

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年2月16日 (16.02.2006)

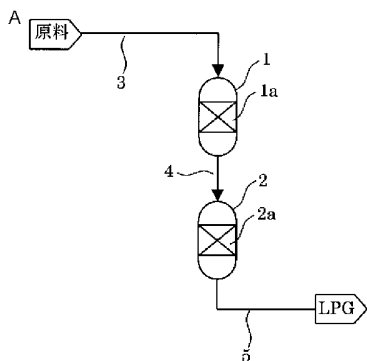
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/016444 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B01J 29/78, C10L 3/12 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).
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/009874
 - (22) 国際出願日: 2005年5月30日 (30.05.2005)
 - (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2004-233327 2004年8月10日 (10.08.2004) 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]; 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目12番10号 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). 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). 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). 張 謙温 (ZHANG, Qianwen) [CN/JP]; 〒8080135 福岡県
 - (74) 代理人: 伊藤 克博, 外 (ITO, Katsuhiro et al.); 〒1040032 東京都中央区八丁堀3丁目11番8号ニチト八丁堀ビル4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, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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, NA, 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, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 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。

(54) Title: LIQUEFIED PETROLEUM GAS PRODUCTION CATALYST AND PROCESS FOR PRODUCING LIQUEFIED PETROLEUM GAS USING THIS CATALYST

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



A... STARTING MATERIAL

propane or butane.

(57) Abstract: A liquefied petroleum gas production catalyst comprises a methanol synthesis catalyst component and a zeolite catalyst component. The methanol synthesis catalyst component comprises an olefin hydrogenation catalyst component supported on a Zn-Cr-based methanol synthesis catalyst. The liquefied petroleum gas production catalyst can react carbon monoxide with hydrogen to produce a hydrocarbon composed mainly of propane or butane, that is, a liquefied petroleum gas with high activity, high selectivity, and high yield, and, at the same time, has a prolonged catalyst life and is less likely to be deteriorated. A process for producing a liquefied petroleum gas comprising a synthesis gas production step of producing a synthesis gas from a carbon-containing starting material and at least one material selected from the group consisting of H₂O, O₂ and CO₂, and a liquefied petroleum gas production step of allowing the synthesis gas to pass through a catalyst bed containing the liquefied petroleum gas production catalyst according to the present invention to produce a liquefied petroleum gas composed mainly of

[続葉有]

WO 2006/016444 A1



(57) 要約:

本発明の液化石油ガス製造用触媒は、オレフィン水素化触媒成分をZn-Cr系メタノール合成触媒に担持したものである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、一酸化炭素と水素とを反応させて主成分がプロパンまたはブタンである炭化水素、すなわち液化石油ガスを高活性、高選択性、高収率で製造することができ、しかも、触媒寿命が長く、劣化が少ない。

本発明の液化石油ガスの製造方法は、含炭素原料と、H₂O、O₂およびCO₂からなる群より選択される少なくとも一種とから、合成ガスを製造する合成ガス製造工程と、本発明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、主成分がプロパンまたはブタ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。

明 細 書

液化石油ガス製造用触媒、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

[0001] 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またはブタンである液化石油ガスを製造するための触媒に関する。

[0002] また、本発明は、この触媒を用い、合成ガスから、主成分がプロパンまたはブタンである液化石油ガスを製造する方法に関する。さらに、本発明は、この触媒を用い、天然ガス等の含炭素原料から、主成分がプロパンまたはブタンである液化石油ガスを製造する方法に関する。

背景技術

[0003] 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、ボンベに充填した状態でどのような場所に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、LPGは、家庭用・業務用燃料以外にも、カセットコンロ、使い捨てライター等の移動体用の燃料(主に、ブタンガス)、工業用燃料、自動車用燃料としても使用されている。

[0004] 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。

[0005] 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。

- [0006] LPGの製造方法として、特許文献1には、Cu-Zn系、Cr-Zn系、Pd系等のメタノール合成触媒、具体的には、CuO-ZnO-Al₂O₃触媒、Pd/SiO₂触媒、Cr-Zn系触媒と、平均孔径が略10Å(1nm)以上のゼオライト、具体的にはY型ゼオライトよりなるメタノール転化触媒とを物理的に混合した混合触媒の存在下で、水素および一酸化炭素よりなる合成ガスを反応させて、液化石油ガス、あるいは、これに近い組成の炭化水素混合物を製造する方法が開示されている。
- [0007] しかしながら、上記特許文献1に記載の触媒は、必ずしも十分な性能を有しているとは言えない。
- [0008] 例えば、Pd/SiO₂とY型ゼオライトとから成る触媒は、活性および炭化水素の収率が低く、生成する炭化水素中のプロパン(C3)およびブタン(C4)の割合も低い。Pd/SiO₂と、SiO₂/Al₂O₃=7.6の脱アルミY型ゼオライトを450℃で2時間水蒸気処理したものとから成る触媒は、活性および炭化水素の収率が比較的高く、また、生成する炭化水素中のプロパン(C3)およびブタン(C4)の割合も比較的高いが、特に活性および炭化水素の収率の点で、十分に優れた性能を有しているとは言い難い。
- [0009] また、上記特許文献1にはPd系メタノール合成触媒、すなわちPd/SiO₂触媒のPdの担持量について何ら記載されていないが、Pd/SiO₂触媒のPdの担持量は、通常、4重量%程度であり、高価なPdの使用量が比較的多い。そのため、Pd系メタノール合成触媒(Pd/SiO₂)とY型ゼオライトとから成る触媒は、コストの点で不利になる場合が多い。
- [0010] 一方、Cu-Zn系触媒(銅-亜鉛-アルミナ混合酸化物および市販の低圧メタノール合成触媒)とY型ゼオライトとから成る触媒は、全般的な傾向として、Pd/SiO₂とY型ゼオライトとから成る触媒よりも、活性および炭化水素の収率が高く、また、生成する炭化水素中のプロパン(C3)およびブタン(C4)の割合も高い。中でも、Cu-Zn系触媒と、SiO₂/Al₂O₃=7.6の脱アルミY型ゼオライトを450℃で2時間水蒸気処理したものとから成る触媒は、活性および炭化水素の収率が高く、また、生成する炭化水素中のプロパン(C3)およびブタン(C4)の割合も高い。しかしながら、通常、Cu-Zn系触媒とY型ゼオライトとから成る触媒は、経時劣化が小さくなく、触媒寿命が十分に長いとは言い難い。そのため、この触媒を用いた場合、LPGを高収率で、長期

間にわたって安定に製造することは困難である。

- [0011] また、上記特許文献1に記載のZn-Cr系触媒とY型ゼオライトとから成る触媒は、活性、炭化水素の収率、プロパンおよびブタンの選択率いずれもがPd/SiO₂とY型ゼオライトとから成る触媒よりも更に低い。上記特許文献1には、LPG合成反応条件ではメタノール合成触媒としてのZn-Cr系触媒の機能はあまり高くないと記載されている。
- [0012] このように、合成ガスからLPGを製造するプロセス、さらには、天然ガス等の含炭素原料からLPGを製造するプロセスの実用化のためには、液化石油ガス製造用触媒のさらなる改良が望まれている。
- [0013] また、LPGの製造方法として、非特許文献1には、メタノール合成用触媒である4wt%Pd/SiO₂、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、450℃で1時間水蒸気処理した、SiO₂/Al₂O₃=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C2~C4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、非特許文献1に記載の触媒は、上記特許文献1に記載の触媒と同様、十分に優れた性能を有しているとは言い難い。
- [0014] また、上記非特許文献1に記載の触媒において、Pd系メタノール合成用触媒、すなわちPd/SiO₂のPdの担持量は4重量%であり、高価なPdの使用量が比較的多い。そのため、非特許文献1に記載されている、4wt%Pd/SiO₂とY型ゼオライトとから成る触媒は、コストの点からは、あまり好ましくない。
- [0015] また、非特許文献2には、Pd-SiO₂あるいはPd, Ca-SiO₂と、β-ゼオライトあるいはUSY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LPGを製造する方法が開示されている。この非特許文献2に記載の触媒においても、メタノール合成触媒であるPd-SiO₂あるいはPd, Ca-SiO₂のPdの担持量は4重量%であり、高価なPdの使用量が比較的多い。そのため、非特許文献2に記載されている、Pd-SiO₂あるいはPd, Ca-SiO₂とゼオライトとから成る触媒も、コストの点からは、あまり好ましくない。

特許文献1:特開昭61-23688号公報

非特許文献1:“Selective Synthesis of LPG from Synthesis Gas”, Kaoru Fujimoto et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, p. 3059-3060(1985)

非特許文献2:“Synthesis of LPG from Synthesis Gas with Hybrid Catalyst”, Qianwen Zhang et al., 第33回石油・石油化学討論会講演要旨, p. 179-180, 2003年11月17日

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0016] 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またはブタンである炭化水素、すなわち液化石油ガス(LPG)を高活性、高選択性、高収率で製造することができ、しかも、触媒寿命が長く、劣化が少ない液化石油ガス製造用触媒を提供することである。
- [0017] 本発明の他の目的は、この触媒を用い、合成ガスから、プロパンおよび/またはブタンの濃度が高いLPGを高収率で、長期間にわたって安定に製造することができる方法を提供することである。さらには、天然ガスなどの含炭素原料から、プロパンおよび/またはブタンの濃度が高いLPGを高収率で、長期間にわたって安定に製造することができる方法を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0018] 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またはブタ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、オレフィン水素化触媒成分をZn-Cr系メタノール合成触媒に担持したものである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。
- [0019] ここで、オレフィン水素化触媒成分とは、オレフィンのパラフィンへの水素化反応において触媒作用を示すものを指す。Zn-Cr系メタノール合成触媒とは、ZnおよびCrを含み、 $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ 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。

[0020] 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、主成分がプロパンまたはブタ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。

[0021] 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、主成分がプロパンまたはブタ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。

[0022] また、本発明によれば、

(1) 含炭素原料と、 H_2O 、 O_2 および CO_2 からなる群より選択される少なくとも一種とから、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、主成分がプロパンまたはブタ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。

[0023] ここで、合成ガスとは、水素と一酸化炭素とを含む混合ガスを指し、水素および一酸化炭素からなる混合ガスに限られない。合成ガスは、例えば、二酸化炭素、水、メタン、エタン、エチレンなどを含む混合ガスであってもよい。天然ガスを改質して得られる合成ガスは、通常、水素と一酸化炭素とに加えて二酸化炭素や水蒸気を含む。また、合成ガスは、石炭ガス化により得られる石炭ガスや、石炭コークスから製造される水性ガスであってもよい。

発明の効果

[0024] 本発明の液化石油ガス製造用触媒は、オレフィン水素化触媒成分をZn-Cr系メタノール合成触媒に担持したものである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。

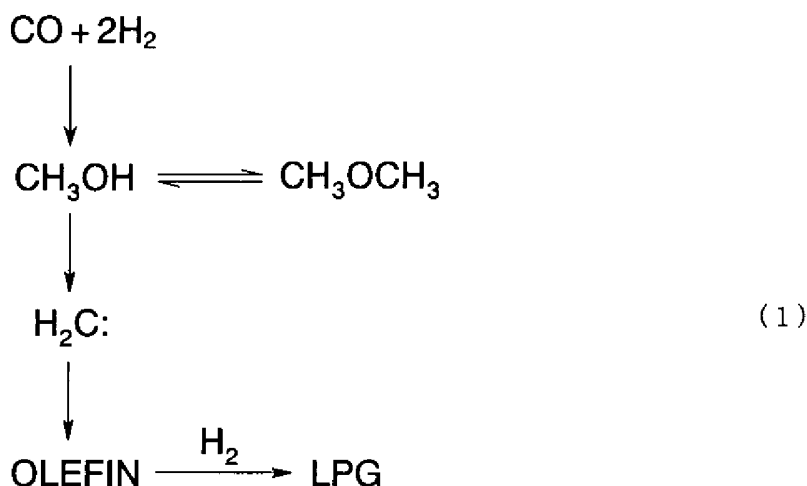
[0025] メタノール合成触媒成分としては、Zn-Cr系メタノール合成触媒にオレフィン水素化触媒成分を0.005～5重量%、より好ましくは0.5～5重量%担持したものが好ましい。中でも、ZnおよびCrを含む複合酸化物にPdを0.005～5重量%、より好ましくは0.5～5重量%担持したものが好ましい。また、好ましいゼオライト触媒成分とし

では、 β -ゼオライト、特に、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が10~150のプロトン型 β -ゼオライトが挙げられる。さらに、Pdを3重量%以下担持した、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が10~150の β -ゼオライトも挙げられる。

[0026] この本発明の液化石油ガス製造用触媒は、一酸化炭素と水素とを反応させて主成分がプロパンまたはブタンである炭化水素、すなわち液化石油ガス(LPG)を高活性、高選択性、高収率で製造することができ、しかも、触媒寿命が長く、劣化が少ないものである。

[0027] 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、下記式(1)で示されるような反応が起こり、主成分がプロパンまたはブタンであるLPGを製造することができる。

[0028] [化1]



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。この時、メタノールの脱水2量化により、ジメチルエーテルも生成する。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またはブテ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($\text{H}_2\text{C:}$)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

がプロパンまたはブタンであるパラフィン、すなわちLPGとなる。

- [0029] なお、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。
- [0030] メタノール合成触媒としては、Cu-Zn系触媒(CuおよびZnを含む複合酸化物)やZn-Cr系触媒(ZnおよびCrを含む複合酸化物)が広く用いられている。しかしながら、一酸化炭素と水素とを反応させてLPGを製造する際に用いる液化石油ガス製造用触媒のメタノール合成触媒成分として、Cu-Zn系メタノール合成触媒や、従来のZn-Cr系メタノール合成触媒を用いた場合、十分な触媒性能が得られるとは必ずしも言えない。
- [0031] また、Pd系触媒もメタノール合成反応($\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$)において触媒作用を示すことが知られている。
- [0032] 一酸化炭素と水素とを反応させてLPGを合成する反応は、様々な因子に支配される。そのため、本発明の液化石油ガス製造用触媒が優れた性能を示す理由は明らかではないが、次のように考えることができる。
- [0033] 一酸化炭素と水素とからメタノールを合成する反応($\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$)は平衡反応である。そして、 $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + 100\text{kJ}$ であり、メタノール生成の平衡は低温ほど有利である。しかしながら、一酸化炭素と水素とを反応させてLPGを製造する場合、メタノール合成触媒成分上で合成されたメタノールは、速やかに、ゼオライト触媒成分の細孔内の活性点にて低級オレフィン炭化水素に転換される。そのため、メタノール生成の平衡の制約は実質的になくなり、十分な収率を得るために低温で反応を行う必要はなくなる。一方、反応速度の点からは、高温で反応を行う方が有利である。ゼオライト触媒成分の活性の点からも、メタノール合成触媒成分の耐熱性はある程度高い方が望ましく、具体的には、270℃以上、さらには300℃以上、さらには320℃以上でメタノール合成触媒成分を使用できることが好ましい。
- [0034] メタノール合成触媒のうち、Cu-Zn系触媒は、通常、比較的低温(230～300℃程度)で使用され、その耐熱性は他のメタノール合成触媒と比べて高くない。一酸化

炭素と水素とを反応させてLPGを製造する際に、高活性、高収率を目的として、反応温度を高くする場合、メタノール合成触媒成分として従来のCu-Zn系触媒を使用することは必ずしも好ましくない。

[0035] 一方、メタノール合成触媒のうち、Zn-Cr系触媒は、通常、比較的高温(250~400°C程度)で使用される。反応温度を高くする上で、メタノール合成触媒成分としてZn-Cr系触媒を使用することに特に問題はないように思われる。

[0036] しかしながら、一酸化炭素と水素とを反応させてLPGを製造する場合、メタノール合成触媒成分には、オレフィンのパラフィンへの水素化反応において触媒作用を示すことをも求められる。しかし、従来のZn-Cr系触媒は、水素化能があまり高くない。そのため、一酸化炭素と水素とを反応させてLPGを製造する際に、メタノール合成触媒成分として従来のZn-Cr系触媒を使用することは必ずしも好ましくない。

[0037] 本発明においては、メタノール合成触媒成分として、水素化能があまり高くない従来のZn-Cr系メタノール合成触媒に助触媒としてオレフィン水素化触媒成分を添加することにより、LPG合成に必要な水素化能を付与し、高い熱的安定性と十分な水素化能との両方を有するものとしている。一酸化炭素と水素とを反応させて液化石油ガスを製造する際に用いられる触媒のメタノール合成触媒成分として、オレフィン水素化触媒成分をZn-Cr系メタノール合成触媒に担持したものは、高い熱的安定性と水素化能とを有する点から、特に反応温度を高くする場合、好適である。

[0038] 本発明では、オレフィン水素化触媒成分をZn-Cr系メタノール合成触媒に担持することが重要である。Zn-Cr系メタノール合成触媒とオレフィン水素化触媒成分であるPdを担持した β -ゼオライトとを含有する触媒では、本発明の優れた効果を得ることができない。

[0039] また、Pd系メタノール合成触媒は、高い熱的安定性と水素化能とを有しており、 β -ゼオライトと組み合わせれば、メタノール合成触媒成分として、特に反応温度を高くする場合、好適である。しかしながら、Pd系メタノール合成触媒は、前述の通り、高価なPdの使用量が比較的多く、そのため、液化石油ガス製造用触媒のメタノール合成触媒成分としてPd系メタノール合成触媒を用いた場合、本発明の液化石油ガス製造用触媒と比べて、コストの点で不利になる傾向がある。

- [0040] 一方、本発明のメタノール合成触媒と組み合わせて用いるゼオライト触媒成分としては、Y型、ZSM-5、モルデナイト、SAPO-34、MCM-22など種々のゼオライトが挙げられるが、いずれのゼオライトを使用しても優れた性能を有する触媒が得られるということではない。
- [0041] ゼオライト触媒成分としては、ZSM-5、MCM-22や、 β 、Y型など、反応分子の拡散が可能な細孔の広がり3次元である、言い換えると、細孔内での反応分子の拡散が3次元である中細孔ゼオライト(細孔径が主に10員環によって形成される0.44~0.65nmのゼオライト)または大細孔ゼオライト(細孔径が主に12員環によって形成される0.66~0.76nmのゼオライト)が好ましい。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 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が10~150のゼオライトが好ましい。ゼオライト触媒成分として、反応分子の拡散が制限され、かつ、低濃度活性点である高シリカゼオライトを用いると、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またはブテ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3次元である細孔内からは容易に抜け出すことができ、その後、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。ゼオライト触媒成分として上記のようなものを用いることにより、より高選択率でプロピレンおよび/またはブテン、さらにはプロパンおよび/またはブタンを製造することができる。
- [0042] また、本発明の液化石油ガス製造用触媒は、触媒寿命が長く、経時劣化が少ない。本発明の液化石油ガス製造用触媒は、例えば、Cu-Zn系メタノール合成触媒とY型ゼオライトとを含有する触媒などと比べて、長期間にわたって高活性、高収率でプロパンおよび/またはブタン、すなわちLPGを製造することができる。メタノール合成触媒成分としてCu-Zn系メタノール合成触媒を含有する液化石油ガス製造用触媒は、高温であり、かつ、 CO_2 および H_2O が高濃度で存在する反応雰囲気中における安定性が比較的低い。触媒の安定性向上、長寿命化は、合成ガスからLPGを製造するプロセス、さらには、天然ガス等の含炭素原料からLPGを製造するプロセスの実用化において、非常に重要である。

[0043] なお、オレフィンのパラフィンへの水素化反応に使用する触媒としてニッケル触媒などが広く使用されているが、メタノール合成反応 ($\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$) において触媒作用を示すものでなければ、当然、本発明において使用するメタノール合成触媒成分としては好ましくない。

[0044] さらに、本発明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、LPGを高転化率、高選択率、高収率で、長期間にわたって安定に製造するには、その反応条件も重要である。反応温度が300℃以上420℃以下であり、かつ、反応圧力が2.2MPa以上10MPa以下で一酸化炭素と水素とを反応させた場合に、特に優れた本発明の効果を得ることができる。

[0045] 本発明によれば、例えば、COの転化率が60%以上、さらには70%以上、さらには80%以上の高活性で、プロパンおよびブタンの合計含有量が60%以上、さらには70%以上、さらには75%以上の炭化水素を製造することができる。

[0046] また、本発明によれば、例えば、プロパンおよびブタンの合計含有量が90モル%以上、さらには95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。また、本発明によれば、例えば、プロパンの含有量が50モル%以上、さらには60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。

図面の簡単な説明

[0047] [図1]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。

符号の説明

- [0048] 1 改質器
1a 改質触媒層
2 反応器
2a 触媒層
3、4、5 ライン

発明を実施するための最良の形態

[0049] 1. 本発明の液化石油ガス製造用触媒
本発明の液化石油ガス製造用触媒は、オレフィン水素化触媒成分をZn-Cr系メタ

ノール合成触媒に担持したものであるメタノール合成触媒成分一種以上と、ゼオライト触媒成分一種以上とを含有する。

[0050] なお、本発明の液化石油ガス製造用触媒は、その所望の効果を損なわない範囲内で、他の添加成分を含有していてもよい。

[0051] 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(メタノール合成触媒成分/ゼオライト触媒成分;質量基準)は、0.1以上であることが好ましく、0.5以上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(メタノール合成触媒成分/ゼオライト触媒成分;質量基準)は、5以下であることが好ましく、3以下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、高収率でプロパンおよび/またはブタンを製造することができる。

[0052] 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と、オレフィンの水素添加触媒としての機能を有する。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およびオレフィンの水素添加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またはブタ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またはブテ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またはブタンである液化石油ガスに転化しなければならない。

[0053] 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(メタノール合成触媒成分/ゼオライト触媒成分;質量基準)を0.1以上、より好ましくは0.5以上にすることにより、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(メタノール合成触媒成分/ゼオライト触媒成分;質量基準)を0.8以上にすることにより、生

成したメタノールをより選択的にプロパンまたはブタ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。

[0054] 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(メタノール合成触媒成分/ゼオライト触媒成分;質量基準)を5以下、より好ましくは3以下にすることにより、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またはブタンである液化石油ガスに転化させることができる。

[0055] なお、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、上記の範囲に限定されるものではなく、メタノール合成触媒成分、ゼオライト触媒成分の種類などに応じて適宜決めることができる。

[0056] (メタノール合成触媒成分)

本発明におけるメタノール合成触媒成分は、オレフィン水素化触媒成分をZn-Cr系メタノール合成触媒に担持したものである。

[0057] Zn-Cr系メタノール合成触媒としては、ZnおよびCrを含み、 $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ の反応において触媒作用を示すものであれば特に限定されず、公知のZn-Cr系メタノール合成触媒を使用することができ、また、市販されているものを使用することもできる。

[0058] Zn-Cr系メタノール合成触媒は、通常、ZnおよびCrを含む複合酸化物である。なお、この複合酸化物は、Zn、CrおよびO以外の元素、例えば、Si、Al等を含んでもよい。

[0059] Zn-Cr系メタノール合成触媒中のCrに対するZnの含有比率(Zn/Cr;原子比)は、1以上が好ましく、1.5以上がより好ましい。また、Zn-Cr系メタノール合成触媒中のCrに対するZnの含有比率(Zn/Cr;原子比)は、3以下が好ましく、2.5以下がより好ましい。Crに対するZnの含有比率が上記の範囲であるZn-Cr系メタノール合成触媒を用いることにより、より高い触媒活性が得られ、より高転化率、高選択率、高収率でプロパンおよび/またはブタンを製造することができる。

[0060] Zn-Cr系メタノール合成触媒として、具体的には、ズードケミー触媒株式会社製、KMAなどが挙げられる。

[0061] Zn-Cr系メタノール合成触媒は、一種を用いても、二種以上を併用してもよい。

- [0062] オレフィン水素化触媒成分としては、オレフィンのパラフィンへの水素化反応において触媒作用を示すものであれば特に限定されない。オレフィン水素化触媒成分として、具体的には、Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Ptなどが挙げられる。オレフィン水素化触媒成分は、一種であっても、二種以上であってもよい。
- [0063] オレフィン水素化触媒成分としては、中でも、Pd, Ptが好ましく、Pdがより好ましい。オレフィン水素化触媒成分としてPdおよび／またはPt、より好ましくはPdを用いることにより、より高い触媒活性が得られ、より高転化率、高選択率、高収率でプロパンおよび／またはブタンを製造することができる。
- [0064] なお、Pd, Ptは金属の形で含まれていなくてもよく、例えば、酸化物、硝酸塩、塩化物などの形で含まれていてもよい。その場合、より高い触媒活性が得られる点から、反応前に、例えば、水素還元処理などを行うことによって、Pd, Ptを金属パラジウム、金属白金に転化させることが好ましい。
- [0065] なお、Pd, Ptを活性化するための還元処理の処理条件は、担持したパラジウム化合物および／または白金化合物の種類などに応じて適宜決めることができる。
- [0066] また、より効果的にオレフィンの水素化が起きる点から、Pd, Pt等のオレフィン水素化触媒成分はZn-Cr系メタノール合成触媒に高分散担持されていることが好ましい。
- [0067] メタノール合成触媒成分のオレフィン水素化触媒成分の担持量は、合計で、0.005重量%以上が好ましく、0.01重量%以上がより好ましく、0.05重量%以上が特に好ましく、0.1重量%以上がさらに好ましく、0.5重量%以上がさらに好ましい。また、メタノール合成触媒成分のオレフィン水素化触媒成分の担持量は、分散性と経済性との点から、合計で、5重量%以下が好ましく、3重量%以下がより好ましい。メタノール合成触媒成分のオレフィン水素化触媒成分の担持量を上記の範囲にすることにより、より高転化率、高選択率、高収率でプロパンおよび／またはブタンを製造することができる。
- [0068] オレフィン水素化触媒成分の担持量を0.005重量%以上、より好ましくは0.5重量%以上にするにより、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、また、生成したメタノールをより選択的にプロパンまたはブタンを主成

分とする液化石油ガスに転化させることができる。一方、オレフィン水素化触媒成分の担持量を5重量%以下にすることにより、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またはブタンである液化石油ガスに転化させることができる。また、オレフィン水素化触媒成分の担持量を3重量%以下、より好ましくは2重量%以下にすることにより、触媒コストを十分に低減することができる。

[0069] 本発明において用いるメタノール合成触媒成分としては、Zn-Cr系メタノール合成触媒にPd、好ましくは金属Pdを担持したものが特に好ましい。

[0070] このメタノール合成触媒成分において、Pdの担持量は、0.005重量%以上が好ましく、0.01重量%以上がより好ましく、0.05重量%以上が特に好ましく、0.1重量%以上がさらに好ましく、0.5重量%以上がさらに好ましい。また、Pdの担持量は、5重量%以下が好ましく、4重量%以下がより好ましい。

[0071] なお、上記のメタノール合成触媒成分は、その所望の効果を損なわない範囲内で、オレフィン水素化触媒成分以外の成分をZn-Cr系メタノール合成触媒に担持したものであってもよい。

[0072] Pd等のオレフィン水素化触媒成分をZn-Cr系メタノール合成触媒に担持したメタノール合成触媒成分は、含浸法、析出沈殿法など公知の方法で調製することができる。メタノール合成触媒成分を析出沈殿法で調製した場合、含浸法で調製した場合と比べて、触媒活性がより高い場合があり、より低い反応温度でLPG合成反応を行うことができ、より高い炭化水素の選択性、さらには、より高いプロパンおよびブタンの選択性が得られる場合がある。

[0073] (ゼオライト触媒成分)

ゼオライト触媒成分としては、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であれば特に限定されず、いずれも使用することができ、また、市販されているものを使用することもできる。

[0074] 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および／またはブテンを主成分とするオレフィン、さらにはプロパンおよび／またはブタンを主成分とするパラフィン(液化石油ガス)に転化させることができる。

[0075] 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0.44~0.65nm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0.66~0.76nm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、0.5nm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、0.76nm以下がより好ましい。

[0076] 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が好ましく、具体的には $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が10~150のゼオライトが好ましい。ゼオライト触媒成分として $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が10~150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および／またはブテンを主成分とするオレフィン、さらにはプロパンおよび／またはブタンを主成分とするパラフィン(液化石油ガス)に転化させることができる。ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は、20以上がより好ましく、30以上が特に好ましい。また、ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は、100以下がより好ましく、50以下が特に好ましい。

[0077] ゼオライト触媒成分としては、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が10~150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。

- [0078] 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。
- [0079] ゼオライト触媒成分としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属(Pdなど)等の金属を含有するゼオライト、これらの金属等でイオン交換したゼオライト、あるいは、これらの金属等を担持したゼオライトなども挙げられるが、プロトン型のゼオライトが好ましい。適当な酸強度、酸量(酸濃度)を有するプロトン型のゼオライトを用いることにより、触媒活性がさらに高くなり、高転化率、高選択率でプロパンおよび/またはブタンを合成することができる。
- [0080] 特に好ましいゼオライト触媒成分として、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が10~150のプロトン型 β -ゼオライト、より好ましくは $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が30~50のプロトン型 β -ゼオライトが挙げられる。
- [0081] また、好ましいゼオライト触媒成分として、Pdを3重量%以下担持した、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が10~150、より好ましくは $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が30~50の β -ゼオライトも挙げられる。Pdの担持量は、1重量%以下がより好ましい。
- [0082] 2. 本発明の液化石油ガス製造用触媒の製造方法
- 本発明の液化石油ガス製造用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。
- [0083] Pd等のオレフィン水素化触媒成分をZn-Cr系メタノール合成触媒に担持したメタノール合成触媒成分は、含浸法、析出沈殿法など公知の方法で調製することができる。なお、Zn-Cr系メタノール合成触媒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。
- [0084] 例えば、Pdが酸化物の形で含まれているもの、Pdが硝酸塩の形で含まれているもの

の、Pdが塩化物の形で含まれているものなど、メタノール合成触媒成分には、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・成形して本発明の液化石油ガス製造用触媒を製造した後、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。

- [0085] なお、この還元処理の処理条件は、メタノール合成触媒成分中のオレフィン水素化触媒成分の種類などに応じて適宜決めることができる。
- [0086] 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。
- [0087] 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均一に混合した後、必要に応じて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。触媒の成形方法としては、押出成形法、打錠成形法などが挙げられる。
- [0088] 本発明において、混合するメタノール合成触媒成分とゼオライト触媒成分とは、粒径がある程度大きい方が好ましく、粉末状ではなく、顆粒状であることが好ましい。
- [0089] ここで、粉末とは、平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以下のものをいい、顆粒とは、平均粒径が $100\ \mu\text{m}$ 以上のものをいう。
- [0090] 顆粒状、すなわち平均粒径が $100\ \mu\text{m}$ 以上のメタノール合成触媒成分と、同じく顆粒状、すなわち平均粒径が $100\ \mu\text{m}$ 以上のゼオライト触媒成分とを混合し、必要に応じて成形して本発明の液化石油ガス製造用触媒を製造することにより、触媒寿命がさらに長く、劣化がさらに少ない触媒を得ることができる。混合するメタノール合成触媒成分の平均粒径およびゼオライト触媒成分の平均粒径は、 $200\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $500\ \mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。

- [0091] 一方、本発明の混合触媒の優れた性能を保つ点から、混合するメタノール合成触媒成分の平均粒径およびゼオライト触媒成分の平均粒径は、5mm以下が好ましく、2mm以下がより好ましい。
- [0092] 混合するメタノール合成触媒成分の平均粒径とゼオライト触媒成分の平均粒径とは、同じである方が好ましい。
- [0093] 混合触媒を製造する場合、通常、それぞれの触媒成分を必要に応じて機械的に粉碎し、平均粒径を例えば0.5~2 μ m程度に揃えた後、均一に混合し、必要に応じて成形する。あるいは、所望の触媒成分すべてを加え、機械的に粉碎しながら均一になるまで混合し、平均粒径を例えば0.5~2 μ m程度に揃え、必要に応じて成形する。
- [0094] それに対して、顆粒状のメタノール合成触媒成分と顆粒状のゼオライト触媒成分とを混合して本発明の液化石油ガス製造用触媒を製造する場合、通常、それぞれの触媒成分を予め打錠成形法、押出成形法などの公知の成形方法により成形し、それを必要に応じて機械的に粉碎し、平均粒径を好ましくは100 μ m~5mm程度に揃えた後、両者を均一に混合する。そして、この混合物を必要に応じて再度成形し、本発明の液化石油ガス製造用触媒を製造する。
- [0095] なお、本発明の液化石油ガス製造用触媒は、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。
- [0096] 3. 液化石油ガスの製造方法
- 次に、上記のような本発明の液化石油ガス製造用触媒を用いて一酸化炭素と水素とを反応させ、主成分がプロパンまたはブタンである液化石油ガス、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。
- [0097] 反応温度は、300℃以上が好ましく、320℃以上がより好ましく、340℃以上が特に好ましい。反応温度を上記の範囲にすることにより、より高転化率、高収率でプロパンおよび／またはブタンを製造することができる。
- [0098] 一方、反応温度は、触媒の使用制限温度の点と、反応熱の除去・回収が容易である点とから、420℃以下が好ましく、400℃以下がより好ましい。
- [0099] 反応圧力は、2.2MPa以上が好ましく、2.5MPa以上がより好ましく、3MPa以上

が特に好ましい。反応圧力を上記の範囲にすることにより、より高転化率、高収率でプロパンおよび／またはブタンを製造することができ、さらには、経時劣化がさらに小さくなり、より長期間にわたって高活性、高収率でプロパンおよび／またはブタンを製造することができる。特に、反応圧力を3MPa以上にすることにより、十分に高い転化率、十分に高い収率でプロパンおよび／またはブタンを製造することができる。

[0100] 一方、反応圧力は、経済性の点から、10MPa以下が好ましく、7MPa以下がより好ましい。

[0101] ガス空間速度は、経済性の点から、500hr⁻¹以上が好ましく、1500hr⁻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、10000hr⁻¹以下が好ましく、5000hr⁻¹以下がより好ましい。

[0102] 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モル%以上が好ましく、25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、45モル%以下が好ましく、40モル%以下がより好ましい。

[0103] 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モルに対して1.2モル以上が好ましく、1.5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モルに対して3モル以下が好ましく、2.5モル以下がより好ましい。また、場合によっては、反応器に送入されるガス中の水素の濃度は、一酸化炭素1モルに対して0.5モル程度まで低くすることも好ましい。

[0104] 反応器に送入されるガスは、反応原料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。

[0105] また、反応器に送入されるガスには水蒸気を含む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。

- [0106] 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。
- [0107] 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。
- [0108] 本発明の液化石油ガス製造用触媒は、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、本発明の液化石油ガス製造用触媒は、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。
- [0109] 4. 含炭素原料からの液化石油ガスの製造方法
本発明においては、液化石油ガス(LPG)合成の原料ガスとして合成ガスを用いることができる。
- [0110] 次に、含炭素原料から合成ガスを製造し(合成ガス製造工程)、得られた合成ガスから、本発明の触媒を用いて、LPGを製造する(液化石油ガス製造工程)、本発明のLPGの製造方法の一実施形態について説明する。
- [0111] [合成ガス製造工程]
合成ガス製造工程では、含炭素原料と、 H_2O 、 O_2 および CO_2 からなる群より選択される少なくとも一種とから、合成ガスを製造する。
- [0112] 含炭素原料としては、炭素を含む物質であって、 H_2O 、 O_2 および CO_2 からなる群より選択される少なくとも一種と反応して H_2 および CO を生成可能なものを用いることができる。含炭素原料としては、合成ガスの原料として公知のものを用いることができ、例えば、メタンやエタン等の低級炭化水素など、また、天然ガス、ナフサ、石炭などを用いることができる。
- [0113] 本発明では、通常、合成ガス製造工程および液化石油ガス製造工程において触媒を用いるため、含炭素原料(天然ガス、ナフサ、石炭など)としては、硫黄や硫黄化

合物などの触媒被毒物質の含有量が少ないものが好ましい。また、含炭素原料に触媒被毒物質が含まれる場合には、必要に応じて、合成ガス製造工程に先立ち脱硫など、触媒被毒物質を除去する工程を行うことができる。

[0114] 合成ガスは、合成ガス製造用触媒(改質触媒)の存在下で、上記のような含炭素原料と、 H_2O 、 O_2 および CO_2 からなる群より選択される少なくとも一種とを反応させることにより製造される。

[0115] 合成ガスは、公知の方法により製造することができる。例えば、天然ガス(メタン)を原料とする場合には、水蒸気改質法や、自己熱改質法などによって合成ガスを製造することができる。なお、この場合、水蒸気改質に必要な水蒸気や、自己熱改質に必要な酸素などは必要に応じて供給することができる。また、石炭を原料とする場合には、空気吹きガス化炉などを用いて合成ガスを製造することができる。

[0116] また、例えば、上記のような原料から合成ガスを製造する反応器である改質器の下流にシフト反応器を設け、シフト反応($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$)によって合成ガスの組成を調整することもできる。

[0117] 本発明において、合成ガス製造工程から製造される好ましい合成ガスの組成は、低級パラフィン製造のための化学量論から言えば H_2/CO のモル比は $7/3 \approx 2.3$ であるが、製造される合成ガス中の一酸化炭素に対する水素の含有比率(H_2/CO ; モル基準)は1.2~3であることが好ましい。合成ガスからLPGへの転換反応で生成する水によるシフト反応によって水素が生成するため、一酸化炭素を好適に反応させる点から、合成ガス中の一酸化炭素に対する水素の含有比率(H_2/CO ; モル基準)は、1.2以上が好ましく、1.5以上がより好ましい。また、水素は、一酸化炭素が好適に反応し、主成分がプロパンまたはブタンである液化石油ガスを得ることのできる量があればよく、余剰の水素は原料ガスの全圧を不必要に上げることになって技術の経済性を低下させる。この点から、合成ガス中の一酸化炭素に対する水素の含有比率(H_2/CO ; モル基準)は、3以下が好ましく、2.5以下がより好ましい。

[0118] また、製造される合成ガス中の一酸化炭素の濃度は、合成ガスからLPGへの転換反応に好適な一酸化炭素の圧力(分圧)の確保と、原料原単位向上との点から、20モル%以上が好ましく、25モル%以上がより好ましい。また、製造される合成ガス中

の一酸化炭素の濃度は、合成ガスからLPGへの転換反応において一酸化炭素の転化率がより十分に高くなる点から、45モル%以下が好ましく、40モル%以下がより好ましい。

- [0119] 上記の組成の合成ガスを製造するためには、含炭素原料とスチーム(水)、酸素および二酸化炭素からなる群より選択される少なくとも一種との供給量比、用いる合成ガス製造用触媒の種類や、その他の反応条件を適宜選択すればよい。
- [0120] 例えば、原料ガスとしてスチーム/メタン(モル比)が1、二酸化炭素/メタン(モル比)が0.4となるような組成のガスを用い、RuあるいはRh/焼結低表面積化マグネシア触媒が充填された外熱式多管反応管型の装置にて、反応温度(触媒層出口温度)800~900°C、反応圧力1~4MPa、ガス空間速度(GHSV)2000hr⁻¹等の操作条件にて合成ガスを製造することができる。
- [0121] 合成ガス製造においてスチームを用いて改質する場合、エネルギー効率の点から、スチームと原料カーボンとの比(S/C)は1.5以下とすることが好ましく、0.8~1.2とすることがより好ましい。その一方で、S/Cをこのような低い値にすると、炭素析出発生の可能性が無視できなくなる。
- [0122] 低S/Cで合成ガス製造を行う場合には、例えば、WO98/46524号公報、特開2000-288394号公報あるいは特開2000-469号公報に記載されているような、良好な合成ガス化反応の活性を有しつつも炭素析出活性が抑えられた触媒を用いることが好ましい。以下、これらの触媒について述べる。
- [0123] WO98/46524号公報に記載されている触媒は、金属酸化物からなる担体にロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウムおよび白金の中から選ばれる少なくとも1種の触媒金属を担持させた触媒であって、該触媒の比表面積が25m²/g以下で、かつ該担体金属酸化物中の金属イオンの電気陰性度が13.0以下であり、該触媒金属の担持量が金属換算量で担体金属酸化物に対して0.0005~0.1モル%である触媒である。炭素析出防止の点からは、上記電気陰性度は4~12が好ましく、上記触媒の比表面積は0.01~10m²/gが好ましい。
- [0124] なお、前記金属酸化物中の金属イオンの電気陰性度は、次式により定義されるものである。

[0125] $X_i = (1 + 2i) X_o$

ここで、 X_i : 金属イオンの電気陰性度、 X_o : 金属の電気陰性度、 i : 金属イオンの荷電子数である。

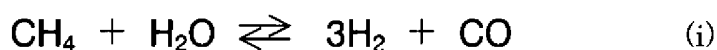
[0126] 金属酸化物が複合金属酸化物の場合は、平均の金属イオン電気陰性度を用い、その値は、その複合金属酸化物中に含まれる各金属イオンの電気陰性度に複合酸化物中の各酸化物のモル分率を掛けた値の合計値とする。

[0127] 金属の電気陰性度 (X_o) は Pauling の電気陰性度を用いる。Pauling の電気陰性度は、「藤代亮一訳、ムーア物理化学(下) (第4版)、東京化学同人、p. 707 (1974)」の表 15. 4 に記載の値を用いる。なお、金属酸化物中の金属イオンの電気陰性度 (X_i) については、例えば、「触媒学会編、触媒講座、第2巻、p. 145 (1985)」に詳述されている。

[0128] この触媒において、前記金属酸化物としては、Mg、Ca、Ba、Zn、Al、Zr、La 等の金属を1種または2種以上含む金属酸化物が挙げられる。このような金属酸化物としては、例えば、マグネシア (MgO) が挙げられる。

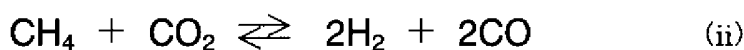
[0129] メタンとスチームとを反応させる方法 (スチームリフォーミング) の場合、その反応は下記式 (i) で示される。

[0130] [化2]



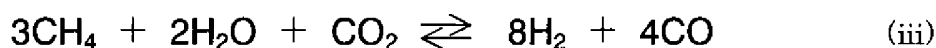
メタンと二酸化炭素とを反応させる方法 (CO_2 リフォーミング) の場合、その反応は下記式 (ii) で示される。

[0131] [化3]



メタンとスチームと二酸化炭素とを反応させる方法 (スチーム/ CO_2 混合リフォーミング) の場合、その反応は下記式 (iii) で示される。

[0132] [化4]



上記の触媒を用いてスチームリフォーミングを行う場合、その反応温度は、好ましくは600～1200℃、より好ましくは600～1000℃であり、その反応圧力は、好ましくは0.098MPaG～3.9MPaG、より好ましくは0.49MPaG～2.9MPaG (Gはゲージ圧であることを示す)である。また、このスチームリフォーミングを固定床方式で行う場合、そのガス空間速度(GHSV)は、好ましくは1,000～10,000hr⁻¹、より好ましくは2,000～8,000hr⁻¹である。含炭素原料に対するスチームの使用割合を示すと、含炭素原料(CO₂を除く)中の炭素1モル当り、好ましくはスチーム(H₂O)0.5～2モル、より好ましくは0.5～1.5モル、さらに好ましくは0.8～1.2モルの割合である。

[0133] 上記の触媒を用いてCO₂リフォーミングを行う場合、その反応温度は、好ましくは500～1200℃、より好ましくは600～1000℃であり、その反応圧力は、好ましくは0.49MPaG～3.9MPaG、より好ましくは0.49MPaG～2.9MPaGである。また、このCO₂リフォーミングを固定床方式で行う場合、そのガス空間速度(GHSV)は、好ましくは1,000～10,000hr⁻¹、より好ましくは2,000～8,000hr⁻¹である。含炭素原料に対するCO₂の使用割合を示すと、含炭素原料(CO₂を除く)中の炭素1モル当り、好ましくはCO₂20～0.5モル、より好ましくは10～1モルの割合である。

[0134] 上記の触媒を用いて、含炭素原料にスチームとCO₂との混合物を反応させて合成ガスを製造する(スチーム/CO₂混合リフォーミングを行う)場合、スチームとCO₂との混合割合は特に制約されないが、一般的には、H₂O/CO₂(モル比)は、0.1～10であり、その反応温度は、好ましくは550～1200℃、より好ましくは600～1000℃であり、その反応圧力は、好ましくは0.29MPaG～3.9MPaG、より好ましくは0.49MPaG～2.9MPaGである。また、この反応を固定床方式で行う場合、そのガス空間速度(GHSV)は、好ましくは1,000～10,000hr⁻¹、より好ましくは2,000～8,000hr⁻¹である。含炭素原料に対するスチームの使用割合を示すと、含炭素原料(CO₂を除く)中の炭素1モル当り、好ましくはスチーム(H₂O)0.5～2モル、より好ましくは0.5～1.5モル、さらに好ましくは0.5～1.2モルの割合である。

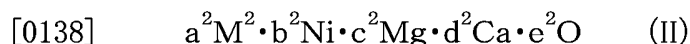
[0135] 特開2000-288394号公報に記載されている触媒は、下記式(I)で表される組成を有する複合酸化物からなり、M¹およびCoが該複合酸化物中で高分散化されていることを特徴とする触媒である。



(式中、a¹, b¹, c¹, d¹, e¹はモル分率であり、a¹+b¹+c¹+d¹=1、0.0001≤a¹≤0.10、0.0001≤b¹≤0.20、0.70≤(c¹+d¹)≤0.9998、0<c¹≤0.9998、0≤d¹<0.9998であり、e¹は元素が酸素と電荷均衡を保つのに必要な数である。)

[0137] また、M¹は周期律表第6A族元素、第7A族元素、Coを除く第8族遷移元素、第1B族元素、第2B族元素、第4B族元素およびランタノイド元素の少なくとも1種類の元素である。)

特開2000-469号公報に記載されている触媒は、下記式(II)で表される組成を有する複合酸化物からなり、M²およびNiが該複合酸化物中で高分散化されていることを特徴とする触媒である。



(式中、a², b², c², d², e²はモル分率であり、a²+b²+c²+d²=1、0.0001≤a²≤0.10、0.0001≤b²≤0.10、0.80≤(c²+d²)≤0.9998、0<c²≤0.9998、0≤d²<0.9998であり、e²は元素が酸素と電荷均衡を保つのに必要な数である。)

[0139] また、M²は周期律表第3B族元素、第4A族元素、第6B族元素、第7B族元素、第1A族元素およびランタノイド元素の少なくとも1種類の元素である。)

これらの触媒も、WO98/46524号公報に記載の触媒と同様にして用いることができる。

[0140] 含炭素原料のリフォーミング反応、すなわち合成ガスの合成反応は、上記の方法に限らず、その他、公知の方法に準じて行えばよい。また、含炭素原料のリフォーミング反応は、各種の反応器形式で実施することができるが、通常、固定床方式、流動床方式で実施することが好ましい。

[0141] [液化石油ガス製造工程]

液化石油ガス製造工程では、本発明の液化石油ガス製造用触媒を用いて、上記の合成ガス製造工程において得られた合成ガスから、含まれる炭化水素の主成分が

プロパンまたはブタンである低級パラフィン含有ガスを製造する。そして、得られた低級パラフィン含有ガスから、必要に応じて水分などを分離した後、プロパンの沸点より低い沸点または昇華点を持つ物質である低沸点成分(未反応の原料である水素および一酸化炭素、副生物である二酸化炭素、エタン、エチレンおよびメタンなど)や、ブタンの沸点より高い沸点を持つ物質である高沸点成分(副生物である高沸点パラフィンガスなど)を必要に応じて分離し、プロパンまたはブタンを主成分とする液化石油ガス(LPG)を得る。また、液化石油ガスを得るために、必要に応じて加圧および/または冷却を行ってもよい。

[0142] 液化石油ガス製造工程では、上記のような本発明の液化石油ガス製造用触媒の存在下、一酸化炭素と水素とを反応させ、主成分がプロパンまたはブタンであるパラフィン類、好ましくは主成分がプロパンであるパラフィン類を製造する。

[0143] ここで、反応器に送入されるガスは、上記の合成ガス製造工程において得られた合成ガスである。なお、この反応器に送入されるガスは、一酸化炭素および水素以外に、例えば、二酸化炭素、水、メタン、エタン、エチレン、不活性ガスなどを含むものであってもよい。また、反応器に送入されるガスは、上記の合成ガス製造工程において得られた合成ガスに、必要に応じて、一酸化炭素や水素、その他の成分を加えたものであってもよい。また、反応器に送入されるガスは、上記の合成ガス製造工程において得られた合成ガスから、必要に応じて、所定の成分を分離したものであってもよい。

[0144] 反応器に送入されるガスは、低級パラフィン製造の原料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。その二酸化炭素として、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、それに見合う量を用いることによって、反応器の中で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、あるいは、二酸化炭素を生成させなくすることもできる。

[0145] 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。

[0146] 反応温度は、前述の通り、300℃以上が好ましく、320℃以上がより好ましく、340℃以上が特に好ましい。また、反応温度は、前述の通り、420℃以下が好ましく、400℃以下がより好ましい。

[0147] 反応圧力は、前述の通り、2.2MPa以上が好ましく、2.5MPa以上がより好ましく、

3MPa以上が特に好ましい。また、反応圧力は、前述の通り、10MPa以下が好ましく、7MPa以下がより好ましい。

[0148] ガス空間速度は、前述の通り、 500hr^{-1} 以上が好ましく、 1500hr^{-1} 以上がより好ましい。また、ガス空間速度は、前述の通り、 10000hr^{-1} 以下が好ましく、 5000hr^{-1} 以下がより好ましい。

[0149] 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。

[0150] 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。

[0151] 本発明の液化石油ガス製造用触媒は、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、本発明の液化石油ガス製造用触媒は、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。

[0152] この液化石油ガス製造工程において得られる低級パラフィン含有ガスは、含まれる炭化水素の主成分がプロパンまたはブタンである。液化特性の点から、低級パラフィン含有ガス中のプロパンおよびブタンの合計含有量は多いほど好ましい。本発明では、プロパンおよびブタンの合計含有量が、含まれる炭化水素の炭素量基準で60%以上、さらには70%以上、さらには75%以上(100%も含む)である低級パラフィン含有ガスを得ることができる。

[0153] さらに、液化石油ガス製造工程において得られる低級パラフィン含有ガスは、燃焼性および蒸気圧特性の点から、ブタンよりプロパンが多いことが好ましい。

[0154] 液化石油ガス製造工程において得られる低級パラフィン含有ガスには、通常、水分や、プロパンの沸点より低い沸点または昇華点を有する低沸点成分、ブタンの沸点より高い沸点を持つ物質である高沸点成分が含まれる。低沸点成分としては、例えば、副生物であるエタン、メタン、エチレンや、シフト反応により生成する二酸化炭素、未

反応の原料である水素および一酸化炭素が挙げられる。高沸点成分としては、例えば、副生物である高沸点パラフィン(ペンタン、ヘキサン等)などが挙げられる。

- [0155] そのため、得られた低級パラフィン含有ガスから、必要に応じて水分、低沸点成分および高沸点成分などを分離し、プロパンまたはブタンを主成分とする液化石油ガス(LPG)を得る。
- [0156] 水分の分離、低沸点成分の分離、高沸点成分の分離は、公知の方法によって行うことができる。
- [0157] 水分の分離は、例えば、液液分離などによって行うことができる。
- [0158] 低沸点成分の分離は、例えば、気液分離、吸収分離、蒸留などによって行うことができる。より具体的には、加圧常温での気液分離や吸収分離、冷却しての気液分離や吸収分離、あるいは、その組み合わせによって行うことができる。また、膜分離や吸着分離によって行うこともでき、これらと気液分離、吸収分離、蒸留との組み合わせによって行うこともできる。低沸点成分の分離には、製油所で通常用いられているガス回収プロセス(「石油精製プロセス」石油学会／編、講談社サイエンティフィック、1998年、p. 28～p. 32記載)を適用することができる。
- [0159] 低沸点成分の分離方法としては、プロパンまたはブタンを主成分とする液化石油ガスを、ブタンより沸点の高い高沸点パラフィンガス、あるいは、ガソリンなどの吸収液に吸収させる吸収プロセスが好ましい。
- [0160] 高沸点成分の分離は、例えば、気液分離、吸収分離、蒸留などによって行うことができる。
- [0161] 民生用としては、使用時の安全性の点から、例えば、分離によってLPG中の低沸点成分の含有量を5モル%以下(0モル%も含む)とすることが好ましい。
- [0162] このようにして製造されるLPG中のプロパンおよびブタンの合計含有量は、90モル%以上、さらには95モル%以上(100モル%も含む)とすることができる。また、製造されるLPG中のプロパンの含有量は、50モル%以上、さらには60モル%以上(100モル%も含む)とすることができる。本発明によれば、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LPGを製造することができる。
- [0163] 本発明においては、低級パラフィン含有ガスから分離された低沸点成分を、合成ガ

ス製造工程の原料としてリサイクルすることができる。

[0164] 低級パラフィン含有ガスから分離された低沸点成分は、合成ガス製造工程の原料として再利用することができる物質、具体的にはメタン、エタン、エチレンなどを含む。また、この低沸点成分中に含まれる二酸化炭素は、 CO_2 リフォーミング反応によって合成ガスに戻ることができる。さらに、低沸点成分は、未反応の原料である水素、一酸化炭素を含む。そのため、この低級パラフィン含有ガスから分離された低沸点成分を合成ガス製造工程の原料としてリサイクルすることにより、原料原単位を低減させることができる。

[0165] 低級パラフィン含有ガスから分離された低沸点成分は、すべて合成ガス製造工程にリサイクルしてもよいし、また、一部を系外に抜き出し、残りを合成ガス製造工程にリサイクルしてもよい。低沸点成分は、所望の成分のみを分離して合成ガス製造工程にリサイクルすることもできる。

[0166] 合成ガス製造工程において、反応器である改質器に送入されるガス中の低沸点成分の含有量、すなわちリサイクル原料の含有量は適宜決めることができ、例えば、40～75モル%とすることができる。

[0167] 低沸点成分をリサイクルするためには、適宜リサイクルラインに昇圧手段を設ける等、公知の技術を採用することができる。

[0168] [LPGの製造方法]

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。

[0169] 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。

[0170] まず、含炭素原料として天然ガス(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(合成ガス製造用触媒)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。

- [0171] 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またはブタンである炭化水素ガス(低級パラフィン含有ガス)が合成される。
- [0172] 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。
- [0173] 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。
- [0174] 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。
- [0175] また、反応器2において得られた炭化水素ガスから、公知の方法により、水分、低沸点成分、高沸点成分などを分離することもできる。さらに、炭化水素ガスから分離した低沸点成分は、合成ガス製造工程(改質工程)の原料として、改質器1にリサイクルすることができる。

実施例

- [0176] 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。
- [0177] [実施例1]
(触媒の製造)
メタノール合成触媒成分としては、以下のようにして調製した、Zn-Cr系メタノール合成触媒に1重量%のPdを担持した触媒(「Pd/Zn-Cr」ともいう。)を機械的に粉末にしたもの(平均粒径:0.7 μ m)を用いた。
- [0178] Zn-Cr系メタノール合成触媒としては、ズードケミー触媒株式会社製、商品名:KMA(平均粒径:約1mm)を用いた。このZn-Cr系メタノール合成触媒の組成は、Zn/Cr=2(原子比)である。

- [0179] まず、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ 水溶液(Pd含有量:4.558重量%)4.4mlにイオン交換水1mlを加えて、Pd含有溶液を調製した。調製したPd含有溶液にZn-Cr系メタノール合成触媒20gを投入し、Pd含有溶液を含浸させた。そして、このPd含有溶液を含浸させたZn-Cr系メタノール合成触媒を120°Cの乾燥機中で12時間乾燥した後、さらに450°Cで2時間空気焼成し、これを機械的に粉砕して、メタノール合成触媒成分とした。
- [0180] ゼオライト触媒成分としては、市販の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が37.1のプロトン型 β -ゼオライト(東ソー株式会社製)を機械的に粉末にしたもの(平均粒径:0.7 μm)を用いた。
- [0181] 調製したメタノール合成触媒成分とゼオライト触媒成分とを、Pd/Zn-Cr: β -ゼオライト=2:1(重量比)で、均一に混合した。そして、これを打錠成形・整粒して、平均粒径1mmの粒状の成形触媒を得た。
- [0182] (LPGの製造)
調製した触媒1gを内径6mmの反応管に充填した後、反応に先立ち、触媒を水素気流中、400°Cで3時間還元処理した。
- [0183] 触媒を還元処理した後、水素66.7モル%および一酸化炭素33.3モル%からなる原料ガス($\text{H}_2/\text{CO}=2$ (モル基準))を反応温度375°C、反応圧力5.1MPa、ガス空間速度2000 hr^{-1} ($W/F=9.0\text{g}\cdot\text{h}/\text{mol}$)で触媒層に流通させ、LPG合成反応を行なった。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、反応開始から3時間後、一酸化炭素の転化率は70.5%であり、一酸化炭素の二酸化炭素へのシフト反応転化率は30.0%、炭化水素への転化率は40.5%であった。また、生成した炭化水素ガスの炭素基準で75.0%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38.3%、ブタンが61.7%であった。さらに、反応開始から5時間後、一酸化炭素の転化率は66.4%であり、一酸化炭素の二酸化炭素へのシフト反応転化率は28.4%、炭化水素への転化率は38.0%であった。また、生成した炭化水素ガスの炭素基準で74.8%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37.4%、ブタンが62.6%であった。

[0184] その結果を表1に示す。

[0185] [実施例2]

(触媒の製造)

メタノール合成触媒成分およびゼオライト触媒成分を機械的に粉末にすることなく、それぞれを打錠成形により成形し、平均粒径:1mmの顆粒状として両者を混合した以外は実施例1と同様にして触媒を得た。

[0186] (LPGの製造)

調製した触媒を用い、実施例1と同様にしてLPG合成反応を行なった。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、反応開始から3時間後、一酸化炭素の転化率は86.1%であり、一酸化炭素の二酸化炭素へのシフト反応転化率は33.4%、炭化水素への転化率は52.7%であった。また、生成した炭化水素ガスの炭素基準で81.8%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57.5%、ブタンが42.5%であった。さらに、反応開始から5時間後、一酸化炭素の転化率は78.1%であり、一酸化炭素の二酸化炭素へのシフト反応転化率は33.3%、炭化水素への転化率は44.8%であった。また、生成した炭化水素ガスの炭素基準で77.2%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41.8%、ブタンが58.2%であった。

[0187] その結果を表1に示す。

[0188] [比較例1]

(触媒の製造)

メタノール合成触媒成分として、Zn-Cr系メタノール合成触媒(ズードケミー触媒株式会社製、商品名:KMA;「Zn-Cr」ともいう。)を用いた以外は実施例2と同様にして触媒を得た。

[0189] (LPGの製造)

調製した触媒を用い、実施例1と同様にしてLPG合成反応を行なった。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、反応開始から3時間後、一酸化炭素の転化率は66.2%であり、一酸化炭素の二酸化炭素へのシフト反応転化率は30.2%、炭化水素への転化率は36.0%であった。また、生成した炭化水素ガスの炭素基

準で75.4%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30.5%、ブタンが69.5%であった。さらに、反応開始から5時間後、一酸化炭素の転化率は63.9%であり、一酸化炭素の二酸化炭素へのシフト反応転化率は29.5%、炭化水素への転化率は34.3%であった。また、生成した炭化水素ガスの炭素基準で71.6%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27.2%、ブタンが72.8%であった。

[0190] その結果を表1に示す。

[0191] [表1]

| | 実施例1 | | 実施例2 | | 比較例1 | |
|-------------------------|---------------------|------|---------------------|------|------------------|------|
| 触媒 | Pd/Zn-Cr β-ゼオライト | | Pd/Zn-Cr β-ゼオライト | | Zn-Cr β-ゼオライト | |
| 触媒成分の平均粒径 | 0.7 μm | | 1mm | | 1mm | |
| 経過時間 (hr) | 3 | 5 | 3 | 5 | 3 | 5 |
| CO転化率 (%) | 70.5 | 66.4 | 86.1 | 78.1 | 66.2 | 63.9 |
| CO ₂ の収率 (%) | 30.0 | 28.4 | 33.4 | 33.3 | 30.2 | 29.5 |
| 炭化水素の収率 (%) | 40.5 | 38.0 | 52.7 | 44.8 | 36.0 | 34.3 |
| 生成物組成 (%) | | | | | | |
| C 1 (メタン) | 3.6 | 3.7 | 3.2 | 2.2 | 1.9 | 2.1 |
| C 2 (エタン) | 6.0 | 5.8 | 6.6 | 3.7 | 3.7 | 4.2 |
| C 3 (プロパン) | 28.7 | 28.0 | 47.1 | 32.3 | 23.0 | 19.5 |
| C 4 (ブタン) | 46.2 | 46.8 | 34.8 | 44.9 | 52.5 | 52.1 |
| C 5 (ペンタン) | 11.5 | 11.5 | 6.8 | 10.9 | 14.4 | 15.6 |
| C 6 (ヘキサン) | 3.8 | 4.0 | 1.5 | 2.9 | 4.1 | 5.7 |
| C 7 (ヘプタン) | 0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.1 | 0.2 | 0.6 |
| C 3 + C 4 | 75.0 | 74.8 | 81.8 | 77.2 | 75.4 | 71.6 |
| C 3 / (C 3 + C 4) | 38.3 | 37.4 | 57.5 | 41.8 | 30.5 | 27.2 |

表1から明らかなように、Pd/Zn-Crとβ-ゼオライトとからなる本発明の触媒を用いた実施例2は、Zn-Crとβ-ゼオライトとからなる触媒を用いた比較例1と比べて

、活性が高く、また、炭化水素の選択率、プロパンおよびブタンの選択率も高かった。また、粉末状のPd/Zn-Crと粉末状の β -ゼオライトとからなる本発明の触媒を用いた実施例1も、顆粒状のZn-Crと顆粒状の β -ゼオライトとからなる触媒を用いた比較例1と比べて、活性が高く、また、炭化水素の選択率、プロパンおよびブタンの選択率も同等以上であった。

[0192] また、顆粒状のPd/Zn-Crと顆粒状の β -ゼオライトとからなる本発明の触媒を用いた実施例2は、粉末状のPd/Zn-Crと粉末状の β -ゼオライトとからなる本発明の触媒を用いた実施例1と比べて、より高い触媒活性、炭化水素の選択率、プロパンおよびブタンの選択率が得られ、触媒の安定性も高かった。

[0193] [比較例2]

(触媒の製造)

メタノール合成触媒成分としては、市販のZn-Cr系メタノール合成触媒(ズードケミー触媒株式会社製、商品名:KMA;「Zn-Cr」ともいう。)を用いた。このZn-Cr系メタノール合成触媒の組成は、Zn/Cr=2(原子比)である。

[0194] ゼオライト触媒成分としては、市販の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が37.1のプロトン型 β -ゼオライト(東ソー株式会社製)にイオン交換法によって0.5重量%のPdを担持したもの(「Pd- β -ゼオライト」ともいう。)を用いた。

[0195] そして、メタノール合成触媒成分とゼオライト触媒成分とを、Zn-Cr: Pd- β -ゼオライト=2:1(重量比)で、均一に混合し、これを打錠成形・整粒して、平均粒径1mmの粒状の成形触媒を得た。

[0196] (LPGの製造)

調製した触媒1gを内径6mmの反応管に充填した後、反応に先立ち、触媒を水素気流中、400°Cで3時間還元処理した。

[0197] 触媒を還元処理した後、水素66.7モル%および一酸化炭素33.3モル%からなる原料ガス($\text{H}_2/\text{CO}=2$ (モル基準))を反応温度375°C、反応圧力2.1MPa、ガス空間速度 2000hr^{-1} ($W/F=9.0\text{g}\cdot\text{h}/\text{mol}$)で触媒層に流通させ、LPG合成反応を行なった。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、反応開始から3時間後、一酸化炭素の転化率は21.4%であり、一酸化炭素の二酸化炭素へのシフト

反応転化率は8.9%、炭化水素への転化率は12.5%であった。また、生成した炭化水素ガスの炭素基準で76.3%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59.1%、ブタンが40.9%であった。

[0198] その結果を表2に示す。

[0199] [実施例3]

(触媒の製造)

メタノール合成触媒成分として、Zn-Cr系メタノール合成触媒(ズードケミー触媒株式会社製、商品名:KMA)に0.5重量%のPdを担持したものをを用いた以外は比較例2と同様にして触媒を得た。

[0200] (LPGの製造)

調製した触媒を用い、比較例2と同様にしてLPG合成反応を行なった。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、反応開始から3時間後、一酸化炭素の転化率は33.9%であり、一酸化炭素の二酸化炭素へのシフト反応転化率は13.3%、炭化水素への転化率は20.6%であった。また、生成した炭化水素ガスの炭素基準で80.2%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60.2%、ブタンが39.8%であった。

[0201] その結果を表2に示す。

[0202] [実施例4]

(触媒の製造)

メタノール合成触媒成分として、Zn-Cr系メタノール合成触媒(ズードケミー触媒株式会社製、商品名:KMA)に1重量%のPdを担持したものをを用いた以外は比較例2と同様にして触媒を得た。

[0203] (LPGの製造)

調製した触媒を用い、比較例2と同様にしてLPG合成反応を行なった。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、反応開始から3時間後、一酸化炭素の転化率は40.0%であり、一酸化炭素の二酸化炭素へのシフト反応転化率は15.6%、炭化水素への転化率は24.4%であった。また、生成した炭化水素ガスの炭素基準で79.3%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64.9%、ブタンが35.1%であった。

[0204] その結果を表2に示す。

[0205] [実施例5]

(触媒の製造)

メタノール合成触媒成分として、Zn-Cr系メタノール合成触媒(ズードケミー触媒株式会社製、商品名:KMA)に2重量%のPdを担持したものをを用いた以外は比較例2と同様にして触媒を得た。

[0206] (LPGの製造)

調製した触媒を用い、比較例2と同様にしてLPG合成反応を行なった。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、反応開始から3時間後、一酸化炭素の転化率は44.4%であり、一酸化炭素の二酸化炭素へのシフト反応転化率は18.6%、炭化水素への転化率は25.8%であった。また、生成した炭化水素ガスの炭素基準で81.5%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61.4%、ブタンが38.6%であった。

[0207] その結果を表2に示す。

[0208] [実施例6]

(触媒の製造)

メタノール合成触媒成分として、Zn-Cr系メタノール合成触媒(ズードケミー触媒株式会社製、商品名:KMA)に4重量%のPdを担持したものをを用いた以外は比較例2と同様にして触媒を得た。

[0209] (LPGの製造)

調製した触媒を用い、比較例2と同様にしてLPG合成反応を行なった。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、反応開始から3時間後、一酸化炭素の転化率は45.7%であり、一酸化炭素の二酸化炭素へのシフト反応転化率は19.3%、炭化水素への転化率は26.5%であった。また、生成した炭化水素ガスの炭素基準で79.3%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62.7%、ブタンが37.3%であった。

[0210] その結果を表2に示す。

[0211] [表2]

| | 比較例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Pd/Zn-CrのPd担持量 (重量%) | 0 | 0.5 | 1 | 2 | 4 |
| CO転化率 (%) | 21.4 | 33.9 | 40.0 | 44.4 | 45.7 |
| CO ₂ の収率 (%) | 8.9 | 13.3 | 15.6 | 18.6 | 19.3 |
| 炭化水素の収率 (%) | 12.5 | 20.6 | 24.4 | 25.8 | 26.5 |
| 生成物組成 (%) | | | | | |
| C 1 (メタン) | 5.0 | 3.8 | 5.5 | 4.2 | 5.6 |
| C 2 (エタン) | 11.5 | 8.9 | 9.4 | 7.9 | 8.6 |
| C 3 (プロパン) | 45.1 | 48.2 | 51.5 | 50.0 | 49.7 |
| C 4 (ブタン) | 31.2 | 31.9 | 27.8 | 31.4 | 29.6 |
| C 5 (ペンタン) | 5.4 | 5.4 | 4.4 | 5.0 | 4.9 |
| C 6 (ヘキサン) | 1.8 | 1.6 | 1.4 | 1.5 | 1.6 |
| C 7 (ヘプタン) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| C 3 + C 4 | 76.3 | 80.2 | 79.3 | 81.5 | 79.3 |
| C 3 / (C 3 + C 4) | 59.1 | 60.2 | 64.9 | 61.4 | 62.7 |

表2から明らかなように、Pd/Zn-CrとPd-β-ゼオライトとからなる本発明の触媒を用いた実施例3~6は、Zn-CrとPd-β-ゼオライトとからなる触媒を用いた比較例2と比べて、活性が高く、また、炭化水素の選択率、プロパンおよびブタンの選択率も同等以上であった。

[0212] [実施例7]

(触媒の製造)

メタノール合成触媒成分としては、以下のようにして含浸法によりZn-Cr系メタノール合成触媒(ブードケミー触媒株式会社製、商品名:KMA)に1重量%のPdを担持したものをを用いた。

[0213] まず、Pd(NO₃)₂水溶液(Pd(NO₃)₂含有量:10重量%)1.1mlを調製した。調製したPd含有溶液にZn-Cr系メタノール合成触媒5gを投入し、Pd含有溶液を含浸させた。そして、このPd含有溶液を含浸させたZn-Cr系メタノール合成触媒を120℃

の乾燥機中で12時間乾燥した後、さらに300°Cで4時間空気焼成し、これを機械的に粉砕して、メタノール合成触媒成分とした。

[0214] ゼオライト触媒成分としては、市販の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が37.1のプロトン型 β -ゼオライト(東ソー株式会社製)にイオン交換法によって0.5重量%のPdを担持したものをを用いた。

[0215] そして、メタノール合成触媒成分とゼオライト触媒成分とを、Pd/Zn-Cr: Pd- β -ゼオライト=2:1(重量比)で、均一に混合し、これを打錠成形・整粒して、平均粒径1mmの粒状の成形触媒を得た。

[0216] (LPGの製造)

調製した触媒1gを内径6mmの反応管に充填した後、反応に先立ち、触媒を水素気流中、400°Cで3時間還元処理した。

[0217] 触媒を還元処理した後、水素66.7モル%および一酸化炭素33.3モル%からなる原料ガス($\text{H}_2/\text{CO}=2$ (モル基準))を反応温度375°C、反応圧力2.1MPa、ガス空間速度 2000hr^{-1} ($W/F=9.0\text{g}\cdot\text{h}/\text{mol}$)で触媒層に流通させ、LPG合成反応を行なった。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、反応開始から3時間後、一酸化炭素の転化率は40.8%であり、一酸化炭素の二酸化炭素へのシフト反応転化率は16.2%、炭化水素への転化率は24.6%であった。また、生成した炭化水素ガスの炭素基準で77.4%がプロパンおよびブタンであった。

[0218] その結果を表3に示す。

[0219] [実施例8]

(触媒の製造)

メタノール合成触媒成分として、以下のようにして析出沈殿法によりZn-Cr系メタノール合成触媒(ズードケミー触媒株式会社製、商品名:KMA)に1重量%のPdを担持したものをを用いた以外は実施例7と同様にして触媒を得た。

[0220] まず、ビーカーに $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 含有量:10重量%)1.1mlと水150mlを入れ、攪拌した。次に、溶液を攪拌しながらZn-Cr系メタノール合成触媒(粒子径 $105\mu\text{m}$ 以下)を加えた。このZn-Cr粉末を含む溶液に、pHが10となるまで、0.25M- NaCO_3 水溶液を滴下した。その後、ろ過、イオン交換水による洗浄を行

い、120°Cで12時間乾燥した。さらに空气中300°Cで4時間焼成した。

[0221] (LPGの製造)

調製した触媒を用い、実施例7と同様にしてLPG合成反応を行なった。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、反応開始から3時間後、一酸化炭素の転化率は44.0%であり、一酸化炭素の二酸化炭素へのシフト反応転化率は17.6%、炭化水素への転化率は26.4%であった。また、生成した炭化水素ガスの炭素基準で78.9%がプロパンおよびブタンであった。

[0222] その結果を表3に示す。

[0223] [表3]

| | 実施例 7 | 実施例 8 |
|-------------------------|-------|-------|
| Pd/Zn-CrのPd担持方法 | 含浸法 | 析出沈殿法 |
| CO転化率 (%) | 40.8 | 44.0 |
| CO ₂ の収率 (%) | 16.2 | 17.6 |
| 炭化水素の収率 (%) | 24.6 | 26.4 |
| 生成物組成 (%) | | |
| C 1 (メタン) | 8.3 | 7.2 |
| C 2 (エタン) | 11.7 | 9.2 |
| C 3 (プロパン) | 59.6 | 50.0 |
| C 4 (ブタン) | 17.8 | 28.7 |
| C 5 (ペンタン) | 2.1 | 4.1 |
| C 6 (ヘキサン) | 0.6 | 1.1 |
| C 7 (ヘプタン) | 0.6 | 0.0 |
| C 3 + C 4 | 77.4 | 78.9 |

表3から明らかなように、析出沈殿法によりメタノール合成触媒成分であるPd/Zn

—Crを調製した実施例8は、含浸法によりPd/Zn—Crを調製した実施例7と比べて、活性が高かった。

産業上の利用可能性

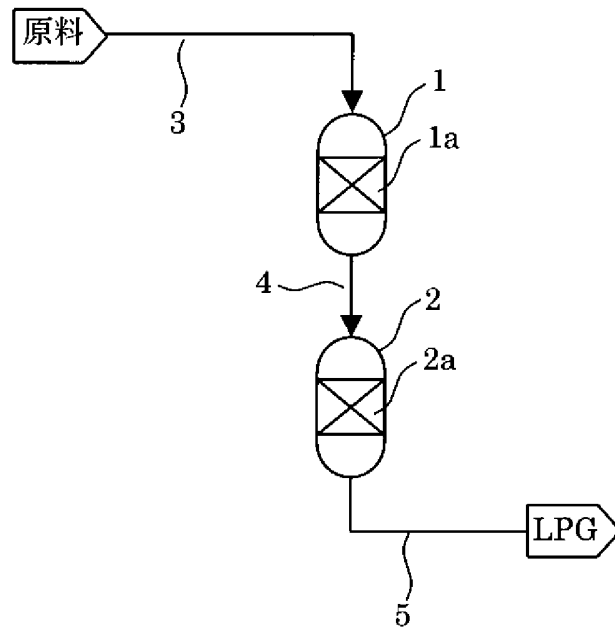
[0224] 以上のように、本発明の液化石油ガス製造用触媒は、一酸化炭素と水素とを反応させて主成分がプロパンまたはブタンである炭化水素、すなわち液化石油ガス(LPG)を高活性、高選択性、高収率で製造することができ、しかも、触媒寿命が長く、劣化が少ないものである。従って、本発明の触媒を用いることにより、天然ガスなどの含炭素原料あるいは合成ガスから、プロパンおよび／またはブタンを長期間にわたって安定に、高活性、高選択性、高収率で製造することができる。すなわち、本発明の触媒を用いることにより、天然ガスなどの含炭素原料あるいは合成ガスから、プロパンおよび／またはブタンの濃度が高い液化石油ガスを高収率で、長期間にわたって安定に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またはブタ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、
オレフィン水素化触媒成分をZn-Cr系メタノール合成触媒に担持したものである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] 前記ゼオライト触媒成分に対する前記メタノール合成触媒成分の含有比率(質量基準)が、0.1~5[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] 前記メタノール合成触媒成分のオレフィン水素化触媒成分の担持量が、合計で、0.005~5重量%である請求項1または2に記載の液化石油ガス製造用触媒。
- [4] 前記Zn-Cr系メタノール合成触媒が、ZnおよびCrを含む複合酸化物である請求項1~3のいずれかに記載の液化石油ガス製造用触媒。
- [5] 前記Zn-Cr系メタノール合成触媒中のCrに対するZnの含有比率(Zn/Cr)が、1~3(原子比)である請求項4に記載の液化石油ガス製造用触媒。
- [6] 前記オレフィン水素化触媒成分がFe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, IrおよびPtからなる群より選択される少なくとも一種である請求項1~5のいずれかに記載の液化石油ガス製造用触媒。
- [7] 前記オレフィン水素化触媒成分がPdである請求項6に記載の液化石油ガス製造用触媒。
- [8] 前記メタノール合成触媒成分のPdの担持量が、0.005~5重量%である請求項7に記載の液化石油ガス製造用触媒。
- [9] 前記ゼオライト触媒成分が β -ゼオライトである請求項1~8のいずれかに記載の液化石油ガス製造用触媒。
- [10] 前記 β -ゼオライトが、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が10~150のプロトン型 β -ゼオライトである請求項9に記載の液化石油ガス製造用触媒。
- [11] 前記 β -ゼオライトが、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が10~150、Pd担持量が3重量%以下のPd担持 β -ゼオライトである請求項9に記載の液化石油ガス製造用触媒。

- [12] 請求項1～11のいずれか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、主成分がプロパンまたはブタ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。
- [13] 一酸化炭素と水素とを反応させる際の反応温度が、300℃以上420℃以下である請求項12に記載の液化石油ガスの製造方法。
- [14] 一酸化炭素と水素とを反応させる際の反応圧力が、2.2MPa以上10MPa以下である請求項12または13に記載の液化石油ガスの製造方法。
- [15] 請求項1～11のいずれか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、主成分がプロパンまたはブタ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。
- [16] (1) 含炭素原料と、 H_2O 、 O_2 および CO_2 からなる群より選択される少なくとも一種とから、合成ガスを製造する合成ガス製造工程と、
(2) 請求項1～11のいずれか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、主成分がプロパンまたはブタ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。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009874

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B01J29/78, C10L3/12

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.⁷ B01J21/00-38/74, C07C1/04, C10L3/12

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

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2005 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2005 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2005 |

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

CAplus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|------------------------|
| X Y | JP 60-144387 A (Tomoyuki INUI), 30 July, 1985 (30.07.85), Claim 2; page 2, upper left column, line 9 to upper right column, line 7; examples (Family: none) | 1-8, 12-15 9-11, 16 |
| Y | Qianwen Zhang et al., Synthesis of LPG from Synthesis Gas with Hybrid Catalyst, Dai 33 Kai Sekiyu· Sekiyu Kagaku Toronkai Yoshi, 2003, pages 179 to 180 | 9-11 |
| Y | JP 2000-288394 A (Japan Petroleum Exploration Co., Ltd.), 17 October, 2000 (17.10.00), Par. Nos. [0001] to [0002] & US 6423665 B1 | 16 |

 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
16 August, 2005 (16.08.05)Date of mailing of the international search report
06 September, 2005 (06.09.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009874

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | JP 59-196744 A (The British Petroleum Co. p.l.c), 08 November, 1984 (08.11.84) & US 4543347 A & EP 0124999 A2 | 1-16 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J29/78, C10L3/12

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.⁷ B01J21/00-38/74 C07C1/04, C10L3/12

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 | 1971-2005年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2005年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2005年 |

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)

CAplus (STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 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 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X | JP 60-144387 A (乾 智行) 1985.07.30 | 1-8, 12-15 |
| Y | 請求項 2, 第 2 頁左上欄第 9 行-右上欄第 7 行, 実施例 (ファミリーなし) | 9-11, 16 |
| Y | Qianwen Zhang et al., Synthesis of LPG from Synthesis Gas with Hybrid Catalyst, 第 33 回石油・石油化学討論会要旨, 2003, pp. 179-180 | 9-11 |

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 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

の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
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.08.2005

国際調査報告の発送日

06.9.2005

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

特許庁審査官 (権限のある職員)

大工原 大二

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

3343

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 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 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | JP 2000-288394 A (石油資源開発株式会社) 2000.10.17 [0001]-[0002]段落 & US 6423665 B1 | 16 |
| A | JP 59-196744 A (ザ・ブリテイツシユ・ペトロリユーム・ コムパニー・ピー・エル・シー) 1984.11.08 & US 4543347 A & EP 0124999 A2 | 1-16 |