

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（L P G）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触媒を用いて、液化石油ガスの製造を行う。

[0005] 液化石油ガスの製造において、液化石油ガスの製造量を多くするために、C O転化率が高いことが望ましい。また、液化石油ガスの製造において、プロパンおよびブタンの合計収率が高いことが望ましく、特に、プロパンは気化しやすく例えば寒冷地でも燃料として使用しやすいため、液化石油ガスの中でも特にプロパンの収率が高いことが望ましい。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第5 4 0 5 1 0 3号公報

特許文献2：特許第5086658号公報

特許文献3：特許第4989650号公報

特許文献4：特開2019-37939号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本開示の目的は、CO転化率と、プロパンおよびブタンの合計収率と、プロパンの収率とを向上できる、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

[0008] [1] Cu-Zn系触媒物質と、Ptを担持するMFⅠ型ゼオライト触媒物質と、を含み、前記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、酸化ジルコニウムとを含有し、前記Cu-Zn系触媒物質における前記酸化ジルコニウムの質量($M(ZrO_2)$)は、前記Cu-Zn系触媒物質の質量($M1$)に対して、0質量%超6.5質量%以下であり、前記MFⅠ型ゼオライト触媒物質は、Pを0質量%超4.5質量%未満含有する、液化石油ガス合成用触媒。

[2] 前記Cu-Zn系触媒物質における前記酸化アルミニウムの質量($M(Al_2O_3)$)は、前記Cu-Zn系触媒物質の質量($M1$)に対して、3.5質量%以上8.0質量%以下である、上記[1]に記載の液化石油ガス合成用触媒。

[3] 前記Cu-Zn系触媒物質の質量($M1$)と前記MFⅠ型ゼオライト触媒物質の質量($M2$)との合計質量($M1+M2$)に対する前記Cu-Zn系触媒物質の質量($M1$)の比($M1/(M1+M2)$)は、0.30以上0.95以下である、上記[1]または[2]に記載の液化石油ガス合成用触媒。

[4] 前記MFⅠ型ゼオライト触媒物質におけるPtの質量($M(Pt)$)は、前記MFⅠ型ゼオライト触媒物質の質量($M2$)に対して0.1質量%以上10.0質量%以下である、上記[1]～[3]のいずれか1つに記載

載の液化石油ガス合成用触媒。

〔５〕 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〕～〔４〕のいずれか１つに記載の液化石油ガス合成用触媒。

〔６〕 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。

〔７〕 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2000/h以下である、上記〔６〕に記載の液化石油ガスの製造方法。

〔８〕 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〔６〕または〔７〕に記載の液化石油ガスの製造方法。

〔９〕 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〔６〕～〔８〕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

〔0009〕 本開示によれば、CO転化率と、プロパンおよびブタンの合計収率と、プロパンの収率とを向上できる、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

〔0010〕 〔図1〕実施例及び比較例におけるCO転化率の結果を示す図である。

〔図2〕実施例及び比較例におけるプロパンおよびブタンの合計収率の結果を示す図である。

[図3]実施例及び比較例におけるプロパンの収率の結果を示す図である。

[図4]実施例及び比較例におけるブタンの収率の結果を示す図である。

[図5]実施例及び比較例におけるプロパンおよびブタンの合計収率に対するプロパンの収率の体積割合の結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、実施形態に基づき詳細に説明する。

[0012] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、Cu-Zn系触媒物質とPtを担持するMFⅠ型ゼオライト触媒物質とを含み、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酸化ジルコニウムとを含有し、Cu-Zn系触媒物質における酸化ジルコニウムの質量($M(ZrO_2)$)はCu-Zn系触媒物質の質量($M1$)に対して0質量%超6.5質量%以下であり、MFⅠ型ゼオライト触媒物質は、Pを0質量%超4.5質量%未満含有するものとすることによって、CO転化率と、プロパンおよびブタンの合計収率と、プロパンの収率と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。

[0013] 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、Ptを担持するMFⅠ型ゼオライト触媒物質（以下、単にMFⅠ型ゼオライト触媒物質ともいう）と、を含み、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、酸化ジルコニウムとを含有し、Cu-Zn系触媒物質における酸化ジルコニウムの質量($M(ZrO_2)$)は、Cu-Zn系触媒物質の質量($M1$)に対して、0質量%超6.5質量%以下であり、MFⅠ型ゼオライト触媒物質は、Pを0質量%超4.5質量%未満含有する。

[0014] 上記のように、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、プロパンおよびブタンを含み、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28モル%以上である。また、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プロパンは、20モル%以上である。さらに、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、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、体積比で例えば80モル%以上である。

[0015] 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。

[0016] 本実施形態において、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(M1+M2)に対するCu-Zn系触媒物質の質量(M1)の比(M1/(M1+M2)) (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0.80以下、さらに好ましくは0.70以下、特に好ましくは0.65以下、最も好ましくは0.60以下である。上記Cu-Zn系触媒物質の質量比(M1/(M1+M2))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。

[0017] 液化石油ガス合成用触媒を構成する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、酸化ジルコニウムとを含む触媒である。そして、Cu-Zn系触媒物質における酸化ジルコニウムの質量(M(ZrO₂))は、Cu-Zn系触媒物質の質量(M1)に対して、0質量%超6.5質量%以下である。

[0018] 酸化銅と酸化亜鉛と酸化アルミニウムとを含む触媒は、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。このような酸化銅と酸化亜鉛と酸化アルミニウムとを含む触媒において、酸化アルミニウムの一部を、特定量の酸化ジルコニウムに置換し、すなわち、Cu-Zn系触媒物質における酸化ジルコニウムの質量(M(ZrO₂))

）がCu-Zn系触媒物質の質量（M1）に対して0質量%超6.5質量%以下になる量の酸化ジルコニウムに置換し、且つ、詳しくは後述するPを所定量含有しPtを担持するMFⅠ型ゼオライト触媒物質とともにCu-Zn系触媒物質を用いることで、CO転化率と、プロパンおよびブタンの合計収率と、プロパンの収率とを向上できる。

[0019] 液化石油ガス合成用触媒を構成するCu-Zn系触媒物質として、酸化銅と酸化亜鉛と酸化アルミニウムと上記特定量の酸化ジルコニウムとを含む触媒を用いることで、CO転化率と、プロパンおよびブタンの合計収率と、プロパンの収率とを向上できる理由について、本発明者らは、現段階では以下のように推測している。酸化アルミニウムを含むことによって、酸化銅や酸化亜鉛の分散性を良好にすると共に活性点と推測している銅と酸化亜鉛との界面を増加し、特定量の酸化ジルコニウムを含むことによって、銅の酸化を抑制する。これにより、CO転化率が向上し、特にプロパンへの転化率が向上するため、プロパンおよびブタンの合計収率およびプロパンの収率を向上できると推測される。一方、酸化ジルコニウムを含まない場合、酸化ジルコニウムを含むが酸化ジルコニウムが上記特定量の範囲外である場合、酸化アルミニウムを含まない場合は、CO転化率、プロパンおよびブタンの合計収率や、プロパンの収率が、低下する。

[0020] Cu-Zn系触媒物質における酸化ジルコニウムの質量（M（ZrO₂））は、Cu-Zn系触媒物質の質量（M1）に対して、0質量%超6.5質量%以下であり、下限値は、好ましくは2.0質量%以上、より好ましくは3.5質量%以上、さらに好ましくは4.0質量%以上、最も好ましくは4.5質量%以上であり、上限値は、好ましくは6.0質量%以下、より好ましくは5.0質量%以下である。

[0021] また、Cu-Zn系触媒物質において、酸化ジルコニウムの質量（M（ZrO₂））および酸化アルミニウムの質量（M（Al₂O₃））の合計質量（M（ZrO₂）+M（Al₂O₃））は、Cu-Zn系触媒物質の質量（M1）に対して、下限値は、好ましくは5.0質量%以上、より好ましくは7.5質

量%以上であり、上限値は、好ましくは15.0質量%以下、より好ましくは12.5質量%以下である。

[0022] Cu-Zn系触媒物質における酸化アルミニウムの質量 ($M(\text{Al}_2\text{O}_3)$) は、Cu-Zn系触媒物質の質量 (M_1) に対して、下限値は、好ましくは3.5質量%以上、より好ましくは4.0質量%以上、さらに好ましくは4.5質量%以上であり、上限値は、好ましくは8.0質量%以下、より好ましくは7.0質量%以下、さらに好ましくは6.0質量%以下である。

[0023] Cu-Zn系触媒物質における酸化銅 (CuO) の質量 ($M(\text{CuO})$) は、Cu-Zn系触媒物質の質量 (M_1) に対して、下限値は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは55質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上であり、上限値は、好ましくは75質量%以下、より好ましくは70質量%以下、さらに好ましくは65質量%以下である。

[0024] Cu-Zn系触媒物質における酸化亜鉛 (ZnO) の質量 ($M(\text{ZnO})$) は、Cu-Zn系触媒物質の質量 (M_1) に対して、下限値は、好ましくは15質量%以上、より好ましくは20質量%以上、さらに好ましくは25質量%以上であり、上限値は、好ましくは40質量%以下、より好ましくは35質量%以下、さらに好ましくは30質量%以下である。

[0025] Cu-Zn系触媒物質において、酸化銅 (CuO) の質量 ($M(\text{CuO})$) に対する酸化亜鉛 (ZnO) の質量 ($M(\text{ZnO})$) の比 ($M(\text{ZnO})/M(\text{CuO})$) は、0.40以上0.60以下が好ましく、0.45以上0.55以下がより好ましい。

[0026] Cu-Zn系触媒物質は、酸化銅、酸化亜鉛、酸化アルミニウムおよび酸化ジルコニウムの他に、酸化ガリウム、酸化インジウム等を含んでもよい。また、液化石油ガス合成用触媒を構成するCu-Zn系触媒物質として、酸化銅と酸化亜鉛と酸化ガリウムと酸化ジルコニウムの他に、酸化ガリウム、酸化インジウム等を含む触媒を用いることで、本実施形態の酸化銅と酸化亜鉛と酸化アルミニウムと酸化ジルコニウムとを含む触媒を用いた場合と同様に、CO転化率、プロパンおよびブタンの合計収率およびプロパンの収

率を向上できる。

- [0027] Cu-Zn系触媒物質に対する酸化銅、酸化亜鉛、酸化アルミニウムおよび酸化ジルコニウムの含有の有無ならびに含有割合は、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。
- [0028] 液化石油ガス合成用触媒を構成するMFⅠ型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。本実施形態では、合成された液化石油ガスは、プロパンおよびブタンを含み、プロパンをブタンよりも多く含む。
- [0029] 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 と推測される。
- [0030] また、MFⅠ型ゼオライト触媒物質は、Pt(白金)を担持する。Pt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 と推測される。
- [0031] また、MFⅠ型ゼオライト触媒物質におけるPtの質量(M(Pt))は、MFⅠ型ゼオライト触媒物質の質量(M2)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10.0質量%以下、より好ましくは5.0質量%以下、さらに好ましくは3.0質量%以下である。
- [0032] 上記Ptの質量(M(Pt))が、MFⅠ型ゼオライト触媒物質の質量(M2)に対して、0.1質量%以上であると、Ptに帰属する活性点が形成され、液化石油ガスを効率よく合成できる。また、上記Ptの質量(M(Pt))が、MFⅠ型ゼオライト触媒物質の質量(M2)に対して、10.0質量%以下であると、Ptの凝集等に起因する活性金属の分散性の低下を抑

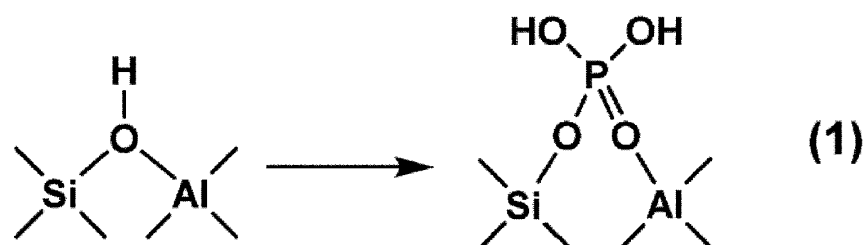
制し、効率的に分散させる活性金属含有量の限度を超えず効率的な液化石油ガスの合成を維持しながら、Ptの過剰量による材料コストの上昇を抑制できる。

[0033] MFⅠ型ゼオライト触媒物質は、Ptに加えて、さらにPd（パラジウム）、ロジウム（Rh）や、ルテニウム（Ru）等の白金族元素を担持してもよい。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、MFⅠ型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。

[0034] MFⅠ型ゼオライト触媒物質に対するPdやPt等の貴金属の担持の有無、上記MFⅠ型ゼオライト触媒物質の質量（M2）に対するPtの質量（M（Pt））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、MFⅠ型ゼオライト触媒物質はP（リン）を0質量%超4.5質量%未満含有する。MFⅠ型ゼオライト触媒物質が上記範囲内でPを含有すると、MFⅠ型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、特にプロパンの収率を向上でき、例えば、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。MFⅠ型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。

[0036] [化1]



- [0037] MFⅠ型ゼオライト触媒物質において、MFⅠ型ゼオライト触媒物質の質量(M2)に対するPの質量(M(P))の割合(質量%)($(M(P)/M2) \times 100$) (以下「Pの含有割合」ともいう。)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%以上であり、上限値が、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%以下である。上記Pの質量(M(P))がMFⅠ型ゼオライト触媒物質の質量(M2)に対して0質量%超であると、CO転化率と、プロパンおよびブタンの合計収率と、プロパンの収率とを向上できる。上記Pの質量(M(P))がMFⅠ型ゼオライト触媒物質の質量(M2)に対して4.5質量%未満であると、過剰なPの含有による、プロパンおよびブタンの合計に対するプロパンの割合の低下や、プロパンやブタンの収率の低下を抑制できる。
- [0038] 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。
- [0039] また、MFⅠ型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(SiO_2/Al_2O_3)ともいう)は、20以上60以下であることが好ましい。MFⅠ型ゼオライト触媒物質は、アルミノケイ酸塩である。MFⅠ型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、MFⅠ型ゼオライト触媒物質は固体酸としての機能を発現する。
- [0040] 上記モル比(SiO_2/Al_2O_3)が60以下であると、MFⅠ型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(SiO_2/Al_2O_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、Ptを担持するMFⅠ型ゼオライト触媒物質を容易に製造できる。

[0041] 上記のMFⅠ型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、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、より好ましくは50以下、さらに好ましくは40以下である。

[0042] 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。

[0043] また、MFⅠ型ゼオライト触媒物質の固体酸量は、例えば0.6mmol/g以上であり、好ましくは0.8mmol/g以上である。固体酸量が0.6mmol/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MFⅠ型ゼオライト触媒物質を容易に製造できる。

[0044] 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。

[0045] 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MFⅠ型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、MFⅠ型ゼオライト触媒物質がMFⅠ型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し得る。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MFⅠ型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。

- [0046] 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。
- [0047] 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。
- [0048] MFⅠ型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MFⅠ型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MFⅠ型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。
- [0049] Cu-Zn系触媒物質を含む成形体と同様に、MFⅠ型ゼオライト触媒物質を含む成形体は、MFⅠ型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。

[0050] Cu-Zn系触媒物質やMFⅠ型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MFⅠ型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。

[0051] Cu-Zn系触媒物質を含む成形体およびMFⅠ型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、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。上記粒径が $200\mu\text{m}$ 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、上記粒径が 10mm 以下であると、反応器内で反応物と液化石油ガス合成用触媒（Cu-Zn系触媒物質およびMFⅠ型ゼオライト触媒物質）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。

[0052] また、Cu-Zn系触媒物質を含む成形体およびMFⅠ型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。

[0053] 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°C 以下）、CO転化率を高くすることができる、プロパン及びブタンを高い収率で製造し得、特にプロパンを高い収率で製造し得る。

[0054] 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。この場合、上記比 ($M1 / (M1 + M2)$) が 0.70 以上 0.95 以下であると、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。合成温度とは、液化石油ガス合成時の液化石油ガス合成用触媒の温度である。

[0055] 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 15 Cmol% 以上であり、20 Cmol% 以上や、さらには 24 Cmol% 以上とすることもできる。

[0056] 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合計収率（プロパンの収率とブタンの収率の合計）は、例えば 28 Cmol% 以上であり、好ましくは 30 Cmol% 以上である。

[0057] また、本実施形態では、特にプロパンの収率を向上できるため、プロパンおよびブタンの合計収率に対するプロパンの収率の体積割合は、例えば 75% 以上であり、好ましくは 76% 以上であり、さらに 80% 以上にすることもできる。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] 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。還元処理により、酸化銅を銅に還元する。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。

[0061] 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。

[0062] 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、CO転化率と、プロパンおよびブタンの合計収率と、プロパンの収率とを向上できる。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（例えば合成温度が330℃以下の場合70時間以上）、良好に触媒性能を発揮する。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] 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℃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℃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。

[0067] 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。

[0068] 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。

[0069] 液化石油ガス合成用触媒は、例えば、Cu-Zn系触媒物質とMFⅠ型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、Cu-Zn系触媒物質およびMFⅠ型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。

[0070] Cu-Zn系触媒物質を製造する方法は、特に限定されないが、例えば、共沈法が挙げられる。共沈法では、Cu-Zn系触媒物質が含む金属成分（銅、亜鉛、アルミニウム、ジルコニウム等）の塩と、沈殿剤とを用いる。塩としては、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、塩化物が挙げられる。沈殿剤としては、炭酸ナトリウムや重炭酸ナトリウムが挙げられる。

[0071] 具体的には、Cu-Zn系触媒物質が含む金属成分の塩の水溶液と、沈殿剤の水溶液とを、加熱された水に滴加および攪拌して、沈殿物（スラリー）として、Cu-Zn系触媒物質を生成する。

[0072] Cu-Zn系触媒物質が含む金属成分の塩の水溶液における、各金属成分の塩の濃度は、製造するCu-Zn系触媒物質に応じて設定すればよい。

[0073] 10分～180分程度かけて滴加および攪拌した後、さらに10分～180分程度攪拌することで、沈殿物（スラリー）を熟成させる。反応の進行はpHにより確認することができ、熟成後（反応終了後）の反応液のpHは、7.0以上7.5程度とすることが好ましい。なお、滴加や攪拌は、反応液の温度が50℃以上80℃以下となるように加熱しながら行うことが好ましい。

- [0074] その後、沈澱物を洗浄することにより沈殿剤に由来するNa等を除去し、乾燥することで、Cu-Zn系触媒物質が得られる。
- [0075] また、MFⅠ型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。
- [0076] また、MFⅠ型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。
- [0077] MFⅠ型ゼオライト触媒物質に白金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。
- [0078] MFⅠ型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。
- [0079] MFⅠ型ゼオライト触媒物質に担持する白金やパラジウムの出発原料としては、白金やパラジウムを含む化合物が挙げられる。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。
- [0080] 塩化白金酸溶液や塩化パラジウム溶液等の白金やパラジウムを含む化合物の溶液をMFⅠ型ゼオライト触媒物質に含浸した後、または、MFⅠ型ゼオライト触媒物質を白金やパラジウムを含む化合物の溶液に浸漬した後に、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、MFⅠ型ゼオライト触媒物質にPtやPdを効率的に高分散させることができると共に、MFⅠ型ゼオライト触媒物質に担持するPtやPdの量を容易に制御できる。
- [0081] 白金やパラジウムを含む化合物の溶液における、白金やパラジウムを含む化合物の濃度は、担持させる白金やパラジウム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、PtやPdの担持量を制御できる。

[0082] 白金やパラジウムをMFⅠ型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。

[0083] また、MFⅠ型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、MFⅠ型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。

[0084] MFⅠ型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。

[0085] MFⅠ型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。

[0086] 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MFⅠ型ゼオライト触媒物質に含浸させた後、または、MFⅠ型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MFⅠ型ゼオライト触媒物質を焼成すると、MFⅠ型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、MFⅠ型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。

[0087] 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。

[0088] リン酸溶液をMFⅠ型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。

- [0089] MFⅠ型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。MFⅠ型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。
- [0090] 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。
- [0091] なお、MFⅠ型ゼオライト触媒物質にPを含有させた後に、MFⅠ型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、MFⅠ型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MFⅠ型ゼオライト触媒物質を焼成し、この焼成後のMFⅠ型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MFⅠ型ゼオライト触媒物質を焼成することが好ましい。
- [0092] 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。
- [0093] 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

- [0094] 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。
- [0095] <実施例1>

(Cu-Zn系触媒物質)

硝酸銅三水和物9.513g、硝酸亜鉛六水和物4.973g、硝酸アルミニウム九水和物1.933g、および硝酸ジルコニウム二水和物0.531gを、蒸留水58.4g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14.8gを蒸留水200gに溶解することで、B液を調製

した。

[0096] 攪拌子を設置したセパラブルフラスコ500mlに蒸留水50gを投入し、水温が65℃になるように、湯浴で加温した。

[0097] 次いで、A液全量とB液90ml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。

[0098] 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、25ml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。

[0099] 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。

[0100] 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碎した後、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0.9g/cm³の、Cu-Zn系触媒物質からなる成形体を得た。

[0101] ICP-OESで測定した結果、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62.6質量%、酸化亜鉛27.2質量%、酸化ジルコニウム4.9質量%、酸化アルミニウム5.3質量%であった。

[0102] (MFⅠ型ゼオライト触媒物質)

MF I 型ゼオライト (ZSM-5、 SiO_2 のモル数 / Al_2O_3 のモル数 = 40) 36 g をメノウ乳鉢に投入し、そこへ純水 21.6 g にオルトリン酸 2.3241 g 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°C で 10 時間乾燥し、空気雰囲気下で常温から 500°C まで 50 分で昇温し同温度で 120 分間焼成した。

[0103] 上記の焼成後の P を含有する MF I 型ゼオライト 30 g をメノウ乳鉢に投入し、そこへ 10% 塩酸 22.7274 g に塩化白金酸六水和物 0.4002 g 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後、 100°C で 10 時間乾燥し、空気雰囲気下で常温から 500°C 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 を担持する MF I 型ゼオライトを得た。続いて、MF I 型ゼオライトを錠剤成形器で直径 20 mm、厚さ約 1 mm のペレットとし、そのペレットを乳鉢で粉碎した後、砕いた試料を $300\ \mu\text{m}$ のメッシュと $500\ \mu\text{m}$ 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 $300\sim 500\ \mu\text{m}$ 、粒状で、嵩密度が $0.8\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、P を含有し且つ Pt を担持する MF I 型ゼオライト触媒物質からなる成形体を得た。

[0104] ICP-OES で測定した結果、この MF I 型ゼオライト触媒物質の化学組成は、白金 0.5 質量% ($(\text{M}(\text{Pt}) / \text{M}2) \times 100$ が 0.5 質量%)、リン 1.9 質量% ($(\text{M}(\text{P}) / \text{M}2) \times 100$ が 1.9 質量%) で、残りは ZSM-5 であった。

[0105] (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 MF I 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 MF I 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 ($\text{M}1 / (\text{M}1 + \text{M}2)$) が、0.5 となるように混合した。なお、M2 は、担持された貴金属 (Pt) と、貴金属 (

P t) を担持する M F I 型ゼオライト触媒物質の質量と、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。

[0106] 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 (G H S V) 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°C および圧力を 5.0 MPa 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。

[0107] 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、固定床高压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液化石油ガス合成用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、P I D で制御した。液化石油ガス合成用触媒の温度は、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、液化石油ガス合成用触媒の温度が、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°C にて2時間供給することで行った。

[0108] (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。

[0109] <分析条件>

カラム : R T - Q - B O N D

昇温プログラム : (i) 45°C (30 min ホールド)

(i i) 2°C/min で 175°C まで昇温

(i i i) 175°C (40 min ホールド)

分析時間 135min

[0110] [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に示す。また、実施例1～8および比較例1～6について、図1はCO転化率を示し、図2はプロパンおよびブタンの合計収率を示し、図3はプロパンの収率を示し、図4はブタンの収率を示し、図5はプロパンおよびブタンの合計収率に対するプロパンの収率の体積割合を示す。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。

[0111] [1] Cu-Zn系触媒物質に対する酸化ジルコニウムの含有割合 ($\text{Cu-Zn系触媒物質の質量 (M1) に対する酸化ジルコニウムの質量 (M(ZrO}_2\text{)) (M(ZrO}_2\text{) / M1) \times 100}$)

Cu-Zn系触媒物質に対する酸化ジルコニウムの含有割合は、ICP-OES (誘導結合プラズマ発光分光分析) で測定した。

[0112] [2] Cu-Zn系触媒物質に対する酸化アルミニウムの含有割合 ($\text{Cu-Zn系触媒物質の質量 (M1) に対する酸化アルミニウムの質量 (M(Al}_2\text{O}_3\text{)) (M(Al}_2\text{O}_3\text{) / M1) \times 100}$) (アルミナ)

Cu-Zn系触媒物質に対する酸化アルミニウムの含有割合は、ICP-OES (誘導結合プラズマ発光分光分析) で測定した。

[0113] [3] MF I型ゼオライト触媒物質の質量 (M2) に対するPtの質量 ($\text{M(Pt)) ((M(Pt) / M2) \times 100}$)

上記割合 ($\text{M(Pt) / M2) \times 100}$ は、ICP-OES (誘導結合プラズマ発光分光分析) で測定した。

[0114] [4] MF I型ゼオライト触媒物質に対するPの含有割合 (MF I型ゼオライト触媒物質の質量 (M2) に対するPの質量 (M(P)) の割合 ($\text{(M(P) / M2) \times 100}$))

MF I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。

[0115] [5] COの転化率(図1におけるCO Conversion)

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

COの転化率は、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。

[0116] [6] プロパンの収率(図2～3、5におけるC3 Yield)

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

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mI(Normal)/minである。C3はプロパンである。

[0117] [7] ブタンの収率(図2、4～5におけるC4 Yield)

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

C4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mI(Normal)/minである。C4はブタンである。

[0118] [8] プロパンおよびブタンの合計収率(図2、5における、C3+C4 Yield)

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

[0119] [9] プロパンおよびブタンの合計収率に対するプロパンの収率の体積割合(図5における、C3/(C3+C4) Ratio)

$$\text{プロパンおよびブタンの合計収率に対するプロパンの収率の体積割合} = [\text{プロパンのモル数} / (\text{プロパンのモル数} + \text{ブタンのモル数})] \times 100$$

[0120] <実施例2>

硝酸アルミニウム九水和物の量を1.896gに変更し、硝酸ジルコニウム二水和物の量を0.542gに変更したことの他は、実施例1と同様の操

作を行った。また、MFⅠ型ゼオライト触媒物質は、実施例1のMFⅠ型ゼオライト触媒物質を用いた。

[0121] 実施例2において、得られたCu-Zn系触媒物質は、酸化銅(CuO)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)および酸化ジルコニウム(ZrO_2)からなり、化学組成は、酸化銅62.6質量%、酸化亜鉛27.2質量%、酸化アルミニウム5.2質量%、酸化ジルコニウム5.0質量%であった。

[0122] <実施例3>

硝酸アルミニウム九水和物の量を1.565gに変更し、硝酸ジルコニウム二水和物の量を0.640gに変更したことの他は、実施例1と同様の操作を行った。また、MFⅠ型ゼオライト触媒物質は、実施例1のMFⅠ型ゼオライト触媒物質を用いた。

[0123] 実施例3において、得られたCu-Zn系触媒物質は、酸化銅(CuO)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)および酸化ジルコニウム(ZrO_2)からなり、化学組成は、酸化銅62.6質量%、酸化亜鉛27.2質量%、酸化アルミニウム4.3質量%、酸化ジルコニウム5.9質量%であった。

[0124] <実施例4>

MFⅠ型ゼオライト触媒物質を以下の調製方法に変更したことの他は、実施例2と同様の操作を行った。

[0125] (MFⅠ型ゼオライト触媒物質)

MFⅠ型ゼオライト(ZSM-5、 SiO_2 のモル数/ Al_2O_3 のモル数=40)12gをメノウ乳鉢に投入し、そこへ純水7.2gにオルトリン酸0.7747g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。

[0126] 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、そこへ10%塩酸7.5758gに塩化白金酸六水和物0.2682g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を担持するMFI型ゼオライトを得た。続いて、MFI型ゼオライト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碎した後、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、Pを含有し且つPt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。

[0127] ICP-OESで測定した結果、このMFI型ゼオライト触媒物質の化学組成は、白金1.0質量% ($(M(Pt)/M2) \times 100$ が1.0質量%)、リン1.95質量% ($(M(P)/M2) \times 100$ が1.93質量%)で、残りはZSM-5であった。

[0128] <実施例5>

MFI型ゼオライト触媒物質を以下の調製方法に変更したことの他は、実施例2と同様の操作を行った。

[0129] (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/Al₂O₃のモル数=40)12gをメノウ乳鉢に投入し、そこへ純水7.2gにオルトリン酸0.7747g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。

[0130] 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、そこへ10%塩酸7.5758gに塩化白金酸六水和物0.5418g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を担持するMFI型ゼオライトを得た。続いて、MFI型ゼオライト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碎した後、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、Pを含有し且つPt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。

[0131] ICP-OESで測定した結果、このMFI型ゼオライト触媒物質の化学組成は、白金2.0質量% ($(M(Pt)/M2) \times 100$ が2.0質量%)、リン1.91質量% ($(M(P)/M2) \times 100$ が1.91質量%)で、残りはZSM-5であった。

[0132] <実施例6>

硝酸アルミニウム九水和物の量を2.963gに変更し、硝酸ジルコニウム二水和物の量を0.228gに変更したことの他は、実施例1と同様の操作を行った。また、MFI型ゼオライト触媒物質は、実施例1のMFI型ゼオライト触媒物質を用いた。

[0133] 実施例6において、得られたCu-Zn系触媒物質は、酸化銅(CuO)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化アルミニウム(Al₂O₃)および酸化ジルコニウム(ZrO₂)からなり、化学組成は、酸化銅62.6質量%、酸化亜鉛27.2質量%、酸化アルミニウム8.1質量%、酸化ジルコニウム2.1質量%であった。

[0134] <実施例7>

MFI型ゼオライト触媒物質を以下の調製方法に変更したことの他は、実施例2と同様の操作を行った。

[0135] (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/Al₂O₃のモル数=40)12gをメノウ乳鉢に投入し、そこへ純水7.2g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。

[0136] 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、そこへ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を担持するMFI型ゼオライトを得た。続いて、MFI型ゼオライト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碎した後、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、Pを含有し且つPt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。

[0137] ICP-OESで測定した結果、このMFI型ゼオライト触媒物質の化学組成は、白金0.5質量% ($(M(Pt)/M2) \times 100$ が0.5質量%)、リン1.0質量% ($(M(P)/M2) \times 100$ が1.0質量%)で、残りはZSM-5であった。

[0138] <実施例8>

MFI型ゼオライト触媒物質を以下の調製方法に変更したことの他は、実施例2と同様の操作を行った。

[0139] (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/Al₂O₃のモル数=40)12gをメノウ乳鉢に投入し、そこへ純水7.2gにオルトリン酸1.1740g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。

[0140] 上記の焼成後のPを含有するMF I型ゼオライト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0.1334g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を担持するMF I型ゼオライトを得た。続いて、MF I型ゼオライト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碎した後、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、Pを含有し且つPtを担持するMF I型ゼオライト触媒物質からなる成形体を得た。

[0141] ICP-OESで測定した結果、このMF I型ゼオライト触媒物質の化学組成は、白金0.5質量% ($(M(Pt)/M2) \times 100$ が0.5質量%)、リン2.9質量% ($(M(P)/M2) \times 100$ が2.9質量%)で、残りはZSM-5であった。

[0142] <比較例1>

硝酸アルミニウム九水和物の量を3.736gに変更し、硝酸ジルコニウム二水和物を用いなかったことの他は、実施例1と同様の操作を行った。

[0143] 比較例1において、得られたCu-Zn系触媒物質は、酸化銅(CuO)、酸化亜鉛(ZnO)、および酸化アルミニウム(Al_2O_3)からなり、化学組成は、酸化銅62.6質量%、酸化亜鉛27.2質量%、酸化アルミニウム10.2質量%であった。

[0144] <比較例2>

硝酸アルミニウム九水和物の量を1.234gに変更し、硝酸ジルコニウム二水和物の量を0.738gに変更したことの他は、実施例1と同様の操作を行った。

[0145] 比較例2において、得られたCu-Zn系触媒物質は、酸化銅(CuO)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)および酸化ジルコニ

ウム (ZrO_2) からなり、化学組成は、酸化銅 62.6 質量%、酸化亜鉛 27.2 質量%、酸化アルミニウム 3.4 質量%、酸化ジルコニウム 6.8 質量%、であった。

[0146] <比較例 3>

硝酸アルミニウム九水和物を用いず、硝酸ジルコニウム二水和物の量を 0.998 g に変更したことの他は、実施例 1 と同様の操作を行った。

[0147] 比較例 3 において、得られた Cu-Zn 系触媒物質は、酸化銅 (CuO)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化アルミニウム (Al_2O_3) および酸化ジルコニウム (ZrO_2) からなり、化学組成は、酸化銅 62.6 質量%、酸化亜鉛 27.2 質量%、酸化アルミニウム 1.0 質量%、酸化ジルコニウム 9.2 質量%であった。

[0148] <比較例 4>

MF I 型ゼオライト触媒物質を以下の調製方法に変更したことの他は、実施例 1 と同様の操作を行った。

[0149] (MF I 型ゼオライト触媒物質)

MF I 型ゼオライト (ZSM-5、 SiO_2 のモル数 / Al_2O_3 のモル数 = 40) 12 g をメノウ乳鉢に投入し、そこへ純水 7.2 g にオルトリン酸 0.7747 g 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。

[0150] 上記の焼成後の P を含有する MF I 型ゼオライト 10 g をメノウ乳鉢に投入し、そこへ 10% 塩酸 7.5758 g に塩化パラジウム 0.0837 g 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 Pd を担持する MF I 型ゼオライトを得た。続いて、MF I 型ゼオライトを錠剤成形器で直径 20 mm、厚さ約 1 mm のペレットとし、その

ペレットを乳鉢で粉碎した後、砕いた試料を $300\mu\text{m}$ のメッシュと $500\mu\text{m}$ 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 $300\sim 500\mu\text{m}$ 、粒状で、嵩密度が $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 、Pを含有し且つPt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。

[0151] ICP-OESで測定した結果、このMFⅠ型ゼオライト触媒物質の化学組成は、白金0質量% ($(M(\text{Pt})/M2) \times 100$ が0質量%)、パラジウム0.5質量%、リン1.9質量% ($(M(\text{P})/M2) \times 100$ が1.9質量%)で、残りはZSM-5であった。

[0152] <比較例5>

MFⅠ型ゼオライト触媒物質を以下の調製方法に変更したことの他は、実施例1と同様の操作を行った。

[0153] (MFⅠ型ゼオライト触媒物質)

MFⅠ型ゼオライト (ZSM-5、 SiO_2 のモル数/ Al_2O_3 のモル数=40) 12gをメノウ乳鉢に投入し、そこへ純水7.2gにオルトリン酸1.9979g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°C で10時間乾燥し、空気雰囲気下で常温から 500°C まで50分で昇温し同温度で120分間焼成した。

[0154] 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、そこへ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後、 100°C で10時間乾燥し、空気雰囲気下で常温から 500°C 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を担持するMFⅠ型ゼオライトを得た。続いて、MFⅠ型ゼオライト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碎した後、砕いた試料を $300\mu\text{m}$ のメッシュと $500\mu\text{m}$ 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 $300\sim 500\mu\text{m}$ 、粒状で、嵩密度が $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 、Pを含有し且つPt

を担持するMF I型ゼオライト触媒物質からなる成形体を得た。

[0155] ICP-OESで測定した結果、このMF I型ゼオライト触媒物質の化学組成は、白金0.5質量% ($(M(Pt)/M2) \times 100$ が0.5質量%)、リン4.7質量% ($(M(P)/M2) \times 100$ が4.7質量%)で、残りはZSM-5であった。

[0156] <比較例6>

MF I型ゼオライト触媒物質を以下の調製方法に変更したことの他は、実施例2と同様の操作を行った。

[0157] (MF I型ゼオライト触媒物質)

MF I型ゼオライト (ZSM-5、 SiO_2 のモル数/ Al_2O_3 のモル数=40) 12gを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。

[0158] 上記の焼成後のMF I型ゼオライト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0.1334g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、Ptを担持するMF I型ゼオライトを得た。続いて、MF I型ゼオライト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碎した後、砕いた試料を300 μm のメッシュと500 μm 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 μm 、粒状で、嵩密度が0.8g/cm³、Ptを担持するMF I型ゼオライト触媒物質からなる成形体を得た。

[0159] ICP-OESで測定した結果、このMF I型ゼオライト触媒物質の化学組成は、白金0.5質量% ($(M(Pt)/M2) \times 100$ が0.5質量%)、リン0質量% ($(M(P)/M2) \times 100$ が0質量%)で、残りはZSM-5であった。

[0160]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
$(M(ZrO_2)/M1) \times 100$ (mass%)	4.9	5.0	5.9	5.0	5.0	2.1	5.0	5.0	0	6.8	9.2	4.9	4.9	5.0
アルミナ (質量%)	5.3	5.2	4.3	5.2	5.2	8.1	5.2	5.2	10.2	3.4	1.0	5.3	5.3	5.2
Pt (質量%)	0.5	0.5	0.5	1.0	2.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0.5	0.5
P (質量%)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.0	2.9	1.9	1.9	1.9	1.9	4.7	0.0
COの転化率 (%)	93.3	93.4	92.0	93.2	93.3	92.2	94.2	89.1	88.4	90.4	84.1	86.4	86.7	92.9
プロパンおよびブタンの合計収率 (Cmol%)	31.8	31.1	28.3	31.4	30.3	30.6	30.6	28.6	27.7	27.2	24.3	23.8	0.37	31.7
プロパンの収率 (Cmol%)	24.2	25.3	21.4	24.0	23.4	23.4	23.7	21.8	20.7	19.9	17.9	14.2	0.24	20.3
ブタンの収率 (Cmol%)	7.6	5.8	6.9	7.4	6.9	7.2	6.9	6.8	7.1	7.4	6.4	9.5	0.13	11.4
プロパンおよびブタンの合計収率に 対するプロパンの収率の体積割合 (%)	80.9	85.3	80.4	81.3	81.8	81.2	82.0	81.0	79.6	78.3	78.7	66.5	71.1	70.3

[0161] 表1及び図1～5に示すように、Cu-Zn系触媒物質とPtを担持するMFⅠ型ゼオライト触媒物質とを含み、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酸化ジルコニウムとを含有し、Cu-Zn系触媒物質における酸化ジルコニウムの質量($M(ZrO_2)$)は、Cu-Zn系触媒物質の質量($M1$)に対して、0質量%超6.5質量%以下であり、MFⅠ型ゼオライト触媒物質は、Pを0質量%超4.5質量%未満含有する実施例1～8は、酸化ジルコニウムを含まない比較例1、酸化ジルコニウムの質量($M(ZrO_2)$)がCu-Zn系触媒物質の質量($M1$)に対して0質量%超6.5質量%以下の範囲外である比較例2～3、Ptを担持しない比較例4、Pの含有割合が0質量%超4.5質量%未満の範囲外である比較例5、Pを含有しない比較例6よりも、CO転化率、プロパンおよびブタンの合計収率およびプロパンの収率のいずれもが高かった。

請求の範囲

- [請求項1] Cu-Zn系触媒物質と、
Ptを担持するMFⅠ型ゼオライト触媒物質と、
を含み、
前記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、酸化ジルコニウムとを含有し、
前記Cu-Zn系触媒物質における前記酸化ジルコニウムの質量（ $M(ZrO_2)$ ）は、前記Cu-Zn系触媒物質の質量（ $M1$ ）に対して、0質量%超6.5質量%以下であり、
前記MFⅠ型ゼオライト触媒物質は、Pを0質量%超4.5質量%未満含有する、液化石油ガス合成用触媒。
- [請求項2] 前記Cu-Zn系触媒物質における前記酸化アルミニウムの質量（ $M(Al_2O_3)$ ）は、前記Cu-Zn系触媒物質の質量（ $M1$ ）に対して、3.5質量%以上8.0質量%以下である、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Cu-Zn系触媒物質の質量（ $M1$ ）と前記MFⅠ型ゼオライト触媒物質の質量（ $M2$ ）との合計質量（ $M1+M2$ ）に対する前記Cu-Zn系触媒物質の質量（ $M1$ ）の比（ $M1/(M1+M2)$ ）は、0.30以上0.95以下である、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MFⅠ型ゼオライト触媒物質におけるPtの質量（ $M(Pt)$ ）は、前記MFⅠ型ゼオライト触媒物質の質量（ $M2$ ）に対して0.1質量%以上10.0質量%以下である、請求項1に記載の液化石油ガス合成用触媒。
- [請求項5] 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に記載の液化石油ガス合成用触媒。

ス合成用触媒。

- [請求項6] 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7] 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6に記載の液化石油ガスの製造方法。
- [請求項8] 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6に記載の液化石油ガスの製造方法。
- [請求項9] 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6に記載の液化石油ガスの製造方法。