



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101016494 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 26

(21) 申请号 200610172513. 6

(22) 申请日 2006. 12. 26

(30) 优先权数据

2006-033623 2006. 02. 10 JP

(73) 专利权人 日本气体合成株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 藤元薰 朝见贤二 黎晓红

张谦温

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 朱丹

(51) Int. Cl.

C10L 3/12(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1054202 A, 1991. 09. 04, 全文.

WO 2004/074411 A1, 2004. 09. 02, 全文.

Qianwen Zhang, et al.. Synthesis of LPG from synthesis gas. 《Fuel Processing Technology》. 2004, 第 85 卷 (第 8-10 期), 1139-1150.

Kaoru Fujimoto, et. al. Selective

synthesis of dimethyl ether from synthesis gas. 《Chemistry Letters》. 1984, 第 13 卷 (第 12 期), 2051-2054.

Kenji Asami, et. al. Semi-indirect synthesis of LPG from syngas: Conversion of DME into LPG. 《Catalysis Today》. 2005, 第 106 卷 (第 1-4 期), 247-251.

审查员 张华

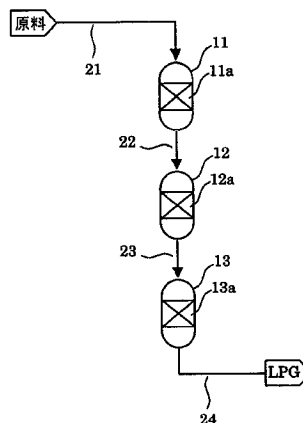
权利要求书 1 页 说明书 19 页 附图 1 页

(54) 发明名称

液化石油气的制造方法

(57) 摘要

提供了从天然气等含碳原料经由合成气、甲醇和 / 或二甲醚制造主要成分为丙烷或丁烷的烃, 即可经济制造液化石油气 (LPG) 的方法。由含碳原料制造合成气, 再由合成气制造含一氧化碳和 / 或二氧化碳的粗甲醇或粗二甲醚, 从得到的粗甲醇或粗二甲醚制造所含烃的主要成分为丙烷或丁烷的液化石油气。



CN 101016494 B

1. 一种液化石油气的制造方法,包括:

(i) 二甲醚制造工序,采用二甲醚合成催化剂,由合成气制造含有二甲醚、氢、一氧化碳和二氧化碳中至少一种的粗二甲醚,其中所述二甲醚合成催化剂含有甲醇合成催化剂成分和甲醇脱水催化剂成分;

(ii) 液化石油气制造工序,采用液化石油气制造用催化剂,由在二甲醚制造工序中得到的未精制粗二甲醚,制造所含烃的主要成分为丙烷或丁烷的液化石油气,

其中所述液化石油气制造用催化剂是含有烯烃加氢催化剂成分和沸石的催化剂。

2. 一种液化石油气的制造方法,包括:

(I) 合成气制造工序,从含碳原料和选自  $H_2O$ 、 $O_2$ 、 $CO_2$  中的至少一种气体制造合成气;

(II) 二甲醚制造工序,采用二甲醚合成催化剂,由合成气制造含有二甲醚、氢、一氧化碳和二氧化碳中至少一种的粗二甲醚,其中所述二甲醚合成催化剂是由甲醇合成催化剂和甲醇脱水催化剂组成的混合催化剂;

(III) 液化石油气制造工序,采用液化石油气制造用催化剂,由在二甲醚制造工序中得到的未精制粗二甲醚,制造所含烃的主要成分为丙烷或丁烷的液化石油气,

其中所述液化石油气制造用催化剂是含有烯烃加氢催化剂成分和沸石的催化剂。

3. 根据权利要求 1 所述的液化石油气制造方法,其中所述烯烃加氢催化剂成分是选自 Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt 中的至少一种组分。

4. 根据权利要求 3 所述的液化石油气制造方法,其中所述液化石油气制造用催化剂是 Pd 和 / 或 Pt 负载于 ZSM-5 的催化剂。

5. 根据权利要求 4 所述的液化石油气制造方法,其中所述 ZSM-5 的 Si/Al 原子比为 20 ~ 100。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述的液化石油气制造方法,其中所述液化石油气制造用催化剂的 Pd 和 / 或 Pt 的负载量合计为 0.005 ~ 5wt%。

7. 根据权利要求 3 所述的液化石油气制造方法,其中所述液化石油气制造用催化剂为 Pd 负载在载体上生成的 Pd 系催化剂成分与 USY 型沸石混合后的物质。

8. 根据权利要求 7 所述的液化石油气制造方法,其中所述 Pd 系催化剂成分和所述 USY 型沸石的质量含有比率为 0.1 ~ 1.5。

9. 根据权利要求 7 或 8 所述的液化石油气制造方法,其中所述 Pd 系催化剂成分的 Pd 负载量为 0.1 ~ 5wt%。

10. 根据权利要求 7 或 8 所述的液化石油气制造方法,其中所述 Pd 系催化剂成分的载体为二氧化硅。

11. 根据权利要求 7 或 8 所述的液化石油气制造方法,其中所述 USY 型沸石的  $SiO_2/Al_2O_3$  比为 5 ~ 50。

## 液化石油气的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及从合成气经由甲醇和 / 或二甲醚制造主要成分为丙烷或丁烷的液化石油气的方法。进一步,本发明涉及由天然气等含碳原料经由合成气、甲醇和 / 或二甲醚制造主要成分为丙烷或丁烷的液化石油气的方法。

### 背景技术

[0002] 液化石油气 (LPG) 是指将在常温常压下呈气体状的石油系或天然气系烃压缩,或同时冷却后得到的液态物质,其主要成分为丙烷或丁烷。能够以液体状态储存以及运输的 LPG 具有优良的可搬运性,与供给时需提供管路的天然气不同,填充于高压储气瓶的 LPG 可供任何场所。因此,以丙烷为主要成分的 LPG,即丙烷气体被广泛用作家庭用、商务用燃料。目前,在日本国内,约有 2500 万家庭 (所有家庭的 50% 以上) 使用丙烷气体。此外, LPG 除家庭用和商务用之外,还可被用作盒式小炉子 (cassette konro)、一次性打火机等移动体用燃料 (主要为丁烷气体)、工业用燃料,汽车用燃料。

[0003] 以往 LPG 通常可通过下述方法生产 :1) 从湿性天然气回收的方法、2) 从原油的稳定 (蒸气压调整) 工序回收的方法、3) 石油精制工序等过程的产物分离、萃取法等。

[0004] 可预测 LPG,特别是在作为家用和商用燃料来使用的丙烷气体,在将来仍有需求,如果确立工业上可实施的新制造方法,则非常有用。

[0005] 关于 LPG 的制造方法,专利文献 1 公开了混合催化剂存在下由氢气和一氧化碳组成的合成气发生反应制造液化石油气或者组成相近的烃混合物的方法,其中,所述的混合催化剂是对 Cu—Zn 系、Cr—Zn 系、Pd 系等甲醇合成催化剂 (具体为 CuO—ZnO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂、Pd/SiO<sub>2</sub> 催化剂) 和由平均孔径大致为 10Å (1nm) 以上的沸石 (具体为 Y 型沸石) 组成的甲醇转化催化剂进行机械混合而成的。

[0006] 关于 LPG 的制造方法,非专利文献 1 中公开的方法是,采用作为甲醇合成催化剂的 4wt% Pd/SiO<sub>2</sub>、Cu—Zn—Al 混合氧化物 [Cu :Zn :Al = 40 :23 :37 (原子比)] 或者 Cu 系低压甲醇合成催化剂 (商品名 :BASF S3—85)、和在 450℃ 下进行了 1 小时水蒸汽处理的 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 7.6 的高二氧化硅 Y 型沸石构成的混合催化剂,从合成气经由甲醇、二甲醚,以 69 ~ 85% 的选择率制造 C<sub>2</sub> ~ C<sub>4</sub> 的烷烃的方法。

[0007] 另外,在非专利文献 2 中公开了将甲醇和二甲醚中的至少一种作为原料制造 LPG 的方法。具体是在微加压且反应温度为 603K (330℃)、甲醇为基准的 LHSV 为 20h<sup>-1</sup> 的条件下,甲醇 :H<sub>2</sub> :N<sub>2</sub> = 1 :1 :1 的原料气通过前段为 ZSM—5 后段为 Pt—C 的双层催化剂层 (ZSM—5/Pt—C 系列)、或者由 ZSM—5 和 Pt—C 构成的混合催化剂层 (ZSM—5/Pt—C 颗粒混合物),进行 LPG 合成反应。

[0008] 进一步,非专利文献 3 公开了由二甲醚和氢利用催化反应制造 LPG 的方法。采用的催化剂可为甲醇合成催化剂和沸石催化剂组成的混合催化剂 (Cu—Zn/USY 等),用 Pd 进行了离子交换的 ZSM—5 (Pd—ZSM—5),用 Pt 进行了离子交换的 ZSM—5 (Pt—ZSM—5) 等。非专利文献 4 公开了作为催化剂使用搭载了第 VIII B 族金属的 ZSM—5,具体为用 Pd 进行了离子交换

的 ZSM-5 (Pd-ZSM-5)、用 Pt 进行了离子交换的 ZSM-5 (Pt-ZSM-5), 由二甲醚和氢来制造 LPG 的方法。

[0009] 【专利文献 1】特开昭 61—23688 号公报,

[0010] 【非专利文献 1】“Selective Synthesis of LPG from Synthesis Gas”, Kaoru Fujimoto et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, P. 3059—3060 (1985),

[0011] 【非专利文献 2】“Methanol/Dimethyl Ether Conversion on Zeolite Catalysts for Indirect Synthesis of LPG from Natural Gas”, Yingjie Jin et al., 第 92 届催化剂讨论会讨论会 A 预备稿集, P. 322, 2003 年 9 月 18 日。

[0012] 【非专利文献 3】“Selective Synthesis of LPG from DME”, Kenji Asami et al., 石油学会第 47 回年会受奖讲演、第 53 回研究发表会讲演要旨, P. 98-99, 平成 16 年 5 月 19 日。

[0013] 【非专利文献 4】“Synthesis of LPG from DME with VIII B Metal Supported on ZSM-5”, Kenji Asami et al., 第 13 回日本能源学会大会讲演要旨集, P. 128-129, 平成 16 年 7 月 29 日

## 发明内容

[0014] 本发明的目的是提供从合成气经由甲醇和 / 或二甲醚经济地制造主要成分为丙烷或丁烷的烃, 即液化石油气 (LPG) 的方法。

[0015] 本发明的另外一个目的是从天然气等含碳原料经由合成气、甲醇和 / 或二甲醚经济地制造主要成分为丙烷或丁烷的烃, 即液化石油气 (LPG) 的方法。

[0016] 本发明提供了一种液化石油气的制造方法, 包括:

[0017] (i) 甲醇制造工序, 采用甲醇合成催化剂, 由合成气制造含有甲醇、氢、一氧化碳和二氧化碳中至少一种的粗甲醇;

[0018] (ii) 液化石油气制造工序, 采用液化石油气制造用催化剂, 由甲醇制造工序中得到的未精制粗甲醇, 制造所含烃的主要成分为丙烷或丁烷的液化石油气。

[0019] 进一步, 本发明提供了一种液化石油气的制造方法, 包括:

[0020] (i) 合成气制造工序, 从含碳原料和选自  $H_2O$ 、 $O_2$ 、 $CO_2$  中的至少一种气体制造合成气;

[0021] (ii) 甲醇制造工序, 采用甲醇合成催化剂, 由合成气制造含有甲醇、氢、一氧化碳和二氧化碳中至少一种的粗甲醇;

[0022] (iii) 液化石油气制造工序, 采用液化石油气制造用催化剂, 由甲醇制造工序中得到的未精制粗甲醇, 制造所含烃的主要成分为丙烷或丁烷的液化石油气。

[0023] 另外, 本发明提供了一种液化石油气的制造方法, 包括:

[0024] (i) 二甲醚制造工序, 采用二甲醚合成用催化剂, 由合成气制造含有二甲醚、氢、一氧化碳和二氧化碳中至少一种的粗二甲醚;

[0025] (ii) 液化石油气制造工序, 采用液化石油气制造用催化剂, 由二甲醚制造工序中得到的未精制粗二甲醚, 制造所含烃的主要成分为丙烷或丁烷的液化石油气。

[0026] 进一步, 本发明提供了一种液化石油气的制造方法, 包括:

[0027] (I) 合成气制造工序, 从含碳原料和选自  $H_2O$ 、 $O_2$ 、 $CO_2$  中的至少一种气体制造合成

气；

[0028] (II) 二甲醚制造工序,采用二甲醚合成用催化剂,由合成气制造含有二甲醚、氢、一氧化碳和二氧化碳中至少一种的粗二甲醚；

[0029] (III) 液化石油气制造工序,采用液化石油气制造用催化剂,由二甲醚制造工序中得到的未精制粗二甲醚,制造所含烃的主要成分为丙烷或丁烷的液化石油气。

[0030] 上述合成气是指由天然气、煤等含碳原料制造的含有氢和一氧化碳的混合气体,但不局限于含有氢和一氧化碳的混合气,合成气也可含有例如二氧化碳、水、甲烷、乙烷、乙烯等气体。天然气重整后得到的混合气通常含有氢、一氧化碳,二氧化碳和水蒸气。

[0031] 本发明首先由合成气制造甲醇和 / 或二甲醚。接着在液化石油气制造用催化剂的存在下,使甲醇和 / 或二甲醚与氢进行反应,制造主要成分为丙烷或丁烷的烃即液化石油气 (LPG)。用于此反应的液化石油气制造用催化剂含有 Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt 等烯烃加氢催化剂成分和沸石催化剂,例如 Pd 和 / 或 Pt 担载于 ZSM-5 的物质、Pd 担载于载体 (二氧化硅等) 而成的 Pd 系催化剂成分与 USY 型沸石催化剂混合后得到的物质。

[0032] 从合成气制造甲醇时,在甲醇合成催化剂存在下,使一氧化碳和氢进行反应。由该反应得到的生成物 (未精制的甲醇) 中通常含有水、未反应原料一氧化碳、副产物二氧化碳、二甲醚等。

[0033] 另一方面,从合成气制造二甲醚时,在由甲醇合成催化剂和甲醇脱水催化剂组成的混合催化剂即二甲醚合成用催化剂的存在下,使一氧化碳和氢进行反应。由该反应获得的生成物 (未精制的二甲醚) 中通常含有水、未反应原料一氧化碳、副产物二氧化碳、甲醇等。

[0034] 在从合成气制造甲醇和 / 或二甲醚,接着从甲醇和 / 或二甲醚制造 LPG 的工序中,如需将甲醇和 / 或二甲醚合成反应后的产物精制的话,工程数将会增多;另外,产物精制会消耗能源,经济上是不利的。从经济性考虑,非常希望未精制的甲醇和 / 或二甲醚可作为 LPG 制造的原料气 (被送入反应器的气体) 使用。

[0035] 以往,由甲醇和 / 或二甲醚制造烯烃,烯烃加氢生成烷烃等方法是公知的,因此可根据这两种组合,从甲醇和 / 或二甲醚制造 LPG。具体来说,首先使用沸石从甲醇和 / 或二甲醚制造主要成分为丙烯或丁烯的烯烃,接着,采用烯烃加氢催化剂将得到的烯烃类加氢而制造主要成分为丙烷或丁烷的烷烃即 LPG。

[0036] 可是,上述两步反应的 LPG 制造方法中,在从甲醇和 / 或二甲醚合成烯烃类的工序中,沸石催化剂因焦化而发生劣化,很难说催化剂寿命保持较长。

[0037] 另外,该 LPG 制造方法中,不希望原料气中含有一氧化碳和 / 或二氧化碳,这是由于在原料气中含有一氧化碳和 / 或二氧化碳时,在第二步的烯烃加氢工序中,一氧化碳和二氧化碳会使催化剂中毒,进而很难长时间、稳定地制造 LPG。此外,氢化可能引起甲烷的生成。也就是说,大多情况下,该反应分 2 步进行的 LPG 制造方法中,不能使用含有一氧化碳或二氧化碳的未精制甲醇和 / 或二甲醚作为制造 LPG 的原料气。

[0038] 对此,在从甲醇和 / 或二甲醚用一步合成 LPG 的本发明的 LPG 制造方法中,原料气中即使含有一氧化碳和 / 或二氧化碳也不会对 LPG 合成有任何影响。LPG 合成反应中即使采用含有烯烃加氢催化剂成分,也不会发生像上述两步反应中存在的问题。因此,本发明中由合成气制造的、含一氧化碳或二氧化碳等的未精制甲醇和未精制二甲醚也可作为制造

LPG 的原料气。

[0039] 进一步,根据本发明 LPG 制造方法, LPG 合成反应中即使采用含沸石的催化剂,沸石催化剂因焦化而产生的劣化也很少,可长时间、稳定地制造 LPG,同时降低了催化剂成本。

[0040] 综上所述,本发明可由合成气经甲醇和 / 或二甲醚可经济地制造主要成分为丙烷或丁烷的烃,即 LPG。另外,本发明也可从天然气等含碳原料经由合成气、甲醇和 / 或二甲醚经济地制造主要成分为丙烷或丁烷的烃,即 LPG。

#### 附图说明

[0041] 图 1 是表示实施本发明 LPG 制造方法最合适的 LPG 制造装置主要构成一例的工序流程图。

[0042] 【符号说明】

[0043] 11 重整器

[0044] 11a 重整催化剂 (合成气制造用催化剂)

[0045] 12 甲醇合成用反应器

[0046] 12a 甲醇合成催化剂

[0047] 13 液化气制造用反应器

[0048] 13a 液化气制造用催化剂

[0049] 21, 22, 23, 24 管路

#### 具体实施方式

[0050] 接着,参考附图,对本发明 LPG 制造方法的一个实施方式进行说明。

[0051] 图 1 所示 LPG 制造装置图,表示的是适合实施本发明的 LPG 制造方法的一例。

[0052] 首先,经管路 21,将作为含碳原料的天然气 (甲烷) 提供给重整器 11。并且虽未图示,根据需要,将氧气、水蒸气或二氧化碳提供给管路 21。在重整器 11 中,备有重整催化剂 (合成气制造用催化剂) 11a。另外,重整器 11 为提供重整所需热而备有加热装置 (没有图示)。在这个重整器 11 中,在重整催化剂 11a 的作用下,将甲烷进行重整,得到含氢气和一氧化碳的合成气。

[0053] 上步得到的合成气经管路 22 提供给甲醇合成用反应器 12。在反应器 12 中备有甲醇合成催化剂 12a。在该反应器 12 中,在甲醇合成催化剂的作用下,从合成气制造含甲醇、氢、一氧化碳和 / 或二氧化碳的粗甲醇。

[0054] 被合成的粗甲醇根据需要精制后或直接经管路 23 供给液化石油气制造用反应器 13。另外,图中虽无表示,根据需要,氢可供给管路 23。反应器 13 中装备了液化石油气制造用催化剂 13a。在反应器 13 中,在液化石油气制造用催化剂的存在下,从粗甲醇制造主要成分为丙烷或丁烷的烃气体 (含低级烷烃的气体)。

[0055] 制造的烃气体,根据需要经气液分离等除去水分、氢等低沸点成分和高沸点成分后,实施加压,冷却,从管路 24 中得到产品 LPG。

[0056] 还有,虽未图示,在 LPG 制造装置上必要时还设有压缩机、热交换器、阀和机械操作控制装置等。

[0057] 另外,甲醇合成催化剂 12a 可用二甲醚合成用催化剂代替。这时,在反应器 12 内

由合成气制造含二甲醚、氢、一氧化碳和 / 或二氧化碳的粗二甲醚,接着在反应器 13 内制造主要成分为丙烷或丁烷的烃气体 (含低级烷烃的气体)。

[0058] [合成气制造工序]

[0059] 通常,在合成气制造工序中,由含碳原料与选自  $H_2O$ 、 $O_2$ 、 $CO_2$  中的至少一种气体制造合成气。

[0060] 含碳原料是指含有碳元素的物质,可使用与  $H_2O$ 、 $O_2$ 、 $CO_2$  中的至少一种气体反应能生成  $H_2$  和  $CO$  的物质。作为含碳原料,可使用众所周知的合成气原料,如甲烷、乙烷等低级烃、天然气、石脑油、煤等。

[0061] 本发明,通常因在合成气制造工序、甲醇制造工序或二甲醚制造工序、液化石油气制造工序中使用催化剂,所以含碳原料(天然气、石脑油、煤)中硫、硫化物等使催化剂中毒的物质的含量越少越好。另外,在含碳原料中含有使催化剂中毒的物质时,根据需要可在合成气制造工序之前进行脱硫等除去使催化剂中毒的物质的工序。

[0062] 合成气是在合成气制造用催化剂(重整催化剂)的存在下,使如上述的含碳原料与选自  $H_2O$ 、 $O_2$ 、 $CO_2$  中的至少一种反应而制造。合成气可通过公知方法例如天然气(甲烷)的水蒸气重整法、复合重整法或自热重整法等制造。

[0063] 如下式(1),从甲醇合成的化学计量关系看,合成气组成优选  $H_2/CO$ (摩尔比) = 2。

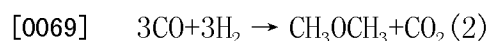
[0064] 【化 1】



[0066] 由合成气主要合成甲醇时,合成气制造工序中制造的合成气组成优选为  $CO : H_2 = 1 : 1.5 \sim 1 : 2.5$ (摩尔比)。制造出的合成气中氢气与一氧化碳的含有比率( $H_2/CO$ ;摩尔基准)优选 1.8 以上,更优选 1.9 以上。另外,制造出的合成气中氢气与一氧化碳的含有比率( $H_2/CO$ ;摩尔基准)优选 2.3 以下,更优选 2.2 以下。通过使合成气的组成保持在上述范围内,接下来的甲醇制造工序中可更有效、更经济地制造甲醇,其结果可更经济地制造 LPG。

[0067] 另外,如下式(2),从二甲醚合成的化学计量关系看,合成气组成优选  $H_2/CO$ (摩尔比) = 1。

[0068] 【化 2】



[0070] 由合成气主要制造二甲醚时,合成气制造工序中制造出的合成气组成优选为  $CO : H_2 = 1 : 0.5 \sim 1 : 1.5$ (摩尔比)。制造出的合成气中氢气与一氧化碳的含有比率( $H_2/CO$ ;摩尔基准)优选 0.8 以上,更优选 0.9 以上。另外,制造出的合成气中氢气与一氧化碳的含有比率( $H_2/CO$ ;摩尔基准)优选 1.2 以下,更优选 1.1 以下。通过使合成气的组成保持在上述范围内,接下来的二甲醚制造工序中可更有效、更经济地制造二甲醚,进而可更经济地制造 LPG。

[0071] 另外,例如在由上述原料制造合成气的反应器即重整器的下游设置变换反应器,并可通过变换反应( $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ )调整合成气的组成在上述范围内。

[0072] 为制造组成为上述范围的合成气,适当选取含碳原料和选自水(蒸汽)、氧气、及二氧化碳中的至少一种物质的供料比、使用的合成气制造用催化剂的种类以及其它反应条件即可。

[0073] 组成在上述范围的合成气例如可按下述方法制造。

[0074] 在由具有下式 (A) 表示的组成的复合氧化物构成的重整催化剂的存在下,使含碳原料(特别是天然气,甲烷)、氧气、二氧化碳和蒸汽(水蒸汽)反应,控制进入反应器的原料气中的(二氧化碳+蒸汽)/碳比为 0.5~3、氧/碳比为 0.2~1、反应器出口温度为 900~1100℃、压力为 5~60kg/cm<sup>2</sup>,可制造本发明使用的合成气。

[0075]  $M_a \cdot Co_b \cdot Ni_c \cdot Mg_d \cdot Ca_e \cdot O_f$  (A)

[0076] (式中,M表示选自第6A族元素、第7A族元素、除Co和Ni外的第8族过渡元素、第1B族元素、第2B族元素、第4B族元素以及镧系元素中的至少一种元素。a、b、c、d、e表示各元素的原子比率,当a+b+c+d+e=1时,0≤a≤0.1,0.001≤(b+c)≤0.3,0≤b≤0.3,0≤c≤0.3,0.6≤(d+e)≤0.999,0<d≤0.999,0≤e≤0.999,f是保持各元素和氧的电荷均衡所必需的数值)。进入反应器的原料气中(二氧化碳+蒸汽)/碳比优选0.5~2。另外,反应器的出口温度优选950~1050℃。反应器的出口压力优选15~20kg/cm<sup>2</sup>。

[0077] 原料气的空速通常为500~200000h<sup>-1</sup>,优选1000~100000h<sup>-1</sup>,更优选1000~70000h<sup>-1</sup>。

[0078] 具有上式(A)表示的组成的复合氧化物是MgO、CaO取岩盐型结晶构造、位于其晶格位置的Mg原子或Ca原子的一部分被Co、Ni或M替代的一种固溶体,是单相物质。

[0079] 上式(A)中,M优选为选自锰、钼、铈、钕、铂、钯、铜、银、锌、锡、铅、镧以及铈中的至少一种元素。

[0080] M的含量(a)为0≤a≤0.1,优选0≤a≤0.05,更优选0≤a≤0.03。当M的含量(a)超过0.1时,重整反应的活性降低。

[0081] 钴的含量(b)为0≤b≤0.3,优选0≤b≤0.25,更优选0≤b≤0.2。当钴的含量(b)超过0.3时,难以完全避免碳的析出。

[0082] 镍的含量(c)为0≤c≤0.3,优选0≤c≤0.25,更优选0≤c≤0.2。当镍的含量(c)超过0.3时,难以完全避免碳的析出。

[0083] 另外,钴含量(b)和镍含量(c)的总量(b+c)为0.001≤(b+c)≤0.3,优选0.001≤(b+c)≤0.25,更优选0.001≤(b+c)≤0.2。当总含量(b+c)超过0.3时,难以完全避免碳的析出。另一方面,当总含量(b+c)不到0.001时,反应活性降低。

[0084] 镁含量(d)和钙含量(e)的总量(d+e)为0.6≤(d+e)≤0.9998,优选0.7≤(d+e)≤0.9998,更优选0.77≤(d+e)≤0.9998。

[0085] 还有,镁含量(d)为0<d≤0.999,优选0.2≤d≤0.9998,更优选0.37≤d≤0.9998。钙含量(e)为0≤e<0.999,优选0≤e≤0.5,更优选0≤e≤0.3。该催化剂中可不含钙。

[0086] 镁含量(d)和钙含量(e)的总量(d+e)是由M含量(a)、钴含量(b)和镍含量(c)的平衡决定的。如果(d+e)在上述范围内,重整反应的效果较好,但当钙(e)和M(a)的含量较多时,尽管能高效抑制碳析出,但与镁(d)多的情况相比,催化剂活性降低。从反应活性考虑,优选钙含量(e)为0.5以下,M含量(a)为0.1以下。

[0087] 采用的重整催化剂优选M、Co和Ni中至少一种高度分散于复合氧化物的催化剂。这里的分散是指催化剂表面上露出的原子数与所承载的金属总原子数比。即,将Co、Ni或M金属元素或者其化合物的原子数设为A,将在这些原子中露出到粒子表面的原子数设为B,B/A即为分散度。采用复合氧化物中高分散有M、Co和Ni中至少一种的重整催化剂,可进



一步提高活性,并按化学计量式进行反应,同时可更有效地防止碳的析出。

[0088] 上述重整催化剂的制备方法,可例举为浸渍担载法、共沉淀法、溶胶—凝胶法(水解法)、均匀沉淀法等。

[0089] 上述的重整催化剂通常在制造合成气之前进行活化处理。活化处理是指在氢气等还原性气体的存在下,在 500 ~ 1000℃、优选 600 ~ 1000℃、更优选 650 ~ 1000℃ 的温度范围内,将催化剂进行 0.5 ~ 30 小时加热。还原性气体可用氮气等惰性气体稀释。该活化处理也能够在进行重整反应的反应器内进行。活化处理后,催化剂可显示催化活性。

[0090] 制造本发明中使用合成气的其它方法,可为:部分氧化含碳原料(特别是天然气,甲烷),在不低于 600℃ 的温度下生成含有未反应含碳原料的混合气体,接着该高温混合气体中含有的未反应的含碳原料在催化剂存在下,加压条件下与二氧化碳气和 / 或水蒸汽发生反应制造合成气,所述催化剂是在由金属离子的电负度为 13 以下的金属氧化物构成的载体上担载选自铈、钪、钇、钡和铂中的至少一种金属(催化剂金属)的催化剂,比表面积为 25m<sup>2</sup>/g 以下,以金属换算量计的金属催化剂担载量相对于金属氧化物载体为 0.0005 ~ 0.1% (mol)。另外,还可举例:采用由含碳原料(特别是天然气,甲烷)、含氧气体(空气、氧气等)、二氧化碳气和 / 或水蒸汽组成的混合气体,在催化剂存在下,部分氧化该混合气体中的含碳原料,生成含有未反应含碳原料的具有不低于 600℃ 的温度的混合气体,同时使该未反应的含碳原料,在加压条件下与二氧化碳气和 / 或水蒸汽发生反应制造合成气,所述催化剂是在由金属离子的电负度为 13 以下的金属氧化物构成的载体上担载选自铈、钪、钇、钡和铂中的至少一种金属(催化剂金属)的催化剂,比表面积为 25m<sup>2</sup>/g 以下,以金属换算量计的金属催化剂担载量相对于金属氧化物载体为 0.0005 ~ 0.1% (mol)。

[0091] 这里,催化剂金属可以金属状态担载,也可以以氧化物等金属化合物的状态担载。另外,用作载体的金属氧化物可以是单一金属氧化物,也可以是复合金属氧化物。

[0092] 载体用金属氧化物中的金属离子电负度为 13 以下,优选 12 以下,更优选 10 以下。当金属氧化物中的金属离子电负度超过 13 时,使用该催化剂时,碳的析出明显。另外,载体用金属氧化物中的金属离子电负度的下限值通常为 4 左右。

[0093] 还有,金属氧化物中的金属离子的电负度可通过下式定义。

$$[0094] \quad X_i = (1+2i)X_o$$

[0095]  $X_i$ :金属离子的电负度

[0096]  $X_o$ :金属的电负度

[0097]  $i$ :金属离子的电荷数

[0098] 当金属氧化物为复合金属氧化物时,采用平均金属离子电负度,其值为复合金属氧化物中含有的各金属离子电负度与复合氧化物中各氧化物的摩尔百分率乘积的总和。

[0099] 金属的电负度( $X_o$ )采用 Pauling 的电负度。Pauling 的电负度在「藤代亮—翻译,△—ア 物理化学(下)(第四版),东京化学同人,p. 707(1974)」中表 15.4 中有说明。例如,[催化剂学会编,催化剂讲座,第 2 卷,p. 145(1985)] 中详细讲述了金属氧化物中金属离子电负度( $X_i$ )的相关内容。

[0100] 上述金属氧化物,可举出含有一种以上 Mg, Ca, Ba, Zn, Al, Zr, La 等金属的金属氧化物。作为这样的金属氧化物,具体为:氧化镁(MgO),氧化钙(CaO),氧化钡(BaO),氧化锌(ZnO),氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),氧化锆(ZrO<sub>2</sub>),氧化镧(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)等单一金属氧化物,以及 MgO/CaO,

MgO/BaO, MgO/ZnO, MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO/ZrO<sub>2</sub>, CaO/BaO, CaO/ZnO, CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO/ZrO<sub>2</sub>, BaO/ZnO, BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO/ZrO<sub>2</sub>, ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO/ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO 等复合金属氧化物。

[0101] 所用催化剂的比表面积为 25m<sup>2</sup>/g 以下, 优选 20m<sup>2</sup>/g 以下, 更优选 15m<sup>2</sup>/g 以下, 特别优选 10m<sup>2</sup>/g 以下。另外, 所用催化剂的比表面积下限值通常为 0.01m<sup>2</sup>/g 左右。催化剂的比表面积在上述范围内可完全抑制催化剂的碳析出活性。

[0102] 对这里所用催化剂而言, 催化剂的比表面积和载体金属氧化物的比表面积实质上几乎相同。因此, 载体金属氧化物的比表面积在 25m<sup>2</sup>/g 以下, 优选 20m<sup>2</sup>/g 以下, 更优选 15m<sup>2</sup>/g 以下, 特别优选 10m<sup>2</sup>/g 以下。另外, 载体金属氧化物的比表面积下限值通常为 0.01m<sup>2</sup>/g 左右。

[0103] 还有, 催化剂或载体金属氧化物的比表面积是根据 BET 法在 15℃ 测定的。

[0104] 比表面积 25m<sup>2</sup>/g 以下的催化剂可以通过将负载催化剂金属之前的载体金属氧化物在 300 ~ 1300℃、优选 650 ~ 1200℃ 下焙烧, 负载催化剂金属之后, 将得到的催化剂金属负载物在 600 ~ 1300℃, 优选 650 ~ 1200℃ 下焙烧而获得。并且, 也可以通过在载体金属氧化物负载催化剂金属之后, 将得到的催化剂金属负载物在 600 ~ 1300℃, 优选 650 ~ 1200℃ 焙烧而获得。通过控制焙烧温度和焙烧时间, 来控制获得的催化剂或载体金属氧化物的比表面积。

[0105] 催化剂金属负载量相对于载体金属氧化物, 以金属换算量为 0.0005 ~ 0.1mol%。催化剂金属负载量相对于载体金属氧化物, 以金属换算量优选 0.001mol% 以上, 更优选 0.002mol% 以上。另外, 催化剂金属负载量相对于载体金属氧化物, 以金属换算量优选 0.09mol% 以下。

[0106] 对于上述催化剂而言, 由于催化剂比表面积小, 且催化剂金属负载量非常少, 因此对于含碳原料具有充分的合成气化活性的同时, 可明显抑制碳析出。

[0107] 上述催化剂可根据公知的方法进行调制。作为催化剂制备方法, 可举例, 让载体金属氧化物分散于水中, 添加催化剂金属盐或其水溶液, 混合后将负载了催化剂金属的金属氧化物从水溶液中分离, 干燥, 焙烧的方法 (浸渍法) 和向排气后的载体金属氧化物一点一点加入细孔容积的金属盐溶液, 载体表面呈均匀湿润状态后干燥, 焙烧的方法 (incipient-wetness 法) 等。

[0108] 根据本发明, 可在上述催化剂的作用下, 让含碳原料 (特别是天然气, 甲烷) 和蒸汽 (水蒸汽) 和 / 或二氧化碳发生反应, 制造合成气。

[0109] 使用含碳原料和二氧化碳发生反应的方法 (CO<sub>2</sub> 重整) 时, 反应温度为 500 ~ 1200℃, 优选 600 ~ 1000℃。反应压力为 5 ~ 40kg/cm<sup>2</sup>G, 优选 5 ~ 30kg/cm<sup>2</sup>G。另外, 反应在固定床方式下进行, 气体空速 (GHSV) 为 1000 ~ 10000hr<sup>-1</sup>, 优选 2000 ~ 8000hr<sup>-1</sup>。送入反应器的原料气中 CO<sub>2</sub> 含量是, 含碳原料中每 1 摩尔碳对应的 CO<sub>2</sub> 为 20 ~ 0.5 摩尔, 优选 10 ~ 1 摩尔。

[0110] 使用含碳原料和蒸汽反应的方法 (蒸汽重整) 时, 反应温度为 600 ~ 1200℃, 优选 600 ~ 1000℃。反应压力为 1 ~ 40kg/cm<sup>2</sup>G, 优选 5 ~ 30kg/cm<sup>2</sup>G。另外, 反应在固定床方式下进行, 气体空速 (GHSV) 为 1000 ~ 10000hr<sup>-1</sup>, 优选 2000 ~ 8000hr<sup>-1</sup>。送入反应器的原料气中的蒸汽含量是, 含碳原料中每 1 摩尔碳对应蒸汽 (H<sub>2</sub>O) 为 20 ~ 0.5 摩尔, 优选 10 ~

1 摩尔,更优选 1.5 ~ 1 摩尔。

[0111] 采用蒸汽和 CO<sub>2</sub> 的混合物与含碳原料反应制造合成气时,蒸汽和 CO<sub>2</sub> 的混合比没有特定的限制,但通常 H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>(mol 比) 为 0.1 ~ 10。

[0112] 在这种合成气制造方法中,通过让作为重整反应的原料的含碳原料的一部分部分氧化(部分燃烧),用此时产生的燃烧热补给上述重整反应所需能量。

[0113] 在温度为 600 ~ 1500℃,优选 700 ~ 1300℃,并且在压力为 5 ~ 50kg/cm<sup>2</sup>G,优选 10 ~ 40kg/cm<sup>2</sup>G 的条件下进行含碳原料的部分氧化反应。可用氧气作为含碳原料部分氧化的氧化剂,氧气源可使用纯氧气、空气和富氧空气等含氧气体。送入反应器的原料气中的氧气含量相对于含碳原料中碳为:氧碳原子比(O/C) 为 0.1 ~ 4,优选 0.5 ~ 2。

[0114] 含碳原料部分氧化后,可以得到不低于 600℃,优选 700 ~ 1300℃ 的包含未反应的含碳原料的高温混合气。对于混合气中的没有反应的含碳原料,可在上述条件下与二氧化碳和 / 或蒸汽反应,制造合成气。二氧化碳和 / 或蒸汽可添加到由含碳原料的部分氧化得到的混合气中,使其发生反应,也可事先添加、混合到供给部分氧化反应的含碳原料中。对于后者,能同时进行含碳原料的部分氧化和重整反应。

[0115] 含碳原料的重整反应可在各种形式反应器中进行,通常,优选固床方式和流动床方式进行。

[0116] [ 甲醇制造工序、二甲醚制造工序 ]

[0117] 本发明中,在催化剂存在下,使一氧化碳和氢气发生反应,由上述合成气制造工序中得到的合成气制造含有甲醇、氢、一氧化碳和 / 或二氧化碳的粗甲醇,或含有二甲醚和氢、一氧化碳和 / 或二氧化碳的粗二甲醚。

[0118] 接着,针对由合成气主要制造甲醇的主要工序(甲醇制造工序)和由合成气主要制造二甲醚的主要工序(二甲醚制造工序)进行说明。[ 甲醇制造工序 ]

[0119] 甲醇制造工序中,在甲醇合成催化剂存在下,使一氧化碳和氢气发生反应,由上述合成气制造工序中得到的合成气制造甲醇(粗甲醇)。生产的粗甲醇中含有未反应原料一氧化碳、副产物二氧化碳等。

[0120] 在甲醇制造工序中被送入反应器的气体也可由合成气制造工序中得到的合成气分离出水分和二氧化碳等所定成分后的物质。在此,被分离的水分及二氧化碳可循环用于合成气制造工序。

[0121] 此甲醇制造工序中可根据公知方法例如以下方法制造甲醇。

[0122] 甲醇合成反应可在气相中进行,或将甲醇合成催化剂分散于非活性溶剂中在液相中反应。液相反应(slurry) 的情况下,作为溶剂可列举为石油系溶剂等,甲醇合成催化剂的使用量可列举为 25 ~ 50wt% 左右。

[0123] 作为固定床接触合成反应器,例如可使用骤冷(quench) 反应器、多管型反应器、多段型反应器、多段冷却径向流通方式反应器、双套管热交换方式反应器、冷却管内藏式反应器、混合流方式反应器等以及其他反应器等。

[0124] 作为公知甲醇合成催化剂,具体可以举例为氧化铜-氧化锌,氧化铜-氧化锌-氧化铝,氧化铜-氧化锌-氧化铬等 Cu-Zn 系催化剂,氧化锌-氧化铬,氧化锌-氧化铬-氧化铝等的 Zn-Cr 系催化剂,Cu-ZnO 系催化剂。另外,作为在比较高浓度的二氧化碳气氛中具有高耐久性的甲醇合成催化剂可列举为含有 Cu, Zn, Al, Ga 及 M(由碱土类金属及稀土类元

素中选择的至少一种元素)原子比为  $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Al}:\text{Ga}:\text{M} = 100 : 10 \sim 200 : 1 \sim 20 : 1 \sim 20 : 0.1 \sim 20$  的氧化物。

[0125] 甲醇合成催化剂在无损于其效果的范围内可根据需要添加其他成分。

[0126] 送入反应器的气体优选含一氧化碳和氢的摩尔比为  $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1.5 \sim 1 : 2.5$  的合成气。送入反应器的气体中氢气与一氧化碳的含有比率 ( $\text{H}_2/\text{CO}$ ; 摩尔基准) 优选 1.8 以上, 特别优选 1.9 以上。另外, 送入反应器的气体中氢气与一氧化碳的含有比率 ( $\text{H}_2/\text{CO}$ ; 摩尔基准) 优选 2.3 以下, 特别优选 2.2 以下。

[0127] 送入反应器的气体中除含一氧化碳和氢外, 也可含其他成分, 优选含有二氧化碳气体。例如, 送入反应器的气体中二氧化碳含量可为 0.1 ~ 15 摩尔%。

[0128] 甲醇合成催化剂使用 Cu-Zn 催化剂时, 可将反应温度控制在 200 ~ 300℃。另外, 可将反应压力控制在 1 ~ 10MPa。

[0129] 甲醇合成催化剂使用 Zn-Cr 系催化剂时, 可将反应温度控制在 250 ~ 400℃。另外, 可将反应压力控制在 10 ~ 60MPa。

[0130] 反应温度与反应压力等反应条件不局限于上述范围, 可根据所使用催化剂种类适宜决定。

[0131] 上述过程得到的粗甲醇中, 通常除甲醇以外, 还含有未反应原料一氧化碳, 氢气, 和二氧化碳、水、二甲醚等。本发明中, 粗甲醇无需精制而直接作为液化石油气制造工序的原料气使用。

[0132] [二甲醚制造工序]

[0133] 在二甲醚制造工序中, 在二甲醚合成用催化剂存在下, 使一氧化碳和氢气发生反应, 从上述合成气制造工序中得到的合成气制造二甲醚(粗二甲醚)。制造的粗二甲醚含有未反应原料的一氧化碳、副产物二氧化碳等。

[0134] 二甲醚制造工序中进入反应器的气体, 可以从合成气制造工序中得到的合成气中分离所定成分后的气体。通常采用冷却气液分离等公知方法, 从合成气中分离水分, 接着利用冷却后的气液分离、借助胺等的吸收分离等方法, 分离二氧化碳, 然后被送入反应器。另外, 其中被分离的二氧化碳可再被利用于合成气制造工序中。

[0135] 在该二甲醚制造工序中, 可按照公知方法进行二甲醚合成反应。例如, 可采用如下所述方法制造二甲醚。

[0136] 二甲醚的合成反应能够通过固定床方式、流动床方式、浆态床方式等各种反应器形式而实施, 通常优选浆态床方式实施。采用浆态床方式时, 反应器的温度更加均匀, 另外, 副产物的生成量也更少。

[0137] 作为二甲醚合成用催化剂, 可举例为含有一种以上的甲醇合成催化剂成分和一种以上的甲醇脱水催化剂成分的催化剂, 含有一种以上的甲醇合成催化剂成分、一种以上的甲醇脱水催化剂成分的催化剂和一种以上的水煤气变换催化剂成分的催化剂。

[0138] 这里, 甲醇合成催化剂成分是指在  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$  的反应中显示催化作用的催化剂。另外, 甲醇脱水催化剂成分是指在  $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  的反应中显示催化作用的催化剂。另外, 水煤气变换催化剂成分是指在  $\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$  的反应中显示催化作用的催化剂。

[0139] 作为甲醇合成催化剂成分, 可以举出公知的甲醇合成催化剂, 具体为氧化铜—氧

化锌、氧化锌—氧化铬、氧化铜—氧化锌—氧化铬、氧化铜—氧化锌—氧化铝、氧化锌—氧化铬—氧化铝等。当使用氧化铜—氧化锌或氧化铜—氧化锌—氧化铝时,氧化锌相对于氧化铜的含有比率(氧化锌/氧化铜,质量基准)为 0.05 ~ 20,更优选 0.1 ~ 5,另外,氧化铝相对于氧化铜的含有比率(氧化铝/氧化铜;质量基准)为 0 ~ 2,更优选 0 ~ 1。使用氧化锌—氧化铬或者氧化锌—氧化铬—氧化铝时,氧化铬相对于氧化锌的含有比率(氧化铬/氧化锌;质量基准)为 0.1 ~ 10,更优选 0.5 ~ 5,另外,氧化铝相对于氧化锌的含有比率(氧化铝/氧化锌;质量基准)为 0 ~ 2,更优选 0 ~ 1。

[0140] 甲醇合成催化剂成分通常在  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$  的反应中显示催化作用的同时兼作水煤气转换催化剂成分。

[0141] 作为甲醇脱水催化剂成分,可举例作为酸碱催化剂的  $\gamma$ -氧化铝、二氧化硅、二氧化硅/氧化铝、沸石等。作为沸石的金属氧化物成分,可以举出钠、钾等碱金属的氧化物,钙、镁等碱土类金属的氧化物等。

[0142] 作为水煤气变换催化剂成分,可举例氧化铜—氧化锌、氧化铁—氧化铬等。当采用氧化铜—氧化锌时,氧化铜相对于氧化锌的含有比率(氧化铜/氧化锌;质量基准)为 0.1 ~ 20,更优选 0.5 ~ 10。当采用氧化铁—氧化铬时,氧化铬相对于氧化铁的含有比率(氧化铬/氧化铁,质量基准)为 0.1 ~ 20,更优选 0.5 ~ 10。另外,作为兼作甲醇脱水催化剂成分的水煤气变换催化剂成分,可举例为铜(包含氧化铜)—氧化铝等。

[0143] 对甲醇合成催化剂成分、甲醇脱水催化剂成分和水煤气转换催化剂成分的含有比率没有特别限制,能够按照各催化剂成分的种类或反应条件等适当确定。通常,甲醇脱水催化剂成分相对于甲醇合成催化剂成分的含有比率(甲醇脱水催化剂成分/甲醇合成催化剂成分;质量基准)为 0.1 ~ 5,更优选 0.2 ~ 2。另外,水煤气催化剂成分相对于甲醇合成催化剂成分的含有比率(水煤气催化剂成分/甲醇合成催化剂成分;质量基准)为 0.2 ~ 5,更优选 0.3 ~ 5。当甲醇合成催化剂成分兼作水煤气变换催化剂成分时,优选将上述甲醇合成催化剂成分的含量和上述水煤气变换催化剂成分的含量总量作为甲醇合成催化剂成分的含量。

[0144] 作为二甲醚合成用催化剂,优选混合甲醇合成催化剂成分和甲醇脱水催化剂成分,根据需要还可混合水煤气变换催化剂成分。当均匀混合这些催化剂成分之后,可根据需要成形,另外,可在成形后再次粉碎。通过使用均匀混合催化剂成分之后,使其加压密接,随后再次粉碎的催化剂,可获得良好的催化性能。

[0145] 当使用浆态床反应器时,甲醇合成催化剂成分的平均粒径、甲醇脱水催化剂成分的平均粒径、以及水煤气转化催化剂成分的平均粒径优选为 300  $\mu\text{m}$  以下,更优选 1 ~ 200  $\mu\text{m}$ ,特别优选 10 ~ 150  $\mu\text{m}$ 。

[0146] 二甲醚合成用催化剂中,根据需要可在不损坏其所需效果的范围内含有其他添加成分。

[0147] 在二甲醚制造工序中,使用如上所述的催化剂使一氧化碳和氢气发生反应,制造二甲醚。

[0148] 如上所述,反应优选使用浆态床反应器。

[0149] 采用浆态床反应器时,二甲醚合成用催化剂分散于作为溶剂的介质油中,浆态化状态下使用。

[0150] 介质油在反应条件下维持液体状态的稳定性是必要的。作为介质油可举例为：脂肪族、芳香族或脂环族烃，醇，醚，酯，酮以及它们的卤化物等。介质油可使用一种，也可混合两种以上使用。介质油，优选烃为主要成分，也可使用已除硫分的轻油、减压轻油，已实施氢化处理的煤焦油高沸点馏分，费一托合成油，高沸点食用油等。

[0151] 二甲醚合成用催化剂的使用量可根据所采用溶剂（介质油）的种类、反应条件等适当确定，通常为溶剂量的 1 ~ 50%（重量）。二甲醚合成用催化剂的使用量优选溶剂量的 5%（重量）以上，特别优选 10%（重量）以上。另外，二甲醚合成用催化剂的使用量优选溶剂量的 40%（重量）以下。

[0152] 进入反应器的气体优选  $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:0.5 \sim 1:1.5$ （摩尔比）的含一氧化碳和氢气的合成气。进入反应器的气体中氢气相对于一氧化碳的含有比率（ $\text{H}_2/\text{CO}$ ；摩尔基准）优选 0.8 以上，特别优选 0.9 以上。另外，进入反应器的气体中氢气相对于一氧化碳的含有比率（ $\text{H}_2/\text{CO}$ ；摩尔基准）优选 1.2 以下，特别优选 1.1 以下。

[0153] 进入反应器的气体可为含有一氧化碳和氢气之外成分的气体。

[0154] 采用浆态床反应器时，反应温度优选 150 ~ 400℃，更优选 200℃ 以上，进一步优选 350℃ 以下。反应温度如在上述范围内，可提高一氧化碳转化率。

[0155] 反应压力优选 1 ~ 30MPa，更优选 2MPa 以上 8MPa 以下。反应压力在 1MPa 以上，可提高一氧化碳转化率。另一方面，从经济性考虑，优选反应压力在 30MPa 以下。

[0156] 空速（1kg 催化剂的标准状态原料气的供给速度）优选 100 ~ 50000L/kg·h，更优选 500L/kg·h 以上，30000L/kg·h 以下。空速在 50000L/kg·h 以下，可更加提高一氧化碳转化率。另一方面，从经济性考虑，优选空速在 100L/kg·h 以上。

[0157] 上述条件下得到的粗甲醇中通常除二甲醚外，还含有未反应的原料即一氧化碳和氢，二氧化碳、水、甲醇等。对于本发明，该粗二甲醚无需精制，可直接作为液化石油气制造工序的原料气使用。

[0158] [液化石油气制造工序]

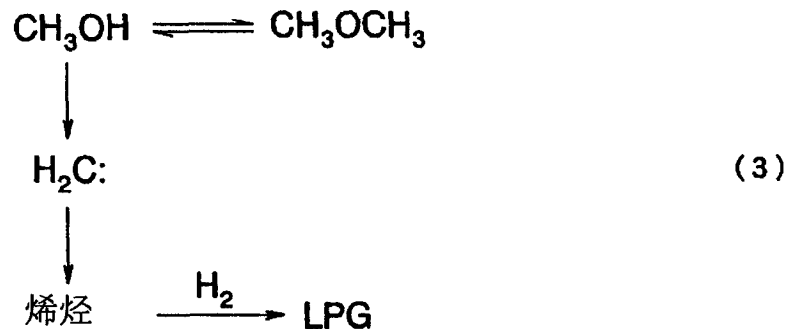
[0159] 液化石油气制造工序中，在液化石油气制造用催化剂存在下，主要发生甲醇和氢反应，由上述甲醇制造工序中得到的粗甲醇制造含为丙烷或丁烷的低碳烷烃的气体。或在液化石油气制造用催化剂存在下，主要发生二甲醚和氢反应，由上述二甲醚制造工序中得到的粗二甲醚制造所含烃的主要成分为丙烷或丁烷的含低碳烷烃气体。在上述甲醇制造工序中得到的粗甲醇或在二甲醚制造工序中得到的粗二甲醚在 LPG 合成反应中如无足够量氢时，可添加氢。接着，由得到的含低碳烷烃气体可根据需要制造分离水、氢等低沸点成分和高沸点成分后的液化石油气（LPG）。可根据需要进行加压和 / 或冷却以得到液化石油气。

[0160] 作为液化石油气制造用催化剂可列举为，含有烯烃加氢催化剂成分和沸石的催化剂，例如烯烃加氢催化剂成分担载于沸石的物质、烯烃加氢催化剂成分担载于二氧化硅等载体并与沸石催化剂混合后的物质。还可以是含有一种以上的甲醇合成催化剂和一种以上的沸石的催化剂，具体为：含有 Cu-Zn 系甲醇合成催化剂和 USY 型沸石，且 Cu-Zn 系甲醇合成催化剂：USY 型沸石 = 1 : 5 ~ 2 : 1（质量比）的催化剂；含有 Cu-Zn 系甲醇合成催化剂与  $\beta$ -沸石，且 Cu-Zn 系甲醇合成催化剂： $\beta$ -沸石 = 1 : 5 ~ 2 : 1（质量比）的催化剂；含有 Pd 系甲醇合成催化剂与  $\beta$ -沸石，且 Pd 系甲醇合成催化剂： $\beta$ -沸石 = 1 : 5 ~ 2.5 : 1（质量比）的催化剂。

[0161] 烯烃加氢催化剂成分是指在烯烃到烷烃的加氢反应中体现催化剂作用的物质。具体可以举例为, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt 等。另外, 甲醇合成催化剂是指在  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$  反应中体现催化剂作用的物质。在上述含有甲醇合成催化剂和沸石的催化剂中, 甲醇合成催化剂具有烯烃加氢催化剂成分的功能。沸石在甲醇和 / 或二甲醚向烃转换的缩合反应中体现催化剂作用。

[0162] 在液化石油气制造工序中, 如下式 (3) 所示反应, 甲醇和 / 或二甲醚与氢反应, 生成主要成分为丙烷和丁烷的 LPG。

[0163]



[0164] 本发明中, 根据沸石细孔内空间场中配座的酸点和盐基点的协同作用, 甲醇脱水生成碳烯 ( $\text{H}_2\text{C:}$ ), 碳烯聚合生成主要成分为丙烯或丁烯的烯烃。具体为: 碳烯作为二聚体生成乙烯, 作为三聚体或与乙烯反应生成丙烯, 作为四聚体或与丙烯反应生成丁烯。乙烯的二聚化也可生成丁烯。

[0165] 另外, 烯烃生成过程中还发生了甲醇脱水二聚化生成二甲醚, 二甲醚水合生成甲醇的反应。

[0166] 烯烃加氢催化剂成分又促使生成的烯烃进一步加氢成主要成分为丙烷或丁烷的烷烃即 LPG。

[0167] 上述催化剂中, 可使用任一种熟知的 Cu-Zn 系甲醇合成催化剂。另外, Pd 系甲醇合成催化剂可列举为, 在二氧化硅等载体上担载 0.1 ~ 10Wt% Pd, 在二氧化硅等单体上担载 0.1 ~ 10Wt% Pd 和选自钙等碱性金属、碱土金属及镧系金属中的至少一种担载量 5Wt% 以下 (除 0 重量%) 的物质。

[0168] 液化石油气制造用催化剂最好是在沸石上担载烯烃加氢催化剂成分的催化剂, 担载烯烃加氢催化剂成分的二氧化硅等载体与沸石进行混合的催化剂。

[0169] 烯烃加氢催化剂成分具体可列举为 Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt 等。烯烃加氢催化剂成分可以是其中一种或两种以上。

[0170] 烯烃加氢催化剂成分最好为 Pd 或 Pt, 更优选 Pd。当作为烯烃加氢催化剂成分使用 Pd 和 / 或 Pt 时, 既可保持丙烷和丁烷高收率, 也可充分抑制一氧化碳和二氧化碳的副生。

[0171] 然而, Pd 或 Pt 也可不以金属形式存在, 可以以如氧化物、硝酸盐、氯化物等形式存在。从得到更高催化剂活性的方面考虑, 优选反应前例如进行氢还原处理等而使 Pd、Pt 转化为金属 Pd、金属铂。

[0172] 用于活化 Pd、Pt 的还原处理的处理条件可根据所担载的 Pd 化合物和 / 或铂化合物的种类等决定。

[0173] 将烯烃加氢催化剂成分担载于沸石的催化剂,优选 Pd 和 / 或 Pt 担载于 ZSM-5 上的催化剂,更优选 Pd 担载于 ZSM-5 上的催化剂。担载 Pd 和 / 或 Pt 的沸石为 ZSM-5 时,可得到更高的催化剂活性,更高的丙烷和丁烷收率,并且可更充分地抑制一氧化碳及二氧化碳的副生。

[0174] 从催化剂活性方面出发,优选 Pd、Pt 高度分散担载于 ZSM-5。

[0175] 从选择性考虑,此液化石油气制造用催化剂 Pd 和 / 或 Pt 的担载量优选 0.005wt% 以上,更优选 0.01wt% 以上,特别优选 0.05wt% 以上。另外,从催化剂活性、分散性及经济性方面考虑,液化石油气制造用催化剂的 Pd 和 / 或 Pt 的担载量,优选合计在 5wt% 以下,更优选 1wt% 以下,特别优选 0.7wt% 以下。液化石油气制造用催化剂的 Pd 和 / 或 Pt 的担载量保持在上述范围可以更高转化率、高选择率、高收率地制造丙烷和 / 或丁烷。

[0176] 关于 ZSM-5,优选高二氧化硅 ZSM-5;具体为,优选 Si/Al 比(原子比)为 20 ~ 100 的 ZSM-5。使用 Si/Al 比(原子比)为 20 ~ 100 的 ZSM-5 可得到更高的催化活性,更高的丙烷和丁烷收率,并且可充分抑制一氧化碳及二氧化碳的副生。ZSM-5 的 Si/Al 比(原子比)更优选 70 以下,特别优选 60 以下。

[0177] 然而上述的液化石油气制造用催化剂在不损害期望效果范围内也可在 ZSM-5 上担载 Pd、Pt 以外的成分。

[0178] 烯烃加氢催化剂成分担载于沸石上的液化石油气制造用催化剂可通过离子交换法、浸渍法等众所周知的方法来制备。有时同浸渍法调制的液化石油气制造用催化剂相比,用离子交换法调制的液化石油气制造用催化剂活性更高,可在更低反应温度下进行 LPG 合成反应,有更高的烃选择性,进而得到更高的丙烷和丁烷选择性。

[0179] 担载了烯烃加氢催化剂成分的沸石,根据需要粉碎、成型后使用。作为催化剂的成型方法虽没有特别限定,但优选干式方法,可列举为押出成形法、打錠成形法。

[0180] 作为烯烃加氢催化剂成分担载于载体上的催化剂与沸石的混合体系优选 Pd 担载于载体上的 Pd 系催化剂成分与 USY 型沸石混合体系。使用 USY 型沸石可得到更高的催化活性,更高的丙烷和丁烷收率,更充分地抑制一氧化碳和二氧化碳的副生。

[0181] Pd 系催化剂成分相对于 USY 型沸石的含有比率(Pd 系催化剂成分 /USY 型沸石;质量基准)优选 0.1 以上,更优选 0.3 以上。Pd 系催化剂成分相对于 USY 型沸石的含有比率(Pd 系催化剂成分 /USY 型沸石;质量基准)保持在 0.1 以上,可得到高 LPG 收率。

[0182] 另外, Pd 系催化剂成分相对于 USY 型沸石的含有比率(Pd 系催化剂成分 /USY 型沸石;质量基准)优选 1.5 以下,更优选 1.2 以下,特别优选 0.8 以下。当 Pd 系催化剂成分相对于 USY 型沸石催化剂的含有比率(Pd 系催化剂成分 /USY 型沸石催化剂;质量基准)保持在 1.5 以下时,可得到更高 LPG 收率,抑制一氧化碳和二氧化碳和甲烷的副生。进而当 Pd 系催化剂成分相对于 USY 型沸石的含有比率(Pd 系催化剂成分 /USY 型沸石;质量基准)保持在 0.8 以下时,可得到更高的 LPG 收率,充分抑制重质烃类(C5 以上)的副生。

[0183] 然而, Pd 系催化剂成分相对于 USY 沸石催化剂的含有比率不仅限于上述范围,可根据 Pd 系催化剂成分中的 Pd 含量等适当调整。

[0184] Pd 系催化剂成分是将 Pd 担载于钨上的催化剂。从催化剂活性方面考虑优选 Pd 高度分散担载于载体上。

[0185] Pd 系催化剂成分的 Pd 担载量优选 0.1wt% 以上,更优选 0.3wt% 以上,另外, Pd 系



催化剂成分的 Pd 负载量从分散性和经济性方面考虑优选 5Wt% 以下,更优选 3Wt% 以下。Pd 系催化剂成分的 Pd 负载量保持在上述范围,可以高转化率、高选择性和高收率制造丙烷和 / 或丁烷。

[0186] 作为负载 Pd 的载体没有特别限定,可使用任一种公知的物质,可列举为二氧化硅、三氧化二铝、二氧化硅·三氧化二铝、活性炭,进一步可列举为锆、钛、铈、镧、铁等的氧化物、含两种以上此类金属的复合氧化物或含一种以上此类金属及含一种以上其他金属的复合氧化物。

[0187] 作为负载 Pd 的载体优选二氧化硅。使用二氧化硅作为载体可防止二氧化碳的副生,可高选择性、高收率地合成丙烷和 / 或丁烷。

[0188] 作为载体的二氧化硅优选比表面积为  $450\text{m}^2/\text{g}$  以上,更优选比表面积  $500\text{m}^2/\text{g}$  以上。使用比表面积在上述范围的二氧化硅,可得到更高的催化剂活性,可以高转化率、高收率合成丙烷和 / 或丁烷。

[0189] 另一方面,载体二氧化硅的比表面积上限没有特别限定,通常为  $1000\text{m}^2/\text{g}$  左右。

[0190] 二氧化硅的比表面积采用岛津制作所生产的 ASAP2010 等全自动比表面积细孔分布测定装置,使用  $\text{N}_2$  作为吸附气利用 BET 法测定。

[0191] Pd 系催化剂成分在不损害期望效果范围内也可在载体上负载 Pd 以外的物质。

[0192] Pd 负载于载体(二氧化硅等)的 Pd 系催化剂成分可使用浸渍法、析出沉淀法等公知方法制造。

[0193] Pd 系催化剂成分中也有例如 Pd 以氧化物形式含有的催化剂成分、Pd 以硝酸盐形式含有的催化剂成分、Pd 以氯化物形式含有的催化剂成分等使用前需实施还原处理进行活化的催化剂成分。本发明中 Pd 系催化剂成分不一定必须事先还原处理进行活化,也可以将 Pd 系催化剂成分与 USY 型沸石混合、成型而制造本发明的液化石油气制造用催化剂后,在反应开始之前先进行还原处理将 Pd 系催化剂成分活化。此还原处理的条件可根据 Pd 系催化剂成分的种类而适当决定。

[0194] USY 型沸石可使用含碱金属、碱土金属、过渡金属等金属的 USY 型沸石,用此类金属等离子交换后的 USY 型沸石,或负载了此类金属等的 USY 型沸石,优选质子型沸石。通过使用有适当酸强度、酸量(酸浓度)的质子型 USY 沸石催化剂可进一步提高催化剂活性,以高转化率、高选择性制造丙烷和 / 或丁烷。

[0195] USY 型沸石的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  的比优选 5 以上,更优选 15 以上。通过使用  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  的比在 5 以上,更优选 15 以上的 USY 型沸石可以充分抑制一氧化碳及二氧化碳的副生,另外,可以得到更高的丙烷及丁烷的选择性。

[0196] 另外,USY 型沸石的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比优选 50 以下,更优选 40 以下,特别优选 25 以下。通过使用  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比在 50 以下,优选 25 以下的 USY 型沸石可得到更高的甲醇和 / 或二甲醚转化率。另外,可充分抑制甲烷的副生,从而得到更高丙烷和丁烷的选择性。

[0197] Pd 系催化剂成分和 USY 型沸石的混合催化剂,即液化石油气制造用催化剂,是将 Pd 系催化剂成分和 USY 型沸石分别调制,再将其均匀混合后,根据需要成型而制造。两催化剂成分的混合、成型方法没有特别限定,但优选干式法。在用湿式法将两催化剂成分混合、成型时,发生两催化剂成分间化合物的移动,例如发生 Pd 系催化剂成分中的碱性成分向 USY 型沸石中的酸点移动,发生中和反应,使两催化剂成分的对于各自功能最佳的物性等发

生变化。催化剂的成型法可列举为押出成型法,打錠成型法等。

[0198] 液化石油气制造用催化剂在不损害期望效果范围内,可根据需要添加其他成分。例如可用石英砂等将上述催化剂稀释后使用。

[0199] 另外,反应在固定床反应器中进行时,含有液化石油气制造用催化剂的床层可针对原料气的流向改变其组成。例如,在原料气的流通方向上,床层前段可含多量沸石,后段可含多量烯烃加氢催化剂成分担载于二氧化硅载体的物质或甲醇合成催化剂成分。

[0200] 在液化石油气制造工序中,使用一种以上的上述液化石油气制造用催化剂,使甲醇及二甲醚中的至少一种与氢发生反应而制造主要成分为丙烷或丁烷的烷烃,优选主要成分为丙烷的烷烃。

[0201] 反应可在固定床、流动床、移动床中进行。原料气组成、反应温度、反应压力、与催化剂接触时间等反应条件,可根据所使用催化剂种类适宜决定。例如,在以下条件下可进行 LPG 合成反应。

[0202] 被送入反应器的气体为上述甲醇制造工序中得到的粗甲醇,或者为上述二甲醚制造工序中得到的粗二甲醚。送入到反应器中的气体也可同时含有甲醇和二甲醚,在此情况下甲醇和二甲醚的含有比率没有特别限制,可任意使用。另外,粗甲醇或粗二甲醚可根据需要添加氢。

[0203] 从得到更高催化剂活性方面考虑,反应温度优选 300℃ 以上,更优选 320℃ 以上。从得到更高烃选择性、进一步得到更高丙烷和丁烷选择性和催化剂寿命的观点考虑,反应温度优选 470℃ 以下,更优选 450℃ 以下,特别优选 400℃ 以下。

[0204] 从得到更高活性以及装置操作性方面考虑,反应压力优选 0.1MPa 以上,更优选 0.15MPa 以上。另外,从经济性及安全性考虑,反应压力优选 3MPa 以下,更优选 2.5MPa 以下。

[0205] 进一步,本发明可以在更低压力下制造 LPG。具体为小于 1MPa、进一步在 0.6MPa 以下的压力下可由甲醇和二甲醚中的至少一种与氢合成 LPG。

[0206] 从经济性考虑,甲醇和 / 或二甲醚的气体空速优选 1500hr<sup>-1</sup> 以上,更优选 1800hr<sup>-1</sup> 以上。从得到更高活性另外得到更高丙烷及丁烷的选择性方面考虑,甲醇和 / 或二甲醚的气体空速优选 60000hr<sup>-1</sup> 以下,更优选 30000hr<sup>-1</sup> 以下。

[0207] 被送入反应器的气体分数次送入,由此可控制反应温度。

[0208] 反应可在固定床、流动床、移动床中进行,从反应温度的控制和催化剂再生方法两方面考虑进行优选。例如,固定床可使用内部多段急冷方式等急冷型反应器、列管型反应器、内含多个热交换器等多段型反应器、多段冷却径向流通方式、双套管热交换方式、冷却盘管内藏式、混合流方式等以及其他反应器等。

[0209] 如以温度控制为目标,液化石油气制造用催化剂可使用二氧化硅、三氧化二铝或以惰性且稳定的热导体稀释后使用。另外,以温度控制为目标,液化石油气制造用催化剂也可在热交换器表面涂敷后使用。

[0210] 这样得到的反应生成气(含低级烷烃的气体)中含有的烃,其主要成分为丙烷或丁烷。从液化特性方面考虑,含低级烷烃的气体中的丙烷及丁烷的合计含量越多越好。进一步,从燃烧性及蒸汽压特性方面考虑,得到的含低级烷烃的气体中优选丁烷多于丙烷。

[0211] 得到的含低级烷烃气体,通常含有水份、沸点或升华点低于丙烷沸点的低沸点成

分、沸点高于丁烷沸点的高沸点成分。作为低沸点成分可列举为一氧化碳、二氧化碳、作为未反应原料的氢、副产物的甲烷及乙烷等；作为高沸点成分可列举为，作为副产物的高沸点烷烃（戊烷、己烷）等。

[0212] 因此，从得到的含有低级烷烃的气体可根据需要分离水分、低沸点成分及高沸点成分等后，得到主要成分为丙烷或丁烷的液化石油气

[0213] (LPG)。另外，根据需要，作为未反应原料的甲醇和 / 或二甲醚等可通过公知的方法分离。

[0214] 水分的分离、低沸点成分的分离、高沸点成分的分离可通过公知的方法进行。

[0215] 例如，水分的分离可以根据液液分离进行。

[0216] 例如，低沸点成分的分离可根据气液分离、吸收分离、蒸馏等进行。更具体为，可进行常温加压下的气液分离及吸收分离、冷却后的气液分离或吸收分离或根据上述组合进行。另外，也可根据膜分离或吸附分离进行、根据这些分离与气液分离、吸收分离、蒸馏等组合进行。低沸点成分的分离可适用在制油所中通常被使用的气体回收工序（[石油精製プロセス] 石油学会 / 講談社サイエンティフィック、1998 年、p. 28 ~ p. 32 記載。）

[0217] 作为低沸点成分的分离方法，优选使主要成分为丙烷或丁烷的液化石油气在比丁烷沸点高的高沸点烷烃气体或汽油等吸收液中吸收的吸收工序。

[0218] 高沸点成分的分离可通过例如，气液分离、吸收分离、蒸馏等进行。

[0219] 分离条件可以根据公知的方法适宜决定。

[0220] 从使用时安全性方面考虑，作为民用 LPG，优选通过分离使 LPG 中的低沸点成分含量在 5mol% 以下（也包含 0mol%）。

[0221] 另外，为了得到液化石油气也可根据需要加压和 / 或冷却。

[0222] 被分离的成分可以从反应体系中除去，也可循环用于上述任意工序中。例如，被分离的一氧化碳和氢可作为甲醇制造工序或二甲醚制造工序的原料再循环使用。甲醇、二甲醚、氢可作为低级烷烃制造工序的原料循环使用。

[0223] 为了使分离的成分再循环，可采用例如在适宜的再循环管路中设置升压装置等公知技术。

[0224] 按照上述方法制造的 LPG 中，以碳量为基准，丙烷和丁烷的合计含量可在 90% 以上，进一步在 95% 以上（也包含 100%）。另外，以碳量为基准，被制造的 LPG 中丙烷含有量可在 50% 以上，进一步在 60% 以上，更进一步在 65% 以上（也包含 100%）。根据本发明，可制造具有适于家庭用、工业用燃料的丙烷气体组成的 LPG。

[0225] 综上所述，本发明可从天然气等含碳原料或合成气，经由甲醇和二甲醚中的至少一种，制造主要成分为丙烷或丁烷的 LPG。

[0226] **【实施例】**

[0227] 以下根据实施例对本发明进行进一步详细说明。然而本发明不局限于这些实施例。

[0228] [ 实施例 1 ]

[0229] （液化石油气制造用催化剂的制备）

[0230] 作为担载烯烃加氢催化剂成分的沸石，采用将 Si :Al 比（原子比）为 20 的质子型 ZSM-5（東ソ一株式会社制）机械粉碎后得到的粉末。接着，按照下述方法通过离子交换法

在 ZSM-5 上担载 0.5wt% 的 Pd。

[0231] 首先在 40 ~ 50℃ 下将 0.0825g 的氯化钯 (纯度 :>99wt%) 溶于 12.5wt% 的 10ml 氨水中。进一步,在此溶液中加入 150ml 离子交换水,调制了含 Pd 溶液。在调制的含 Pd 溶液中加入 10g ZSM-5 沸石,在 60 ~ 70℃ 加热搅拌 6 小时。离子交换后,过滤样品,反复用离子交换水清洗,直到滤液中观察不到氯离子为止。

[0232] 接着,将该用 Pd 进行了离子交换的 ZSM-5 在 120℃ 下干燥 12 小时后,在 500℃ 空气中焙烧 2 小时,机械粉碎、打錠成形·整粒、得到平均粒径为 1mm 的粒状液化石油气制造用催化剂 (Pd-ZSM-5)。

[0233] 将调制的液化石油气制造用催化剂填装于反应管中,反应之前,将催化剂在 400℃ 氢气流中还原 4 小时。

[0234] (LPG 的制造)

[0235] 采用  $H_2:CO:CO_2 = 66.6 : 31.7 : 1.7$  (摩尔比) 组成的合成气进行甲醇反应,得到以下组成的含甲醇气体 (粗甲醇)。

[0236] 甲醇 :5.49mol%、二甲醚 :0.04mol%、甲酸甲酯 :0.04mol%、乙醇 :0.02mol%、甲烷 :0.04mol%、CO :29.27mol%、 $CO_2$  :1.83mol%、 $H_2$  :62.19mol%、 $H_2O$  :1.10mol%。

[0237] 得到的粗甲醇在 350℃ 反应温度、2.1MPa 反应压力、 $2000hr^{-1}$  甲醇的气体空速 ( $W/F = 9.0g \cdot h/mol$ ) 的条件下流过液化石油气制造用催化剂层,发生 LPG 合成反应。根据气相色谱分析产物结果可知,除甲烷、CO、 $CO_2$  外的含碳化合物全部转化为烃,1.2% CO 转化为烃。得到的烃 (包含粗甲醇中的甲烷) 的碳分布如下所示。

[0238] C1 (甲烷) :3.6 [C-mol%]

[0239] C2 (乙烷) :25.6 [C-mol%]

[0240] C3 (丙烷) :35.3 [C-mol%]

[0241] C4 (丁烷) :16.2 [C-mol%]

[0242] C5 (戊烷) :9.8 [C-mol%]

[0243] C6 (己烷) :7.6 [C-mol%]

[0244] C7 (庚烷) :1.9 [C-mol%]

[0245] 得到的烃以碳为基准,丙烷和丁烷的合计量为 51.5%、也可从未精制的粗甲醇合成主要成分为丙烷和丁烷的烃。

[0246] [ 实施例 2 ]

[0247] 采用与实施例 1 相同地调制的液化石油气制造用催化剂 (Pd-ZSM-5)。

[0248] (LPG 制造)

[0249] 采用  $H_2:CO = 50:50$  (摩尔比) 组成的合成气进行二甲醚合成反应,得到以下组成的含二甲醚气体 (粗二甲醚)。

[0250] 二甲醚 :16.41mol%、甲醇 :2.53mol%、甲酸甲酯 :0.08mol%、乙醇 :0.01mol%、甲烷 :0.08mol%、CO :33.67mol%、 $CO_2$  :15.99mol%、 $H_2$  :29.46mol%、 $H_2O$  :1.77mol%。

[0251] 得到的粗二甲醚在 350℃ 反应温度、2.1MPa 反应压力、 $2000hr^{-1}$  二甲醚的气体空速 ( $W/F = 9.0g \cdot h/mol$ ) 的条件下,流过液化石油气制造用催化剂,进行 LPG 合成。根据气相色谱分析产物结果可知,除甲烷、CO、 $CO_2$  外的含碳化合物全部转化为烃,6.1% CO 转化为烃。得到的烃 (包含粗二甲醚中的甲烷) 的碳分布如下所示。

[0252] C1(甲烷):3.5 [C-mol%]

[0253] C2(乙烷):25.8 [C-mol%]

[0254] C3(丙烷):35.7 [C-mol%]

[0255] C4(丁烷):17.1 [C-mol%]

[0256] C5(戊烷):8.9 [C-mol%]

[0257] C6(己烷):6.8 [C-mol%]

[0258] C7(庚烷):2.2 [C-mol%]

[0259] 得到的烃中以碳为基准,丙烷和丁烷的合计量为 52.8%、可从未精制的粗二甲醚合成主要成分为丙烷和丁烷的烃。

[0260] 综上所述,根据本发明可从天然气等含碳原料或合成气,经由甲醇和 / 或二甲醚制造主要成分为丙烷或丁烷的烃,即可经济地制造液化石油气 (LPG)。

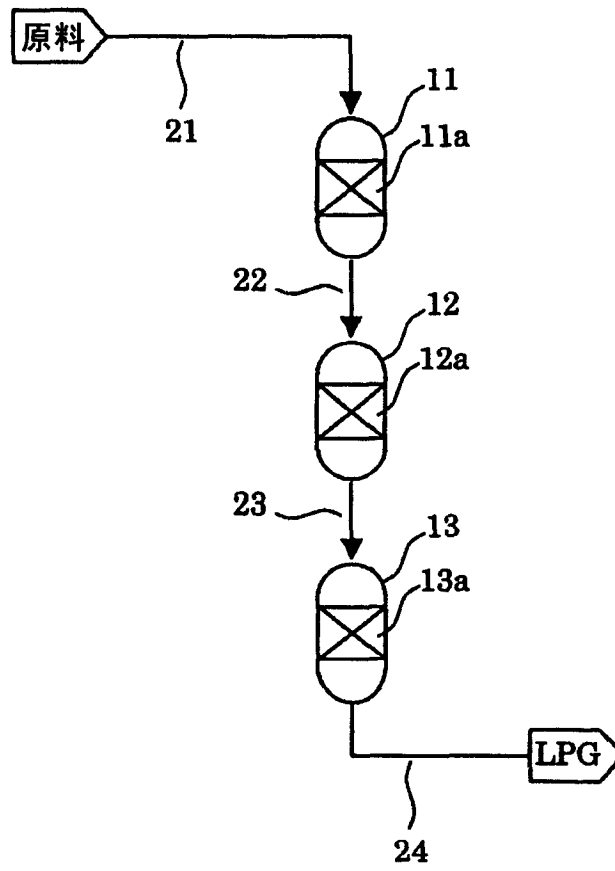


图 1