

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6802195号  
(P6802195)

(45) 発行日 令和2年12月16日(2020.12.16)

(24) 登録日 令和2年11月30日(2020.11.30)

(51) Int.Cl.	F I
<b>B O 1 J 35/10 (2006.01)</b>	B O 1 J 35/10 3 O 1 G
<b>B O 1 J 37/02 (2006.01)</b>	B O 1 J 37/02 1 O 1 Z
<b>B O 1 J 23/30 (2006.01)</b>	B O 1 J 23/30 Z
<b>B O 1 J 29/035 (2006.01)</b>	B O 1 J 29/035 Z
<b>C O 7 C 11/06 (2006.01)</b>	C O 7 C 11/06

請求項の数 11 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-568232 (P2017-568232)	(73) 特許権者	316017181
(86) (22) 出願日	平成28年6月23日 (2016.6.23)		サウジ アラビアン オイル カンパニー
(65) 公表番号	特表2018-520863 (P2018-520863A)		Saudi Arabian Oil Company
(43) 公表日	平成30年8月2日 (2018.8.2)		サウジアラビア国 31311 ダーラン
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/039025		ビーオー ボックス 5000
(87) 国際公開番号	W02017/003821	(73) 特許権者	514250632
(87) 国際公開日	平成29年1月5日 (2017.1.5)		キング ファハド ユニバーシティ オブ
審査請求日	令和1年6月21日 (2019.6.21)		ペトロリウム アンド ミネラルズ
(31) 優先権主張番号	62/188,129		サウジアラビア国, ダーラン 31261
(32) 優先日	平成27年7月2日 (2015.7.2)		, ビー. オー. ボックス 691
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	100073184
			弁理士 柳田 征史
早期審査対象出願			
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メソポーラスシリカフォームメタセシス触媒を使用するプロピレン生成

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プロピレンを生成するためのメタセシスプロセスであって、  
 モリブデン、レニウム、タングステン、またはそれらの組み合わせの酸化物を含浸させた非晶質メソポーラスシリカフォームを含むメタセシス触媒を提供する工程であって、前記メタセシス触媒は、少なくとも  $3\text{ nm} \sim 40\text{ nm}$  の細孔径分布及び少なくとも  $0.700\text{ cm}^3/\text{g}$  の全細孔容積を有する、工程と、

ブテンを含む供給流を前記メタセシス触媒と接触させることによって、プロピレンを含む生成物流を生成する工程であって、前記メタセシス触媒は、 $0.125\text{ mmol/g} \sim 0.500\text{ mmol/g}$  の総酸度、及び  $400 \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$  の表面積を有する、工程と、を含む、メタセシスプロセス。

【請求項 2】

前記メタセシス触媒は、2 - ブテンの 1 - ブテンへの異性化、続いて、プロピレンを含むメタセシス生成物流への 2 - ブテン及び 1 - ブテンの交差メタセシスを触媒する、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記 2 - ブテンの少なくとも 90% は、異性化を介して 1 - ブテンに変換される、請求項 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記細孔径分布は、少なくとも  $4\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$  であり、前記全細孔容積は、少なくと

10

20

も  $0.800 \text{ cm}^3 / \text{g} \sim 1.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$  である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記メタセシス触媒は、1 ~ 50 の酸化タングステンに対するシリカのモル比を有する、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 6】

前記メタセシス触媒は、5 ~ 15 重量 % の酸化タングステンを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 7】

プロピレンを生成するためのメタセシス触媒であって、

モリブデン、レニウム、タングステン、またはそれらの組み合わせの酸化物を含浸させた非晶質メソポーラスシリカフォームであって、前記メタセシス触媒は、少なくとも  $3 \text{ nm} \sim 40 \text{ nm}$  の細孔径分布及び少なくとも  $0.700 \text{ cm}^3 / \text{g}$  の全細孔容積を有し、 $0.125 \text{ mmol} / \text{g} \sim 0.500 \text{ mmol} / \text{g}$  の総酸度、及び  $400 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積を有する、非晶質メソポーラスシリカフォーム、を含む、メタセシス触媒。

【請求項 8】

前記細孔径分布は、少なくとも  $4 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$  であり、前記全細孔容積は、少なくとも  $0.800 \text{ cm}^3 / \text{g} \sim 1.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$  である、請求項 7 に記載のメタセシス触媒。

【請求項 9】

前記メタセシス触媒は、1 ~ 50 の酸化タングステンに対するシリカのモル比を有する、請求項 7 に記載のメタセシス触媒。

【請求項 10】

前記メタセシス触媒は、5 ~ 15 重量 % のタングステン酸化物を含む、請求項 7 に記載のメタセシス触媒。

【請求項 11】

前記メタセシス触媒は、 $2 \text{ nm} \sim 4 \text{ nm}$  の範囲の平均細孔径を有する、請求項 7 に記載のメタセシス触媒。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本出願は、2015 年 7 月 2 日に提出された米国仮出願第 62 / 188,129 号に対する優先権を主張し、該仮出願は、参照することによりその内容全体が本明細書に組み込まれる。

【技術分野】

【0002】

本開示の実施形態は、概して、プロピレン生成に関し、より具体的には、非晶質メソポーラスシリカフォームメタセシス触媒を使用して、メタセシスを介して、ブテンを含む流をプロピレンに変換することに関する。

【背景技術】

【0003】

近年、ポリプロピレン、酸化プロピレン、及びアクリル酸の成長市場に供給するために、プロピレンの需要が劇的に増加している。現在、世界で生成されるプロピレン（7 千 4 百万トン / 年）の大部分は、主にエチレンを生成する水蒸気分解装置からの副産物（57 %）、または主にガソリンを生成する流動接触分解（FCC）装置からの副産物（30 %）である。これらのプロセスでは、プロピレンの需要の急増に十分対応することができない。しかしながら、これらのプロセスにより共同生成されるより低価のブテンの処理により、下流統合及び相対的経済性に応じて価値を付加する機会が、精製業者または石油化学製品生産業者に与えられる。プロパン脱水素化（PDH）、エチレン及びブテンのメタセシス、高過酷度 FCC、オレフィン分解、ならびにメタルからオレフィンへの転化（MTO）等のいわゆるプロピレン目的プロセスは、プロピレン生成全体の約 12 % に寄与している。しかしながら、プロピレン需要の成長は、エチレン及びガソリン / 留分需要の成

長を超えており、プロピレン供給は、需要の増加に追い付いていない。

【0004】

オレフィンメタセシスは、プロピレンに対する市場の需要を満たすために、低値ブテンプールの組成物を変化させるための有用な反応と考えられている。2010年、メタセシスを介するプロピレン生成は、世界のプロピレン供給の約5%を占めた。この分野は、過去5年間にわたって最も急成長しているプロピレン目的生成ルートである。中東及びアジアで新しい施設が操業を開始するに伴い、メタセシスを介するプロピレン生成は、増加すると予測される。

【0005】

触媒オレフィンメタセシスは、単純かつ安価の有機分子を複雑かつ有効な分子に変えることができる有用な反応である。オレフィンメタセシスでは、2つのオレフィン分子が、触媒存在下で2重結合の周囲の基を交換する。オレフィンは、構造及び組成によって異なる分子、または2つの同一の分子であり得る。一般的に、オレフィンメタセシス反応の反応温度は、室温ほどの低さであってもよく、または最大約500以上の温度であってもよく、出発物質、使用する触媒、及び反応を実行する培地の種類によって決まる。

【0006】

しかしながら、オレフィンメタセシス触媒には、多くの場合、プロピレン及び他の生成物を産生するための必須の選択性がない。加えて、オレフィンメタセシス触媒は、芳香族生成物からのコーキングにより失活を受ける。

【発明の概要】

【0007】

したがって、ブテンメタセシスを使用するプロピレンの選択的生成のための触媒調製が継続して必要である。本開示の実施形態は、金属酸化物を含浸させた非晶質メソポーラスシリカフォームを含むメタセシス触媒を使用するメタセシスを介したプロピレンの生成を対象とする。

【0008】

一実施形態によると、プロピレンを生成するためのメタセシスプロセスが提供される。該プロセスは、金属酸化物を含浸させた非晶質メソポーラスシリカフォームを含むメタセシス触媒を提供することを含む。メタセシス触媒は、少なくとも3ナノメートル(nm)～約40nmの細孔径分布及び少なくとも0.700立方センチメートル/グラム( $\text{cm}^3/\text{g}$ )の全細孔容積を有する。メタセシスプロセスは、ブテンを含む供給流をメタセシス触媒と接触させることによって、プロピレンを含む生成物流を生成することをさらに含む。

【0009】

別の実施形態によると、プロピレンを生成するためのメタセシス触媒が提供される。メタセシス触媒は、金属酸化物を含浸させた非晶質メソポーラスシリカフォームを含む。メタセシス触媒は、少なくとも3nm～約40nmの細孔径分布及び少なくとも0.700 $\text{cm}^3/\text{g}$ の全細孔容積を有する。全細孔容積は、単位重量当たりの全細孔容積を指す。

【0010】

本実施形態の追加の特長及び利点は、以下の発明を実施するための形態に記載され、部分的には、その説明により当業者に容易に明白になるか、または以下の発明を実施するための形態、請求項、及び添付の図面を含む、説明される実施形態を实践することによって認識される。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本開示の1つ以上の実施形態に従う、10重量%の酸化タングステン( $\text{WO}_3$ )を含浸させた非晶質メソポーラスシリカフォームの透過電子顕微鏡法(TEM)画像である。

【図2】 $\text{WO}_3$ を含浸させたSBA-15シリカ担体のTEM画像である。

【図3】 $\text{WO}_3$ を含浸させたMCM-41担体のTEM画像である。

10

20

30

40

50

【図 4】本開示の 1 つ以上の実施形態に従う、図 1 ~ 図 3 の触媒の異性化活性及び 2 - ブテン変換を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本開示の実施形態は、触媒によるメタセシスを介して、ブテン流をプロピレンに変換するためのシステム及び方法を対象とする。本出願で使用される際、「メタセシス」は、概して、化学式 1 及び化学式 2 で以下に示すような、メタセシス触媒を使用する 2 - ブテン異性化と、その後の交差メタセシスとの 2 段階プロセスである。

【0013】

【化 1】

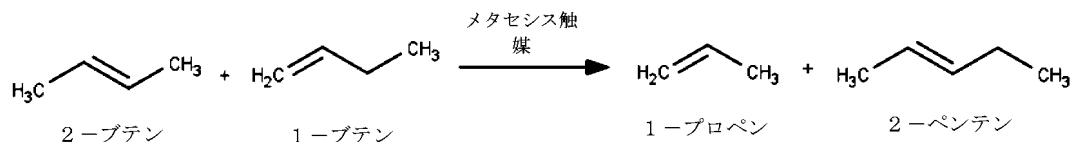
化学式 1 : 2 - ブテン異性化



【0014】

【化 2】

化学式 2 : 交差メタセシス



【0015】

化学式 1 及び化学式 2 で示すように、「メタセシス」反応は、これらの反応物及び生成物に限定されないが、これは、反応方法論の基本的な図である。図示するように、メタセシス反応は、2 つのアルケン分子の間で起こる。2 重結合の炭素原子に結合された基は、分子間で交換され、取り換えられた基を有する 2 つの新しいアルケンを生成する。オレフィン分子の触媒との配位が重要な役割を果たし、新しく形成された分子の 2 重結合上の置換基の立体的影響も重要な役割を果たすため、オレフィンメタセシス反応のために選択される特定の触媒は、シス異性体またはトランス異性体が形成されるか否かを判定するのに役立つ。

【0016】

本明細書において、メタセシス触媒は、金属酸化物を含浸させた非晶質メソポーラスシリカフォームを含んでもよい。本出願で使用される際、「非晶質メソポーラスシリカフォーム」は、不規則な構造及び狭い細孔径分布を有するシリカ担体を意味する。この不規則な構造は、無作為であるため、開示された従来のシリカ担体の 6 面構造または立方構造とは異なってもよい。具体的には、非晶質メソポーラスシリカフォームは、少なくとも 3 nm ~ 約 40 nm の狭い細孔径分布及び少なくとも 0.700 cm<sup>3</sup> / g の全細孔容積を有する。理論に束縛されるものではないが、この細孔径分布及び細孔容積は、金属酸化物によってより良好な触媒活性及び細孔閉鎖の減少を達成するようにサイズ決定されるが、一方、より小さな細孔容積及び細孔径のメタセシス触媒は、細孔閉鎖の影響を受けやすいため、触媒活性が低下する。閉鎖が減少すると、非晶質メソポーラスシリカフォーム上で、WO<sub>3</sub> 等の金属酸化物種のより高い分散がもたらされる。WO<sub>3</sub> 高分散により、高メタセシス活性、ひいては高プロピレン収率もたらされる。

【0017】

1 つ以上の実施形態では、細孔径分布は、少なくとも 3 nm ~ 約 40 nm、または約 3 nm ~ 約 20 nm、または約 4 nm ~ 約 10 nm、または約 4 nm ~ 約 8 nm、または約

10

20

30

40

50

4 nm ~ 約 6 nm の範囲であってもよい。さらなる実施形態では、全細孔容積は、少なくとも  $0.700 \text{ cm}^3 / \text{g}$  ~ 約  $2.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、または約  $0.800 \text{ cm}^3 / \text{g}$  ~ 約  $2.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、または約  $0.800 \text{ cm}^3 / \text{g}$  ~ 約  $1.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、または約  $0.800 \text{ cm}^3 / \text{g}$  ~ 約  $1.25 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、または約  $0.800 \text{ cm}^3 / \text{g}$  ~ 約  $1.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、または約  $0.850 \text{ cm}^3 / \text{g}$  ~ 約  $1.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$  であってもよい。

【0018】

さらに、メタセシス触媒は、約  $0.125 \text{ mmol} / \text{g}$  (mmol/g) ~ 約  $0.500 \text{ mmol} / \text{g}$  の総酸度を有する。理論に束縛されるものではないが、その物質が  $0.500 \text{ mmol} / \text{g}$  を超える場合、分解反応及び水素転移反応等の他の有害な副反応が生じる場合がある。さらなる実施形態では、メタセシス触媒は、約  $0.125 \text{ mmol} / \text{g}$  ~ 約  $0.250 \text{ mmol} / \text{g}$ 、または約  $0.125 \text{ mmol} / \text{g}$  ~ 約  $0.150 \text{ mmol} / \text{g}$  の総酸度を有してもよい。種々の表面積が企図されるが、メタセシス触媒は、1つ以上の実施形態では、少なくとも約  $400 \text{ m}^2 / \text{g}$  ( $\text{m}^2 / \text{g}$ )、または約  $400 \text{ m}^2 / \text{g}$  ~ 約  $800 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、または約  $400 \text{ m}^2 / \text{g}$  ~ 約  $500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、または約  $400 \text{ m}^2 / \text{g}$  ~ 約  $450 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、または約  $425 \text{ m}^2 / \text{g}$  ~ 約  $450 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積を有してもよい。

【0019】

メタセシス反応の触媒は、シリカフォームの含浸金属酸化物である。金属酸化物は、周期表 IUPAC 群番号 6 ~ 10 からの金属のうちの1つまたはその酸化物を含んでもよい。1つ以上の実施形態では、金属酸化物は、モリブデン、レニウム、タングステン、またはそれらの組み合わせの酸化物であってもよい。特定の実施形態では、金属酸化物は、酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ ) である。種々の量の金属酸化物が非晶質メソポーラスシリカフォームに含浸されてもよいことが企図される。例えば、それらに限定されないが、金属酸化物、例えば、 $\text{WO}_3$  に対するシリカのモル比は、約 1 ~ 約 50、または約 1 ~ 約 40、または約 5 ~ 約 30、または約 5 ~ 約 15 である。さらに、メタセシス触媒は、約 1 ~ 約 50 重量%、または約 2 ~ 約 25 重量%、または約 5 ~ 約 15 重量%の金属酸化物、例えば、 $\text{WO}_3$  を含んでもよい。

【0020】

加えて、他の随意の成分が、含浸されたメソポーラスシリカフォーム触媒に含まれてもよい。例えば、メタセシス触媒は、構造化剤を含んでもよい。一実施形態では、構造化剤は、トリブロック共重合体構造化剤である。さらなる実施形態では、トリブロック共重合体構造化剤は、ポリ(エチレングリコール)-ブロック-ポリ(プロピレングリコール)-ブロック-ポリ(エチレングリコール)構造であり、これは、ポロキサマー構造とも呼ばれ得る。界面活性剤トリブロック共重合体構造化剤の1つの適切な市販の実施形態は、BASF Corporation の Pluronic (登録商標) P123 である。

【0021】

作用時、プロピレンを含む生成物流は、メタセシス触媒と接触させることにより、メタセシス変換を介してブテンを含む流から生成される。ブテン流は、2-ブテンを含み、随意で、1-ブテン、トランス-2-ブテン、及びシス-2-ブテン等の1つ以上の異性体を含む。本考察は、ブテンベースの供給流を中心とするが、他の  $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  成分も供給流に存在してもよいことが知られている。前に示したように、メタセシスは、2-ブテンの1-ブテンへの異性化を伴い、続いて、プロピレンとペンテン等の他のアルケン/アルカンを含むメタセシス生成物流への2-ブテン及び1-ブテンの交差メタセシスを伴う。

【0022】

メタセシス触媒を組み込む種々のシステムが企図される。このようなシステムに関する詳細について、Systems and Methods of Producing Propylene と題する同時係属の Saudi Aramco の米国出願第 62 / 188,052 号が、参照によりその全体が組み込まれる。

【0023】

ブテン流の触媒との接触について種々の作用条件が企図される。例えば、ブテン流は、

10

20

30

40

50

約10～約10,000 hr<sup>-1</sup>、または約300～約1200 hr<sup>-1</sup>の空間速度で、メタセシス触媒と接触してもよい。さらに、ブテン流は、約200～約600、または約300～約600の温度で、メタセシス触媒と接触してもよい。さらに、ブテン流は、約1～約30バール、または約1～約10バールの圧力で、メタセシス触媒と接触してもよい。随意で、メタセシス触媒は、メタセシスの前に前処理されてもよい。例えば、メタセシス触媒は、少なくとも約400、または少なくとも約500の温度で、メタセシスの前に約1～約5時間、N<sub>2</sub>で前処理されてもよい。

#### 【0024】

1つ以上の実施形態では、生成物流は、少なくとも約35モル%のプロピレン、及び1モル%未満の芳香族を含んでもよい。理論に束縛されるものではないが、芳香族収率が、触媒失活をもたらす得るコークス形成を引き起こすため、低いことが望ましい。理論に束縛されるものではないが、プロピレン収率の改善及び副反応の減少は、2-ブテンの1-ブテンへの異性化の高選択性に部分的に起因する。例えば、本メタセシス触媒は、異性化を介して少なくとも90重量%、または少なくとも95重量%の2-ブテンの1-ブテンへの変換を産生してもよい。さらに、異性化を介する1-ブテンの収率を増加させることによって、後続の2-ブテン及び1-ブテンの交差メタセシスは、生成物流中により多くのプロピレンを産生することができる。

#### 【0025】

後述の実施例で実証されるように、非晶質メソポーラスシリカフォームに担持されたタングステンは、MCM-41及びSBA-15等の規則的なシリカ担体に担持されたタングステンと比べて、より高い2-ブテン変換及びより良好なプロピレン収率を有する。前述の説明を繰り返すと、MCM-41及びSBA-15と比較して、2-ブテンの1-ブテンへの選択的異性化及びより低い水素転移反応（より低い芳香族形成）は、非晶質メソポーラスシリカフォームの追加の利点である。望ましくないイソブチレン形成も、MCM-41及びSBA-15と比較して、非晶質メソポーラスシリカフォームでは減少する。

#### 【0026】

種々の他のメタセシス触媒が企図されるが、酸化タングステンが含浸されたメソポーラスシリカ触媒を生成するための以下の方法は、水溶性トリブロック共重合体界面活性剤溶液をケイ酸ナトリウム溶液と混合することによって前駆体シリカフォーム溶液を調製することと、乾燥工程を介して前駆体シリカフォーム溶液を凝固させることと、固体前駆体シリカフォームを焼成することと、焼成後に、酸化タングステンを固体前駆体シリカフォームに湿式含浸することと、湿式含浸後に、乾燥させて、酸化タングステンが含浸されたメソポーラスシリカ触媒を生成することを含む。水溶性トリブロック共重合体界面活性剤溶液は、酸及び塩を含む。酸は、酢酸を含んでもよく、塩は、フッ化アンモニウムを含んでもよい。

#### 【実施例】

#### 【0027】

実施例1：WO<sub>3</sub>/シリカフォーム（触媒-A）の調製

超大細孔を有するメソポーラスシリカフォームを以下の方法で合成した。典型的な合成では、3.0グラム（g）の中性トリブロック共重合体界面活性剤、Pluronic（登録商標）P123を、酢酸（3.0g）、脱イオン（DI）水（52g）、及びフッ化アンモニウム（0.3g）の混合物中で、40℃で溶解した。2時間攪拌した後、水（40g）中のケイ酸ナトリウム（2.35g）の溶液を添加し、結果として得られた混合物を5分間強く攪拌しながら反応させた。次いで、混合物を40℃で24時間静止状態下に置き、その後、70℃で一晩エイジングした。固体生成物をDI水で洗浄し、濾過で収集し、空気乾燥させた。次いで、得られた固体を560℃で6時間焼成し、鋳型を取り除いた。

#### 【0028】

シリカフォームを湿式含浸方法に従って10重量%のWO<sub>3</sub>で含浸させた。典型的な合成では、2gのシリカフォームを60ミリリットル（ml）の蒸留水中で懸濁し、0.2

10

20

30

40

50

112 g のメタタングステン酸アンモニウムを添加した。結果として得られた混合物を 3 時間攪拌し、オーブンで 100 で一晩乾燥させた。その物質を 550 で 5 時間焼成した。

#### 【0029】

実施例 2：WO<sub>3</sub> / SBA-15（触媒 B）の調製

トリブロック共重合体、ポリ（エチレングリコール）- ブロック - ポリ（プロピレングリコール）- ブロック - ポリ（エチレングリコール）を構造指向剤として使用して、SBA-15 物質を合成した。典型的な合成では、4 g の Pluronic P123 を 30 ml の水に添加した。数時間攪拌した後、透明な溶液を得た。約 70 g の 0.28 Molar（M）塩酸をそれに添加し、その溶液をさらに 2 時間攪拌した。次いで、9 g のオルトケイ酸テトラエチル（TEOS）を添加し、結果として得られた混合物を 40 で 24 時間攪拌し、最終的に 48 時間で 100 まで加熱した。固体生成物を濾過によって回収し、水で数回洗浄し、100 で一晩乾燥させた。最終的に、その生成物を 550 で 6 時間焼成し、鋳型を取り除いた。

10

#### 【0030】

SBA-15 を湿式含浸方法に従って 10 重量%の WO<sub>3</sub> で含浸させた。典型的な合成では、2 グラムのシリカフォームを 60 ml の蒸留水中で懸濁し、0.2112 g のメタタングステン酸アンモニウムを添加した。結果として得られた混合物を 3 時間攪拌し、オーブンで 100 で一晩乾燥させた。その物質を 550 で 5 時間焼成した。

#### 【0031】

実施例 3：WO<sub>3</sub> / MCM-41（触媒 - C）の調製

MCM-41 を、Beckra [J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. - U. Chu, D. H. Olsen, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, J. Am. Chem. Soc. 114, 10834 (1992)] の手順に従って合成した。

20

#### 【0032】

MCM-41 を湿式含浸方法に従って 10 重量%の WO<sub>3</sub> で含浸させた。典型的な合成では、2 グラムのシリカフォームを 60 ml の蒸留水中で懸濁し、0.2112 g のメタタングステン酸アンモニウムを添加した。結果として得られた混合物を 3 時間攪拌し、オーブンで 100 で一晩乾燥させた。その物質を 550 で 5 時間焼成した。

30

#### 【0033】

実施例 4：触媒評価

調製した触媒を、ブテンメタセシス反応に対するその活性及び選択性について、固定床連続流式反応器（ID 0.25 in、Autoclave Engineers Ltd）において大気圧で検査した。一定量の触媒試料（2 ml）を、炭化ケイ素が反応器の上部及び底部にある状態で反応器の管に詰めた。触媒を N<sub>2</sub> 下で 550 で 1 時間前処理した。全反応を、550、900 h<sup>-1</sup> の GHSV（ガス空間速度）、大気圧で、窒素を希釈剤（25 ml / 分）として含む供給物として 2 - ブテン（5 ml / 分）を使用して実行した。CP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> キャピラリーカラム（50 メートル（m）長 × 0.32 ミリメートル（mm）I.D. × 膜厚（df）= 5 マイクロメートル（μm））を備えるフレームイオン化検出器（FID）を含む Varian ガスクロマトグラフ（Varian 450 - GC）を使用して、反応生成物の定量分析をオンラインで実行した。

40

#### 【0034】

触媒 A ~ C で認められた物理化学的パラメータを表 1 に提示する。触媒 A は、触媒 B 及び C と比較して、より高い細孔径及び細孔容積を有する。これによって、WO<sub>3</sub> の含浸が触媒 A の細孔を閉鎖しないことが示される。触媒 A の総酸度も、触媒 B 及び C よりも高く、酸化タングステンの担体におけるより高い分散が示される。

#### 【0035】

50

【表 1】

表 1

触媒	表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	平均細孔径 (nm)	全細孔容積 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	総酸度 (mmol. / g)
10%WO <sub>3</sub> /シリ カフォーム (A)	436	4.07	0.887	0.129
10%WO <sub>3</sub> /MC M-41 (B)	419	2.1	0.453	0.118
10%WO <sub>3</sub> /SB A-15 (C)	468	2.73	0.636	0.108

10

## 【0036】

触媒の透過電子顕微鏡法 (TEM) 画像を、200キロボルト (kV) で動作する J E O L J E M 3010 電子顕微鏡で実施した。触媒を超音波処理によってメタノール中で分散させた。数滴の分散液を、炭素被覆した銅の格子の上に滴下し、その後、室温で空气中に溶媒蒸発させた。図1～図3は、3つの試料の TEM 画像を提示する。図1は、10W/シリカフォームが、図2に示す10W/SBA-15及び図3に示す10W/MCM-41と比較して、タングステンが十分に分散されていることを呈することを示す。タングステン種の凝集は、10W/SBA-15及び10W/MCM-41よりも10W/シリカフォームでは低かった。これによって、10W/シリカフォームが、他の触媒と比較して、メタセシス反応に利用可能な活性種を多く有することが示される。

20

## 【0037】

## 実施例5：異性化性能

図4のグラフは、900h<sup>-1</sup>のGHSV (ガス空間速度) で、大気圧で、窒素を希釈剤 (25ml/分) として含む供給物として2-ブテン (5ml/分) を使用する図1～図3の触媒の異性化活性及び2-ブテン変換を示す。図示するように、2-ブテン変換 (左側のY軸で示す) は、触媒A～Cについて類似の結果をもたらした。しかしながら、2-ブテンの1-ブテンへの異性化は、触媒A～C間で大きく異なる。具体的には、シリカフォーム触媒Aは、450℃で95重量%の選択性の値を有するが、他の触媒B及びCは、90%以下である。上述のように、異性化選択性が高くなると、交差メタセシス工程で産生されるプロピレンの量が増加する。また、異性化選択性が高くなると、コーキング及び触媒失活を引き起こし得る副反応も減少する。

30

## 【0038】

## 実施例6：メタセシス性能

表2は、550 (GHSV 900h<sup>-1</sup>) での触媒A～Cのメタセシス活性を示す。2-ブテンのメタセシス反応 (反応温度: 550、大気圧、GHSV 900h<sup>-1</sup>) における触媒A～Cの触媒性能。シリカフォームを担体として調製された触媒Aは、触媒B及びCと比較して、より高い2-ブテン変換及びより良好なプロピレン収率を示す。触媒Aのより高い収率は、2-ブテンの1-ブテンへの選択的異性化に関連し、これが、さらなる交差メタセシス反応を受けてプロピレンを生成する。触媒Aは、大きな細孔径を有し、これが、高メタセシス活性をもたらすWO<sub>3</sub>種のより高い分散を提供する。物質の酸性は、2-ブテンの1-ブテンへの異性化において重要な役割を果たし、これが、2-ブテンと1-ブテンとの間のメタセシス反応の活性を強化する。芳香族及びより高い化合物の収率が、他の触媒と比較して、触媒Aについて、少ないことが分かり、それによって、触媒Aのより高いメタセシス活性が示された。

40

## 【0039】



【表 2】

表 2

収率 (モル%)	10W/シリカフォーム (A)	10W/SBA-15 (B)	10W/MCM-41 (C)
C <sub>2</sub> =	10.67	8.35	8.79
C <sub>3</sub> =	35.95	33.29	31.84
1-C <sub>4</sub> =	8.41	10.57	9.38
2-C <sub>4</sub> =	17.47	23.28	19.78
i-C <sub>4</sub> =	5.78	2.02	8.48
C <sub>5</sub> =	20.79	21.33	19.19
C <sub>6</sub> +	0.93	1.16	2.54

10

## 【0040】

## 計算方法論

試料の表面積を、AUTOSORB-1 (Quantachrome) を使用して 77 K で窒素吸着によって測定した。吸着測定前に、試料 (約 0.1 g) を 220 で 2 時間窒素フロー下で加熱した。触媒の窒素吸着等温線を液体窒素温度 (77 K) で測定した。表面積及び細孔径分布を Brunauer Emmett-Teller (BET) 方法及び Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法によってそれぞれ計算した。全細孔容積を、 $P/P_0 = 0.99$  で吸着した  $N_2$  の量から推定した。Barrett EP、Joyner LJ、Halenda PH、J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373-380。

20

## 【0041】

ニッケル濾過した CuK 放射線 ( $\lambda = 1.5406$ 、30 kV、及び 15 mA) を使用して、Rigaku Mini-flex II システムで粉末 X 線回折 (XRD) によってゼオライト試料を特性評価した。0.02° のステップサイズを有する  $2^\circ \text{min}^{-1}$  の検出器角速度で、1.2-50° (2 $\theta$ ) からの静的走査モードで XRD パターンを記録した。

30

## 【0042】

メタセシス触媒でプロピレンを製造する方法の種々の態様が、本出願において説明されること、及びこのような態様が、種々の他の態様と併用して利用されてもよいことをここで理解されたい。

## 【0043】

第 1 の態様では、本開示は、金属酸化物を含浸させた非晶質メソポーラスシリカフォームを含むメタセシス触媒を提供することを含む、プロピレンを生成するためのメタセシスプロセスを提供し、メタセシス触媒は、少なくとも 3 nm ~ 40 nm の細孔径分布及び少なくとも  $0.700 \text{ cm}^3/\text{g}$  の全細孔容積を有する。該プロセスは、ブテンを含む供給流をメタセシス触媒と接触させることによって、プロピレンを含む生成物流を生成することをさらに含む。

40

## 【0044】

第 2 の態様では、本開示は、第 1 の態様に記載のプロセスを提供し、該プロセスは、トリブロック共重合体構造化剤をさらに含み、トリブロック共重合体構造化剤は、ポリ(エチレングリコール)-ブロック-ポリ(プロピレングリコール)-ブロック-ポリ(エチレングリコール)構造である。

## 【0045】

第 3 の態様では、本開示は、第 1 または第 2 の態様に記載のプロセスを提供し、金属酸化物は、湿式含浸を介して含浸される。

## 【0046】

50

第4の態様では、本開示は、第1～第3の態様のうちのいずれか1つに記載のプロセスを提供し、供給流は、2-ブテン、ならびに随意で1-ブテン、トランス2-ブテン、及びシス2-ブテンのうちの1つ以上を含む。

【0047】

第5の態様では、本開示は、第1～第4の態様のうちのいずれか1つに記載のプロセスを提供し、メタセシス触媒は、2-ブテンの1-ブテンへの異性化、続いて、プロピレンを含むメタセシス生成物流への2-ブテン及び1-ブテンの交差メタセシスを触媒し、2-ブテンの少なくとも90%は、異性化を介して1-ブテンに変換される。

【0048】

第6の態様では、本開示は、第1～第5の態様のうちのいずれか1つに記載のプロセスを提供し、細孔径分布は、少なくとも4nm～約10nmである。

10

【0049】

第7の態様では、本開示は、第1～第6の態様のうちのいずれか1つに記載のプロセスを提供し、全細孔容積は、少なくとも0.800cm<sup>3</sup>/g～約1.5cm<sup>3</sup>/gである。

【0050】

第8の態様では、本開示は、第1～第7の態様のうちのいずれか1つに記載のプロセスを提供し、メタセシス触媒は、約0.125mmol/g～約0.500mmol/gの総酸度を有する。

【0051】

20

第9の態様では、本開示は、第1～第8の態様のうちのいずれか1つに記載のプロセスを提供し、金属酸化物は、周期表IUPAC群番号6～10の金属のうちの1つまたはその酸化物を含む。

【0052】

第10の態様では、本開示は、第1～第9の態様のうちのいずれか1つに記載のプロセスを提供し、金属酸化物は、モリブデン、レニウム、タングステン、またはそれらの組み合わせの酸化物である。

【0053】

第11の態様では、本開示は、第1～第10の態様のうちのいずれか1つに記載のプロセスを提供し、金属酸化物は、酸化タングステンである。

30

【0054】

第12の態様では、本開示は、第1～第11の態様のうちのいずれか1つに記載のプロセスを提供し、メタセシス触媒は、約5～約15重量%の金属酸化物を含む。

【0055】

第13の態様では、本開示は、第1～第12の態様のうちのいずれか1つに記載のプロセスを提供し、メタセシス触媒は、約400～約500m<sup>2</sup>/gの表面積を有する。

【0056】

第14の態様では、本開示は、第1～第13の態様のうちのいずれか1つに記載のプロセスを提供し、少なくとも約500の温度で、メタセシスの前に、N<sub>2</sub>で約1～約5時間メタセシス触媒を前処理することをさらに含む。

40

【0057】

第15の態様では、本開示は、第1～第14の態様のうちのいずれか1つに記載のプロセスを提供し、ブテンとメタセシス触媒との間の接触は、約10～約10,000hr<sup>-1</sup>の空間速度、約300～約600の温度、及び約1～約10バールの圧力で生じる。

【0058】

第16の態様では、本開示は、第1～第15の態様のうちのいずれか1つに記載のプロセスを提供し、生成物流は、少なくとも約35モル%のプロピレンを含む。

【0059】

第17の態様では、本開示は、第1～第16の態様のうちのいずれか1つに記載のプロセスを提供し、生成物流は、少なくとも約10モル%のエチレンを含む。

50

## 【0060】

第18の態様では、本開示は、第1～第17の態様のうちのいずれか1つに記載のプロセスを提供し、生成物流は、1モル%未満の芳香族を含む。

## 【0061】

第19の態様では、本開示は、第1～第18の態様に記載のプロセスのうちのいずれかでの使用に適切なプロピレンを生成するためのメタセシス触媒を提供し、メタセシス触媒は、金属酸化物を含浸させた非晶質メソポーラスシリカフォームを含み、メタセシス触媒は、少なくとも3nm～約40nmの細孔径分布及び少なくとも0.700cm<sup>3</sup>/gの全細孔容積を含む。

## 【0062】

第20の態様では、本開示は、第19の態様に記載のメタセシス触媒を提供し、トリブロック共重合体構造化剤をさらに含み、トリブロック共重合体構造化剤は、ポリ(エチレングリコール)-ブロック-ポリ(プロピレングリコール)-ブロック-ポリ(エチレングリコール)構造である。

## 【0063】

第21の態様では、本開示は、第19または第20の態様に記載のメタセシス触媒を提供し、細孔径分布は、少なくとも4nm～約10nmである。

## 【0064】

第22の態様では、本開示は、第19～第21の態様のうちのいずれか1つに記載のメタセシス触媒を提供し、全細孔容積は、少なくとも0.800cm<sup>3</sup>/g～約1.5cm<sup>3</sup>/gである。

## 【0065】

第23の態様では、本開示は、第19～第22の態様のうちのいずれか1つに記載のメタセシス触媒を提供し、メタセシス触媒は、約0.125mmo1/g～約0.500mmo1/gの総酸度を有する。

## 【0066】

第24の態様では、本開示は、第19～第23の態様のうちのいずれか1つに記載のメタセシス触媒を提供し、金属酸化物は、モリブデン、レニウム、タングステン、またはそれらの組み合わせの酸化物である。

## 【0067】

第25の態様では、本開示は、第19～第24の態様のうちのいずれか1つに記載のメタセシス触媒を提供し、金属酸化物は、酸化タングステンである。

## 【0068】

第26の態様では、本開示は、第19～第25の態様のうちのいずれか1つに記載のメタセシス触媒を提供し、非晶質メソポーラスシリカフォームは、約1～約50の酸化タングステンに対するシリカのモル比を有する。

## 【0069】

第27の態様では、本開示は、第19～第26の態様のうちのいずれか1つに記載のメタセシス触媒を提供し、メタセシス触媒は、約5～約15重量%の金属酸化物を含む。

## 【0070】

第28の態様では、本開示は、第19～第27の態様のうちのいずれか1つに記載のメタセシス触媒を提供し、メタセシス触媒は、約2nm～約4nmの範囲の細孔径を有する。

## 【0071】

第29の態様では、本開示は、第19～第28の態様のうちのいずれか1つに記載のメタセシス触媒を提供し、メタセシス触媒は、約400～約500m<sup>2</sup>/gの表面積を有する。

## 【0072】

種々の修正及び変形を、主張される主題の趣旨及び範囲を逸脱することなく、説明された実施形態に加えてもよいことが当業者に明白であるべきである。したがって、このよう

10

20

30

40

50

な修正及び変形が、添付の請求項及びその同等物の範囲内にあるという条件で、本明細書が、種々の説明された実施形態の修正及び変形を含むことが意図される。

【図 1】

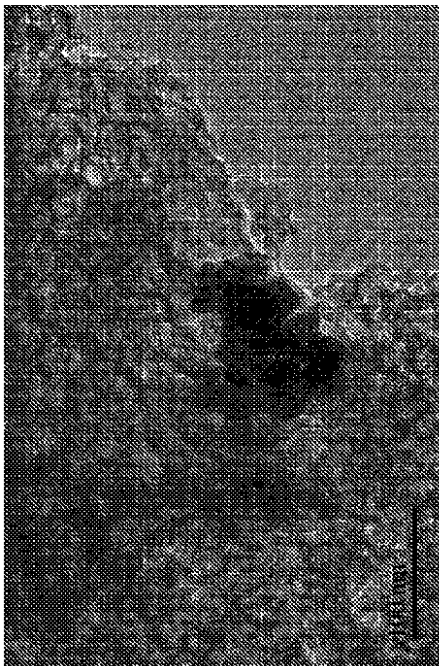


FIG. 1

【図 2】

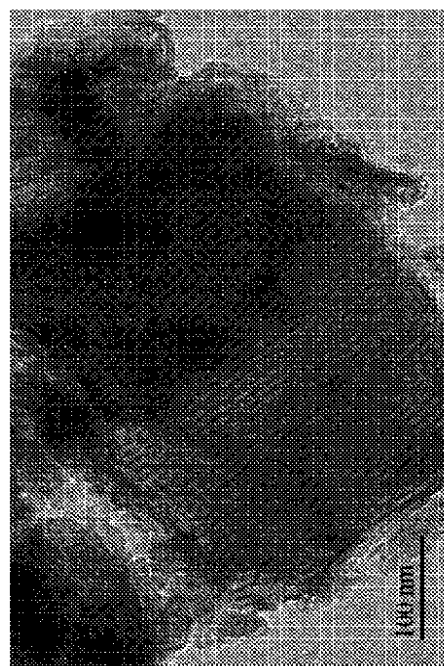


FIG. 2

【図 3】

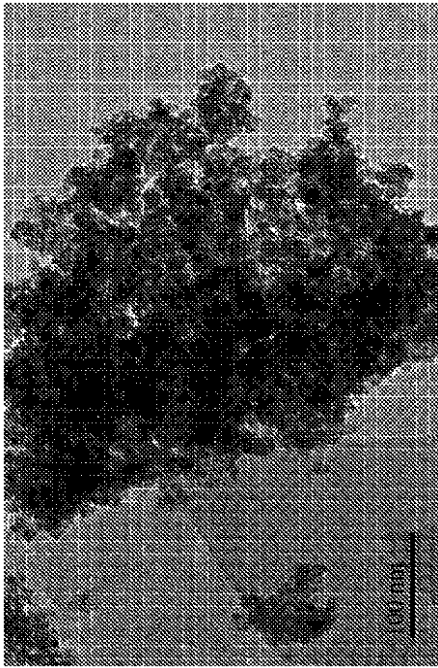
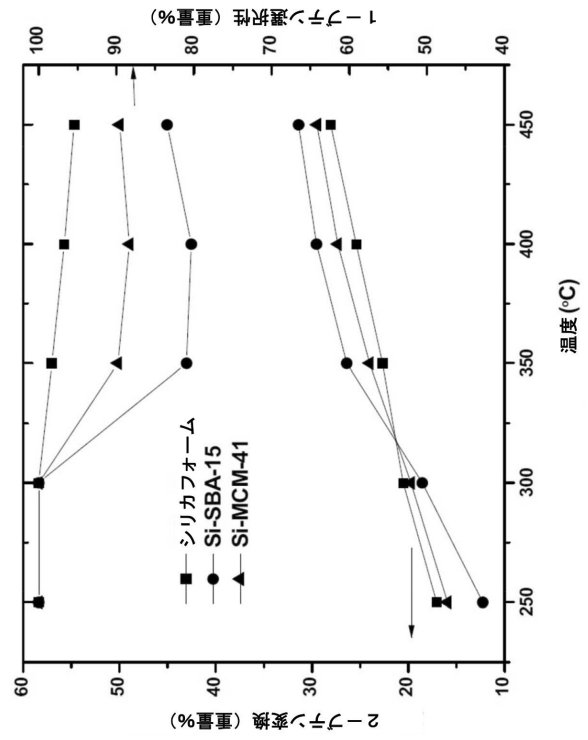


FIG. 3

【図 4】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C	6/04	(2006.01)	C 0 7 C 6/04
C 0 7 C	11/08	(2006.01)	C 0 7 C 11/08
C 0 7 C	5/25	(2006.01)	C 0 7 C 5/25
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 アブダワード, ラーイド  
 サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ピーオー ボックス 5 0 0 0

(72)発明者 アル - カタフ, スレイマン サレハ  
 サウジアラビア国, ダーラン 3 1 2 6 1, ピー . オー . ボックス 6 9 1

(72)発明者 パラニ, アルドラ  
 サウジアラビア国, ダーラン 3 1 2 6 1, ピー . オー . ボックス 6 9 1

(72)発明者 アイタニ, アブドラ エム  
 サウジアラビア国, ダーラン 3 1 2 6 1, ピー . オー . ボックス 6 9 1

(72)発明者 アクタル, ムハンマド ナジーム  
 サウジアラビア国, ダーラン 3 1 2 6 1, ピー . オー . ボックス 6 9 1

(72)発明者 ブイヤン, タズール イスラム  
 サウジアラビア国, ダーラン 3 1 2 6 1, ピー . オー . ボックス 6 9 1

(72)発明者 アル - ヤミ, モハメド エー  
 サウジアラビア国, ダーラン 3 1 2 6 1, ピー . オー . ボックス 6 9 1

審査官 安齋 美佐子

(56)参考文献 米国特許第 8 3 2 4 4 4 0 ( U S , B 2 )  
 特開 2 0 1 0 - 0 1 3 3 6 6 ( J P , A )  
 特表 2 0 1 4 - 5 2 3 8 5 6 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 0 8 / 1 3 6 2 8 0 ( W O , A 1 )  
 THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C , 2 0 1 3 年 , VOL:117, NR:49, PAGE:26385 - 26395 ,  
 U R L , <http://dx.doi.org/10.1021/jp4098028>

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 0 1 J	2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
C 0 7 C	1 / 0 0 - 4 0 9 / 4 4
C 0 7 B	6 1 / 0 0