

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第 3 部門第 2 区分  
 【発行日】令和 1 年 7 月 25 日 (2019.7.25)

【公表番号】特表 2018-521053 (P2018-521053A)  
 【公表日】平成 30 年 8 月 2 日 (2018.8.2)  
 【年通号数】公開・登録公報 2018-029  
 【出願番号】特願 2017-567371 (P2017-567371)  
 【国際特許分類】

C 0 7 C 6/04 (2006.01)  
 B 0 1 J 29/40 (2006.01)  
 B 0 1 J 29/03 (2006.01)  
 C 0 7 C 11/06 (2006.01)  
 C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 C 6/04  
 B 0 1 J 29/40 M  
 B 0 1 J 29/03 M  
 C 0 7 C 11/06  
 C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】  
 【提出日】令和 1 年 6 月 21 日 (2019.6.21)  
 【手続補正 1】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0 1 1 6  
 【補正方法】変更  
 【補正の内容】  
 【0 1 1 6】

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、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係することを暗示するものではなく、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、本発明の範囲内である。むしろ、本明細書に添付された請求項は、本開示の幅及び本開示に記載の様々な実施形態の対応する範囲の唯一の表現として解釈されるべきである。更に、添付の請求項の範囲から逸脱することなく、変更及び変形が可能であることは明らかであろう。

以下、本発明の好ましい実施形態を項分け記載する。

#### 実施形態 1

プロピレンを生成する方法であって、

少なくとも 10 重量 % のブテンを含む第 1 の組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であって、前記第 1 の組成物が、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒を含むメタセシス触媒でメタセシスされ、前記メソポーラスシリカ触媒が、約 2 . 5 nm ~ 約 40 nm の細孔径分布及び少なくとも約 0 . 6 0 0 c m<sup>3</sup> / g の全細孔体積を含む、メタセシス反応生成物を形成することと、

前記メタセシス反応生成物を少なくとも部分的に分解して、プロピレンを含む分解反応生成物を形成することであって、前記メタセシス反応生成物が、モルデナイト骨格反転 (M F I) 構造のシリカ触媒を含む分解触媒で分解され、前記 M F I 構造のシリカ触媒が、0 . 0 0 1 m m o l / g ~ 0 . 1 m m o l / g の総酸度を含む、分解反応生成物を形成することと、

前記分解反応生成物からプロピレンを少なくとも部分的に分離して、少なくとも 80 重

量 % のプロピレンを含む生成組成物を形成することと、  
を含む、方法。

実施形態 2

前記 M F I 構造のシリカ触媒が、少なくとも  $1.5 \text{ nm} \sim 3 \text{ nm}$  の細孔径分布を有する、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 3

前記 M F I 構造のシリカ触媒が、希少土類調整剤、リン調整剤、カリウム調整剤、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される酸度調整剤を含まない、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 4

前記メタセシス触媒が、前記分解触媒のほぼ上流に位置付けられる、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 5

前記メソポーラスシリカ触媒の前記金属酸化物が、モリブデン、レニウム、タングステンの 1 つ以上の酸化物、またはそれらの組み合わせを含む、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 6

前記メソポーラスシリカ触媒の前記金属酸化物が、タングステン酸化物 ( $\text{WO}_3$ ) である、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 7

前記メソポーラスシリカ触媒が、 $5 \sim 60$  のシリカ / タングステン酸化物のモル比を有する、実施形態 6 に記載の方法。

実施形態 8

前記メソポーラスシリカ触媒が、 $250 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 600 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積を含む、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 9

前記メソポーラスシリカ触媒が、 $20 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$  の粒径、及び  $1 \sim 100 \mu\text{m}$  の範囲の個々の結晶径を有する、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 10

前記 M F I 構造のシリカ触媒が、アルミナを含まない、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 11

前記 M F I 構造のシリカ触媒が、アルミナを含む、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 12

前記 M F I 構造のシリカ触媒が、 $200 \sim 3000$  のシリカ対アルミナのモル比を有する、実施形態 11 に記載の方法。

実施形態 13

前記 M F I 構造のシリカ触媒が、 $300 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 425 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積、及び  $10 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$  の結晶径を有する、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 14

前記メタセシス及び分解が、同じ反応器内で起こる、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 15

前記分解反応生成物が、少なくとも 4 重量 % のプロピレンを含む、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 16

前記メタセシスが、第 1 の反応器内で起こり、前記分解が、第 2 の反応器内で起こり、前記第 1 の反応器及び第 2 の反応器が、直列に配置される、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 17

実施形態 1 の方法に記載されるプロピレンを生成するためのシステム。

実施形態 18

プロピレンを生成する方法であって、

少なくとも 10 重量 % のブテンを含む第 1 の組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であって、前記第 1 の組成物が、金属酸化物を含浸させた非晶質メソポーラスシリカ発泡体を含むメタセシス触媒でメタセシスされ、前記メタセシス触媒が、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  $0.700\text{ cm}^3/\text{g}$  の全細孔体積を有する、メタセシス反応生成物を形成することと、

前記メタセシス反応生成物を少なくとも部分的に分解して、プロピレンを含む分解反応生成物を形成することであって、前記メタセシス反応生成物が、分解触媒で分解される、分解反応生成物を形成することと、

前記分解反応生成物からプロピレンを少なくとも部分的に分離して、少なくとも 80 重量 % のプロピレンを含む生成組成物を形成することと、を含む、方法。

#### 実施形態 19

前記メタセシス触媒が、トリブロックコポリマー構造化剤を更に含み、前記トリブロックコポリマー構造化剤が、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、実施形態 18 に記載の方法。

#### 実施形態 20

前記細孔径分布が、少なくとも  $4\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$  であり、前記全細孔体積が、少なくとも  $0.800\text{ cm}^3/\text{g} \sim 1.5\text{ cm}^3/\text{g}$  である、実施形態 18 に記載の方法。

#### 実施形態 21

前記メタセシス触媒が、 $0.125\text{ mmol}/\text{g} \sim 0.500\text{ mmol}/\text{g}$  の総酸度、及び  $400 \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$  の表面積を有する、実施形態 18 に記載の方法。

#### 実施形態 22

前記金属酸化物が、モリブデン、レニウム、タングステンの酸化物、またはそれらの組み合わせである、実施形態 18 に記載の方法。

#### 実施形態 23

前記メタセシス触媒が、1 ~ 50 のシリカ対タングステン酸化物のモル比を有する、実施形態 22 に記載の方法。

#### 実施形態 24

前記金属酸化物が、タングステン酸化物である、実施形態 18 に記載の方法。

#### 実施形態 25

前記メタセシス触媒が、5 ~ 15 重量 % のタングステン酸化物を含む、実施形態 24 に記載の方法。

#### 実施形態 26

実施形態 18 の方法に記載されるプロピレンを生成するためのシステム。

#### 実施形態 27

プロピレンを生成する方法であって、

ブテンを含む第 1 の流れを反応器に導入することであって、前記反応器が、メタセシス触媒及び分解触媒を含み、前記メタセシス触媒が、前記分解触媒のほぼ上流に位置付けられる、導入することと、

前記第 1 の流れを前記メタセシス触媒で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と、

前記メタセシス反応生成物を前記分解触媒で少なくとも部分的に分解して、ブテンを含む分解反応生成物を形成することと、

前記分解反応生成物を、分解反応生成物流中の前記反応器から抜き出すことと、

前記分解反応生成物流からプロピレンを少なくとも部分的に分離して、プロピレンを含む生成物流を形成することと、を含む、ここで、

前記分解反応生成物流中の前記ブテンの少なくとも一部分が、前記分解反応生成物流中のブテンを少なくとも部分的に分離することによって再循環されて、ブテンを含む再循環流を形成し、

前記第 1 の流れが、前記再循環流及びシステム入口流の混合である、方法。

#### 実施形態 2 8

前記第 1 の流れが、少なくとも 20 重量 % のブテンを含む、実施形態 2 7 に記載の方法。

#### 実施形態 2 9

前記システム入口流が、少なくとも 50 重量 % のブテンを含む、実施形態 2 7 に記載の方法。

#### 実施形態 3 0

前記再循環流が、少なくとも 80 重量 % のブタン及びブテンを含む、実施形態 2 7 に記載の方法。

#### 実施形態 3 1

前記分解反応生成物が、少なくとも 4 重量 % のプロピレンを含む、実施形態 2 7 に記載の方法。

#### 実施形態 3 2

前記生成物流が、少なくとも 90 重量 % のプロピレンを含む、実施形態 2 7 に記載の方法。

#### 実施形態 3 3

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を含み、前記メソポーラスシリカ触媒が、約 2 . 5 nm ~ 約 40 nm の細孔径分布及び少なくとも約 0 . 600 cm<sup>3</sup> / g の全細孔体積を含み、

前記分解触媒が、前記メソポーラスシリカ触媒の下流にモルデナイト骨格反転 ( M F I ) 構造のシリカ触媒を含み、前記 M F I 構造のシリカ触媒が、0 . 001 mmol / g ~ 0 . 1 mmol / g の総酸度を含む、実施形態 2 7 に記載の方法。

#### 実施形態 3 4

前記メタセシス触媒が、金属酸化物を含浸させた非晶質メソポーラスシリカ発泡体を含み、前記メタセシス触媒が、少なくとも 3 nm ~ 40 nm の細孔径分布及び少なくとも 0 . 700 cm<sup>3</sup> / g の全細孔体積を有する、実施形態 2 7 に記載の方法。

#### 実施形態 3 5

実施形態 2 7 に記載されるプロピレンを生成するためのシステム。

#### 実施形態 3 6

プロピレンを生成する方法であって、

ブテンを含む第 1 の流れを第 1 の反応器に導入することであって、前記第 1 の反応器が、メタセシス触媒を含む、導入することと、

前記第 1 の反応器中の前記第 1 の流れ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と、

前記メタセシス反応生成物を、メタセシス反応生成物流中の前記第 1 の反応器から第 2 の反応器に渡すことであって、前記第 2 の反応器が、分解触媒を含む、渡すことと、

前記第 2 の反応器中の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して、分解反応生成物を形成することと、

前記分解反応生成物を、ブテンを含む分解反応生成物流中の前記第 2 の反応器から抜き出すことと、

前記分解反応生成物流からプロピレンを少なくとも部分的に分離して、プロピレンを含む生成物流を形成することと、

を含み、ここで、

前記分解反応生成物流中の前記ブテンの少なくとも一部分が、前記分解反応生成物流からブテンを少なくとも部分的に分離することによって再循環されて、ブテンを含む再循環流を形成し、

前記再循環流が、前記メタセシス反応生成物流と混合される、方法。

#### 実施形態 3 7

前記第 1 の流れが、少なくとも 50 重量 % のブテンを含むシステム入口流である、実施

形態 3 6 に記載の方法。

実施形態 3 8

前記分解反応生成物が、少なくとも 4 重量 % のプロピレンを含む、実施形態 3 6 に記載の方法。

実施形態 3 9

前記生成物流が、少なくとも 9 0 重量 % のプロピレンを含む、実施形態 3 6 に記載の方法。

実施形態 4 0

前記再循環流が、少なくとも 9 0 重量 % のブタン及びブテンを含む、実施形態 3 6 に記載の方法。

実施形態 4 1

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を含み、前記メソポーラスシリカ触媒が、約 2 . 5 nm ~ 約 4 0 nm の細孔径分布及び少なくとも約 0 . 6 0 0 cm<sup>3</sup> / g の全細孔体積を含み、

前記分解触媒が、前記メソポーラスシリカ触媒の下流にモルデナイト骨格反転 ( M F I ) 構造のシリカ触媒を含み、前記 M F I 構造のシリカ触媒が、0 . 0 0 1 mmol / g ~ 0 . 1 mmol / g の総酸度を含む、実施形態 3 6 に記載の方法。

実施形態 4 2

前記メタセシス触媒が、金属酸化物を含浸させた非晶質メソポーラスシリカ発泡体を含み、前記メタセシス触媒が、少なくとも 3 nm ~ 4 0 nm の細孔径分布及び少なくとも 0 . 7 0 0 cm<sup>3</sup> / g の全細孔体積を有する、実施形態 3 6 に記載の方法。

実施形態 4 3

実施形態 3 6 の方法に記載されるプロピレンを生成するためのシステム。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プロピレンを生成する方法であって、

少なくとも 1 0 重量 % のブテンを含む第 1 の組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であって、前記第 1 の組成物が、金属酸化物を含浸させたメソポーラスシリカ触媒を含むメタセシス触媒でメタセシスされ、前記メソポーラスシリカ触媒が、約 2 . 5 nm ~ 約 4 0 nm の細孔径分布及び少なくとも約 0 . 6 0 0 cm<sup>3</sup> / g の全細孔体積を含む、メタセシス反応生成物を形成することと、

前記メタセシス反応生成物を少なくとも部分的に分解して、プロピレンを含む分解反応生成物を形成することであって、前記メタセシス反応生成物が、モルデナイト骨格反転 ( M F I ) 構造のシリカ触媒を含む分解触媒で分解され、前記 M F I 構造のシリカ触媒が、0 . 0 0 1 mmol / g ~ 0 . 1 mmol / g の総酸度を含む、分解反応生成物を形成することと、

前記分解反応生成物からプロピレンを少なくとも部分的に分離して、少なくとも 8 0 重量 % のプロピレンを含む生成組成物を形成することと、を含む、方法。

【請求項 2】

前記 M F I 構造のシリカ触媒が、少なくとも 1 . 5 nm ~ 3 nm の細孔径分布を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記メソポーラスシリカ触媒の前記金属酸化物が、モリブデン、レニウム、タングステ

ンの1つ以上の酸化物、またはそれらの組み合わせを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記メタセシス及び分解が、同じ反応器内で起こる、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

前記メタセシスが、第1の反応器内で起こり、前記分解が、第2の反応器内で起こり、前記第1の反応器及び第2の反応器が、直列に配置される、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

プロピレンを生成する方法であって、

少なくとも10重量%のブテンを含む第1の組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であって、前記第1の組成物が、金属酸化物を含浸させた非晶質メソポーラスシリカ発泡体を含むメタセシス触媒でメタセシスされ、前記メタセシス触媒が、少なくとも3nm～40nmの細孔径分布及び少なくとも0.700cm<sup>3</sup>/gの全細孔体積を有する、メタセシス反応生成物を形成することと、

前記メタセシス反応生成物を少なくとも部分的に分解して、プロピレンを含む分解反応生成物を形成することであって、前記メタセシス反応生成物が、分解触媒で分解される、分解反応生成物を形成することと、

前記分解反応生成物からプロピレンを少なくとも部分的に分離して、少なくとも80重量%のプロピレンを含む生成組成物を形成することと、を含む、方法。

【請求項7】

前記メタセシス触媒が、トリブロックコポリマー構造化剤を更に含み、前記トリブロックコポリマー構造化剤が、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、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

前記細孔径分布が、少なくとも4nm～10nmであり、前記全細孔体積が、少なくとも0.800cm<sup>3</sup>/g～1.5cm<sup>3</sup>/gである、請求項6に記載の方法。

【請求項9】

前記メタセシス触媒が、0.125mmol/g～0.500mmol/gの総酸度、及び400～500m<sup>2</sup>/gの表面積を有する、請求項6に記載の方法。

【請求項10】

プロピレンを生成する方法であって、

ブテンを含む第1の流れを反応器に導入することであって、前記反応器が、メタセシス触媒及び分解触媒を含み、前記メタセシス触媒が、前記分解触媒のほぼ上流に位置付けられる、導入することと、

前記第1の流れを前記メタセシス触媒で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と、

前記メタセシス反応生成物を前記分解触媒で少なくとも部分的に分解して、ブテンを含む分解反応生成物を形成することと、

前記分解反応生成物を、分解反応生成物流中の前記反応器から抜き出すことと、

前記分解反応生成物流からプロピレンを少なくとも部分的に分離して、プロピレンを含む生成物流を形成することと、を含む、ここで、

前記分解反応生成物流中の前記ブテンの少なくとも一部分が、前記分解反応生成物流中のブテンを少なくとも部分的に分離することによって再循環されて、ブテンを含む再循環流を形成し、

前記第1の流れが、前記再循環流及びシステム入口流の混合である、方法。

【請求項11】

前記システム入口流が、少なくとも50重量%のブテンを含む、請求項10に記載の方法。

## 【請求項 1 2】

前記生成物流が、少なくとも 90 重量 % のプロピレンを含む、請求項 1 0 に記載の方法。

## 【請求項 1 3】

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を含み、前記メソポーラスシリカ触媒が、約 2 . 5 nm ~ 約 40 nm の細孔径分布及び少なくとも約 0 . 600 cm<sup>3</sup> / g の全細孔体積を含み、

前記分解触媒が、前記メソポーラスシリカ触媒の下流にモルデナイト骨格反転 ( M F I ) 構造のシリカ触媒を含み、前記 M F I 構造のシリカ触媒が、0 . 001 mmol / g ~ 0 . 1 mmol / g の総酸度を含む、請求項 1 0 に記載の方法。

## 【請求項 1 4】

プロピレンを生成する方法であって、

ブテンを含む第 1 の流れを第 1 の反応器に導入することであって、前記第 1 の反応器が、メタセシス触媒を含む、導入することと、

前記第 1 の反応器中の前記第 1 の流れ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と、

前記メタセシス反応生成物を、メタセシス反応生成物流中の前記第 1 の反応器から第 2 の反応器に渡すことであって、前記第 2 の反応器が、分解触媒を含む、渡すことと、

前記第 2 の反応器中の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して、分解反応生成物を形成することと、

前記分解反応生成物を、ブテンを含む分解反応生成物流中の前記第 2 の反応器から抜き出すことと、

前記分解反応生成物流からプロピレンを少なくとも部分的に分離して、プロピレンを含む生成物流を形成することと、

を含み、ここで、

前記分解反応生成物流中の前記ブテンの少なくとも一部分が、前記分解反応生成物流からブテンを少なくとも部分的に分離することによって再循環されて、ブテンを含む再循環流を形成し、

前記再循環流が、前記メタセシス反応生成物流と混合される、方法。

## 【請求項 1 5】

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を含み、前記メソポーラスシリカ触媒が、約 2 . 5 nm ~ 約 40 nm の細孔径分布及び少なくとも約 0 . 600 cm<sup>3</sup> / g の全細孔体積を含み、

前記分解触媒が、前記メソポーラスシリカ触媒の下流にモルデナイト骨格反転 ( M F I ) 構造のシリカ触媒を含み、前記 M F I 構造のシリカ触媒が、0 . 001 mmol / g ~ 0 . 1 mmol / g の総酸度を含む、請求項 1 4 に記載の方法。