



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201034756 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：099105151

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 23 日

(51)Int. Cl.：

**B01J37/03 (2006.01)**

**B01J37/06 (2006.01)**

**B01J23/12 (2006.01)**

**B01J37/16 (2006.01)**

**B01J37/08 (2006.01)**

(30)優先權：2009/02/23 日本 2009-040055

2009/02/23 日本 2009-040056

2009/02/23 日本 2009-040057

(71)申請人：三井化學股份有限公司 (日本) MITSUI CHEMICALS, INC. (JP)

日本

(72)發明人：村上雅美 MURAKAMI, MASAMI (JP)；前田憲 MAEDA, KEN (JP)；後藤友哉 GOTO, YUYA (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：1 共 39 頁

(54)名稱

銅系觸媒之製造方法，銅系觸媒及其前處理方法

PROCESS FOR PREPARING COPPER-BASED CATALYST, COPPER-BASED CATALYST, AND PRETREATMENT METHOD OF THE SAME

(57)摘要

本發明係提供一種觸媒活性良好，且耐久性顯著優異之再現性佳之銅系觸媒之製造方法。本發明係以氧化銅作為必須成分之金屬氧化物所構成之觸媒之製造方法，其特徵為包含下述步驟：(1)將含銅之酸性金屬鹽溶液與沈澱劑溶液接觸，以獲得含有觸媒前驅物沈澱物之漿料溶液的步驟；及(2)使漿料溶液與洗淨液連續接觸，實質上保持懸浮狀態，以洗淨沈澱物的步驟。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201034756 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：099105151

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 23 日

(51)Int. Cl.：

**B01J37/03 (2006.01)**

**B01J37/06 (2006.01)**

**B01J23/12 (2006.01)**

**B01J37/16 (2006.01)**

**B01J37/08 (2006.01)**

(30)優先權：2009/02/23 日本 2009-040055

2009/02/23 日本 2009-040056

2009/02/23 日本 2009-040057

(71)申請人：三井化學股份有限公司 (日本) MITSUI CHEMICALS, INC. (JP)

日本

(72)發明人：村上雅美 MURAKAMI, MASAMI (JP)；前田憲 MAEDA, KEN (JP)；後藤友哉 GOTO, YUYA (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：1 共 39 頁

(54)名稱

銅系觸媒之製造方法，銅系觸媒及其前處理方法

PROCESS FOR PREPARING COPPER-BASED CATALYST, COPPER-BASED CATALYST, AND PRETREATMENT METHOD OF THE SAME

(57)摘要

本發明係提供一種觸媒活性良好，且耐久性顯著優異之再現性佳之銅系觸媒之製造方法。本發明係以氧化銅作為必須成分之金屬氧化物所構成之觸媒之製造方法，其特徵為包含下述步驟：(1)將含銅之酸性金屬鹽溶液與沈澱劑溶液接觸，以獲得含有觸媒前驅物沈澱物之漿料溶液的步驟；及(2)使漿料溶液與洗淨液連續接觸，實質上保持懸浮狀態，以洗淨沈澱物的步驟。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於甲醇合成反應或其逆反應、甲醇改質反應、轉移反應或其逆反應等所用之銅系觸媒之製造方法、銅系觸媒及其前處理方法。特別係有關於由氫與碳氧化物(單獨 $\text{CO}_2$ 或 $\text{CO}_2$ 與 $\text{CO}$ 之混合氣體)合成甲醇時有用的銅系觸媒之製造方法、銅系觸媒及其前處理方法。

### 【先前技術】

習知，以合成氣體( $\text{CO}$ 與 $\text{H}_2$ 的混合氣體)作為主原料(含有少量 $\text{CO}_2$ )的甲醇合成步驟，在化學工業中係為非常重要的基礎步驟，由其節省能源和經濟性等觀點而言，不斷追求其高效率化。甲醇合成步驟中最重要之技術之一，係提供高性能觸媒。作為習知之觸媒，已知有 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒(現在的工業用觸媒、例如，參照「觸媒講座、第7卷、觸媒學會編、株式會社講談社發行、1989年7月20日發行」(非專利文獻1)之21~39頁)、和 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ 觸媒(日本專利特公昭63-39287號公報(專利文獻1))等3成分系觸媒。

另一方面，以 $\text{CO}_2$ 與 $\text{H}_2$ 作為主原料的甲醇合成，由於碳資源的循環再利用、以及地球環境問題之觀點，最近特別受到注目。由 $\text{CO}_2$ 含量高之原料氣體來合成甲醇過程中，因為反應的熱力學平衡、及與甲醇共同生成之水的阻礙反應效果(Applied Catalysis A: General, 38(1996), p.311-318(非專利

文獻 2))，要求比上述合成氣體來合成甲醇所採用之觸媒具有更高活性的觸媒。又，由  $\text{CO}_2$  含量高之原料氣體來合成甲醇過程中，相較於合成氣體來合成甲醇，認為由甲醇共同生成之水所造成的觸媒活性降低是非常大的。因此，要求較由合成氣體來合成甲醇所採用之觸媒耐久性更高的觸媒。其係因上述甲醇合成所採用的 3 成分系觸媒中，其觸媒性能不夠充分。

● 由此類觀點，亦有開發進一步加入成分之銅/氧化鋅/氧化鋁/氧化銦、銅/氧化鋅/氧化鋁/氧化銦/氧化鎳等銅系多成分觸媒(例如，參照日本專利特開平 7-39755 號公報(專利文獻 2)、特開平 6-312138 號公報(專利文獻 3)、Applied Catalysis A: General, 38(1996) p.311-318(非專利文獻 2))。此外，亦已開發添加 0.3~0.9wt% 膠體二氧化矽或水中溶解二氧化矽作為二氧化矽，並以 480~690°C 煅燒的高活性觸媒(特開平 10-309466 號公報(專利文獻 4))。

● 該等觸媒雖為高活性，但以同樣的配方不一定可使其活性充分再現。一般為了獲得良好再現性且高活性觸媒，已知沈澱時的安定 pH、及沈澱劑的充分洗淨乃為必要的(例如，日本專利特開昭 52-76288 號公報(專利文獻 5)、特開平 7-8799 號公報(專利文獻 6)、特開 2007-83197 號公報(專利文獻 7))。亦已進行許多為此的改良方法，但仍不能稱為再現性良好，期望更加改良。

又，因該等觸媒為高活性，故為有用。但是，其製造步驟，例如，沈澱、熟化、洗淨、過濾、乾燥、成形、煅燒等步驟繁複。因此，在工業之生產中，經由至少簡化其製造步驟，減輕製造中的負荷為佳，亦期望此類改良。

又，如上述銅系觸媒之觸媒活性降低的主要原因，已知係因銅的燒結造成表面積降低。在各種金屬觸媒中亦已知銅為易引起燒結的金屬，必須將反應前的觸媒還原溫度和反應溫度設定成不會升高。例如，於日本專利特開 2004-298685 號公報(專利文獻 8)中記載有 Cu/ZnO 觸媒的還原溫度較佳為 100~300°C，更佳為 150~250°C，又，於特開平 6-254414 號公報(專利文獻 9)中記載有 Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> 觸媒的還原溫度較佳為 100~300°C、更佳為 120~200°C，於特開 2007-83197 號公報(專利文獻 7)中記載有 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒的還原溫度較佳為 100~300°C、較佳為 110~280°C、更佳為 130~240°C。其係因還原溫度若過高，則銅燒結而造成銅表面積降低。因此，亦期望不會引起銅燒結般之銅系觸媒之前處理方法(還原方法)的改良。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

專利文獻 1：日本專利特公昭 63-39287 號公報

專利文獻 2：日本專利特開平 7-39755 號公報

專利文獻 3：日本專利特開平 6-312138 號公報

專利文獻 4：日本專利特開平 10-309466 號公報

專利文獻 5：日本專利特開昭 52-76288 號公報

專利文獻 6：日本專利特開平 7-8799 號公報

專利文獻 7：日本專利特開 2007-83197 號公報

專利文獻 8：日本專利特開 2004-298685 號公報

專利文獻 9：日本專利特開平 6-254414 號公報

[非專利文獻]

● 非專利文獻 1：觸媒講座、第 7 卷、觸媒學會編、株式會社講談社發行、1989 年 7 月 20 日發行

非專利文獻 2：Applied Catalysis A：General, 38(1996), p.311-318

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

● 本發明為鑑於如上述之狀況而完成者。本發明之目的，係提供一種在甲醇合成反應或其逆反應、甲醇改質反應、轉移反應或其逆反應等觸媒反應中，觸媒活性良好，且耐久性顯著優異之再現性佳之銅系觸媒的製造方法及銅系觸媒。又，本發明亦以提供製造步驟比習知更加簡略化之銅系觸媒的製造方法、及不會造成觸媒活性降低之銅系觸媒的前處理方法為其課題。

(解決問題之手段)

為了解決上述問題本發明者等人致力檢討之結果，發現經

過(1)將含銅之酸性金屬鹽溶液與沈澱劑溶液連續接觸，以獲得含有觸媒前驅物沈澱物之漿料溶液的步驟；(2)使漿料溶液與洗淨液接觸，實質上保持懸浮狀態，以洗淨沈澱物的步驟，則可解決上述問題，並且達到完成本發明。

特別，本發明者等人發現，(1)將觸媒製造途中的漿料與水以既定條件接觸，則可獲得觸媒活性良好，且耐久性顯著優異之再現性佳的銅系觸媒；(2)若在觸媒製造時的乾燥步驟進行含水率控制，則可不進行習知製造方法所實施之添加水分、靜置步驟，而可以高生產性製造觸媒活性、耐久性良好的銅系觸媒；(3)以既定之溫度範圍進行還原反應之前處理方法，則可獲得觸媒活性良好，且耐久性顯著優異的銅系觸媒。

如上述(3)般，本發明者等人發現根據上述製造方法所得之銅系觸媒(特別以氧化銅、氧化鋅及氧化鋁作為必須成分，且以氧化鋯、氧化鎵及氧化矽作為任意成分之金屬氧化物所構成的銅系觸媒)中，即使於高溫進行還原亦難引起燒結，而可以高溫進行還原前處理，在 $\text{CO}_2$ 與 $\text{H}_2$ 作為主原料之甲醇合成反應等中，可獲得耐久性優異的銅系觸媒。

即，本發明之銅系觸媒之製造方法，係以氧化銅作為必須成分之金屬氧化物所構成之觸媒的製造方法，其特徵為包含下述步驟：

(1)將含銅之酸性金屬鹽溶液與沈澱劑溶液接觸，以獲得

含有觸媒前驅物沈澱物之漿料溶液的步驟；及(2)使漿料溶液與洗淨液連續接觸，實質上保持懸浮狀態，以洗淨沈澱物的步驟。

以上述氧化銅作為必須成分之金屬氧化物所構成的觸媒，進一步含有由氧化鋅、氧化鋁、氧化鋯、氧化鎳及氧化矽中選出至少 1 種氧化物為佳。

上述以氧化銅作為必須成分之金屬氧化物所構成的觸媒，係以氧化銅、氧化鋅及氧化鋁作為必須成分，且以氧化鋯、氧化鎳及氧化矽作為任意成分之金屬氧化物所構成的觸媒為佳。

上述洗淨液以水為佳。

上述含銅之酸性金屬鹽溶液與沈澱劑溶液均為水溶液，於上述步驟(1)中，該等水溶液於水中混合生成觸媒前驅物之沈澱物後，於上述步驟(2)中，在上述沈澱物於水中呈高分散之狀態下，充分到達沈澱劑成分之鹼金屬的溶解平衡，且，實質上保持懸浮狀態，使漿料溶液與水所形成的洗淨液接觸，以洗淨沈澱物為佳。

上述步驟(2)，更包含連續進行漿料液相部的萃取液以及水所構成之洗淨液的供給，以去除沈澱劑成分之鹼金屬的步驟，並且於上述步驟(2)接著包含有：(3)未追加水將漿料液相部萃取出系統外，提高漿料溶液中之觸媒前驅物的含有濃度，以獲得餅狀沈澱物的步驟、和(4)將餅狀沈澱物乾燥、

煅燒，以獲得金屬氧化物的步驟為佳。

上述沈澱劑為鹼金屬鹽，最好是在上述步驟(2)中去除鹼金屬，直到觸媒中所含有之鹼金屬濃度為 0.1 重量%以下。

漿料液相部、及萃取出水之乾燥前餅狀沈澱物的溫度為 10~40°C 為佳。

於上述步驟(1)中，生成觸媒前驅物沈澱物的 pH 為 5~9 之範圍，換算漿料溶液中之觸媒前驅物之金屬氫氧化物的沈澱物濃度為 0.5~12 重量%之範圍為佳。

於上述步驟(4)中，最好是將溫度及壓力控制成乾燥後之觸媒前驅物的含水率為 8~17 重量%之範圍後，煅燒觸媒前驅物。

於上述步驟(4)中，最好是以 100~400°C 之範圍，實施餅狀沈澱物之乾燥。

宜以打錠成形上述觸媒。

於上述步驟(4)中，最好是以 280~690°C 之範圍，實施乾燥後之觸媒前驅物的煅燒。

本發明之銅系觸媒，係於含氫氣體流通下，且以高於觸媒反應溫度、低於煅燒溫度之溫度，還原上述製造方法所得之觸媒而獲得，且以 300~550°C 之溫度還原而獲得為佳。

本發明之銅系觸媒之前處理方法，係在觸媒反應前，於含氫氣體流通下，以 300~550°C 之溫度，還原上述製造方法所得之觸媒，且含氫氣體之氫濃度為 0.1~10 體積%為佳。

**(發明效果)**

本發明之製造方法和前處理方法為再現性高，且所得之觸媒為活性高，且其高活性經長期維持且耐久性優異者。此時觸媒之維持活性效果顯著，可獲得目前所使用或已提案之甲醇合成用之銅系多成分觸媒無法期待之優異活性和耐久性。特別，本發明在工業上極為有用。又，若根據本發明之銅系觸媒之製造方法，則可以比前述更加簡略化之製造步驟，製造具有上述特性的觸媒。步驟數的削減亦與製造費用之減低相關，故極為有用。

**【實施方式】**

以下，詳細說明根據本發明之製造方法所製造之銅系觸媒後，詳細說明本發明之銅系觸媒的製造方法、及銅系觸媒的前處理方法。另外，以下，亦將根據本發明之製造方法所製造之銅系觸媒單記載為「銅系觸媒」。

**<銅系觸媒>**

根據本發明之製造方法所製造的銅系觸媒，係以氧化銅作為必須成分之金屬氧化物所構成的觸媒，進一步含有由氧化鋅、氧化鋁、氧化鋯、氧化鎳及氧化矽中選出至少 1 種之氧化物為佳。

特別，根據本發明之製造方法所製造的銅系觸媒，係以氧化銅、氧化鋅及氧化鋁作為必須成分，且以氧化鋯、氧化鎳及氧化矽作為任意成分之金屬氧化物所構成的觸媒為佳。

又，若為不損害本發明主旨的範圍，則亦可含有其他氧化物。作為其他成分，以鈮等之貴金屬氧化物因其反應性高而通常被使用，但根據本發明之製造方法所製造的銅系觸媒，即使未使用貴金屬觸媒，亦有可表現高觸媒性能的傾向。

各成分之比例，以觸媒全體視為 100 重量%時，氧化銅通常為 20~60 重量%、較佳為 30~50 重量%；氧化鋅通常為 10~50 重量%、較佳為 20~40 重量%；氧化鋁通常為 2~10 重量%、較佳為 4~8 重量%；氧化鋇通常為 0~40 重量%、較佳為 10~20 重量%；氧化鎳通常為 0~10 重量%、較佳為 0.1~5 重量%；氧化矽通常為 0~2 重量%、較佳為 0.0~0.9 重量%、更佳為 0.3~0.9 重量%。於如此之量範圍之銅系觸媒的製造中，可適當應用本發明。藉由視適切的觸媒製造配方、和目的反應，適切決定組成，則可獲得適合其反應的觸媒性能。

本發明之銅系觸媒中，氧化矽可來自膠體二氧化矽或水中溶解二氧化矽。又，亦可併用膠體二氧化矽與水中溶解二氧化矽。相同的矽化合物，例如添加矽酸鈉(水玻璃)和矽酸鉀進行製造之情況，亦可能無法獲得具有所期效果的銅系觸媒。

使用膠體二氧化矽時，於本發明之目的中，使用氧化鈉含量為未滿 0.1 重量%、特別為 0.06 重量%以下實質上不含鈉者為佳。順帶一提，膠體二氧化矽大多其等級係，氧化鈉含量為 0.2~0.6 重量%左右。

使用水中溶解二氧化矽時，可使用天然淡水、自來水、井水、工業用水等。該等水含有 20ppm 左右至 100ppm 左右的溶解二氧化矽。溶解二氧化矽，對於檢測水，係以鉬黃法或鉬藍法之吸光光度法所測定的二氧化矽(通稱為比色二氧化矽)。

#### <銅系觸媒之製造方法>

本發明之銅系觸媒之製造方法，重要係於適切組成的觸媒中，將其性能引出最大限度。又，本發明之銅系觸媒之製造方法的一態樣，係以成形時之步驟簡略化為目標，符合以其觸媒組成之目的之反應而予以最適化，係如前述，重要為將其性能引出最大限度。

上述之觸媒(習知上述甲醇製造用觸媒)，一般而言，是將酸性金屬鹽溶液所形成的 A 液(例如，含有金屬成分之水溶性鹽之水溶液而成的 A 液)、與沈澱劑溶液所形成的 B 液(例如，含有鹼性物質之沈澱劑之水溶液所形成的 B 液)混合，形成作為觸媒前驅物的沈澱物，適當地熟化，接著，進行洗淨，以去除沈澱劑，將洗淨後的沈澱物乾燥後，藉由以 280~690°C 煅燒處理作成煅燒物來製造。

本發明中，用以去除上述沈澱劑(更詳言之，為沈澱劑成分的鹼金屬)的洗淨，其特徵為使含有觸媒前驅物沈澱物之漿料溶液與洗淨液接觸，實質上保持懸浮狀態，以洗淨沈澱物。此處，所謂實質上保持懸浮狀態，係指漿料溶液保持流

動性之狀態。沈澱物根據其粒度和組成，即使溶液中的含有率相同，其狀態，例如流動性為不同。因此，作為大致標準，將換算金屬氫氧化物之沈澱物於漿料溶液中的重量濃度為0.5~12 重量%間的狀態，定義為實質上保持懸浮狀態。

作為酸性金屬鹽溶液，以含有金屬成分之水溶性鹽的水溶液為佳，作為沈澱劑溶液，以含有鹼性物質之沈澱劑的水溶液為佳。又，作為洗淨液，以水為佳。使用作為洗淨液的水，係實質上不含鹼金屬的水，期望鹼金屬為 100ppm 以下、特別為 10ppm 以下、尤其為 1ppm 以下。將此種實質上不含鹼金屬的水，於本發明中亦稱為「清淨水」。作為金屬成分，銅為必須成分，又，可列舉鋅、鋁、鎳、鎳、矽。下列說明中，以較佳之實施態樣說明，但本發明不限定於此。

此處，將 A 液與 B 液混合形成沈澱物時，除了將 A 液與 B 液一併混合，使 A 液中之成分沈澱的方法以外，亦可採用沉澱法，將 A 液分成 2 份以上，首先，將含有金屬成分之水溶性鹽中之 1 成分或 2 以上之成分之水溶液所形成的 A 液、與含有鹼性物質之沈澱劑之水溶液所形成的 B 液混合，使 A 液中的成分沈澱，接著，於含有此沈澱物之液中，加入含有金屬成分之水溶性鹽中之剩餘成分之水溶液所形成的 A 液，並且同樣使其沈澱的沈澱法。混合方法，可為其他各種變化。此處，生成觸媒前驅物沈澱物之混合有 A 液與 B 液之溶液的 pH 最好為 5~9 之範圍。

作為上述金屬成分中去除矽成分之金屬成分的水溶性鹽，可適當使用水溶性良好的硝酸鹽和亞硝酸鹽。作為鹼性物質可適當使用例如，以碳酸鈉、碳酸鉀、氫氧化鈉、氫氧化鉀等之鹼金屬鹽，且視情況，亦可使用氨、烷醇胺、胺等。又，於使用氫氧化鈉、氫氧化鉀之情況下，亦可併用吹入CO<sub>2</sub>氣體。

於本發明中，在沈澱物之形成、熟化或洗淨時，吸附至膠體二氧化矽或水中溶解二氧化矽為佳。另外，於沈澱物形成時吸附膠體二氧化矽時，可採用在 A 液或 B 液之至少一者添加膠體二氧化矽的方法、在含有膠體二氧化矽之水中混合 A 液與 B 液的方法。由於沈澱物形成時和熟化時的上清液中，事實上二氧化矽未進入、即使於膠體二氧化矽吸附後進行洗淨，二氧化矽事實上並未流出，因此可知膠體二氧化矽於沈澱物中並非單純混合，而是吸附。吸附水中溶解二氧化矽時，若採取使用含有溶解二氧化矽之水，調製含有金屬成分之水溶性鹽的水溶液、和含有鹼性物質的水溶液，並且使用含有溶解二氧化矽之水，進行沈澱物洗淨等之方法即可。

沈澱物形成後，為了作成高活性的觸媒前驅物，適當地進行熟化，其次進行洗淨。此處之洗淨，係為了去除沈澱劑成分之鹼金屬而進行，若此洗淨不夠充分，且殘留許多鹼金屬，則可知在其後甲醇製造時之觸媒的活性會顯著降低。因此，通常，將此洗淨進行至鹼金屬不會對甲醇合成反應等造

成影響的程度。

作為一般的洗淨方法，是將漿料中的沈澱物予以壓榨，且以濾紙過濾去除溶解之沈澱劑及水分後，於沈澱物中添加清淨水，再分散於添加沈澱物的水中。將此沈澱物於水中分散的漿料再度過濾。採取重複此一連串操作，使沈澱物中之沈澱劑成分的鹼金屬變成目標濃度以下的方法。或者，將漿料於濾板中過濾作成餅狀沈澱物後，由濾板(或者餅狀之沈澱物)上流過洗淨水，更換並逐出餅狀沈澱物中存在的濾液而進行更換洗淨。此處，沈澱劑成分之鹼金屬通常使用水溶解性高的化合物，故幾乎完全存在於水中。因此，沈澱劑成分的鹼金屬經由上述操作，有效率地經由洗淨水而被去除。

但是，若根據本發明者等人之檢討，確認上述方法中不論濾液中的鹼金屬是否充分變成低濃度，且沈澱物中的鹼金屬以每每高於濾液中之濃度殘留。即，鹼金屬不會於濾液中輕易溶出。因此，即使單純降低濾液中的鹼金屬濃度，沈澱物中的鹼金屬不能稱為必定被去除。

若根據本發明者等人進一步檢討，得知在形成上述餅後，以清淨水予以洗淨的方法中，為了使濾液中的鹼金屬濃度與沈澱物中的鹼金屬濃度相同，在添加清淨水後，必須至少一邊攪拌 2 小時以上，一邊將漿料溶液直接放置。推測其原因可能為鹼金屬與沈澱物進行離子性結合，平衡地慢慢溶解於水，或者，因為過濾將沈澱物作成餅狀，其後，即使添加水，

而使沈澱物分散，亦不會半途擴散，且沈澱物中殘留的鹼金屬難以移除。因此，於重複進行過濾和水分散之情況，至少必須重複數回。沈澱物中鹼金屬的含有率，期望相對於沈澱物去除至 0.1 重量%以下，但此種過濾以及對於水中擴散的重複洗淨，需要非常長的時間。

於習知技術中，特別是關於洗淨方法並無記述，因此在此觸媒活性的再現，特別是於比例放大之情況，並無法獲得一定令人滿足的結果(例如，日本專利特開平 7-8799 號公報、特開平 7-39755 號公報、特開平 10-272361 號公報等)。

鑑於上述狀況重複檢討之結果，本發明者等人發現，在去除上述沈澱劑成分之鹼金屬的洗淨中，使含有觸媒前驅物沈澱物之漿料溶液與洗淨液連續接觸，實質上保持懸浮狀態，並洗淨沈澱物，係有效率地去除鹼金屬所必要的。特別，於上述含銅之酸性金屬鹽溶液與沈澱劑溶液均為水溶液，該等水溶液於水中混合生成觸媒前驅物之沈澱物後，以沈澱物於水中高分散之狀態下，充分達到鹼金屬的溶解平衡，且，實質上保持懸浮狀態，並使漿料溶液與清淨水接觸，可有效率去除鹼金屬，故為佳。

此處，經常使清淨水與漿料溶液接觸，係指供給不含鹼金屬的水，更換溶入有鹼金屬之水為目的，又，所謂充分達到鹼金屬之溶解平衡的狀態，係指沈澱物在水中以 2 重量%之濃度分散後，漿料溶液中之導電度變化於 1 小時在原本導電

度之 5% 以內誤差時的狀態。

鹼金屬含量愈低愈佳，但不限定其含量接近零，於處理上需要非常多的時間，因此在本發明中，沈澱物中的鹼金屬含量若去除至 0.1 重量% 以下即充分。或者，去除鹼金屬，直到最終所得之觸媒中的鹼金屬濃度為 0.1 重量% 以下為佳。

即，於本發明中，並非將生成的沈澱物過濾、作成餅狀，而是直接以漿料狀態，連續萃取出漿料液相部、並加入清淨水，將萃取出液相部與沈澱劑成分的鹼金屬共同去除為特佳。漿料濃度(觸媒前驅物之沈澱物濃度)並無特別限制，若沈澱物可維持高分散狀態，則無特別限制。若考慮操作性，則漿料濃度為 12 重量% 以下為實用範圍，但若低於 0.5 重量% 則裝置變大，因此經濟性降低。另外，漿料濃度為金屬氫氧化物的換算值。若根據此方法，因為經常使沈澱物與水以接觸的狀態處理，故接觸時間亦長，相較於過濾、以水再分散之操作，可大為縮短洗淨時間。又，漿料液相部的溫度為 10~40°C 為佳。

一般而言，儘可能僅將沈澱物壓榨，擰乾水分後，添加新的洗淨水，又，重複擰乾水之操作，則可較有效率去除鹼金屬。但是，由氧化銅作為必須成分之金屬氧化物(例如，以氧化銅、氧化鋅及氧化鋁作為必須成分，且以氧化鋇、氧化鎂及氧化矽作為任意成分的金屬氧化物)所構成之觸媒前驅物去除鹼金屬中，根據如上述之理由，直接以漿料狀態，更

替加入洗淨水係為有效率的。上述之漿料濃度在洗淨中保持同一濃度為佳。

作為將此種沈澱物於水中以高分散狀態，充分達到沈澱劑成分之鹼金屬的溶解平衡，且，進行經常與清淨水接觸操作的裝置，若以由漿料中萃取出水的部分、添加新清淨水的部分、和將新添加的水與萃取出水後的漿料混合的部分所構成之各部分，可將漿料循環連結的裝置即可。

○ 例如，去除水時，可採用具備可阻止過濾餅之過濾層厚層化之掃流機構，所謂的無餅過濾(動力過濾器)。可使用迴轉圓筒型無餅過濾器、Shriver 型 Filter Thickener、多室圓筒型真空過濾器(Oliver 型過濾器)機、離心型漿料過濾機等。

如此處理所洗淨的漿料，一般直接濃縮(例如，未追加水將漿料液相部萃取出系統外)，且予以噴霧乾燥亦可，一般而言，將漿料予以加壓過濾、作成餅狀的沈澱物。此情況下，  
○ 可使用減壓過濾器和無濾紙過濾器、離心脫水過濾器等。此處，乾燥前之餅狀沈澱物的溫度為 10~40°C 為佳。

將所得之餅狀沈澱物乾燥、煨燒，變成金屬氧化物。此時進行乾燥、煨燒的裝置，並無特別限定，可使用一般的乾燥器。一般而言，使用作為工業觸媒時，是將該等觸媒成形供使用。作為觸媒的成形方法，一般以擠壓成形和打錠成形，但在固定床反應器填充使用時，發生觸媒微粉化、或者缺陷的狀況少，又，壓損偏差少，並以形狀一致的打錠成形為佳。

進行打錠成形時，將粉體狀的觸媒填充至打錠器的白中，並將杵押下而成形。因此，首先，將粉體經由熱處理，去除多餘的水分。此時，亦可進行至煅燒，但在成形前若進行煅燒，則在成形後無法提高觸媒強度。另一方面，若在成形後進行煅燒，則經由煅燒時的脫水收縮，提高觸媒強度。因此，通常，在打錠前以低於實際煅燒之溫度進行乾燥。通常以 100℃~煅燒溫度之間，較佳比煅燒溫度更低 100~300℃之溫度進行。又，粉體必須在白中快速、且、以均勻填充之範圍的大小使粒徑一致。為了使觸媒的粒子一致，通常於乾燥後，將觸媒進行過篩，但亦可將先前餅狀的沈澱作成漿料狀態，並且噴霧造粒。粒子之大小，雖亦根據白大小而異，但一般為數十  $\mu\text{m}$  至次 mm 左右。其次，打錠時，打錠器之杵愈順利滑動則粉體之成形愈容易，故一般在觸媒粉體中添加石墨等易使杵滑動的滑劑。此滑劑量可根據其成形體的成形狀態，適當調整，一般相對於觸媒粉體，為 1~10 重量%之添加量。

又，打錠係經由其壓縮力將粉體加固成形，但儘可能以少的壓縮力提高成形體強度為佳，一般而言，以粉體粒子的結合力變大般，使粉體中含有某程度的水分。此水分若未於粉體中均勻分散，則強度上產生偏差，故根據情況，為了於水中均勻分散而進行靜置等。又，關於水的添加量，可預先由強度與水量的關係，調查最適水量。

因此，粉體之成形，特別於打錠時，必須使觸媒前驅物之粒徑一致並微粉化、添加滑劑均勻混合、添加水均勻混合等許多步驟作為其前處理。

鑑於此種操作的煩雜度，本發明者等人檢討之結果，將乾燥後之觸媒前驅物的含水率控制於 8~17 重量%，最好是不考慮是否進行上述打錠(另外，本發明之含水率，係將 600℃ 煅燒後的觸媒的含水率設定為零之值)。即，本發明中，亦發現經由控制觸媒前驅物之熱處理溫度、壓力，若控制觸媒中殘存的水分量，則可省略上述的水添加、用以均勻分散的混合及靜置，即使步驟簡略化，亦可製造高活性、且高耐久性的觸媒。此時，若處理溫度為相同，則即使其乾燥時間有多少不同，亦在殘存的水分量上未察見大差異。此處，作為處理溫度，雖亦根據其打錠條件而異，但以 100℃ 以上、較佳為 200℃ 以上、更佳為 250℃ 以上為下限。另一方面，上限為 550℃、較佳為 400℃、更佳為 300℃。乾燥時間並無特別限定，但以 0.1 小時以上為佳。更佳為 0.5 小時以上。上限雖無必要特別限定，若考慮生產性則為 10 小時、較佳為 5 小時。又，乾燥步驟的壓力為真空~0.2MPa 為佳。更佳為真空~常壓之範圍。又，上述乾燥步驟亦可在空氣以外、氮等惰性氣體之氣流下實施。

熱處理溫度造成的含水率，在本發明觸媒之情況，以 8~17 重量%為佳，若如此控制乾燥步驟，即使無添加水、混合、

靜置之步驟，亦可獲得高活性、高耐久性的觸媒。進而，可在將觸媒成形時，特別於打錠成形時，不會引起裂痕等，獲得壓壞強度高的觸媒。

含水率與熱處理溫度大多具有一定關係。此關係例如，可根據熱天秤測定等而決定。上述關係對於裝置形狀等並無特別限定，即使以一般的煅燒器乾燥亦多可獲得同樣之結果。前處理後之觸媒前驅物，例如以打錠成形，此時之打錠裝置為通常的打錠機，並非特別限定者。

乾燥後之觸媒前驅物通常以 280~690°C、較佳為 350~680°C、特佳為 480~670°C 煅燒處理作成煅燒物。另一方面，膠體二氧化矽吸附的沈澱物，通常以 480~690°C、較佳為 520~680°C、特別以 560~670°C 煅燒處理作成煅燒物。於氧環境氣體下(通常為空氣中)進行煅燒，藉此可將上述的金屬成分作成氧化物形態。

#### <還原處理(前處理)>

本發明之前處理方法，於觸媒反應前，在還原性氣體流通下，以高於觸媒反應溫度、低於煅燒溫度之溫度(例如，300~550°C 之溫度)，還原銅系觸媒。被供於此前處理的銅系觸媒，若以上述金屬氧化物所構成的觸媒(例如，以氧化銅、氧化鋅及氧化鋁作為必須成分，且以氧化鋯、氧化鎳、氧化矽作為任意成分之金屬氧化物所構成的觸媒)，則可由習知公知物中適當選擇使用。特別，作為供於前處理的銅系觸

媒，以上述本發明之製造方法所得之銅系觸媒為適當。

如此以本發明之製造方法所得之銅系觸媒，以既定之條件還原為佳。本發明之銅系觸媒，即使於此階段亦具有觸媒作用，本發明之銅系觸媒在使用於甲醇合成等之前，以  $H_2$  氣體或  $H_2-N_2$  混合氣體等之含氫氣體等還原性氣體予以還原(前處理)為佳。

還原性氣體為含氫氣體為佳。含氫氣體之氫濃度為 0.1~10 體積%為佳。低於 0.1 體積%氫濃度之含氫氣體之情況，於還原上耗費時間、且大多會造成經濟問題。又，氫濃度若超過 10 體積%，則引起急劇的還原，有對銅系觸媒造成損傷之虞。

於本發明中，上述銅系觸媒以還原性氣體進行還原後，於還原性氣體流通下，以高於製造甲醇等所用之反應溫度，且低於上述煅燒步驟之煅燒溫度的條件進行為佳。較佳還原溫度的下限通常為  $300^{\circ}C$ 、較佳為超過  $300^{\circ}C$  之溫度，更佳為  $350^{\circ}C$ ，另一方面上限通常為  $550^{\circ}C$ 、更佳為  $500^{\circ}C$ 。一般而言，銅系觸媒若以  $300^{\circ}C$  以上之高溫處理，則經由燒結等，使被還原銅的表面積變小，活性降低，但於本發明中，令人驚訝地，得知以  $300^{\circ}C$  以上、較佳為超過  $300^{\circ}C$  之溫度還原可增高銅的表面積。但是，若超過  $550^{\circ}C$  則引起燒結，表面積有降低的可能性。

即，本發明之銅系觸媒相較於通常已知的銅系觸媒，表示

出：(1)銅在低溫下難被還原的形態；(2)銅即使在高溫亦為難燒結的形態。此種性質認為觸媒活性長期維持、且耐久性優異有密切關係。又，如此，若預先較佳以  $300^{\circ}\text{C}$  以上、更佳為超過  $300^{\circ}\text{C}$  之高溫進行還原前處理，則可實現縮短反應初期的誘導期和提高觸媒活性。

本發明之銅系觸媒，以必須成分之氧化銅(最好是必須成分為氧化銅、氧化鋅及氧化鋁，任意成分為氧化銦、氧化鎳及氧化鈮)作為骨架，視需要吸附之膠體二氧化矽或水中溶解二氧化矽以氧化矽型式，於骨架間通常以 0~2 重量%、較佳為 0.0~0.9 重量%、更佳為 0.3~0.9 重量%之既定量存在時，特別多表現出上述令人驚訝的傾向。若以  $480\sim 690^{\circ}\text{C}$  之既定高溫區域進行煅燒處理，則此傾向更高。

以含有矽化合物之形態易於表現本發明效果的理由雖不明確，但認為有如下之假說。於觸媒中矽成分發揮阻止金屬成分移動的作用，故觸媒為高活性，且此活性經長期維持、並且成為耐久性優異者，此效果，於還原處理中亦同樣地可阻止金屬成分的移動，因此可抑制燒結。作為觸媒之前處理，愈是高溫其效果愈佳，結果發現，根據本發明之前處理條件，觸媒變成更高活性。

如此處理所得之觸媒，可直接或以適當方法予以造粒或打錠成型供使用，例如使用於以下反應。觸媒的粒徑和形狀可根據反應方式、反應器形狀而任意選擇。

### <反應>

本發明之銅系觸媒及經還原(經前處理)之銅系觸媒，可用於甲醇合成反應或其逆反應，甲醇改質反應、轉移反應或其逆反應等之觸媒反應，特別是，可用於作為由氫和碳氧化物來合成甲醇之反應或其逆反應用之觸媒。

另外，將上述觸媒供於反應時，如上述，此觸媒可直接使用，但在使用前以  $H_2$  氣體或  $H_2-N_2$  混合氣體等還原性氣體予以還原為佳。

於甲醇合成之情況中，使氫和碳氧化物所形成的原料氣體於觸媒上反應而合成甲醇。此時之反應，典型例是以反應溫度： $150\sim 300^\circ C$ 、反應壓力： $1\sim 10MPa$  進行。於其逆反應之情況中，甲醇可分解成氫和碳氧化物。此時之反應，典型例是以反應溫度： $200\sim 400^\circ C$ 、反應壓力：大氣壓 $\sim 1MPa$  進行。該等反應於氣相、液相任一者均可進行。作為以液相進行反應時的溶劑，可使用以烴系溶劑為首之水不溶性或水難溶性的溶劑。

### <作用>

本發明之銅系觸媒，以必須成分之氧化銅(最好是必須成分為氧化銅、氧化鋅及氧化鋁，任意成分為氧化鋇、氧化鎳、氧化鈮及氧化矽)為骨架，且，可充分去除阻礙活性之鹼金屬，因此視需要經過乾燥步驟後，例如以  $480\sim 690^\circ C$  之溫度區域接受煅燒處理，使得觸媒變成高活性，且此活性可長期

維持並且成為耐久性優異者。

若根據本發明者等人之研究，若在觸媒中存在鹼金屬，則促進觸媒中之金屬氧化物成分的結晶化，並使活性成分的比表面積降低。例如，於氧化銅、氧化鋅、氧化鋁、氧化鋯作為主成分之觸媒中，即使鹼金屬僅存在 0.4 重量%，若進行觸媒之 X 射線繞射測定，則得知 Cu(經還原之狀態)、氧化鋅、氧化鋁、氧化鋯的結晶頗為成長。另一方面，關於鹼金屬被去除至 0.1 重量%以下之氧化銅、氧化鋅、氧化鋁、氧化鋯作為主成分之觸媒，進行同樣之煅燒後，若進行觸媒的 X 射線繞射測定，則得知 Cu(經還原之狀態)、氧化鋅、氧化鋁、氧化鋯的結晶幾乎完全不成長。即，經由充分去除鹼金屬，抑制觸媒中各成分的結晶成長，並且經過長時間可保持高分散性。

以上，根據本發明所製造之銅系觸媒，可安定再現其性能，又，特別亦可因應於工業性製法。又，本發明之銅系觸媒之製造方法的一態樣，可以少於習知步驟製造上述銅系觸媒，故特別可用於作為工業性製法。

以下，根據實施例進一步具體說明本發明，但本發明不限定於此等實施例。

#### [實施例]

以下步驟全部於常壓下進行。

#### [實施例 A1]

將三水合硝酸銅 5.6 公斤、六水合硝酸鋅 4.1 公斤、九水合硝酸鋁 1.4 公斤、二水合亞硝酸銨 2.0 公斤及膠體二氧化矽(日產化學工業股份有限公司製「Snotex ST-O」矽酸酐( $\text{SiO}_2$ )含量為 20~21 重量%)0.1 公斤，溶解於蒸餾水，調製 38 公升之水溶液，作成 A 液。另外，將十水合碳酸鈉 15.7 公斤溶解於蒸餾水，調製 38 公升之水溶液，作成 B 液。

在劇烈攪拌之 125 公升的蒸餾水中，將 A 液與 B 液調整至 pH7.0~7.4，一邊同時滴下(將此方法稱為共沈法)。將其以 30°C 放置一晝夜後，以過濾面積  $1\text{m}^2$  之迴轉圓筒型無餅過濾器連續供給 25°C、 $2.4\text{m}^3$  的蒸餾水，並以相同速度萃取出漿料液相部，將所得之沈澱物洗淨後，以加壓過濾器，不追加水而將漿料液相部萃取出系統外，並回收餅。此時之換算金屬氫氧化物之沈澱物漿料中的重量濃度為 1.5wt%、沈澱物之全處理時間為 9hr，濾液導電度為 60mS/m。另外，將此餅採取一部分，以 2 重量%之漿料般，以水予以再分散，測定濾液導電度時，首先為 30mS/m，放置 1 小時，則濾液導電度為 31mS/m。

將此餅以 110°C 乾燥，其次以 600°C 於空氣中煅燒 2 小時。所得觸媒中的鈉為 0.03 重量%，煅燒後之觸媒比表面積為  $85\text{m}^2/\text{g}$ 。

[比較例 A1]

將實施例 A1 同樣處理所得之沈澱物，以過濾面積  $1.2\text{m}^2$

之濾紙加壓過濾，直接，於濾室內通入  $25^{\circ}\text{C}$ 、 $2.5\text{m}^3$  之蒸餾水並且洗淨後，回收餅。此時沈澱物之全處理時間為 7hr，濾液導電度為  $14\text{mS/m}$ 。另外，將此餅採取一部分，以 2 重量%之漿料般，以水予以再分散，測定濾液導電度時，首先為  $20\text{mS/m}$ ，但於 1 小時後，濾液導電度為  $280\text{mS/m}$ ，未達成平衡。

將此餅以  $110^{\circ}\text{C}$  乾燥，其次以  $600^{\circ}\text{C}$  於空氣中煅燒 2 小時。所得觸媒中的鈉為 1.4 重量%，煅燒後之觸媒比表面積為  $32\text{m}^2/\text{g}$ 。

[比較例 A2]

將實施例 A1 同樣處理所得之沈澱物，以過濾面積  $1.2\text{m}^2$  之濾紙加壓過濾，所得之餅於  $25^{\circ}\text{C}$ 、200 公升之蒸餾水中，以 30 分鐘再分散(換算金屬氫氧化物之沈澱物於漿料中的重量濃度 2.5wt%)，直接立即再以濾紙加壓過濾。此操作重複 3 次。此時沈澱物之全處理時間為 10hr，濾液導電度為  $30\text{mS/m}$ 。另外，將此餅採取一部分，以 2 重量%之漿料般，以水予以再分散，測定濾液導電度時，首先為  $25\text{mS/m}$ ，但於 1 小時後為  $240\text{mS/m}$ ，未達成平衡。

將此餅以  $110^{\circ}\text{C}$  乾燥，其次以  $600^{\circ}\text{C}$  於空氣中煅燒 2 小時。所得觸媒中的鈉為 1.3 重量%，煅燒後之觸媒比表面積為  $40\text{m}^2/\text{g}$ 。

[比較例 A3]

將實施例 A1 同樣處理所得之沈澱物，以過濾面積  $1.2\text{m}^2$  之濾紙加壓過濾，所得之餅於  $25^\circ\text{C}$ 、200 公升之蒸餾水中，以 30 分鐘再分散(換算金屬氫氧化物之沈澱物於漿料中的重量濃度 2.5wt%)，繼續攪拌 2 小時後，再以濾紙加壓過濾。此操作重複 3 次。此時沈澱物之全處理時間為 15hr，濾液導電度為  $11\text{mS/m}$ 。另外，將此餅採取一部分，以 2 重量%之漿料般，以水予以再分散，測定濾液導電度時，首先為  $9\text{mS/m}$ ，但於 1 小時後為  $95\text{mS/m}$ ，未達成平衡。

將此餅以  $110^\circ\text{C}$  乾燥，其次以  $600^\circ\text{C}$  於空氣中煅燒 2 小時。所得觸媒中的鈉為 0.54 重量%，煅燒後之觸媒比表面積為  $51\text{m}^2/\text{g}$ 。

#### [活性評估]

於反應管中填充上述所得之觸媒 2 毫升，於  $300^\circ\text{C}$  中，將  $\text{H}_2$  10vol% 與  $\text{N}_2$  90vol% 所形成之溫度  $300^\circ\text{C}$  的還原性氣體，通過 2 小時予以還原後，將  $\text{CO}_2$  25vol%、 $\text{H}_2$  75 vol% 之混合氣體，以 20 公升/hr 之速度通入觸媒層，並以壓力 5MPa、溫度  $250^\circ\text{C}$  之條件進行反應。將反應生成氣體以氣相層析予以分析，求出反應時間與甲醇生成量的關係。反應開始後，5 小時之甲醇生成量(g-MeOH/L-Cat/hr)表示於表 1。

#### [表 1]

	處理時間(hr)	Na(重量%)	甲醇生成量(g-MeOH/L-cat/hr)
實施例 A1	9	0.03	550
比較例 A1	7	1.4	320
比較例 A2	10	1.3	350
比較例 A3	15	0.54	500

### [實施例 B1]

(餅 1) 在劇烈攪拌之 125 公升的蒸餾水中，將實施例 A1 所調製之 A 液與 B 液，同時均以 200ml/min 之速度滴下(將此方法稱為共沈法)。將其放置一晝夜後，所得之沈澱物以實施例 A1 同樣之方法，以 2.4m<sup>3</sup> 之蒸餾水洗淨後，以加壓過濾器，回收餅。

(餅 2) 將餅 1 同樣處理所得之沈澱物，以實施例 A1 同樣之方法以 10m<sup>3</sup> 之蒸餾水洗淨後，以加壓過濾器，回收餅。

將回收之餅 1 以 500°C 乾燥 2 小時。此時之含水率相對於 600°C 處理之觸媒測定時，為 1wt%。於其中一邊由 2wt%，各以 2wt% 增加水添加量，添加到 16wt%，且確認強度最高的水添加量為 13wt%。另外，以熱天秤分析回收之餅 1 及餅 2(熱天秤測定結果表示於圖 1)。由熱天秤分析，於餅 1 及餅 2 均確認 13wt% 之含水率相當於以 280°C 熱處理時。

將所得之回收餅 1，以 280°C 乾燥 2 小時後(含水率 13%)，使粒徑一致呈 50~100 網目，添加滑劑，並且直接成形為 3mm 片劑。成形後，以 600°C 煅燒，獲得製品型式的觸媒。

### [參考例 B1]

將實施例 B1 所得之回收餅 1，以 500°C 乾燥 2 小時後(含

水率 1%)，使粒徑一致呈 50~100 網目，並添加滑劑。進而相對於觸媒添加 12wt% 水之後，靜置 1 日。將此粉體成形為 3mm 片劑。成形後，以 600°C 煅燒，獲得製品型式的觸媒。

表 2 中示出實施例 B1 與參考例 B1 之觸媒側面的壓壞強度、以及、甲醇合成反應之結果。此處，甲醇合成反應係同上述[活性評估]處理進行。

由上述實施例 B1 與參考例 B1，可知若根據本發明之製造方法，即使無水添加、靜置一日，亦可獲得性能同等的觸媒。

[表 2]

	壓壞強度	甲醇生成量(g-MeOH/L-cat/hr)
實施例 B1	40N	570
參考例 B1	39N	570

[實施例 C1]

<觸媒之製造>

將三水合硝酸銅 54.3 克、六水合硝酸鋅 39.1 克、九水合硝酸鋁 6.6 克、二水合亞硝酸銻 15.4 克及膠體二氧化矽(日產化學工業股份有限公司製「Snotex ST-O」)1.26 克溶解於蒸餾水，調製 500 毫升之水溶液，作成 A 液。此處「Snotex ST-O」為矽酸酐(SiO<sub>2</sub>)含量為 20~21 重量%、氧化鈉(Na<sub>2</sub>O)含量為 0.04 重量%以下、pH 為 2~4、粒徑為 10~20μm、黏度為 3cps/25°C 以下、比重為 1.12~1.14/25°C、凝固點為 0°C 的透明乳白色膠質液。

另外，將十水合碳酸鈉 139.0 克溶解於蒸餾水，調製 500

毫升之水溶液，作成 B 液。

於 400 毫升之蒸餾水中，將 A 液與 B 液同時滴下(將此方法稱為共沈法)。將其放置一晝夜後，所得之沈澱物，以實施例 A1 同樣之方法以蒸餾水洗淨後，再以 110°C、常壓乾燥 2 小時，其次以 600°C 於空氣中煅燒 2 小時。藉此獲得相當於目的銅系觸媒(I)的固體(I)。

所得之固體(I)之組成為 CuO : 45.2wt%、ZnO : 27.1wt%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 4.5wt%、ZrO<sub>2</sub> : 22.6wt%、SiO<sub>2</sub> : 0.6wt%。

<還原溫度之影響>

於反應管中填充上述所得之固體(I)0.2 克，將 H<sub>2</sub> 5vol% 與 Ar 95vol% 所形成之還原性氣體，以各溫度通過 2 小時予以還原後，以 40°C 使 N<sub>2</sub>O 2.5vol% 與 He 97.5vol% 所形成的氣體流通，由 N<sub>2</sub>O 的吸附量算出銅的表面積。結果示於表 3。於此觸媒中，算出  $S_{300} = 15.4\text{m}^2/\text{g-cat}$ 、 $S_{500}/S_{300} = 1.4$ 。

[表 3]

還原溫度(°C)	Cu 表面積(m <sup>2</sup> /g-cat)
200	12.4
250	13.7
300	15.4
350	17.4
400	19.9
450	21.5
500	21.6
550	21.7

<甲醇合成中之觸媒的活性試驗>

於反應管中填充上述所得之觸媒 2 毫升，將 H<sub>2</sub> 5vol% 與

N<sub>2</sub> 95vol% 所形成之還原性氣體，以還原溫度 400°C 通過 2 小時予以還原。若根據表 3 之結果，此還原處理之觸媒為 Cu 表面積為 19.9m<sup>2</sup>/g-cat。此還原處理後，將 CO<sub>2</sub> 25vol%、H<sub>2</sub> 75vol% 之混合氣體，以 20 公升/hr 之速度通入觸媒層，並以壓力 5MPa、溫度 250°C 之條件進行反應。反應生成氣體以氣相層析予以分析，求出反應時間與甲醇生成量的關係。

○ 甲醇生成量為 600g-MeOH/L-Cat/hr。

[參考例 C1]

於實施例 C1 之觸媒中，除了使用以還原溫度 250°C 處理的觸媒以外，進行與實施例 C1 同樣之活性試驗。

甲醇生成量於初期為 430g-MeOH/L-Cat/hr，活性雖慢慢上升，但即使經過 2 個月，亦未達到安定性能。

[參考例 C2]

○ 於實施例 C1 之觸媒中，除了使用以還原溫度 600°C 處理的觸媒以外，進行實施例 C1 同樣之活性試驗。

甲醇生成量為 510g-MeOH/L-Cat/hr。

【圖式簡單說明】

圖 1 係示出實施例 B1 記載之餅 1 與餅 2 之熱天秤分析的圖表。

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：099105151

B01J 37/03 (2010.01)

※申請日：99/02/23

B01J 37/06 (2010.01)

※IPC 分類：

B01J 23/12 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

B01J 31/16

B01J 37/08 (2010.01)

銅系觸媒之製造方法，銅系觸媒及其前處理方法

PROCESS FOR PREPARING COPPER-BASED CATALYST, COPPER-BASED CATALYST, AND PRETREATMENT METHOD OF THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種觸媒活性良好，且耐久性顯著優異之再現性佳之銅系觸媒之製造方法。

本發明係以氧化銅作為必須成分之金屬氧化物所構成之觸媒之製造方法，其特徵為包含下述步驟：(1)將含銅之酸性金屬鹽溶液與沈澱劑溶液接觸，以獲得含有觸媒前驅物沈澱物之漿料溶液的步驟；及(2)使漿料溶液與洗淨液連續接觸，實質上保持懸浮狀態，以洗淨沈澱物的步驟。

## 三、英文發明摘要：

There is provided by the present invention a process for preparing a copper-based catalyst having good catalytic activity, markedly excellent durability and good reproducibility. The process for preparing a copper-based catalyst of the invention is a process for preparing a catalyst composed of metal oxides containing copper oxide as an essential component and is characterized by comprising the following steps : (1) a step of bringing an acidic metal salt solution containing copper and a precipitant solution into contact with each other to obtain a slurry solution containing a precipitate of a catalyst precursor, and (2) a step of continuously bringing the slurry solution and a wash liquid into contact with each other to wash the precipitate, with substantially keeping the suspended state.

七、申請專利範圍：

1.一種銅系觸媒之製造方法，係以氧化銅作為必須成分之金屬氧化物所構成之觸媒之製造方法，其特徵為，其包含下列步驟：

(1)將含銅之酸性金屬鹽溶液與沈澱劑溶液接觸，以獲得含有觸媒前驅物沉澱物之漿料溶液的步驟；及

(2)使漿料溶液與洗淨液連續接觸，實質上保持懸浮狀態，以洗淨沈澱物的步驟。

2.如申請專利範圍第 1 項之銅系觸媒之製造方法，其中，以上述氧化銅作為必須成分之金屬氧化物所構成之觸媒，進一步含有由氧化鋅、氧化鋁、氧化鋇、氧化鎳及氧化矽中選出至少 1 種的氧化物。

3.如申請專利範圍第 1 項之銅系觸媒之製造方法，其中，上述以氧化銅作為必須成分之金屬氧化物所構成之觸媒，係以氧化銅、氧化鋅及氧化鋁作為必須成分，且以氧化鋇、氧化鎳及氧化矽作為任意成分。

4.如申請專利範圍第 1 項之銅系觸媒之製造方法，其中，上述洗淨液為水。

5.如申請專利範圍第 1 項之銅系觸媒之製造方法，其中，上述含銅之酸性金屬鹽溶液與沈澱劑溶液均為水溶液，

又，於上述步驟(1)中，將該等水溶液於水中混合生成觸媒前驅物之沈澱物後，於上述步驟(2)中，在上述沈澱物於

水中呈高分散之狀態下，充分達到沈澱劑成分之鹼金屬的溶解平衡，且，實質上保持懸浮狀態，使漿料溶液與水所形成的洗淨液接觸，以洗淨沈澱物。

6.如申請專利範圍第 5 項之銅系觸媒之製造方法，其中，上述步驟(2)包含連續進行漿料液相部的萃取和水所形成之洗淨液的供給，以去除沈澱劑成分之鹼金屬的步驟，並且於上述步驟(2)接著包含有：

○ (3)未追加水而將漿料液相部萃取出系統外，提高漿料溶液中之觸媒前驅物的含有濃度，以獲得餅狀沈澱物的步驟、和

(4)將餅狀之沈澱物乾燥、煅燒，以獲得金屬氧化物的步驟。

7.如申請專利範圍第 6 項之銅系觸媒之製造方法，其中，上述沈澱劑為鹼金屬鹽，

○ 於上述步驟(2)中去除鹼金屬，直到觸媒中所含有之鹼金屬濃度為 0.1 重量%以下。

8.如申請專利範圍第 6 項之銅系觸媒之製造方法，其中，漿料液相部、及萃取出水之乾燥前的餅狀沈澱物溫度為 10~40℃。

9.如申請專利範圍第 5 項之銅系觸媒之製造方法，其中，於上述步驟(1)中，生成觸媒前驅物沈澱物之 pH 為 5~9 之範圍，換算漿料溶液中觸媒前驅物之金屬氫氧化物的沈澱物濃

度為 0.5~12 重量%之範圍。

10.如申請專利範圍第 6 項之銅系觸媒之製造方法，其中，於上述步驟(4)中，控制溫度及壓力，以使乾燥後之觸媒前驅物含水率為 8~17 重量%之範圍後，將觸媒前驅物煅燒。

11.如申請專利範圍第 10 項之銅系觸媒之製造方法，其中，於上述步驟(4)中，係以 100~400°C 之範圍，實施餅狀沈澱物的乾燥。

12.如申請專利範圍第 10 項之銅系觸媒之製造方法，其中，以打錠成形上述觸媒。

13.如申請專利範圍第 10 項之銅系觸媒之製造方法，其中，於上述步驟(4)中，係以 280~690°C 之範圍，實施乾燥後之觸媒前驅物的煅燒。

14.一種銅系觸媒，係於含氫之氣體流通下，且以高於觸媒反應溫度、低於煅燒溫度之溫度，還原申請專利範圍第 1 至 13 項中任一項之製造方法所得之觸媒而獲得。

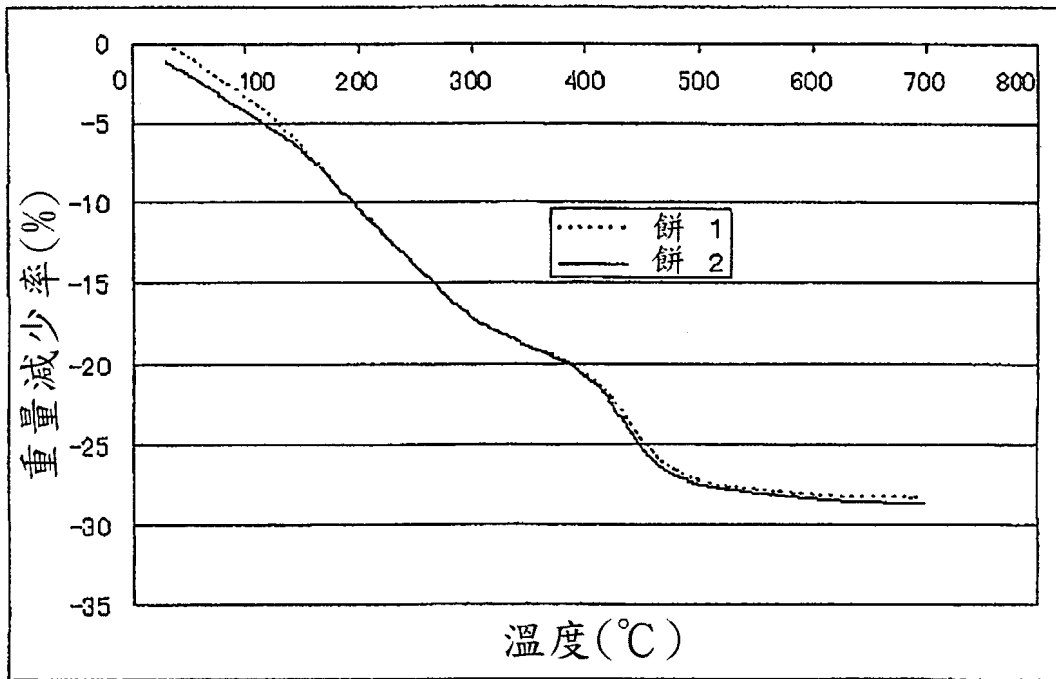
15.如申請專利範圍第 14 項之銅系觸媒，其中，以 300~550 °C 之溫度還原而得。

16.一種銅系觸媒之前處理方法，係於觸媒反應前，在含氫之氣體流通下，以 300~550°C 之溫度，還原申請專利範圍第 1 至 13 項中任一項之製造方法所得之觸媒。

17.如申請專利範圍第 16 項之銅系觸媒之前處理方法，其中，含氫氣體的氫濃度為 0.1~10 體積%。

八、圖式：

圖 1



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無