[0119] 取样宽度:从0.020°(1)、0.010°(2)中适当选择。

[0120] 扫描轴:2 θ / θ

[0121] 扫描速度:0.5°/min

[0122] 测定范围:从10° $\leq$ 2 θ $\leq$ 80°(1)、25° $\leq$ 2 θ $\leq$ 45°(2)中适当选择。

[0123] 累积次数:2

[0124] 本发明中,基于在上述的条件下测得的结果,确定来自锌的峰与来自铜的峰的强度比、来自铜的峰的半峰宽。

[0125] 〈作用〉

[0126] 对于本发明的甲醇制造用催化剂而言,铜、锌、铝及硅通常以氧化铜、氧化锌、氧化铝,以及氧化硅的状态存在,其均匀性高,铜与锌被高度分散,这由上述XRD测定结果等表明。因此,本发明的甲醇制造用催化剂是高活性、且可长期维持其活性的耐久性优异的催化剂。

[0127] 《甲醇的制造方法》

[0128] 本发明的甲醇制造用催化剂可用于对应于该目的的反应,尤其是作为用于由氢和碳氧化物(CO₂单独或CO₂与CO的混合气体)合成甲醇的反应、或其逆反应的催化剂有用。

[0129] 需要说明的是,在将本发明的甲醇制造用催化剂供于甲醇的制造时,虽然也可直接使用该催化剂,但通常在使用之前用H₂气体或H₂-N₂混合气体等还原性气体进行还原。

[0130] 对于本发明的甲醇的制造方法而言,将包括氢和碳氧化物的原料气体导入至上述催化剂并使其反应,此时的反应典型地在反应温度为150~300℃、反应压力为1~10MPa的条件下进行。在其逆反应的情况下,能将甲醇分解成氢和碳氧化物。此时的反应典型地在反应温度为200~400℃、反应压力为大气压~1MPa的条件下进行。这些反应在气相、液相中均可进行。作为在液相中进行反应时的溶剂,可使用以烃类溶剂为代表的难溶于水或难溶于水的溶剂。

[0131] [实施例]

[0132] 以下,基于实施例来进一步具体地说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0133] 〈甲醇制造用催化剂的制造〉

[0134] 〔实施例1〕

[0135] 将硝酸铜三水合物5.15kg (21.3mol)、硝酸锌六水合物3.72kg (12.5mol)、硝酸铝九水合物1.25kg (3.3mol)、及胶体二氧化硅(日产化学工业株式会社制“SNOWTEX ST-0”,硅酸酐(SiO_2)含量为20~21重量%)0.24kg (0.8mol)溶解在蒸馏水11kg中,制备21.7kg的水溶液,作为A液。通过上述原料投入,成为 $\text{Zn}/\text{Cu}=0.59$ (mol比)、 $\text{Si}/\text{Cu}=0.038$ (mol比),以铜、锌、铝、硅的合计为100摩尔%时,铜的含有率成为56.2mol%。

[0136] 接着,与A液不同地,将无水碳酸钠4.58kg (43.3mol)溶解于蒸馏水31.2kg中,制备水溶液,作为B液。

[0137] 向设置有搅拌机的带有折流板的100L沉淀槽中装入A液,然后一边搅拌一边以大致0.18L/min的速度滴加B液。投料时间为大约90分钟。使此时的沉淀槽内的液温为20~25℃。沉淀槽内的pH在投入B液后为大约6.2。在投入B液后,将沉淀浆料的温度缓慢升温至70℃,保持2小时。然后,用纯水进行清洗,直到沉淀物中的Na离子浓度成为0.2mol%以下,然后,进行过滤而得到了沉淀滤饼。在120℃下干燥沉淀滤饼,然后在350℃下烧成,得到了甲醇制造用催化剂(催化剂1)。得到的催化剂1的比表面积为 $85\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0138] 催化剂1的XRD的测定中的测定范围、受光狭缝、取样宽度均在(1)的条件下进行。利用XRD测得的来自锌的峰与来自铜的峰的最大强度之比(ZnO/CuO)为0.22,来自铜(CuO)的峰的半峰宽(2θ)为1.6。

[0139] 〔实施例2〕

[0140] 在实施例1的条件中,将胶体二氧化硅(日产化学工业株式会社制“SNOWTEX ST-0”,硅酸酐(SiO_2)含量为20~21重量%)变更为0.12kg,除此之外,进行同样的催化剂制备操作,得到了甲醇制造用催化剂(催化剂2)。通过上述原料投入,成为 $\text{Zn}/\text{Cu}=0.59$ (mol比)、 $\text{Si}/\text{Cu}=0.019$ (mol比),以铜、锌、铝、硅的合计为100摩尔%时,铜的含有率成为56.8mol%。得到的催化剂2的比表面积为 $94\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0141] 催化剂2的XRD测定中的测定范围、受光狭缝、取样宽度均在(2)的条件下进行。利用XRD测得的来自锌的峰与来自铜的峰的最大强度之比(ZnO/CuO)为0.21,来自铜(CuO)的峰的半峰宽(2θ)为1.5。

[0142] 〔实施例3〕

[0143] 在实施例2中,使烧成温度为450℃,除此之外,按照同样的操作,得到了甲醇制造用催化剂(催化剂3)。得到的催化剂3的比表面积为 $68\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0144] 催化剂3的XRD测定中的测定范围、受光狭缝、取样宽度均在(2)的条件下进行。利用XRD测得的来自锌的峰与来自铜的峰的最大强度之比(ZnO/CuO)为0.21,来自铜(CuO)的峰的半峰宽(2θ)为1.0。

[0145] 〔比较例1〕

[0146] 在实施例1的条件中,除了不添加胶体二氧化硅(日产化学工业株式会社制“SNOWTEX ST-0”,硅酸酐(SiO_2)含量为20~21重量%)以外,进行同样的催化剂制备操作,得到了甲醇制造用催化剂(催化剂4)。通过上述原料投入,成为 $\text{Zn}/\text{Cu}=0.59$ (mol比)、 $\text{Si}/\text{Cu}=0.00$ (mol比),以铜、锌、铝、硅的合计为100摩尔%时,铜的含有率成为57.4mol%。得到的

催化剂4的比表面积为 $89\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0147] 〔比较例2〕

[0148] 在实施例1的条件中,将胶体二氧化硅(日产化学工业株式会社制“SNOWTEX ST-0”,硅酸酐(SiO_2)含量为20~21重量%)变更为0.36kg,除此之外,进行同样的催化剂制备操作,得到了甲醇制造用催化剂(催化剂5)。通过上述原料投入,成为 $\text{Zn}/\text{Cu}=0.59$ (mol比)、 $\text{Si}/\text{Cu}=0.056$ (mol比),以铜、锌、铝、硅的合计为100摩尔%时,铜的含有率成为55.6mol%。得到的催化剂5的比表面积为 $86\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0149] 〔比较例3〕

[0150] 将硝酸铜三水合物5.6kg、硝酸锌六水合物4.1kg、硝酸铝九水合物1.4kg、硝酸氧锆二水合物2.0kg及胶体二氧化硅(日产化学工业株式会社制“SNOWTEX ST-0”,硅酸酐(SiO_2)含量为20~21重量%)0.1kg溶解在蒸馏水中,制备56L的水溶液,作为A液。通过上述原料投入,成为 $\text{Zn}/\text{Cu}=0.59$ (mol比)、 $\text{Si}/\text{Cu}=0.014$ (mol比),以铜、锌、铝、硅的合计为100摩尔%时,铜的含有率成为56.5mol%。

[0151] 除此之外,将碳酸钠十水合物17.8kg溶解在蒸馏水中,制备56L的水溶液,作为B液。在设置有搅拌机的带有折流板的沉淀槽中,向沉淀槽中装入140L的水,然后使搅拌机以200rpm旋转,以均为310ml/min的速度向被搅拌的水中同时滴加A液和B液。投料时间为3小时。此时的液体的pH为 7.2 ± 0.2 ,温度为20~25℃。

[0152] 将沉淀浆料缓慢升温至70℃,保持2小时后,用纯水清洗,直到沉淀物中的Na离子浓度成为0.2mol%以下。清洗后,过滤沉淀浆料,得到了沉淀滤饼。在120℃下干燥沉淀滤饼,然后,在600℃下烧成,得到了甲醇制造用催化剂(催化剂6)。得到的催化剂6的比表面积为 $85\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0153] 催化剂6的XRD测定中的测定范围、受光狭缝、取样宽度均在(1)的条件下进行。利用XRD测得的来自锌的峰与来自铜的峰的最大强度之比(ZnO/CuO)为0.49,来自铜(CuO)的峰的半峰宽(2θ)为1.3。

[0154] 〔比较例4〕

[0155] 在实施例2中,使烧成温度为600℃,除此之外,按照同样的操作,得到了甲醇制造用催化剂(催化剂7)。得到的催化剂7的比表面积为 $41\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0156] 催化剂7的XRD测定中的测定范围、受光狭缝、取样宽度均在(2)的条件下进行。利用XRD测得的来自锌的峰与来自铜的峰的最大强度之比(ZnO/CuO)为0.24,来自铜(CuO)的峰的半峰宽(2θ)为0.7。

[0157] 〔比较例5〕

[0158] 在比较例3中,使烧成温度为400℃,除此之外,按照同样的操作,得到了甲醇制造用催化剂(催化剂8)。得到的催化剂8的比表面积为 $136\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0159] 催化剂8的XRD测定中的测定范围、受光狭缝、取样宽度均在(1)的条件下进行。如图2所示那样,未观测到来自锌(ZnO)及铜(CuO)的明确的峰。

[0160] 图1示出了上述实施例1~3中得到的催化剂1~催化剂3、及比较例4中得到的催化剂7的来自锌的峰与来自铜的峰的最大强度之比,以及,来自铜的峰的半峰宽(2θ)(XRD衍射曲线)。

[0161] 图2示出了上述比较例3中得到的催化剂6、及比较例5中得到的催化剂8的来自锌

的峰与来自铜的峰的最大强度之比,以及,来自铜的峰的半峰宽(2 θ)(XRD衍射曲线)。

[0162] 〈甲醇的制造〉

[0163] (实施例4)

[0164] (甲醇的制造(反应活性评价))

[0165] 分别使用实施例1、2中得到的催化剂1、催化剂2,比较例1~3中得到的催化剂4~6,利用以下的方法进行了甲醇的制造。

[0166] 在反应管中填充上述得到的催化剂1ml,在300℃下通入包含10vol%的H₂和90vol%的N₂的温度为300℃的还原性气体2小时,进行了还原,然后以30升/hr的速度使包含22vol%的CO₂、3vol%的CO、75vol%的H₂的混合气体通过催化剂层,在压力为5MPa、温度为270℃的条件下进行了反应。利用气相色谱分析反应生成气体,求出了反应时间与甲醇生成量的关系。将反应开始后直到2000小时为止的甲醇生成量(g-MeOH/kg-Cat/hr)示于图3。

[0167] 由该结果确认了:使用催化剂1及2时,即使进行长时间的连续运转,也能维持适于工业应用的高的催化剂活性,具有长期稳定性。还可知,在使用了不含硅的催化剂4、以及相对于铜含量的硅含量过量的催化剂5时,活性在短时间内降低,耐久性差。另外可知,使用了在高温下进行烧成而制造的、利用XRD测得的来自锌的峰与来自铜的峰的最大强度之比(ZnO/CuO)大的催化剂6时,运转100小时以上后的活性不足。

[0168] 另外,利用最小二乘法,作为1000~2000h之间的甲醇生成量的降低速度的斜率,求出了催化剂1(实施例1)和催化剂6(比较例3)的反应速度的降低程度。将结果示于表1。

[0169] 由该结果表明,比较例3的催化剂6与实施例1的催化剂1相比,长期稳定运转性能差。

[0170] [表1]

[0171]

催化剂	直线的斜率 $\times (-1 \times 10^{-2})$	R ²
催化剂1	3.3	0.98
催化剂6	6.9	0.98

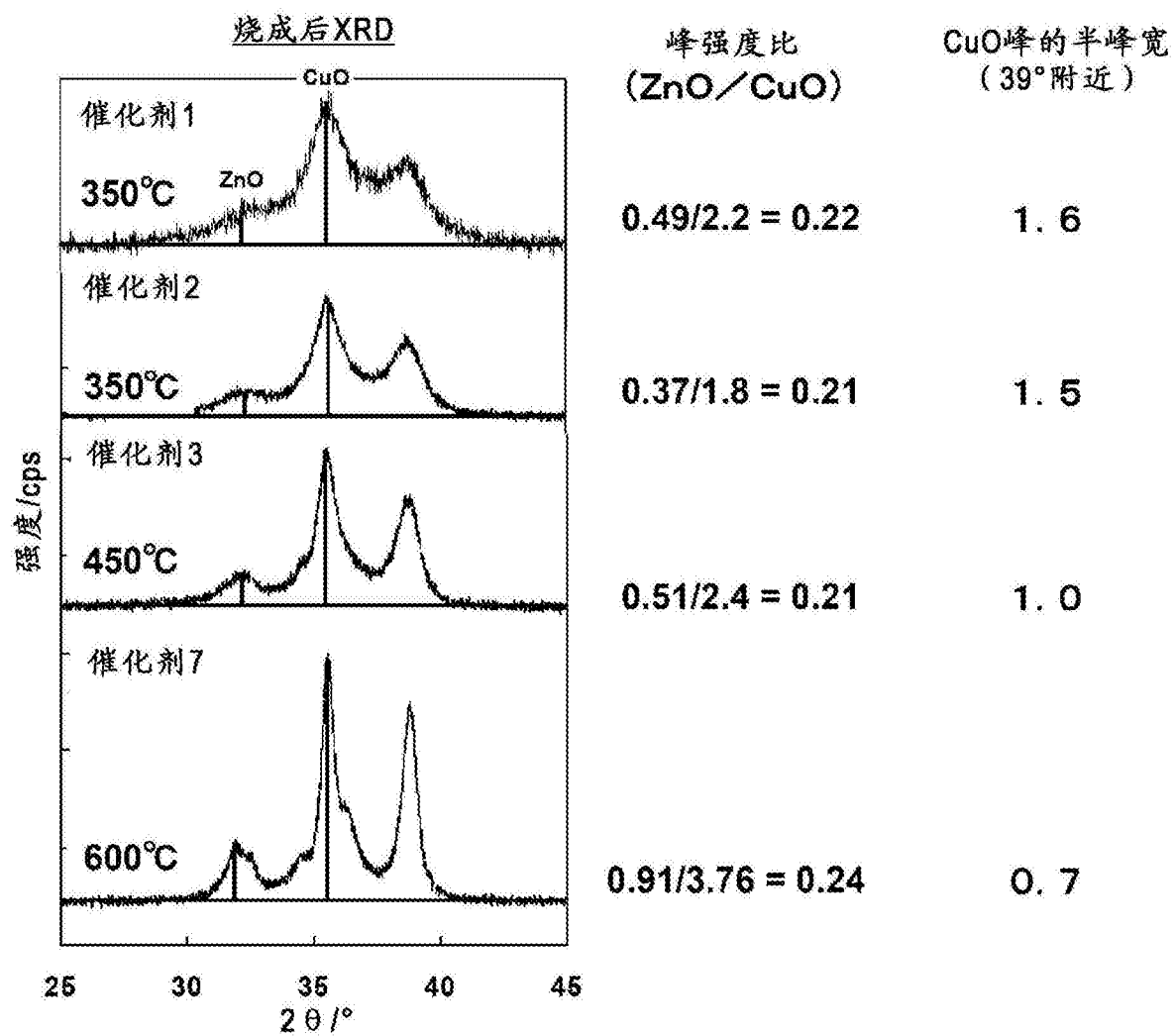


图1

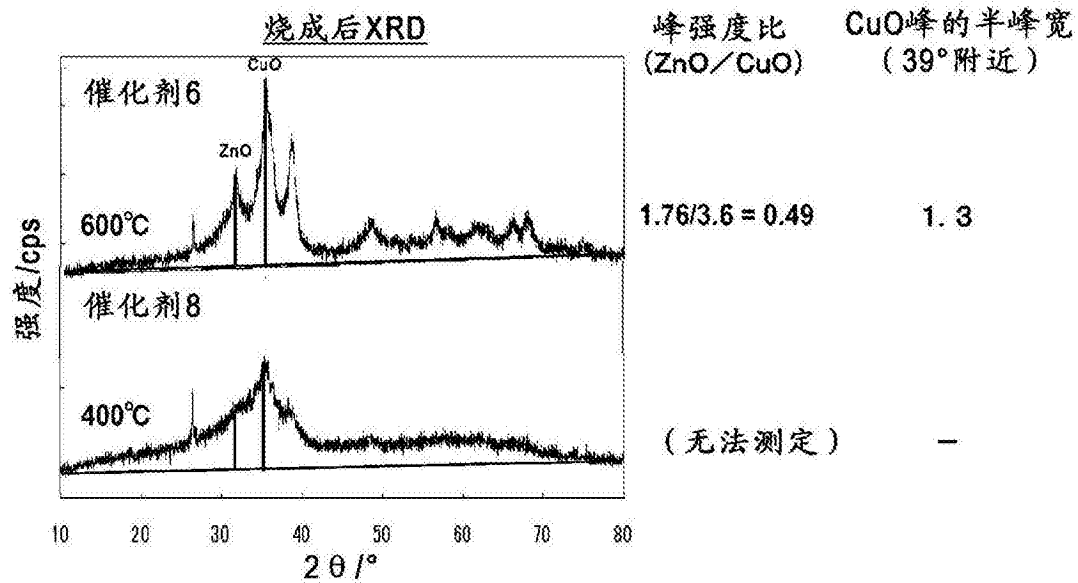


图2

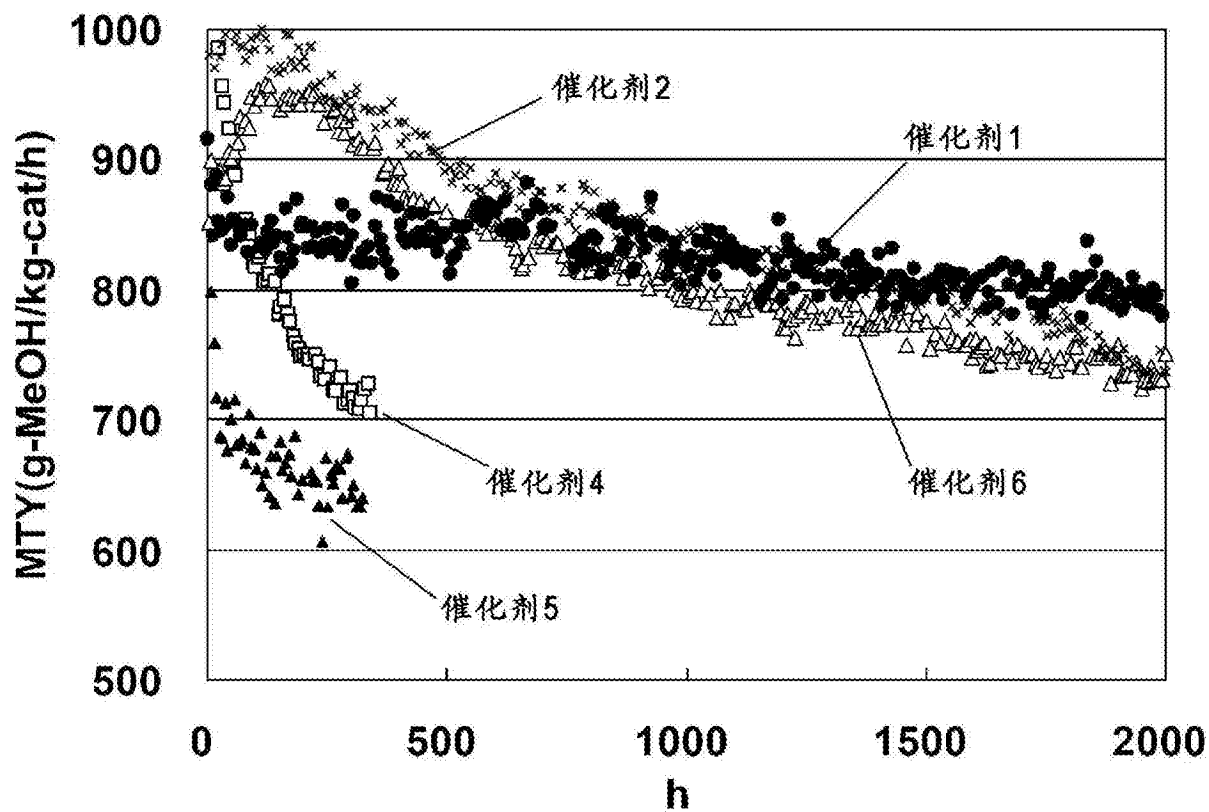


图3