

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480005064.5

[51] Int. Cl.

*B01J 29/10 (2006.01)*

*B01J 29/72 (2006.01)*

*B01J 29/20 (2006.01)*

*B01J 29/42 (2006.01)*

*B01J 37/04 (2006.01)*

*C10G 2/00 (2006.01)*

[43] 公开日 2006年3月29日

[11] 公开号 CN 1753727A

[51] Int. Cl. (续)

*C07C 1/04 (2006.01)*

*C07C 9/08 (2006.01)*

*C07C 9/10 (2006.01)*

*C10L 1/02 (2006.01)*

[22] 申请日 2004.2.25

[21] 申请号 200480005064.5

[30] 优先权

[32] 2003.2.26 [33] JP [31] 049588/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/002202 2004.2.25

[87] 国际公布 WO2004/076063 日 2004.9.10

[85] 进入国家阶段日期 2005.8.24

[71] 申请人 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 浅冈佐知夫

黎晓红

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 朱丹

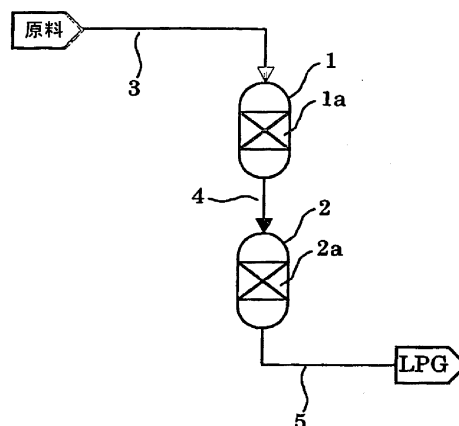
权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 1 页

[54] 发明名称

液化石油气制造用催化剂,其制造方法以及使用此催化剂制造液化石油气的方法

[57] 摘要

本发明的液化石油气制造用催化剂含有甲醇合成用催化剂成分和沸石催化剂成分,在该催化剂的作用下,使一氧化碳和氢气发生反应制造主要成分为丙烷的液化石油气。



1. 一种液化石油气制造用催化剂，是使一氧化碳和氢气发生反应而制  
5 造主要成分为丙烷的液化石油气时使用的催化剂，其特征在于，

该液化石油气制造用催化剂含有甲醇合成用催化剂成分和沸石催化剂成分。

2. 根据权利要求1所述的液化石油气制造用催化剂，其特征在于，上述甲醇合成用催化剂成分相对于上述沸石催化剂成分的含有比率(质量基  
10 准)为0.5~3[甲醇合成用催化剂成分/沸石催化剂成分]。

3. 根据权利要求1所述的液化石油气制造用催化剂，其特征在于，上述沸石催化剂成分是 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为10~50的沸石。

4. 根据权利要求1所述的液化石油气制造用催化剂，其特征在于，上述沸石催化剂成分是反应分子能够扩散的细孔的孔道为3维的中孔沸石或  
15 大孔沸石。

5. 根据权利要求1所述的液化石油气制造用催化剂，其特征在于，将甲醇合成用催化剂成分与沸石催化剂成分分别调制后，再混合。

6. 一种液化石油气的制造方法，其特征在于，在权利要求1所述的液化石油气制造用催化剂的作用下使一氧化碳和氢气发生反应，制造主要成  
20 分为丙烷的液化石油气。

7. 一种液化石油气的制造方法，其特征在于，使合成气通过含有权利要求1所述的液化石油气制造用催化剂的催化剂层，来制造主要成分为丙烷的液化石油气。

8. 一种液化石油气的制造方法，其特征在于，包括：

25 (1) 合成气制造工序，使碳氢化合物气体和水蒸气发生反应而制造合成气；

(2) 液化石油气制造工序，使合成气通过含有权利要求1所述的液化石油气制造用催化剂的催化剂层，制造主要成分为丙烷的液化石油气。

9. 根据权利要求6~8中任意一项所述的液化石油气的制造方法，其  
30 特征在于，被制造的液化石油气中的丙烷含有量为38摩尔%以上。

液化石油气制造用催化剂，其制造方法以及使用  
5 此催化剂制造液化石油气的方法

### 技术领域

本发明是关于使一氧化碳和氢气发生反应而制造主要成分为丙烷的液化石油气用的催化剂、该催化剂的制造方法以及使用此催化剂制造液化石油气的制造方法。  
10

### 背景技术

液化石油气(LPG)是指在常温常压下呈气态的石油系或天然气系碳氢化合物，经过压缩或是同时冷却后形成的液态物质。其主要成分是丙烷或丁烷。在液体的状态下可以储藏以及运输的LPG有很好的搬运性，与必须以管路供给的天然气不同，LPG在填装在钢瓶的状态下可以供给各种场所使用。所以，以丙烷作为主要成分的LPG，即丙烷气体已作为燃料在家庭和商业中广泛地使用。目前，在日本国内，向大约2500万户家庭(所有家庭的50%以上)供应丙烷气体。另外，丙烷气体还被用于工业用燃料和汽车用燃料。  
15  
20

一直以来，LPG可以通过下述方法生成，1)从湿性天然气回收的方法，2)从原油的稳定(蒸汽压调整)工序回收的方法，3)对在石油精制工序中生成的产物进行分离和萃取的方法等。

LPG，尤其是作为家庭用和商业用燃料而使用的丙烷气体在将来仍有需求，而且如果能在工业上确立可以实施的新的制造方法，则非常有价值。  
25

作为LPG的制造方法，在“Selective Synthesis of LPG from Synthesis Gas”，Kaoru Fujimoto, et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58卷, p. 3059-3060页(1985)中提出的方法是，使用由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SiO<sub>2</sub>/  
30

$Al_2O_3=7.6$  的高二氧化硅 Y 型沸石所构成的混合催化剂，从合成气经由甲醇和二甲醚，以 69~85% 的选择率制造 C2~C4 的链烷烃的方法。可是，用这种方法生成的丙烷 (C3) 和丁烷 (C4) 的选择率只有 63~74% 左右，很难说这样的生成物适合作为 LPG 制品。

- 5 另外，根据上述的“Selective Synthesis of LPG from Synthesis Gas”，[Bull. Chem. Soc. Jpn.，58 卷 (1985)，第 3059—3060 页] 中记载的方法，得到的生成物的主要成分是丁烷。而用作家庭用和商业用燃料的 LPG 如前所述是丙烷气体。丙烷气体同丁烷气体相比较，其优点在于即使在低温下也可以高输出热量并稳定地持续燃烧。作为既可广泛用作于家庭和商  
10 业用燃料，也可广泛用作于工业和汽车用燃料的易液化性燃料气，丙烷气体比丁烷气体优越的地方在于即使在冬季又或者在寒冷地区也有充分高的蒸汽压，并且燃烧时热量高。

### 发明内容

- 15 本发明的目的是提供可以使一氧化碳和氢气发生反应而制造主要成分为丙烷的液化石油气的催化剂、以及此催化剂的制造方法和使用此催化剂制造液化石油气的方法。

本发明提供一种液化石油气制造用催化剂，是使一氧化碳和氢气发生反应而制造主要成分为丙烷的液化石油气用的催化剂，其特征在于含有甲  
20 醇合成用催化剂成分和沸石催化剂成分。

另外，根据本发明，还提供如上所述的液化石油气制造用催化剂，其中上述甲醇合成用催化剂成分相对于上述沸石催化剂成分的含有比率(质量基准)为 0.5~3 [甲醇合成用催化剂成分/沸石催化剂成分]。

另外，根据本发明，还提供如上所述的液化石油气制造用催化剂，其中  
25 上述沸石催化剂成分是  $SiO_2/Al_2O_3$  的摩尔比为 10~50 的沸石。

另外，根据本发明，还提供如上所述的液化石油气制造用催化剂，其中上述沸石催化剂成分是反应分子能够扩散的细孔的孔道为 3 维的中孔沸石或大孔沸石。

此外，根据本发明，提供如上所述的液化石油气制造用催化剂的制造  
30 方法，将甲醇合成用催化剂成分和沸石催化剂成分分别调制后，再将它们

混合。

并且，本发明提供一种液化石油气的制造方法，其特征在于在上述的液化石油气制造用催化剂的作用下使一氧化碳和氢气发生反应，制造以丙烷作为主要成分的液化石油气。

5 并且，本发明提供一种液化石油气的制造方法，其特征在于使合成气通过含有上述的液化石油气制造用催化剂的催化剂层，制造以丙烷作为主要成分的液化石油气。

另外，本发明提供一种液化石油气的制造方法，其特征在于包括：

10 (1) 合成气制造工序，使碳氢化合物气体和水蒸气发生反应而制造合成气；

(2) 液化石油气制造工序，使合成气通过含有上述液化石油气制造用催化剂的催化层，制造以丙烷作为主要成分的液化石油气。

在本发明的催化剂的作用下使一氧化碳和氢气发生以下的反应，可以制造主要成分为丙烷的 LPG。首先，在甲醇合成用催化剂成分上由一氧化碳和氢气合成甲醇。接着，合成的甲醇在沸石催化剂成分的细孔内的活性点上被转化为主要成分为丙烯的低碳烯烃类碳氢化合物。在此反应中由甲醇的脱水生成碳烯 ( $H_2C:$ )，可以认为由于发生了此碳烯聚合才生成了低碳烯烃类。生成的低碳烯烃类从沸石催化剂成分的细孔中脱出，在甲醇合成用催化剂成分上迅速地被氢化成为主要成分为丙烷的 LPG。

20 在本发明的催化剂的存在下生成的甲醇因为迅速地成为下一个反应(从甲醇到低级烯烃的转换反应)的原料，所以有利于甲醇合成反应的进行。另外，在甲醇的转换反应中，低浓度甲醇原料生成的同时，由于使用反应分子的扩散受到制约而且反应活性点浓度低的、 $SiO_2/Al_2O_3$  摩尔比优选在 10~50 之间的高二氧化硅沸石作为催化剂，所以作为聚合反应停留在低聚合度，生成主要成分为丙烯的低碳烯烃。相对低碳烯烃沸石催化剂成分的孔道较大，反应分子能够在细孔中扩散并容易从 3 维孔道的细孔中脱出，在甲醇合成用催化剂成分上迅速地被氢化，在接下来的聚合反应中变成不活泼和稳定。

30 附图说明

图 1 是表示适合于实施本发明 LPG 制造方法的 LPG 制造装置一例的主要构成的工艺流程图。

图中：1—改质器，1a—改质催化剂层，2—反应，2a—催化剂层，3，4，5—管路

5

### 具体实施方式

本发明的催化剂含有甲醇合成用催化剂成分和沸石催化剂成分。在此，甲醇合成用催化剂成分是指在  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$  的反应中显示催化作用的物质。另外，沸石催化剂成分是指在甲醇转化为碳氢化合物的缩合反应和/或二甲醚转化为碳氢化合物的缩合反应中显示催化作用的物质。

甲醇合成用催化剂成分相对于沸石催化剂成分的含有比率(质量基准)优选为 0.5 以上[甲醇合成用催化剂成分/沸石催化剂成分]，更优选 0.8 以上[甲醇合成用催化剂成分/沸石催化剂成分]。另外，甲醇合成用催化剂成分相对于沸石催化剂成分的含有比率(质量基准)优选为 3 以下[甲醇合成用催化剂成分/沸石催化剂成分]，更优选 2 以下[甲醇合成用催化剂成分/沸石催化剂成分]。通过使甲醇合成用催化剂成分相对于沸石催化剂成分的含有比率在上述的范围内，能够以更高选择性和更高收率地制造丙烷。

甲醇合成用催化剂成分具有甲醇合成催化剂的功能，另外，沸石催化剂成分在甲醇和/或二甲醚转化为碳氢化合物的缩合反应中具有调整了酸性的固体酸沸石的作用。所以，甲醇合成用催化剂成分相对于沸石催化剂成分的含有比率，可以反映出本发明的催化剂所具有的甲醇合成作用和从甲醇生成碳氢化合物的作用的相对比。本发明中，在使一氧化碳和氢气发生反应而制造主要成分为丙烷的液化石油气时，一氧化碳和氢气必须被甲醇合成用催化剂成分充分地转化为甲醇，并且生成的甲醇必须被沸石催化剂成分充分地转化为主要成分为丙烯的烯烃，甲醇合成用催化剂成分必须将此烯烃转化为主要成分为丙烷的液化石油气。

通过使甲醇合成用催化剂成分相对于沸石催化剂成分的含有比率(质量基准)为 0.5 以上[甲醇合成用催化剂成分/沸石催化剂成分]，可以将一氧化碳和氢气以更高的转化率转化为甲醇。另外，通过使甲醇合成用催

30

化剂成分相对于沸石催化剂成分的含有比率(质量基准)为 0.8 以上[甲醇合成用催化剂成分/沸石催化剂成分], 可以将生成的甲醇以更高的选择性转化为主要成分是丙烷的液化石油气。

另一方面, 通过使甲醇合成用催化剂成分相对于沸石催化剂成分的含有比率(质量基准)为 3 以下[甲醇合成用催化剂成分/沸石催化剂成分]、更优选 2 以下[甲醇合成用催化剂成分/沸石催化剂成分], 可以使生成的甲醇以更高的转化率转化为主要成分为丙烷的液化石油气。

作为甲醇合成用催化剂成分, 众知的甲醇合成催化剂具体为 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 系等的 Cu-Zn 系以及在这些中加入第三成分的物质, 或 Ni-Zn 的物质, Mo 系的物质、Ni-炭系的物质, 还可以举出 Pd 等贵金属系物质。另外, 也可以使用市售的甲醇合成催化剂。

作为沸石催化剂成分, 优选反应分子能够扩散的细孔具有 3 维孔道的中孔沸石或大孔沸石。作为这样的物质, 可以举例为 ZSM-5、MCM-22、 $\beta$ 、Y 型等。在本发明中, 与一般在由甲醇和/或二甲醚转化为低级烯烃类碳水化合物的缩合反应中显示高选择性的 SAPO-34 等的小孔沸石或丝光沸石等的、在细孔内的反应分子的扩散孔道不是 3 维的沸石相比, 优选一般在由甲醇和/或二甲醚转化为烷基置换芳香族碳氢化合物的缩合反应中显示高选择性的 ZSM-5、MCM-22 等的中孔沸石或  $\beta$ 、Y 型等大孔沸石等的、在细孔内的反应分子的扩散孔道为 3 维的沸石。由于使用中孔沸石或大孔沸石等的在细孔内的反应分子的扩散孔道为 3 维的沸石, 可以将生成的甲醇更有选择性地转化为主要成分为丙烯的烯烃, 进而转化为主要成分为丙烷的液化石油气。

在这里, 中孔沸石是指细孔径主要由 10 员环形成的 0.44~0.65nm 的沸石, 另外, 大孔沸石是指细孔径主要由 12 员环形成的 0.66~0.76nm 的沸石。对沸石催化剂成分的细孔径而言, 从气态生成物内的 C3 成分选择性的角度出发, 更优选 0.5nm 以上。另外, 对沸石催化剂成分的骨架细孔径而言, 从抑制生成苯等芳香族化合物或 C5 成分等的汽油成分的液状生成物的角度出发, 优选 0.77nm 以下。

另外, 作为沸石催化剂成分优选高二氧化硅沸石, 具体优选  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

摩尔比为 10~50 的沸石。通过使用  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 10~50 的高二氧化硅沸石，将生成的甲醇以更高的选择性转化为主要成分为丙烯的烯烃，进而可以转化为主要成分为丙烷的液化石油气。

5 作为沸石催化剂成分，特别优选  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 10~50 且反应分子能够扩散的细孔具有 3 维孔道的中孔或大孔的沸石。这样的物质可以举例为 USY、高二氧化硅型的  $\beta$  等固体酸沸石。

作为沸石催化剂成分，使用上述的利用离子交换等调整了酸性的固体酸沸石。

以下，对本发明的催化剂的制造方法进行说明。

10 作为本发明的催化剂的制造方法，优选分别调制甲醇合成用催化剂成分和沸石催化剂成分后，再混合这两种催化剂。通过分别调制甲醇合成用催化剂成分和沸石催化剂成分，对应于各自的功能，可以容易地设计最适合它们的组成、结构和物性。通常，甲醇合成催化剂必须为碱性，沸石必须为酸性。所以，如果同时调制两种催化剂成分，则很难将其各自的功能  
15 最佳化。

甲醇合成用催化剂成分可以用众知的方法调制，另外也可以使用市售品。甲醇合成催化剂中有些在使用前必须对其进行还原处理而将其活化。在本发明中，并不一定预先对甲醇合成用催化剂成分进行还原处理而将其活化，可以将甲醇合成用催化剂成分和沸石催化剂成分混合并成形而制造  
20 本发明的催化剂之后，在反应开始之前先将其进行还原处理，从而将甲醇合成用催化剂成分活化。

沸石催化剂成可以用众知的方法调制，另外也可以使用市售品。对于沸石催化剂，可以根据需要用金属离子交换等的方法调整它的酸性之后，与甲醇合成用催化剂成分混合。

25 本发明的催化剂是将甲醇合成用催化剂成分和沸石催化剂成分均匀混合之后加以成形而制造的。虽然作为这两种催化剂成分的混合和成形的方法没有特别的限制，但优选干式的方法。在用湿式法将两种催化剂成分进行混合和成形的情况下，由于两种催化剂成分间的化合物发生移动，例如甲醇合成用催化剂成分中的碱性成分向沸石催化剂成分中的酸点的移动  
30 和中和，所以对于两种催化剂成分来说对应于各自功能的最适合的物性有



时会改变。

另外，对于本发明的催化剂，在不损害所希望效果的范围内根据需要也可以添加其他成分。

5 接下来，对在上述本发明的催化剂的作用下使一氧化碳和氢气发生反应而制造液化石油气、优选制造主要成分为丙烷的液化石油气的方法进行说明。

从甲醇合成用催化剂成分和沸石催化剂成分都要充分体现各自高活性的角度来考虑，优选反应温度 270℃以上，更优选 300℃以上。另外，从催化剂的使用限制温度、以及平衡限制以及容易将反应热除去和回收等方面考虑，  
10 优选反应温度 400℃以下、更优选 380℃以下。

从甲醇合成用催化剂成分体现更高活性方面来考虑，反应压力优选 1MPa 以上，更优选 2MPa 以上。另外，从经济性角度考虑，反应压力优选 10MPa 以下，更优选 5 MPa 以下。

从经济性角度考虑，气体的空时速度优选  $500\text{H}^{-1}$  ( $\text{hr}^{-1}$ ) 以上、更优选  
15  $2000\text{H}^{-1}$  以上。另外，从给予的接触时间使甲醇合成用催化剂成分和沸石催化剂分别具有更高转化率的角度来考虑，气体的空时速度优选  $10000\text{H}^{-1}$  以下，更优选  $5000\text{H}^{-1}$  以下。

从确保反应所必需的一氧化碳的分压和改善原料单位消耗的方面考虑，送入到反应器的气体中一氧化碳的浓度优选 20mol%以上，更优选  
20 25mol%以上。另外，从得到更高的一氧化碳转化率的角度来考虑，送入到反应器中的气体中一氧化碳的浓度优选 40mol%以下，更优选 35mol%以下。

从一氧化碳更充分地反应的方面来考虑，送入到反应器的气体中氢气的浓度相对 1 摩尔的一氧化碳优选 1.5 摩尔以上，更优选 1.8 摩尔以上。另外，从经济性的方面来考虑，送入到反应器的气体中氢气的浓度相对 1  
25 摩尔的一氧化碳优选 3 摩尔以下，更优选 2.3 摩尔以下。

被送入到反应器中的气体可以是在作为原料气体的一氧化碳和氢气中添加二氧化碳后的气体。通过将反应器排出的二氧化碳再循环或加入与之相称的二氧化碳，可以实质上减轻反应器中由一氧化碳的变换反应而生成二氧化碳甚至使二氧化碳不生成。

30 另外，在被送入到反应器的气体中也可以让其含有水蒸气。也可以在

被送入到反应器的气体中添加其它惰性气体。

送入到反应器中的气体，被分别送入反应器中，通过此方法可以控制反应温度。

5 反应可以在固定床、流动床或移动床等中进行，但优选从反应温度的控制和催化剂的再生方法两方面考虑选定。例如，作为固定床可以使用内部为多段急冷方式的急冷型反应器，列管型反应器，内含多个热交换器的多段型反应器、多级冷却径流式、二重管热交换式、冷却盘管内置式或混合流方式以及其它的反应器。

10 为了控制温度，本发明的催化剂可以用二氧化硅、氧化铝或惰性、稳定的热导体稀释后使用。另外，以控制温度为目的，本发明的催化剂也可以涂在热交换器表面使用。

本发明中作为原料气可以使用合成气。可以采用制造合成气的公知方法如使天然气（甲烷）等碳氢化合物气体和水蒸气反应来制造。

15 天然气的水汽改质法可以举例为，在活性炭中通入天然气脱硫，然后与水蒸气或水蒸气和二氧化碳混合，在 850~890℃和 1.5~2Mpa 的条件下通入填充了镍系催化剂的反应管来制造合成气。作为改质催化剂，除使用镍系催化剂以外还可以使用 Rh 系催化剂或 Ru 系催化剂等。作为本发明的原料气，为了得到合适组成的合成气，优选使用镍/氧化铝固溶体系催化剂、担载熔融氧化锆或氧化镁的 Rh 或 Ru 系催化剂等，将天然气改质为具有经济性上有利的低蒸汽/碳的比具体而言使其蒸汽/碳比为 0.8~1.2。

20 合成气也可以通过使天然气等碳氢化合物气体与二氧化碳反应或天然气等碳氢化合物气体与氧气反应来制造。

也可以通过天然气的水蒸汽改质等制造出合成气后，由变换反应 ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) 调整合成气的组成后作为原料气。

25 另外，在本发明的 LPG 的制造方法中，作为原料气可以使用由焦炭制造的水性气体。

接下来，参考附图对本发明的 LPG 的制造方法的一个实施方式进行说明。

30 图 1 中，表示了适于实施本发明的 LPG 制造方法的 LPG 制造装置的其中一例。

首先，作为反应原料的天然气（甲烷）经过管路 3 被供给改质器 1。另外，为了进行水蒸汽改质，虽然图中没有表示但是由管路 3 供给水蒸汽。改质器 1 中装填了含有改质催化剂的改质催化剂层 1a。另外，改质器 1 备有用于供给进行改质所必需的热量的加热机构（未图示）。在此改质器 1 中，在改质催化剂的作用下甲烷被改质，从而得到含有氢气和一氧化碳的合成气。

这样得到的合成气经过管路 4 被供给反应器 2。在反应器 2 中装填了含有本发明的催化剂的催化剂层 2a。该反应器 2 中，在本发明的催化剂的作用下由合成气合成主要成分为丙烷的碳氢化合物气体。

合成的碳氢化合物气体根据需要除去水分后被加压和冷却，然后在管路 5 中生成 LPG 产品。LPG 通过气液分离来除去氢气。

另外，虽然图中没有表示，在 LPG 制造装置中根据需要可以设置压缩机、热交换器、阀和计量控制装置等。

另外，在改质器 1 中得到的合成气中可以添加二氧化碳等气体后供给反应器 2。另外，在改质器 1 中得到的合成气中可以再加入一氧化碳或氢气或通过变换反应调整组成后，供给反应器 2。

根据本发明的 LPG 制造方法，可以制造主要成分为丙烷的 LPG，具体是丙烷的含量为 38 摩尔%以上、进一步 40 摩尔%以上、更进一步 55 摩尔%以上（包括 100 摩尔%）的 LPG。

根据本发明制造的 LPG 具有适合作为燃料被广泛地用于家庭和商业中的丙烷气的组成。

## 实施例

以下，根据实施例进一步对本发明详细地说明。然而，本发明不仅限于这些实施例。

### [实施例 1]

#### （催化剂的制造）

作为甲醇合成用催化剂成分使用了市售的 Cu-Zn 系甲醇合成催化剂（日本ブードヘミ社製）经机械处理后的粉末状催化剂。作为沸石催化剂成分使用了分别调制的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 12.2 的质子型 USY 沸石（骨架

细孔径：0.74nm)粉末。

将重量相同的甲醇合成用催化剂成分和沸石催化剂均匀混合、加压成型、成粒后在 300℃的氢气流中还原 3 小时后得到此催化剂。

(LPG 的制造)

- 5 将调制好的催化剂填充到反应器中，使含氢气 66.7 摩尔%和一氧化碳 33.3 摩尔%的原料气通过。反应条件为：反应温度 325℃、反应压力 2.1MPa、气体的空时速度 3000H<sup>-1</sup>。生成物的气相色谱分析结果为一氧化碳向碳氢化合物的转化率为 38%。另外，以碳为基准，生成的碳氢化合物气体的 76%为丙烷和丁烷，且以碳为基准，此丙烷和丁烷中含有丙烷 55%和丁烷 45%。

10 [实施例 2]

(催化剂的制造)

除了作为沸石催化剂成分使用了另外调制的 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比为 37.1 的质子型 β 沸石(细孔径：短径 0.64nm、长径 0.76nm)粉末以外，其它的与实施例 1 相同地作，得到了催化剂。

15 (LPG 的制造)

使用调制好的催化剂，在与实施例 1 相同条件下进行了反应，结果一氧化碳向碳氢化合物的转化率为 32%。另外，以碳为基准，生成的碳氢化合物气体的 73%为丙烷和丁烷，且以碳为基准，此丙烷和丁烷中含有丙烷 51%和丁烷 49%。

20 [实施例 3]

(催化剂的制造)

除了作为沸石催化剂成分使用了另外调制的 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比为 16.9 的质子型丝光沸石(细孔径：短径 0.65nm、长径 0.70nm)粉末外，其它的与实施例 1 相同地作，得到了催化剂。

25 (LPG 的制造)

使用调制好的催化剂，在与实施例 1 相同的条件下进行了反应，结果一氧化碳向碳氢化合物的转化率为 5%。另外，以碳为基准，生成的碳氢化合物气体的 40%为丙烷和丁烷，且以碳为基准，此丙烷和丁烷中含有丙烷 28%和丁烷 72%。

30 [实施例 4]

(催化剂的制造)

除了作为沸石催化剂使用了另外调制的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 14.5 的质子型 ZSM-5 沸石(细孔径: 短径 0.53nm、长径 0.56nm)粉末以外, 其它的与实施例 1 相同地作, 得到了催化剂。

5 (LPG 的制造)

除了使用调制好的催化剂并且在原料气中加入了与原料气的摩尔比为 0.08 的二氧化碳以外, 在与实施例 1 相同的条件下进行了反应, 结果一氧化碳向碳氢化合物的转化率为 40%。另外, 以碳为基准, 生成的碳氢化合物气体的 56%为丙烷和丁烷, 且以碳为基准, 此丙烷和丁烷中含有丙烷 56%  
10 和丁烷 44%。

[实施例 5]

除了作为沸石催化剂使用了另外调制的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 54.5 的质子型 ZSM-5 沸石(细孔径: 短径 0.53nm、长径: 0.56nm)粉末以外, 其它的与实施例 1 相同地作, 得到了催化剂。

15 (LPG 的制造)

使用调制好的催化剂, 在与实施例 4 相同的条件下进行了反应, 结果一氧化碳向碳氢化合物的转化率为 3%。另外, 以碳为基准, 生成的碳氢化合物气体的 7%为丙烷和丁烷, 且以碳为基准, 此丙烷和丁烷中含有丙烷 100%和丁烷 0%。

20 如上所述, 通过使用本发明的催化剂, 可以使一氧化碳和氢气发生反应而制造主要成分为丙烷的液化石油气。

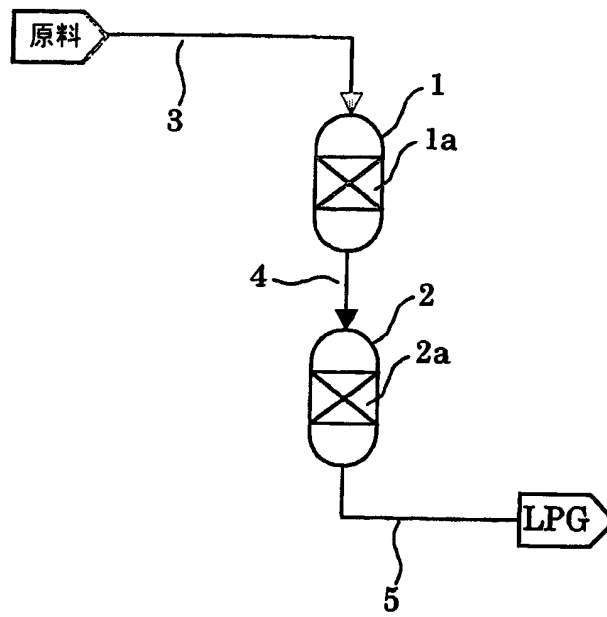


图 1