

WO 2011/048976 A1

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011年4月28日(28.04.2011)



PCT



(10) 国際公開番号

WO 2011/048976 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 23/80 (2006.01) C07C 31/04 (2006.01)
C07C 1/04 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 1/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2010/067853

(22) 国際出願日:

2010年10月12日(12.10.2010)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2009-244541 2009年10月23日(23.10.2009) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 山田 元(YAMADA, Hajime) [JP/JP]; 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜新割182 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP). 渡辺 利康(WATANABE, Toshiyasu) [JP/JP]; 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜新割182 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP).

(74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号

ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: METHANOL SYNTHESIS CATALYST

(54) 発明の名称: メタノール合成触媒

(57) Abstract: Disclosed is a methanol synthesis catalyst which is improved with respect to the activity, life and strength. Specifically disclosed is a methanol synthesis catalyst which is characterized by containing copper, zinc and alumina as essential components at a copper/zinc atomic ratio within the range of 1-3. The methanol synthesis catalyst is also characterized in that: the methanol synthesis catalyst has an alumina content of 3-20% by weight; the alumina source is an alumina hydrate that has a pseudo-boehmite structure; and the methanol synthesis catalyst is obtained by being molded so as to have a density of 2.0-3.0 g/ml.

(57) 要約: 活性、寿命、強度が改善されたメタノール合成触媒を提供する。銅、亜鉛及びアルミナを必須成分とし、銅／亜鉛 原子比が1～3の範囲であり、アルミナ含有量が3～20重量%であり、かつ、アルミナ源が擬ペーマイト構造を有するアルミナ水和物であり、密度が2.0～3.0 g/m³になるように成型してなることを特徴とするメタノール合成触媒。

明 細 書

発明の名称：メタノール合成触媒

技術分野

[0001] 本発明は、主に水素と一酸化炭素及び／又は二酸化炭素との反応によるメタノール合成反応等に使用される銅-亜鉛-アルミニウム系触媒に関するものである。

背景技術

[0002] 水素と一酸化炭素及び／又は二酸化炭素との反応によりメタノールを合成するに際し、一般的な触媒としては銅系触媒が用いられ、触媒の活性と強度の改良、或いはその製造工程を合理化するために種々の触媒製造法が提案されている。

メタノール合成プロセスは、化学工業において非常に重要な基礎プロセスであり、その省エネルギー化や経済性などの観点から高効率化が絶えず求められている。メタノール合成プロセスにおける最も重要な技術の一つは、高性能な触媒を提供することであり、従来の触媒としては、 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 系触媒（現在の工業用触媒、たとえば、非特許文献1参照）や、 $Cu/ZnO/SiO_2$ 系触媒（特許文献1）などの3成分系触媒が知られている。

[0003] メタノールはホルマリンやMTBE（メチルターシャリーブチルエーテル）、MMAの中間原料の他に、ガソリン、石油化学中間製品、更には、水素、一酸化炭素、都市ガス等の原料として、ますます需要が見込まれ、全世界に大型のメタノール合成プラントが建設される見通しである。

最近の傾向として、メタノール合成用の原料ガスは経済性や地球温暖化の面から二段改質法や二酸化炭素添加によりカーボンリッチな原料ガス組成に変化しつつあり、触媒には広範囲な原料ガス組成に対応した高活性、高寿命な性能が求められている。

[0004] 二酸化炭素含有量の高い原料ガスからのメタノール合成においては、反応の熱力学的平衡およびメタノールと共に生成する水の反応阻害効果（非特許

文献2)のために、上記の合成ガスからのメタノール合成で採用されているよりも高い活性を有する触媒が要求されている。また、二酸化炭素含有量の高い原料ガスからのメタノール合成においては、メタノールと共に生成する水によると思われる触媒活性低下が、合成ガスからのメタノール合成に比べて非常に大きい。そのため、合成ガスからのメタノール合成で採用されている触媒よりもはるかに耐久性の高い触媒が要求されているが、上記のメタノール合成で採用されている3成分系触媒では、耐久性が十分であるとは言えない。

- [0005] このような観点から、銅／酸化亜鉛／酸化アルミニウム／酸化ジルコニア系、銅／酸化亜鉛／酸化アルミニウム／酸化ジルコニア／酸化ガリウム系などの触媒が提案されている（特許文献2～3、非特許文献2）。しかし、これらの触媒は、高価なジルコニアやガリウムを使うため、コスト増加につながり、実際に商業的に使われることはほとんどないのが実状である。
- [0006] また、触媒には大型の合成反応器に適したハンドリング強度の高い性能が求められ、更に、反応器構造が断熱から多管、熱交換型へ複雑化する中にあって、触媒粉化は閉塞や差圧上昇、等のトラブルを引起こすため、十分に使用に耐えうる高強度触媒も必要となってくる。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開昭63-39287号公報
特許文献2：特開平7-39755号公報
特許文献3：特開平6-312138号公報

非特許文献

- [0008] 非特許文献1：触媒講座、第7巻、触媒学会編、株式会社講談社発行、1989年7月20日発行、21～39頁
非特許文献2：Applied Catalysis A:General, 38 (1996), p. 311-318

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、従来技術における上記課題を解決し、活性、寿命、及び強度が改善されたメタノール合成触媒を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決することを目的として鋭意検討した結果、活性、寿命、強度を改善しうるメタノール合成触媒の最適な組成とその沈澱調製条件、成型条件等を見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は銅、亜鉛及びアルミナを必須成分とし、銅／亜鉛 原子比が1～3の範囲であり、アルミナ含有量が3～20重量%であり、かつ、アルミナ源が擬ベーマイト構造を有するアルミナ水和物であり、密度が2.0～3.0 g/m³になるように成型してなることを特徴とするメタノール合成触媒、および該触媒の存在下、水素と、一酸化炭素及び／又は二酸化炭素とを反応させるメタノールの製造方法に関する。

発明の効果

[0011] 本発明により、活性、寿命、及び強度が改善された安価なメタノール合成触媒が提供される。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に本発明について詳細に説明する。

本発明者等は上記の如き課題を有するメタノール合成触媒について鋭意研究した結果、銅、亜鉛、及びアルミナを少なくとも含有する触媒であって、アルミナ源として擬ベーマイト構造を有するアルミナまたはアルミナ水和物を用い、銅、亜鉛沈澱を生成し、上記擬ベーマイト構造を有するアルミナ水和物であるアルミナ源と混合した後、好ましくは焼成し、一定条件で成型することで、触媒の活性、寿命、強度が改善されることを見出し、本発明に到達した。すなわち本発明は、最適な方法により調製、成型した銅－亜鉛－アルミナを必須成分とするメタノール合成触媒および該触媒を用いたメタノール製造方法である。

[0013] [メタノール合成触媒]

本発明のメタノール合成触媒の調製において、触媒の必須成分である銅、亜鉛の沈澱調製は、銅、亜鉛を含む金属塩水溶液とアルカリ水溶液を混合することで行えばよいが、この際、アルカリ水溶液と金属塩水溶液を同時に注加する方が活性面で有利と報告されている。

本発明では、この方法でもよいが、金属塩水溶液にアルカリ水溶液を注加しても、アルカリ水溶液に金属塩水溶液を注加してもよい。

[0014] 本発明のメタノール合成触媒の製造における銅源としては、硝酸銅、硫酸銅、酢酸銅等の水溶性の塩類等が使用できる。また、非常に安価な銅エッチング廃液から回収された塩化銅、硫酸銅も使用することが出来るが、その場合は触媒毒となる塩素や硫黄を除去する工程が必要となる。また、亜鉛源としては、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛等の水溶性の塩類等が使用できる。酸化亜鉛や水酸化亜鉛等の安価かつ水に不溶な亜鉛化合物でよく、これを硫酸、硝酸等の酸に溶解して用いてもよい。また、これを水等でよく分散させ、スラリーとして、これに二酸化炭素を吹込み、炭酸化して用いてもよく、炭酸化は、酸化亜鉛のスラリーで行なってもよいし、酸化亜鉛を銅の沈澱成分と混合後に炭酸化してもよい。

[0015] 本発明の触媒の活性成分である銅及び亜鉛の含有量としては、それぞれ、活性と

寿命の観点から、触媒全体に対し、酸化物として 13～88 重量%、67～9 重量% であることが好ましく、18～77 重量%、62～20 重量% であることがより好ましい。さらに 39～73 重量%、41～24 重量% であることが好ましい。また、触媒中の銅及び亜鉛の組成として、銅：亜鉛の原子比で 0.2～1.0 : 1 (銅／亜鉛比で 0.2～1.0)、好ましくは 0.3～4 : 1 (銅／亜鉛比で 0.3～4)、さらに好ましくは 1 : 1～3 (銅／亜鉛比で 1～3) の範囲である。この比が必要以上に大きい場合には、初期活性は向上するが、銅のシンタリングも起こり、活性低下、強度低下が大きくなる。一方、小さい場合には初期活性が低下する。

[0016] 金属塩水溶液から金属を沈澱させるためのアルカリ水溶液としては、水酸化アルカリ水溶液やアンモニア水などを使用することができるが、塩基性炭酸塩に効率的に結晶化させるために、好適には炭酸ソーダ、重炭酸ソーダ、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウムなどの炭酸を含むアルカリ水溶液が用いられる。

沈澱剤であるアルカリの使用量は、好ましくは金属塩に対するモル等量の1～2倍、より好ましくは1.1～1.8倍、さらに好ましくは1.1～1.5倍である。

[0017] 触媒成分の沈澱生成時において、前記アルカリ水溶液あるいは金属塩水溶液の注加に要する時間は、触媒性能(活性、寿命、強度)の点から、20秒～3時間で行なうのが良く、好ましくは、1分～2時間で、さらに好ましくは、2分～60分である。

[0018] 沈澱生成のための温度は、触媒性能(活性、寿命、強度)の点から、好ましくは20～90°C、より好ましくは30～80°C、さらに好ましくは30～60°Cである。この際の金属塩水溶液中の水溶性金属塩やアルカリ水溶液の沈澱剤の濃度は、好ましくは0.2～3モル/L、より好ましくは0.5～2モル/Lの範囲である。

[0019] 銅ー亜鉛系のメタノール合成触媒においては、銅、亜鉛の沈澱生成後に結晶化させるために熟成を行うことが好ましく、この時、沈澱の色相が青から緑色への変色現象が見られる。

[0020] 前記炭酸化を行う場合の二酸化炭素の吹込み量は、塩基性炭酸塩に効率的に結晶化させるために、好ましくは20～500L/h·kg-ZnO、より好ましくは40～400L/h·kg-ZnO、さらに好ましくは100～300L/h·kg-ZnOである。

[0021] 本発明のメタノール合成触媒の製造におけるアルミナ源には、擬ベーマイト構造を有するアルミナ水和物を用いることが重要である。酸化アルミニウムに結晶水がつくとアルミナ水和物になり、このアルミナ水和物は結晶状とゲル状のアルミナゲルに分類される。擬ベーマイト構造とはゲル状のアルミ

ナゲルに分類される。擬ベーマイト構造は、X線回折法により確認できる。

擬ベーマイト構造を有するアルミナ水和物であるアルミナ源は市販のものを用いてもよく、特にその製造法は制限されないが、中和分解法やアルミニウムアルコキシドの加水分解法等で製造される。

[0022] 例えば、中和分解法では、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等の任意のアルミニウム塩を用いることができる。また、アルミニン酸塩としては、アルミニン酸ナトリウム、アルミニン酸カリウム等の任意のものを用いることができる。中和反応は、アルミニウム塩水溶液に水酸化カリウム、アンモニア水等のアルカリ性水溶液を添加する方法、アルミニン酸塩水溶液に硫酸、塩酸、硝酸等の酸水溶液を添加する方法、アルミニウム塩水溶液とアルミニン酸塩水溶液を混合する方法がある。この際、カルボン酸などの結晶抑制剤を添加して、沈殿の制御をしてもよい。

[0023] アルミニウムアルコキシドの加水分解法では、アルミニウムブトキサイド、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に溶媒の沸点下等の高温下で水を加え、加水分解して、擬ベーマイトを製造する。

本発明においては、製造コスト面からアルミニウム塩水溶液とアルミニン酸塩水溶液から中和反応で製造することが好ましい。具体的には、硫酸アルミニウム水溶液とアルミニン酸ナトリウム水溶液の組み合わせが好ましい。

アルミナ水和物の物性に大きく影響する因子として、沈殿形成時の条件、沈殿熟成時の条件があげられ、これらの条件として、pH、温度、アルミニウム濃度、塩濃度、時間が重要なパラメーターとなる。具体的には、pHは4～11、中和時の温度は30～60°Cが良好とされる。

[0024] 擬ベーマイト構造を有するアルミナ水和物の物性としては、触媒性能(活性、寿命、強度)の観点から、500°C焼成後で、 BET比表面積が好ましくは100～600m²/g、さらに好ましくは200～500m²/gであり、全細孔容積が好ましくは0.1～0.8ml/g、さらに好ましくは0.2～0.6ml/gであり、平均細孔径が好ましくは1～7nm、さらに好ましくは3～6nmである。

アルミナ源である擬ベーマイト構造を有するアルミナ水和物と銅、亜鉛成分との混合は、銅、亜鉛沈澱スラリーの熟成の過程や熟成過程終了後いずれでもよい。この際、乾燥品でも水でスラリー化して添加することができる。共沈法で、銅、亜鉛、アルミナ源の三成分を沈殿生成、混合する方法もあるが、触媒性能(活性、寿命、強度)の観点からは、銅、亜鉛の沈殿形成と擬ベーマイト構造を有するアルミナ水和物であるアルミナ源の添加を分離し、混合したほうがよい。

擬ベーマイト構造を有するアルミナ水和物と銅、亜鉛成分との混合温度は、90°C以下の範囲で選ぶことができ、触媒性能(活性、寿命、強度)の観点から、好ましくは0～85°C、さらに好ましくは30～80°Cである。

[0025] 本発明のメタノール合成触媒におけるアルミナ含有量は、触媒の焼成後の形態として、銅、亜鉛、アルミナの酸化物の状態で、アルミナ換算で、好ましくは1～30重量%、より好ましくは2～25重量%、さらに好ましくは3～20重量%である。少なすぎると、アルミナの希釈効果による寿命延長効果がほとんど期待されず、多すぎると活性成分である銅の含有量が減ってしまい、活性が低下してしまう。

[0026] 本発明のメタノール合成触媒には、銅、亜鉛、アルミナ以外に、触媒活性の改良と強度向上のために、さらにホウ素及びケイ素化合物、マグネシウム化合物を添加することができ、マグネシウム化合物やケイ素化合物は後述する混練工程でも添加することもでき、添加時期は適宜選択できる。

[0027] ホウ素源としては、ホウ酸やホウ砂等が使用できる。更に、ケイ素源としては、酸化物、ケイ素酸化物前駆体が使用できるが、特にケイ酸ソーダ複分解物や珪藻土が有利である。

マグネシウム源としては、具体的には、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酢酸マグネシウム等の水溶性の塩類等が使用できる。また、酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム等も用いることができ、銅、亜鉛の金属塩水溶液と混合し、アルカリ水溶液で沈殿を形成してもよいし、ケイ素源と一緒に添加してもよい。これらの添加量は、酸化物状態 (CuO/ZnO)

Al_2O_3) に対して、酸化物換算で通常 0.1 ~ 1.0 重量%、好ましくは 0.2 ~ 5 重量%、さらに好ましくは 0.3 ~ 3 重量% である。

また、本発明のメタノール合成触媒には必要に応じて、 Zr 、 La 、 Mn 、 Cr 等の酸化物の前駆体、例えば、炭酸塩等、またリンの酸素酸塩などを添加することができる。

[0028] 以上の操作で得られた混合スラリーは、通常、濾過した後、沈澱中の酸性イオンやアルカリイオンを水洗にて除去する。このようにして製造した組成物に必要に応じてケイ源、マグネシウム源を加えることができる。組成物がケーキの場合は通常の混合機、例えば、捏和機、往復動攪拌機などが使用できる。

得られたケーキもしくはスラリーは、例えば、温度 50 ~ 150°C で乾燥後、空気雰囲気下、好ましくは 180 ~ 500°C、より好ましくは 200 ~ 450°C の温度範囲で焼成し、次いで公知の方法で粉碎、成型工程を経て触媒となる。

[0029] 焼成して得られる触媒は、例えば、黒鉛等のような滑剤を必要に応じて加えて、多孔板及び打錠機などを使用して成型して用いることができる。例えば、円柱状や錠剤状に圧縮成型して用いることができる。また、必要であれば成型前に粉碎処理を行ってもよい。

[0030] 一般に成型体の密度を高くすることで、単位体積当たりの活性成分の量を上げられるので、活性の高い触媒が得られる。しかし、密度を上げすぎると、活性な部分の細孔をつぶしてしまい、活性成分の比表面積を下げたり、生成物の拡散を妨げるため、かえって活性、寿命を下げてしまう場合があるため、本発明においては、触媒は最適な密度となるように成型する必要がある。

また、触媒成型体の強度は重要であり、弱すぎると実機の充填作業や触媒交換作業時に粉化し、強すぎると触媒が脆くなり、割れやすくなる。この現象が起こると、装置運転時の差圧増加を招き、最悪の場合、装置の閉塞を引き起こすことも考えられる。

触媒の粉化は、主に実機への触媒充填作業時や触媒交換作業時に起こる。この際、粉化率が多いと作業員が粉を吸引しやすくなり、健康面で懸念される。また、実機の運転面でも、粉が多いと反応器の差圧増加率、最悪の場合、装置の閉塞や下流への飛散による差圧増加、配管の閉塞や製品への混入といった場合を招く恐れがある。このため、本発明においては、粉化率抑制も重要であり、触媒の強度と粉化率のバランスを取り、成形する必要性がある。

[0031] 本発明では成型の密度、比表面積、細孔容積、細孔径を制御することで活性、寿命、強度の最適値を見いだした。上記観点から、触媒成型体の密度は、好ましくは $1.0 \sim 4.0 \text{ g/m}^3$ 、より好ましくは $1.5 \sim 3.5 \text{ g/m}^3$ 、さらに好ましくは $2.0 \sim 3.0 \text{ g/m}^3$ である。

また、触媒成型体の比表面積は、好ましくは $10 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $50 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $50 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $80 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ である。全細孔容積は、好ましくは $0.1 \sim 0.5 \text{ ml/g}$ 、より好ましくは $0.2 \sim 0.4 \text{ ml/g}$ 、さらに好ましくは $0.2 \sim 0.35 \text{ ml/g}$ である。平均細孔径は、好ましくは $5 \sim 20 \text{ nm}$ 、より好ましくは $5 \sim 15 \text{ nm}$ 、さらに好ましくは $8 \sim 12 \text{ nm}$ である。

本発明においては、沈澱調製方法、乾燥、焼成条件、打錠成型条件を適宜制御し、上記の密度になるように成型することで、活性、寿命、強度が改善され、実際の工業プラントで扱いやすい触媒成型品を提供することができる。

実際の工業プラントでは、成型品が用いられており、この形状の触媒を評価することは非常に重要であると考えられる。

[0032] なお、本発明においては、触媒の活性向上剤、耐久性向上剤や、更なる強度改良を狙った強度改良剤の添加を制限するものではない。例えば、Si、Ce、La、Nd、Zr、B、Mg、Ga、Cr、Sc、Y、Ca、Sr、Ba、Ra、Be、Pd、Mn、In、Nb、V、P等の化合物や、酢酸、オキシポリカルボン酸類、珪藻土等の添加を制限するものではない。具体的

には、S源としては、ケイ素酸化物、ケイ素酸化物前駆体が使用できるが、特にケイ酸ソーダ複分解物や珪藻土が有利である。Ce、La、Nd源としては、その酸化物や酸化物前駆体、例えば、硝酸、硫酸、酢酸、シュウ酸、炭酸などの塩類などが使用できる。Zr源としては、酸化ジルコニウム、または、その酸化物前駆体、例えば、硝酸、硫酸などのジルコニウムまたはジルコニル塩などが使用できる。B源としては、酸化ホウ素、ホウ酸などが使用できる。上記これらの成分を単独または複数組み合わせて用いても良い。

本発明のメタノール合成触媒は、以下のメタノール合成反応に用いることができるが、これ以外に、例えば一酸化炭素転化反応、水素添加反応、メタノールの分解や水蒸気改質反応のための触媒としても使用することができる。

[0033] [メタノール合成触媒の製造方法]

本発明のメタノール合成触媒は、(1)少なくとも、銅を含む水溶液と亜鉛を含む水溶液とアルカリ水溶液とを混合して銅及び亜鉛を含む沈殿物を生成する工程、(2)得られた沈殿物と擬ペーマイト構造を有するアルミナ水和物とを混合する工程、及び(3)得られた混合物を密度が2.0～3.0g/m³になるように成型する工程、を有する、銅/亜鉛原子比が1～3の範囲であり、アルミナ含有量が3～20重量%であるメタノール合成触媒の製造方法により得ることが好ましい。

工程(1)～(3)の各々の詳細については、前述の通りである。

[0034] [メタノールの製造方法]

本発明のメタノール合成触媒は、例えば、水素、一酸化炭素などの還元により活性化処理を行った後、水素と炭酸ガス及び/又は一酸化炭素との混合ガスからメタノールを合成する反応に使用される。すなわち、本発明のメタノールの製造方法は、前述の本発明のメタノール合成触媒の存在下、水素と、一酸化炭素及び/又は二酸化炭素とを反応させるものである。このメタノール合成反応は、20～300気圧、好ましくは30～150気圧の加圧下

に、150～350°C、好ましくは200～300°Cの温度において、2,000～50,000/hのガス空間速度で行うことができる。

実施例

[0035] 以下に、本発明を実施例、比較例において具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によりその範囲を限定されるものではない。

[0036] 実施例 1

アルミニン酸ナトリウム302 g（アルミナ18.9 wt %含有）をイオン交換水2000 gに溶解して40°Cに保温し、この溶液をA液とした。硫酸アルミニウム水溶液（アルミナ8 wt %含有）422 gをイオン交換水500 gに溶解して40°Cに保温し、この溶液をB液とした。A液とB液を混合攪拌して沈澱反応を行った。その後、濾過して、引き続き、40°C、3000 gのイオン交換水で洗浄を数回行ない、アルミナ水和物を得た。この水和物を120°C、1日乾燥させ、X線回折法で測定すると、擬ベーマイト構造であった。また、得られたアルミナ水和物の500°C焼成品の BET 比表面積、全細孔容積、平均細孔径は、それぞれ $414 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 0.45 ml/g 、 4.6 nm であった。

硫酸銅五水和物315 g、ホウ酸20 gをイオン交換水1000 gに溶解して40°Cに保温し、この溶液をC液とした。炭酸ナトリウム162 gを1000 gのイオン交換水に溶解して40°Cに保温し、D液とした。酸化亜鉛52 gをイオン交換水300 gに分散懸濁させ、40°Cに保温し、この溶液をE液とした。

上記の擬ベーマイト構造を有するアルミナ水和物をアルミナ7.9 gとなるようにとり、イオン交換水500 gによく分散させ、スラリー化して、40°Cに保温し、F液とした。

攪拌下のD液にC液を注加後、E液を添加した。直ちに溶液に炭酸ガスを $200 \text{ L/h} \cdot \text{kg-ZnO}$ の速度で吹き込み、40°Cで保温し、さらに80°Cに昇温して30分保持し、次いで60°Cに冷却した。このスラリーに、F液を加え20分攪拌した。その後、濾過して、引き続き0.04%水酸化

ナトリウム水溶液 3000 g でケーキを数回洗浄し、さらにイオン交換水 3000 g で洗浄し、組成物ケーキを得た。このケーキに珪藻土（セライト社、フィルターセル）1.5 g、イオン交換水 200 g、酢酸 4 g を加え、往復動攪拌機で混合した後、空気雰囲気下、80°C で 12 時間乾燥した。この乾燥品を空気流通下 380°C で焼成し、16 メッシュ以下に整粒し、これに黒鉛 3 % を加えて成型原料粉を調製した。この成型原料粉を 6 mm φ × 5 mm H の形状に密度が 2.2 g/m³ になるように打錠成型した。得られた成型物について、各性状を評価した。結果を表 1 に示す。

[0037] 比較例 1

硫酸アルミニウム水溶液（アルミナ 8 % 含有）422 g をイオン交換水 500 g に溶解して 60°C に保温し、この溶液を G 液とした。水酸化ナトリウム 92 g を 500 g のイオン交換水に溶解して 60°C に保温し、H 液とした。G 液と H 液を混合攪拌して沈殿反応を行った。その後、濾過して、引き続き、40°C、3000 g のイオン交換水で洗浄を数回行ない、アルミナ水和物を得た。この水和物を 120°C、1 日 乾燥させ、X 線回折法で測定すると、結晶性の水酸化アルミニウム構造であった。

アルミナ源として、擬ベーマイト構造を有するアルミナ水和物に代えて、前記硫酸アルミニウム水溶液と水酸化ナトリウムから調製した結晶性の水酸化アルミニウム構造を有するアルミナ水和物を用い、それ以外は実施例 1 と同様に触媒を調製した。得られた成型物について、各性状を評価した。結果を表 1 に示す。

[0038] 比較例 2

アルミナ源として、擬ベーマイト構造を有するアルミナ水和物を用いず、組成物ケーキに市販の γ—アルミナを 5 μm 以下に粉碎したもの 7.9 g を珪藻土と一緒に添加した以外は実施例 1 と同様に触媒を調製した。得られた成型物について、各性状を評価した。結果を表 1 に示す。

[0039] 比較例 3

実施例 1 と同様に成型原料粉を作製し、崇密度が 1.7 g/m³ になるよ

うに打錠成型し、触媒を調製した。得られた成型物について、各性状を評価した。結果を表1に示す。

[0040] 比較例4

実施例1と同様に成型原料粉を作製し、堆密度が3.1g/m³になるように打錠成型し、触媒を調製した。得られた成型物について、各性状を評価した。結果を表1に示す。

[0041] 実施例2

酸化亜鉛40g、硫酸54g、イオン交換水240gを加え、よく攪拌し、A液とした。

硫酸銅五水和物346g、ホウ酸15gをイオン交換水1000gに溶解して40°Cに保温し、この溶液をB液とした。炭酸ナトリウム189gを1000gのイオン交換水に溶解して40°Cに保温し、C液とした。実施例1で得られた擬ベーマイト構造を有するアルミナ水和物をアルミナ含有量が7.9gとなるようにとり、イオン交換水500gを添加し、40°Cになるように保温、攪拌し、D液とした。

5LフラスコにA液、B液を入れ、攪拌しながら40°Cに保ち、これにC液を10分かけて、注加し、沈澱を生成させた。次に、D液を注加後、二酸化炭素を220L/h・kg-ZnOの流量で吹込みながら、40°Cで保温し、さらに80°Cまで昇温し、30分保持した。

その後、濾過して、引き続き0.02%炭酸ナトリウム水溶液3000gでケーキを数回洗浄し、さらにイオン交換水3000gで洗浄し、組成物ケーキを得た。このケーキに珪藻土（セライト社、フィルターセル）1.5g、イオン交換水200g、酢酸4gを加え、往復動攪拌機で混合した後、空気雰囲気下、80°Cで12時間乾燥した。この乾燥品を空気流通下380°Cで焼成し、16メッシュ以下に整粒し、これに黒鉛3%を加えて成型原料粉を調製した。この成型原料粉を6mmφ×5mmHの形状に密度が2.2g/m³になるように打錠成型した。得られた成型物について、各性状を評価した。結果を表1に示す。

[0042] 比較例 5

アルミナ源として、擬ベーマイト構造を有するアルミナ水和物を用いず、組成物ケーキに市販の α —アルミナを $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下に粉碎したもの 7.9 g を珪藻土と一緒に添加した以外は実施例 2 と同様に触媒を調製した。得られた成型物について、各性状を評価した。結果を表 1 に示す。

[0043] 実施例 3

酸化亜鉛 40 g を硫酸 54 g に溶解後、イオン交換水 240 g を加え、よく攪拌し、A液とした。硫酸銅五水和物 346 g 、ホウ酸 15 g をイオン交換水 830 g に溶かし、B液とした。炭酸ナトリウム 189 g をイオン交換水 1000 g に溶解して 40°C に保温し、C液とした。

実施例 1 で得られた擬ベーマイト構造を有するアルミナ水和物をアルミナ含有量が 17 g になるようにとり、イオン交換水 500 g を添加し、 40°C になるように保温、攪拌し、D液とした。

5L フラスコに A液、B液を入れ、攪拌しながら 40°C に保ち、これに C液を 10 分かけて、注加し、沈澱を生成させた。次に、D液を注加後、二酸化炭素を $250\text{ L/h}\cdot\text{k g-ZnO}$ の流量で吹込みながら、 40°C で保温し、さらに 80°C まで昇温し、 30 分保持した。

次に、濾過して、引き続き、 0.02% 炭酸アルカリ水溶液 3000 g で数回洗浄し、さらにイオン交換水で洗浄した。洗浄後、脱水して触媒前駆体ケーキを得た。これに珪藻土（セライト社、フィルターセル） 1.5 g 、イオン交換水 200 g 、酢酸 4 g を加えて、攪拌混合した。その後、空気雰囲気下 80°C で 12 時間乾燥し、更に空気流通下 380°C で 2 時間焼成した。焼成後、フィッツミル整粒機にて 16 メッシュ以下に整粒し、これに黒鉛 3% を添加して成型原料粉を調製した。この成型原料粉を $6\text{ mm}\phi\times5\text{ mmH}$ の円柱状に密度が 2.2 g/m^3 になるように打錠成型した。得られた成型物について、各性状を評価した。結果を表 1 に示す。

[0044] 比較例 6

アルミナ源として、擬ベーマイト構造を有するアルミナ水和物を用いず、

組成物ケーキに市販の結晶性水酸化アルミニウム 13 g を珪藻土と一緒に添加した以外は実施例 3 と同様に触媒を調製した。得られた成型物について、各性状を評価した。結果を表 1 に示す。

[0045] 比較例 7

実施例 3 と同様に成型原料粉を作製し、堆密度が 1.7 g/m³ になるように打錠成型し、触媒を調製した。得られた成型物について、各性状を評価した。結果を表 1 に示す。

[0046] 比較例 8

実施例 3 と同様に成型原料粉を作製し、堆密度が 4.2 g/m³ になるように打錠成型した。得られた成型物について、各性状を評価した。結果を表 1 に示す。

[0047] 比較例 9

実施例 3 で擬ベーマイト構造を有するアルミナ水和物をアルミナ含有量が 80 g になるように添加し、同様に触媒を調製した。得られた成型物について、各性状を評価した。結果を表 1 に示す。

[0048] なお、上記得られた各触媒の性状は以下の方法により評価した。

[触媒の比表面積、全細孔容積、平均細孔径]

上記触媒の比表面積、全細孔容積、平均細孔径を窒素吸着法（多点法）で測定、評価した。

窒素吸着法にはユアサアイオニクス社製 Autosorb を用いた。

[0049] [触媒の強度、粉化率]

上記各触媒の強度について圧壊強度、粉化率の 2 項目で評価した。

強度

圧壊強度は小型材料試験機（藤井製作所製 PSP-100 型）を使用して測定した。

粉化率

粉化率は、円周上に JIS 6 メッシュの金網を張った 100 φ の円筒上ドラムに、還元後の上記触媒 10 g を入れ、このドラムを 150 rpm で 20

分回転させドラム中に残った触媒量から次式により求めた。

$$\text{粉化率 (重量\%)} = \{\text{試料採取量 (g)} - \text{ドラム中残存量 (g)}\} / \text{試料採取量 (g)} \times 100$$

圧壊強度、粉化率の値は表1に示した。

[0050] [触媒の活性試験]

触媒の活性測定のための還元処理として、140°C、H₂/N₂=15/85%ガスにて行なった。

次いで、メタノール合成の活性試験は、原料ガスには水素65%、一酸化炭素7%、二酸化炭素9%、メタン18%、窒素1%を含む混合ガスを用い、反応圧力8.8 MPa G、ガス空間速度30,000/h、反応温度を240～250°Cとした。また、触媒の耐久性を調べるため、触媒温度を360°Cとして10時間メタノール合成を行った後、再び240～250°Cの活性を測定した。触媒の活性は出口ガス中のメタノールの濃度(mol%)で評価した。

[0051]

[表1]

	Cu/Zn 原子比	アルミニ 含有量 wt%	アルミナ源形態	導密度				初期活性			360°C × 10時間後 触媒の活性			強度 kg/cm²	粉化率 wt%	比表面積 m²/g	全細孔 容積 ml/g	平均 細孔径 nm
				240°C g/ml	250°C g/ml	240°C 250°C	240°C 250°C	360°C × 10時間後 触媒の活性	強度 kg/cm²	粉化率 wt%	比表面積 m²/g	全細孔 容積 ml/g	平均 細孔径 nm					
実施例1	2.0	5	摺べーマイト	2.2	6.0	7.5	4.2	5.2	205	2.0	110	0.28	10.2					
比較例1	2.0	5	結晶性水酸化アルミニウム	2.2	5.8	7.2	3.5	4.8	202	2.2	95	0.24	9.9					
比較例2	2.0	5	γ-アルミナ	2.2	4.0	5.0	2.0	3.1	180	9.9	118	0.31	10.8					
比較例3	2.0	5	摺べーマイト	1.7	5.2	6.4	3.1	4.2	120	9.8	120	0.37	13.0					
比較例4	2.0	5	摺べーマイト	3.1	5.9	7.5	3.2	4.5	260	12.2	85	0.17	7.4					
実施例2	2.8	5	摺べーマイト	2.2	6.8	8.2	5.2	6.2	196	1.4	102	0.31	10.1					
比較例5	2.8	5	α-アルミナ	2.2	4.5	5.7	3.4	4.3	190	8.0	95	0.37	7.7					
実施例3	2.8	10	摺べーマイト	2.2	6.8	8.3	5.4	6.5	214	1.5	108	0.27	10.9					
比較例6	2.8	10	結晶性水酸化アルミニウム	2.2	6.2	7.3	4.4	5.3	192	2.0	106	0.26	9.5					
比較例7	2.8	10	摺べーマイト	1.7	6.2	7.6	4.8	5.2	110	8.5	128	0.40	13.3					
比較例8	2.8	10	摺べーマイト	4.2	7.0	8.5	5.1	6.3	263	20.1	77	0.15	7.0					
比較例9	2.8	40	摺べーマイト	2.2	5.9	7.0	3.5	4.2	210	4.5	145	0.39	13.7					

請求の範囲

- [請求項1] 銅、亜鉛及びアルミナを必須成分とし、銅／亜鉛 原子比が1～3の範囲であり、アルミナ含有量が3～20重量%であり、かつ、アルミナ源が擬ベーマイト構造を有するアルミナ水和物であり、密度が2.0～3.0g/m³になるように成型してなることを特徴とするメタノール合成触媒。
- [請求項2] 擬ベーマイト構造を有するアルミナ水和物が、500°C焼成後で、200～500m²/gの比表面積、及び0.2～0.6m³/gの全細孔容積を有することを特徴とする請求項1記載のメタノール合成触媒。
- [請求項3] 二酸化炭素を20～500L/h・kg-ZnOの範囲で吹き込む工程を経て調製された請求項1または2に記載のメタノール合成触媒。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載のメタノール合成触媒からなる、メタノール合成触媒成型体。
- [請求項5] (1) 少なくとも、銅を含む水溶液と亜鉛を含む水溶液とアルカリ水溶液とを混合して銅及び亜鉛を含む沈殿物を生成する工程、(2) 得られた沈殿物と擬ベーマイト構造を有するアルミナ水和物とを混合する工程、及び(3) 得られた混合物を密度が2.0～3.0g/m³になるように成型する工程、を有する、銅／亜鉛 原子比が1～3の範囲であり、アルミナ含有量が3～20重量%であるメタノール合成触媒の製造方法。
- [請求項6] 請求項1～3のいずれかに記載のメタノール合成触媒の存在下、水素と、一酸化炭素及び／又は二酸化炭素とを反応させるメタノールの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/067853

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/80 (2006.01) i, C07C1/04 (2006.01) i, C07C1/12 (2006.01) i, C07C31/04 (2006.01) i, C07B61/00 (2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J23/80, C07C1/04, C07C1/12, C07C31/04, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	1922-1996	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	1996-2010
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	1971-2010	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>WO 2008/126743 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 23 October 2008 (23.10.2008), paragraphs [0005], [0006], [0012], [0013] & US 2010/0112397 A & EP 2135673 A1 & CA 2681411 A & CN 101652176 A & KR 10-2009-0128460 A</p>	1-4, 6
Y	<p>JP 63-211246 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 02 September 1988 (02.09.1988), claims; page 3, upper left column, lines 4 to 11; page 3, upper left column, line 17 to page 3, upper right column, line 15 & US 4956392 A & GB 2202531 A & GB 8804573 A0 & DE 3806155 A & AU 1233288 A & CA 1303067 A & AU 612624 B</p>	1-4, 6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 December, 2010 (14.12.10)

Date of mailing of the international search report
28 December, 2010 (28.12.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/067853

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-320000 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 22 November 1994 (22.11.1994), claims 1 to 3; paragraph [0024] (Family: none)	3, 4, 6
A	JP 2005-520689 A (Sud-Chemie, Inc.), 14 July 2005 (14.07.2005), paragraphs [0002], [0013], [0020], [0022] & US 6693057 B1 & US 6627572 B1 & US 7064097 B1 & EP 1487578 A & WO 2003/082468 A1 & WO 2004/060556 A1	1-6
A	JP 2003-507296 A (Akzo Nobel N.V.), 25 February 2003 (25.02.2003), entire text & US 6503867 B1 & US 2006/0096891 A1 & EP 1204596 A & EP 1491500 A2 & WO 2001/012551 A2 & DE 60015352 D & DE 60015352 T & BR 13136 A & CA 2381410 A & AT 280737 T & ES 2232499 T & PT 1204596 E & CN 1368937 A & DK 1204596 T	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01J23/80(2006.01)i, C07C1/04(2006.01)i, C07C1/12(2006.01)i, C07C31/04(2006.01)i,
C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01J23/80, C07C1/04, C07C1/12, C07C31/04, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2008/126743 A1 (出光興産株式会社) 2008.10.23, 【0005】、 【0006】、【0012】、【0013】 & US 2010/0112397 A & EP 2135673 A1 & CA 2681411 A & CN 101652176 A & KR 10-2009-0128460 A	1-4, 6
Y	JP 63-211246 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1988.09.02, 特許請求の 範囲、3頁左上欄4行～11行、3頁左上欄17行～3頁右上欄15行 & US 4956392 A & GB 2202531 A & GB 8804573 A0 & DE 3806155 A & AU 1233288 A & CA 1303067 A & AU 612624 B	1-4, 6
Y	JP 6-320000 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1994.11.22, 請求項1-3、 【0024】 (ファミリーなし)	3, 4, 6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 14. 12. 2010	国際調査報告の発送日 28. 12. 2010
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 安齋 美佐子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416 4G 4760

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-520689 A (ズードー・ヘミー・インコー・ポレイテッド) 2005.07.14, 【0002】、【0013】、【0020】、【0022】 & US 6693057 B1 & US 6627572 B1 & US 7064097 B1 & EP 1487578 A & WO 2003/082468 A1 & WO 2004/060556 A1	1-6
A	JP 2003-507296 A (アクゾ ノーベル ナムローゼ フェンノート シャップ) 2003.02.25, 全文 & US 6503867 B1 & US 2006/0096891 A1 & EP 1204596 A & EP 1491500 A2 & WO 2001/012551 A2 & DE 60015352 D & DE 60015352 T & BR 13136 A & CA 2381410 A & AT 280737 T & ES 2232499 T & PT 1204596 E & CN 1368937 A & DK 1204596 T	1-6