202320912

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202320912 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：111124959 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 07 月 04 日

(51)Int. Cl.： *B01J29/46 (2006.01)* *B01J37/16 (2006.01)*
C10L3/12 (2006.01)

(30)優先權：2021/07/02 日本 2021-111070
2022/04/15 日本 2022-067957

(71)申請人：日商古河電氣工業股份有限公司 (日本) FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：森智比古 MORI, TOMOHIKO (JP) ；藤川貴志 FUJIKAWA, TAKASHI (JP) ；岩野勇輝 IWANO, YUKI (JP) ；馬場祐一郎 BAMBA, YUICHIRO (JP) ；川又勇來 KAWAMATA, YUKI (JP) ；福嶋將行 FUKUSHIMA, MASAYUKI (JP)

(74)代理人：李世章；彭國洋

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：4 共 38 頁

(54)名稱

液化石油氣合成用觸媒及液化石油氣的製造方法

(57)摘要

液化石油氣合成用觸媒包含：Cu-Zn 系觸媒物質；及載持有貴金屬的 MFI 型沸石觸媒物質；並且，前述 MFI 型沸石觸媒物質含有 P，且相對於前述 MFI 型沸石觸媒物質的質量(M2)，前述 MFI 型沸石觸媒物質中的 P 的質量(M p)為超過 0 質量%且未達 4.5 質量%。

無

20232709
20250912
專利案號：111124959

【發明摘要】

【中文發明名稱】液化石油氣合成用觸媒及液化石油氣的製造方法

【英文發明名稱】無

【中文】

液化石油氣合成用觸媒包含：Cu-Zn系觸媒物質；及載持有貴金屬的MFI型沸石觸媒物質；並且，前述MFI型沸石觸媒物質含有P，且相對於前述MFI型沸石觸媒物質的質量(M2)，前述MFI型沸石觸媒物質中的P的質量(M_P)為超過0質量%且未達4.5質量%。

【英文】

無

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】液化石油氣合成用觸媒及液化石油氣的製造方法

【英文發明名稱】無

【技術領域】

【0001】 本案是有關一種液化石油氣合成用觸媒及液化石油氣的製造方法。

【先前技術】

【0002】 以丙烷及丁烷作為主成分的液化石油氣(LPG)在油田和天然氣田的內部，是在經與甲烷和乙烷等雜質氣體混合的狀態下存在。將這樣的氣體轉送至地上的設備後，從氣體將丙烷及丁烷分離及回收，並進一步將硫和汞等雜質去除，而獲得液化石油氣。

【0003】 並且，液化石油氣亦包含在原油中。因此，亦能夠在製油所的精製步驟中將丙烷及丁烷分離及萃取，而獲得液化石油氣。

【0004】 並且，亦正在研究從一氧化碳與氫氣的合成氣體製造液化石油氣的方法。例如：專利文獻1～4中記載有一種液化石油氣的製造方法，該液化石油氣的主成分為丁烷。

【0005】 此外，非專利文獻1～2揭示一種烴類的製造方法，其從一氧化碳與氫氣的合成氣體製造異丁烷為主成分的烴類。

【0006】 上述專利文獻中，主要是使用甲醇合成觸媒與載持有鈀的沸石的混合觸媒，來進行液化石油氣和汽油的製造。

【0007】 上述專利文獻中所製造的液化石油氣有丁烷的含有比例較丙烷更大的傾向。丁烷由於較丙烷更不容易汽化，故不容易在寒冷地使用丁烷來作為燃料。因此，宜丙烷相對於丙烷與丁烷的合計的含有比例高。

[先前技術文獻]

(專利文獻)

【0008】

專利文獻1：日本專利第5405103號公報

專利文獻2：日本專利第4965258號公報

專利文獻3：日本專利第4558751號公報

專利文獻4：日本特開2019-37939號公報

【0009】

非專利文獻1：Congming Li、Kaoru Fujimoto著「Synthesis gas conversion to iso-butane-rich hydrocarbons over a hybrid catalyst containing Beta zeolite - role of doped palladium and influence of the SiO_2/Al_2O_3

ratio」、Catalysis Science & Technology、2015、5、4501-4510

非專利文獻2：Congming Li、Hongyan Ban、Weijie Cai、Yu Zhang、Zhong Li、Kaoru Fujimoto著「Direct synthesis of iso-butane from synthesis gas or CO_2 over CuZnZrAl/Pd-β hybrid catalyst」、Journal of Saudi Chemical Society(2017)21、974-982

【發明內容】

【0010】 [發明所欲解決的問題]

本案的目的在於提供一種液化石油氣合成用觸媒及液化石油氣的製造方法，其能夠提高所製造的液化石油氣的丙烷相對於丙烷與丁烷的合計的比例。

[解決問題的技術手段]

【0011】

[1]一種液化石油氣合成用觸媒，其包含：Cu-Zn系觸媒物質；及載持有貴金屬的MFI型沸石觸媒物質；並且，前述MFI型沸石觸媒物質含有P，且相對於前述MFI型沸石觸媒物質的質量(M2)，前述MFI型沸石觸媒物質中的P的質量(M_P)為超過0質量%且未達4.5質量%。

[2]如上述[1]所述的液化石油氣合成用觸媒，其中，前述貴金屬僅為Pt。

[3]如上述[1]所述的液化石油氣合成用觸媒，其中，前述貴金屬僅為Pd。

[4]如上述[1]所述的液化石油氣合成用觸媒，其中，前述貴金屬包含Pt及Pd。

[5]如上述[4]所述的液化石油氣合成用觸媒，其中，載持在前述MFI型沸石觸媒物質的Pd的質量(M_{Pd})相對於Pt的質量(M_{Pt})與Pd的質量(M_{Pd})的合計質量($M_{Pt}+M_{Pd}$)的比($M_{Pd}/(M_{Pt}+M_{Pd})$)為0.70以下。

[6]如上述[1]至[5]中任一項所述的液化石油氣合成用觸媒，其中，相對於前述MFI型沸石觸媒物質的質量(M2)，前述MFI型沸石觸媒物質中的前述貴金屬的質量(M_N)為0.1質量%以上且1.0質量%以下。

[7]如上述[1]至[6]中任一項所述的液化石油氣合成用觸媒，其中，前述Cu-Zn系觸媒物質與前述MFI型沸石觸媒物質是相互獨立地存在，前述Cu-Zn系觸媒物質及前述MFI型沸石觸媒物質皆為粉粒體或成形體。

[8]一種液化石油氣的製造方法，其具有：還原處理步驟，其對上述[1]至[7]中任一項所述的液化石油氣合成用觸媒進行還原處理；供給步驟，其對在前述還原處理步驟中進行還原處理後的液化石油氣合成用觸媒供給一氧化碳及氫氣；及合成步驟，其藉由前述進行還原處理後的液化石油氣合成用觸媒，來使前述供給步驟中所供給的一氧化碳與氫氣進行反應，而合成液化石油氣。

[9]如上述[8]所述的液化石油氣的製造方法，其中，在前述供給步驟中，供給一氧化碳及氫氣的氣體空間速度(GHSV)為500/h以上且20000/h以下。

[10]如上述[8]或[9]所述的液化石油氣的製造方法，其在前述合成步驟中，在260℃以上且330℃以下的溫度使一氧化碳與氫氣進行反應。

[11]如上述[8]至[10]中任一項所述的液化石油氣的製造方法，其在前述合成步驟中，在2.0 MPa以上且6.0 MPa以下的壓力使一氧化碳與氫氣進行反應。

[功效]

【0012】 根據本案，能夠提供一種液化石油氣合成用觸媒及液化石油氣的製造方法，其能夠提高所製造的液化石油氣的丙烷相對於丙烷與丁烷的合計的比例。

【圖式簡單說明】

【0013】

第1圖為顯示實施例及比較例的結果的圖。

第2圖為顯示實施例及比較例的結果的圖。

第3圖為顯示實施例及比較例的結果的圖。

第4圖為顯示實施例2的長期安定性測試的結果的圖。

【實施方式】

【0014】 以下依照實施形態來詳細說明。

【0015】 本發明人等反覆致力進行研究後，結果發現下述事實並依照這樣的技術思想來完成本案：藉由設為一種液化石油氣合成用觸媒，其包含：Cu-Zn系觸媒物質；及載持有貴金屬的MFI型沸石觸媒物質；並且，MFI型沸石觸媒物質含有P，且相對於MFI型沸石觸媒物質的質量(M2)，MFI型沸石觸媒物質中的P的質量(M_P)為超過0質量%且未達4.5質量%，即能夠提高所製造的液化石油氣的丙烷相對於丙烷與丁烷的合計的比例。

【0016】 本實施形態的液化石油氣合成用觸媒包含：Cu-Zn系觸媒物質；及載持有貴金屬的MFI型沸石觸媒物質(以下亦僅稱為沸石觸媒物質)；並且，MFI型沸石觸媒物質含有P，且相對於MFI型沸石觸媒物質的質量(M2)，MFI型沸石觸媒物質中的P的質量(M_P)為超過0質量%且未達4.5質量%。

【0017】 如上所述，實施形態的液化石油氣合成用觸媒包含：Cu-Zn系觸媒物質；及載持有貴金屬的MFI型沸石觸媒物質。液化石油氣合成用觸媒能夠從一氧化碳及氫氣合成液化石油氣。藉由本實施形態的液化石油氣合成用觸媒來合成的液化石油氣的主成分為丙烷及丁烷且含有丙烷較丁烷更多。藉由本實施形態的液化石油氣合成用觸媒來合成的液化石油氣的丙烷與丁烷的合計相對於液化石油氣的比例為例如20 Cmol%以上。

【0018】 用以構成液化石油氣合成用觸媒的Cu-Zn系觸媒物質具有液化石油氣前驅物合成觸媒的功能，該功能是從一氧化碳及氫氣合成甲醇和二甲醚等液化石油氣前驅物。

【0019】 所謂用以構成液化石油氣合成用觸媒的Cu-Zn系觸媒物質，是指包含氧化銅及氧化鋅的觸媒，在合成液化石油氣前驅物的觸媒中，合成液化石油氣前驅物的性能優異。Cu-Zn系觸媒物質可除了氧化銅及氧化鋅以外，還進一步包含：氧化鋁、氧化鎵、氧化鋯、和氧化銦等。藉由包含氧化鋁、氧化鎵、氧化鋯、和氧化銦等，即能夠使氧化銅和氧化鋅的分散性良好。從有效率地形成推測為活性點的銅與鋅的界面的數目的觀點來看，Cu-Zn系觸媒物質以氧化銅與氧化鋅與氧化鋁的三元系氧化物為佳。

【0020】 用以構成液化石油氣合成用觸媒的沸石觸媒物質會從以Cu-Zn系觸媒物質來產生的液化石油氣前驅物合成液化石油氣。

【0021】 關於用以構成液化石油氣合成用觸媒的沸石觸媒物質，沸石的種類為MFI型。我們推測：MFI型的沸石觸媒物質由於細孔徑較β型沸石更小，故在用以構成液化石油氣的成分中，能夠較丁烷等更有效率地合成丙烷，而能夠提高丙烷的產率。

【0022】 此外，MFI型沸石觸媒物質載持有貴金屬。我們推測：載持有貴金屬的MFI型沸石觸媒物質由於能夠使液化石油氣前驅物有效率地進行反應，故能夠提高丙烷的產率。

【0023】 MFI型沸石觸媒物質載持的貴金屬可舉例如：Pt(鉑)、Pd(鈀)、銠(Rh)、釕(Ru)等鉑族元素。貴金屬可為1種或2種以上。當貴金屬為2種以上時，載持在沸石觸媒物質的貴金屬的狀態無特別限定，例如：可各貴金屬以金屬單體來混合存在，且亦可合金化，且亦可金屬單體與合金混合存在。

【0024】 相對於MFI型沸石觸媒物質的質量(M2)，MFI型沸石觸媒物質中的貴金屬的質量(M_N)的下限值以0.1質量%以上為佳，以0.2質量%以上較佳，以0.3質量%以上更佳，上限值以1.0質量%以下為佳，以0.8質量%以下較佳，以0.7質量%以下更佳。

【0025】 MFI型沸石觸媒物質載持的貴金屬可僅為Pt(鉑)，且亦可僅為鈀(Pd)，且亦可包含Pt及Pd。從提高丙烷及丁烷的產率的觀點來看，沸石觸媒物質載持的貴金屬以Pt及Pd為佳，以僅為Pt較佳。當載持有Pt及Pd時，關於載持在沸石觸媒物質的Pt及Pd的狀態，可金屬單體的Pt與金屬單體的Pd混合存在，且亦可Pt與Pd合金化，且亦可Pt及Pd的至少其中一方的金屬單體與Pt與Pd的合金混合存在。

【0026】 當沸石觸媒物質載持有Pt及Pd時，關於載持在沸石觸媒物質的Pd的質量(M_{Pd})相對於Pt的質量(M_{Pt})與Pd的質量(M_{Pd})的合計質量($M_{Pt}+M_{Pd}$)的比($M_{Pd}/(M_{Pt}+M_{Pd})$)(以下亦稱為質量比($M_{Pd}/(M_{Pt}+M_{Pd})$))，上限值以0.70以下為佳，以0.60以下較佳，以0.50以下更

佳。此外，上述質量比($M_{Pd}/(M_{Pt}+M_{Pd})$)的下限值例如：為0.01以上，以0.15以上為佳，以0.20以上較佳，以0.25以上更佳。若上述質量比($M_{Pd}/(M_{Pt}+M_{Pd})$)為0.70以下，則能夠提高丁烷的產率。

【0027】 此外，相對於沸石觸媒物質的質量(M2)，沸石觸媒物質中的Pt的質量(M_{Pt})與Pd的質量(M_{Pd})的合計質量($M_{Pt}+M_{Pd}$)的下限值以0.1質量%以上為佳，以0.2質量%以上較佳，以0.3質量%以上更佳，上限值以1.0質量%以下為佳，以0.8質量%以下較佳，以0.7質量%以下更佳。再者，當沸石觸媒物質未載持有Pd時，上述合計含有比例中的Pd的含有比例為0(零)，亦即上述合計含有比例為Pt的含有比例。

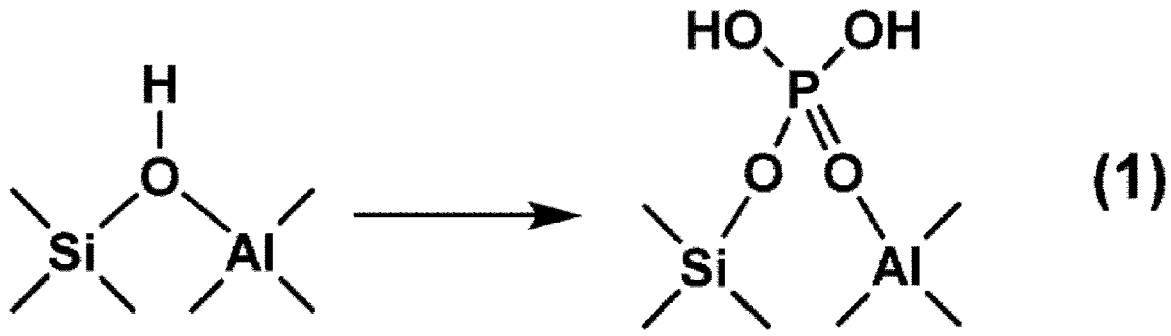
【0028】 若相對於沸石觸媒物質的質量(M2)，上述Pt的質量(M_{Pt})與Pd的質量(M_{Pd})的合計質量($M_{Pt}+M_{Pd}$)為0.1質量%以上，則能夠效率良好地合成液化石油氣。此外，若相對於沸石觸媒物質的質量(M2)，上述Pt的質量(M_{Pt})與Pd的質量(M_{Pd})的合計質量($M_{Pt}+M_{Pd}$)為1.0質量%以下，則能夠一面維持有效率地合成液化石油氣，一面抑制Pt及Pd的材料成本上升。

【0029】 對沸石觸媒物質有無載持Pd及Pt等貴金屬、上述質量比($M_{Pd}/(M_{Pt}+M_{Pd})$)、上述Pt的質量(M_{Pt})與Pd的質量(M_{Pd})的合計質量($M_{Pt}+M_{Pd}$)相對於沸石觸媒物質的質量(M2)能夠以ICP-OES(感應耦合電漿發光分光分析)來進行測定。

【0030】 而且，本實施形態中，MFI型沸石觸媒物質含有P(磷)，且相對於MFI型沸石觸媒物質的質量(M2)，MFI型沸石觸媒物質中的P的質量(M_P)為超過0質量%且未達4.5質量%。若像這樣MFI型沸石觸媒物質中的P的質量(M_P)相對於MFI型沸石觸媒物質的質量(M2)的比例((M_P/M2)×100)(以下亦稱為「P的含有比例」)為超過0質量%且未達4.5質量%，則丙烷相對於丙烷與丁烷的合計的比例會提高。本實施形態中，所製造的液化石油氣的丙烷相對於丙烷與丁烷的合計的比例((丙烷的mol數/(丙烷的mol數＋丁烷的mol數))×100)例如：為0.70以上，亦能夠設為0.75以上、和進一步為0.80以上。

【0031】 若MFI型沸石觸媒物質含有P，則沸石觸媒物質的酸點(固體酸點)會增加同時改變成弱酸點，故能夠提高丙烷相對於丙烷與丁烷的合計的比例。我們推測：當沸石觸媒物質含有P時，像下述式(1)表示的這樣，P會與存在於沸石觸媒物質的表面的與Si鍵結的O(氧)及與Al鍵結的O鍵結。惟，若MFI型沸石觸媒物質中的P的質量(M_P)相對於MFI型沸石觸媒物質的質量(M2)的比例((M_P/M2)×100)為4.5質量%以上，則丙烷相對於丙烷與丁烷的合計的比例會降低，並且丙烷的產率和丁烷的產率會降低。

【0032】



(1)

【0033】 MFI型沸石觸媒物質中的P的質量(M_P)相對於MFI型沸石觸媒物質的質量(M2)的比例((M_P/M2)×100)的下限值為超過0質量%，以0.5質量%以上為佳，以1.0質量%以上較佳，以1.5質量%更佳，上限值為未達4.5質量%，以4.0質量%以下為佳，以3.0質量%以下較佳，以2.5質量%更佳。

【0034】 對沸石觸媒物質有無含有P、及上述P的含有比例能夠以ICP-OES(感應耦合電漿發光分光分析)來進行測定。

【0035】 此外，藉由使用本實施形態的液化石油氣合成用觸媒，而即使液化石油氣的合成溫度低(例如330℃以下)仍能夠以高產率來製造丙烷。

【0036】 此外，在合成液化石油氣時，若提高合成溫度，則能夠提高丙烷等液化石油氣的產率。然而，若使用合成液化石油氣前驅物的性能優異的Cu-Zn系觸媒，則在高溫會凝集，故Cu-Zn系觸媒會顯著經時劣化，而難以長期安定地合成液化石油氣。另一方面，若為了抑制這樣的由高溫所造成的Cu-Zn系觸媒劣化而降低合成溫度(例如330

℃以下），則雖能夠抑制Cu-Zn系觸媒劣化，但丙烷等液化石油氣的產率低。

【0037】 然而，本實施形態的液化石油氣合成用觸媒即使液化石油氣的合成溫度低（例如330℃以下）仍能夠以高產率來製造丙烷。因此，藉由使用本實施形態的液化石油氣合成用觸媒並在低溫度（例如330℃以下）合成，即能夠以高產率來製造丙烷，且能夠抑制由高溫所造成的觸媒劣化。所謂合成溫度，是指液化石油氣合成用觸媒的溫度。

【0038】 本實施形態中，所製造的液化石油氣的丙烷的產率即使合成溫度為低溫（例如330℃以下），仍例如：為10 Cmol%以上，亦能夠設為15 Cmol%以上、和進一步為20 Cmol%以上。

【0039】 再者，本實施形態中，所製造的液化石油氣的丁烷的產率例如為5 Cmol%以上。

此外，本實施形態中，所製造的丙烷及丁烷的產率（丙烷的產率與丁烷的產率的合計）例如：為20 Cmol%以上，以25 Cmol%以上為佳。

【0040】 此外，沸石觸媒物質中所含的SiO_2的mol數相對於Al_2O_3的mol數的比（SiO_2的mol數/Al_2O_3的mol數）（以下亦僅稱為mol比（SiO_2/Al_2O_3））以20以上且60以下為佳。沸石觸媒物質為鋁矽酸鹽。藉由將用以構成沸石觸媒物質的沸石骨架的矽酸鹽中的矽原子的一部分替代為鋁原子，而鋁原子會成為酸點，故沸石觸媒物質會顯現固體酸的功能。

【0041】 若上述mol比(SiO_2/Al_2O_3)為60以下，則沸石觸媒物質的酸點會增加，故能夠增加液化石油氣的產生量，並且因有效率地合成丙烷，因此能夠增加液化石油氣中所含的丙烷的量。此外，若上述mol比(SiO_2/Al_2O_3)為20以上，則能夠一面維持高液化石油氣的產生能力及高丙烷的合成能力，一面容易製造載持有貴金屬且含有P的沸石觸媒物質。

【0042】 從上述沸石觸媒物質的製造容易性的觀點來看，上述mol比(SiO_2/Al_2O_3)以20以上為佳，以25以上較佳，以30以上更佳。此外，從上述高觸媒性能的觀點來看，上述mol比(SiO_2/Al_2O_3)以60以下為佳，以50以下較佳，以40以下更佳。

【0043】 上述mol比(SiO_2/Al_2O_3)能夠以ICP-OES(感應耦合電漿發光分光分析)來進行測定。

【0044】 此外，沸石觸媒物質的固體酸量例如：為0.6 mmol/g以上，以0.8 mmol/g以上為佳。若固體酸量為0.6 mmol/g以上，則能夠一面保持高液化石油氣產生能力及高丙烷的合成能力，一面容易製造載持有貴金屬的沸石觸媒物質。

【0045】 上述固體酸量能夠以NH_3-TPD(氨升溫脫附法)來進行測定。

【0046】 本實施形態中，關於Cu-Zn系觸媒物質的質量(M1)相對於Cu-Zn系觸媒物質的質量(M1)與MFI型沸石觸媒物質的質量(M2)的合計質量的比(M1/(M1＋

M2))(以下亦僅稱為Cu-Zn系觸媒物質的質量比)，下限值以0.30以上為佳，以0.35以上較佳，以0.40以上更佳，上限值以0.95以下為佳，以0.70以下較佳，以0.65以下更佳，以0.60以下特佳。若上述Cu-Zn系觸媒物質的質量比為0.30以上且0.95以下，則能夠效率良好地從一氧化碳及氫氣合成液化石油氣。

【0047】 較佳是：Cu-Zn系觸媒物質與MFI型沸石觸媒物質是相互獨立地存在，Cu-Zn系觸媒物質及MFI型沸石觸媒物質皆為粉粒體或成形體。液化石油氣合成用觸媒中，較佳是：Cu-Zn系觸媒物質與MFI型沸石觸媒物質未形成為一體(渾然一體)。Cu-Zn系觸媒物質及沸石觸媒物質的狀態可為粉粒體(粉體，例如粒徑10^{-9}～10^{-4} m)，且亦可為粒徑較粉粒體更大的顆粒，若Cu-Zn系觸媒物質為包含Cu-Zn系觸媒物質的成形體且沸石觸媒物質為包含沸石觸媒物質的成形體，則能夠更加提高丙烷和丁烷的產率。換言之，液化石油氣合成用觸媒以包含Cu-Zn系觸媒物質的成形體與包含沸石觸媒物質的成形體的混合物為佳。

【0048】 關於包含Cu-Zn系觸媒物質的成形體，成形體中所含的Cu-Zn系觸媒物質的含有比例以80質量%以上為佳，以90質量%以上較佳，以95質量%以上更佳。若上述含有比例為80質量%以上，則能夠效率良好地從一氧化碳及氫氣合成液化石油氣前驅物。再者，成形體中所含的Cu-Zn系觸媒物質的含有比例亦可為100質量%。此外，上述含有比例以98質量%以下為佳，以96質量%以下較

佳，以94質量%以下更佳。若上述含有比例為98質量%以下，則能夠一面維持有效率地合成液化石油氣前驅物，一面提高成形體的成形性和機械強度。

【0049】 包含Cu-Zn系觸媒物質的成形體可除了Cu-Zn系觸媒物質以外，還包含用以提高成形性和機械強度的各種添加材料。各種添加材料可舉例如：石墨、碳黑等成形黏合劑。

【0050】 關於包含沸石觸媒物質的成形體，成形體中所含的沸石觸媒物質的含有比例以70質量%以上為佳，以80質量%以上較佳，以90質量%以上更佳。若上述含有比例為70質量%以上，則能夠效率良好地從液化石油氣前驅物合成液化石油氣。再者，成形體中所含的包含沸石觸媒物質的成形體的含有比例亦可為100質量%。此外，上述含有比例以98質量%以下為佳，以96質量%以下較佳，以94質量%以下更佳。若上述含有比例為98質量%以下，則能夠一面維持有效率地合成液化石油氣，一面提高成形體的成形性和機械強度。

【0051】 包含沸石觸媒物質的成形體可與包含Cu-Zn系觸媒物質的成形體同樣地，除了沸石觸媒物質以外，還包含用以提高成形性和機械強度的各種添加材料。各種添加材料可舉例如：各種黏土黏合劑、氧化鋁系黏合劑、氧化矽系黏合劑等成形黏合劑。各種黏土黏合劑可舉例如：高嶺土系、皂土系、滑石系、葉蠟石系、鐵鹽(molysite)系、verculolite系、蒙脫石系、綠泥石系、禾樂石

(halloysite)系等。為了有效率地提高觸媒活性並抑制焦炭等觸媒中毒物質形成，而成形黏合劑以氧化矽系黏合劑為佳。

【0052】 Cu-Zn系觸媒物質和沸石觸媒物質的形狀無特別限定。當Cu-Zn系觸媒物質和沸石觸媒物質為成形體時，能夠選擇例如：圓柱狀、三葉草狀、環狀、球體、多孔狀等期望的形狀。當為圓柱狀和三葉草狀的成形體時，以擠壓成形物為佳。

【0053】 關於包含Cu-Zn系觸媒物質的成形體與包含沸石觸媒物質的成形體的粒徑，下限值以200 μm以上為佳，以300 μm以上較佳，上限值以10 mm以下為佳，以5 mm以下較佳，以3 mm以下更佳。若為200 μm以上，則能夠防止反應器內的壓力損失。此外，若為10 mm以下，則能夠在反應器內提高反應物與觸媒的接觸效率。粒徑能夠以乾式篩選測試方法來求出。

【0054】 此外，關於包含Cu-Zn系觸媒物質的成形體與包含沸石觸媒物質的成形體的堆積密度，下限值以0.5 g/cm^3以上為佳，上限值以1.5 g/cm^3以下為佳，以1.0 g/cm^3以下較佳。堆積密度能夠以使用量筒的SOCK填充堆積密度測定法來求出。

【0055】 其次，說明實施形態的液化石油氣的製造方法。

【0056】 實施形態的液化石油氣的製造方法具有：還原處理步驟、供給步驟、及合成步驟。

【0057】 在還原處理步驟中，對上述液化石油氣合成用觸媒進行還原處理。較佳是以氫氣來對液化石油氣合成用觸媒進行還原處理。

【0058】 在還原處理步驟後進行的供給步驟中，對在還原處理步驟中進行還原處理後的液化石油氣合成用觸媒供給一氧化碳(CO)及氫氣(H_2)。一氧化碳及氫氣為氣體。關於供給方法，可個別地供給一氧化碳及氫氣，且亦可供給合成氣體等包含一氧化碳及氫氣的混合氣體。

【0059】 在供給步驟後進行的合成步驟中，藉由進行還原處理後的液化石油氣合成用觸媒，來使供給步驟中所供給的一氧化碳與氫氣進行反應，而合成液化石油氣。藉由使用上述液化石油氣合成用觸媒來使一氧化碳與氫氣進行反應，即能夠提高所製造的液化石油氣的丙烷相對於丙烷與丁烷的合計的比例。此外，本實施形態的液化石油氣合成用觸媒不容易劣化而長期安定性優異，而能夠長期間(例如70小時以上)、良好地發揮觸媒性能。

【0060】 此外，在供給步驟中，關於供給一氧化碳及氫氣的氣體空間速度(GHSV)，下限值以500/h以上為佳，以1000/h以上較佳，以1500/h以上更佳，上限值以20000/h以下為佳，以10000/h以下較佳，以5000/h以下更佳。

【0061】 若上述氣體空間速度(GHSV)為500/h以上，則能夠效率良好地從一氧化碳及氫氣製造液化石油氣。此外，若上述氣體空間速度(GHSV)為20000/h以下，則對

於合成後所得的包含液化石油氣的氣體，能夠抑制一氧化碳和氫氣這樣的未反應物質的含有比例增加。

【0062】 此外，合成步驟中的觸媒的溫度(合成溫度)的下限值以260℃以上為佳，以270℃以上較佳，以280℃以上更佳，上限值以330℃以下為佳，以325℃以下較佳，以320℃以下更佳。

【0063】 若在合成步驟中，在260℃以上的溫度使一氧化碳與氫氣進行反應，則能夠效率良好地從一氧化碳及氫氣製造液化石油氣。此外，若在合成步驟中，在330℃以下的溫度使一氧化碳與氫氣進行反應，則能夠抑制液化石油氣合成用觸媒的觸媒性能對溫度的劣化。此外，若在合成步驟中，在330℃以下的溫度使一氧化碳與氫氣進行反應，則能夠抑制所產生的液化石油氣的由過度分解(從丙烷分解成乙烷、和從乙烷分解成甲烷)所造成的產率降低。

【0064】 此外，關於合成步驟中的壓力，在下限值較佳為2.0 MPa以上、更佳為3.0 MPa以上、再更佳為3.5 MPa以上且上限值較佳為6.0 MPa以下、更佳為5.5 MPa以下、再更佳為5.0 MPa以下使一氧化碳與氫氣進行反應。

【0065】 若在合成步驟中，在2.0 MPa以上的壓力使一氧化碳與氫氣進行反應，則能夠效率良好地從一氧化碳及氫氣製造液化石油氣。若在合成步驟中，在6.0 MPa以下的

壓力使一氧化碳與氫氣進行反應，則能夠抑制液化石油氣合成用觸媒的觸媒性能對壓力的劣化。

【0066】 液化石油氣合成用觸媒能夠藉由例如下述方式來製造：將Cu-Zn系觸媒物質與沸石觸媒物質混合。此外，Cu-Zn系觸媒物質及沸石觸媒物質的構成、比例、狀態等能夠因應期望的液化石油氣來適當設定。

【0067】 此外，沸石觸媒物質的上述mol比(SiO_2/Al_2O_3)能夠藉由例如下述來控制：合成沸石觸媒物質時的鋁源的添加量。

【0068】 此外，沸石觸媒物質的固體酸量能夠藉由例如下述來控制：合成沸石觸媒物質時的合成條件(pH等)。

【0069】 將鉑和鈀等貴金屬載持在沸石觸媒物質的方法無特別限定，可舉例如：含浸法、浸漬法、和離子交換法。

【0070】 當將複數種貴金屬載持在沸石觸媒物質時，相較於將各貴金屬藉由逐次含浸或逐次浸漬來載持，更佳是使用含有欲使其載持的複數種貴金屬的含浸液和浸漬液來將複數種貴金屬同時載持。例如：當將鉑及鈀載持在沸石觸媒物質時，相較於將各個金屬藉由逐次含浸或逐次浸漬來載持，更佳是使用含有鉑及鈀的含浸液和浸漬液來將鉑及鈀同時載持。

【0071】 載持在沸石觸媒物質的貴金屬的起始原料可舉例如包含貴金屬的化合物。例如：鉑的起始原料能夠使用：氯鉑酸六水合物、二硝基二胺鉑、二氯四胺鉑、氧化鉑、

氯化鉑等。鈀的起始原料能夠使用：氯化鈀、硝酸鈀、二硝基二胺鈀、硫酸鈀、氧化鈀等。

【0072】 若在使氯鉑酸溶液和氯化鈀溶液等包含貴金屬的化合物的溶液含浸於沸石觸媒物質中後、或將沸石觸媒物質浸漬於包含貴金屬的化合物的溶液中後，對此含浸或浸漬後的沸石觸媒物質進行煅燒，則能夠有效率地使貴金屬高度分散在沸石觸媒物質中，並且能夠容易控制載持在沸石觸媒物質的貴金屬的量。

【0073】 包含貴金屬的化合物的溶液中的包含貴金屬的化合物的濃度只要因應欲使其載持的貴金屬的量來設定即可。例如：氯鉑酸六水合物溶液的濃度以0.15質量%以上且3.50質量%以下為佳。氯化鈀溶液的濃度以0.1質量%以上且2.5質量%以下為佳。能夠藉由溶液的濃度來控制貴金屬的載持量。

【0074】 為了使貴金屬充分滲透至沸石觸媒物質中，而上述溶液的含浸時間和浸漬時間以10分鐘以上且5小時以下為佳。

【0075】 此外，沸石觸媒物質的煅燒溫度以300℃以上且600℃以下為佳，沸石觸媒物質的煅燒時間以30分鐘以上且300分鐘以內為佳。

【0076】 將磷載持在沸石觸媒物質的方法無特別限定，可舉例如：含浸法、和浸漬法。

【0077】 將磷載持在沸石觸媒物質時的磷的起始原料能夠使用：正磷酸、和磷酸酯等。例如：能夠使用正磷酸和磷酸酯的水溶液，來作為含浸液或浸漬液。

【0078】 若在將磷載持時的含浸法或浸漬法中，在使正磷酸和磷酸酯的溶液(以下亦稱為「磷酸溶液」)含浸於沸石觸媒物質中後、或將沸石觸媒物質浸漬於磷酸溶液中後，對此含浸或浸漬後的沸石觸媒物質進行煅燒，則能夠有效率地使沸石觸媒物質含有P，並且能夠容易控制沸石觸媒物質中所含的P的量。

【0079】 磷酸溶液的濃度以2質量%以上且20質量%以下為佳。

【0080】 為了使磷酸溶液充分滲透至沸石觸媒物質中，而磷酸溶液的含浸時間和浸漬時間以10分鐘以上且5小時以下為佳。

【0081】 沸石觸媒物質的煅燒溫度以300℃以上且600℃以下為佳，沸石觸媒物質的煅燒時間以30分鐘以上且300分鐘以內為佳。

【0082】 能夠藉由磷酸溶液的濃度、和藉由磷酸溶液的含浸時間或浸漬時間，來控制P的含有比例。

【0083】 再者，較佳是在使沸石觸媒物質含有P後使鉑和鈀等貴金屬載持在沸石觸媒物質。具體而言，較佳是例如：藉由磷酸來將沸石觸媒物質含浸或浸漬後，對含浸或浸漬後的沸石觸媒物質進行煅燒，並藉由包含鉑和鈀等貴金屬的溶液來將此煅燒後的沸石觸媒物質含浸或浸漬後，

對含浸或浸漬於包含鉑和鈀等貴金屬的溶液後的沸石觸媒物質進行煅燒。

【0084】 使用上述液化石油氣合成用觸媒來獲得的液化石油氣由於包含大量的丙烷來作為含有成分，故能夠合適地使用來作為即使在寒冷地仍能夠安定地使用的燃料。

【0085】 以上說明實施形態，但本發明並不受上述實施形態所限定，包含本案的概念及申請專利範圍中所包含的所有態樣在內，能夠在本案的範圍內進行各種改變。

[實施例]

【0086】 其次，說明實施例及比較例，但本案並不受此等實施例所限定。

【0087】 <實施例1>

(Cu-Zn系觸媒物質)

Cu-Zn系觸媒物質是使用氧化銅與氧化鋅與氧化鋁的三元系氧化物(製品名：45776 Copper based methanol synthesis catalyst，Alfa Aesar公司製)。使用錠劑成形器來在壓力5 MPa的條件下將該Cu-Zn系觸媒物質設為直徑20 mm、厚度約1 mm的顆粒(pellet)，並以研缽來將該顆粒粉碎後，將300 μm的篩孔與500 μm的篩孔重疊使用來對粉碎後的樣品進行篩選。藉此，獲得由Cu-Zn系觸媒物質所構成的成形體，該成形體的粒徑為300～500 μm、粒狀且堆積密度為0.9 g/cm^3。

【0088】 (MFI型沸石觸媒物質)

將MFI型沸石(ZSM-5，SiO_2的mol數/Al_2O_3的mol數＝40)12 g投入瑪瑙研缽中，並一面在其中以滴管來滴加使正磷酸0.3834 g溶於純水7.2000 g中而成的水溶液，一面以研杵來混合成為均勻，並費時約1小時來含浸。然後，在100℃乾燥10小時，並在空氣環境中在50分鐘內從常溫升溫直到500℃為止，並在相同溫度進行煅燒120分鐘。

【0089】 將上述煅燒後的含有P的MFI型沸石10 g投入瑪瑙研缽中，並一面以滴管來滴加使氯鉑酸六水合物0.0419 g及氯化鈀0.0574 g溶於10%鹽酸7.5758 g中而成的水溶液，一面以研杵來混合成為均勻，並費時約1小時來含浸。然後，在100℃乾燥10小時，並在空氣環境中在50分鐘內從常溫升溫直到500℃為止，並在相同溫度進行煅燒120分鐘，而獲得含有P且載持有Pt及Pd的MFI型沸石。然後，使用錠劑成形器來將此樣品設為直徑20 mm、厚度約1 mm的顆粒，並以研缽來將該顆粒粉碎後，將300 μm的篩孔與500 μm的篩孔重疊使用來對粉碎後的樣品進行篩選。藉此，獲得由含有P且載持有Pt及Pd的MFI型沸石觸媒物質所構成的成形體，該成形體的粒徑為300～500 μm、粒狀且堆積密度為0.8 g/cm^3。

【0090】 (液化石油氣的製造)

液化石油氣合成用觸媒是使用上述中所得的由Cu-Zn系觸媒物質所構成的成形體與上述中所得的由MFI型沸石觸媒物質所構成的成形體的混合物。Cu-Zn系觸媒物質的

質量(M1)相對於經混合的Cu-Zn系觸媒物質的質量(M1)與MFI型沸石觸媒物質的質量(M2)的合計質量的比(M1/(M1+M2))是如表1中所記載。再者，M2為所載持的貴金屬的質量(Pt、Pd)與載持有貴金屬的MFI型沸石觸媒物質的質量與所含的P的質量的合計。然後，使用液化石油氣合成用觸媒來在下述條件下製造液化石油氣。

【0091】 首先，藉由氫氣來對液化石油氣合成用觸媒進行還原處理。然後，將氣體空間速度(GHSV)設為2000/h，來將一氧化碳及氫氣供給至液化石油氣合成用觸媒。一面將一氧化碳及氫氣供給至液化石油氣合成用觸媒，一面將溫度(合成溫度)控制在320℃並將壓力控制在5.0 MPa，藉此從一氧化碳及氫氣合成液化石油氣。

【0092】 在從一氧化碳與氫氣的混合氣體(CO：H_2＝1：2(mol比))合成液化石油氣的反應中，使用固定床高壓流通式反應裝置。反應器是使用不鏽鋼製(內徑6.2 mm、全長60 cm)。以夾入玻璃棉中的形態來將觸媒填充在反應器的中心部中。將反應器設置於電爐中，電爐的溫度是以插入在爐的中央部的熱電偶來進行測定，並以PID(比例-積分-微分)來控制。觸媒的溫度是以插入在反應器內的觸媒層的中心部的熱電偶來進行測定。再者，觸媒的溫度為合成溫度。液化石油氣合成用觸媒的還原處理是以下述方式進行：對反應器內的觸媒，在反應前以流量40 mL/min在380℃將H_2供給2小時。

【0093】 (氣體組成的分析)

在反應開始後的既定時間點，使用連接在線上的氣相層析儀來進行氣體的分析。所使用的氣相層析儀是使用GC-2014(島津製作所公司製)。以下記載分析對象及分析條件。

【0094】 <分析條件>

管柱：RT-Q-BOND

升溫程式：(i)45℃(保持30 min)

(ii)以2℃/min來升溫直到175℃為止。

(iii)175℃(保持40 min)

分析時間135 min

【0095】 [測定及評估]

對於實施例及比較例中所使用的液化石油氣合成用觸媒、以及上述實施例及比較例中所得的液化石油氣，進行下述測定及評估。結果是如表1及第1～3圖所示。關於圖式，第1圖中顯示丙烷相對於丙烷與丁烷的合計的比例，第2圖中顯示丙烷的產率及丁烷的產率，第3圖中顯示丙烷與丁烷的合計產率。關於液化石油氣，為在從一氧化碳與氫氣開始進行反應6小時後測得的結果。

【0096】 [1]比(SiO_2的mol數/Al_2O_3的mol數)

SiO_2/Al_2O_3比(SiO_2的mol數/Al_2O_3的mol數)是以ICP-OES(感應耦合電漿發光分光分析)來進行測定。

【0097】 [2]有無Pd及Pt、Pt的質量(M_{Pt})與Pd的質量(M_{Pd})的合計質量($M_{Pt}+M_{Pd}$)相對於MFI型沸石觸媒物質的質量(M2)的比例((($M_{Pt}+M_{Pd}$)/M2)×100)、Pd與

Pt的合計含有比例(Pt的質量(M_{Pt})與Pd的質量(M_{Pd})的合計質量($M_{Pt}+M_{Pd}$)相對於沸石觸媒物質的質量(M2))、以及Pd的質量(M_{Pd})相對於Pt的質量(M_{Pt})與Pd的質量(M_{Pd})的合計質量($M_{Pt}+M_{Pd}$)的比($M_{Pd}/(M_{Pt}+M_{Pd})$))

對MFI型沸石觸媒物質有無載持Pd及Pt、上述比例(($(M_{Pt}+M_{Pd})/M2)\times100$)、以及比($M_{Pd}/(M_{Pt}+M_{Pd})$)是以ICP-OES(感應耦合電漿發光分光分析)來進行測定。

【0098】 [3]有無P、及P的含有比例(MFI型沸石觸媒物質中的P的質量(M_P)相對於MFI型沸石觸媒物質的質量(M2)的比例($(M_P/M2)\times100$))

對MFI型沸石觸媒物質有無含有P、及P相對於MFI型沸石觸媒物質的含有比例是以ICP-OES(感應耦合電漿發光分光分析)來進行測定。

【0099】 [4]CO轉化率(CO轉化率)

CO轉化率[%]=[(入口的CO流量(μmol/min)－出口的CO流量(μmol/min))/入口的CO流量(μmol/min)]×100

CO轉化率表示反應原料氣體中的一氧化碳(CO)經轉化為烴類等的比例。

【0100】 [5]丙烷的產率(圖中的C3產率)

丙烷的產率(Cmol%)=[(C3產生速度×3)(入口的CO流量)$\times10^6$/22400]×100

C3產生速度的單位為Cμmol/min，入口的CO流量的單位為mL(Normal)/min。C3為丙烷。

【0101】 [6]丁烷的產率(圖中的C4產率)

丁烷的產率(Cmol%)＝[(C4產生速度×4)(入口的CO流量)×10^6/22400]×100

C4產生速度的單位為Cμmol/min，入口的CO流量的單位為mL(Normal)/min。C4為丁烷。

【0102】 [7]丙烷與丁烷的合計產率(圖中的C3＋C4產率)

丙烷與丁烷的合計產率(Cmol%)＝丙烷的產率(Cmol%)＋丁烷的產率(Cmol%)

【0103】 [8]丙烷相對於丙烷與丁烷的合計的比例(圖中的C3/(C3＋C4)比)

丙烷相對於丙烷與丁烷的合計的比例＝[丙烷的mol數/(丙烷的mol數＋丁烷的mol數)]×100

【0104】 <實施例2>

除了使用使正磷酸0.7747 g溶於純水7.2000 g中而成的水溶液，取代使正磷酸0.3834 g溶於純水7.2000 g中而成的水溶液以外，其餘進行與實施例1相同的操作。

【0105】 <實施例3>

除了使用使正磷酸1.1740 g溶於純水7.2000 g中而成的水溶液，取代使正磷酸0.3834 g溶於純水7.2000 g中而成的水溶液以外，其餘進行與實施例1相同的操作。

【0106】 <實施例4>

除了Cu-Zn系觸媒物質是使用氧化銅與氧化鋅與氧化鋯與氧化鋁的四元系氧化物$CuO-ZnO-ZrO_3-Al_2O_3$，取代氧化銅與氧化鋅與氧化鋁的三元系氧化物(製品名：45776 Copper based methanol synthesis catalyst，Alfa Aesar公司製)，並且MFI型沸石觸媒物質是使用使氯鉑酸六水合物0.1334 g溶於10%鹽酸7.5758 g中而成的水溶液，取代使氯鉑酸六水合物0.0419 g及氯化鈀0.0574 g溶於10%鹽酸7.5758 g中而成的水溶液以外，其餘進行與實施例1相同的操作。$CuO-ZnO-ZrO_3-Al_2O_3$是依照下述順序來調製。

【0107】 ($CuO-ZnO-ZrO_3-Al_2O_3$的調製方法)

使硝酸銅三水合物95.13 g、硝酸鋅六水合物49.73 g、硝酸鋁九水合物19.33 g、及硝酸鋯二水合物5.31 g溶於蒸餾水584 g中，而調製A液。此外，使無水碳酸鈉148 g溶於蒸餾水2000 g中，而調製B液。

【0108】 將蒸餾水500 g投入設置有攪拌子的分離式燒瓶5000 mL中，並以使水溫成為65℃的方式以熱水浴來加熱。然後，以在70分鐘內使滴加結束的方式設定送液泵的速度後，將A液總量及B液900 mL滴加在上述分離式燒瓶中。滴加中以攪拌子來劇烈攪拌。此外，以使沉澱漿液溫度成為65℃的方式隨時以熱水浴來進行調整。A液及B液的滴加結束後的pH大約為5.6。然後，以使pH成為6.5的方式緩緩滴加剩餘的B液。pH成為6.5後，在65℃將沉澱漿液劇烈攪拌2小時。2小時後的pH大約為7.2。

【0109】 然後，將沉澱漿液移至抽吸過濾裝置中來過濾，而獲得沉澱濾餅。以250 mL的蒸餾水來將所得的沉澱濾餅洗淨20次，而從沉澱濾餅將Na離子去除。

【0110】 洗淨後，將沉澱濾餅移至蒸發皿中，並在乾燥爐中在120℃使其乾燥12小時。然後，在煅燒爐中以10℃/min的速度來升溫直到350℃為止，並在350℃煅燒2小時後，以瑪瑙研缽來將所得的煅燒物充分磨碎，而設為粉體。使用錠劑成形器來在壓力5 MPa的條件下將此粉體設為直徑20 mm、厚度約1 mm的顆粒，並以研缽來將該顆粒粉碎後，將300 μm的篩孔與500 μm的篩孔重疊使用來對粉碎後的樣品進行篩選。藉此，獲得由Cu-Zn系觸媒物質所構成的成形體，該成形體的粒徑為300～500 μm、粒狀且堆積密度為0.9 g/cm^3。

【0111】 此Cu-Zn系觸媒物質是由氧化銅(CuO)、氧化鋅(ZnO)、氧化鋯(ZrO_3)及氧化鋁(Al_2O_3)所構成，化學組成為氧化銅62.7質量%、氧化鋅27.3質量%、氧化鋯5.0質量%、氧化鋁5.3質量%。

【0112】 <比較例1>

除了使用使正磷酸1.9979 g溶於純水7.2000 g中而成的水溶液，取代使正磷酸0.3834 g溶於純水7.2000 g中而成的水溶液以外，其餘進行與實施例1相同的操作。

【0113】 <比較例2>

除了在不進行將使正磷酸0.3834 g溶於純水7.2000 g中而成的水溶液含浸、乾燥、煅燒的操作的情形下，將

MFI型沸石(ZSM-5，SiO_2的mol數/Al_2O_3的mol數＝40)10 g投入瑪瑙研缽中，並在其中以滴管來滴加硝酸鈰六水合物0.0419 g及氯化鈀0.0574 g溶於10%鹽酸7.5758 g中而成的水溶液以外，其餘進行與實施例1相同的操作。

(0114)　［表1］

	沸石觸媒物質					
	$(M_p/M2)\times100$ (質量%)	擔持元素	$M_{Cu}/(M_{Cu}+M_{Pd})$	$((M_{Cu}+M_{Pd})/M2)\times100$ (質量%)	沸石	$M1/(M1+M2)$
實施例1	1.0	Pt,Pd	0.67	0.50	MFI	0.50
實施例2	1.9	Pt,Pd	0.67	0.50	MFI	0.50
實施例3	2.9	Pt,Pd	0.67	0.50	MFI	0.50
實施例4	1.9	Pt	0.00	0.50	MFI	0.50
比較例1	4.7	Pt,Pd	0.67	0.50	MFI	0.50
比較例2	0.0	Pt,Pd	0.67	0.50	MFI	0.50

(0115)　像第1圖顯示的這樣，實施例1～4中包含Cu-Zn系觸媒物質及載持有貴金屬的MFI型沸石觸媒物質，並且，相對於MFI型沸石觸媒物質的質量(M2)，MFI型沸石觸媒物質中的P的質量(M_P)為超過0質量%且未達4.5質量%，比較例2中MFI型沸石觸媒物質不含P，比較例1中相對於MFI型沸石觸媒物質的質量(M2)，MFI型沸石觸媒物質中的P的質量(M_P)為4.5質量%以上，而實施例1～4的丙烷相對於丙烷與丁烷的合計的比例較比較例2和比較例1顯著更高。此外，實施例1～4像第2圖及第3圖顯示的這樣，儘管合成溫度為320℃而較低，丙烷的產率仍高，並且丙烷與丁烷的合計產率為與比較例2相同程度。

此外，實施例及比較例的CO轉化率皆為80%以上，而CO已充分進行反應。

【0116】（長期安定性測試）

進行與實施例2相同的操作，並僅將反應溫度改變為300℃，並從一氧化碳與氫氣開始進行反應測定直到200小時後為止，結果是如第4圖所示。

【0117】由第4圖可知，本發明的液化石油氣合成用觸媒包含Cu-Zn系觸媒物質及載持有貴金屬的MFI型沸石觸媒物質，並且，相對於MFI型沸石觸媒物質的質量(M2)，MFI型沸石觸媒物質中的P的質量(M_P)為超過0質量%且未達4.5質量%，而在300℃左右的較低的合成溫度不容易劣化而長時間安定地產生功能。

【生物材料寄存】

國內寄存資訊(請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

國外寄存資訊(請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種液化石油氣合成用觸媒，其包含：

Cu-Zn系觸媒物質；及

載持有貴金屬的MFI型沸石觸媒物質；並且，

前述MFI型沸石觸媒物質含有P，且

相對於前述MFI型沸石觸媒物質的質量(M2)，前述MFI型沸石觸媒物質中的P的質量(M_P)為超過0質量%且未達4.5質量%。

【請求項2】 如請求項1所述的液化石油氣合成用觸媒，其中，前述貴金屬僅為Pt。

【請求項3】 如請求項1所述的液化石油氣合成用觸媒，其中，前述貴金屬僅為Pd。

【請求項4】 如請求項1所述的液化石油氣合成用觸媒，其中，前述貴金屬包含Pt及Pd。

【請求項5】 如請求項4所述的液化石油氣合成用觸媒，其中，載持在前述MFI型沸石觸媒物質的Pd的質量(M_{Pd})相對於Pt的質量(M_{Pt})與Pd的質量(M_{Pd})的合計質量($M_{Pt}+M_{Pd}$)的比($M_{Pd}/(M_{Pt}+M_{Pd})$)為0.70以下。

【請求項6】 如請求項1至5中任一項所述的液化石油氣合成用觸媒，其中，相對於前述MFI型沸石觸媒物質的質量(M2)，前述MFI型沸石觸媒物質中的前述貴金屬的質量(M_N)為0.1質量%以上且1.0質量%以下。

【請求項7】 如請求項1至6中任一項所述的液化石油氣合成用觸媒，其中，前述Cu-Zn系觸媒物質與前述

MFI型沸石觸媒物質是相互獨立地存在，

前述Cu-Zn系觸媒物質及前述MFI型沸石觸媒物質皆為粉粒體或成形體。

【請求項8】 一種液化石油氣的製造方法，其具有：

還原處理步驟，其對請求項1至7中任一項所述的液化石油氣合成用觸媒進行還原處理；

供給步驟，其對在前述還原處理步驟中進行還原處理後的液化石油氣合成用觸媒供給一氧化碳及氫氣；及

合成步驟，其藉由前述進行還原處理後的液化石油氣合成用觸媒，來使前述供給步驟中所供給的一氧化碳與氫氣進行反應，而合成液化石油氣。

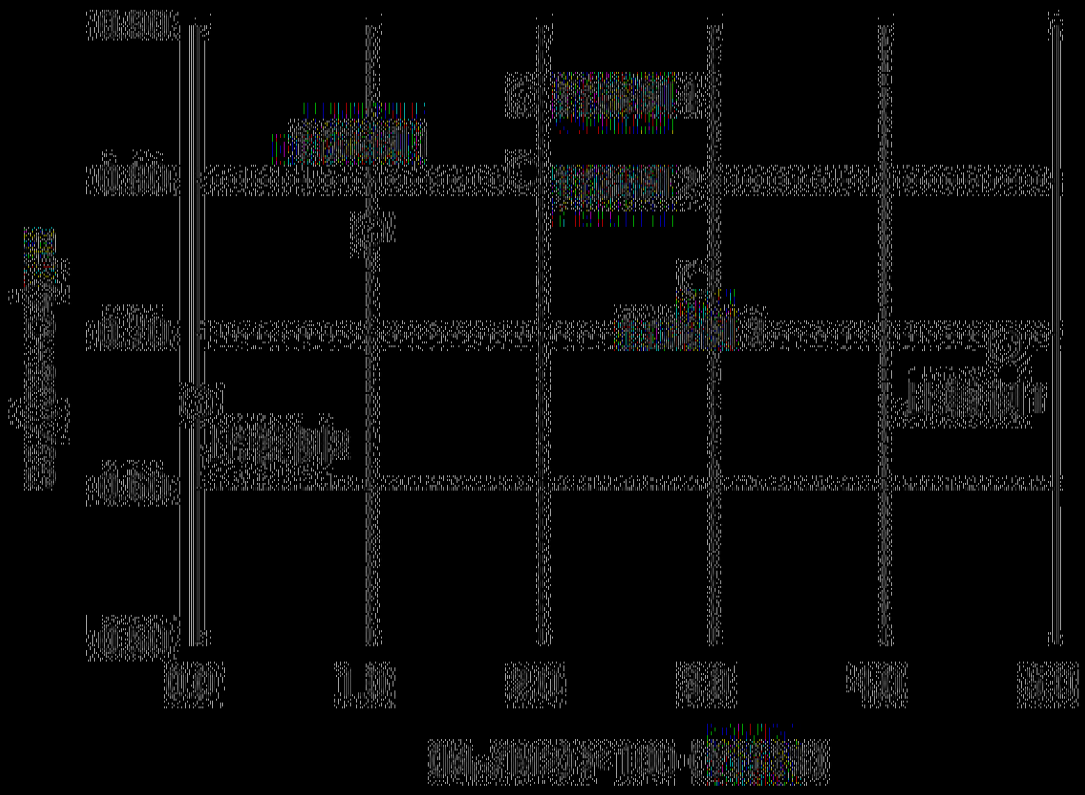
【請求項9】 如請求項8所述的液化石油氣的製造方法，其中，在前述供給步驟中，供給一氧化碳及氫氣的氣體空間速度(GHSV)為500/h以上且20000/h以下。

【請求項10】如請求項8或9所述的液化石油氣的製造方法，其在前述合成步驟中，在260℃以上且330℃以下的溫度使一氧化碳與氫氣進行反應。

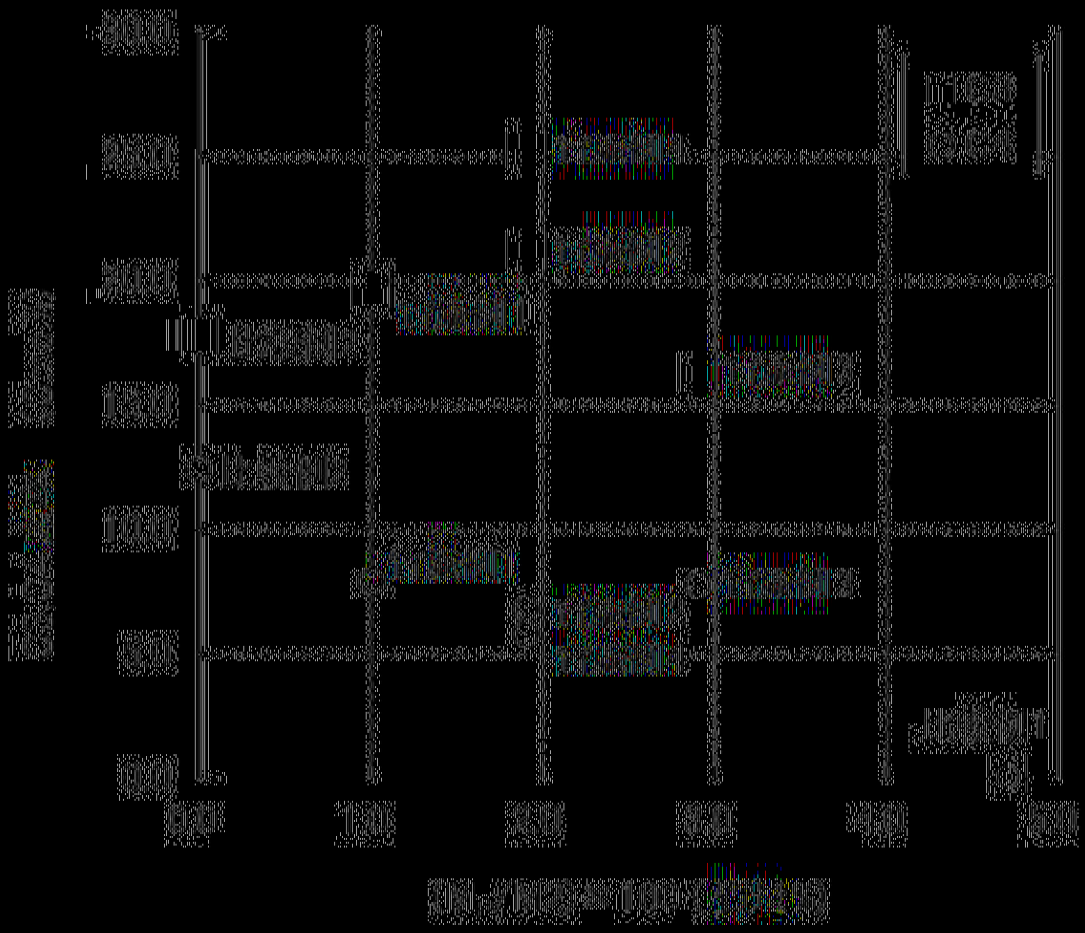
【請求項11】如請求項8至10中任一項所述的液化石油氣的製造方法，其在前述合成步驟中，在2.0 MPa以上且6.0 MPa以下的壓力使一氧化碳與氫氣進行反應。

[(發明]式)

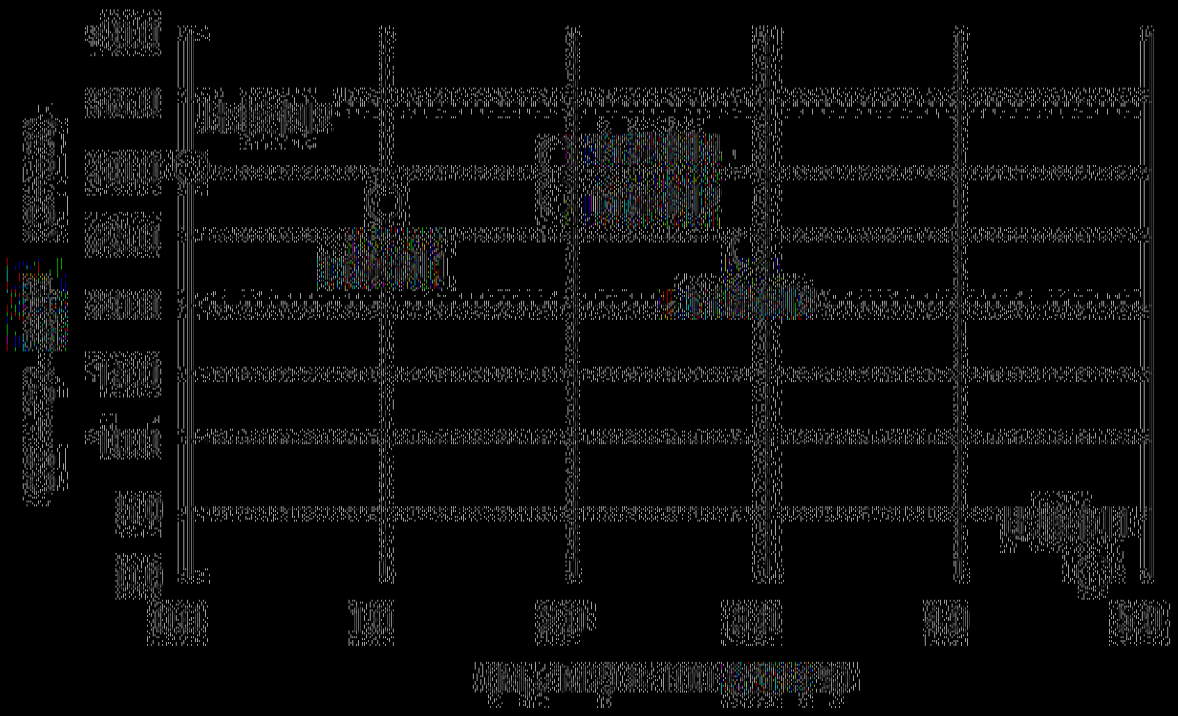
第 1 圖



第 2 圖

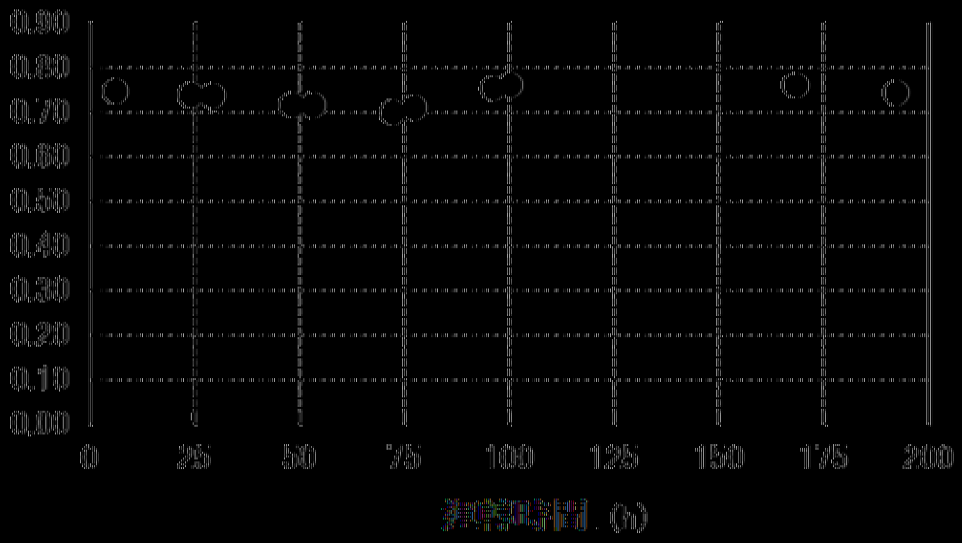


第 3 圖

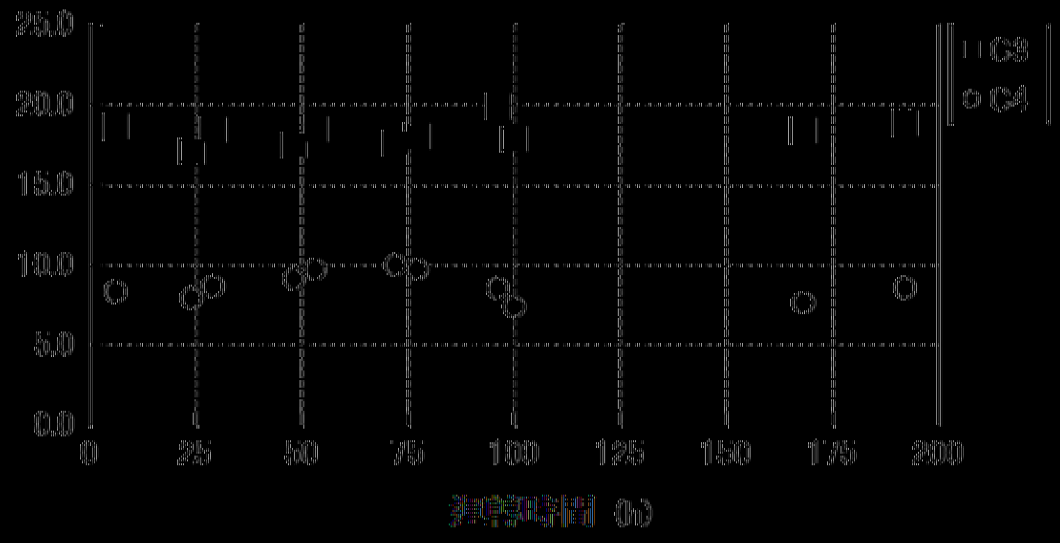


第4圖

(a)


0.90
0.80
0.70
0.60
0.50
0.40
0.30
0.20
0.10
0.00
0
25
50
75
100
125
150
175
200
時間 (h)

(b)


25.0
20.0
15.0
10.0
5.0
0.0
0
25
50
75
100
125
150
175
200
時間 (h)