

明 細 書

発明の名称：メタノールの製造方法

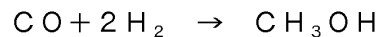
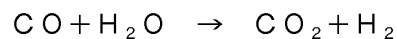
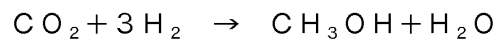
技術分野

[0001] 本発明は、触媒に酸化炭素と水素とを含む原料ガスを接触させる工程を含むメタノールの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] メタノールは工業的に重要な基礎原料である。そのため、省エネルギー化や経済性などの理由により、製造プロセスの高効率化が求められてきた。一般的なメタノール合成プロセスは、炭素源である合成ガス由来の酸化炭素と、水素とを主原料に用いる。この合成プロセスにおいては、銅と酸化亜鉛とからなる触媒（Cu-ZnO触媒）が用いられることが知られている。

[0003] 酸化炭化および水素からメタノールを合成する反応は、以下の素反応およびその逆反応が同時に発生し、化学平衡の影響を受けながら進行することが知られている。



[0004] メタノール合成反応を促進させる触媒としては、例えば特許文献1では、銅に対する亜鉛のモル比が0.5～0.7である触媒が開示されている。同文献によると、この触媒は、アルカリ金属の含有量が0～0.2モル%であってもよいとされている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2013/183577号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、従来知られているメタノールの製造方法では、触媒の寿命

は必ずしも満足できるものではなく、触媒安定性がさらに良好なメタノールの製造方法が求められていた。

[0007] 本発明の一態様は、触媒の経時的な安定性が高いメタノールの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、以下の構成を包含している。

<1>

酸化炭素と水素とを含む原料ガスを触媒に接触させてメタノールを得る工程を含む、メタノールの製造方法であって、

前記触媒は、

1) 銅および亜鉛を含んでおり、銅に対する亜鉛のモル比 (Zn/Cu) が $0.3 \sim 0.45$ であり、

2) アルカリ金属の含有率が $0 \sim 0.05$ 質量%である、
ことを特徴とするメタノールの製造方法。

<2>

前記原料ガスが水を含む、<1>に記載のメタノールの製造方法。

<3>

前記アルカリ金属がナトリウムである、<1>または<2>に記載のメタノールの製造方法。

<4>

前記触媒中における前記ナトリウムの含有率が、 $0.01 \sim 0.05$ 質量%である、<3>に記載のメタノールの製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明の一態様によれば、触媒の経時的な安定性が高いメタノールの製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の一実施形態に関して以下に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明は、以下に説明する各構成に限定されるものではない。

く、特許請求の範囲に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態に関しても本発明の技術的範囲に含まれる。なお、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「A～B」は、「A以上、B以下」を意味する。

[0011] 〔メタノールの製造方法〕

本発明の一実施形態に係るメタノールの製造方法は、酸化炭素と水素を含む原料ガスを、銅および亜鉛を含む触媒に接触させてメタノールを得る工程を含む。後述するように、この触媒は特定の組成を有しており、経時的な安定性に優れている。そのため、本発明の一実施形態に係る製造方法によれば、長時間にわたって安定した製造が可能になる。

[0012] 当該工程における反応条件は、例えば、反応温度：150～300℃、反応圧力（ゲージ圧）：0.5～10MPa-Gとすることができる。本発明の一実施形態に係る製造方法においては、通常、一酸化炭素が副生成物となる。ただし、反応条件によっては、一酸化炭素が主生成物となることがある。

[0013] 当該工程において使用する反応器の例としては、固定床反応器が挙げられる。また、凝縮面を有しており、生成したメタノールおよび水を含む高沸成分を反応器内で凝縮させることができる反応器も、好ましく使用される。

[0014] 〔原料ガス〕

原料ガスには、酸化炭素および水素が含まれている。酸化炭素とは、一酸化炭素および二酸化炭素の少なくとも一方である。酸化炭素として一酸化炭素および二酸化炭素の両方を用いる場合、それらは任意の比率で含まれていてもよい。

[0015] 原料ガスにおいて、酸化炭素に対する水素のモル比は特に限定されず、任意である。原料ガスは、メタノールの製造に影響しない程度であれば、酸化炭素および水素以外の成分が含まれていてもよい。このような成分の例としては、窒素などの第3成分や、酸化炭素製造に伴う副生成物などの不純物が挙げられる。

[0016] 原料ガスには、さらに水が含まれていてもよい。本来、メタノールの製造においては、原料ガス中の水が少ないほど好ましいとされている。しかし、本発明の一実施形態に係る製造方法によれば、ある程度の水を含む原料ガスを用いたとしても、触媒の安定性が保たれる。

[0017] 反応器の入口における水蒸気の分圧の下限は、0.05 kPa以上、0.5 kPa以上、5 kPa以上、10 kPa以上、20 kPa以上、30 kPa以上、40 kPa以上または45 kPa以上である。また、反応器の入口における水蒸気の分圧の上限は、300 kPa以下、200 kPa以下、150 kPa以下、100 kPa、90 kPa以下、80 kPa以下、70 kPa以下、60 kPa以下または50 kPa以下である。

[0018] 酸化炭素、水素および水蒸気は、それぞれ別々に反応器に導入してもよいし、任意の組合せの混合ガスとして反応器に導入してもよい。

[0019] [触媒]

本発明の一態様において用いられるメタノール製造用触媒は、銅および亜鉛を含む触媒である。銅は、酸化銅(CuO)の形態であってもよく、単体(Cu)の形態であってもよい。当該触媒の構成成分は、前記の成分のみに限定されるものではなく、他の元素を含んでいてもよい。

[0020] 当該触媒における、銅に対する亜鉛のモル比(Zn/Cu)は0.30～0.45であり、好ましくは0.30～0.40である。該モル比が小さ過ぎると、Cu結晶の凝集が起こりやすくなり、活性低下が速くなる場合がある。該モル比が大き過ぎると、活性成分であるCuが少なくなるため、活性が低下することがある。

[0021] また当該触媒は、アルカリ金属を含んでいてもよい。当該触媒におけるアルカリ金属の含有量の下限は、0質量%以上、0.001質量%以上、0.01質量%以上または0.015質量%以上である。当該触媒におけるアルカリ金属の含有量の上限は、0.05質量%以下、0.04質量%以下または0.03質量%以下である。アルカリ金属含有量が多すぎると、Cu結晶の凝集が起こりやすくなり、活性低下が速くなる場合がある。当該触媒にお

けるアルカリ金属含有量は、0質量%であってもよい。

[0022] アルカリ金属の例としては、Na、KおよびRbが挙げられる。一実施形態において、アルカリ金属は、Naである。

[0023] 〔触媒の製造方法〕

本発明の一態様において用いられるメタノール製造用触媒の製造方法は特に限定されず、公知の方法であってもよい。例えば、触媒を構成する各金属元素の酸性塩水溶液を沈殿剤で沈殿させた後、乾燥および焼成を経て製造することができる（特開2010-194421号を参照）。

[0024] 〔触媒の使用〕

本発明の一実施形態に係る製造方法において、上述の触媒は、そのまま本発明に使用してもよいし、還元性ガス（水素、水素と窒素の混合ガス、一酸化炭素を含むガスなど）で還元してから用いてもよい。例えば、触媒がCuO-ZnO触媒である場合には、水素を含むガスにCuO-ZnO触媒を接触させ、還元状態のCu-ZnO触媒に変化させてから原料ガスと接触させることが好ましい態様の1つとして挙げられる。

[0025] 触媒を反応器に充填する際には、原料ガスおよび反応生成物に対して不活性な種々の希釈剤と触媒とを混合しても良い。希釈剤としては銅、アルミナ、ジルコニア、石英、ガラス、シリコンカーバイドなどが挙げられる。希釈剤の形状は顆粒状、球状、円柱状などに成型されたもの、不定形のものなどが挙げられる。希釈剤として銅を使用する場合、この銅は触媒のZn/Cuモル比の計算には含めない。

実施例

[0026] 以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0027] 実施例および比較例における活性残存率は次式により定義される値である。活性残存率は触媒の経時的な活性低下を表す指標であり、高いほど経時的な活性低下が抑えられた触媒であることを示す。

活性残存率(%) = [反応開始15時間目の二酸化炭素転化率] / [反応開始2

時間目の二酸化炭素転化率]×100

[0028] 〔実施例1〕

0.5mm～1.7mmの粒子径となるように篩で整粒した2gのCuO-ZnO触媒（Zn/Cuモル比：0.35、ナトリウム含有率：0.03質量%）を銅顆粒（0.8～2mm）と混合し、全体を3mLとした。この混合物を、ステンレス製の単管式固定床反応器（内径：12mm）に充填した。次いで、水素（7NmL/min）およびアルゴン（133NmL/min）を反応器に流通させ、触媒層温度を150℃まで昇温した。その後、昇温速度：1℃/分で室温から300℃まで昇温後、300℃で2時間保持した。

[0029] 温度：240℃、ゲージ圧力：0.80MPa-Gにて、二酸化炭素（24体積%）、水素（72体積%）、窒素（4体積%）からなる混合ガスを、流量：250NmL/minで反応器に供給した。これと同時に、ガス化させた水を、流量：0.01g/minの流量で反応器に供給した。このとき、反応器入口における水蒸気圧力は、47kPaと計算される。このようにして、メタノールが得られる。

[0030] 原料ガスと触媒との接触開始から2時間後における原料二酸化炭素の転化率は、7.7%であった。原料ガスと触媒との接触開始から15時間後における原料二酸化炭素の転化率は、7.6%であった。したがって、活性残存率は99%であった。このように、実施例1では、原料ガスの供給開始から15時間を経過しても、転化率がほとんど低下しなかった。

[0031] 〔実施例2〕

使用したCuO-ZnO触媒のナトリウム含有率が0.05質量%であること以外は、実施例1と同様の操作を行った。原料ガスと触媒との接触開始から2時間後における原料二酸化炭素の転化率は、6.7%であった。原料ガスと触媒との接触開始から15時間後における原料二酸化炭素の転化率は、5.6%であった。したがって、活性残存率は84%であった。このように、実施例2では、原料ガスの供給開始から15時間を経過した時点で転化

率の低下が見られたが、許容できる程度であった。

[0032] 〔比較例 1〕

(i) 使用した CuO-ZnO 触媒の Zn/Cu モル比が 0.34 であり、
(ii) ナトリウム含有率が 0.06 質量%であり、(iii) 反応器の内径が 15.5 mm であること以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。原料ガスと触媒との接触開始から 2 時間後における原料二酸化炭素の転化率は、5.3%であった。原料ガスと触媒との接触開始から 15 時間後における原料二酸化炭素の転化率は、2.3%であった。したがって、活性残存率は 43%であった。このように、比較例 1 では、原料ガスの供給開始から 15 時間を経過した時点で転化率の大幅な低下が見られた。

[0033] 〔比較例 2〕

(i) 使用した CuO-ZnO 触媒の Zn/Cu モル比が 0.17 であり、
(ii) ナトリウム含有率が 0.02 質量%であること以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。原料ガスと触媒との接触開始から 2 時間後における原料二酸化炭素の転化率は、4.6%であった。原料ガスと触媒との接触開始から 15 時間後における原料二酸化炭素の転化率は、3.4%であった。したがって、活性残存率は 73%であった。このように、比較例 2 では、活性が低く、かつ、原料ガスの供給開始から 15 時間を経過した時点で転化率の大幅な低下が見られた。

[0034] 〔実施例 3〕

0.5 mm~1.7 mm の粒子径となるように篩で整粒した 2 g の CuO-ZnO 触媒 (Zn/Cu モル比: 0.35、ナトリウム含有率: 0.03 質量%) を銅顆粒 (0.8~2 mm) と混合し、全体を 3 mL とした。この混合物を、ステンレス製の単管式固定床反応器 (内径: 12 mm) に充填した。次いで、水素 (7 NmL/min) およびアルゴン (133 NmL/min) を反応器に流通させ、触媒層温度を 150℃まで昇温した。その後、昇温速度: 1℃/分で室温から 300℃まで昇温後、300℃で 2 時間保持した。

[0035] 温度：240℃、ゲージ圧力：0.80MPa-Gにて、二酸化炭素（24体積％）、水素（72体積％）、窒素（4体積％）からなる混合ガスを、流量：250NmL/minで反応器に供給した。これと同時に、7NmL/minの水素ガスを25℃の水にバブリングさせ、飽和水蒸気圧分の水を含ませた水素ガス（水分圧3kPa）を上記混合ガスと併せて反応器へ供給した。このとき、反応器入口における水蒸気圧力は、0.08kPaと計算される。このようにして、メタノールが得られる。

[0036] 原料ガスと触媒との接触開始から2時間後における原料二酸化炭素の転化率は、14.5％であった。原料ガスと触媒との接触開始から15時間後における原料二酸化炭素の転化率は、14.2％であった。したがって、活性残存率は98％であった。このように、実施例3では、原料ガスの供給開始から15時間を経過しても、転化率がほとんど低下しなかった。

[0037] 〔実施例4〕

(i) 使用したCuO-ZnO触媒のZn/Cuモル比が0.44であり、
(ii) ナトリウム含有率が0.03質量％であること以外は、実施例3と同様の操作を行った。原料ガスと触媒との接触開始から2時間後における原料二酸化炭素の転化率は、10.8％であった。原料ガスと触媒との接触開始から15時間後における原料二酸化炭素の転化率は、10.3％であった。したがって、活性残存率は96％であった。このように、実施例4では、原料ガスの供給開始から15時間を経過しても、転化率がほとんど低下しなかった。

[0038] 〔実施例5〕

凝縮面を有しており、生成したメタノールおよび水を含む高沸成分を反応器内で凝縮させることができる反応器を使用した。当該反応器は、ステンレス製の反応器本体（内径：26mm）、ステンレス製のパンチングメタル内筒（外径：15mm、厚さ：0.5mm）およびステンレス製の冷却管（外径：6mm）を同心円状に備えた構造を有する。0.5mm～1.7mmの粒子径となるように篩で整粒した1.6gのCuO-ZnO触媒（Zn/Cu

u モル比：0.35、ナトリウム含有率：0.03質量％）を銅顆粒（0.8～2mm）と混合し、全体を18mLとした。この混合物を、上記反応器本体と内筒の間に充填した。内筒と冷却管の間は空洞であり、ガスおよび凝縮成分が触媒層と冷却管とを行き来できる。

[0039] 水素（7NmL/min）およびアルゴン（133NmL/min）を反応器に流通させ、触媒層温度を150℃まで昇温した。その後、昇温速度：1℃/分で室温から300℃まで昇温後、300℃で2時間保持した。

[0040] 温度：240℃、冷却水温度：10℃、ゲージ圧力：0.90MPa-Gにて、二酸化炭素（24体積％）、水素（72体積％）、窒素（4体積％）からなる混合ガスを、流量：50NmL/minで反応器に供給した。これと同時に、ガス化させた水を、流量：0.01g/minの流量で反応器に供給した。このとき、反応器入口における水蒸気圧力は、196kPaと計算される。このようにして、メタノールが得られる。

[0041] 原料ガスと触媒との接触開始から2時間後における原料二酸化炭素の転化率は、43.6％であった。原料ガスと触媒との接触開始から15時間後における原料二酸化炭素の転化率は、43.8％であった。したがって、活性残存率は100％であった。このように、実施例5では、原料ガスの供給開始から15時間を経過しても、転化率がほとんど低下しなかった。

[0042] 〔実施例6〕

実施例5で使用した反応器を使用した。0.5mm～1.7mmの粒子径となるように篩で整粒した1.6gのCuO-ZnO触媒（Zn/Cuモル比：0.35、ナトリウム含有率：0.03質量％）を銅顆粒（0.8～2mm）と混合し、全体を18mLとした。この混合物を、反応器本体と内筒の間に充填した。

[0043] 水素（7NmL/min）およびアルゴン（133NmL/min）を反応器に流通させ、触媒層温度を150℃まで昇温した。その後、昇温速度：1℃/分で室温から300℃まで昇温後、300℃で2時間保持した。

[0044] 温度：240℃、冷却水温度：10℃、ゲージ圧力：0.90MPa-G

にて、二酸化炭素（１２体積％）、一酸化炭素（１６体積％）、水素（６８体積％）、窒素（４体積％）からなる混合ガスを、流量：５０ＮｍＬ／ｍｉｎで反応器に供給した。これと同時に、７ＮｍＬ／ｍｉｎの水素ガスを２５℃の水にバブリングさせ、飽和水蒸気圧分の水を含ませた水素ガス（水分圧３ｋＰａ）を上記混合ガスと併せて反応器へ供給した。このとき、反応器入口における水蒸気圧力は、０．３７ｋＰａと計算される。このようにして、メタノールが得られる。

[0045] 原料ガスと触媒との接触開始から２時間後における原料二酸化炭素の転化率は、３４．２％であった。原料ガスと触媒との接触開始から１５時間後における原料二酸化炭素の転化率は、３４．２％であった。したがって、活性残存率は１００％であった。このように、実施例６では、原料ガスの供給開始から１５時間を経過しても、転化率がほとんど低下しなかった。

[0046] [表１]

表 1

	Zn/Cu モル比	Na 濃度	活性残存率 (%)	2 時間後転化率 (%)	15 時間後転化率 (%)
実施例 1	0.35	0.03	99	7.7	7.6
実施例 2	0.35	0.05	84	6.7	5.6
実施例 3	0.35	0.03	98	14.5	14.2
実施例 4	0.44	0.03	96	10.8	10.3
実施例 5	0.35	0.03	100	43.6	43.8
実施例 6	0.35	0.03	100	34.2	34.2
比較例 1	0.34	0.06	43	5.3	2.3
比較例 2	0.17	0.02	73	4.6	3.4

[0047] [結果]

実施例１と比較例１の違いは、比較例１では触媒中のナトリウム濃度が０．０５質量％を超えていることであった。実施例１と比較例２との違いは、比較例２では触媒のＺｎ／Ｃｕモル比が０．３未満であることであった。比較例１、２に係る製造方法は、実施例１に係る製造方法よりも、活性残存率が顕著に低下していた。一方、実施例３～６のように、転化率を向上させた製造条件を採用した場合でも、実施例に係る製造方法では、活性残存率が充

分に維持されていた。

産業上の利用可能性

[0048] 本発明は、メタノールの製造に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 酸化炭素と水素とを含む原料ガスを触媒に接触させてメタノールを得る工程を含む、メタノールの製造方法であって、
前記触媒は、
1) 銅および亜鉛を含んでおり、銅に対する亜鉛のモル比 (Zn/Cu) が $0.3 \sim 0.45$ であり、
2) アルカリ金属の含有率が $0 \sim 0.05$ 質量%である、
ことを特徴とするメタノールの製造方法。
- [請求項2] 前記原料ガスが水を含む、請求項1に記載のメタノールの製造方法。
- [請求項3] 前記アルカリ金属がナトリウムである、請求項1または2に記載のメタノールの製造方法。
- [請求項4] 前記触媒中における前記ナトリウムの含有率が、 $0.01 \sim 0.05$ 質量%である、請求項3に記載のメタノールの製造方法。