

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年9月10日 (10.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/076063 A1

(51) 国際特許分類: B01J 29/10, 29/72, 29/20, 29/42, 37/04, C10G 2/00, C07C 1/04, 9/08, 9/10, C10L 1/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/002202

(22) 国際出願日: 2004年2月25日 (25.02.2004)

(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2003-049588 2003年2月26日 (26.02.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ガス合成株式会社 (JAPAN GAS SYNTHESIZE, LTD.) [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門2-6-13 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤元 薫 (FUJIMOTO, Kaoru) [JP/JP]; 〒8080135 福岡県北九州市若松区ひびきの1番1号北九州市立大学内 Fukuoka (JP). 朝見 賢二 (ASAMI, Kenji) [JP/JP]; 〒8080135 福岡県北九州市若松区ひびきの1番1号北九州市立

大学内 Fukuoka (JP). 浅岡 佐知夫 (ASAOKA, Sachio) [JP/JP]; 〒8080135 福岡県北九州市若松区ひびきの1番1号北九州市立大学内 Fukuoka (JP). 黎晓红 (LI, Xiaohong) [CN/JP]; 〒8080135 福岡県北九州市若松区ひびきの1番1号北九州市立大学内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外 (MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂1丁目9番20号第16興和ビル8階 Tokyo (JP).

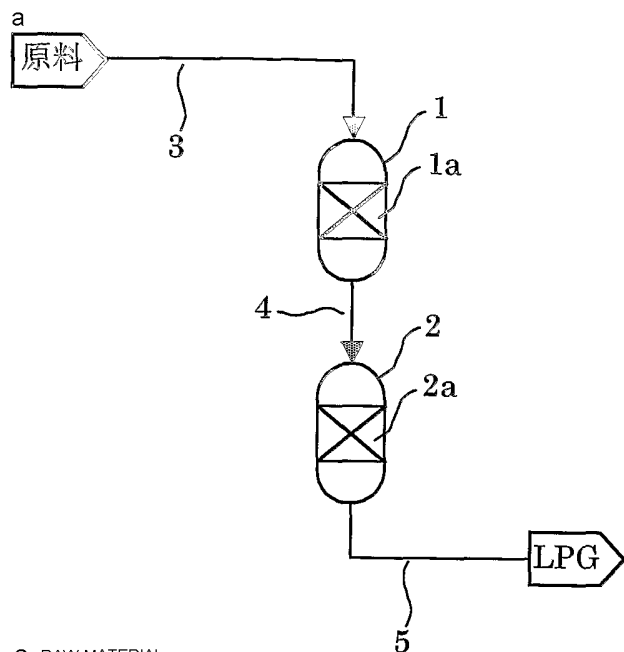
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU,

[続葉有]

(54) Title: CATALYST FOR PRODUCING LIQUEFIED PETROLEUM GAS, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND PROCESS FOR PRODUCING LIQUEFIED PETROLEUM GAS WITH THE CATALYST

(54) 発明の名称: 液化石油ガス製造用触媒、その製造方法、および、この触媒を用いた液化石油ガスの製造方法



a..RAW MATERIAL

(57) Abstract: A catalyst for the production of a liquefied petroleum gas which comprises a methanol synthesis catalyst ingredient and a zeolite catalyst ingredient. Carbon monoxide is reacted with hydrogen in the presence of the catalyst to produce a liquefied petroleum gas comprising propane as the main component.

(57) 要約: 本発明の液化石油ガス製造用触媒は、メタノール合成触媒成分とゼオライト触媒成分とを含有するものであり、この触媒の存在下、一酸化炭素と水素とを反応させて主成分がプロパンである液化石油ガスを製造する

WO 2004/076063 A1



MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

- 国際調査報告書

## 明細書

液化石油ガス製造用触媒、その製造方法、および、  
この触媒を用いた液化石油ガスの製造方法

### 技術分野

本発明は、一酸化炭素と水素とを反応させて主成分がプロパンである液化石油ガスを製造するための触媒、その触媒の製造方法、および、その触媒を用いた液化石油ガスの製造方法に関する。

### 背景技術

液化石油ガス（LPG）は、常温常圧下ではガス状を呈する石油系もしくは天然ガス系炭化水素を圧縮し、あるいは同時に冷却して液状にしたものをいい、その主成分はプロパンまたはブタンである。液体の状態での貯蔵および輸送が可能なLPGは可搬性に優れ、供給にパイプラインを必要とする天然ガスとは違い、ポンペに充填した状態でどのような場所にでも供給することができるという特徴がある。そのため、プロパンを主成分とするLPG、すなわちプロパンガスが、家庭用・業務用の燃料として広く用いられている。現在、日本国内においても、プロパンガスは約2,500万世帯（全世帯の50%以上）に供給されている。また、プロパンガスは工業用燃料、自動車用燃料としても使用されている。

従来、LPGは、1) 湿性天然ガスから回収する方法、2) 原油のスタビライズ（蒸気圧調整）工程から回収する方法、3) 石油精製工程などで生成されるものを分離・抽出する方法などにより生産されている。

LPG、特に家庭用・業務用の燃料として用いられるプロパンガスは将来的にも需要が見込め、工業的に実施可能な、新規な製造方法を確立できれば非常に有用である。

LPGの製造方法として、“Selective Synthesis of LPG from Synthesis Gas”, Kaoru

Fujimoto et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, p. 3059-3060 (1985) には、メタノール合成用触媒である 4wt%Pd/SiO<sub>2</sub>、Cu-Zn-Al 混合酸化物 [Cu:Zn:Al=40:23:37 (原子比)] または Cu 系低圧メタノール合成用触媒 (商品名: BASF S3-85) と、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=7.6 の高シリカ Y 型ゼオライトとから成るハイブリッド触媒を用い、合成ガスからメタノール、ジメチルエーテルを経由して C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> のパラフィンを選択率 69~85% で製造する方法が開示されている。しかしながら、この方法では、プロパン (C<sub>3</sub>) およびブタン (C<sub>4</sub>) の選択率は 63~74% 程度であり、生成物は LPG 製品として適したものとは言い難い。

また、上記の “Selective Synthesis of LPG from Synthesis Gas”, Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, p. 3059-3060 (1985) に記載の方法により得られる生成物の主成分はブタンである。家庭用・業務用の燃料として用いられる LPG は、前述の通り、プロパンガスである。プロパンガスは、ブタンガスと比べて、低温下でも安定した高出力で燃焼を続けることができる利点がある。家庭用・業務用の燃料として、また工業用燃料、自動車用燃料としても広く用いられる易液化性燃料ガスとしては、冬季あるいは寒冷地においても十分なより高い蒸気圧を持ち、かつ、燃焼時においてより高カロリーであるプロパンガスの方がブタンガスよりも優れている。

#### 発明の開示

本発明の目的は、一酸化炭素と水素とを反応させて主成分がプロパンである液化石油ガスを製造することができる触媒、その触媒の製造方法、および、その触媒を用いた液化石油ガスの製造方法を提供することである。

本発明によれば、一酸化炭素と水素とを反応させてプロパンを主成分とする液

化石油ガスを製造する際に用いられる触媒であって、メタノール合成触媒成分とゼオライト触媒成分とを含有することを特徴とする液化石油ガス製造用触媒が提供される。

また、本発明によれば、該ゼオライト触媒成分に対する該メタノール合成触媒成分の含有比率（質量基準）が、0.5～3 [メタノール合成触媒成分/ゼオライト触媒成分] である上記の液化石油ガス製造用触媒が提供される。

また、本発明によれば、該ゼオライト触媒成分が、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が10～50のゼオライトである上記の液化石油ガス製造用触媒が提供される。

また、本発明によれば、該ゼオライト触媒成分が、反応分子の拡散が可能な細孔の広がりか3次元である中細孔ゼオライトまたは大細孔ゼオライトである上記の液化石油ガス製造用触媒が提供される。

また、本発明によれば、メタノール合成触媒成分とゼオライト触媒成分とを別途に調製し、これらを混合する上記の液化石油ガス製造用触媒の製造方法が提供される。

また、本発明によれば、上記の液化石油ガス製造用触媒の存在下で一酸化炭素と水素とを反応させ、主成分がプロパンである液化石油ガスを製造することを特徴とする液化石油ガスの製造方法が提供される。

また、本発明によれば、上記の液化石油ガス製造用触媒を含有する触媒層に合成ガスを流通させて、主成分がプロパンである液化石油ガスを製造する液化石油ガス製造工程を有することを特徴とする液化石油ガスの製造方法が提供される。

また、本発明によれば、（1）炭化水素ガスと水蒸気とを反応させて合成ガスを製造する合成ガス製造工程と、

（2）上記の液化石油ガス製造用触媒を含有する触媒層に合成ガスを流通させて、主成分がプロパンである液化石油ガスを製造する液化石油ガス製造工程とを有することを特徴とする液化石油ガスの製造方法が提供される。

本発明の触媒の存在下で一酸化炭素と水素とを反応させると、次のような反応

が起こり、主成分がプロパンであるLPGを製造することができる。まず、メタノール合成触媒成分上で一酸化炭素と水素とからメタノールが合成される。次いで、合成されたメタノールはゼオライト触媒成分の細孔内の活性点にて主成分がプロピレンである低級オレフィン炭化水素に転換される。この反応では、メタノールの脱水によってカルベン ( $H_2C:$ ) が生成し、このカルベンの重合によって低級オレフィンが生成すると考えられる。そして、生成した低級オレフィンはゼオライト触媒成分の細孔内から抜け出し、メタノール合成触媒成分上で速やかに水素化されて主成分がプロパンであるLPGとなる。

本発明の触媒の存在下では、生成したメタノールは速やかに次の反応（メタノールから低級オレフィンへの転換反応）の原料となるため、メタノール合成反応は生成系に有利である。また、メタノールの転換反応においては、希薄メタノール原料系が成り立つとともに、触媒として、反応分子の拡散が制限され、かつ、低濃度活性点である、好ましくは $SiO_2/Al_2O_3$ モル比が10～50の値を有する、いわゆる高シリカゼオライトを用いるため、重合反応としては低い重合度に止まり、主成分がプロピレンである低級オレフィンが生成する。その生成した低級オレフィンは、ゼオライト触媒成分の比較的大きく、反応分子の拡散が可能な細孔の広がりがある細孔内から容易に抜け出すことができ、メタノール合成触媒成分上で速やかに水素化されることによって、さらなる重合反応に不活性となり、安定化する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明のLPGの製造方法を実施するのに好適なLPG製造装置の一例について、主要な構成を示すプロセスフロー図である。

#### 主要な符号の説明

- 1 改質器
- 1 a 改質触媒層
- 2 反応器

## 2 a 触媒層

## 3、4、5 ライン

発明を実施するための最良の形態

本発明の触媒は、メタノール合成触媒成分とゼオライト触媒成分とを含有する。ここで、メタノール合成触媒成分とは、 $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ の反応において触媒作用を示すものを指す。また、ゼオライト触媒成分とは、メタノールの炭化水素への縮合反応および／またはジメチルエーテルの炭化水素への縮合反応において触媒作用を示すゼオライトを指す。

ゼオライト触媒成分に対するメタノール合成触媒成分の含有比率（質量基準）は、0.5以上 [メタノール合成触媒成分／ゼオライト触媒成分] であることが好ましく、0.8以上 [メタノール合成触媒成分／ゼオライト触媒成分] であることがより好ましい。また、ゼオライト触媒成分に対するメタノール合成触媒成分の含有比率（質量基準）は、3以下 [メタノール合成触媒成分／ゼオライト触媒成分] であることが好ましく、2以下 [メタノール合成触媒成分／ゼオライト触媒成分] であることがより好ましい。ゼオライト触媒成分に対するメタノール合成触媒成分の含有比率を上記の範囲にすることにより、より高選択率、高収率でプロパンを製造することができる。

メタノール合成触媒成分はメタノール合成触媒としての機能を有し、また、ゼオライト触媒成分はメタノールおよび／またはジメチルエーテルの炭化水素への縮合反応に対して酸性が調整された固体酸ゼオライト触媒としての機能を有する。そのため、ゼオライト触媒成分に対するメタノール合成触媒成分の含有比率は、本発明の触媒の持つメタノール合成機能とメタノールからの炭化水素生成機能との相対比に反映される。本発明において一酸化炭素と水素とを反応させて主成分がプロパンである液化石油ガスを製造するにあたり、一酸化炭素と水素とをメタノール合成触媒成分によって十分にメタノールに転化しなければならず、かつ、生成したメタノールをゼオライト触媒成分によって十分に主成分がプロピレンで

あるオレフィンに転化し、それをメタノール合成触媒成分によって主成分がプロパンである液化石油ガスに転化しなければならない。

ゼオライト触媒成分に対するメタノール合成触媒成分の含有比率（質量基準）を0.5以上 [メタノール合成触媒成分/ゼオライト触媒成分] にすることにより、一酸化炭素と水素とをより高転化率でメタノールに転化させることができる。また、ゼオライト触媒成分に対するメタノール合成触媒成分の含有比率（質量基準）を0.8以上 [メタノール合成触媒成分/ゼオライト触媒成分] にすることにより、生成したメタノールをより選択的にプロパンを主成分とする液化石油ガスに転化させることができる。

一方、ゼオライト触媒成分に対するメタノール合成触媒成分の含有比率（質量基準）を3以下 [メタノール合成触媒成分/ゼオライト触媒成分]、より好ましくは2以下 [メタノール合成触媒成分/ゼオライト触媒成分] にすることにより、生成したメタノールをより高転化率で主成分がプロパンである液化石油ガスに転化させることができる。

メタノール合成触媒成分としては、公知のメタノール合成触媒、具体的には、Cu-Zn系、Cu-Zn-Cr系、Cu-Zn-Al系、Cu-Zn-Ag系、Cu-Zn-Mn-V系、Cu-Zn-Mn-Cr系、Cu-Zn-Mn-Al-Cr系などのCu-Zn系およびそれに第三成分が加わったもの、あるいは、Ni-Zn系のもの、Mo系のもの、Ni-炭素系のもの、さらにはPdなど貴金属系のものなどが挙げられる。また、メタノール合成触媒として市販されているものを使用することもできる。

ゼオライト触媒成分としては、反応分子の拡散が可能な細孔の広がりがある3次元である中細孔ゼオライトまたは大細孔ゼオライトが好ましい。このようなものとしては、例えば、ZSM-5、MCM-22や、ベータ、Y型などが挙げられる。本発明においては、一般にメタノールおよび/またはジメチルエーテルから低級オレフィン炭化水素への縮合反応に高い選択性を示すSAPO-34などの小細孔ゼオライトあるいはモルデナイトなどの細孔内での反応分子の拡散が3次元で



ないゼオライトよりも、一般にメタノールおよび／またはジメチルエーテルからアルキル置換芳香族炭化水素への縮合反応に高い選択性を示すZSM-5、MCM-22などの中細孔ゼオライトあるいはベータ、Y型などの大細孔ゼオライトなどの細孔内での反応分子の拡散が3次元であるゼオライトが好ましい。中細孔ゼオライトあるいは大細孔ゼオライトなどの細孔内での反応分子の拡散が3次元であるゼオライトを用いることにより、生成したメタノールをより選択的にプロピレンを主成分とするオレフィン、さらにはプロパンを主成分とする液化石油ガスに転化させることができる。

ここで、中細孔ゼオライトは、細孔径が主に10員環によって形成される0.44~0.65 nmのゼオライトをいい、また、大細孔ゼオライトは、細孔径が主に12員環によって形成される0.66~0.76 nmのゼオライトをいう。ゼオライト触媒成分の細孔径は、ガス状生成物内のC3成分選択性の点から、0.5 nm以上がより好ましい。また、ゼオライト触媒成分の骨格細孔径は、ベンゼン等の芳香族化合物やC5成分等のガソリン成分などの液状生成物の生成抑制の点から、0.77 nm以下がより好ましい。

また、ゼオライト触媒成分としては、いわゆる高シリカゼオライト、具体的にはSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が10~50のゼオライトが好ましい。SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が10~50の高シリカゼオライトを用いることにより、生成したメタノールをより選択的にプロピレンを主成分とするオレフィン、さらにはプロパンを主成分とする液化石油ガスに転化させることができる。

ゼオライト触媒成分としては、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が10~50で、反応分子の拡散が可能な細孔の広がり3次元である中細孔ゼオライトまたは大細孔ゼオライトが特に好ましい。そのようなものとしては、例えば、USYや高シリカタイプのベータなどの固体酸ゼオライトが挙げられる。

ゼオライト触媒成分としては、イオン交換などによって酸性を調整した上記のような固体酸ゼオライトを用いる。

次に、本発明の触媒の製造方法について説明する。

本発明の触媒の製造方法としては、メタノール合成触媒成分とゼオライト触媒成分とを別途に調製し、これらを混合することが好ましい。メタノール合成触媒成分とゼオライト触媒成分とを別途に調製することにより、各々の機能に対して、それぞれの組成、構造、物性を最適に設計することが容易にできる。一般に、メタノール合成触媒は塩基性を必要とし、ゼオライト触媒は酸性を必要とする。そのため、両触媒成分を同時に調製すると、各々の機能に対して最適化することが困難になってくる。

メタノール合成触媒成分は公知の方法で調製することができ、また、市販品を使用することもできる。メタノール合成触媒には、使用前に還元処理をして活性化することが必要なものもある。本発明においては、メタノール合成触媒成分を予め還元処理して活性化する必要は必ずしもなく、メタノール合成触媒成分とゼオライト触媒成分とを混合・成形して本発明の触媒を製造した後に、反応を開始するに先立ち還元処理をしてメタノール合成触媒成分を活性化することができる。

ゼオライト触媒成分は公知の方法で調製することができ、また、市販品を使用することもできる。ゼオライト触媒成分は、必要に応じて、メタノール合成触媒成分との混合に先立ち、金属イオン交換などの方法によって予め酸性質を調整してもよい。

本発明の触媒は、メタノール合成触媒成分とゼオライト触媒成分とを均一に混合した後、成形して製造される。両触媒成分の混合・成形の方法としては特に限定されないが、乾式の方法が好ましい。湿式で両触媒成分の混合・成形を行った場合、両触媒成分間での化合物の移動、例えばメタノール合成触媒成分中の塩基性成分のゼオライト触媒成分中の酸点への移動・中和が生じることによって、両触媒成分の各々の機能に対して最適化された物性等が変化することがある。

なお、本発明の触媒は、その所望の効果を損なわない範囲内で必要により他の添加成分を含有していてもよい。

次に、上記のような本発明の触媒を用いて一酸化炭素と水素とを反応させ、液化石油ガス、好ましくは主成分がプロパンである液化石油ガスを製造する方法に

ついて説明する。

反応温度は、メタノール合成触媒成分とゼオライト触媒成分とが、それぞれ、より十分に高い活性を示す点から、 $270^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましく、 $300^{\circ}\text{C}$ 以上がより好ましい。また、反応温度は、触媒の使用制限温度の点と、平衡規制、反応熱の除去・回収が容易である点とから、 $400^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく、 $380^{\circ}\text{C}$ 以下がより好ましい。

反応圧力は、メタノール合成触媒成分がより十分に高い活性を示す点から、 $1\text{ MPa}$ 以上が好ましく、 $2\text{ MPa}$ 以上がより好ましい。また、反応圧力は、経済性の点から、 $10\text{ MPa}$ 以下が好ましく、 $5\text{ MPa}$ 以下がより好ましい。

ガス空間速度は、経済性の点から、 $500\text{ hr}^{-1}$ 以上が好ましく、 $2000\text{ hr}^{-1}$ 以上がより好ましい。また、ガス空間速度は、メタノール合成触媒成分とゼオライト触媒成分とが、それぞれ、より十分に高い転化率を示す接触時間を与える点から、 $10000\text{ hr}^{-1}$ 以下が好ましく、 $5000\text{ hr}^{-1}$ 以下がより好ましい。

反応器に送入されるガス中の一酸化炭素の濃度は、反応に必要とされる一酸化炭素の圧力（分圧）の確保と、原料原単位向上との点から、 $20\text{ モル}\%$ 以上が好ましく、 $25\text{ モル}\%$ 以上がより好ましい。また、反応器に送入されるガス中の一酸化炭素の濃度は、一酸化炭素の転化率がより十分に高くなる点から、 $40\text{ モル}\%$ 以下が好ましく、 $35\text{ モル}\%$ 以下がより好ましい。

反応器に送入されるガス中の水素の濃度は、一酸化炭素がより十分に反応する点から、一酸化炭素 $1\text{ モル}$ に対して $1.5\text{ モル}$ 以上が好ましく、 $1.8\text{ モル}$ 以上がより好ましい。また、反応器に送入されるガス中の水素の濃度は、経済性の点から、一酸化炭素 $1\text{ モル}$ に対して $3\text{ モル}$ 以下が好ましく、 $2.3\text{ モル}$ 以下がより好ましい。

反応器に送入されるガスは、原料ガスである一酸化炭素および水素に、二酸化炭素を加えたものであってもよい。反応器から排出される二酸化炭素をリサイクルする、あるいは、それに見合う量の二酸化炭素を加えることによって、反応器

中での一酸化炭素からのシフト反応による二酸化炭素の生成を実質的に軽減し、さらには、その生成をなくすこともできる。

また、反応器に送入されるガスには水蒸気を含有させることもできる。反応器に送入されるガスには、その他に、不活性ガスなどを含有させることもできる。

反応器に送入されるガスは、分割して反応器に送入し、それにより反応温度を制御することもできる。

反応は固定床、流動床、移動床などで行うことができるが、反応温度の制御と触媒の再生方法との両面から選定することが好ましい。例えば、固定床としては、内部多段クエンチ方式などのクエンチ型反応器、多管型反応器、複数の熱交換器を内包するなどの多段型反応器、多段冷却ラジアルフロー方式や二重管熱交換方式や冷却コイル内蔵式や混合流方式などその他の反応器などを用いることができる。

本発明の触媒は、温度制御を目的として、シリカ、アルミナなど、あるいは、不活性で安定な熱伝導体で希釈して用いることもできる。また、本発明の触媒は、温度制御を目的として、熱交換器表面に塗布して用いることもできる。

本発明においては、原料ガスとして合成ガスを用いることができる。合成ガスは公知の方法で、例えば、天然ガス（メタン）などの炭化水素ガスと水蒸気とを反応させて製造することができる。

天然ガスの水蒸気改質法では、例えば、天然ガスを活性炭に通じて脱硫した後、水蒸気と、あるいは、水蒸気および二酸化炭素と混合し、ニッケル系触媒を充填した反応管に850～890℃、1.5～2MPaで通すことにより合成ガスを製造する。改質触媒としては、ニッケル系触媒以外に、Rh系触媒あるいはRu系触媒などを用いることもできる。本発明においての原料ガスとして好適な組成の合成ガスを得るには、ニッケル／アルミナ固溶体系触媒や、溶融ジルコニアまたはマグネシア担持RhあるいはRu系触媒などを用いた、経済的に有利な低スチーム／カーボン比、具体的には0.8～1.2程度のスチーム／カーボン比での天然ガスの改質が好ましい。

合成ガスは、天然ガスなどの炭化水素ガスと二酸化炭素とを反応させて、あるいは、天然ガスなどの炭化水素ガスと酸素とを反応させて製造することもできる。

天然ガスの水蒸気改質などにより合成ガスを製造した後、シフト反応 ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) によって合成ガスの組成を調整して原料ガスとすることもできる。

また、本発明のLPGの製造方法においては、原料ガスとして、石炭コークスから製造される水性ガスを用いることもできる。

次に、図面を参照しながら、本発明のLPGの製造方法の一実施形態について説明する。

図1に、本発明のLPGの製造方法を実施するのに好適なLPG製造装置の一例を示す。

まず、反応原料である天然ガス（メタン）が、ライン3を経て、改質器1に供給される。また、水蒸気改質を行うため、図示しないが水蒸気がライン3に供給される。改質器1内には、改質触媒を含有する改質触媒層1aが備えられている。また、改質器1は、改質のために必要な熱を供給するための加熱手段（不図示）を備える。この改質器1内において、改質触媒の存在下、メタンが改質され、水素および一酸化炭素を含む合成ガスが得られる。

このようにして得られた合成ガスは、ライン4を経て、反応器2に供給される。反応器2内には、本発明の触媒を含有する触媒層2aが備えられている。この反応器2内において、本発明の触媒の存在下、合成ガスから主成分がプロパンである炭化水素ガスが合成される。

合成された炭化水素ガスは、必要に応じて水分等を除去した後、加圧・冷却され、ライン5から製品となるLPGが得られる。LPGは、気液分離などにより水素等を除去してもよい。

なお、図示しないが、LPG製造装置には、昇圧機、熱交換器、バルブ、計装制御装置などが必要に応じて設けられる。

また、改質器1において得られた合成ガスに二酸化炭素などのガスを添加して

反応器 2 に供給することもできる。また、改質器 1 において得られた合成ガスに、さらに水素または一酸化炭素を添加して、あるいは、シフト反応によって組成を調整し、反応器 2 に供給することもできる。

本発明の LPG の製造方法によれば、主成分がプロパンである LPG、具体的にはプロパンの含有量が 38 モル%以上、さらには 40 モル%以上、特には 55 モル%以上（100 モル%も含む）である LPG を製造することができる。本発明により製造される LPG は、家庭用・業務用の燃料として広く用いられているプロパンガスに適した組成を有するものである。

### 実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 〔実施例 1〕

##### （触媒の製造）

メタノール合成触媒成分としては、市販の Cu-Zn 系メタノール合成触媒（日本ズードヘミー社製）を機械的に粉末にしたものを用いた。ゼオライト触媒成分としては、別途調製した SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比が 12.2 のプロトン型 USY ゼオライト（骨格細孔径：0.74 nm）粉末を用いた。

このメタノール合成触媒成分と同じ重量のゼオライト触媒成分とを均一に混合して加圧成型・整粒した後、水素気流中にて 300℃、3 時間還元して触媒を得た。

##### （LPG の製造）

調製した触媒を反応管に充填して、組成が水素 66.7 モル%、一酸化炭素 33.3 モル%の原料ガスを流通させた。反応条件は、反応温度 325℃、反応圧力 2.1 MPa、ガス空間速度 3000 hr<sup>-1</sup>とした。生成物をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、一酸化炭素の炭化水素への転化率は 38%であった。また、生成した炭化水素ガスは炭素基準で 76%がプロパンおよびブタ

ンであり、そのプロパンおよびブタンの内訳は炭素基準でプロパンが55%、ブタンが45%であった。

〔実施例2〕

(触媒の製造)

ゼオライト触媒成分として、別途調製した $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が37.1のプロトン型ベータゼオライト(細孔径:短径0.64nm、長径0.76nm)粉末を用いた以外は実施例1と同様にして触媒を得た。

(LPGの製造)

調製した触媒を用い、実施例1と同様にして反応を行ったところ、一酸化炭素の炭化水素への転化率は32%であった。また、生成した炭化水素ガスは炭素基準で73%がプロパンおよびブタンであり、そのプロパンおよびブタンの内訳は炭素基準でプロパンが51%、ブタンが49%であった。

〔実施例3〕

(触媒の製造)

ゼオライト触媒成分として、別途調製した $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が16.9のプロトン型モルデナイトゼオライト(細孔径:短径0.65nm、長径0.70nm)粉末を用いた以外は実施例1と同様にして触媒を得た。

(LPGの製造)

調製した触媒を用い、実施例1と同様にして反応を行ったところ、一酸化炭素の炭化水素への転化率は5%であった。また、生成した炭化水素ガスは炭素基準で40%がプロパンおよびブタンであり、そのプロパンおよびブタンの内訳は炭素基準でプロパンが28%、ブタンが72%であった。

〔実施例4〕

(触媒の製造)

ゼオライト触媒成分として、別途調製した $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が14.5のプロトン型ZSM-5ゼオライト(細孔径:短径0.53nm、長径0.56nm)粉末を用いた以外は実施例1と同様にして触媒を得た。

### (LPGの製造)

調製した触媒を用い、原料ガスに対して二酸化炭素をモル比で0.08加えた以外は実施例1と同様にして反応を行ったところ、一酸化炭素の炭化水素への転化率は40%であった。また、生成した炭化水素ガスは炭素基準で56%がプロパンおよびブタンであり、そのプロパンおよびブタンの内訳は炭素基準でプロパンが56%、ブタンが44%であった。

### 〔実施例5〕

#### (触媒の製造)

ゼオライト触媒成分として、別途調製した $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が54.5のプロトン型ZSM-5ゼオライト(細孔径:短径0.53nm、長径0.56nm)粉末を用いた以外は実施例1と同様にして触媒を得た。

#### (LPGの製造)

調製した触媒を用い、実施例4と同様にして反応を行ったところ、一酸化炭素の炭化水素への転化率は3%であった。また、生成した炭化水素ガスは炭素基準で7%がプロパンおよびブタンであり、そのプロパンおよびブタンの内訳は炭素基準でプロパンが100%、ブタンが0%であった。

### 産業上の利用可能性

以上のように、本発明の触媒を用いることにより、一酸化炭素と水素とを反応させて主成分がプロパンである液化石油ガスを製造することができる。



## 請求の範囲

1. 一酸化炭素と水素とを反応させてプロパンを主成分とする液化石油ガスを製造する際に用いられる触媒であって、  
メタノール合成触媒成分とゼオライト触媒成分とを含有することを特徴とする液化石油ガス製造用触媒。
2. 該ゼオライト触媒成分に対する該メタノール合成触媒成分の含有比率（質量基準）が、0.5～3 [メタノール合成触媒成分/ゼオライト触媒成分] である請求項1に記載の液化石油ガス製造用触媒。
3. 該ゼオライト触媒成分が、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が10～50のゼオライトである請求項1に記載の液化石油ガス製造用触媒。
4. 該ゼオライト触媒成分が、反応分子の拡散が可能な細孔の広がりか3次元である中細孔ゼオライトまたは大細孔ゼオライトである請求項1に記載の液化石油ガス製造用触媒。
5. メタノール合成触媒成分とゼオライト触媒成分とを別途に調製し、これらを混合する請求項1に記載の液化石油ガス製造用触媒の製造方法。
6. 請求項1に記載の液化石油ガス製造用触媒の存在下で一酸化炭素と水素とを反応させ、主成分がプロパンである液化石油ガスを製造することを特徴とする液化石油ガスの製造方法。
7. 請求項1に記載の液化石油ガス製造用触媒を含有する触媒層に合成ガスを流通させて、主成分がプロパンである液化石油ガスを製造する液化石油ガス製

造工程を有することを特徴とする液化石油ガスの製造方法。

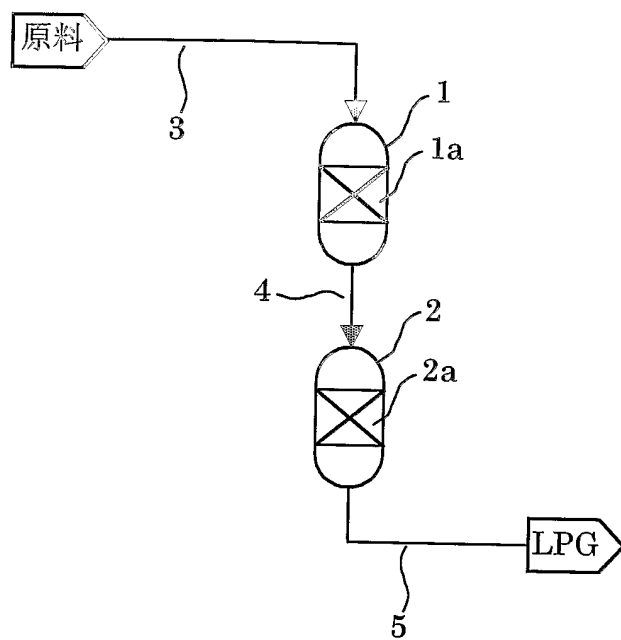
8. (1) 炭化水素ガスと水蒸気とを反応させて合成ガスを製造する合成ガス製造工程と、

(2) 請求項1に記載の液化石油ガス製造用触媒を含有する触媒層に合成ガスを流通させて、主成分がプロパンである液化石油ガスを製造する液化石油ガス製造工程と

を有することを特徴とする液化石油ガスの製造方法。

9. 製造される液化石油ガス中のプロパンの含有量が、38モル%以上である請求項6～8のいずれかに記載の液化石油ガスの製造方法。

Fig.1



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/002202

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl<sup>7</sup> B01J29/10, B01J29/72, B01J29/20, B01J29/42, B01J37/04,  
C10G2/00, C07C1/04, C07C9/08, C07C9/10, C10L1/02

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)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

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

JSTPlus (JOIS)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 61-23688 A (Hiroo TOMINAGA et al.), 01 February, 1986 (01.02.86), Claim 1; page 1, lower right column, lines 3 to 11; page 3, upper left column, lines 2 to 9; examples 1, 2; Figs. 7, 8 (Family: none)	1-9

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  
19 May, 2004 (19.05.04)

Date of mailing of the international search report  
01 June, 2004 (01.06.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))                  Int. Cl<sup>7</sup> B01J29/10, B01J29/72, B01J29/20, B01J29/42,                  B01J37/04, C10G2/00, C07C1/04, C07C9/08,                  C07C9/10, C10L1/02</p>		
<p>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<sup>7</sup> B01J21/00-38/74</p>		
<p>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 1971-2004年                  日本国登録実用新案公報 1994-2004年                  日本国実用新案登録公報 1996-2004年</p>		
<p>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)                  JSTPlus (JOIS)</p>		
<p>C. 関連すると認められる文献</p>		
<p>引用文献の                  カテゴリー*</p>	<p>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</p>	<p>関連する                  請求の範囲の番号</p>
<p>X</p>	<p>JP 61-23688 A (冨永博夫, 外1名)                  1986.02.01, 請求項1, 第1頁右下欄第3行-                  第11行, 第3頁左上欄第2行-第9行, 実施例1, 実施例2,                  第7図, 第8図 (ファミリーなし)</p>	<p>1-9</p>
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>		
<p>* 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                  「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p>		
<p>国際調査を完了した日                  19.05.2004</p>	<p>国際調査報告の発送日                  01.6.2004</p>	
<p>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</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)                  廣野 知子</p>	<p>4G 3129</p>
<p>電話番号 03-3581-1101 内線 3416</p>		