

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2020-505346

(P2020-505346A)

(43) 公表日 令和2年2月20日(2020.2.20)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C07C 4/06 (2006.01)	C07C 4/06	4G169
C07C 11/06 (2006.01)	C07C 11/06	4H006
B01J 37/08 (2006.01)	B01J 37/08	4H039
B01J 21/10 (2006.01)	B01J 21/10	Z
B01J 23/30 (2006.01)	B01J 23/30	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 45 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2019-538197 (P2019-538197)	(71) 出願人	316017181 サウジ アラビアン オイル カンパニー S a u d i A r a b i a n O i l C o m p a n y サウジアラビア国 31311 ダーラン ピーオー ボックス 5000
(86) (22) 出願日	平成30年1月18日 (2018.1.18)	(74) 代理人	100073184 弁理士 柳田 征史
(85) 翻訳文提出日	令和1年7月31日 (2019.7.31)	(74) 代理人	100123652 弁理士 坂野 博行
(86) 國際出願番号	PCT/US2018/014131	(74) 代理人	100175042 弁理士 高橋 秀明
(87) 國際公開番号	W02018/136576		
(87) 國際公開日	平成30年7月26日 (2018.7.26)		
(31) 優先権主張番号	62/448,476		
(32) 優先日	平成29年1月20日 (2017.1.20)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】プロパン生成のための多段触媒系およびプロセス

(57) 【要約】

異性化反応生成物を形成するために、異性化触媒を有する異性化反応ゾーンでブテンを少なくとも部分的に異性化し、メタセシス反応生成物を形成するために、メタセシス触媒を有するメタセシス反応ゾーンで異性化反応生成物を少なくとも部分的にメタセシスし、かつ分解触媒を有する分解反応ゾーンでメタセシス反応生成物を少なくとも部分的に分解することによって、プロパンを生成するためのプロセスおよび多段触媒系が開示される。異性化触媒は、MgOであってもよく、メタセシス触媒は、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体であってもよい。メタセシス反応ゾーンは、異性化反応ゾーンの下流にあってもよく、分解反応ゾーンは、メタセシス反応ゾーンの下流にあってもよい。

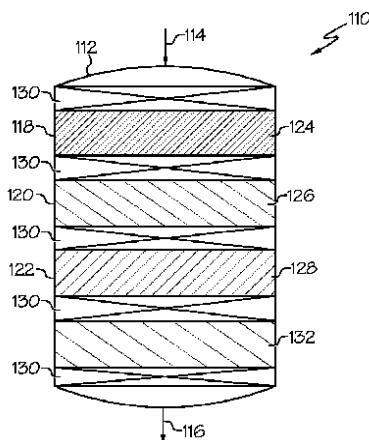


FIG. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

プロパンを生成するためのプロセスであって、異性化反応生成物を形成するために、異性化触媒でブテンを少なくとも部分的に異性化することであって、前記異性化触媒が、酸化マグネシウム (MgO) を含む、異性化することと、

メタセシス反応生成物を形成するために、メタセシス触媒で前記異性化反応生成物を少なくとも部分的にメタセシスすることであって、前記メタセシス触媒が、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体を含む、メタセシスすることと、

分解反応生成物を形成するために、分解触媒で前記メタセシス反応生成物を少なくとも部分的に分解することであって、前記分解反応生成物が、プロパンを含む、分解することと、を含む、プロセス。 10

【請求項 2】

前記ブテンが、異性化反応ゾーンで少なくとも部分的に異性化されて、前記異性化反応生成物を形成し、前記異性化反応ゾーンが、MgOを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記異性化反応生成物が、前記メタセシス反応生成物を形成するために、メタセシス反応ゾーンで少なくとも部分的にメタセシスされ、前記メタセシス反応ゾーンが、金属酸化物を含浸させた前記メソポーラスシリカ触媒担体を含む、請求項 1 または 2 に記載のプロセス。 20

【請求項 4】

分解反応生成物を形成するために、前記メタセシス反応生成物が、分解反応ゾーンで少なくとも部分的に分解され、前記分解反応ゾーンが、前記分解触媒を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 5】

前記異性化反応生成物を形成するために、前記ブテンが、異性化反応ゾーンで少なくとも部分的に異性化され、前記異性化反応ゾーンが、前記MgOを含み、

前記メタセシス反応生成物を形成するために、前記異性化反応生成物が、メタセシス反応ゾーンで少なくとも部分的にメタセシスされ、前記メタセシス反応ゾーンが、金属酸化物を含浸させた前記メソポーラスシリカ触媒担体を含み、

分解反応生成物を形成するために、前記メタセシス反応生成物が、分解反応ゾーンで少なくとも部分的に分解され、前記分解反応ゾーンが、前記分解触媒を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のプロセス。 30

【請求項 6】

前記メタセシス反応ゾーンが、前記異性化反応ゾーンの下流にあり、かつ前記分解反応ゾーンが、前記メタセシス反応ゾーンの下流にある、請求項 5 に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記異性化反応ゾーン、メタセシス反応ゾーン、および前記分解反応ゾーンが、反応器内に配置される、請求項 5 または 6 に記載のプロセス。

【請求項 8】

前記異性化反応ゾーン内の前記MgOの、前記メタセシス反応ゾーン内の金属酸化物を含浸させた前記メソポーラスシリカ触媒担体に対する容積比が、少なくとも 1 : 2 である、請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載の方法。 40

【請求項 9】

前記メタセシス反応生成物を形成するために、前記ブテンが、混合異性化およびメタセシス反応ゾーンで少なくとも部分的に異性化および少なくとも部分的にメタセシスされ、前記混合異性化およびメタセシス反応ゾーンが、前記MgOと、金属酸化物を含浸させた前記メソポーラスシリカ触媒担体とを含み、

前記メタセシス反応生成物が、前記メタセシス反応ゾーンの下流の前記分解反応ゾーンで少なくとも部分的に分解され、前記分解反応ゾーンが、前記分解触媒を含む、請求項 1 50

に記載のプロセス。

【請求項 1 0】

異性化反応生成物を形成するために、前記ブテンが、異性化反応ゾーンで少なくとも部分的に異性化され、前記異性化反応ゾーンが、前記MgOを含み、

前記異性化反応生成物が、前記異性化反応ゾーンの下流の混合メタセシスおよび分解反応ゾーンで少なくとも部分的にメタセシスおよび少なくとも部分的に分解され、前記混合メタセシスおよび分解反応ゾーンが、金属酸化物を含浸させた前記メソポーラスシリカ触媒担体と、前記分解触媒とを含む、請求項1に記載のプロセス。

【請求項 1 1】

前記異性化触媒を含む反応ゾーンに入口流を導入することをさらに含み、前記入口流が 10

20重量%～60重量%のシス-またはトランス-2-ブテンと、

10重量%～15重量%の1-ブテンと、

15重量%～25重量%のn-ブタンと、を含む、請求項1～10のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 1 2】

前記異性化反応生成物が、1-ブテンと2-ブテンとを含む、請求項1～11のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 1 3】

前記メタセシス反応生成物が、プロパンとペンテンとを含む、請求項1～12のいずれかに記載のプロセス。 20

【請求項 1 4】

前記分解反応生成物が、プロパンを含む、請求項1～13のいずれか1記載のプロセス。

【請求項 1 5】

前記MgOが、焼成プロセスにおいて前処理される、請求項1～14のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 1 6】

前記MgOが、300～800の焼成温度で焼成される、請求項1～15のいずれかに記載のプロセス。 30

【請求項 1 7】

金属酸化物を含浸させた前記メソポーラスシリカ触媒担体の前記金属酸化物が、1つ以上のモリブデン酸化物、レニウム酸化物、およびタンゲステン酸化物を含む、請求項1～16のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 1 8】

金属酸化物を含浸させた前記メソポーラスシリカ触媒担体の前記金属酸化物が、酸化タンゲステン(WO₃)である、請求項1～17のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 1 9】

金属酸化物を含浸させた前記メソポーラスシリカ触媒担体が、1重量%～30重量%の酸化タンゲステンを含む、請求項1～18のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 2 0】

金属酸化物を含浸させた前記メソポーラスシリカ触媒担体が、200m²/g～600m²/gの表面積を有する、請求項1～19のいずれかに記載のプロセス。 40

【請求項 2 1】

金属酸化物を含浸させた前記メソポーラスシリカ触媒担体が、少なくとも0.6cm³/gの相対細孔容積を有する、請求項1～20のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 2 2】

前記分解触媒が、ゼオライト触媒である、請求項1～21のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 2 3】

50

前記分解触媒が、MFI構造化シリカ含有触媒である、請求項1～22のいずれかに記載のプロセス。

【請求項24】

前記MFI構造化シリカ含有触媒が、0.001mmol/g～0.5mmol/gの総酸度を有する、請求項23に記載のプロセス。

【請求項25】

前記MFI構造化シリカ含有触媒が、アルミナを含む、請求項23または24に記載のプロセス。

【請求項26】

前記MFI構造化シリカ含有触媒が、アルミナを実質的に含まない、請求項23または24に記載のプロセス。 10

【請求項27】

プロパンを生成するためのプロセスであって、

異性化触媒を含む異性化反応ゾーンにブテンを含む流れを導入することであって、前記異性化触媒が、酸化マグネシウム(MgO)を含む、導入することと、

異性化反応生成物流を形成するために、前記異性化反応ゾーンでブテンを含む前記流れを少なくとも部分的に異性化することと、

前記異性化反応生成物流を、メタセシス触媒を含むメタセシス反応ゾーンに送ることであって、前記メタセシス触媒が、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体を含む、送ることと、 20

メタセシス反応生成物流を形成するために、前記メタセシス触媒で前記異性化反応生成物流を少なくとも部分的にメタセシスすることと、

前記メタセシス反応生成物流を、分解触媒を含む分解反応ゾーンに送ることと、

プロパンを含む分解反応生成物流を形成するために、前記分解触媒で前記メタセシス反応生成物流を少なくとも部分的に分解することと、を含む、プロセス。

【請求項28】

前記メタセシス反応ゾーンが、前記異性化反応ゾーンの下流に位置する、請求項27に記載のプロセス。

【請求項29】

前記メタセシス反応ゾーンが、前記異性化反応ゾーンの下流に位置し、かつ前記分解反応ゾーンが、前記メタセシス反応ゾーンの下流に位置する、請求項27に記載のプロセス。 30

【請求項30】

前記異性化反応、前記メタセシス反応、および前記分解反応が、400～600の温度で行われる、請求項27～29のいずれかに記載のプロセス。

【請求項31】

プロパンを生成するための多段触媒系であって、前記多段触媒系が、異性化反応ゾーンと、前記異性化反応ゾーンの下流のメタセシス反応ゾーンと、前記メタセシス反応ゾーンの下流の分解反応ゾーンとを備え、

前記異性化反応ゾーンが、酸化マグネシウム(MgO)を含み、 40

前記メタセシス反応ゾーンが、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体を含み、

前記分解反応ゾーンが、ゼオライト触媒を含み、前記ゼオライト触媒が、前記メタセシス反応生成物流を分解して、プロパンを含む分解反応生成物流を形成する、多段触媒系。

【請求項32】

前記異性化反応ゾーン、前記メタセシス反応ゾーン、および前記分解反応ゾーンが、1つの反応器に配置される、請求項31に記載の系。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本出願は、2017年1月20日に出願された米国仮特許出願第62/448,476号の利益を主張する。

【技術分野】

【0002】

本開示の実施形態は、概して、触媒プロパン生成に関し、より具体的には、多段触媒系を使用してブテンをプロパ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、プロピレンオキシド、アクリル酸の成長市場に供給するためのプロパンの需要が劇的に増加している。現在、世界中で生成されているプロパンのほとんどは、主にエチレンを生成する水蒸気分解ユニットからの副生成物、または主にガソリンを生成する流動接触分解(FCC)ユニットからの副生成物である。これらのプロセスは、プロパン需要の急激な増加に十分に対応することができない。

10

【0004】

他のプロパン生成プロセスは、比較的少量の全プロパン生成に寄与する。これらのプロセスの中には、プロパン脱水素(PDH)、エチレンおよびブテンの両方を必要とするメタセシス反応、高過酷度FCC、オレフィン分解、ならびにメタノールからオレフィン(MTO)へのプロセスがある。しかしながら、プロパンの需要は、エチレンおよびガソリン/蒸留物の需要を上回り、プロパンの供給は、このプロパンの需要の増加に追いついていない。

20

【発明の概要】

【0005】

したがって、プロパンの選択的生成のための改良されたプロセスに対する継続的な必要性が存在する。本開示の実施形態は、多段触媒系によるブテンからのプロパン生成を対象とする。

【0006】

1つ以上の実施形態によると、プロパンを生成するためのプロセスは、異性化触媒でブテンを少なくとも部分的に異性化して、異性化反応生成物を形成することを含んでもよい。異性化触媒は、酸化マグネシウム(MgO)を含んでもよい。プロセスは、メタセシス触媒で異性化反応生成物を少なくとも部分的にメタセシスして、メタセシス反応生成物を形成することを含nでもよい。メタセシス触媒は、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体を含んでもよい。プロセスはまた、分解触媒でメタセシス反応を少なくとも部分的に分解して、分解反応生成物を形成することを含んでもよい。分解反応生成物は、プロパンを含んでもよい。

30

【0007】

別の実施形態によると、プロパンを生成するためのプロセスは、異性化触媒を含む異性化反応ゾーンにブテンを含む流れを導入することを含んでもよい。異性化触媒は、酸化マグネシウム(MgO)を含んでもよい。プロセスは、異性化反応ゾーンでブテンを含む流れを少なくとも部分的に異性化して、異性化反応生成物流を形成することと、異性化反応生成物流を、メタセシス触媒を含むメタセシス反応ゾーンに送ることとを含んでもよい。メタセシス触媒は、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体を含んでもよい。プロセスは、メタセシス触媒で異性化反応生成物流を少なくとも部分的にメタセシスして、メタセシス反応生成物流を形成することと、メタセシス反応生成物流を、分解触媒を含む分解反応ゾーンに送ることと、分解触媒でメタセシス反応生成物流を少なくとも部分的に分解して、プロパンを含む分解反応生成物流を形成することとをさらに含んでもよい。

40

【0008】

さらに別の実施形態によると、プロパンを生成するための多段触媒系は、異性化反応ゾーンと、異性化反応ゾーンの下流のメタセシス反応ゾーンと、メタセシス反応ゾーンの下流の分解反応ゾーンとを含んでもよい。異性化反応ゾーンは、酸化マグネシウム(MgO)

50

)を含んでもよく、メタセシス反応ゾーンは、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体を含んでもよく、分解反応ゾーンは、ゼオライト触媒を含んでもよい。ゼオライト触媒は、メタセシス生成物流を分解して、プロパンを含む分解生成物流を形成し得る。

【0009】

記載された実施形態のさらなる特徴および利点は、以下の発明を実施するための形態に記載され、一部はその説明から当業者に容易に明白であるか、または以下の発明を実施するための形態、特許請求の範囲、および添付の図面を含む記載された実施形態を実施することによって認識される。

【図面の簡単な説明】

【0010】

本開示の特定の実施形態の以下の詳細な説明は、同様の構造が同様の参照番号で示されている以下の図面と併せて読むと、最もよく理解することができる。

【図1】本開示の1つ以上の実施形態に従った、異性化反応ゾーンと、メタセシス反応ゾーンと、分解反応ゾーンとを含む固定床連続流反応器を概略的に示す。

【図2】X線回折(XRD)グラフであり、本開示の1つ以上の実施形態に従った、調製されたMgO触媒のXRDプロファイルを示す。

【図3】本開示の1つ以上の実施形態に従った、メソポーラスシリカ触媒担体のXRDプロファイルを示すXRDグラフである。

【図4】本開示の1つ以上の実施形態に従った、酸化タンゲステンを含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体のXRDプロファイルを示すXRDグラフである。

【図5】本開示の1つ以上の実施形態に従った、経時的な多段触媒系の性能および反応温度の変化を示すグラフである。

【図6】本開示の1つ以上の実施形態に従った、異性化触媒と、メタセシス触媒と、分解触媒とを含む別の固定床連続流反応器を概略的に示す。

【図7】本開示の1つ以上の実施形態に従った、異性化触媒と、メタセシス触媒と、分解触媒とを含む別の固定床連続流反応器を概略的に示す。

【図8】本開示の1つ以上の実施形態に従った、異性化触媒と、メタセシス触媒と、分解触媒とを含む別の固定床連続流反応器を概略的に示す。

【図9】本開示の1つ以上の実施形態に従った、異性化触媒と、メタセシス触媒と、分解触媒とを含む別の固定床連続流反応器を概略的に示す。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本開示の実施形態は、触媒異性化、触媒メタセシス、および接触分解によってブテンを含有する炭化水素流を、プロパンを含有する流れに変換するための系および方法を対象とする。具体的には、本実施形態は、ブテンを含有する供給流からのプロパン生成のための異性化、メタセシス、および分解触媒を含有する多段(例えば、3段)触媒系に関する。簡潔かつ明瞭にするために、3つの触媒を有する3段触媒系が本開示全体を通して使用されるが、多段触媒系は、4つの触媒、5つの触媒、6つの触媒、またはさらに多くの触媒など、3つを超える触媒を含んでもよいことが理解され得る。1つ以上の実施態様では、異性化触媒の後にメタセシス触媒が続き、メタセシス触媒の後に分解触媒が続き(すなわち、直列)、これは、プロパンの改善された収率、および任意に他のメタセシス反応系と比較して、プロパンとエチレンとの改善された合計収率をもたらし得る。1つ以上の他の実施形態では、本開示において後にさらに詳細に記載されるように、異性化触媒、メタセシス触媒、および分解触媒のうちの1つ以上が一緒に混合され得、これにより、異性化反応、メタセシス反応、および分解反応のうちの1つ以上が、同じ固定触媒床で起こり得る。触媒に導入される炭化水素流は、1-ブテン、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン、またはこれらの異性体の組み合わせを含み得るブテンを含む任意の流れであってもよい。1つ以上の実施態様では、ブテンを含む炭化水素流は、ナフサ分解プロセスによって作り出されたラフィネート流であってもよい。

10

20

30

40

50

【0012】

本開示において使用される場合、「反応器」は、任意に1つ以上の触媒の存在下で1つ以上の反応物間で1つ以上の化学反応が起こり得る容器を指す。例えば、反応器は、バッチ反応器、連続攪拌タンク反応器（CSTR）、またはプラグフロー反応器として動作するように構成されたタンクまたは管状反応器を含むことができる。反応器の例としては、固定床反応器、および流動床反応器などの充填床反応器が挙げられる。反応系は、1つ以上の「反応ゾーン」を含んでもよい。本開示で使用される場合、「反応ゾーン」は、特定の反応が起こる領域を指す。例えば、複数の触媒床を有する充填床反応器は、複数の反応ゾーンを有することができ、各反応ゾーンは、各触媒床の面積によって画定される。別の非限定的な例では、多段触媒反応系は、複数の反応器を含んでもよく、各反応器は、別々の「反応ゾーン」を画定してもよい。

10

【0013】

多触媒反応系の1つ以上の実施態様では、各反応ゾーン内の触媒は、他の反応ゾーンからの比較的少量の異なるタイプの触媒を有してもよい。例えば、反応ゾーンは、別の反応ゾーンからの10重量パーセント（重量%）未満の触媒、またはさらには別の反応ゾーンからの5重量%未満の触媒を有してもよい。1つ以上の実施態様では、反応ゾーンは、1つ以上の触媒の混合物を含んでもよい。

【0014】

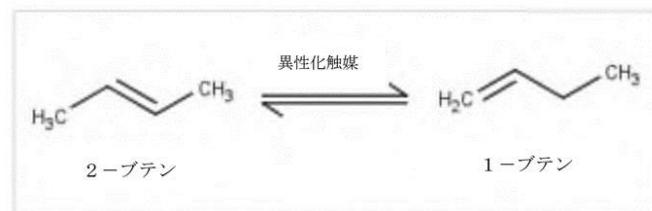
本開示において後に提供される化学式1に示されるように、2-ブテン（異性体シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン、または両方を含み得る）の1-ブテンへの異性化、およびその逆は、单一の頭を持つ双方向矢印で示されるように平衡反応である。異性化は、異性化触媒を用いて達成され得る。本開示で使用される場合、「異性化触媒」は、例えば、2-ブテンから1-ブテンへの異性化を含む、アルケンの異性化を促進する触媒である。クロスマタセシスは、メタセシス触媒を用いて、本開示において後に提供される化学式2に示されるように達成され得る。本開示で使用される場合、「クロスマタセシス」は、炭素-炭素二重結合の切断および再生によるアルケンの断片の再分布を伴う有機反応を指す。2-ブテンおよび1-ブテンの場合、メタセシスを通じたこれらの炭素-炭素二重結合の再分布は、プロパンおよびC₅～C₆オレフィンを生成する。本開示で使用される場合、「メタセシス触媒」は、アルケンのメタセシス反応を促進して、他のアルケンを形成する触媒を指す。メタセシス触媒はまた、「自己メタセシス」反応機構を通して2-ブテンを1-ブテンに異性化し得る。さらに、以下の化学式3に示されるように、「分解」は、C₄～C₆アルケンのプロパン、および他のアルカン、アルケン、またはアルカンおよびアルケン、例えば、C₁～C₂アルケンへの触媒変換を指す。

20

【0015】

【化1】

●化学式1：2-ブテン異性化



30

【0016】

40

【化2】

●化学式2：クロスマタセシス



【0017】

【化3】

10

●化学式3：分解



【0018】

20

化学式1～3を参照すると、異性化、メタセシス、および分解反応は、これらの反応物および生成物に限定されず、化学式1～3は、反応方法論の簡単な例示を提供する。化学式1および2に示されるように、メタセシス反応は、2つのアルケン間で起こり得る。炭素-炭素二重結合の炭素原子に結合した基は、分子間で交換されて、交換された基を有する2つの新しいアルケンを生成し得る。新たに形成された分子の炭素-炭素二重結合に対する置換基の立体的影响であり得るように、シス-またはトランス-異性体の形成は、少なくとも部分的にオレフィン分子の配位の関数であり得るため、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、一般に、シス-異性体またはトランス-異性体が形成されるかどうかを決定し得る。

【0019】

30

動作中、プロパンを含む生成物流は、ブテンを含有する流れを多段触媒系と接触させることによる異性化、メタセシス変換、および分解によって、ブテンを含有する流れから生成され得る。ブテンを含有する流れは、2-ブテンを含んでもよく、これは、異性体シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン、または両方を含み得る。ブテンを含有する流れは、任意に1-ブテンを含んでもよい。本開示は、いくつかの実施形態では、2-ブテン、1-ブテン、または両方を含有する流れに焦点を合わせるが、他のC₁～C₆成分もブテンを含有する流れ中に存在し得ることが知られている。微量のイソブテンもしくはより大量のn-ブタンのような不活性ガスは、反応に害を及ぼさない場合があるか、または反応中に形成される副生成物の量がごくわずかであるため、それらは、全プロパンの全収率に影響を及ぼさない。

【0020】

40

図1を参照すると、ブテンを含有する流れからプロパンを生成するための多段触媒系の一実施形態が示され、多段触媒系は、参考番号110で示されている。多段触媒系110は、異性化反応ゾーン118と、メタセシス反応ゾーン120と、分解反応ゾーン122とを含んでもよい。メタセシス反応ゾーン120は、異性化反応ゾーン118の下流に位置付けられてもよく、分解反応ゾーン122は、メタセシス反応ゾーン120の下流に位置付けられてもよい。1つ以上の実施形態では、多段触媒系110は、反応器112を含んでもよい。図1に示されるように、入口流114が反応器112に導入され、出口流116が反応器112から出る。いくつかの実施形態では、多段触媒系110は、反応器112内に配置された異性化反応ゾーン118と、メタセシス反応ゾーン120と、分解反応ゾーン122とを含んでもよい。したがって、反応物内容物は、入口流114を介して異性化反応ゾーン118に入り、異性化反応ゾーン118、メタセシス反応ゾーン120、および分解反応ゾーン122を通って、出口流116として分解ゾーンから出る。

【0021】

50

図1には示されていないが、他の実施形態では、各反応ゾーン（すなわち、異性化反応ゾーン118、メタセシス反応ゾーン120、および分解反応ゾーン122）は、直列に配列されたそれ自体の反応器内に配置されてもよいことが理解されるべきである。そのような実施形態では、3つの反応器は、直列に配列されてもよく、上流の反応器の流出物は、入口流で下流の反応器に入る。他の実施形態では、異性化反応ゾーン118、メタセシス反応ゾーン120、または分解反応ゾーン122のうちの1つ以上は、異性化触媒124、メタセシス触媒126、または分解触媒128のうちの2つ以上の混合物を含んでもよい。例えば、図8に概略的に示されるように、実施形態では、異性化触媒124、メタセシス触媒126、および分解触媒128の3つ全てが、単一の反応器112内の単一の反応ゾーン734内で混合され得る。あるいは、多段触媒系110は、わずかにより低い温度で動作し得るMgOなどの異性化触媒124を含む上流反応器と、わずかにより高い温度で動作し得るメタセシス触媒および分解触媒を含む下流反応器とを備えてよい。別の例では、上流反応器は、異性化触媒124およびメタセシス触媒126を含んでもよく、下流反応器は、第2の量のメタセシス触媒126および分解触媒を含んでもよい。本開示に記載される多段触媒系110において、多くの反応器構成および触媒積層方法が用いられ得ることが理解される。

[0 0 2 2]

本開示において前述されたように、2-ブテン（異性体シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン、または両方を含む）は、入口流114の流れ中に存在することができ、入口流114は、10重量%～70重量%、10重量%～60重量%、10重量%～50重量%、10重量%～40重量%、20重量%～70重量%、20重量%～60重量%、20重量%～50重量%、20重量%～40重量%、30重量%～70重量%、30重量%～60重量%、30重量%～50重量%、30重量%～40重量%、または10重量%～30重量%の量の2-ブテンを含有し得る。いくつかの実施形態では、入口流114は、5重量%～60重量%、5重量%～50重量%、5重量%～40重量%、10重量%～60重量%、10重量%～50重量%、10重量%～40重量%、15重量%～60重量%、15重量%～50重量%、15重量%～40重量%、5重量%～20重量%、または40重量%～60重量%の量の1-ブテンを含み得る。いくつかの実施形態では、入口流114はまた、5重量%～30重量%、10重量%～30重量%、15重量%～30重量%、5重量%～25重量%、10重量%～25重量%、15重量%～25重量%、5重量%～15重量%、または25重量%～30重量%の量のn-ブタンを含み得る。1つ以上の実施形態では、入口流114は、20重量%～60重量%のシス-もしくはトランス-2-ブテンまたは両方と、10重量%～60重量%の1-ブテンと、15重量%～25重量%のn-ブタンとを含むラフィネート-2流であってもよい。1つ以上の実施態様では、入口流114は、30重量%～70重量%のシス-もしくはトランス-2-ブテンと、10重量%～30重量%のn-ブタンとを含み得るラフィネート-3流であってもよい。1つ以上の実施態様では、入口流114は、10重量%～30重量%のシス-もしくはトランス-2-ブテンまたは両方と、25重量%～50重量%の1-ブテンと、20重量%～50重量%のイソブテンとを含み得るラフィネート-1流であってもよい。1つ以上の実施形態では、ブテンを含有する入口流114は、エチレンを実質的に含まなくてもよい。本開示で使用される場合、成分を「実質的に含まない」という用語は、触媒、流れ、または反応ゾーンの特定の部分における1重量%未満のその成分を意味する。一例として、エチレンを実質的に含まない可能性のある入口流114は、1重量%未満のエチレンを有してもよい。1つ以上の実施態様では、ブテンを含有する入口流114は、イソブテンを実質的に含まなくてもよい。1つ以上の実施態様では、ブテンを含有する入口流114は、0.1重量%未満のイソブテンを有してもよい。1つ以上の実施態様では、ブテンを含有する入口流114は、20重量%～50重量%のイソブテンを有するラフィネート-1流であってもよい。

[0 0 2 3]

多段触媒系 1-1-10 の異性化反応ゾーン 1-1-8 は、異性化触媒 1-2-4 を含んでもよい。異

性化触媒 124 は、入口流 114 中の 2 - プテンの 1 - プテンへの、およびその逆の異性化反応の平衡化を促進し得る。1 - プテンと比較してより高い濃度の 2 - プテンを有する入口流 114 については、異性化触媒 124 は、2 - プテンの少なくとも一部分を 1 - プテンに異性化してもよい。異性化反応ゾーン 118 は、2 - プテン(シス - 、トランス - 、または両方)と 1 - プテンとを含み得る異性化反応生成物を生成し得る。異性化触媒 124 はまた、異性化反応生成物中の 1 - プテンと 2 - プテンとの間の平衡濃度を維持するように作用し得る。1 つ以上の実施形態では、異性化触媒 124 は、酸化マグネシウム(MgO)であってもよい。

【0024】

メタセシス反応ゾーン 120 は、メタセシス触媒 126 を含んでもよい。メタセシス反応ゾーン 120 において、メタセシス触媒 126 は、異性化反応ゾーン 118 において生成される異性化反応生成物中の 1 - プテンおよび 2 - プテンを、クロスマタセシスを通してプロパンおよび他のアルケンに変換し得る。メタセシス反応ゾーン 120 は、プロパンならびに他のアルカンおよびアルケン、例えば、プロパンおよび他の C₅ + オレフィンなどを含み得るメタセシス反応生成物を生成し得る。メタセシス反応生成物はまた、シス - 2 - プテン、トランス - 2 - プテン、1 - プテン、またはこれらのブテンのうちの 2 つ以上の組み合わせなどの未反応ブテンを含み得る。メタセシス触媒 126 はまた、メタセシス反応ゾーン 120 において、2 - プテンから 1 - プテンへの、およびその逆の自己メタセシスを行うことができる。異性化触媒 124 が異性化反応ゾーン 118 において 2 - プテンから 1 - プテンへの異性化を既に行っている可能性があるため、メタセシス反応ゾーン 120 におけるメタセシス触媒 126 によるブテンの自己メタセシスは、任意であり得る。1 つ以上の実施態様では、メタセシス触媒 126 は、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体を含んでもよい。

【0025】

多段触媒系 110 の分解反応ゾーン 122 は、メタセシス反応ゾーンにおいて生成されるメタセシス反応生成物流中の未反応 2 - プテンおよび生成された C₅ + オレフィンの一部分を、エチレンおよびプロパンなどの軽質オレフィンに変換し得る分解触媒 128 を含んでもよい。したがって、分解反応ゾーン 122 は、プロパン、エチレン、または両方を含み得る分解生成物流(出口流 116 中で分解反応ゾーン 122 から出る)を生成し得る。メタセシス反応生成物流中に存在し得るブタンまたはペンタンなどの他の C₄ + 炭化水素もまた、分解反応ゾーン 122 において分解触媒 128 によって軽質アルカンおよびアルケンに変換され得る。1 つ以上の実施形態では、分解触媒 128 は、モルデナイト骨格反転(MFI)構造化シリカ含有触媒などのゼオライトであってもよい。

【0026】

1 つ以上の実施態様では、ブテンを含有する流れからプロパンを生成するための多段触媒系は、MgO である異性化触媒を有する異性化反応ゾーンと、異性化反応ゾーンの下流にあり、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体であるメタセシス触媒を有するメタセシス反応ゾーンと、メタセシス反応ゾーンの下流にあり、MFI 構造化シリカ含有触媒である分解触媒を有する分解反応ゾーンとを備えてもよい。

【0027】

あるいは、いくつかの実施形態では、異性化触媒 124、メタセシス触媒 126、または分解触媒 128 のうちの 2 つ以上が、1 つ以上の混合反応ゾーンにおいて一緒に混合されてもよい。例えば、図 6 を参照すると、1 つ以上の実施態様では、多段触媒系 110 は、混合異性化およびメタセシス反応ゾーン 620 と、混合異性化およびメタセシス反応ゾーン 620 の下流に配置され得る分解反応ゾーン 622 とを含んでもよい。混合異性化およびメタセシス反応ゾーン 620 は、MgO などの異性化触媒 124 と、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体などのメタセシス触媒 126 との混合物を含んでもよい。分解反応ゾーン 622 は、分解触媒 128 を含んでもよい。ブテンを含有する入口流 114 は、多段触媒系 110 に入り、混合異性化およびメタセシス反応ゾーン 620 に導入され得る。入口流 114 中のブテンは、異性化触媒 124 によって少なくとも部分的

10

20

30

40

50

に異性化され、混合異性化およびメタセシス反応ゾーン620においてメタセシス触媒126によって少なくとも部分的にメタセシスされて、メタセシス反応生成物を形成し得る。次いで、メタセシス反応生成物は、分解反応ゾーン622に通されてもよく、そこでメタセシス反応生成物は、分解反応ゾーン622において分解触媒128によって少なくとも部分的に分解されて、分解反応生成物を形成し得る。これらの実施形態のいくつかでは、分解反応ゾーン622は、メタセシス触媒126と分解触媒128との混合物を含む混合メタセシスおよび分解反応ゾーンであってもよい。

【0028】

図7を参照すると、他の実施形態では、多段触媒系110は、異性化反応ゾーン718と、異性化反応ゾーン718の下流に配置され得る混合メタセシスおよび分解反応ゾーン720とを含んでもよい。異性化反応ゾーン718は、MgOであり得る異性化触媒124を含んでもよい。混合メタセシスおよび分解反応ゾーン720は、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体などのメタセシス触媒126と分解触媒128との混合物を含んでもよい。ブテンを含有する入口流114は、多段触媒系110に入り、異性化反応ゾーン718に導入され得る。入口流114中のブテンは、異性化反応ゾーン718において異性化触媒124によって少なくとも部分的に異性化されて、異性化反応生成物を形成し得る。次いで、異性化反応生成物は、混合メタセシスおよび分解反応ゾーン720に通されてもよい。異性化反応生成物は、混合メタセシスおよび分解反応ゾーン720においてメタセシス触媒126によって少なくとも部分的にメタセシスされ、分解触媒128によって少なくとも部分的に分解されて、メタセシス反応生成物および分解反応生成物を含み得る出口流116を形成し得る。これらの実施形態のいくつかでは、異性化反応ゾーン718は、メタセシス触媒126と異性化触媒124との混合物を含む混合異性化およびメタセシス反応ゾーンであってもよい。

10

20

30

40

50

【0029】

図8を参照すると、1つ以上の実施形態では、多段触媒系110は、異性化触媒124(MgOなど)と、メタセシス触媒126(金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体など)と、分解触媒128との混合物を含む単一の混合反応ゾーン734を含んでもよい。ブテンを含有する入口流114は、混合反応ゾーン734に導入され得る。入口流114からのブテンは、混合反応ゾーン734において異性化触媒124によって少なくとも部分的に異性化され、メタセシス触媒126によって少なくとも部分的にメタセシスされ、分解触媒128によって少なくとも部分的に分解されて、プロパンを含む出口流116を形成し得る。

【0030】

1つ以上の実施態様では、混合反応ゾーン内の触媒は、混合反応ゾーンを通る触媒勾配を作り出すために層状にされてもよい。例えば、図9を参照すると、1つ以上の実施態様では、多段触媒系110は、混合異性化およびメタセシス反応ゾーン920と分解反応ゾーン922とを含んでもよい。混合異性化およびメタセシス反応ゾーン920は、異性化触媒124(図6)とメタセシス触媒126(図6)との混合物を含む複数の触媒層940を含んでもよい。触媒層940の各々は、異なる比率の異性化触媒124およびメタセシス触媒126を含む異なる触媒混合物を有してもよい。例えば、図9に示されるように、入口流114に近接した触媒層940は、主に異性化触媒である第1の触媒混合物950を含んでもよい。連続触媒層940は、漸増する比率のメタセシス触媒を有する第2の触媒混合物952と第3の触媒混合物954とを含んでもよい。混合異性化およびメタセシス反応ゾーン920の下流端における第4の触媒混合物956は、異性化触媒よりも多量のメタセシス触媒を有してもよい。1つ以上の実施形態では、混合異性化およびメタセシス反応ゾーン920の下流端における第4の触媒混合物956は、8:2~2:8または6:4~4:6のメタセシス触媒対異性化触媒の重量比を有してもよい。図9の混合異性化およびメタセシス反応ゾーン920は、4つの触媒層940を有するものとして図示および記載されているが、4つを超える触媒層940または4つ未満の触媒層940が用いられて、混合異性化およびメタセシス反応ゾーン920にわたる触媒濃度の勾配を作り

出すことができる事が理解される。いくつかの実施形態では、多段触媒系110は、複数の触媒層を有する单一の混合反応ゾーンを含んでもよく、触媒層の各々は、異なる比率の触媒を有する異性化触媒124とメタセシス触媒126と分解触媒128との混合物を含む。本開示において前述されたように、触媒を層状にするための複数の方法が本開示に記載される多段触媒系110で用いられ得ることが理解される。

【0031】

再び図1を参照すると、1つ以上の実施態様では、異性化反応ゾーン118、メタセシス反応ゾーン120、および分解反応ゾーン122は、反応器112内に配置されてもよく、異性化反応ゾーン118は、反応器112の入口流114に隣接して位置付けられ、メタセシス反応ゾーン120は、異性化反応ゾーン118の下流に位置付けられ、分解反応ゾーン122は、メタセシス反応ゾーン120の下流に位置付けられる。1つ以上の追加の反応ゾーン(図示せず)が、異性化反応ゾーン118、メタセシス反応ゾーン120、および分解反応ゾーン122のうちの1つ以上の上流または下流の反応器112内に配置されてもよい。本開示において前述されたように、3つの反応ゾーンを有する多段触媒系の考察は、簡潔にするために過ぎず、4つ以上の反応ゾーンおよび4つ以上の触媒を有する多段触媒系もまた想定される。

10

【0032】

いくつかの実施形態では、各反応ゾーン118、120、122は、石英ウールの層などの分離器130によって各隣接する反応ゾーンから分離されてもよい。本開示で使用される場合、「分離器」という用語は、反応物および生成物が分離器を通って移動することを可能にしながら、1つの触媒床中の固体触媒粒子が隣接する触媒床に移動するのを実質的に防止する触媒床間の流体透過性バリアを指し得る。分離器130は、化学的に不活性であってもよく、一般に反応化学に寄与しない。反応ゾーン118、120、122間に分離器130を挿入することは、各触媒124、126、128をそのそれぞれの反応ゾーン118、120、122内に維持し、望ましくない副生成物の生成の増加および収率の減少をもたらす可能性がある反応ゾーン間の異なる触媒の移動を防止し得る。1つ以上の実施態様では、各反応ゾーン118、120、122は、他の反応ゾーンからの比較的小量の異なるタイプの触媒を有してもよいか、または他の反応ゾーン118、120、122からの触媒を完全に含まなくてもよい。例えば、異性化反応ゾーンは、他の反応ゾーンからの10重量%未満のメタセシスもしくは分解触媒を、またはさらには他の反応ゾーンからの5重量%未満のメタセシスもしくは分解触媒を含んでもよい。加えて、メタセシス反応ゾーンは、他の反応ゾーンからの10重量%未満の異性化もしくは分解触媒を、またはさらには5重量%未満の異性化もしくは分解触媒を含んでもよい。同様に、分解触媒ゾーンは、他の反応ゾーンからの10重量%未満の異性化もしくはメタセシス触媒を、またはさらには5重量%未満の異性化もしくはメタセシス触媒を含んでもよい。いくつかの実施形態では、各反応ゾーン118、120、122は、他の反応ゾーンからの異なるタイプの触媒を実質的に含まなくともよく、これにより、各反応ゾーン118、120、122は、他の反応ゾーンからの1重量%未満の異なるタイプの触媒を含有してもよい。他の実施形態では、各反応ゾーン118、120、122はまた、介在する分離器なしに各隣接する反応ゾーンに対して直接位置付けられてもよい。いくつかの実施形態では、炭化ケイ素層132が、反応器112の最後の反応ゾーンと出口流116との間で、分解反応ゾーン122の下流に位置付けられてもよい。炭化ケイ素132は、化学的に不活性であり、反応化学に寄与しない。

20

30

40

【0033】

多段触媒系の異性化反応ゾーン118における異性化触媒は、2-ブテン(入口流114中に存在し得る)を1-ブテンに異性化し得、これによって多段触媒系110によるプロパンの全収率を改善し得る。異性化触媒は、金属酸化物、例えば、MgO、CaO、他の金属酸化物、またはこれらの組み合わせであってもよい。1つ以上の実施形態では、異性化触媒は、MgOであってもよい。MgOは、一般に、酸化タンゲステンを含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体と適合し、これは、実施形態においてメタセシス反応ゾーン

50

で使用され得るメタセシス触媒である。MgOによる2-ブテンの1-ブテンへの異性化の増加は、メタセシス反応ゾーンで起こるクロスマタセシス反応のための2-ブテンおよび1-ブテンの両方の十分な利用可能性を確実にし、これは、メタセシス生成物流中のプロパンおよびC₅+オレフィン濃度の最終的な増加をもたらし得る。プロパンなどのC₅+オレフィンは、分解反応ゾーンにおいて分解触媒によってさらに接触分解されて、多段触媒系110からのプロパンの収率をさらに増加させる。1つ以上の実施態様では、CaOは、共触媒としてMgO異性化触媒に添加されてもよい。

【0034】

異性化触媒としてのMgOの使用はまた、メタセシス反応ゾーン120におけるイソブテンおよび他の望ましくない副生成物の生成を低減し得る。イソブテンの大部分は、分解反応ゾーン122で生成されるが、少量のイソブテンが、1つ以上の副反応を通してメタセシス反応ゾーン120において生成され得る。MgO異性化触媒を用いた2-ブテンの1-ブテンへの異性化の増加、およびその逆は、メタセシス反応ゾーン120中の1-ブテンおよび2-ブテンの最適な割合を維持するのに役立つ。メタセシス反応ゾーン120において適量の1-ブテンおよび2-ブテンを有することによって、クロスマタセシス反応が促進され、イソブテンを生成する副反応を受けるよりもむしろクロスマタセシス反応においてブテンが消費される。未反応1-および2-ブテンの量を低減することによって、イソブテンの量もまた低減される。

10

【0035】

MgOによる2-ブテンの1-ブテンへの異性化は、摂氏150度()~800、150~700、150~600、300~800、300~700、300~600、または300~550の反応温度で完了し得る。MgO触媒と共に使用するのに適したこれらの広い温度範囲は、MgO異性化触媒を含まないいくつかの二段触媒系と比較して、多段触媒系全体の動作温度が減少することを可能にし得る。1つ以上の実施態様では、2-ブテンの1-ブテンへの異性化の反応温度は、300~550である。MgOを含まない二段触媒系は、メタセシス触媒に依存して、2-ブテンを1-ブテンに自己メタセシスする。理論に束縛されるものではないが、MgOは、メタセシス触媒による自己メタセシスによって2-ブテンを1-ブテンに異性化するために必要な温度よりも低い温度で、2-ブテンを1-ブテンに異性化することが可能であると考えられる。MgO異性化触媒を使用することで可能になる、より低い反応器動作温度は、多段触媒系からのプロパン収率の増加をもたらし得る。より低い動作温度はまた、必要とされる加熱がより少ないことから、より低い動作コストの直接的な利益も提供する。

20

30

【0036】

1つ以上の実施態様では、MgOは、ブテンを含有する流れまたは他の供給流からの汚染物質を除去するために使用され得る。メタセシス触媒は、メタセシス触媒の性能に悪影響を及ぼす可能性がある、過酸化物、水、二酸化炭素、含酸素添加剤、重金属、窒素化合物、および硫黄化合物などの毒に敏感であり得る。MgOは、ブテンを含有する流れまたは他の供給流中に低濃度で存在し得る、例えば、過酸化物などのいくつかの毒を除去することが可能である。いくつかの実施形態では、MgO触媒は、ブテンを含有する流れ中に存在し得る微量の汚染物質または毒を除去または破壊することによって、メタセシス触媒のための保護床として使用され得る。保護床として作用することによって、MgOは、メタセシス触媒活性の汚れを低減し得、これにより、プロパンの収率の向上およびメタセシス反応ゾーン内のメタセシス触媒のより長い有効寿命をもたらし得る。MgOは、メタセシス部位の開始剤または前駆体であり得る、例えば、アリルまたはアリル-オキソラジカルなどの気相「励起種」の生成を通して、ブテンのプロパンへの変換をさらに強化し得る。メタセシス部位の開始剤または前駆体を生成することによって、MgOは、多段触媒系のメタセシス活性をさらに強化し得る。

40

【0037】

MgOは、100ナノメートル(nm)~500nm、100nm~400nm、100nm~375nm、200nm~500nm、200nm~400nm、または200

50

~375 nm の平均粒径を有してもよい。1つ以上の実施形態では、MgOは、100 nm ~ 400 nm の平均粒径を有してもよい。1つ以上の実施形態では、MgOは、200 nm ~ 400 nm の平均粒径を有してもよい。MgO触媒の物理的性質は、Horiba Scientificから入手可能なもののなどのナノ粒径分析器を使用して決定され得る。

【0038】

実施形態では、MgOは、0.05立方センチメートル/グラム(cm^3/g)~0.5 cm^3/g 、0.05 cm^3/g ~0.4 cm^3/g 、0.1 cm^3/g ~0.5 cm^3/g 、または0.1 cm^3/g ~0.4 cm^3/g の全細孔容積を有してもよい。MgO触媒は、5 nm ~ 50 nm、5 nm ~ 40 nm、5 nm ~ 30 nm、10 nm ~ 50 nm、10 nm ~ 40 nm、10 nm ~ 30 nm、20 nm ~ 50 nm、20 nm ~ 40 nm、または20 nm ~ 30 nm の平均細孔径を有してもよい。MgOは、50平方メートル/グラム(m^2/g)~250 m^2/g 、50 m^2/g ~225 m^2/g 、50 m^2/g ~200 m^2/g 、50 m^2/g ~175 m^2/g 、75 m^2/g ~250 m^2/g 、75 m^2/g ~200 m^2/g 、75 m^2/g ~175 m^2/g 、100 m^2/g ~250 m^2/g 、100 m^2/g ~225 m^2/g 、100 m^2/g ~200 m^2/g 、または100 m^2/g ~175 m^2/g の表面積を有してもよい。

【0039】

例えば、Sigma Aldrich 製品番号 342793 (99%を超える微量金属基準)などの市販のMgOが、MgO異性化触媒を調製する際の出発物質として使用されてもよい。加えて、MgOは、硝酸マグネシウム六水和物などの硝酸マグネシウム化合物と水酸化アンモニウムとの反応からMgOが合成される、共沈法を使用して調製されてもよい。この反応から生じるMgOは、反応溶液から白色の固体として沈殿し、これは次いで、分離され、洗浄され、乾燥させられ得る。共沈によるMgOの調製は、本開示の後の実施例2に記載される。炭酸マグネシウムの合成および炭酸マグネシウムのMgOへの焼成など、他の前駆体を使用してMgOを合成する他の方法もまた本開示によって企図される。MgOの塩基度、細孔容積、および表面積は、MgOを作製するために利用される合成方法によって異なり得る。

【0040】

多段触媒系において異性化触媒としてMgOを使用する前に、MgOは、前処理され、ブテン異性化に関する部位を活性化し得る。MgOは、焼成炉における焼成によって前処理されてもよい。MgOは、一般に、本質的に塩基性であり、MgOの塩基度は、焼成温度およびプロセスによって影響を受ける可能性があり、特に焼成条件は、MgO触媒中の塩基性反応部位の強度および量に影響を与える可能性がある。適切な焼成温度の選択は、MgO中の塩基性部位の数および強度を高め、したがってMgO触媒の異性化性能を高め得る。焼成プロセスの焼成温度および昇温速度は、MgO触媒の性能に影響を与える可能性があり、これは、多段触媒系の選択性に影響を与える可能性がある。「焼成温度」は、MgOが加熱され、焼成プロセス中のある期間にわたってMgOが焼成される目標平均温度である。本開示で使用される場合、「昇温速度」は、MgOの温度が開始温度から焼成温度まで上昇する速度である。MgOは、焼成炉に配置されてもよく、焼成炉の温度は、焼成温度になるまで昇温速度で上昇し得る。次いで、MgOは、所定の期間にわたって焼成温度に維持されてもよい。所定の期間の終わりに、焼成されたMgOは、周囲温度までゆっくり冷却させられ得る。MgOの焼成は、本開示の後の実施例1に記載される。

【0041】

MgOは、300 ~ 800、300 ~ 700、300 ~ 650、300 ~ 600、400 ~ 800、400 ~ 700、400 ~ 650、400 ~ 600、500 ~ 800、500 ~ 700、500 ~ 650、または500 ~ 600 の焼成温度で焼成されてもよい。1つ以上の実施形態では、MgOは、少なくとも500 の焼成温度で焼成される。1つ以上の実施形態では、MgOは、300 ~ 800 の焼成温度で焼成される。1つ以上の実施形態では、MgOは、400

~ 700 の焼成温度で焼成される。焼成プロセスの昇温速度は、摂氏1度/分(/ 分) ~ 4 / 分、1 / 分 ~ 3 / 分、1 / 分 ~ 2.5、1 / 分 ~ 2 / 分、1.5 / 分 ~ 4 / 分、1.5 / 分 ~ 3 / 分、1.5 / 分 ~ 2.5 / 分、1.75 / 分 ~ 4 / 分、1.75 / 分 ~ 3 / 分、1.75 / 分 ~ 2.5 / 分、または1.75 / 分 ~ 2.25 / 分であってもよい。MgOは、1.5時間(時間(hr.)) ~ 5時間、1.5時間 ~ 4時間、1.5時間 ~ 3.5時間、1.5時間 ~ 3時間、1.5時間 ~ 2時間、2時間 ~ 5時間、2時間 ~ 4.5時間、2時間 ~ 4時間、2時間 ~ 3.5時間、2.5時間 ~ 5時間、2.5時間 ~ 4時間、2.5時間 ~ 3.5時間、2.5時間 ~ 3時間、2.25時間 ~ 2.75時間、または2.25時間 ~ 3時間の所定の期間にわたって焼成炉において焼成されてもよい。MgO異性化触媒はまた、触媒の活性を強化するために1つ以上の追加の前処理プロセスに供されてもよい。例えば、焼成後、MgOは、反応物のMgOへの流動を開始するために10分 ~ 20分間、または約15分間にわたって、二酸化炭素(CO)ガス、水素(H₂)ガス、またはCOおよびH₂の両方に供されてもよい。

【0042】

本開示において前述されたように、メタセシス触媒は、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体であってもよい。メソポーラスシリカ触媒担体については、様々な材料、例えば、1つ以上の分子ふるいまたはゼオライトが企図される。本開示で使用される場合、「メソポーラス」は、2ナノメートルを超える、50ナノメートル未満の平均細孔径を有する材料を指す。平均細孔径は、本開示において後に記載されるBET法を使用して決定される平均表面積および細孔径分布から得られ得る。平均細孔径は、一般に、円筒形状の孔であるという仮定に基づき、細孔直径または細孔半径として決定される。しかしながら、本開示に記載される触媒は、限定されるものではないが、円錐形、正方形、スリット形、もしくは他の不規則な形状の孔、またはこれらの組み合わせなどの円筒形または他の形状である実際の形状を有し得る。本開示において、平均細孔径は、平均細孔直径として報告される。金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体は、少なくとも0.6立方センチメートル/グラム(cm³/g)の材料重量当たりの相対細孔容積を有し得る。理論に束縛されるものではないが、より小さい細孔容積および細孔径の触媒系は、細孔の閉塞を受けやすい可能性があり、それにより触媒活性が低下する可能性があるが、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ - アルミナ触媒担体の本細孔径分布および細孔容積は、より良好な触媒活性を達成するようにサイズ決定され、かつ金属酸化物による細孔の閉塞を低減し得る。

【0043】

1つ以上の実施態様では、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ - アルミナ触媒担体の平均細孔径は、2ナノメートル(nm) ~ 50nm、2.5nm ~ 40nm、2.5nm ~ 30nm、2.5nm ~ 20nm、2.5nm ~ 18nm、2.5nm ~ 12nm、2.5nm ~ 4.5nm、2.5nm ~ 3.5nm、8nm ~ 12nm、8nm ~ 18nm、8nm ~ 20nm、8nm ~ 40nm、12nm ~ 18nm、または12nm ~ 40nmであってもよい。

【0044】

1つ以上の実施態様では、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ - アルミナ触媒担体の重量当たりの相対細孔容積は、0.6立方センチメートル/グラム(cm³/g) ~ 2.5cm³/g、0.6cm³/g ~ 1.5cm³/g、0.6cm³/g ~ 1.3cm³/g、0.6cm³/g ~ 1.1cm³/g、0.6cm³/g ~ 0.9cm³/g、0.7cm³/g ~ 0.9cm³/g、0.7cm³/g ~ 1.1cm³/g、0.7cm³/g ~ 1.3cm³/g、0.7cm³/g ~ 1.5cm³/g、0.7cm³/g ~ 2.5cm³/g、0.8cm³/g ~ 1.3cm³/g、0.8cm³/g ~ 1.5cm³/g、または0.8cm³/g ~ 2.5cm³/gであってもよい。いくつかの実施形態では、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ - アルミナ触媒担体は、少なくとも0.6cm³/gの金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ - アルミナ触媒

10

20

30

40

50

担体の重量当たりの相対細孔容積を有してもよい。

【0045】

さらに、より広い範囲が企図されるが、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ - アルミナ触媒担体は、1つ以上の実施態様では、200平方メートル / グラム (m² / g) ~ 600 m² / g の金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ - アルミナ触媒担体の重量当たりの表面積を含んでもよい。他の実施形態では、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ - アルミナ触媒担体は、200 m² / g ~ 350 m² / g、200 m² / g ~ 325 m² / g、200 m² / g ~ 300 m² / g、225 m² / g ~ 600 m² / g、225 m² / g ~ 350 m² / g、225 m² / g ~ 325 m² / g、225 m² / g ~ 300 m² / g、250 m² / g ~ 600 m² / g、250 m² / g ~ 350 m² / g、250 m² / g ~ 325 m² / g、250 m² / g ~ 300 m² / g、300 m² / g ~ 325 m² / g、または300 m² / g ~ 350 m² / g の表面積を含んでもよい。
10

【0046】

金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ - アルミナ触媒担体は、20 nm ~ 200 nm、20 nm ~ 150 nm、20 nm ~ 100 nm、20 nm ~ 75 nm、50 nm ~ 200 nm、50 nm ~ 150 nm、50 nm ~ 125 nm、50 nm ~ 75 nm、75 nm ~ 200 nm、75 nm ~ 150 nm、または75 nm ~ 125 nm の平均粒径を有してもよい。金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ - アルミナ触媒担体は、100 オンクストローム (A) ~ 300 A、100 A ~ 250 A、100 A ~ 200 A、120 A ~ 300 A、120 A ~ 250 A、および120 A ~ 200 A の平均粒径分布を有してもよい。平均粒径および平均粒径分布は、紫外 (UV) 光を使用して水中に分散した単一粒子のサイズを測定する Horiba Scientific Company からの Nanoparticle (商標) シリーズ粒径分析器などの粒径分析器を使用して測定され得る。
20

【0047】

さらに、メソポーラスシリカ触媒は、0.001ミリモル / グラム (mmol / g) ~ 0.5 mmol / g、0.01 mmol / g ~ 0.5 mmol / g、0.1 mmol / g ~ 0.5 mmol / g、0.3 mmol / g ~ 0.5 mmol / g、0.4 mmol / g ~ 0.5 mmol / g、0.001 mmol / g ~ 4 mmol / g、または0.001 mmol / g ~ 0.3 mmol / g の総酸度を有してもよい。酸度は、一般に、多段触媒系の所望のプロパン選択性をもたらすために、かつ芳香族化合物などの望ましくない副生成物の生成を低減するために、0.5 mmol / g 以下に維持され得る。酸度を上げると、全体的なブテン変換を増加させ得るが、この変換の増加は、プロパン選択性の低下および芳香族副生成物の生成の増加をもたらす可能性があり、これは、触媒コーティングおよび失活をもたらす可能性がある。
30

【0048】

金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒の場合、金属酸化物は、IUPAC 周期表の第6 ~ 10族からの金属の1つ以上の酸化物を含んでもよい。いくつかの実施形態では、金属酸化物は、モリブデン、レニウム、タンゲステン、またはこれらの任意の組み合わせの1つ以上の酸化物を含んでもよい。1つ以上の実施態様では、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体の金属酸化物は、酸化タンゲステン (WO₃) である。メソポーラスシリカ触媒担体には、様々な量の金属酸化物を含浸させることができると企図される。限定ではなく例として、メソポーラスシリカ触媒中の金属酸化物、例えば WO₃ の重量百分率 (重量 %) は、1重量 % ~ 30重量 %、1重量 % ~ 25重量 %、1重量 % ~ 20重量 %、1重量 % ~ 15重量 %、5重量 % ~ 30重量 %、5重量 % ~ 25重量 %、5重量 % ~ 20重量 %、5重量 % ~ 15重量 %、8重量 % ~ 30重量 %、8重量 % ~ 25重量 %、8重量 % ~ 20重量 %、8重量 % ~ 15重量 %、8重量 % ~ 12重量 %、10重量 % ~ 30重量 %、または10重量 % ~ 20重量 % である。1つ以上の実施態様では、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体は、1重量 % ~ 30重量 % の酸化タンゲステンを含む。1つ以上の実施態様では、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリ
40

力触媒担体は、8重量%～12重量%の酸化タンゲステンを含む。メソポーラスシリカ触媒担体に含浸させた酸化タンゲステンの量は、誘導結合プラズマ（ICP）質量分析計または蛍光X線（XRF）分析計を使用して検証されて、酸化タンゲステンを含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体の試料中のタンゲステンの量を決定し得る。

【0049】

分解触媒については、様々なシリカ構造が企図される。分解触媒は、ゼオライトであってもよい。いくつかの実施形態では、分解触媒は、例えば、MFIまたはBEA構造化ゼオライトなどの構造化ゼオライトであってもよい。1つ以上の実施態様では、分解触媒は、MCM-41触媒またはSBA-15触媒であってもよい。1つ以上の実施態様では、分解触媒は、MFI構造化シリカ触媒であってもよい。例えば、MFI構造化シリカ含有触媒は、MFI構造化アルミニシリケートゼオライト触媒、またはアルミナを含有しないか、もしくはアルミナを実質的に含まないMFI構造化シリカ触媒を含んでもよい。1つ以上の実施態様では、MFI構造化シリカ含有触媒は、アルミナを含む。他の実施形態では、MFI構造化シリカ含有触媒は、アルミナを実質的に含まず、1重量%未満のアルミナを有する。1つ以上の実施態様では、MFI構造化シリカ含有触媒は、0.01重量%未満のアルミナを有してもよい。

10

【0050】

さらに、MFI構造化シリカ含有触媒は、アルミナに加えて、またはアルミナの代わりに他の含浸金属酸化物を含み得ると企図される。メソポーラスシリカ触媒と同様に、MFI構造化シリカ含有触媒は、アルミナ、金属酸化物、または両方をシリカ担体に含浸させてもよい。アルミナに加えて、またはアルミナの代わりに、MFI構造化シリカ含有触媒は、本開示においてすでに列挙された金属酸化物のうちの1つ以上、具体的にはIUPAC周期表の第6～10族からの金属の1つ以上の酸化物、より具体的には、モリブデン、レニウム、タンゲステン、チタン、またはこれらの組み合わせの金属酸化物を含むと企図される。分解触媒は、複数のタイプのゼオライトを含むゼオライト粒子、または粒子が異なるゼオライトを含むゼオライト粒子の混合物などの複数のゼオライトの組み合わせを含み得ることを理解されたい。

20

【0051】

MFI構造化アルミニシリケートゼオライト触媒については、様々な量のアルミナが企図される。1つ以上の実施態様では、MFI構造化アルミニシリケートゼオライト触媒は、5～5000、5～4000、5～3000、5～2500、100～5000、100～4000、100～3000、100～2500、200～5000、200～4000、200～3000、200～2500、1000～5000、1000～4000、1000～3000、1000～2500、1500～5000、1500～4000、1500～3000、または1500～2500のシリカ対アルミナのモル比を有してもよい。MFI構造化アルミニシリケートゼオライト触媒の様々な好適な市販の実施形態、例えば、Zeolyst International製のMFI-280またはSaudi Aramco製のMFI-2000などのZSM-5ゼオライトが企図される。MFI-2000分解触媒の調製は、本開示の後の実施例5に記載される。

30

【0052】

アルミナを含まないMFI構造化シリカ含有触媒については、様々な好適な市販の実施形態もまた企図される。そのような一例は、Saudi Aramco製のシリカライト-1である。シリカライト-1の調製は、本開示の後の実施例4に記載される。

40

【0053】

MFI構造化シリカ含有触媒は、1.5nm～3nm、または1.5nm～2.5nmの平均細孔径を含んでもよい。さらに、MFI構造化シリカ含有触媒は、0.1cm³/g～0.3cm³/g、または0.15cm³/g～0.25cm³/gの材料の重量当たりの平均相対細孔容積を有してもよい。MFI構造化シリカ含有触媒は、300m²/g～425m²/g、または340m²/g～410m²/gの平均表面積を有してもよい。加えて、MFI構造化シリカ含有触媒は、0.001mmol/g～0.1mmol/g

50

/ g、または0.01 mmol / g ~ 0.08 mmol / gの総酸度を有してもよい。芳香族化合物などの望ましくない副生成物の生成を低減するために、酸度が0.1 mmol / g以下に維持され得る。酸度を上げると、分解の量が増加する可能性があるが、この分解の増加はまた、選択性の低下および芳香族副生成物の生成の増加をもたらす可能性があり、これは、触媒コーティングおよび失活をもたらす可能性がある。

【0054】

場合によっては、MFI構造化シリカ含有触媒は、MFI構造化シリカ含有触媒中の酸度のレベルを調整するために酸度調整剤で変性されてもよい。例えば、これらの酸度調整剤は、希土類調整剤、リン調整剤、カリウム調整剤、または各々の組み合わせを含んでもよい。しかしながら、本実施形態は、酸度を0.1 mmol / g以下のレベルまで低下させることに焦点を合わせているため、本構造化シリカ触媒は、希土類調整剤、リン調整剤、カリウム調整剤、または各々の組み合わせから選択されるものなどの酸度調整剤を含まなくてよい。本開示で使用される場合、「酸度調整剤を含まない」とは、MFI構造化シリカ含有触媒中の0.01重量%未満の酸度調整剤を意味する。

10

【0055】

加えて、いくつかの実施形態では、MFI構造化シリカ含有触媒は、10ミクロン~40ミクロン、15ミクロン~40ミクロン、または20ミクロン~30ミクロンのそれぞれの結晶サイズを有してもよい。他の実施形態では、MFI構造化シリカ含有触媒は、1ミクロン~5ミクロンのそれぞれの結晶サイズを有してもよい。

20

【0056】

さらに、本発明の多段触媒系については、様々な量の各触媒が企図される。例えば、異性化触媒対メタセシス触媒対分解触媒の容積比は、5:1:1~1:5:1~1:1:5、2:1:1~1:2:1~1:1:2、または1:1:1であってもよいことが企図される。メタセシス反応ゾーン内の金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体に対する、異性化反応ゾーン内のMgOの容積比は、1:2~5:1、1:2~4:1、1:2~3:1、1:2~2:1、1:2~1:1、1:1~5:1、1:1~4:1、1:1~3:1、1:1~2:1、2:1~4:1、または2:1~3:1であってもよい。1つ以上の実施態様では、メタセシス反応ゾーン内の金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体に対する、異性化反応ゾーン内のMgOの容積比は、少なくとも1:2であってもよい。他の実施形態では、メタセシス反応ゾーン内の金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体に対する、異性化反応ゾーン内のMgOの容積比は、少なくとも1:1であってもよい。

30

【0057】

多段触媒系で使用されるメタセシスおよび分解触媒を作製する様々な方法が企図される。具体的には、湿式含浸および水熱合成のプロセスが利用され得るが、他の触媒合成技術もまた企図される。

【0058】

異性化触媒、メタセシス触媒、および分解触媒は、1つの反応器内または複数の反応器内に配置され得ると企図される。例えば、異性化触媒、メタセシス触媒、または分解触媒が温度および圧力を含む異なる環境条件で作用する場合、それらのうちの1つ以上に対して別々の反応器を使用することが望ましい場合がある。1つまたは複数の反応器が複数の触媒を含むかどうかにかかわらず、多段触媒系は、異性化触媒ゾーンと、異性化ゾーンの下流のメタセシス触媒ゾーンと、メタセシスゾーンの下流の分解触媒ゾーンとを有してもよい。

40

【0059】

再び図1を参照すると、ブテンを含有する入口流114が反応器112の頂部から入るダウンフロー反応器112の非限定的な例において、異性化触媒124は、反応器112の頂部に隣接して、または頂部に位置してもよく、メタセシス触媒126は、反応器112の中央部に位置してもよく、分解触媒128は、反応器112の底部に配置されてもよい。別の非限定的な例では、各触媒は、反応器112内の別個の触媒床として位置付けら

50

れてもよい。さらに、多段触媒系 110 の複数の触媒は、本開示で前述されたように、他の触媒のうちの 1 つ以上と接触しているか、または分離器 130 によって分離されてもよいと企図される。しかしながら、複数の触媒が接触している場合、異性化触媒 124 がメタセシス触媒 126 の上流に配置されたままであり、メタセシス触媒 126 が分解触媒 128 の上流に配置されたままであることが望ましい。

【0060】

触媒は、同じ反応器内で、または直列に配列された異なる反応器と共に使用されてもよい。あるいは、異性化触媒は、第 1 の反応器内に配置され、メタセシス触媒は、第 1 の反応器の下流の別の第 2 の反応器内に配置され、分解触媒は、第 2 の反応器の下流の別の第 3 の反応器内に配置されると企図される。加えて、異性化触媒は、第 1 の反応器内に配置され、分解触媒は、第 1 の反応器の下流の別の第 2 の反応器内に配置され、メタセシス触媒は、異性化触媒の下流の第 1 の反応器内または分解触媒の上流の第 2 の反応器内に配置されると企図される。さらに、1 つ以上の反応器が、異性化触媒、メタセシス触媒、または分解触媒のうちの 2 つ以上の混合物を含み得ると企図される。実施形態では、直接導管が第 1 の反応器と第 2 の反応器との間および第 2 の反応器と第 3 の反応器との間に延在し得、これにより、分解触媒は、ブテンクロスマタセシス反応の生成物を直接分解し得る。

【0061】

再び図 1 を参照すると、ブテンを含有する流れを多段触媒系 110 と接触させるための様々な動作条件が企図される。例えば、ブテンを含有する流れ（例えば、入口流 114）は、毎時 $10 \text{ (h}^{-1}\text{)} \sim 10,000 \text{ h}^{-1}$ 、 $10 \text{ h}^{-1} \sim 5000 \text{ h}^{-1}$ 、 $10 \text{ h}^{-1} \sim 2500 \text{ h}^{-1}$ 、 $10 \text{ h}^{-1} \sim 1200 \text{ h}^{-1}$ 、 $100 \text{ h}^{-1} \sim 10,000 \text{ h}^{-1}$ 、 $100 \text{ h}^{-1} \sim 5000 \text{ h}^{-1}$ 、 $100 \text{ h}^{-1} \sim 2500 \text{ h}^{-1}$ 、 $100 \text{ h}^{-1} \sim 1200 \text{ h}^{-1}$ 、 $300 \text{ h}^{-1} \sim 10,000 \text{ h}^{-1}$ 、 $300 \text{ h}^{-1} \sim 5000 \text{ h}^{-1}$ 、 $300 \text{ h}^{-1} \sim 2500 \text{ h}^{-1}$ 、 $300 \text{ h}^{-1} \sim 1200 \text{ h}^{-1}$ 、 $500 \text{ h}^{-1} \sim 10,000 \text{ h}^{-1}$ 、 $500 \text{ h}^{-1} \sim 5000 \text{ h}^{-1}$ 、 $500 \text{ h}^{-1} \sim 2500 \text{ h}^{-1}$ 、または $500 \text{ h}^{-1} \sim 1200 \text{ h}^{-1}$ の空間時間速度で多段触媒系 110 に接触してもよい。

【0062】

ブテンを含有する流れ（例えば、入口流 114）は、 $200 \sim 600$ 、 $200 \sim 550$ 、 $200 \sim 350$ 、 $200 \sim 450$ 、 $200 \sim 300$ 、 $200 \sim 600$ 、 $300 \sim 550$ 、 $300 \sim 500$ 、 $300 \sim 450$ 、 $350 \sim 600$ 、 $350 \sim 400$ 、 $350 \sim 500$ 、 $400 \sim 550$ 、 $400 \sim 500$ 、または $400 \sim 450$ の温度で多段触媒系 110 と接触してもよい。1 つ以上の実施態様では、異性化、メタセシス、および分解反応は、 $400 \sim 600$ の温度で行われる。さらに、ブテンを含有する入口流 114 は、1 バール～30 バール、1 バール～20 バール、1 バール～10 バール、2 バール～30 バール、2 バール～20 バール、または 2 バール～10 バールの圧力で多段触媒系 110 と接触してもよい。1 つ以上の実施形態では、ブテンを含有する入口流 114 は、大気圧で多段触媒系 110 と接触してもよい。

【0063】

任意に、異性化、メタセシス、および分解触媒は、異性化、メタセシス、および分解の前に前処理されてもよい。例えば、多段触媒系中の触媒は、加熱ガス流を多段触媒系前処理期間に通すことによって前処理されてもよい。ガス流は、酸素含有ガス、窒素ガス (N_2)、一酸化炭素 (CO)、水素ガス (H_2)、炭化水素ガス、空気、他の不活性ガス、またはこれらのガスの組み合わせのうちの 1 つ以上を含んでもよい。加熱されたガス流の温度は、 $250 \sim 700$ 、 $250 \sim 650$ 、 $250 \sim 600$ 、 $250 \sim 500$ 、 $300 \sim 700$ 、 $300 \sim 650$ 、 $300 \sim 600$ 、 $300 \sim 500$ 、 $400 \sim 700$ 、 $400 \sim 650$ 、 $400 \sim 600$ 、または $400 \sim 500$ であってもよい。前処理期間は、1 分 (分 (min)) から 30 時間 (時間 (hr))、1 分～20 時間、1 分～10 時間、1 分～5 時間、0.5 時間～30 時間、

0.5時間～20時間、0.5時間～10時間、0.5時間～5時間、1時間～30時間、1時間～20時間、1時間～10時間、1時間～5時間、5時間～30時間、5時間～20時間、または5時間～10時間であってもよい。1つ以上の実施態様では、例えば、多段触媒系は、異性化、メタセシス、および分解を開始する前に1時間～5時間の前処理期間にわたって、かつ少なくとも400または少なくとも500の前処理温度において、N₂で前処理されてもよい。別の実施形態では、多段触媒系は、異性化、メタセシス、および分解を開始する前に10時間～15時間の期間にわたって空気で前処理されてもよく、空気は、少なくとも400の温度である。

【0064】

プロパンを生成するためのプロセスは、異性化触媒を含む異性化反応ゾーンにおいてブテンを少なくとも部分的に異性化して、異性化反応生成物を形成することを含む。本開示において前述されたように、異性化触媒は、MgOであってもよい。プロセスはまた、クロスマタセシスがプロパンを生成するためにより速い速度で生じるため、メタセシス触媒を含むメタセシス反応ゾーンにおいて異性化反応生成物を少なくとも部分的にメタセシスして、メタセシス反応生成物を形成することを含む。本開示において前述されたように、メタセシス触媒は、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体であってもよい。プロセスはまた、分解触媒を含む分解反応ゾーンにおいてメタセシス反応生成物を部分的に分解して、分解反応生成物を形成することを含む。メタセシス反応ゾーンは、異性化反応ゾーンの下流にあってもよく、分解反応ゾーンは、メタセシス反応ゾーンの下流にあってもよい。プロセスの1つ以上の実施形態では、異性化反応ゾーン、メタセシス反応ゾーン、および分解反応ゾーンは、反応器内に配置されてもよい。1つ以上の実施態様では、異性化反応生成物は、1-ブテンと2-ブテンとを含んでもよい。1つ以上の実施態様では、メタセシス反応生成物は、プロパンとペンテンとを含んでもよい。1つ以上の実施態様では、分解反応生成物は、プロパンを含んでもよい。

10

20

30

40

50

【0065】

プロパンを生成するためのプロセスは、異性化触媒を含む異性化反応ゾーンにブテンを含む流れを導入することと、異性化反応ゾーンでブテンを含む流れを少なくとも部分的に異性化および活性化して、異性化反応生成物流を形成することと、異性化反応生成物流を、メタセシス触媒を含むメタセシス反応ゾーンに送ることと、メタセシス触媒で異性化反応生成物流を少なくとも部分的にメタセシスして、メタセシス反応生成物流を形成することと、メタセシス反応生成物流を、分解触媒を含む分解反応ゾーンに送ることと、分解触媒でメタセシス反応生成物流を少なくとも部分的に分解して、プロパンを含む分解反応生成物流を形成することとを含んでもよい。1つ以上の実施態様では、ブテンを含有する流れからプロパンを生成するためのプロセスは、MgO異性化触媒を焼成することを含んでもよい。

【0066】

1つ以上の実施態様では、異性化反応生成物流は、1-ブテンと2-ブテンとを含んでもよい。いくつかの実施形態では、異性化反応生成物流中の2-ブテンは、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン、または両方を含んでもよい。いくつかの実施形態では、メタセシス反応生成物流は、プロパンとペンテンとを含んでもよい。いくつかの実施形態では、メタセシス反応生成物は、未反応2-ブテン、未反応1-ブテン、およびC₆+オレフィンのうちの1つ以上をさらに含んでもよい。

【0067】

1つ以上の実施態様では、多段触媒系によって生成される分解反応生成物流は、少なくとも80mol%のブテン変換および少なくとも30mol%のプロパン収率を有してもよい。いくつかの実施形態では、分解反応生成物流は、少なくとも85mol%でのブテン変換および少なくとも40mol%のプロパン収率を有してもよい。いくつかの実施形態では、生成物流は、少なくとも10mol%のエチレン収率、または少なくとも15mol%のエチレン収率、または少なくとも20mol%のエチレン収率を有してもよい。他の実施形態では、生成物流は、少なくとも45mol%のプロパン収率、または少なく

とも 50 mol % のプロパン収率を有してもよい。1つ以上の実施態様では、本開示の多段触媒系およびプロパンプロセスは、外部から添加されたエチレンを、ブテンを含有する流れまたは反応器内に補助供給流れとして導入することなく、ブテンからプロパンを生成し得る。1つ以上の実施態様では、本開示の多段触媒系およびプロパンプロセスは、5重量%未満のエチレン、または1重量%未満のエチレンを有するブテン含有流からプロパンを生成し得る。

【0068】

さらに、分解反応生成物流は、1重量%未満の芳香族化合物を含んでもよい。分解反応生成物流はまた、5重量%未満のアルカンおよび芳香族化合物を有してもよい。理論に束縛されるものではないが、いくつかの実施形態では、芳香族化合物およびアルカンの収率は、それが触媒の失活をもたらす可能性があるコーク形成を示すため、低いことが望ましい場合がある。10

【実施例】

【0069】

以下の実施例は、ここで開示されている多段触媒系におけるように組み合わせて使用される様々な触媒の調製を示す。

実施例1：市販のMgOからのMgO触媒の調製

MgO触媒を慎重に調製するために、市販のMgOをSigma Aldrichから入手した（製品番号342793、99%を超える微量金属基準、ロット番号MKBQ2256V）。MgOが550の温度に達するまで、4グラムの市販のMgOを焼成炉内で、空気下で2/分の昇温速度において焼成した。次いで、MgOを焼成炉内で550の温度において150分間維持した。焼成後、MgOを焼成炉内に維持し、室温になるまでゆっくり冷却させた。上記の方法に従って市販のMgOから調製されたMgO触媒は、これ以降、実施例1の触媒または実施例1のMgOと称される。20

【0070】

実施例1のMgO触媒のXRDプロファイルが図2に示される。実施例1の結晶性MgOに対応する回折ピークは、2シータ(2) = 37.0°（参照番号202）、43.0°（参照番号204）、62.4°（参照番号206）、74.8°（参照番号208）、および78.7°（参照番号210）において、図2で観察され得る。J. Purification et al., Catalysis Communications, 12 (2010) 80-85を参照されたい。30

実施例2：共沈法を使用したMgO触媒の調製

また、MgO触媒を、共沈技術を使用して調製した。25.64グラムの硝酸マグネシウム六水和物[Mg(NO₃)₂·6H₂O]を第1のビーカー内で100ミリリットル(mL)の脱イオン水(DI水)と混合して、第1のMg(NO₃)₂溶液を形成した。第2のビーカーに、100mLのDI水を添加した。第1のビーカー内の第1のMg(NO₃)₂溶液を、ピペットを使用してDI水のみを含む第2のビーカーに滴下して、第2のMg(NO₃)₂溶液を形成した。マグネチックスターラーを第2のビーカーの内側に配置し、第2のMg(NO₃)₂溶液を毎分600回転(rpm)の速度で攪拌するよう、スターラーを設定した。第2のMg(NO₃)₂を600 rpmで激しく攪拌しながら、水酸化アンモニウム(NaOH)を第2のMg(NO₃)₂溶液に滴下した。得られた溶液のpHを11~12の範囲に維持した。水酸化アンモニウムを添加した後、溶液を600 rpmで60分間激しく攪拌し、その間にMgOは、溶液から白色固体として沈殿した。次いで、得られたスラリーを遠心分離し、液体をデカントした。白色固体MgO触媒をDI水で4~5回洗浄し、次いで乾燥炉内で80において一晩乾燥させた。次いで、MgO触媒を、実施例1で前述されたのと同じ手順に従って焼成した。40

実施例3：MgOの調製：水和、市販

MgOがMg(OH)₂に変換され、次いで焼成されてMg(OH)₂をMgOに変換して戻す水和方法を使用して、MgO異性化触媒であるMgOを生成した。この水和方法は、MgO異性化触媒の特性を向上させるために使用され得る。MgOは、Sigma

Aldrich から入手した（ロット番号 M K B Q 2 2 5 6 V、99%以上の微量金属基準）。24.00 g の MgO を量り分け、500 mL の丸底フラスコに添加した。300 mL の水を MgO に添加し、溶液を 5 分間激しく振盪して、MgO を Mg(OH)₂ に水和した。丸底フラスコを 80 ~ 95 の温度に維持された水浴中に配置し、ロータリー エバポレーター装置に接続した。171 rpm で、295 ミリバールの真空下において、かつ冷却剤を 6 °F に維持しながら、ロータリーエバポレーターを運転した。ロータリー エバポレーターを 3 時間運転して、全ての水を蒸発させた。フラスコを乾燥炉内に配置し、これは、80 ~ 100 で一晩動作した。次いで、得られた固体を実施例 1 に記載されたのと同じ焼成手順を使用して焼成して、Mg(OH)₂ から MgO 異性化触媒を生成した。

実施例 4：メタセシス触媒（酸化タンクス滕を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体）の調製

典型的な調製において、最初に、Fuji Syisia からの Q - 10（平均細孔直径 10 nm、平均相対細孔容積 1.00 mL/g、および平均表面積 300 m²/g）などのある量の市販のメソポーラスシリカをセラミックプレート中に配置し、メソポーラスシリカを 3 / 分の昇温速度で、200 で 3 時間、次いで 575 でさらに 5 時間焼成して、メソポーラスシリカ触媒担体を得ることによって、メソポーラスシリカ触媒担体を調製した。

【0071】

メソポーラスシリカ触媒担体に酸化タンクス滕を含浸させる前の、実施例 4 のメソポーラスシリカ触媒担体の XRD プロファイルが図 3 に提供される。2 = 15° ~ 2 = 30° に及ぶ広いピーク 302 は、メソポーラスシリカ触媒担体を表す。

【0072】

メソポーラスシリカ触媒担体に酸化タンクス滕を含浸させて、メタセシス触媒を合成するために、2 グラムのメソポーラスシリカ触媒担体を 80 mL のビーカー内に配置した。0.235 グラムのメタタンクス滕酸アンモニウム水和物 [(NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀ × H₂O] (99.99% の微量金属基準) を、2 mL の DI 水と混合した。次いで、メタタンクス滕酸アンモニウム水和物溶液を 2 グラムのメソポーラスシリカ触媒担体に滴下した。典型的には、5 滴をメソポーラスシリカ触媒担体上に置いた。ガラスロッドを使用して、メソポーラスシリカ触媒担体とメタタンクス滕酸アンモニウム水和物溶液とを完全に混合した。続いて、メタタンクス滕酸アンモニウム水和物溶液と混合したシリカ触媒担体を 80 で一晩乾燥炉内に配置した。メタタンクス滕酸アンモニウム水和物と混合した乾燥シリカ触媒担体を焼成炉内で 250 において 2 時間、1 / 分の昇温速度で焼成し、次いで 550 に達するまで、550 で 8 時間、3 / 分の昇温速度で焼成した。これにより、酸化タンクス滕 (WO₃ / SiO₂) を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体が形成される。

【0073】

実施例 4 の WO₃ / SiO₂ 触媒の XRD パターン 402 が図 4 に示される。比較のために、図 4 はまた、メタタンクス滕酸アンモニウム水和物を 550 で焼成して、酸化タンクス滕を形成した後のメタタンクス滕酸アンモニウム水和物の XRD パターン 404 も含む。酸化タンクス滕の XRD パターン 404 それ自体は、2 = 22° と 2 = 25° の間の実質的なピーク 406 と、2 = 34° のより小さいピーク 408 と、2 = 40 と 2 = 65 の間のいくつかのより小さいピーク 410 とを示す。これらのピークは、ピーク 412 および 414 ならびに 2 = 40° と 2 = 65° の間のピーク 416 のグループとして、実施例 4 の WO₃ / SiO₂ 触媒の XRD パターン 402 に存在し、したがって、WO₃ / SiO₂ 触媒を形成するための酸化タンクス滕のメソポーラスシリカ触媒担体上への含浸を確認する。

実施例 5：シリカライト - 1 分解触媒の調製

典型的な合成では、4.26 グラムの臭化テトラプロピルアンモニウム (TPABr) および 0.7407 グラムのフッ化アンモニウム (NH₄F) を 72 mL の DI 水に溶解

し、15分間よく攪拌した。次いで、12グラムのヒュームドシリカ(SiO_2)を添加し、均質になるまでよく攪拌した。得られたゲルをオートクレーブし、200で2日間保持した。ゲルのモル組成は、 $1\text{ SiO}_2 : 0.08\text{ TPABr} : 0.10\text{ NH}_4\text{F} : 20\text{ H}_2\text{O}$ であった。得られた固体生成物を水で洗浄し、80で一夜乾燥させた。3/分の昇温速度で750において5時間、空气中で焼成することによって、テンプレートを除去した。

実施例6：MFI-2000分解触媒の調製

典型的な合成では、8.52グラムのTPABrおよび1.48グラムの NH_4F を150mLのDI水に溶解し、得られたTPABr溶液を20分間よく攪拌した。激しく攪拌しながら、24グラムのヒュームドシリカおよび0.15グラムの硝酸アルミニウムを同時にTPABr溶液に徐々に添加した。いったん溶液がゲル化したら、均質になるまで約10分間、ゲルをスパチュラで激しく混合した。得られたゲルをオートクレーブし、200で2日間保持した。2日後にオートクレーブを炉から取り出し、冷水中で30分間急冷した。ゲルのモル組成は、 $1\text{ SiO}_2 : 0.0005\text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.08\text{ (TPA)Br} : 0.10\text{ NH}_4\text{F} : 20\text{ H}_2\text{O}$ であった。得られた固体生成物をオートクレーブから取り出し、濾過し、1リットルのDI水で洗浄し、80で一晩乾燥させた。固体生成物を乾燥炉から取り出し、4/分の昇温で750において6時間焼成し、MFI-2000分解触媒を生成した。

触媒特性

表1は、実施例1および4で調製した触媒の機械的特性を含む。表1に示されるように、メソポーラスシリカ触媒担体の表面積および相対細孔容積は、メソポーラスシリカ触媒担体に酸化タンクステンを含浸させた場合に減少する。

【0074】

【表1】

表1：実施例1の異性化触媒、実施例4のメタセシス触媒、および実施例6の分解触媒のBET表面積および相対細孔容積

触媒/担体	BET表面積 (m^2/g)	相対細孔容積 (cm^3/g)
MgO (実施例1)	81.94	1.786
100% SiO_2 触媒担体 (実施例4)	304	1.13
メソポーラス SiO_2 触媒担体および W_3 (実施例4)	274	0.81
MFI-2000分解触媒 (実施例6)	367	0.19

【0075】

触媒評価

実施例1～6から調製した触媒を、大気圧において、固定床連続流反応器 (ID0.25インチ(in)、Autoclave Engineers Ltd.) 内で2-ブテンをプロパンに変換するためのそれらの活性および選択性について、個々に、かつ様々な組み合わせおよび構成で試験した。定量の各触媒-異性化触媒(実施例1からのMgO)、メタセシス触媒(実施例4からの酸化タンクステンを含浸させたメソポーラスシリカ触媒)、および分解触媒(実施例6からのMFI-2000)を、反応器の底部にグレード20の炭化ケイ素を有する反応管に充填した。グレード20の炭化ケイ素は、化学的に不活性であり、反応化学に寄与しない。各触媒タイプを石英ウールによって各隣接する触媒から分離した。追加の石英ウール層を触媒と炭化ケイ素との間ならびに反応器の入口端および出口端に配置した。

【0076】

触媒を N_2 下で550において、25標準立方センチメートル/分(ccm)の流量で1時間前処理および活性化した。全ての反応を3つの温度: 500、525、および550で行った。全ての反応を大気圧において、 900 h^{-1} のガス時空間速度(

10

20

30

40

50

GHSV)で、希釈剤として窒素(25mL/分)を有する、2-ブテンを含んだ供給流(5ミリリットル/分(mL/分))を使用して行った。各反応温度での各反応について、反応器を3.5時間反応温度に維持した。

実施例7～9：単一触媒系におけるメタセシス触媒

実施例4の酸化タンゲステン(WO₃/SiO₂)を含浸させたメソポーラシリカ触媒担体(メタセシス触媒)を、大気圧で、固定床連続流反応器(ID0.25in、Autoclave Engineers Ltd.)内で、2-ブテンをプロパンに変換するためのその活性および選択性について試験した。WO₃/SiO₂触媒の活性および選択性を单一の触媒系で試験した。定量の2mLのWO₃/SiO₂触媒を反応管に充填し、グレード20の炭化ケイ素をWO₃/SiO₂触媒の下流に位置付け、石英ウールをWO₃/SiO₂触媒と炭化ケイ素との間、ならびに反応器の入口端および出口端に配置した。

【0077】

反応器系内のWO₃/SiO₂触媒を、N₂下、550、および25sccmの流量で1時間前処理および活性化した。全ての反応を3つの温度：500、525、および550で行った。全ての反応を大気圧において、900h⁻¹のGHSVで、希釈剤として窒素(25mL/分)を有する、2-ブテンを含んだ供給流(5mL/分)を使用して行った。各温度について、反応器を3.5時間反応温度に維持した。各実験についての反応生成物の定量分析を、HP-A1/KCL(50m×0.53mm×15ミクロン)カラムを備えた水素炎イオン化検出器(FID)を有するAgilentガスクロマトグラフ(Agilent GC-7890B)を使用して行った。

【0078】

表2は、反応温度の各々で、単一触媒系においてWO₃/SiO₂触媒によって得られた収率および変換を要約する。表2中、2-ブテン供給物の収率および変換の値を、反応運転が安定した時点での各温度におけるガスクロマトグラフへの5回の注入から得られた値の平均に基づき計算した。表2に示されるように、反応温度の上昇は、プロパン収率を上昇させた。最大プロパン収率は、550で達成された。

【0079】

【表2】

表2：実施例7～9の単一触媒系におけるWO₃/SiO₂メタセシス触媒の性能

T	エチレン (mol%)	プロパン (mol%)	トランス -ブテン (mol%)	1-ブテン (mol%)	イソ -ブテン (mol%)	シス -ブテン (mol%)	C5 (mol%)	C6+ (mol%)	変換 (%)
試料=WO ₃ /SiO ₂ 触媒									
500°C	1. 60	18. 81	22. 73	13. 90	0. 42	16. 77	20. 21	5. 56	60. 50
525°C	2. 58	23. 53	17. 88	10. 48	0. 29	13. 25	22. 28	9. 70	68. 86
550°C	3. 41	25. 48	16. 02	10. 71	0. 38	12. 01	21. 59	10. 12	71. 97

【0080】

表2は、温度の上昇と共に望ましいプロパン形成の収率の増加傾向を実証する。逆に、あまり望ましくないC₆+炭化水素の収率の増加傾向もまた、温度の上昇と共に観察される。このように、550で反応器を運転すると、プロパン出力の増加を所与として、許容されるC₆+生成を伴うプロパン生成の増加をもたらし得る。500で反応器を運転すると、より低い動作温度に関連して触媒床の寿命を延ばすという利点を潜在的に提供し得る。

実施例10～11：単一触媒系における分解触媒

実施例6の分解触媒を、大気圧で、固定床連続流反応器(ID0.25in、Autoclave Engineers Ltd.)内で、2-ブテンをプロパンに変換するためのその活性および選択性について試験した。実施例6の分解触媒の活性および選択性を单一の触媒系で試験した。定量の2mLの実施例6の分解触媒を反応管に充填し、グレー

10

20

30

40

50

ド 2 0 の炭化ケイ素を触媒の下流に位置付け、石英ウールを触媒と炭化ケイ素との間、ならびに反応器の入口端および出口端に配置した。

【 0 0 8 1 】

反応器系内の分解触媒を、N₂下、550、および25 sccmの流量で1時間前処理および活性化した。全ての反応を2つの温度：500および550で行った。全ての反応を大気圧において、900 h⁻¹のGHSVで、希釈剤として窒素（25 mL/分）を有する、2-ブテンを含んだ供給流（5 mL/分）を使用して行った。各反応温度について、反応器を3.5時間反応温度に維持した。各実験についての反応生成物の定量分析を、本開示の実施例7～9において前述されたAgilentガスクロマトグラフを使用して行った。

10

【 0 0 8 2 】

表3は、反応温度の各々で、単一触媒系において実施例6の分解触媒によって得られた収率および変換を要約する。実施例6の分解触媒を、分解活性ならびに任意のプロパン生成寄与についてスクリーニングした。表3中、2-ブテン供給物の収率および変換の値を、反応運転が安定した時点での各温度におけるガスクロマトグラフへの5回の注入から得られた値の平均に基づき計算した。

【 0 0 8 3 】

【 表 3 】

表3：実施例10～11の単一触媒系における分解触媒の性能

温度	エチレン (mol%)	プロパン (mol%)	トランス -ブテン (mol%)	1-ブテン (mol%)	イソ -ブテン (mol%)	シス -ブテン (mol%)	C ₅ (mol%)	C ₆ + (mol%)	変換 (%)
試料=ZSM-5									
500°C	14. 343	37. 773	5. 865	3. 925	9. 867	4. 284	6. 946	7. 401	89. 852
550°C	17. 534	41. 771	5. 563	4. 135	8. 945	4. 137	4. 023	6. 746	90. 300

20

【 0 0 8 4 】

表3に示されるように、反応温度を500から550に上昇させると、より多くのプロパンが形成され、より多くのC₅およびC₆+化合物が分解される。最大プロパン収率は、41.77パーセント（%）であり、これは550の反応温度で得られた。表3は、温度の上昇と共に望ましいプロパン形成の収率の増加傾向を実証する。同様に、あまり望ましくないC₆+炭化水素の収率の減少傾向もまた、温度の上昇と共に観察される。このように、550で反応器を運転すると、プロパン生成の増加という望ましい利点を提供し得る。理論に束縛されるものではないが、500から550への温度の上昇は、分解反応の速度を高め、これは次いで、550のより高い温度で、分解触媒によってエチレンおよびプロパンへと分解されるC₅およびC₆+化合物の量を増加させると考えられる。

30

実施例12～14：単一触媒系における異性化触媒

実施例1の異性化触媒を、大気圧で、固定床連続流反応器（ID0.25in、Autoclave Engineers Ltd.）内で、2-ブテンを1-ブテンおよびプロパンに変換するためのその活性および選択性について試験した。実施例1の異性化触媒の活性および選択性を単一の触媒系で試験した。定量の2 mLの実施例1の異性化触媒を反応管に充填し、グレード20の炭化ケイ素を異性化触媒の下流に位置付け、石英ウールを異性化触媒と炭化ケイ素との間、ならびに反応器の入口端および出口端に配置した。

40

【 0 0 8 5 】

反応器系内の異性化触媒を、N₂下、550、および25 sccmの流量で1時間前処理および活性化した。全ての反応を3つの温度：450、500、および550で行った。全ての反応を大気圧において、900 h⁻¹のGHSVで、希釈剤として窒素（25 mL/分）を有する、2-ブテンを含んだ供給流（5 mL/分）を使用して行った。各反応温度について、反応器を4時間反応温度に維持した。各実験についての反応生成物の定量分析を、本開示の実施例7～9において前述されたAgilentガスクロマト

50

グラフを使用して行った。

【0086】

表4は、反応温度の各々で、単一触媒系において実施例1の異性化触媒によって得られた収率を要約する。実施例1の異性化触媒を、任意のプロパン生成寄与についてスクリーニングした。表4中、収率の値を、反応運転が安定した時点での各温度におけるガスクロマトグラフへの4～5回の注入から得られた値の平均に基づき計算した。

【0087】

【表4】

表4：実施例12～14の単一触媒系におけるMgO異性化触媒の性能

温度 (°C)	トランス-2-ブテン (mol%)	シス-2-ブテン (mol%)	1-ブテン (mol%)	プロパン (mol%)	ペンテン (mol%)
450	42. 24	31. 79	28. 55	—	—
500	41. 35	30. 11	26. 74	1	0. 56
550	40. 23	30. 25	27. 95	1	1

10

【0088】

比較のために、反応器内に触媒を含まずに反応器系をプランクで運転した。代わりに、反応器を炭化ケイ素で充填した。反応器を3つの温度：450、500、および550で運転した。各温度におけるプランク反応器運転を、大気圧において、900 h⁻¹のGHSVで、希釈剤として窒素(25mL/分)を有する、2-ブテンを含んだ供給流(5mL/分)を使用して行った。反応器を各温度で4時間維持した。各実験についての反応生成物の定量分析を、本開示の実施例7～9において前述されたAgilentガスクロマトグラフを使用して行った。表5は、反応温度の各々におけるプランク運転の結果を要約する。表5中、収率の値を、反応器系が安定した時点での各温度におけるガスクロマトグラフへの4～5回の注入から得られた値の平均に基づき計算した。

20

【0089】

【表5】

表5：反応器内に触媒を含まないプランク反応器運転の比較例の出口組成

温度 (°C)	トランス-2-ブテン (mol%)	シス-2-ブテン (mol%)	1-ブテン (mol%)	プロパン (mol%)	ペンテン (mol%)
450	47. 21	50. 00	2. 79	—	—
500	47. 80	50. 00	2. 20	—	—
550	47. 00	50. 00	3. 00	—	—

30

【0090】

表4に示されるように、実施例1の異性化触媒は、全2-ブテンの約1/3を1ブテンに変換した。加えて、実施例1の異性化触媒は、1-ブテンに変換されたトランス-2-ブテンの量と比較して、より大量のシス-2-ブテンを1-ブテンに変換した。表5は、異性化触媒またはいかなる他の触媒も使用せずに運転した反応器についての出口流の組成を示す。表4の結果と表5の結果との比較は、実施例1の異性化触媒が、供給流中の2-ブテンを1-ブテンに変換して、異性化反応生成物流中の1-ブテンに対する2-ブテンの好ましい比率を維持するのに有効であることを示し、これは、ブテンのプロパンおよびエチレンへの下流の変換を高め得る。

40

【0091】

表2～4は、実施例7～14において単一触媒系として別々に評価したメタセシス、分解、および異性化触媒の各々についての収率および変換を提供する。具体的には、メタセシス、分解、および異性化触媒を、他の触媒タイプのうちの1つ以上と組み合わせることなく、個々に試験した。これは、メタセシスおよび分解触媒の個々の性能の比較例を提供

50

した。

実施例 15～19：二重触媒反応器系における MgO および WO₃ / SiO₂ 触媒の比較例

実施例 1 の MgO 異性化触媒と実施例 4 の WO₃ / SiO₂ メタセシス触媒とを有する二重触媒系の比較例を実施し、生成物流を分析して二重触媒系の変換、収率、および選択性を決定した。

【0092】

実施例 15～17 では、WO₃ / SiO₂ メタセシス触媒の第 1 の層 (1 mL) と、WO₃ / SiO₂ 触媒の第 1 の層の下流に位置付けられた MgO 触媒層 (1 mL) と、MgO 触媒の下流に位置付けられた WO₃ / SiO₂ 触媒の第 2 の層 (1 mL) とを有する、二重触媒系を調製した。炭化ケイ素の層を、WO₃ / SiO₂ メタセシス触媒の第 2 の層の下流の反応器の底部に位置付けた。石英ウールを、WO₃ / SiO₂ メタセシス触媒の第 1 の層の上流、WO₃ / SiO₂ 触媒の第 2 の層と炭化ケイ素との間、および炭化ケイ素の下流に位置付けた。WO₃ / SiO₂ - MgO - WO₃ / SiO₂ 二重触媒反応器系を 3 つの反応温度、450、500、および 550 で運転した。
10

【0093】

実施例 18 では、MgO (1 mL) の層と、MgO 触媒の下流に位置付けられた WO₃ / SiO₂ メタセシス触媒 (2 mL) の層とを有する二重触媒系を調製した。炭化ケイ素の層を、WO₃ / SiO₂ メタセシス触媒の下流の反応器の底部に位置付けた。石英ウールを、MgO 触媒の上流、WO₃ / SiO₂ 触媒と炭化ケイ素との間、および炭化ケイ素の下流に位置付けた。このようにして調製した MgO (1 mL) - WO₃ / SiO₂ (2 mL) 二重触媒反応器系を、550 の単一反応温度で運転した。
20

【0094】

実施例 19 では、WO₃ / SiO₂ メタセシス触媒の層 (2 mL) と、WO₃ / SiO₂ メタセシス触媒の下流に位置付けられた MgO の層 (1 mL) とを有する二重触媒系を調製した。炭化ケイ素の層を、MgO 触媒の下流の反応器の底部に位置付けた。石英ウールを、WO₃ / SiO₂ メタセシス触媒の上流、MgO 触媒と炭化ケイ素との間、および炭化ケイ素の下流に位置付けた。このようにして調製した WO₃ / SiO₂ (2 mL) - MgO (1 mL) 二重触媒反応器系を、550 の反応温度で運転した。
30

【0095】

実施例 15～19 の二重触媒系の触媒を、N₂ 下、550、25 sccm の流量で 1 時間前処理および活性化した。全ての反応を大気圧において、900 h⁻¹ の GHSV で、希釈剤として窒素 (25 mL / 分) を有する、2-ブテンを含んだ供給流 (5 mL / 分) を使用して行った。各反応温度での各反応系について、反応器を 3.5 時間反応温度に維持した。各実験についての反応生成物の定量分析を、実施例 7～9 において前述された Agilent ガスクロマトグラフを使用して行った。

【0096】

表 6 は、比較例 15～19 の二重触媒反応系の各々について得られた収率、変換、および選択性を要約する。

【0097】

10

20

30

40

【表6】

表6：異性化触媒としてMgOと、メタセシス触媒としてWO₃/SiO₂とを有する比較例15～19の二段触媒系の性能

実施例	二重触媒比較例				
	15	16	17	18	19
温度 ℃	450	500	550	550	500
収率 (mol%)					
メタン	0. 082	0. 163	1. 658	2. 843	0. 230
エタン	0. 000	0. 085	0. 856	1. 081	0. 085
エチレン	2. 955	4. 752	7. 551	9. 169	1. 314
プロパン	0. 000	0. 000	0. 877	0. 766	0. 000
プロペン	23. 405	27. 108	31. 974	33. 808	18. 888
イソープタン	0. 000	0. 000	0. 000	0. 000	0. 000
N-ブタン	0. 228	0. 000	0. 707	0. 457	0. 000
トランス-ブ テン	15. 844	12. 606	11. 275	9. 928	21. 039
1-ブテン	10. 781	9. 388	9. 315	9. 180	16. 994
イソープテン	2. 322	3. 180	2. 037	1. 084	0. 518
シス-ブテン	11. 771	9. 506	8. 594	7. 674	15. 772
C ₅	19. 177	18. 466	12. 061	11. 774	20. 457
C ₆ +	13. 643	14. 745	13. 096	12. 226	4. 703
総オレフィン (C ₃ =&C ₂ =)	26. 360	31. 861	39. 524	42. 977	20. 202
変換 (mol%)					
変換	72. 386	77. 888	80. 131	82. 398	63. 189
変換-C ₄	59. 283	65. 320	68. 779	72. 125	45. 677
選択性					
プロペン選択性	32. 322	34. 804	39. 904	41. 030	29. 881
エチレン選択性	4. 072	6. 101	9. 422	11. 128	2. 078
イソブテン選 択性	3. 207	4. 083	2. 542	1. 315	0. 820

【0098】

表6に示されるように、最大プロペン収率は、33.808 mol%であり、これは、550 の反応温度で、実施例18のMgO(1mL)-WO₃/SiO₂(2mL)反応器構成を使用して得られた。したがって、二重触媒反応器系における最大収率は、MgOが第1の層に配置され、WO₃/SiO₂メタセシス触媒がMgO触媒の下流の第2の層に配置されたときに達成された。この構成により、最大量のプロペンおよびエチレンが生成された。実施例15の結果が実証するように、MgO触媒がWO₃/SiO₂メタセシス触媒の下流に配置されたときに、メタセシス活性は、著しく低減され得る。

実施例20～22：二重触媒反応器系におけるWO₃/SiO₂および分解触媒の比較例

実施例4のWO₃/SiO₂メタセシス触媒と実施例6の分解触媒とを有する二重触媒系の比較例を実施し、生成物流を分析して二重触媒系の変換、収率、および選択性を決定した。この構成は、異性化触媒(MgO)が存在しない場合の本開示の多段触媒系を表す

10

20

30

40

50

。

【0099】

実施例20～22に関して、実施例4のWO₃/SiO₂メタセシス触媒の層(1mL)と、WO₃/SiO₂触媒の下流に位置付けられた実施例6の分解触媒の層(1mL)とを有する二重触媒系を調製した。炭化ケイ素の層を、分解触媒の下流の反応器の底部に位置付けた。石英ウールを、WO₃/SiO₂メタセシス触媒の上流、分解触媒と炭化ケイ素との間、および炭化ケイ素の下流に位置付けた。WO₃/SiO₂-分解触媒二重触媒反応器系を3つの反応温度、450、500、および550で運転した。

【0100】

二重触媒系における触媒を、N₂下、550、25sccmの流量で1時間前処理および活性化した。全ての反応を大気圧において、900h⁻¹のGHSVで、希釀剤として窒素(25mL/分)を有する、2-ブテンを含んだ供給流(5mL/分)を使用して行った。各反応温度での各反応系について、反応器を3.5時間反応温度に維持した。各実験についての反応生成物の定量分析を、実施例7～9において前述されたAgilentガスクロマトグラフを使用して行った。

【0101】

実施例23～25に関して後に考察される表7は、比較例20～22の二重触媒反応系の各々について得られた収率、変換、および選択性を要約する。表7に示されるように、実施例20～22のWO₃/SiO₂-MFI-2000二重触媒反応器系についてのプロパンの最大収率は、43.360mol%であり、これは、550の反応温度で達成された。

実施例23～25：三重触媒系におけるMgO、WO₃/SiO₂、および分解触媒

二重触媒反応器実施例15～19は、MgO異性化触媒がWO₃/SiO₂メタセシス触媒の上流に位置付けられたときに最高のプロパン収率が達成されたことを示した。したがって、実施例1のMgO異性化触媒と、実施例4のWO₃/SiO₂メタセシス触媒と、実施例6の分解触媒とを含む三重触媒反応器系を使用して、実験を行った。

【0102】

実施例23～25について、MgO異性化触媒の層(1mL)と、MgO触媒の層の下流に位置付けられたWO₃/SiO₂メタセシス触媒の層(1mL)と、WO₃/SiO₂触媒の下流に位置付けられた実施例6の分解触媒の層(1mL)とを有する三重触媒系を調製した。炭化ケイ素の層を、分解触媒の下流の反応器の底部に位置付けた。石英ウールを、MgO触媒の上流、各触媒層の間、分解触媒と炭化ケイ素との間、および炭化ケイ素の下流に位置付けた。MgO-WO₃/SiO₂-分解触媒三重触媒反応器系を3つの反応温度、450、500、および550で運転した。

【0103】

触媒をN₂下、550、25sccmの流量で1時間前処理および活性化した。全ての反応を大気圧において、900h⁻¹のGHSVで、希釀剤として窒素(25mL/分)を有する、2-ブテンを含んだ供給流(5mL/分)を使用して行った。各反応温度での各反応系について、反応器を3.5時間反応温度に維持した。各実験についての反応生成物の定量分析を、実施例7～9において前述されたAgilentガスクロマトグラフを使用して行った。

【0104】

表7は、各反応温度で実施例23～25の三重触媒反応器系について得られた収率、変換、および選択性を要約し、このデータを実施例20～22の二重触媒反応器系について得られた収率、変換、および選択性データと比較する。

【0105】

10

20

30

40

【表7】

表7：メタセシス触媒および分解触媒のみを有する実施例20～22の二段触媒系の性能と比較した、MgO異性化触媒を有する実施例23～25の三段触媒系の性能

	三段触媒系			二段触媒系			%変化	収率の差
	Mg0550-WO ₃ /SiO ₂ -MFI-2000			WO ₃ /SiO ₂ -MFI-2000			三重対二重	
実施例	23	24	25	20	21	22		
温度 ℃	450	500	550	450	500	550	550	
収率 (mol%)								
メタン	0. 000	0. 119	0. 322	0. 000	0. 101	0. 238		0. 08
エタン	0. 000	0. 124	0. 194	0. 074	0. 102	0. 151		0. 04
エチレン	7. 515	12. 298	16. 090	7. 107	10. 391	14. 489	11%	1. 60
プロパン	2. 740	2. 193	1. 607	2. 801	2. 232	1. 727		-0. 12
プロペン	33. 362	40. 659	44. 457	33. 409	38. 897	43. 360	2. 5%	1. 10
イソープタン	3. 746	1. 765	0. 792	4. 101	2. 324	1. 131		-0. 34
N-ブタン	2. 199	1. 283	0. 777	2. 430	1. 710	1. 039		-0. 26
トランヌーブテン	7. 294	6. 850	6. 186	7. 670	7. 340	7. 073		-0. 89
1-ブテン	4. 541	4. 815	4. 851	4. 117	4. 402	4. 579		0. 27
イソープテン	13. 146	11. 753	10. 153	13. 220	12. 013	10. 960	-0. 7%	-0. 81
シスープテン	5. 220	5. 040	4. 632	5. 371	5. 250	5. 119		-0. 49
C ₅	10. 910	7. 461	5. 623	13. 100	10. 132	6. 718		-1. 10
C ₆ +	9. 326	5. 640	4. 315	6. 637	5. 126	3. 418		0. 90
総オレフィン (C ₃ =&C ₂ =)	40. 877	52. 957	60. 547	40. 516	49. 288	57. 849	4. 7%	2. 70
変換 (mol%)								
変換	87. 486	88. 110	89. 182	86. 959	87. 410	87. 808		1. 37
変換-C ₄	69. 799	71. 542	74. 178	69. 622	70. 994	72. 270		1. 91
選択性								
プロベン選択性	38. 134	46. 146	49. 849	38. 420	44. 301	49. 279	1. 2%	0. 57
エチレン選択性	8. 590	13. 958	18. 042	8. 172	11. 888	16. 499	9. 4%	1. 54
イソブテン選択性	15. 027	13. 339	11. 385	15. 203	13. 744	12. 481	-8. 8%	-1. 10

【0106】

表7は、比較二重触媒系よりも優れた本開示に従った三重床触媒系の性能を実証する。三重床触媒系は、WO₃/SiO₂メタセシス触媒の上流に位置付けられた異性化反応ゾーンに実施例1のMgO異性化触媒を添加した、二重触媒系（実施例20～22）を含んだ。実施例20～22の二重触媒系と比較して、実施例23～25におけるようなメタセシスおよび分解触媒層の上流の三重触媒系におけるMgO異性化触媒層の導入は、予想外に高いプロパンおよびエチレンの収率をもたらし、これは、WO₃/SiO₂および分解触媒のみを有する二重触媒系よりもそれぞれ2.5%および11%増加した。また、異性化触媒としてMgOを使用した場合、望ましくないイソブテン副生成物の収率は、0.7%減少した。実施例25のMgO-WO₃/SiO₂-分解三重触媒系の全オレフィン収率は、比較実施例22のWO₃/SiO₂-分解二重触媒系よりも4.7%増加した。したがって、表7のデータは、異性化触媒として実施例1のMgOを含んだ実施例23～25の三重触媒系が、実施例20～22の二重触媒系よりもオレフィン収率および望ましくない副生成物の低減に関して良好に機能したことを実証する。MgO異性化触媒層を導入すると、予想外にオレフィンの収率を増加させ、イソブテンなどの望ましくない副生成物の生成を減少させた。

【0107】

10

20

30

40

50

図5を参照すると、多段触媒系は、ある期間にわたって様々な温度で安定した変換および選択性を実証する。実施例23～25の三重触媒系を、450°C、500°C、および550°Cの反応温度で、大気圧において、900 h⁻¹のGHSVで、2-ブテンのプロパンへの反応に利用した。図5のデータも後の表8に示される。図5は、多段触媒系についての時間オストリームの関数としての反応温度502()、全変換504(%)、プロパンの選択性506、エチレンの選択性508、およびイソブテンの選択性510を示す。全変換の勾配504、プロパンの選択性506、およびエチレンの選択性508は全て、反応系の12時間の運転時間全体を通して一定であるか、または増加しており、これは、多触媒系が安定であり得、下流の触媒の失活が生じていない可能性があることを示す。

10

【0108】

【表8】

表8：実施例23～25の三段触媒系についての温度、変換、および選択性対オストリーム時間

例23～25：温度、変換、および選択性対時間オストリーム					
オストリーム時間 (時：分：秒)	温度 (°C)	全変換 (mol%)	プロパン選択性 (%)	エチレン選択性 (%)	イソブテン選択性 (%)
0:57:29	450	88.566	36.637	10.794	13.633
1:44:35	450	88.209	37.254	9.448	14.114
2:31:41	450	88.038	37.677	9.170	14.355
3:18:46	450	87.858	37.929	8.923	14.555
4:05:49	500	88.636	41.944	12.077	12.955
4:52:48	500	88.789	45.038	14.366	12.562
5:39:49	500	88.916	44.430	14.163	12.393
6:26:50	500	88.723	45.179	13.998	12.546
7:13:48	500	88.403	46.005	14.089	13.043
8:00:53	550	88.871	48.919	16.621	12.086
8:47:59	550	89.495	48.964	18.373	11.054
9:35:02	550	89.476	49.501	18.353	11.129
10:22:10	550	89.397	49.834	18.126	11.185
11:09:18	550	89.342	49.955	18.007	11.248
11:56:27	550	89.252	49.893	17.927	11.363
12:43:36	550	88.767	52.067	19.160	11.938

20

30

【0109】

実施例26～28：三重触媒系におけるMgO、WO₃/SiO₂、および分解触媒

以下の実施例26～28において、MgO異性化触媒の容積を、MgO-WO₃/SiO₂-分解三重触媒反応器内で倍増させて、三重触媒反応器系の性能に対する、MgO対WO₃/SiO₂触媒の容積比を変化させる効果を調査した。

【0110】

実施例26～28では、実施例1からのMgO異性化触媒の層(2mL)と、MgOの層の下流に位置付けられた実施例4からのWO₃/SiO₂メタセシス触媒の層(1mL)と、WO₃/SiO₂触媒の下流に位置付けられた実施例6からの分解触媒の層(1mL)とを有する三重触媒系を調製した。MgO異性化触媒の容積は、実施例23～25で使用された1mL容積のMgOと比較して2mLに増加した。炭化ケイ素の層を分解触媒の層の下流の反応器の底部に位置付けた。石英ウールを、MgOの上流、各触媒層の間、分解触媒と炭化ケイ素との間、および炭化ケイ素の下流に位置付けた。MgO(2mL)-WO₃/SiO₂(1mL)-分解触媒(1mL)三重触媒反応器系を3つの反応温度:450°C、500°C、および550°Cで運転した。

40

【0111】

実施例26～28の三重触媒反応器系の触媒を、N₂下、550°C、25sccmの流

50

量で1時間前処理および活性化した。全ての反応を大気圧において、900 h⁻¹のGHSVで、希釈剤として窒素(25 mL/分)を有する、2-ブテンを含んだ供給流(5mL/分)を使用して行った。各反応温度での各反応系について、反応器を3.5時間反応温度に維持した。各実験についての反応生成物の定量分析を、実施例7~9において前述されたAgilentガスクロマトグラフを使用して行った。

【0112】

表9は、2mLの増加したMgO異性化触媒充填量を有する実施例26~28の三重触媒反応器系について得られた収率、変換、および選択性を要約する。比較のために、表9は、1mLのMgO異性化触媒充填量を有した実施例23~25の三重触媒反応器系についての収率、変換、および選択性データを含む。10

【0113】

【表9】

表9：実施例23～25の三段触媒系の性能と比較した、増加した充填量のMgO異性化触媒を有する実施例26～28の三段触媒系の性能

	1mL の MgO 触媒 + 1mL の WO ₃ /SiO ₂ 触媒 + 1mL の 分解触媒			2mL の MgO 触媒 + 1mL の WO ₃ /SiO ₂ 触媒 + 1mL の 分解触媒		
実施例	23	24	25	26	27	28
温度 ℃	450	500	550	450	500	550
収率 (mol%)						
メタン	0. 000	0. 119	0. 322	0. 000	0. 128	0. 313
エタン	0. 000	0. 124	0. 194	0. 084	0. 137	0. 190
エチレン	7. 515	12. 298	16. 090	7. 840	12. 420	17. 007
プロパン	2. 740	2. 193	1. 607	2. 961	2. 531	1. 743
プロペン	33. 362	40. 659	44. 457	33. 324	40. 084	46. 218
イソープタ ン	3. 746	1. 765	0. 792	4. 094	2. 096	0. 931
N-ブタン	2. 199	1. 283	0. 777	2. 414	1. 514	0. 909
トランス- ブテン	7. 294	6. 850	6. 186	7. 058	6. 477	6. 085
1-ブテン	4. 541	4. 815	4. 851	4. 532	4. 688	4. 916
イソープテ ン	13. 146	11. 753	10. 153	12. 787	11. 131	10. 049
シス-ブテ ン	5. 220	5. 040	4. 632	5. 084	4. 800	4. 573
C5	10. 910	7. 461	5. 623	13. 433	9. 113	5. 309
C6+	9. 326	5. 640	4. 315	6. 388	4. 882	4. 226
総オレフィ ン (C3=&C2 =)	40. 877	52. 957	60. 547	41. 164	52. 504	63. 225
変換 (mol%)						
変換	87. 486	88. 110	89. 182	87. 858	88. 723	89. 342
変換-C ₄	69. 799	71. 542	74. 178	70. 538	72. 904	74. 377
選択性						
プロペン選 択性	38. 134	46. 146	49. 849	37. 929	45. 179	51. 731
エチレン選 択性	8. 590	13. 958	18. 042	8. 923	13. 998	22. 867
イソブテン 選択性	15. 027	13. 339	11. 385	14. 555	12. 546	11. 248

【0114】

プロペンおよびエチレンの収率は、反応器に充填されたMgO異性化触媒の量が1mLから2mLに倍増したときに予想外により高かった。表7に示されるように、550でのプロペン収率は、MgO異性化触媒対メタセシス触媒対分解触媒の容積比が1:1:1から2:1:1に増加した場合に、44.457mol%から46.218mol%に4%増加した。したがって、メタセシス触媒および分解触媒に対するMgO異性化触媒の比率を倍増させると、三重触媒系についての全変換およびプロペン選択性も増加し、イソブテン収率も減少した。したがって、表9のデータは、メタセシス触媒および分解触媒に

10

20

30

40

50

対するMgO異性化触媒の容積比を増加させることが、三重触媒系の収率、変換、および選択性性能を改善し得ることを実証する。

計算法

「変換」の決定を式1に従って計算し、式中、 n_i は、反応器に入るか、または出る成分「 i 」(2-ブテン)のモル数である。

【0115】

【数1】

$$\text{変換} = \frac{n_{i,\text{イン}} - n_{i,\text{アウト}}}{n_{i,\text{イン}}} \times 100 \quad (1)$$

10

【0116】

同様に、「変換-C₄」の決定を、式2に従って計算した。

【0117】

【数2】

変換-C₄

$$= 100 \\ - (\text{シスブテン収率} + \text{トランスブテン収率}) \\ + (\text{イソブテン収率} + 1-\text{ブテン収率}) \quad (2)$$

20

【0118】

「選択性」の決定を、式3に従って計算した。

【0119】

【数3】

$$\text{選択性} = \frac{\text{生成物の収率}}{\text{変換}} \times 100 \quad (3)$$

30

【0120】

試料の表面積を、AUTOSORB-1 (Quantachrome) を使用して、77ケルビン(K)で、窒素吸着によって測定した。吸着測定の前に、試料(約0.1g)を窒素流下で220において2時間加熱した。触媒の窒素吸着等温線を、液体窒素温度(77K)で測定した。表面積を、ブルナウラー-エメット-テラー(BET)法によって計算した。全相対細孔容積は、 $P/P_0 = 0.99$ で吸着されたN₂の量から推定した。Barrett EP, Joyner LJ, Halenda PH, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373-380。表7に示される変化率などの改善率は、改善された値と初期値との間の差を初期値で割ったものに等しい。次いで、商に100を掛けて、改善を改善率に変換した。初期値は、基準値でもあり得る。

【0121】

本開示の第1の態様は、プロパンを生成するためのプロセスを対象とし得、プロセスは、異性化触媒でブテンを少なくとも部分的に異性化して、異性化反応生成物を形成することを含み、異性化触媒は、酸化マグネシウム(MgO)を含む。プロセスは、メタセシス触媒で異性化反応生成物を少なくとも部分的にメタセシスして、メタセシス反応生成物を形成することをさらに含み、メタセシス触媒は、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体を含む。プロセスは、分解触媒でメタセシス反応生成物を少なくとも部分的に分解して、分解反応生成物を形成することをさらに含み、分解反応生成物は、プロパンを含む。

【0122】

本開示の第2の態様は、ブテンが、異性化反応ゾーンで少なくとも部分的に異性化されて、異性化反応生成物を形成し、異性化反応ゾーンが、MgOを含む、第1の態様を含ん

40

50

でもよい。

【0123】

本開示の第3の態様は、異性化反応生成物が、メタセシス反応ゾーンで少なくとも部分的にメタセシスされて、メタセシス反応生成物を形成し、メタセシス反応ゾーンが、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体を含む、第1または第2の態様を含んでもよい。

【0124】

本開示の第4の態様は、メタセシス反応生成物が、分解反応ゾーンで少なくとも部分的に分解されて、分解反応生成物を形成し、分解反応ゾーンが、分解触媒を含む、第1～第3の態様を含んでもよい。

10

【0125】

本開示の第5の態様は、ブテンが、異性化反応ゾーンで少なくとも部分的に異性化されて、異性化反応生成物を形成し、異性化反応ゾーンが、MgOを含み、異性化反応生成物が、メタセシス反応ゾーンで少なくとも部分的にメタセシスされて、メタセシス反応生成物を形成し、メタセシス反応ゾーンが、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体を含み、メタセシス反応生成物が、分解反応ゾーンで少なくとも部分的に分解されて、分解反応生成物を形成し、分解反応ゾーンが、分解触媒を含む、第1の態様を含んでもよい。

【0126】

本開示の第6の態様は、メタセシス反応ゾーンが、異性化反応ゾーンの下流にあり、分解反応ゾーンが、メタセシス反応ゾーンの下流にある、第1～第5の態様のいずれかを含んでもよい。

20

【0127】

本開示の第7の態様は、異性化反応ゾーン、メタセシス反応ゾーン、および分解反応ゾーンが、反応器内に配置される、第1～第6の態様のいずれかを含んでもよい。

【0128】

本開示の第8の態様は、メタセシス反応ゾーン内の金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体に対する、異性化反応ゾーン内のMgOの容積比が、少なくとも1：2である、第1～第7の態様のいずれかを含んでもよい。

30

【0129】

本開示の第9の態様は、ブテンが、混合異性化およびメタセシス反応ゾーンで少なくとも部分的に異性化および少なくとも部分的にメタセシスされて、メタセシス反応生成物を形成し、混合異性化およびメタセシス反応ゾーンが、MgOと、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体とを含み、メタセシス反応生成物は、メタセシス反応ゾーンの下流の分解反応ゾーンで少なくとも部分的に分解され、分解反応ゾーンは、分解触媒を含む、第1の態様を含んでもよい。

【0130】

本開示の第10の態様は、ブテンが、異性化反応ゾーンで少なくとも部分的に異性化されて、異性化反応生成物を形成し、異性化反応ゾーンが、MgOを含み、異性化反応生成物が、異性化反応ゾーンの下流の混合メタセシスおよび分解反応ゾーンで少なくとも部分的にメタセシスおよび少なくとも部分的に分解され、混合メタセシスおよび分解反応ゾーンが、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体と、分解触媒とを含む、第1の態様を含んでもよい。

40

【0131】

本開示の第11の態様は、異性化触媒を含む反応ゾーンに入口流を導入することをさらに含み、入口流が、20重量%～60重量%のシス-またはトランス-2-ブテンと、10重量%～15重量%の1-ブテンと、15重量%～25重量%のn-ブタンとを含む、第1～第10の態様のいずれかを含んでもよい。

【0132】

本開示の第12の態様は、異性化反応生成物が、1-ブテンと2-ブテンとを含む、第

50

1～第11の態様のいずれかを含んでもよい。

【0133】

本開示の第13の態様は、メタセシス反応生成物が、プロパンとペンテンとを含む、第1～第12の態様のいずれかを含んでもよい。

【0134】

本開示の第14の態様は、分解反応生成物が、プロパンを含む、第1～第13の態様のいずれかを含んでもよい。

【0135】

本開示の第15の態様は、MgOが、焼成プロセスにおいて前処理される、第1～第14の態様のいずれかを含んでもよい。

10

【0136】

本開示の第16の態様は、MgOが、300～800の焼成温度で焼成される、第15の態様を含んでもよい。

【0137】

本開示の第17の態様は、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体の金属酸化物が、1つ以上のモリブデン酸化物、レニウム酸化物、およびタンゲステン酸化物を含む、第1～第16の態様のいずれかを含んでもよい。

【0138】

本開示の第18の態様は、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体の金属酸化物が、酸化タンゲステン(WO₃)である、第1～第17の態様のいずれかを含んでもよい。

20

【0139】

本開示の第19の態様は、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体が、1重量%～30重量%の酸化タンゲステンを含む、第18の態様を含んでもよい。

【0140】

本開示の第20の態様は、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体が、7重量%～15重量%の酸化タンゲステンを含む、第18の態様を含んでもよい。

【0141】

本開示の第21の態様は、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体が、200m²/g～600m²/gの表面積を有する、第1～第20の態様のいずれかを含んでもよい。

30

【0142】

本開示の第22の態様は、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体が、少なくとも0.6cm³/gの相対細孔容積を有する、第1～第21の態様のいずれかを含んでもよい。

【0143】

本開示の第23の態様は、分解触媒が、ゼオライト触媒である、第1～第22の態様のいずれかを含んでもよい。

【0144】

本開示の第24の態様は、分解触媒が、MFI構造化シリカ含有触媒である、第1～第22の態様のいずれかを含んでもよい。

40

【0145】

本開示の第25の態様は、MFI構造化シリカ含有触媒が、0.001mmol/g～0.5mmol/gの総酸度を有する、第24の態様を含んでもよい。

【0146】

本開示の第26の態様は、MFI構造化シリカ含有触媒が、アルミナを含む、第24の態様を含んでもよい。

【0147】

本開示の第27の態様は、MFI構造化シリカ含有触媒が、アルミナを実質的に含まない、第24の態様を含んでもよい。

50

【 0 1 4 8 】

本開示の第28の態様は、プロパンを生成するためのプロセスを対象とし得、プロセスは、異性化触媒を含む異性化反応ゾーンにブテンを含む流れを導入することであって、異性化触媒が、酸化マグネシウム (MgO) を含む、導入することと、異性化反応ゾーンでブテンを含む流れを少なくとも部分的に異性化して、異性化反応生成物流を形成することと、異性化反応生成物流を、メタセシス触媒を含むメタセシス反応ゾーンに送ることであって、メタセシス触媒が、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体を含む、送ることと、メタセシス触媒で異性化反応生成物流を少なくとも部分的にメタセシスして、メタセシス反応生成物流を形成することと、メタセシス反応生成物流を、分解触媒を含む分解反応ゾーンに送ることと、分解触媒でメタセシス反応生成物流を少なくとも部分的に分解して、プロパンを含む分解反応生成物流を形成することとを含む。

10

【 0 1 4 9 】

本開示の第29の態様は、ブテンを含む流れが、50重量%～60重量%のシス-またはトランス-2-ブテンと、10重量%～15重量%の1-ブテンと、15重量%～25重量%のn-ブタンとを含む、第28の態様を含んでもよい。

【 0 1 5 0 】

本開示の第30の態様は、メタセシス反応ゾーンが、異性化反応ゾーンの下流に位置付けられる、第28または第29の態様を含んでもよい。

【 0 1 5 1 】

本開示の第31の態様は、メタセシス反応ゾーンが、異性化反応ゾーンの下流に位置付けられ、分解反応ゾーンが、メタセシス反応ゾーンの下流に位置付けられる、第28～第30の態様のいずれかを含んでもよい。

20

【 0 1 5 2 】

本開示の第32の態様は、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体に対するMgOの容積比が、少なくとも1：2である、第28～第31の態様のいずれかを含んでもよい。

【 0 1 5 3 】

本開示の第33の態様は、MgOが、400～600の焼成温度および1／分～3／分の昇温速度で、焼成プロセスにおいて前処理される、第28～第32の態様のいずれかを含んでもよい。

30

【 0 1 5 4 】

本開示の第34の態様は、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体の金属酸化物が、酸化タンゲステン (WO₃) を含む、第28～第33の態様のいずれかを含んでもよい。

【 0 1 5 5 】

本開示の第35の態様は、異性化反応、メタセシス反応、および分解反応が、400～600の温度で行われる、第28～第34の態様のいずれかを含んでもよい。

【 0 1 5 6 】

本開示の第36の態様は、異性化反応生成物流が、1-ブテンと2-ブテンとを含む、第28～第35の態様のいずれかを含んでもよい。

40

【 0 1 5 7 】

本開示の第37の態様は、メタセシス反応生成物流が、プロパンとペンテンとを含む、第28～第36の態様のいずれかを含んでもよい。

【 0 1 5 8 】

本開示の第38の態様は、プロパンを生成するための多段触媒系を対象とし得、多段触媒系は、異性化反応ゾーンと、異性化反応ゾーンの下流のメタセシス反応ゾーンと、メタセシス反応ゾーンの下流の分解反応ゾーンとを備える。異性化反応ゾーンは、酸化マグネシウム (MgO) を含み、メタセシス反応ゾーンは、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体を含み、分解反応ゾーンは、ゼオライト触媒を含み、ゼオライト触媒は、メタセシス生成物流を分解して、プロパンを含む分解生成物流を形成する。

50

【0159】

本開示の第39の態様は、異性化反応ゾーン、メタセシス反応ゾーン、および分解反応ゾーンが、1つの反応器内に配置される、第38の態様を含んでもよい。

【0160】

本開示の第40の態様は、メタセシス反応ゾーン内の金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体に対する、異性化反応ゾーン内のMgOの容積比が、少なくとも1:2である、第38または第39の態様を含んでもよい。

【0161】

本開示の第41の態様は、メタセシス反応ゾーン内の金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体に対する、異性化反応ゾーン内のMgOの容積比が、少なくとも1:1である、第38～第40の態様のいずれかを含んでもよい。 10

【0162】

本開示の第42の態様は、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体の金属酸化物が、1つ以上のモリブデン酸化物、レニウム酸化物、およびタンゲステン酸化物を含む、第38～第41の態様のいずれかを含んでもよい。

【0163】

本開示の第43の態様は、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体の金属酸化物が、酸化タンゲステン(WO₃)である、第38～第42の態様のいずれかを含んでもよい。 20

【0164】

本開示の第44の態様は、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体が、1重量%～30重量%の酸化タンゲステンを含む、第43の態様を含んでもよい。

【0165】

本開示の第45の態様は、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体が、7重量%～15重量%の酸化タンゲステンを含む、第43の態様を含んでもよい。

【0166】

本開示の第46の態様は、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体が、200m²/g～600m²/gの表面積を有する、第38～第45の態様のいずれかを含んでもよい。 30

【0167】

本開示の第47の態様は、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒担体が、少なくとも0.60cm³/gの相対細孔容積を有する、第38～第46の態様のいずれかを含んでもよい。

【0168】

本開示の第48の態様は、ゼオライト触媒が、MFI構造化シリカ含有触媒である、第38～第47の態様のいずれかを含んでもよい。

【0169】

本開示の第49の態様は、MFI構造化シリカ含有触媒が、アルミナを含む、第48の態様を含んでもよい。

【0170】

本開示の第50の態様は、MFI構造化シリカ触媒が、実質的にアルミナを含まない、第48の態様を含んでもよい。 40

【0171】

以下の特許請求の範囲のうちの1つ以上は、用語「where」を移行句として利用することに留意されたい。本技術を定義する目的のために、この用語は、構造の一連の特性の列挙を導入するために使用される非限定型の移行句として、特許請求の範囲に導入され、より一般的に使用される非限定型の前提事項用語「comprising」と同様に解釈されるべきであることに留意されたい。

【0172】

特性に割り当てられた任意の2つの定量値は、その特性の範囲を構成することができ、 50

所との特性の全ての記載された定量値から形成される範囲の全ての組み合わせが、本開示において企図されることを理解されたい。流れ中または反応器内の化学成分の組成範囲は、いくつかの実施形態では、その成分の異性体の混合物を含むと理解されるべきであると理解されたい。例えば、ブテンを特定する組成範囲は、ブテンの様々な異性体の混合物を含み得る。実施例が様々な流れの組成範囲を提供すること、および特定の化学組成物の異性体の総量が範囲を構成し得ることが理解されるべきである。

【 0 1 7 3 】

本開示の主題を詳細に、かつ特定の実施形態を参照して説明したが、本開示に記載された様々な詳細は、本明細書に付随する各図面に特定の要素が示されている場合であっても、これらの詳細が本開示に記載された様々な実施形態の必須構成要素である要素に関することを暗示するものと受け取るべきではないことに留意されたい。むしろ、本明細書に添付された特許請求の範囲は、本開示の範囲および本開示に記載の様々な実施形態の対応する範囲の1つの説明として解釈されるべきである。さらに、添付の特許請求の範囲から逸脱することなく、変更および変形が可能であることは明らかであろう。

10

【 义 1 】

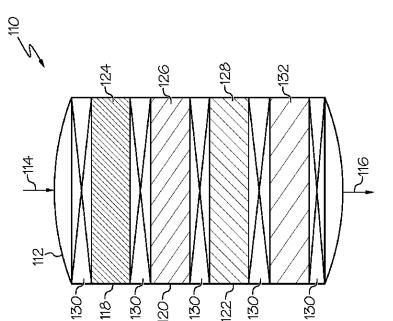
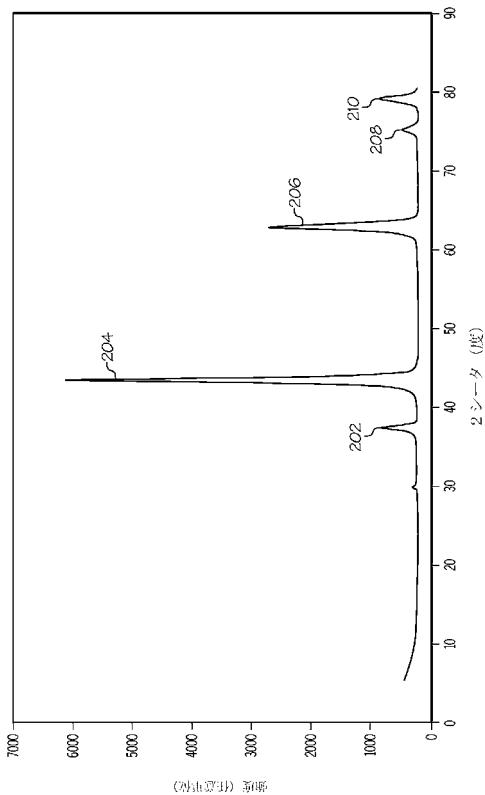
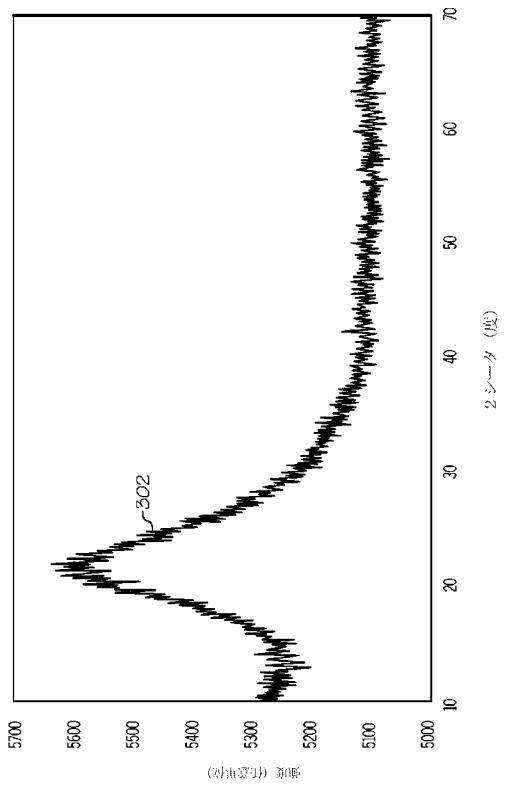


FIG. 1

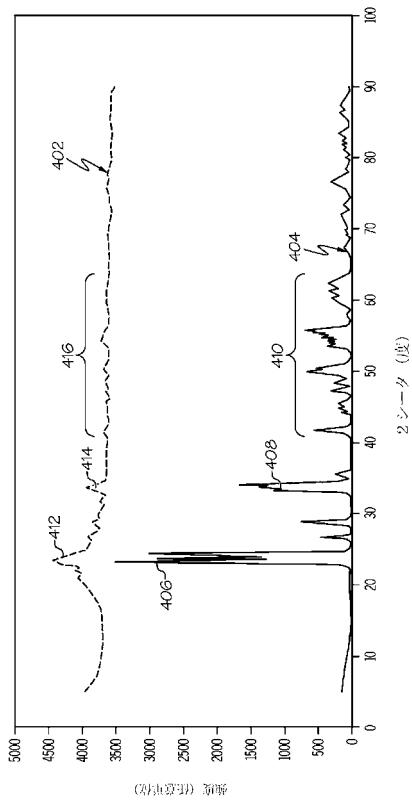
【 図 2 】



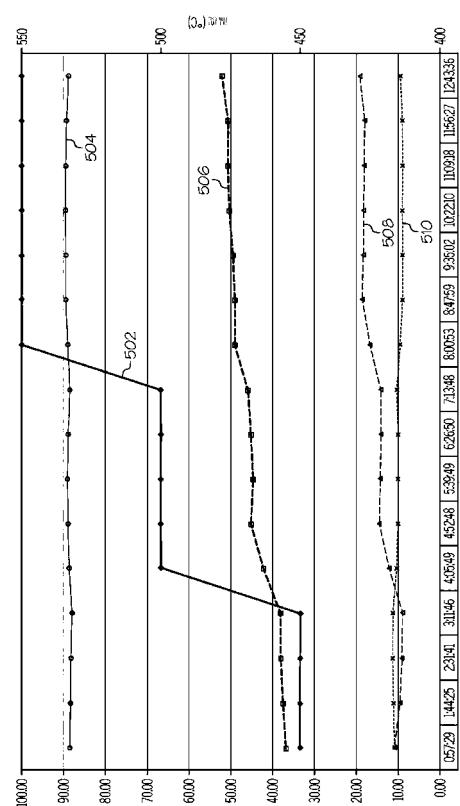
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

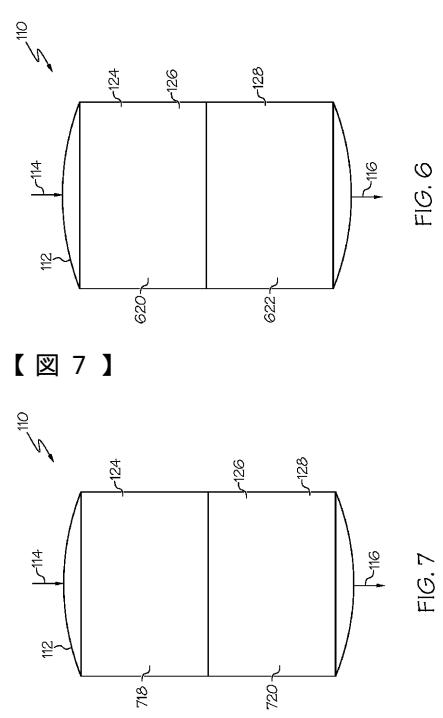


FIG. 6

FIG. 7

【図8】

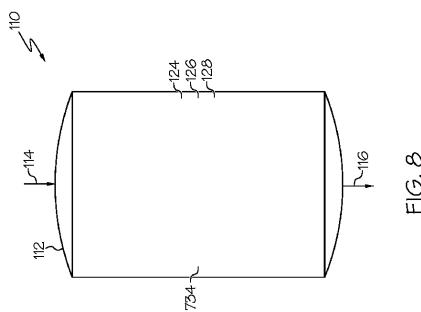


FIG. 8

【図9】

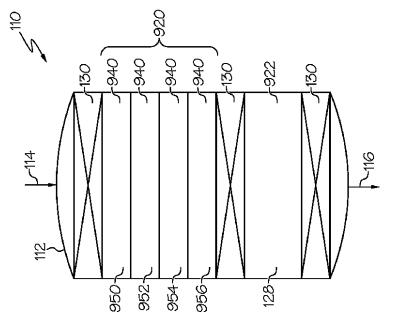


FIG. 9

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT										
				International application No PCT/US2018/014131						
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C6/04 C07C11/06 C07C4/06 C07C11/10 C07C5/25 ADD.										
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) C07C										
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched										
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data										
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px; vertical-align: top;"> WO 2017/003821 A1 (SAUDI ARABIAN OIL CO [SA]; ARAMCO SERVICES CO [US]; KING FAHD UNIV OF) 5 January 2017 (2017-01-05) [0015], "2-butene isomerization and then cross-methatesis"; [0025]; [0027]-[0029]; [0046]-[0047], "Example 5: Isomerization Performance"; [0048]-[0039], "Metathesis Performance"; [0050]; claims ----- -/-- </td> <td style="padding: 2px;">1-32</td> </tr> </tbody> </table>					Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	WO 2017/003821 A1 (SAUDI ARABIAN OIL CO [SA]; ARAMCO SERVICES CO [US]; KING FAHD UNIV OF) 5 January 2017 (2017-01-05) [0015], "2-butene isomerization and then cross-methatesis"; [0025]; [0027]-[0029]; [0046]-[0047], "Example 5: Isomerization Performance"; [0048]-[0039], "Metathesis Performance"; [0050]; claims ----- -/--	1-32
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.								
Y	WO 2017/003821 A1 (SAUDI ARABIAN OIL CO [SA]; ARAMCO SERVICES CO [US]; KING FAHD UNIV OF) 5 January 2017 (2017-01-05) [0015], "2-butene isomerization and then cross-methatesis"; [0025]; [0027]-[0029]; [0046]-[0047], "Example 5: Isomerization Performance"; [0048]-[0039], "Metathesis Performance"; [0050]; claims ----- -/--	1-32								
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 12 April 2018		Date of mailing of the international search report 24/04/2018								
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Sen, Alina								

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2018/014131

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2017/003817 A1 (SAUDI ARABIAN OIL CO [SA]; ARAMCO SERVICES CO [US]) 5 January 2017 (2017-01-05) [0006]; [0030], "suitable metathesis catalysts may include mesoporous silica catalysts impregnated with metal oxide", "cracking catalysts may include mordenite framework inverted (MFI) structure silica catalysts"; [0035]; [0064]; [0065]-[0068]; [0069]; [0070]; [0090]; [0093]; claims, e.g. Claims 27, 32, 33, 36, 39 -----	1-32
Y	US 2015/141721 A1 (CHOI SUKWON [US] ET AL) 21 May 2015 (2015-05-21) [0007]; [0015]; [0043]; [0051]; [0090]; claims, e.g. Claims 1, 2, 14, 31 -----	1-32
Y	TAZUL I. BHUIYAN ET AL.: "Kinetics modelling of 2-butene metathesis over tungsten oxide containing mesoporous silica catalyst", THE CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, vol. 92, no. 7, 25 February 2014 (2014-02-25), pages 1271-1282, XP002780005, "abstract"; page 1272, left-hand column, lines 17-38; page 1274, "Metathesis of 2-Butene...", "Effects of Temperature"; page 1277, "Reaction Scheme" and Scheme 1 -----	1-32

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2018/014131

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2017003821 A1	05-01-2017	EP 3317014 A1 US 2017001925 A1 WO 2017003821 A1	09-05-2018 05-01-2017 05-01-2017
WO 2017003817 A1	05-01-2017	CN 107709276 A EP 3317236 A1 KR 20180025935 A US 2017001926 A1 WO 2017003817 A1	16-02-2018 09-05-2018 09-03-2018 05-01-2017 05-01-2017
US 2015141721 A1	21-05-2015	CN 105764875 A US 2015141721 A1 US 2018057424 A1 WO 2015077338 A1	13-07-2016 21-05-2015 01-03-2018 28-05-2015

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 J 29/035 (2006.01)	B 0 1 J 29/035	Z
B 0 1 J 29/40 (2006.01)	B 0 1 J 29/40	Z
B 0 1 J 35/10 (2006.01)	B 0 1 J 35/10	3 0 1 A
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(81)指定国・地域 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,C1,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,IR,IS,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,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT

(72)発明者 アルシャフェイ , ファイサル エイチ

サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5 0 0 0 ケアオブ
サウジ アラビアン オイル カンパニー

(72)発明者 コッカー , ムニル ディー

サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5 0 0 0 ケアオブ
サウジ アラビアン オイル カンパニー

(72)発明者 シャイフ , ソエル ケー

サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5 0 0 0 ケアオブ
サウジ アラビアン オイル カンパニー

F ターム(参考) 4G169 AA02 AA03 AA08 BA02A BA02B BA06A BA06B BA07A BA07B BB04A
BB04B BC59A BC60A BC60B BC64A CB35 CB41 CB44 CB63 DA06
EC02Y EC03X EC03Y EC04X EC06Y EC07X EC07Y EC08X EC08Y EC25
FA01 FB30 FC07 ZA11A ZA11B ZA36A ZA36B ZC07 ZC08 ZF01A
ZF01B
4H006 AA02 AC13 AC14 AC29 BA06 BA09 BA14 BA16 BA30 BA33
BA55 BA62 BA71 BA81 BD70 DA15 DA70
4H039 CA29 CG50 CJ10 CJ30