

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年1月5日(05.01.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/277188 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 29/46 (2006.01) **C10L 3/12** (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/026510

(22) 国際出願日: 2022年7月1日(01.07.2022)

(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 2021-111070 2021年7月2日(02.07.2021) JP
特願 2022-067957 2022年4月15日(15.04.2022) JP

(71) 出願人: 古河電気工業株式会社(**FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区大手町二丁目6番4号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 森 智比古(**MORI Tomohiko**); 〒1008322 東京都千代田区大手町二丁目6番4号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 藤川 貴志(**FUJIKAWA Takashi**); 〒1008322 東京都千代田区大手町二丁目6番4号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 岩野 勇輝(**IWANO Yuki**); 〒1008322 東京都千代田区大手町二丁目6番4号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 馬場 祐一郎(**BAMBA Yuichiro**); 〒1008322 東京都千代田区大手町二丁目6番4号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 川又 勇来(**KAWAMATA Yuki**); 〒1008322 東京都千代田区大手町二丁目6番4号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 福嶋 将行(**FUKUSHIMA Masayuki**); 〒1008322 東京都千代田区大手町二丁目6番4号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 来間 清志, 外(**KURUMA Kiyoshi et al.**); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー 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, AO, AT, AU, AZ,

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** CATALYST FOR LIQUEFIED PETROLEUM GAS SYNTHESIS AND METHOD FOR PRODUCING LIQUEFIED PETROLEUM GAS

(54) 発明の名称: 液化石油ガス合成用触媒および液化石油ガスの製造方法

(57) **Abstract:** This catalyst for liquefied petroleum gas synthesis comprises a Cu-Zn-based catalyst substance and an MFI-type zeolite catalyst substance that supports a noble metal, wherein the MFI-type zeolite catalyst substance contains P, and the mass (M_P) of P in the MFI-type zeolite catalyst substance is more than 0 mass% but less than 4.5 mass% with respect to the mass (M_2) of the MFI-type zeolite catalyst substance.

(57) 要約: 液化石油ガス合成用触媒は、Cu-Zn系触媒物質と、貴金属を担持するMFI型ゼオライト触媒物質とを含み、前記MFI型ゼオライト触媒物質はPを含有し、前記MFI型ゼオライト触媒物質におけるPの質量(M_P)は、前記MFI型ゼオライト触媒物質の質量(M_2)に対して0質量%超4.5質量%未満である。



WO 2023/277188 A1

明 細 書

発明の名称：

液化石油ガス合成用触媒および液化石油ガスの製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、液化石油ガス合成用触媒および液化石油ガスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] プロパンおよびブタンを主成分とする液化石油ガス（LPG）は、油田や天然ガス田の内部に、メタンやエタンなどの不純物ガスと混在した状態で存在する。このようなガスを地上の設備に移送した後、ガスからプロパンおよびブタンを分離および回収し、さらに硫黄や水銀などの不純物を取り除いて、液化石油ガスを得る。

[0003] さらに、液化石油ガスは、原油にも含まれている。そのため、製油所の精製工程でプロパンおよびブタンを分離および抽出して、液化石油ガスを得ることもできる。

[0004] さらに、一酸化炭素と水素の合成ガスから液化石油ガスを製造する方法も研究されている。例えば、特許文献1～4には、主成分がブタンである液化石油ガスの製造方法が記載されている。

[0005] また、非特許文献1～2は、一酸化炭素と水素の合成ガスから、イソブタンが主成分である炭化水素の製造方法を開示している。

[0006] 上記の特許文献では、主に、メタノール合成触媒とパラジウムを担持するゼオライトとの混合触媒を用いて、液化石油ガスやガソリンの製造を行う。

[0007] 上記の特許文献で製造される液化石油ガスでは、プロパンよりもブタンの含有割合が大きい傾向にある。ブタンはプロパンよりも気化しにくいいため、寒冷地でブタンを燃料として使用することは容易ではない。このため、プロパンおよびブタンの合計に対するプロパンの含有割合が高いことが望ましい。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特許第5405103号公報

特許文献2：特許第4965258号公報

特許文献3：特許第4558751号公報

特許文献4：特開2019-37939号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：Congming Li、Kaoru Fujimoto著
「Synthesis gas conversion to iso-b
utane-rich hydrocarbons over a hyb
rid catalyst containing Beta zeoli
te - role of doped palladium and i
nfluence of the SiO₂/Al₂O₃ ratio」、
Catalysis Science & Technology、201
5、5、4501-4510

非特許文献2：Congming Li、Hongyan Ban、Wei j
ie Cai、Yu Zhang、Zhong Li、Kaoru Fuj
imoto著 「Direct synthesis of iso-bu
tane from synthesis gas or CO₂ ove
r CuZnZrAl/Pd-β hybrid catalyst」、J
ournal of Saudi Chemical Society (2
017) 21、974-982

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本開示の目的は、製造される液化石油ガスの、プロパンおよびブタンの合
計に対するプロパンの割合を向上できる、液化石油ガス合成用触媒および液
化石油ガスの製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] [1] Cu-Zn系触媒物質と、貴金属を担持するMFⅠ型ゼオライト触媒物質と、を含み、前記MFⅠ型ゼオライト触媒物質は、Pを含有し、前記MFⅠ型ゼオライト触媒物質におけるPの質量(M_P)は、前記MFⅠ型ゼオライト触媒物質の質量(M_2)に対して0質量%超4.5質量%未満である、液化石油ガス合成用触媒。

[2] 前記貴金属は、Ptのみである、上記[1]に記載の液化石油ガス合成用触媒。

[3] 前記貴金属は、Pdのみである、上記[1]に記載の液化石油ガス合成用触媒。

[4] 前記貴金属は、PtおよびPdを含む、上記[1]に記載の液化石油ガス合成用触媒。

[5] 前記MFⅠ型ゼオライト触媒物質に担持されるPtの質量(M_{Pt})およびPdの質量(M_{Pd})の合計質量($M_{Pt}+M_{Pd}$)に対するPdの質量(M_{Pd})の比($M_{Pd}/(M_{Pt}+M_{Pd})$)は、0.70以下である、上記[4]に記載の液化石油ガス合成用触媒。

[6] 前記MFⅠ型ゼオライト触媒物質における前記貴金属の質量(M_N)は、前記MFⅠ型ゼオライト触媒物質の質量(M_2)に対して0.1質量%以上1.0質量%以下である、上記[1]～[5]のいずれか1つに記載の液化石油ガス合成用触媒。

[7] 前記Cu-Zn系触媒物質と前記MFⅠ型ゼオライト触媒物質とは、互いに独立して存在し、前記Cu-Zn系触媒物質および前記MFⅠ型ゼオライト触媒物質は、ともに粉粒体または成形体である、上記[1]～[6]のいずれか1つに記載の液化石油ガス合成用触媒。

[8] 上記[1]～[7]のいずれか1つに記載の液化石油ガス合成用触媒を還元処理する還元処理工程と、前記還元処理工程で還元処理した液化石油ガス合成用触媒に、一酸化炭素と水素とを供給する供給工程と、前記還元処理した液化石油ガス合成用触媒によって、前記供給工程で供給された一酸

化炭素および水素を反応させ、液化石油ガスを合成する合成工程とを有する、液化石油ガスの製造方法。

〔 9 〕 前記供給工程において、一酸化炭素と水素とを供給するガス空間速度（GHSV）は、500/h以上20000/h以下である、上記〔 8 〕に記載の液化石油ガスの製造方法。

〔 10 〕 前記合成工程において、260℃以上330℃以下の温度で、一酸化炭素および水素を反応させる、上記〔 8 〕または〔 9 〕に記載の液化石油ガスの製造方法。

〔 11 〕 前記合成工程において、2.0MPa以上6.0MPa以下の圧力で、一酸化炭素および水素を反応させる、上記〔 8 〕～〔 10 〕のいずれか1つに記載の液化石油ガスの製造方法。

発明の効果

〔0012〕 本開示によれば、製造される液化石油ガスの、プロパンおよびブタンの合計に対するプロパンの割合を向上できる、液化石油ガス合成用触媒および液化石油ガスの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

〔0013〕 〔図1〕実施例および比較例の結果を示す図である。

〔図2〕実施例および比較例の結果を示す図である。

〔図3〕実施例および比較例の結果を示す図である。

〔図4〕実施例2の長期安定性試験の結果を示す図である。

発明を実施するための形態

〔0014〕 以下、実施形態に基づき詳細に説明する。

〔0015〕 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、Cu-Zn系触媒物質と貴金属を担持するMFI型ゼオライト触媒物質とを含み、MFI型ゼオライト触媒物質がPを含有し、MFI型ゼオライト触媒物質におけるPの質量（ M_P ）が、MFI型ゼオライト触媒物質の質量（ M_2 ）に対して0質量%超4.5質量%未満である液化石油ガス合成用触媒とすることによって、製造される液化石油ガスの、プロパンおよびブタンの合計に対するプロパンの割合を向上で

きることを見出し、かかる知見に基づき本開示を完成させるに至った。

[0016] 本実施形態の液化石油ガス合成用触媒は、Cu-Zn系触媒物質と、貴金属を担持するMFⅠ型ゼオライト触媒物質（以下、単にゼオライト触媒物質ともいう）と、を含み、MFⅠ型ゼオライト触媒物質がPを含有し、MFⅠ型ゼオライト触媒物質におけるPの質量（ M_P ）が、MFⅠ型ゼオライト触媒物質の質量（ M_2 ）に対して0質量%超4.5質量%未満である。

[0017] 上記のように、実施形態の液化石油ガス合成用触媒は、Cu-Zn系触媒物質およびMFⅠ型ゼオライト触媒物質を含む。液化石油ガス合成用触媒は、一酸化炭素および水素から液化石油ガスを合成できる。本実施形態の液化石油ガス合成用触媒によって合成される液化石油ガスは、主成分がプロパンおよびブタンであり、プロパンがブタンよりも多く含まれる。本実施形態の液化石油ガス合成用触媒によって合成される液化石油ガスは、液化石油ガスに対するプロパンおよびブタンの合計の割合が、例えば20Cmol%以上である。

[0018] 液化石油ガス合成用触媒を構成するCu-Zn系触媒物質は、一酸化炭素および水素からメタノールやジメチルエーテル等の液化石油ガス前駆体を合成する、液化石油ガス前駆体合成触媒としての機能を有する。

[0019] 液化石油ガス合成用触媒を構成するCu-Zn系触媒物質とは、酸化銅および酸化亜鉛を含む触媒であり、液化石油ガス前駆体を合成する触媒の中でも、液化石油ガス前駆体を合成する性能に優れている。Cu-Zn系触媒物質は、酸化銅および酸化亜鉛の他に、さらに酸化アルミニウム、酸化ガリウム、酸化ジルコニウムや、酸化インジウム等を含んでいてもよい。酸化アルミニウム、酸化ガリウム、酸化ジルコニウムや、酸化インジウム等を含むことにより、酸化銅や酸化亜鉛の分散性を良好にすることができる。活性点と推測されている銅と亜鉛の界面の数を効率的に形成する観点から、Cu-Zn系触媒物質は、酸化銅と酸化亜鉛と酸化アルミニウムとの三元系酸化物であることが好ましい。

[0020] 液化石油ガス合成用触媒を構成するゼオライト触媒物質は、Cu-Zn系

触媒物質で生成した液化石油ガス前駆体から液化石油ガスを合成する。

- [0021] 液化石油ガス合成用触媒を構成するゼオライト触媒物質について、ゼオライトの種類はMFⅠ型である。MFⅠ型であるゼオライト触媒物質は、ベータ型ゼオライトに比べて細孔径が小さいため、液化石油ガスを構成する成分のうち、ブタン等よりもプロパンを効率的に合成でき、プロパンの収率を高くすることができるものと推測される。
- [0022] また、MFⅠ型ゼオライト触媒物質は、貴金属を担持する。貴金属を担持するMFⅠ型ゼオライト触媒物質は、液化石油ガス前駆体を効率的に反応させることができるため、プロパンの収率を高くすることができるものと推測される。
- [0023] MFⅠ型ゼオライト触媒物質が担持する貴金属としては、Pt（白金）、Pd（パラジウム）、ロジウム（Rh）、ルテニウム（Ru）等の白金族元素が挙げられる。貴金属は、1種でも2種以上でもよい。貴金属が2種以上の場合、ゼオライト触媒物質に担持されている貴金属の状態は特に限定されず、例えば、各貴金属が金属単体で混在してもよいし、合金化してもよいし、金属単体と合金とが混在してもよい。
- [0024] MFⅠ型ゼオライト触媒物質における貴金属の質量（ M_N ）は、MFⅠ型ゼオライト触媒物質の質量（ M_2 ）に対して、下限値が、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上、さらに好ましくは0.3質量%以上であり、上限値が、好ましくは1.0質量%以下、より好ましくは0.8質量%以下、さらに好ましくは0.7質量%以下である。
- [0025] MFⅠ型ゼオライト触媒物質が担持する貴金属は、Pt（白金）のみでもよいし、Pd（パラジウム）のみでもよいし、PtおよびPdを含んでもよい。中でも、プロパンおよびブタンの収率を高くする観点から、ゼオライト触媒物質が担持する貴金属は、PtおよびPdであることが好ましく、Ptのみであることがより好ましい。PtおよびPdを担持する場合、ゼオライト触媒物質に担持されているPtおよびPdの状態について、金属単体のPtおよび金属単体のPdが混在してもよいし、PtおよびPdが合金化して

もよいし、 P_t および P_d の少なくとも一方の金属単体と P_t および P_d の合金とが混在してもよい。

[0026] ゼオライト触媒物質が P_t および P_d を担持する場合、ゼオライト触媒物質に担持される P_t の質量 (M_{Pt}) および P_d の質量 (M_{Pd}) の合計質量 ($M_{Pt} + M_{Pd}$) に対する P_d の質量 (M_{Pd}) の比 ($M_{Pd} / (M_{Pt} + M_{Pd})$) (以下、質量比 ($M_{Pd} / (M_{Pt} + M_{Pd})$) ともいう) について、上限値は、好ましくは 0.70 以下、より好ましくは 0.60 以下、さらに好ましくは 0.50 以下である。また、上記質量比 ($M_{Pd} / (M_{Pt} + M_{Pd})$) の下限値は、例えば 0.01 以上であり、好ましくは 0.15 以上、より好ましくは 0.20 以上、さらに好ましくは 0.25 以上である。上記質量比 ($M_{Pd} / (M_{Pt} + M_{Pd})$) が 0.70 以下であると、ブタンの収率を高くすることができる。

[0027] また、ゼオライト触媒物質における P_t の質量 (M_{Pt}) および P_d の質量 (M_{Pd}) の合計質量 ($M_{Pt} + M_{Pd}$) は、ゼオライト触媒物質の質量 (M_2) に対して、下限値が、好ましくは 0.1 質量%以上、より好ましくは 0.2 質量%以上、さらに好ましくは 0.3 質量%以上であり、上限値が、好ましくは 1.0 質量%以下、より好ましくは 0.8 質量%以下、さらに好ましくは 0.7 質量%以下である。なお、ゼオライト触媒物質が P_d を担持しない場合、上記合計含有割合における P_d の含有割合は 0 (ゼロ)、すなわち上記合計含有割合は P_t の含有割合である。

[0028] 上記 P_t の質量 (M_{Pt}) および P_d の質量 (M_{Pd}) の合計質量 ($M_{Pt} + M_{Pd}$) が、ゼオライト触媒物質の質量 (M_2) に対して、0.1 質量%以上であると、液化石油ガスを効率よく合成できる。また、上記 P_t の質量 (M_{Pt}) および P_d の質量 (M_{Pd}) の合計質量 ($M_{Pt} + M_{Pd}$) が、ゼオライト触媒物質の質量 (M_2) に対して、1.0 質量%以下であると、効率的な液化石油ガスの合成を維持しながら、 P_t および P_d の材料コストの上昇を抑制できる。

[0029] ゼオライト触媒物質に対する P_d および P_t 等の貴金属の担持の有無、上

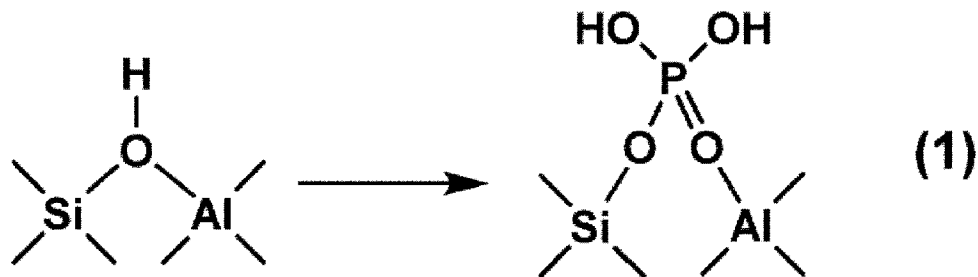
記質量比 ($M_{Pd} / (M_{Pt} + M_{Pd})$)、上記ゼオライト触媒物質の質量 (M_2) に対する P_t の質量 (M_{Pt}) および P_d の質量 (M_{Pd}) の合計質量 ($M_{Pt} + M_{Pd}$) は、ICP-OES (誘導結合プラズマ発光分光分析) で測定することができる。

[0030] そして、本実施形態においては、MF I 型ゼオライト触媒物質は P (リン) を含有し、且つ、MF I 型ゼオライト触媒物質における P の質量 (M_P) は、MF I 型ゼオライト触媒物質の質量 (M_2) に対して 0 質量% 超 4.5 質量% 未満である。このように、MF I 型ゼオライト触媒物質の質量 (M_2) に対する、MF I 型ゼオライト触媒物質における P の質量 (M_P) の割合 ($(M_P / M_2) \times 100$) (以下「P の含有割合」ともいう。) が 0 質量% 超 4.5 質量% 未満であると、プロパンおよびブタンの合計に対するプロパンの割合が向上する。本実施形態において、製造される液化石油ガスの、プロパンおよびブタンの合計に対するプロパンの割合 ($(\text{プロパンのモル数} / (\text{プロパンのモル数} + \text{ブタンのモル数})) \times 100$) は、例えば 0.70 以上であり、0.75 以上や、さらには 0.80 以上とすることもできる。

[0031] MF I 型ゼオライト触媒物質が P を含有すると、ゼオライト触媒物質の酸点 (固体酸点) が増加すると同時に弱酸点に変化するため、プロパンおよびブタンの合計に対するプロパンの割合を向上できる。ゼオライト触媒物質が P を含有する場合、下記式 (1) に示すように、ゼオライト触媒物質の表面に存在する、Si と結合する O (酸素) および Al と結合する O に対して、P が結合すると推測される。但し、MF I 型ゼオライト触媒物質の質量 (M_2) に対する、MF I 型ゼオライト触媒物質における P の質量 (M_P) の割合 ($(M_P / M_2) \times 100$) が、4.5 質量% 以上であると、プロパンおよびブタンの合計に対するプロパンの割合が低下し、また、プロパンの収率やブタンの収率が低下する。

[0032]

[化1]



[0033] MFⅠ型ゼオライト触媒物質の質量 (M_2) に対するMFⅠ型ゼオライト触媒物質におけるPの質量 (M_P) の割合 ($(M_P/M_2) \times 100$) は、下限値が、0質量%超であり、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1.0質量%以上、さらに好ましくは1.5質量%であり、上限値は、4.5質量%未満であり、好ましくは4.0質量%以下、より好ましくは3.0質量%以下、さらに好ましくは2.5質量%である。

[0034] ゼオライト触媒物質に対するPの含有の有無、および上記Pの含有割合は、ICP-OES（誘導結合プラズマ発光分光分析）で測定することができる。

[0035] また、本実施形態の液化石油ガス合成用触媒を用いることにより、液化石油ガスの合成温度が低くても（例えば330℃以下）、高い収率でプロパンを製造し得る。

[0036] また、液化石油ガスの合成において、合成温度を高くするとプロパン等の液化石油ガスの収率を高くし得る。しかしながら、液化石油ガス前駆体を合成する性能に優れているCu-Zn系触媒を用いると、高温で凝集するため、Cu-Zn系触媒が顕著に経時劣化し、液化石油ガスを長期に亘って安定して合成し難い。一方、このような高温によるCu-Zn系触媒の劣化を抑制するために合成温度を低くする（例えば330℃以下）と、Cu-Zn系触媒の劣化は抑制できるが、プロパン等の液化石油ガスの収率が低い。

[0037] しかしながら、本実施形態の液化石油ガス合成用触媒は、液化石油ガスの合成温度が低くても（例えば330℃以下）、高い収率でプロパンを製造し

得る。このため、本実施形態の液化石油ガス合成用触媒を用い、低い温度（例えば330℃以下）で合成することにより、プロパンを高い収率で製造でき、且つ高温による触媒の劣化を抑制し得る。合成温度とは、液化石油ガス合成用触媒の温度である。

[0038] 本実施形態において製造される液化石油ガスのプロパンの収率は、合成温度が低温（例えば330℃以下）でも、例えば10Cmol%以上であり、15Cmol%以上や、さらには20Cmol%以上とすることもできる。

[0039] なお、本実施形態において製造される液化石油ガスのブタンの収率は、例えば5Cmol%以上である。

また、本実施形態において製造される、プロパンおよびブタンの収率（プロパンの収率とブタンの収率の合計）は、例えば20Cmol%以上であり、好ましくは25Cmol%以上である。

[0040] また、ゼオライト触媒物質に含まれる、 Al_2O_3 のモル数に対する SiO_2 のモル数の比（ SiO_2 のモル数/ Al_2O_3 のモル数）（以下、単にモル比（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ）ともいう）は、20以上60以下であることが好ましい。ゼオライト触媒物質は、アルミノケイ酸塩である。ゼオライト触媒物質のゼオライト骨格を構成するケイ酸塩中のケイ素原子の一部をアルミニウム原子にかえることによって、アルミニウム原子が酸点となるため、ゼオライト触媒物質は固体酸としての機能を発現する。

[0041] 上記モル比（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ）が60以下であると、ゼオライト触媒物質の酸点が増加するため、液化石油ガスの生成量を増加できると共に、プロパンの効率的な合成によって、液化石油ガスに含まれるプロパンの量を増加できる。また、上記モル比（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ）が20以上であると、高い液化石油ガスの生成能および高いプロパンの合成能を維持しながら、貴金属を担持しPを含有するゼオライト触媒物質を容易に製造できる。

[0042] 上記のゼオライト触媒物質の製造容易性の観点から、上記モル比（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ）は、好ましくは20以上であり、より好ましくは25以上、さらに好ましくは30以上である。また、上記の高い触媒性能の観点から、上

記モル比 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) は、好ましくは60以下であり、より好ましくは50以下、さらに好ましくは40以下である。

[0043] 上記モル比 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) は、ICP-OES (誘導結合プラズマ発光分光分析) で測定することができる。

[0044] また、ゼオライト触媒物質の固体酸量は、例えば 0.6 mmol/g 以上であり、好ましくは 0.8 mmol/g 以上である。固体酸量が 0.6 mmol/g 以上であると、高い液化石油ガス生成能および高いプロパンの合成能を保持しながら、貴金属を担持するゼオライト触媒物質を容易に製造できる。

[0045] 上記固体酸量は、 NH_3 -TPD (アンモニア昇温脱離法) で測定することができる。

[0046] 本実施形態において、Cu-Zn系触媒物質の質量 (M_1) とMFⅠ型ゼオライト触媒物質の質量 (M_2) との合計質量に対するCu-Zn系触媒物質の質量 (M_1) の比 ($M_1/(M_1+M_2)$) (以下、単にCu-Zn系触媒物質の質量比ともいう) について、下限値は、好ましくは0.30以上、より好ましくは0.35以上、さらに好ましくは0.40以上であり、上限値は、好ましくは0.95以下、より好ましくは0.70以下、さらに好ましくは0.65以下、特に好ましくは0.60以下である。上記Cu-Zn系触媒物質の質量比が0.30以上0.95以下であると、一酸化炭素および水素から液化石油ガスを効率よく合成できる。

[0047] Cu-Zn系触媒物質とMFⅠ型ゼオライト触媒物質とは、互いに独立して存在し、Cu-Zn系触媒物質およびMFⅠ型ゼオライト触媒物質は、ともに粉粒体または成形体であることが好ましい。液化石油ガス合成用触媒では、Cu-Zn系触媒物質とMFⅠ型ゼオライト触媒物質とが一体化 (混然一体化) していないことが好ましい。Cu-Zn系触媒物質およびゼオライト触媒物質の状態としては、粉粒体 (粉体。例えば粒径 $10^{-9} \sim 10^{-4} \text{ m}$ 。) でもよいし、粉粒体よりも粒径の大きい顆粒でもよいが、Cu-Zn系触媒物質がCu-Zn系触媒物質を含む成形体であり、かつ、ゼオライト触媒

物質がゼオライト触媒物質を含む成形体であると、プロパンやブタンの収率をさらに高くできる。すなわち、液化石油ガス合成用触媒は、Cu-Zn系触媒物質を含む成形体とゼオライト触媒物質を含む成形体との混合物であることが好ましい。

[0048] Cu-Zn系触媒物質を含む成形体について、成形体に含まれるCu-Zn系触媒物質の含有割合は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上である。上記含有割合が80質量%以上であると、一酸化炭素および水素から液化石油ガス前駆体を効率よく合成できる。なお、成形体に含まれるCu-Zn系触媒物質の含有割合は、100質量%でもよい。また、上記含有割合は、好ましくは98質量%以下、より好ましくは96質量%以下、さらに好ましくは94質量%以下である。上記含有割合が98質量%以下であると、効率的な液化石油ガス前駆体の合成を維持しながら、成形体の成形性や機械的強度を向上できる。

[0049] Cu-Zn系触媒物質を含む成形体は、Cu-Zn系触媒物質に加えて、成形性や機械的強度を向上する各種添加材を含んでもよい。各種添加材として、例えば、グラファイト、カーボンブラックなどの成形バインダーが挙げられる。

[0050] ゼオライト触媒物質を含む成形体について、成形体に含まれるゼオライト触媒物質の含有割合は、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上である。上記含有割合が70質量%以上であると、液化石油ガス前駆体から液化石油ガスを効率よく合成できる。なお、成形体に含まれるゼオライト触媒物質を含む成形体の含有割合は、100質量%でもよい。また、上記含有割合は、好ましくは98質量%以下、より好ましくは96質量%以下、さらに好ましくは94質量%以下である。上記含有割合が98質量%以下であると、効率的な液化石油ガスの合成を維持しながら、成形体の成形性や機械的強度を向上できる。

[0051] Cu-Zn系触媒物質を含む成形体と同様に、ゼオライト触媒物質を含む成形体は、ゼオライト触媒物質に加えて、成形性や機械的強度を向上する各

種添加材を含んでもよい。各種添加材として、例えば、各種粘土バインダー、アルミナ系バインダー、シリカ系バインダーなどの成形バインダーが挙げられる。各種粘土バインダーとしては、カオリン系、ベントナイト系、タルク系、パイロフィライト系、モリサイト系、バーキュロライト系、モンモリロナイト系、クロライト系、ハロイサイト系等が挙げられる。触媒活性を効率的に向上し、コークなどの触媒被毒物質の形成を抑制するため、成形バインダーはシリカ系バインダーであることが好ましい。

[0052] Cu-Zn系触媒物質やゼオライト触媒物質の形状は特に限定されない。Cu-Zn系触媒物質やゼオライト触媒物質が成形体の場合、例えば、円柱状、クローバー状、リング状、球体、多穴状などの所望の形状を選択することができる。円柱状やクローバー状の成形体の場合は、押出成形物であることが好ましい。

[0053] Cu-Zn系触媒物質を含む成形体およびゼオライト触媒物質を含む成形体の粒径について、下限値は、好ましくは $200\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $300\mu\text{m}$ 以上であり、上限値は、好ましくは 10mm 以下、より好ましくは 5mm 以下、さらに好ましくは 3mm 以下である。 $200\mu\text{m}$ 以上であると、反応器内の圧力損失を防ぐことができる。また、 10mm 以下であると、反応器内で反応物と触媒との接触効率を上げることができる。粒径は、乾式ふるい分け試験方法で求めることができる。

[0054] また、Cu-Zn系触媒物質を含む成形体およびゼオライト触媒物質を含む成形体の嵩密度について、下限値は、好ましくは $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であり、上限値は、好ましくは $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、より好ましくは $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下である。嵩密度は、メスシリンダーを用いたソック充填嵩密度測定法で求めることができる。

[0055] 次に、実施形態の液化石油ガスの製造方法について説明する。

[0056] 実施形態の液化石油ガスの製造方法は、還元処理工程と供給工程と合成工程とを有する。

[0057] 還元処理工程では、上記の液化石油ガス合成用触媒を還元処理する。好ま

しくは、液化石油ガス合成用触媒を水素で還元処理する。

[0058] 還元処理工程の後に行う供給工程では、還元処理工程で還元処理した液化石油ガス合成用触媒に、一酸化炭素（CO）と水素（H₂）とを供給する。一酸化炭素および水素は、気体である。供給方法について、一酸化炭素と水素とを別々に供給してもよいし、合成ガス等の一酸化炭素と水素とを含む混合ガスを供給してもよい。

[0059] 供給工程の後に行う合成工程では、還元処理した液化石油ガス合成用触媒によって、供給工程で供給された一酸化炭素および水素を反応させ、液化石油ガスを合成する。上記の液化石油ガス合成用触媒を用いて一酸化炭素および水素を反応させることによって、製造される液化石油ガスの、プロパンおよびブタンの合計に対するプロパンの割合を向上することができる。また、本実施形態の液化石油ガス合成用触媒は、劣化し難く長期安定性に優れ、長期間（例えば70時間以上）、良好に触媒性能を発揮しうる。

[0060] また、供給工程において、一酸化炭素と水素とを供給するガス空間速度（GHSV）について、下限値は、好ましくは500/h以上、より好ましくは1000/h以上、さらに好ましくは1500/h以上であり、上限値は、好ましくは20000/h以下、より好ましくは10000/h以下、さらに好ましくは5000/h以下である。

[0061] 上記ガス空間速度（GHSV）が500/h以上であると、効率よく一酸化炭素と水素とから液化石油ガスを製造できる。また、上記ガス空間速度（GHSV）が20000/h以下であると、合成後に得られる液化石油ガスを含むガスについて、一酸化炭素や水素のような未反応物質の含有割合の増加を抑制できる。

[0062] また、合成工程における触媒の温度（合成温度）は、下限値は、好ましくは260℃以上、より好ましくは270℃以上、さらに好ましくは280℃以上で、上限値は、好ましくは330℃以下、より好ましくは325℃以下、さらに好ましくは320℃以下である。

[0063] 合成工程において、260℃以上の温度で一酸化炭素および水素を反応さ

せると、効率よく一酸化炭素と水素とから液化石油ガスを製造できる。また、合成工程において、 330°C 以下の温度で一酸化炭素および水素を反応させると、温度に対する液化石油ガス合成用触媒の触媒性能の劣化を抑制できる。また、合成工程において、 330°C 以下の温度で一酸化炭素および水素を反応させると、生成した液化石油ガスの過分解（プロパンからエタンへの分解や、エタンからメタンへの分解）による収率の低下を抑制できる。

[0064] また、合成工程における圧力について、下限値は、好ましくは 2.0 MPa 以上、より好ましくは 3.0 MPa 以上、さらに好ましくは 3.5 MPa 以上で、上限値は、好ましくは 6.0 MPa 以下、より好ましくは 5.5 MPa 以下、さらに好ましくは 5.0 MPa 以下で、一酸化炭素および水素を反応させる。

[0065] 合成工程において、 2.0 MPa 以上の圧力で一酸化炭素および水素を反応させると、効率よく一酸化炭素と水素とから液化石油ガスを製造できる。また、合成工程において、 6.0 MPa 以下の圧力で一酸化炭素および水素を反応させると、圧力に対する液化石油ガス合成用触媒の触媒性能の劣化を抑制できる。

[0066] 液化石油ガス合成用触媒は、例えば、 $\text{Cu}-\text{Zn}$ 系触媒物質とゼオライト触媒物質とを混合することによって、製造することができる。また、所望の液化石油ガスに応じて、 $\text{Cu}-\text{Zn}$ 系触媒物質およびゼオライト触媒物質の構成、割合、状態などは、適宜設定される。

[0067] また、ゼオライト触媒物質の上記モル比（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ）は、例えば、ゼオライト触媒物質の合成時におけるアルミニウム源の添加量によって制御できる。

[0068] また、ゼオライト触媒物質の固体酸量は、例えば、ゼオライト触媒物質の合成時における合成条件（ pH 等）によって制御できる。

[0069] ゼオライト触媒物質に白金やパラジウム等の貴金属を担持する方法は、特に限定されないが、例えば、含浸法、浸漬法や、イオン交換法が挙げられる。

- [0070] ゼオライト触媒物質に複数種の貴金属を担持する場合は、各貴金属を逐次含浸または逐次浸漬によって担持するよりも、担持させる複数種の貴金属を含有する含浸液や浸漬液を用いて、複数種の貴金属を同時に担持する方が好ましい。例えば、ゼオライト触媒物質に白金およびパラジウムを担持する場合は、それぞれの金属を逐次含浸または逐次浸漬によって担持するよりも、白金およびパラジウムを含有する含浸液や浸漬液を用いて、白金およびパラジウムを同時に担持する方が好ましい。
- [0071] ゼオライト触媒物質に担持する貴金属の出発原料としては、貴金属を含む化合物が挙げられる。例えば、白金の出発原料としては、塩化白金酸六水和物、ジニトロジアンミン白金、ジクロロテトラアンミン白金、酸化白金、塩化白金等を用いることができる。パラジウムの出発原料としては、塩化パラジウム、硝酸パラジウム、ジニトロジアンミンパラジウム、硫酸パラジウム、酸化パラジウム等を用いることができる。
- [0072] 塩化白金酸溶液や塩化パラジウム溶液等の貴金属を含む化合物の溶液をゼオライト触媒物質に含浸した後、または、貴金属を含む化合物の溶液にゼオライト触媒物質を浸漬した後に、この含浸または浸漬した後のゼオライト触媒物質を焼成すると、ゼオライト触媒物質に貴金属を効率的に高分散させることができると共に、ゼオライト触媒物質に担持する貴金属の量を容易に制御できる。
- [0073] 貴金属を含む化合物の溶液における、貴金属を含む化合物の濃度は、担持させたい貴金属の量に応じて設定すればよい。例えば、塩化白金酸六水和物溶液の濃度は、0.15質量%以上3.50質量%以下であることが好ましい。塩化パラジウム溶液の濃度は、0.1質量%以上2.5質量%以下であることが好ましい。溶液の濃度によって、貴金属の担持量を制御できる。
- [0074] 貴金属をゼオライト触媒物質に十分に浸透させるために上記溶液の含浸時間や浸漬時間は、10分以上5時間以下であることが好ましい。
- [0075] また、ゼオライト触媒物質の焼成温度は、好ましくは300℃以上600℃以下であり、ゼオライト触媒物質の焼成時間は、好ましくは30分以上3

00分以内である。

[0076] ゼオライト触媒物質にリンを担持する方法は、特に限定されないが、例えば含浸法や、浸漬法が挙げられる。

[0077] ゼオライト触媒物質にリンを担持する際のリンの出発原料として、オルトリン酸や、リン酸エステル等を用いることができる。例えば、含浸液または浸漬液として、オルトリン酸や、リン酸エステルの水溶液を用いることができる。

[0078] リンを担持する際の含浸法または浸漬法において、オルトリン酸やリン酸エステルの溶液（以下「リン酸溶液」ともいう。）をゼオライト触媒物質に含浸させた後、または、ゼオライト触媒物質をリン酸溶液に浸漬した後に、この含浸または浸漬後のゼオライト触媒物質を焼成すると、ゼオライト触媒物質にPを効率的に含有させることができると共に、ゼオライト触媒物質に含有するPの量を容易に制御できる。

[0079] リン酸溶液の濃度は、2質量%以上20質量%以下であることが好ましい。

[0080] リン酸溶液をゼオライト触媒物質に十分に浸透させるためにリン酸溶液の含浸時間や浸漬時間は、10分以上5時間以下であることが好ましい。

[0081] ゼオライト触媒物質の焼成温度は、好ましくは300℃以上600℃以下である。ゼオライト触媒物質の焼成時間は、好ましくは30分以上300分以内である。

[0082] リン酸溶液の濃度や、リン酸溶液による含浸時間または浸漬時間によって、Pの含有割合を制御できる。

[0083] なお、ゼオライト触媒物質にPを含有させた後に、ゼオライト触媒物質に白金やパラジウム等の貴金属を担持させることが好ましい。具体的には、例えば、ゼオライト触媒物質をリン酸溶液によって含浸または浸漬した後に、含浸または浸漬後のゼオライト触媒物質を焼成し、この焼成後のゼオライト触媒物質を、白金やパラジウム等の貴金属を含む溶液によって含浸または浸漬した後に、白金やパラジウム等の貴金属を含む溶液に含浸または浸漬した

ゼオライト触媒物質を焼成することが好ましい。

[0084] 上記の液化石油ガス合成用触媒を用いて得られる液化石油ガスは、含有成分としてプロパンを多く含んでいるため、寒冷地でも安定して使用できる燃料として好適に用いられる。

[0085] 以上、実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本開示の概念および特許請求の範囲に含まれるあらゆる態様を含み、本開示の範囲内で種々に改変することができる。

実施例

[0086] 次に、実施例および比較例について説明するが、本開示はこれら実施例に限定されるものではない。

[0087] <実施例 1>

(Cu-Zn系触媒物質)

Cu-Zn系触媒物質として、酸化銅と酸化亜鉛と酸化アルミニウムとの三元系酸化物（製品名：45776 Copper based methanol synthesis catalyst、アルファ・エイサー社製）を用いた。当該Cu-Zn系触媒物質を、錠剤成形器で圧力5MPaの条件で直径20mm、厚さ約1mmのペレットとし、そのペレットを乳鉢で粉砕した後、砕いた試料を300 μ mのメッシュと500 μ mのメッシュとを重ねて用いてふるい分けた。これにより、粒径が300~500 μ m、粒状で、嵩密度が0.9g/cm³のCu-Zn系触媒物質からなる成形体を得た。

[0088] (MFⅠ型ゼオライト触媒物質)

MFⅠ型ゼオライト（ZSM-5、SiO₂のモル数/AI₂O₃のモル数=40）12gをメノウ乳鉢に投入し、そこへ純水7.2000gにオルトリン酸0.3834gを溶かした水溶液をピペットで滴加しながら乳棒で均一になるように混ぜて約1時間かけて含浸した。その後、100℃で10時間乾燥し、空気雰囲気下で常温から500℃まで50分で昇温し同温度で120分間焼成した。

[0089] 上記の焼成後のPを含有するMFⅠ型ゼオライト10gをメノウ乳鉢に投入し、10%塩酸7.5758gに塩化白金酸六水和物0.0419gおよび塩化パラジウム0.0574gを溶かした水溶液をピペットで滴加しながら乳棒で均一になるように混ぜて約1時間かけて含浸した。その後、100℃で10時間乾燥し、空気雰囲気下で常温から500℃まで50分で昇温し同温度で120分間焼成することで、Pを含有し且つPtおよびPdを担持するMFⅠ型ゼオライトを得た。続いて、この試料を錠剤成形器で直径20mm、厚さ約1mmのペレットとし、そのペレットを乳鉢で粉砕した後、砕いた試料を300μmのメッシュと500μmのメッシュとを重ねて用いてふるい分けた。これにより、粒径が300~500μm、粒状で、嵩密度が0.8g/cm³の、Pを含有し且つPtおよびPdを担持するMFⅠ型ゼオライト触媒物質からなる成形体を得た。

[0090] (液化石油ガスの製造)

液化石油ガス合成用触媒として、上記で得られたCu-Zn系触媒物質からなる成形体と、上記で得られたMFⅠ型ゼオライト触媒物質からなる成形体と、の混合物を用いた。混合したCu-Zn系触媒物質の質量(M1)とMFⅠ型ゼオライト触媒物質の質量(M2)との合計質量に対するCu-Zn系触媒物質の質量(M1)の比($M1 / (M1 + M2)$)を、表1に記載する。なお、M2は、担持された貴金属の質量(Pt、Pd)と、貴金属を担持するMFⅠ型ゼオライト触媒物質の質量と、含有されるPの質量との合計である。そして、液化石油ガス合成用触媒を用いて、以下の条件で液化石油ガスを製造した。

[0091] まず、液化石油ガス合成用触媒を水素によって還元処理した。続いて、ガス空間速度(GHSV)を2000/hとして、一酸化炭素と水素とを液化石油ガス合成用触媒に供給した。一酸化炭素と水素とを液化石油ガス合成用触媒に供給しながら、温度(合成温度)を320℃および圧力を5.0MPaに制御することによって、一酸化炭素と水素とから液化石油ガスを合成した。

[0092] 一酸化炭素と水素の混合ガス ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ (モル比)) から液化石油ガスを合成する反応には、固定床高圧流通式反応装置を用いた。リアクターは、ステンレス製 (内径 6.2 mm、全長 60 cm) のものを用いた。リアクターの中心部に触媒をガラスウールに挟み込む形で充填した。リアクターを電気炉に設置し、電気炉の温度は、炉の中央部に差し込まれた熱電対で測定し、PIDで制御した。触媒の温度は、リアクター内の触媒層の中心部に挿入した熱電対で測定した。なお、触媒の温度が、合成温度である。液化石油ガス合成用触媒の還元処理は、リアクター内の触媒に、反応前に H_2 を流量 40 ml/min、380℃にて2時間供給することで行った。

[0093] (ガス組成の分析)

反応開始後の所定の時点で、オンラインに接続したガスクロマトグラフを用いてガスの分析を行った。使用したガスクロマトグラフは、GC-2014 (島津製作所製) を用いた。以下に分析対象と分析条件を記す。

[0094] <分析条件>

カラム: RT-Q-BOND

昇温プログラム: (i) 45℃ (30 min ホールド)

(ii) 2℃/min で 175℃まで昇温

(iii) 175℃ (40 min ホールド)

分析時間 135 min

[0095] [測定および評価]

実施例および比較例で用いた液化石油ガス合成用触媒、ならびに上記実施例および比較例で得られた液化石油ガスについて、下記の測定および評価を行った。結果を表1および図1～3に示す。図面について、プロパンおよびブタンの合計に対するプロパンの割合を図1に示し、プロパンの収率およびブタンの収率を図2に示し、プロパンおよびブタンの合計収率を図3に示す。液化石油ガスについては、一酸化炭素と水素との反応開始から6時間後に測定した結果である。

[0096] [1] 比 (SiO_2 のモル数 / Al_2O_3 のモル数)

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 (SiO_2 のモル数/ Al_2O_3 のモル数) は、ICP-OES (誘導結合プラズマ発光分光分析) で測定した。

[0097] [2] PdおよびPtの有無、MFⅠ型ゼオライト触媒物質の質量 (M_2) に対するPtの質量 (M_{Pt}) およびPdの質量 (M_{Pd}) の合計質量 ($M_{Pt} + M_{Pd}$) の割合 ($((M_{Pt} + M_{Pd}) / M_2) \times 100$)、PdおよびPtの合計含有割合 (ゼオライト触媒物質の質量 (M_2) に対する、Ptの質量 (M_{Pt}) およびPdの質量 (M_{Pd}) の合計質量 ($M_{Pt} + M_{Pd}$))、ならびにPtの質量 (M_{Pt}) およびPdの質量 (M_{Pd}) の合計質量 ($M_{Pt} + M_{Pd}$) に対するPdの質量 (M_{Pd}) の比 ($M_{Pd} / (M_{Pt} + M_{Pd})$)

MFⅠ型ゼオライト触媒物質に対するPdおよびPtの担持の有無、上記割合 ($(M_{Pt} + M_{Pd}) / M_2 \times 100$ 、ならびに比 ($M_{Pd} / (M_{Pt} + M_{Pd})$) は、ICP-OES (誘導結合プラズマ発光分光分析) で測定した。

[0098] [3] Pの有無、およびPの含有割合 (MFⅠ型ゼオライト触媒物質の質量 (M_2) に対するMFⅠ型ゼオライト触媒物質におけるPの質量 (M_P) の割合 ($(M_P / M_2) \times 100$))

MFⅠ型ゼオライト触媒物質に対するPの含有の有無、およびMFⅠ型ゼオライト触媒物質に対するPの含有割合は、ICP-OES (誘導結合プラズマ発光分光分析) で測定した。

[0099] [4] CO転化率 (CO Conversion)

CO転化率 (%) = $[(\text{入口のCO流量} (\mu\text{mol}/\text{min}) - \text{出口のCO流量} (\mu\text{mol}/\text{min})) / \text{入口のCO流量} (\mu\text{mol}/\text{min})] \times 100$

CO転化率は、反応原料ガス中の一酸化炭素 (CO) が炭化水素等に転化された割合を示す。

[0100] [5] プロパンの収率 (図におけるC3 Yield)

プロパンの収率 (Cmol%) = $[(\text{C3生成速度} \times 3) / (\text{入口COの流量}) \times 10^6 / 22400] \times 100$

C3生成速度の単位はC $\mu\text{mol}/\text{min}$ 、入り口COの流量の単位はm

l (Normal) / min である。C3 はプロパンである。

[0101] [6] ブタンの収率 (図における C4 Yield)

ブタンの収率 (Cmol%) = $[(C4 \text{ 生成速度} \times 4) / (\text{入口 CO の流量}) \times 10^6 / 22400] \times 100$

C4 生成速度の単位は Cμmol / min、入り口 CO の流量の単位は ml (Normal) / min である。C4 はブタンである。

[0102] [7] プロパンおよびブタンの合計収率 (図における、C3 + C4 Yield)

プロパンおよびブタンの合計収率 (Cmol%) = プロパンの収率 (Cmol%) + ブタンの収率 (Cmol%)

[0103] [8] プロパンおよびブタンの合計に対するプロパンの割合 (図における、C3 / (C3 + C4) Ratio)

プロパンおよびブタンの合計に対するプロパンの割合 = $[\text{プロパンのモル数} / (\text{プロパンのモル数} + \text{ブタンのモル数})] \times 100$

[0104] <実施例 2>

純水 7.2000 g にオルトリン酸 0.3834 g を溶かした水溶液の代わりに、純水 7.2000 g にオルトリン酸 0.7747 g を溶かした水溶液を用いたことの他は、実施例 1 と同様の操作を行った。

[0105] <実施例 3>

純水 7.2000 g にオルトリン酸 0.3834 g を溶かした水溶液の代わりに、純水 7.2000 g にオルトリン酸 1.1740 g を溶かした水溶液を用いたことの他は、実施例 1 と同様の操作を行った。

[0106] <実施例 4>

Cu-Zn 系触媒物質として、酸化銅と酸化亜鉛と酸化アルミニウムとの三元系酸化物 (製品名: 45776 Copper based methanol synthesis catalyst、アルファ・エイサー社製) の代わりに、酸化銅と酸化亜鉛と酸化ジルコニウムと酸化アルミニウムとの四元系酸化物 CuO-ZnO-ZrO₂-Al₂O₃ を用いたこと、および

、MFⅠ型ゼオライト触媒物質として、10%塩酸7.5758gに塩化白金酸六水和物0.0419gおよび塩化パラジウム0.0574gを溶かした水溶液の代わりに、10%塩酸7.5758gに塩化白金酸六水和物0.1334gを溶かした水溶液を用いたことの他は、実施例1と同様の操作を行った。 $\text{CuO}-\text{ZnO}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ は以下の手順にしたがって調製した。

[0107] ($\text{CuO}-\text{ZnO}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ の調製方法)

硝酸銅三水和物95.13g、硝酸亜鉛六水和物49.73g、硝酸アルミニウム九水和物19.33g、および硝酸ジルコニウム二水和物5.31gを、蒸留水584gに溶解することで、A液を調製した。また、無水炭酸ナトリウム148gを蒸留水2000gに溶解することで、B液を調製した。

[0108] 攪拌子を設置したセパラブルフラスコ5000mlに蒸留水500gを投入し、水温が65℃になるように、湯浴で加温した。次いで、A液全量とB液900mlを、70分間で滴加が終了するように送液ポンプの速度を設定して、上記のセパラブルフラスコに滴加した。滴加中は攪拌子で激しく攪拌した。また、沈殿スラリー温度が65℃になるように随時、湯浴で調整を行った。A液およびB液の滴加終了後のpHは、およそ5.6であった。次いで、pHが6.5になるようにB液の残りを徐々に滴加した。pHが6.5になった後、65℃で2時間、沈殿スラリーを激しく攪拌した。2時間後のpHはおよそ7.2であった。

[0109] その後、沈殿スラリーを吸引ろ過装置に移してろ過し、沈殿ケーキを得た。得られた沈殿ケーキを、250mlの蒸留水で20回洗浄することで、沈殿ケーキからNaイオンを除去した。

[0110] 洗浄後、沈殿ケーキを蒸発皿に移して、乾燥炉で120℃、12時間乾燥させた。次いで、焼成炉で10℃/minの速度で350℃まで昇温し、350℃で2時間焼成した後、得られた焼成物を、メノウ乳鉢で十分にすりつぶして、粉体とした。この粉体を、錠剤成形器で、圧力5MPaの条件で直

径20mm、厚さ約1mmのペレットとし、そのペレットを乳鉢で粉砕した後、砕いた試料を300 μ mのメッシュと500 μ mのメッシュとを重ねて用いてふるい分けた。これにより、粒径が300～500 μ m、粒状で、嵩密度が0.9g/cm³の、Cu-Zn系触媒物質からなる成形体を得た。

[0111] このCu-Zn系触媒物質は、酸化銅(CuO)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化ジルコニウム(ZrO₂)および酸化アルミニウム(Al₂O₃)からなり、化学組成は、酸化銅62.7質量%、酸化亜鉛27.3質量%、酸化ジルコニウム5.0質量%、酸化アルミニウム5.3質量%であった。

[0112] <比較例1>

純水7.2000gにオルトリン酸0.3834gを溶かした水溶液の代わりに、純水7.2000gにオルトリン酸1.9979gを溶かした水溶液を用いたことの他は、実施例1と同様の操作を行った。

[0113] <比較例2>

純水7.2000gにオルトリン酸0.3834gを溶かした水溶液を含浸、乾燥、焼成する操作は行わずに、MFI型ゼオライト(ZSM-5、SiO₂のモル数/Al₂O₃のモル数=40)10gをメノウ乳鉢に投入し、そこへ10%塩酸7.5758gに塩化白金酸六水和物0.0419gおよび塩化パラジウム0.0574gを溶かした水溶液をピペットで滴加したことの他は、実施例1と同様の操作を行った。

[0114] [表1]

	ゼオライト触媒物質					M1/(M1+M2)
	(M _P /M2) ×100 (質量%)	担持元素	M _{Pd} /(M _{Pd} +M _{Pt})	((M _{Pd} +M _{Pt})/M2) ×100 (質量%)	ゼオライト	
実施例1	1.0	Pt, Pd	0.67	0.50	MFI	0.50
実施例2	1.9	Pt, Pd	0.67	0.50	MFI	0.50
実施例3	2.9	Pt, Pd	0.67	0.50	MFI	0.50
実施例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] 図1に示すように、Cu-Zn系触媒物質と、貴金属を担持するMFI型ゼオライト触媒物質とを含み、MFI型ゼオライト触媒物質におけるPの質

量 (M_P) が MF I 型ゼオライト触媒物質の質量 (M_2) に対して 0 質量%超 4.5 質量%未満である実施例 1 ~ 4 は、MF I 型ゼオライト触媒物質が P を含有しない比較例 2 や、MF I 型ゼオライト触媒物質における P の質量 (M_P) が MF I 型ゼオライト触媒物質の質量 (M_2) に対して 4.5 質量%以上である比較例 1 よりも、プロパンおよびブタンの合計に対するプロパンの割合が、顕著に高かった。また、実施例 1 ~ 4 は、図 2 および図 3 に示すように、合成温度が 320℃と低かったにも関わらず、プロパンの収率が高く、また、プロパンおよびブタンの合計収率は比較例 2 と同程度であった。また、CO 転化率は、実施例及び比較例とも 80%以上であり、CO は十分反応していた。

[0116] (長期安定性試験)

実施例 2 と同様の操作を行い反応温度のみ 300℃に変えて、一酸化炭素と水素との反応開始から 200 時間後まで測定した結果を、図 4 に示す。

[0117] 図 4 から、Cu-Zn 系触媒物質と、貴金属を担持する MF I 型ゼオライト触媒物質とを含み、MF I 型ゼオライト触媒物質における P の質量 (M_P) が MF I 型ゼオライト触媒物質の質量 (M_2) に対して 0 質量%超 4.5 質量%未満である本発明の液化石油ガス合成用触媒は、300℃程度の低い合成温度では劣化し難く、長時間安定して機能することが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] Cu-Zn系触媒物質と、
貴金属を担持するMFⅠ型ゼオライト触媒物質と、
を含み、
前記MFⅠ型ゼオライト触媒物質は、Pを含有し、
前記MFⅠ型ゼオライト触媒物質におけるPの質量 (M_P) は、前記MFⅠ型ゼオライト触媒物質の質量 (M_2) に対して0質量%超4.5質量%未満である、液化石油ガス合成用触媒。
- [請求項2] 前記貴金属は、Ptのみである、請求項1に記載の液化石油ガス合成用触媒。
- [請求項3] 前記貴金属は、Pdのみである、請求項1に記載の液化石油ガス合成用触媒。
- [請求項4] 前記貴金属は、PtおよびPdを含む、請求項1に記載の液化石油ガス合成用触媒。
- [請求項5] 前記MFⅠ型ゼオライト触媒物質に担持されるPtの質量 (M_{Pt}) およびPdの質量 (M_{Pd}) の合計質量 ($M_{Pt} + M_{Pd}$) に対するPdの質量 (M_{Pd}) の比 ($M_{Pd} / (M_{Pt} + M_{Pd})$) は、0.70以下である、請求項4に記載の液化石油ガス合成用触媒。
- [請求項6] 前記MFⅠ型ゼオライト触媒物質における前記貴金属の質量 (M_N) は、前記MFⅠ型ゼオライト触媒物質の質量 (M_2) に対して0.1質量%以上1.0質量%以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の液化石油ガス合成用触媒。
- [請求項7] 前記Cu-Zn系触媒物質と前記MFⅠ型ゼオライト触媒物質とは、互いに独立して存在し、
前記Cu-Zn系触媒物質および前記MFⅠ型ゼオライト触媒物質は、ともに粉粒体または成形体である、請求項1～6のいずれか1項に記載の液化石油ガス合成用触媒。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の液化石油ガス合成用触媒を還

元処理する還元処理工程と、

前記還元処理工程で還元処理した液化石油ガス合成用触媒に、一酸化炭素と水素とを供給する供給工程と、

前記還元処理した液化石油ガス合成用触媒によって、前記供給工程で供給された一酸化炭素および水素を反応させ、液化石油ガスを合成する合成工程と

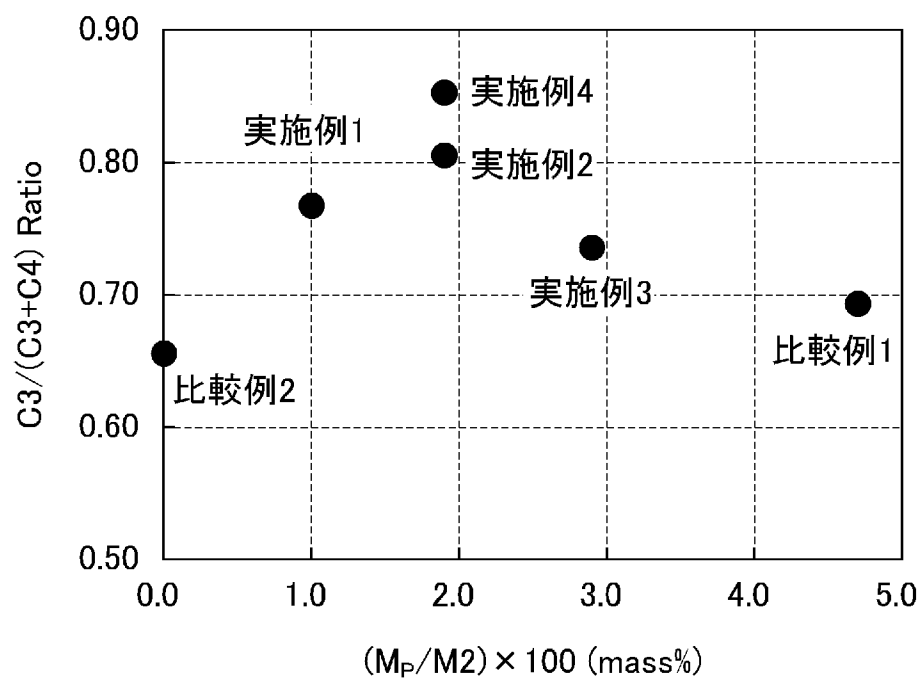
を有する、液化石油ガスの製造方法。

[請求項9] 前記供給工程において、一酸化炭素と水素とを供給するガス空間速度（GHSV）は、500/h以上20000/h以下である、請求項8に記載の液化石油ガスの製造方法。

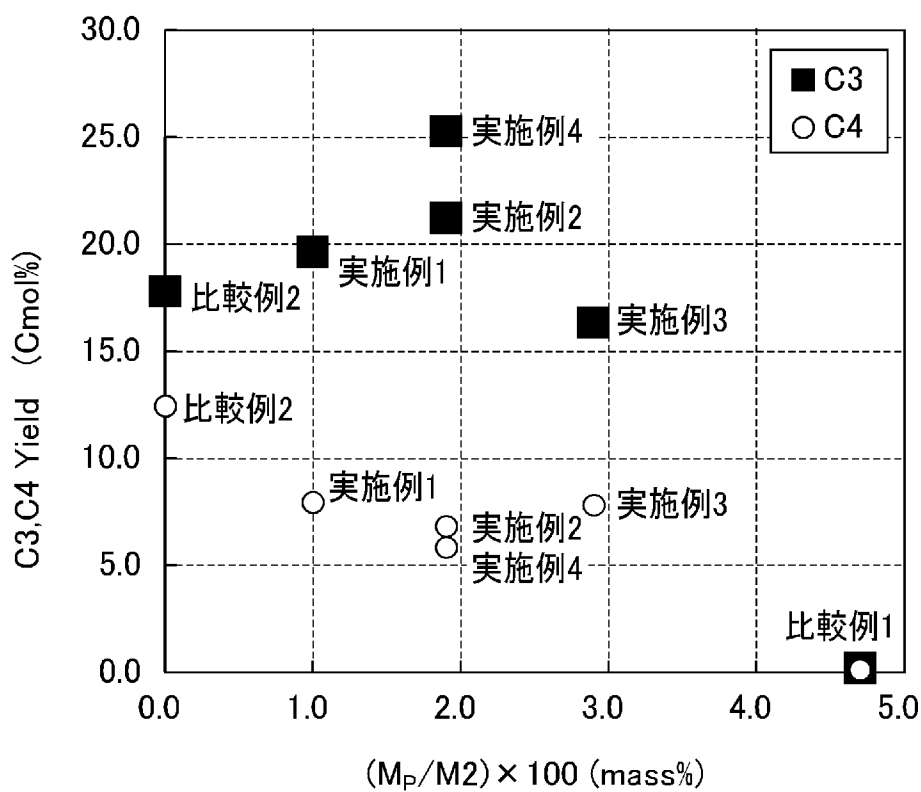
[請求項10] 前記合成工程において、260℃以上330℃以下の温度で、一酸化炭素および水素を反応させる、請求項8または9に記載の液化石油ガスの製造方法。

[請求項11] 前記合成工程において、2.0MPa以上6.0MPa以下の圧力で、一酸化炭素および水素を反応させる、請求項8～10のいずれか1項に記載の液化石油ガスの製造方法。

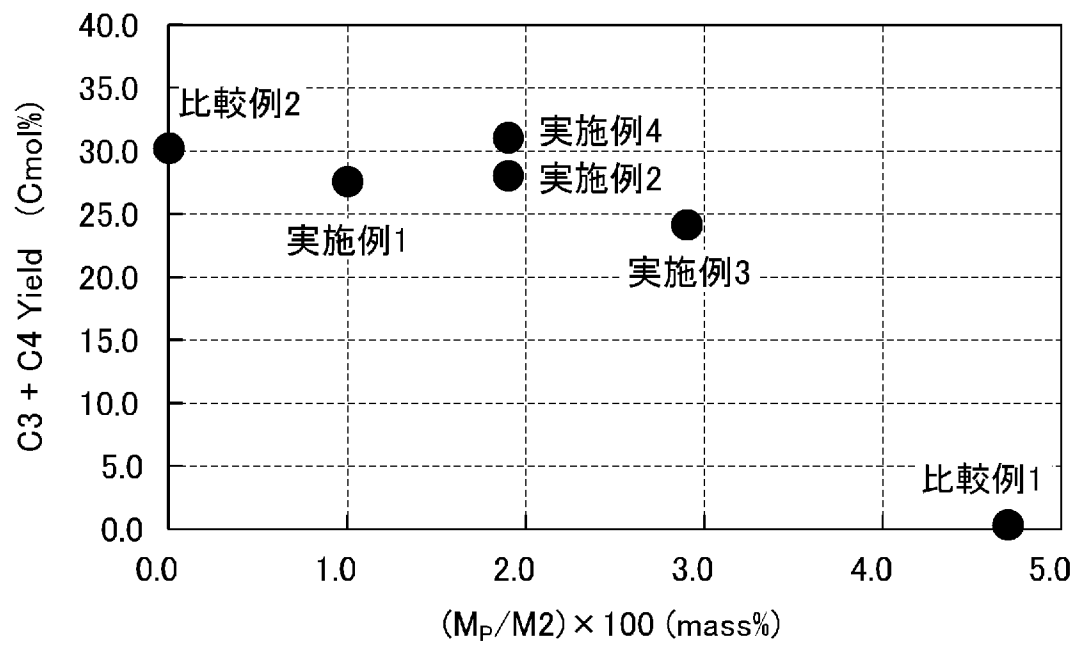
[図1]



[図2]

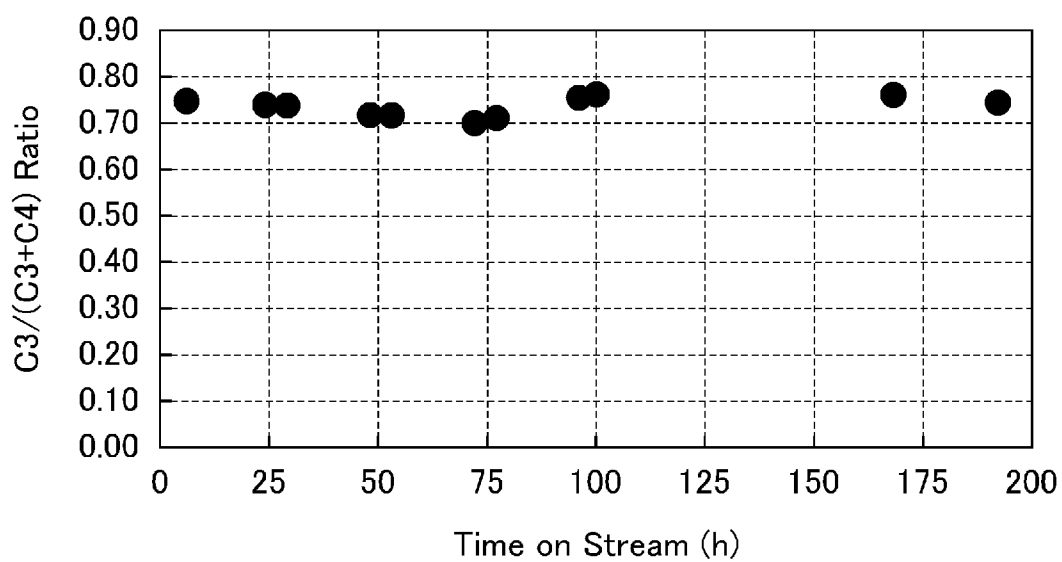


[図3]

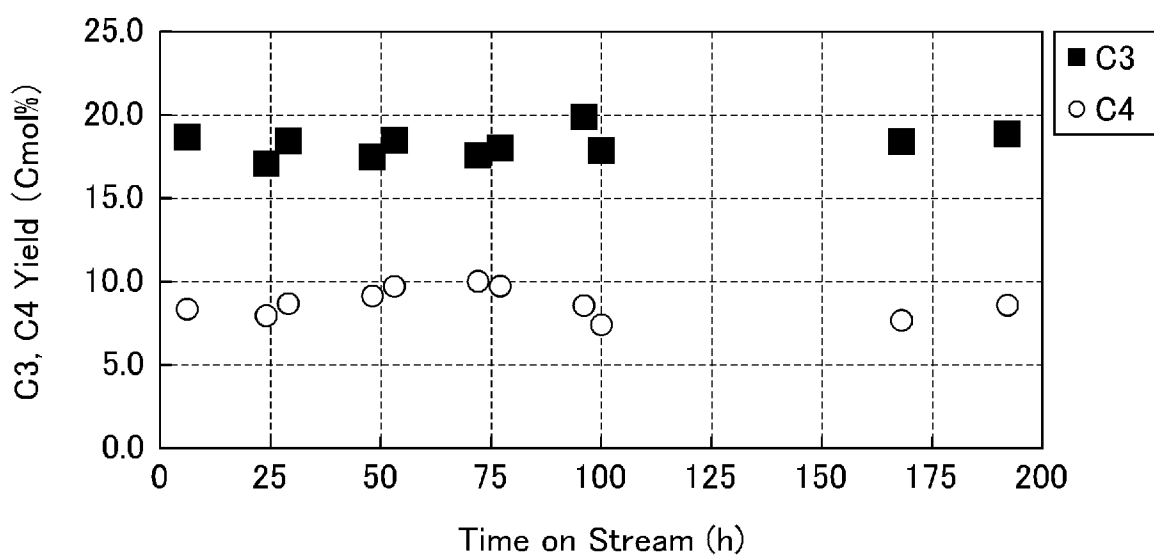


[図4]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/026510

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B01J 29/46**(2006.01)i; **B01J 37/16**(2006.01)i; **C10L 3/12**(2006.01)i

FI: B01J29/46 M; B01J37/16; 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)

B01J21/00-38/74; C10L3/12

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII); CPlus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-195773 A (JAPAN GAS SYNTHESIZE, LTD.) 28 August 2008 (2008-08-28) claims, examples	1-11
A	JP 62-11548 A (NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORP.) 20 January 1987 (1987-01-20) claims 1-9, p. 4, upper right column, line 7 to lower left column, line 3, p. 7, upper left column, lines 7-13, example 2, table VA	1-11
A	WO 2004/076063 A1 (JAPAN GAS SYNTHESIZE, LTD.) 10 September 2004 (2004-09-10) claims 1-9, p. 5, line 4 to p. 7, line 20, p. 9, lines 2-14, examples 1, 4	1-11
A	JP 2006-52304 A (JAPAN GAS SYNTHESIZE, LTD.) 23 February 2006 (2006-02-23) claims 1-15, example 2, table 1	1-11
A	JP 2014-508632 A (SAUDI BASIC INDUSTRIES CORP.) 10 April 2014 (2014-04-10) claim 1, paragraph [0010]	1-11



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

22 August 2022

Date of mailing of the international search report

06 September 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/026510

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2008-195773	A	28 August 2008	(Family: none)	
JP	62-11548	A	20 January 1987	EP 211228 A1 claims 1-10, p. 5, lines 1-14, p. 11, lines 20-30, example 2, table VA	
				US 4980326 A	
WO	2004/076063	A1	10 September 2004	US 2006/0242904 A1 claims 1-11, paragraphs [0028]-[0036], [0046]-[0048], examples 1, 4	
				CN 1753727 A	
JP	2006-52304	A	23 February 2006	US 2006/0036122 A1 claims 1-15, example 2, table 1	
JP	2014-508632	A	10 April 2014	US 2013/0217939 A1 claim 1, paragraph [0010]	
				WO 2012/059191 A1	
				EP 2635376 A1	
				CN 103402632 A	
				KR 10-2014-0052923 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01J 29/46(2006.01)i; B01J 37/16(2006.01)i; C10L 3/12(2006.01)i FI: B01J29/46 M; B01J37/16; 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）） B01J21/00-38/74; 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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） JSTPlus/JST7580 (JDreamII); 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 請求項の番号
A	JP 2008-195773 A（日本ガス合成株式会社）28.08.2008（2008-08-28） 特許請求の範囲, 実施例	1-11
A	JP 62-11548 A（ナショナル デイステイラーズ アンド ケミカル コーポレーション）20.01.1987（1987-01-20） 請求項1-9, 4頁右上欄7行-左下欄3行, 7頁左上欄7-13行, 実施例2, 表VA	1-11
A	WO 2004/076063 A1（日本ガス合成株式会社）10.09.2004（2004-09-10） 請求項1-9, 5頁4行-7頁20行, 9頁2-14行, 実施例1, 4,	1-11
A	JP 2006-52304 A（日本ガス合成株式会社）23.02.2006（2006-02-23） 請求項1-15, 実施例2, 表1	1-11
A	JP 2014-508632 A（サウディ ペーシック インダストリーズ コーポレイション） 10.04.2014（2014-04-10） 請求項1, [0010]	1-11
☐ 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、一般の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抵触するものではなく、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 22.08.2022		国際調査報告の発送日 06.09.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 安齋 美佐子 4G 9439 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/026510

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2008-195773	A	28.08.2008	(ファミリーなし)	
JP	62-11548	A	20.01.1987	EP 211228 A1	
				請求項1-10, 5頁1-14行, 11頁20-30行, 実施例2, 表VA	
				US 4980326 A	
WO	2004/076063	A1	10.09.2004	US 2006/0242904 A1	
				請求項1-11, [0028]-[0036], [0046]-[0048], 実施例1, 4	
				CN 1753727 A	
JP	2006-52304	A	23.02.2006	US 2006/0036122 A1	
				請求項1-15, 実施例2, 表1	
JP	2014-508632	A	10.04.2014	US 2013/0217939 A1	
				請求項1, [0010]	
				WO 2012/059191 A1	
				EP 2635376 A1	
				CN 103402632 A	
				KR 10-2014-0052923 A	