

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6671399号  
(P6671399)

(45) 発行日 令和2年3月25日 (2020.3.25)

(24) 登録日 令和2年3月5日 (2020.3.5)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 6/04 (2006.01)

C O 7 C 6/04

C O 7 C 11/06 (2006.01)

C O 7 C 11/06

C O 7 C 11/04 (2006.01)

C O 7 C 11/04

B O 1 J 35/10 (2006.01)

B O 1 J 35/10

3 O 1 A

B O 1 J 29/03 (2006.01)

B O 1 J 29/03

M

請求項の数 15 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-567370 (P2017-567370)  
 (86) (22) 出願日 平成28年6月23日 (2016.6.23)  
 (65) 公表番号 特表2018-527304 (P2018-527304A)  
 (43) 公表日 平成30年9月20日 (2018.9.20)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/038967  
 (87) 国際公開番号 W02017/003812  
 (87) 国際公開日 平成29年1月5日 (2017.1.5)  
 審査請求日 平成30年10月2日 (2018.10.2)  
 (31) 優先権主張番号 62/188,178  
 (32) 優先日 平成27年7月2日 (2015.7.2)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 米国 (US)

早期審査対象出願

前置審査

(73) 特許権者 316017181  
 サウジ アラビアン オイル カンパニー  
 Saudi Arabian Oil Company  
 サウジアラビア国 31311 ダーラン  
 ビーオー ボックス 5000  
 (73) 特許権者 514250632  
 キング ファハド ユニバーシティ オブ  
 ペトロリアム アンド ミネラルズ  
 サウジアラビア国, ダーラン 31261  
 , ビー. オー. ボックス 691  
 (74) 代理人 100073184  
 弁理士 柳田 征史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン生成のための二元触媒系

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プロピレンの生成方法において、

二元触媒系を提供するステップであって、該二元触媒系が、

金属酸化物が含浸されたメソポーラスシリカ触媒であって、2.5 nm ~ 40 nm の  
 細孔径分布及び少なくとも0.600 cm<sup>3</sup> / g の全細孔体積を有する、メソポーラスシリ  
 カ触媒と、

前記メソポーラスシリカ触媒の直接下流にあるモルデナイト骨格反転 (morden  
 ite framework inverted) (MFI) 構造シリカ触媒であって、  
 0.001 mmol / g ~ 0.1 mmol / g の総酸度を含む、MFI 構造シリカ触媒と  
 、  
 を含む、ステップと、

ブテンを含む流れを前記メソポーラスシリカ触媒および前記MFI 構造シリカ触媒と接  
 触させることによるメタセシス及びクラッキングを介して、前記ブテンを含む流れからプ  
 ロピレンを生成するステップであって、前記ブテンを含む流れを、前記MFI 構造シリカ  
 触媒と接触させる前に、前記メソポーラスシリカ触媒と接触させる、ステップと、を含み  
 、前記MFI 構造シリカ触媒の少なくとも一部が、前記メソポーラスシリカ触媒と接触し  
 ている、方法。

【請求項 2】

プロピレンの生成方法において、

10

20

二元触媒系を提供するステップであって、該二元触媒系が、

金属酸化物が含浸されたメソポーラスシリカ触媒であって、 $2.5\text{ nm} \sim 40\text{ nm}$ の細孔径分布及び少なくとも $0.600\text{ cm}^3/\text{g}$ の全細孔体積を有する、メソポーラスシリカ触媒と、

前記メソポーラスシリカ触媒の直接下流にあるモルデナイト骨格反転 (*mordenite framework inverted*) (MFI) 構造シリカ触媒であって、 $0.001\text{ mmol/g} \sim 0.1\text{ mmol/g}$ の総酸度を含む、MFI 構造シリカ触媒と、を含む、ステップと、

ブテンを含む流れを前記メソポーラスシリカ触媒および前記 MFI 構造シリカ触媒と接触させることによるメタセシス及びクラッキングを介して、前記ブテンを含む流れからプロピレンを生成するステップであって、前記ブテンを含む流れを、前記 MFI 構造シリカ触媒と接触させる前に、前記メソポーラスシリカ触媒と接触させる、ステップと、を含み、前記メソポーラスシリカ触媒が第 1 の反応器内に配置され、MFI 構造シリカ触媒が第 2 の反応器内に配置され、かつ第 1 の反応器と第 2 の反応器との間に直接導管がある、方法。

【請求項 3】

前記 MFI 構造シリカ触媒が、少なくとも  $1.5\text{ nm} \sim 3\text{ nm}$  の細孔径分布を有する、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記 MFI 構造シリカ触媒が、希土類元素改質剤、リン改質剤、カリウム改質剤、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改質剤を含まない、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

前記メソポーラスシリカ触媒が、2 - ブテンの 1 - ブテンへの異性化、続いて 2 - ブテンと 1 - ブテンのプロピレンを含むメタセシス生成物流へのクロスメタセシスを触媒し、前記 MFI 構造シリカ触媒が、前記メタセシス生成物流中の  $\text{C}_4$  または  $\text{C}_5$  オレフィンからプロピレンを生成するクラッキング触媒である、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

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、またはそれらの組み合わせの 1 つ以上の酸化物を含む、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

前記メソポーラスシリカ触媒の前記金属酸化物が、酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ ) である、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

前記メソポーラスシリカ触媒が、5 対 60 のシリカ / 酸化タングステンのモル比を有する、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

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、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

前記メソポーラスシリカ触媒が、 $20\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$  の粒子径、及び  $1 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$  の範囲の個々の結晶径を有する、請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

前記 MFI 構造シリカ触媒が、アルミナを含まない、請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

前記 MFI 構造シリカ触媒が、アルミナを含む、請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の方

10

20

30

40

50

法。

【請求項 13】

前記 MFI 構造シリカ触媒が、200対3000のシリカ対アルミナのモル比を有する、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記 MFI 構造シリカ触媒が、 $300\text{ m}^2/\text{g} \sim 425\text{ m}^2/\text{g}$  の表面積、及び  $10\text{ }\mu\text{m} \sim 40\text{ }\mu\text{m}$  の結晶径を有する、請求項 1 ～ 13 のいずれかに記載の方法。

【請求項 15】

少なくとも 20 mol % のエチレン収率、及び mol % で少なくとも 45 % のプロピレン収率を達成する、請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の方法。

10

【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日出願の米国特許仮出願 62 / 188 , 178 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、メタセシス反応を介したプロピレンの生成に関し、より具体的には、メタセシス触媒及びクラッキング触媒を含む二元触媒系を使用して、ブテンをプロピレンに転化させることに関する。

20

【背景技術】

【0003】

近年、ポリプロピレン、プロピレンオキシド及びアクリル酸の成長する市場に供給するためのプロピレンに対する需要が劇的に増加している。現在、世界中で製造されているプロピレン (7400万トン/年) の大部分は、主にエチレンを製造するスチームクラッキング設備からの副生成物 (57%)、または主にガソリンを製造する流動接触クラッキング (FCC) 設備からの副生成物 (30%) である。これらのプロセスは、プロピレン需要の急激な増加に適切に対応することができない。

【0004】

他のプロピレン製造プロセスは、全プロピレン製造の約 12 % を占める。これらのプロセスの中には、プロパン脱水素 (PDH)、エチレンとブテンの両方を必要とするメタセシス反応、高重大性 FCC、オレフィンのクラッキング、及びメタノールからオレフィン (MTO) がある。しかし、プロピレンの需要はエチレン及びガソリン/留出物の需要を上回っており、プロピレン供給は、プロピレン需要のこの増加に対応していない。

30

【発明の概要】

【0005】

したがって、二元触媒系を使用するプロピレンの選択的製造の改善されたプロセスのための継続的なニーズが存在する。本開示の実施形態は、二元触媒系を介したブテンからのプロピレン製造を対象とする。

【0006】

40

一実施形態では、プロピレンの生成方法が提供される。方法は、金属酸化物が含浸されたメソポーラスシリカ触媒と、及びメソポーラスシリカ触媒の下流にあるモルデナイト骨格反転 (mordenite framework inverted) (MFI) 構造シリカ触媒と、を含む、二元触媒系を提供することを含む。メソポーラスシリカ触媒は、少なくとも約  $0.600\text{ cm}^3/\text{g}$  の全細孔体積を有し、MFI 構造シリカ触媒は、 $0.001\text{ mmol}/\text{g} \sim 0.1\text{ mmol}/\text{g}$  の総酸度を有する。方法は、またブテンを含む流れを二元触媒系と接触させることによるメタセシス及びクラッキングを介して、ブテンを含む流れからプロピレンを生成することも含み、そこでブテンを含む流れを、MFI 構造シリカ触媒と接触させる前に、メソポーラスシリカ触媒と接触させる。

【0007】

50

別の実施形態では、ブテンからプロピレンを生成するための二元触媒系が提供される。二元触媒系が、メタセシス触媒ゾーンと、メタセシス触媒ゾーンの下流にあるクラッキング触媒ゾーンとを含む。メタセシス触媒ゾーンが、金属酸化物が含浸されたメソポーラスシリカ触媒を含み、メソポーラスシリカ触媒が、少なくとも  $2.5 \text{ nm} \sim 40 \text{ nm}$  の細孔径分布及び少なくとも  $0.600 \text{ cm}^3 / \text{g}$  の全細孔体積を有する。クラッキング触媒ゾーンが、モルデナイト骨格反転 (MFI) 構造のシリカ触媒を含み、MFI 構造シリカ触媒が、少なくとも  $1.5 \text{ nm} \sim 3 \text{ nm}$  の細孔径分布、及び  $0.001 \text{ mmol} / \text{g} \sim 0.1 \text{ mmol} / \text{g}$  の総酸度を有する。

【0008】

記載された実施形態の追加の特徴及び利点は、以下の詳細な説明に記載され、一部はその記載から当業者に容易に明らかになるか、または以下の詳細な説明、特許請求の範囲、ならびに添付図面を含む、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であろう。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】CARiACT Q10担体、及び本開示の1つ以上の実施形態にしたがって、約10に等しいシリカ/ $\text{WO}_3$ のモル比で、 $\text{WO}_3$ が含浸されたCARiACT Q10担体のX線粉末回折 (XRD) プロファイルを示すXRDグラフである。

【図2】MFI-2000触媒のXRDグラフである。

【図3】CARiACT Q10担体の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像である。

【図4】本開示の1つ以上の実施形態にしたがって、10重量%の $\text{WO}_3$ が含浸されたCARiACT Q10担体のSEM画像である。

【図5】MFI-2000触媒のSEM画像である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本開示の実施形態は、触媒メタセシス及び触媒クラッキングを介して、ブテンを含む流れを、プロピレンを含む流れに転化させるための系及び方法を対象とする。詳細に言えば、本実施形態は、ブテン流から多量のプロピレン ( $\text{C}_3 =$ ) 生成のためのメタセシス触媒及びクラッキング触媒を含む二元触媒系に関する。操業において、メタセシス触媒の後にクラッキング触媒が続く、プロピレンの高収率、及び任意選択でプロピレン及びエチレンの組み合わせた高収率を提供する。

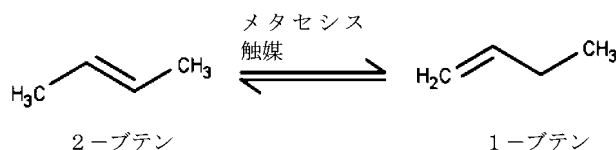
【0011】

以下の式1及び2に示すように、「メタセシス」または「自己メタセシス」は、一般に2段階プロセスである。2 - ブテン異性化、次いでメタセシス触媒系を使用したクロスメタセシス。下記の式3に示されるように、「触媒クラッキング」は、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_6$  アルケンのプロピレン及び他のアルカン及び/またはアルケン、例えば  $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  アルケンへの転化を指す。

【0012】

【化1】

式1：2 - ブテン異性化



【0013】

10

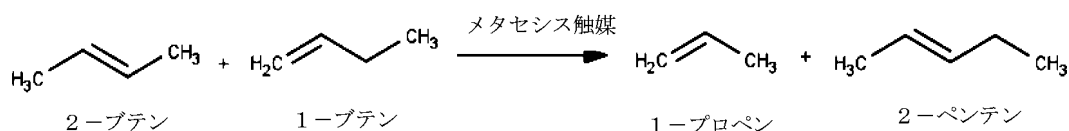
20

30

40

## 【化 2】

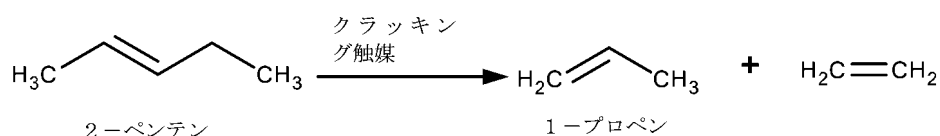
式 2 : クロスメタセシス



## 【 0 0 1 4 】

## 【化 3】

式 3 : 接触クラッキング



## 【 0 0 1 5 】

式 1 ~ 3 に関して、「メタセシス」反応及び「接触クラッキング」反応は、これらの反応物及び生成物に限定されず、式 1 ~ 3 は、反応方法の基本的な実例を提供する。式 1 及び 2 に示すように、2 つのアルケンの中でメタセシス反応が起こる。二重結合の炭素原子に結合した基は、分子間で交換され、スワップされた基を有する 2 つの新しいアルケンを生成する。オレフィンメタセシス反応のために選択される特定の触媒は、オレフィン分子と触媒との配位が重要な役割を果たし、新たに形成された分子の二重結合上の置換基の立体的な影響を及ぼすので、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することができる。

## 【 0 0 1 6 】

本二元触媒系は、金属酸化物が含浸されたメソポーラスシリカ触媒担体であるメソポーラスシリカ触媒、及びメソポーラスシリカ触媒の下流にあるモルデナイト骨格反転 (MFI) 構造シリカ触媒を含む。メソポーラスシリカ触媒担体、例えば分子ふるいについては、様々な構造が想到される。本出願で使用されているように、「メソポーラス」とは、シリカ担体が狭い細孔径分布を有すること意味する。詳細に言えば、メソポーラスシリカ触媒は、約 2 . 5 nm ~ 約 40 nm の狭い細孔径分布、及び少なくとも約 0 . 600 cm<sup>3</sup> / g の全細孔体積を有する。理論に拘束されるものではないが、本細孔径分布及び細孔体積は一定の大きさに作られ、より良好な触媒活性を達成し、金属酸化物による細孔の閉塞を低減した、一方で、細孔体積及び細孔径がより小さい触媒系は細孔の閉塞の影響を受けやすく、それにより触媒活性が低下した。

## 【 0 0 1 7 】

さらに、メソポーラスシリカ触媒の下流にある MFI 構造シリカ触媒を使用することは、驚くべきことに、ブテン流から最高のプロピレン収率を提供する。当業者であれば、最初にブテンをプロピレンにクラッキングし、次いでメタセシスによって残りのブテンをクラッキングすることによって、最高の収率が期待されたとであろう。しかしながら、驚くべきことに、MFI 構造シリカ触媒をメソポーラスシリカ触媒の下流に配置することにより、プロピレン収率が増加し、さらにプロピレンとエチレンの組み合わせた収率が増加することが見出された。

## 【 0 0 1 8 】

1 つ以上の実施形態において、メソポーラスシリカ触媒の細孔径分布は、約 2 . 5 nm ~ 約 40 nm、または約 2 . 5 nm ~ 約 20 nm、または約 2 . 5 nm ~ 約 4 . 5 nm、または約 2 . 5 nm ~ 約 3 . 5 nm、または約 8 nm ~ 約 18 nm、または約 12 nm ~ 約 18 nm の範囲であってもよい。さらなる実施形態において、全細孔体積は、約 0 . 6

10

20

30

40

50

$0.0 \text{ cm}^3 / \text{g} \sim 2.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、または約  $0.600 \text{ cm}^3 / \text{g} \sim 1.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、または約  $0.600 \text{ cm}^3 / \text{g} \sim 1.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、または約  $0.600 \text{ cm}^3 / \text{g} \sim 0.800 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、または約  $0.600 \text{ cm}^3 / \text{g} \sim 0.700 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、または約  $0.900 \text{ cm}^3 / \text{g} \sim 1.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$  であってもよい。

【0019】

さらに、より広い範囲が想到されるが、メソポーラスシリカ触媒は、1つ以上の実施形態において、約  $250 \text{ m}^2 / \text{g}$  平方メートル/グラム ( $\text{m}^2 / \text{g}$ )  $\sim$  約  $600 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積を有することができる。さらなる実施形態において、メソポーラスシリカ触媒は、約  $450 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 600 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、または約  $250 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 350 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、または約  $275 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 325 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、または約  $275 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積を有することができる。さらに、メソポーラスシリカ触媒は、約  $0.5 \text{ mmol} / \text{g}$  ミリモル/グラム ( $\text{mmol} / \text{g}$ ) まで、または約  $0.01 \text{ mmol} / \text{g} \sim 0.5 \text{ mmol} / \text{g}$ 、または約  $0.1 \text{ mmol} / \text{g} \sim 0.5 \text{ mmol} / \text{g}$ 、または約  $0.3 \text{ mmol} / \text{g} \sim 0.5 \text{ mmol} / \text{g}$ 、または約  $0.4 \text{ mmol} / \text{g} \sim 0.5 \text{ mmol} / \text{g}$  の総酸度を有することができる。酸度は、一般に、約  $0.5 \text{ mmol} / \text{g}$  以下に維持され、プロピレンの所望の選択性をもたらす、芳香族化合物などの望ましくない副生成物の生産量を低減した。増加する酸度は、ブテンの総合的な転化を増加させる可能性がある。しかしながら、この増加した転化は、選択性の低下と、触媒のコッキング及び失活をもたらす得る芳香族化合物副生成物の生産量の増加をもたらす可能性がある。

【0020】

さらに、メソポーラスシリカ触媒は、約  $20 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$ 、または約  $50 \text{ nm} \sim 150 \text{ nm}$ 、または約  $75 \text{ nm} \sim 125 \text{ nm}$  の粒子径を有することができる。さらなる実施形態において、メソポーラスシリカ触媒は、約  $1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 、または約  $10 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$  の個々の結晶径を有することができる。

【0021】

メソポーラスシリカ担体のための種々な配合物に加えて、配合物を作る方法も想到される。例えば、メソポーラスシリカ触媒担体は、湿式含浸、水熱合成、またはその両方を介して生成することができる。さらに、メソポーラスシリカ触媒担体は、規則的な細孔構造を特徴とすることができる。例えば、この規則的な構造は六角形の細孔配列を有することができる。六角形の細孔配列を有するメソポーラスシリカ担体の一好適な実施形態は、Santa Barbara Amorphous (SBA-15) メソポーラスシリカ分子ふるいであってもよい。あるいは、メソポーラスシリカ担体の別の好適な実施形態は、Fujisilysia Chemical Ltd. によって製造される CARIACT-Q-10 (Q-10) 球状触媒担体である。

【0022】

メタセシス反応の触媒は、シリカ担体に含浸された金属酸化物である。金属酸化物は、IUPAC 周期律表の第 6  $\sim$  10 族の金属の 1 つ以上の酸化物を含むことができる。1 つ以上の実施形態において、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。様々な量の金属酸化物がメソポーラスシリカ触媒担体に含浸されることができると想到される。例えば、限定されないが、シリカ対金属酸化物のモル比は、例えば  $\text{WO}_3$  では、約 5 対約 60、または約 5 対約 15、または約 20 対約 50、または約 20 対約 40、または約 25 対約 35 である。

【0023】

さらに、様々なシリカ構造が、MFI 構造シリカ触媒のために想到されている。例えば、MFI 構造シリカ触媒は、MFI 構造アルミノシリケートゼオライト触媒またはアルミナを含まない MFI 構造シリカ触媒を含むことができる。本明細書では、「含まない」とは、MFI 構造シリカ触媒中のアルミナが  $0.001$  重量% 未満であることを意味する。さらに、MFI 構造シリカ触媒は、アルミナに加えて、またはアルミナの代替として他の含浸された金属酸化物を含んでもよいことが想到される。メソポーラスシリカ触媒と同様

10

20

30

40

50

に、MFI構造触媒は、シリカ担体中に含浸されたアルミナ、金属酸化物、またはその両方を有することができる。アルミナに加えて、または代替として、先に列記した金属酸化物、具体的には、IUPAC周期律表の第6～10族の金属の1つ以上の酸化物、より具体的には、モリブデン、レニウム、タングステン、チタン、またはそれらの組み合わせの金属酸化物、を含むことが想到される。

#### 【0024】

MFI構造アルミノ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想到される。1つ以上の実施形態では、MFI構造アルミノシリケートゼオライト触媒は、シリカ対アルミナのモル比が、約5対約5000、または約100対約4000、または約200対約3000、または約1500対約2500、または約1000対約2000を有することができる。MFI構造アルミノシリケートゼオライト触媒の様々な好適な商業的实施形態は、例えば、Zeolyst Internationalによって製造されるMFI-280またはSaudi Aramcoによって製造されるMFI-2000のようなZSM-5ゼオライトが想到される。

10

#### 【0025】

様々な好適な商業的实施形態もまた、アルミナを含まないMFI構造触媒について想到される。このような一例は、Saudi Aramcoによって製造されるSilicalite-1である。

#### 【0026】

MFI構造シリカ触媒は、約1.5nm～3nm、または約1.5nm～2.5nmの細孔径分布を有することができる。さらに、MFI構造シリカ触媒は、約300m<sup>2</sup>/g～約425m<sup>2</sup>/g、または約340m<sup>2</sup>/g～約410m<sup>2</sup>/gの表面積を有することができる。さらに、MFI構造シリカ触媒は、約0.001mmol/g～約0.1mmol/g、または約0.01mmol/g～約0.08mmol/gの総酸度を有することができる。酸度は、芳香族化合物などの望ましくない副生成物の生産量を低減するために、約0.1mmol/g以下に維持された。増加する酸度は、クラッキングの量を増加させる可能性がある。しかしながら、この増加したクラッキングはまた、選択性の低下と、触媒のコッキング及び失活をもたらす得る芳香族化合物副生成物の生産量の増加をもたらす可能性がある。

20

#### 【0027】

場合によっては、MFI構造シリカ触媒を酸度変性剤で変性して、MFI構造シリカ触媒中の酸度レベルを調節することができる。例えば、これらの酸度改質剤は、希土類改質剤、リン改質剤、カリウム改質剤、またはそれらの組み合わせを含みことができる。しかしながら、本実施形態は、酸度を0.1mmol/g以下のレベルに低下させることに焦点が当てられているので、本構造シリカ触媒は、希土類改質剤、リン改質剤、カリウム改質剤、またはそれらの組み合わせから選択される改質剤などの、酸度改質剤を含まなくてもよい。本明細書では、「酸度改質剤を含まない」とは、MFI構造シリカ触媒中の酸度改質剤が0.001重量%未満、未満であることを意味する。

30

#### 【0028】

さらに、MFI構造シリカ触媒は、約0.1cm<sup>3</sup>/g～約0.3cm<sup>3</sup>/g、または約0.15cm<sup>3</sup>/g～約0.25cm<sup>3</sup>/gの細孔体積を有することができる。さらに、MFI構造シリカ触媒は、約10nm～約40μm、または約15μm～約40μm、または約20μm～約30μmの範囲内の個々の結晶径を有することができる。別の実施形態では、MFI構造シリカ触媒は、約1μm～約5μmの範囲内の個々の結晶径を有することができる。

40

#### 【0029】

さらに、種々の量の各触媒が本二元触媒系のために想到される。例えば、メタセシス触媒対クラッキング触媒の体積比は、約5:1～約1:5、または約2:1～約1:2、または約1:1の範囲であり得ることが想到される。

#### 【0030】

50

操業において、プロピレンを含む生成物流は、ブテン流を二重触媒系と接触させることにより、メタセシス転化を介してブテン含有流れから生成される。ブテン流は、2 - ブテンを含んでいてもよく、任意選択で1 - ブテン、トランス - 2 - ブテン、及びシス - 2 - ブテンのような1つ以上の異性体を含む。本議論は、ブテン系供給流を中心に行っている。しかしながら、他のC<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub>成分もまた供給流中に存在し得ることが知られている。

#### 【0031】

メソポーラスシリカ触媒は、2 - ブテンの1 - ブテンへの異性化、続いて2 - ブテン及び1 - ブテンのプロピレン及びペンテンなどの他のアルケン/アルカンを含むメタセシス生成物流へのクロスメタセシスを促進するメタセシス触媒である。メタセシス触媒の下流にあるMFI構造シリカ触媒は、メタセシス生成物流中のC<sub>4</sub>またはC<sub>5</sub>オレフィンからプロピレンを生成するクラッキング触媒であり、エチレンを生成することもできる。

10

#### 【0032】

メタセシス触媒及びクラッキング触媒が、1つの反応器または複数の反応器内に配置されることが想到される。例えば、それらが、温度及び圧力を含む異なる環境条件で動作する際、メタセシス触媒及びクラッキング触媒のための別個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二重触媒を含有するかどうかにかかわらず、二重触媒系は、メタセシス触媒ゾーンまたはセクション及び下流にあるクラッキング触媒ゾーンまたはセクションを有する。例えば、反応物流が反応器の上部から流入すると仮定して、メソポーラスシリカメタセシス触媒は、反応器の上部に配置することができ、MFI構造シリカクラッキング触媒を反応器の底部に配置することができる。例えば、各触媒は、別個の触媒床として配置されてもよい。さらに、二元触媒系の二つの触媒は、互いに接触していても、分離していてもよいと想到される。しかしながら、メタセシス触媒とクラッキング触媒とが接触している場合、メタセシス触媒はクラッキング触媒の上流に配置されていることが望ましい。触媒は、同じ反応器中で、または直列に配置された異なる反応器と共に使用することができる。あるいは、メタセシス触媒(メソポーラスシリカ触媒)を第1の反応器内に配置し、クラッキング触媒(MFI構造シリカ触媒)を第1の反応器の下流にある別の第2の反応器内に配置することが想到される。特定の実施形態では、第1の反応器と第2の反応器との間に直接導管があり、その結果、クラッキング触媒は、ブテンメタセシス反応の生成物を直接クラッキングすることができる。触媒系を組み込んだ種々の系が想到される。このような系に関する詳細について、同時係属中のSaudi AramcoのSystems and Methods of Producing Propyleneと題された米国特許出願第62/188,052号が、参照により本明細書に完全に組み込まれている。

20

30

#### 【0033】

二重触媒系で使用される触媒を作る様々な方法が想到される。詳細に言えば、湿式含浸及び水熱合成のプロセスを利用することができる。しかしながら、他の触媒合成技術も想到される。

#### 【0034】

ブテン流の二元触媒系との接触のための様々な操作条件が想到される。例えば、ブテン流は、約10 ~ 約10,000 h<sup>-1</sup>、または約300 ~ 約1200 h<sup>-1</sup>の空間速度で二元触媒系に接触することができる。さらに、ブテン流は、約200 ~ 約600、または約300 ~ 約600の温度で触媒系と接触することができる。さらに、ブテン流は、約1 ~ 約300バール、または約1 ~ 約100バールの圧力で触媒系と接触することができる。

40

#### 【0035】

任意選択で、二成分触媒系は、メタセシス及び/またはクラッキングの前に前処理をすることができる。例えば、二元触媒系は、少なくとも約400、または少なくとも約500の温度でのメタセシスの前に約1時間 ~ 約5時間、N<sub>2</sub>で前処理をすることができる。

#### 【0036】

50



二重触媒系によって得られる生成物流は、少なくとも80mol%のブテン転化、及びmol%で少なくとも40%のプロピレン収率を有することができる。さらなる実施形態では、生成物流は、少なくとも85mol%ブテンの転化、及びmol%で少なくとも45%のプロピレン収率を有することができる。さらに、生成物流は、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することができる。さらに別の実施形態において、生成物流は、少なくとも45mol%のプロピレンの収率、または少なくとも約50mol%のプロピレンの収率を有することができる。

【0037】

さらに、生成物流は、約1重量%未満の芳香族化合物、または約5重量%未満のアルカン及び芳香族化合物を含むことができる。理論に拘束されるものではないが、いくつかの実施形態では、芳香族化合物及びアルカンの収率は、コークス形成を示し、触媒不活性化をもたらす可能性があるため、低いことが望ましい場合がある。

【実施例】

【0038】

以下の実施例は、本二元触媒の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。

【0039】

実施例1：W-SBA-15(30)の調製

直接水熱法によるW-SBA-15合成のためのタングステニオンの供給源として、タングステン酸ナトリウムを用いた。W-SBA-15の通常の合成では、Si/Wモル比に応じて、メソポーラス担体SBA-15の骨格にタングステンを組み込んだ。Pluronic(登録商標)123(P123)をHClに溶解し、強力な攪拌をしながらテトラエチルオルトシリケート(TEOS)を添加した。次いで、算定量のタングステン酸ナトリウム溶液を溶液に添加し、水熱条件下、95℃で3日間攪拌した。得られた固体をろ過し、乾燥し、550℃で5時間焼成した。このようにして得られた触媒をW-SBA-15(30)と同定した。ここで、30はケイ素対タングステン(Si/W)のモル比を表す。ゲル組成物のモル比は1のSiO<sub>2</sub>：0.3~0.6のWO<sub>3</sub>：0.0167のP123：5.82のHCl：190のH<sub>2</sub>Oである。

【0040】

実施例2：Silicalite-1の調製

通常の合成において、テトラプロピルアンモニウムブロミド(TPA)4.26グラム(g)及びフッ化アンモニウム0.7407gを水72mlに溶解し、15分間十分に攪拌した。次いで、ヒュームドシリカ12gを加え、均質化するまで十分に攪拌した。得られたゲルをオートクレーブ処理し、200℃で2日間保持した。ゲルのモル組成は1SiO<sub>2</sub>：0.08(TPA)Br：0.10NH<sub>4</sub>F：20H<sub>2</sub>Oであった。得られた固体生成物を水で洗浄し、80℃で一晩乾燥した。750℃で5時間、空気中での焼成によりテンプレートを除去した。

【0041】

実施例3：MFI-2000の調製

通常の合成において、TPA4.26g及びフッ化アンモニウム0.7407gを水72mlに溶解し、15分間十分に攪拌した。ヒュームドシリカ12gを加え、均質化するまで十分に攪拌した。適量の硫酸アルミニウムを添加し、得られたゲルをオートクレーブ処理し、200℃で2日間保持した。ゲルのモル組成は、1SiO<sub>2</sub>：0.0005Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：0.08(TPA)Br：0.10NH<sub>4</sub>F：20H<sub>2</sub>Oであった。得られた固体生成物を水で洗浄し、80℃で一晩乾燥した。550℃で5時間、空気中での焼成によりテンプレートを除去した。

【0042】

実施例4：10WO<sub>3</sub>/Q10の調製

10WO<sub>3</sub>/CARiACT Q10を湿式含浸法により調製した。メタタングステン酸アンモニウム[(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>×H<sub>2</sub>O]の水溶液及び市販のシリカ担

10

20

30

40

50

体を一緒に混合し、110 のオーブン中で12時間乾燥し、550 で8時間焼成した。以下の表1に示すように、担持された酸化タングステン触媒(10WO<sub>3</sub>/Q10)は、親Q10材料と比較してより小さい表面積を有し、担体上に酸化タングステンが存在することを示している。

#### 【0043】

CARiACT Q10担体及び10WO<sub>3</sub>/Q10触媒のSEM画像を、それぞれ図1及び図2に示す。CARiACT Q10担体及びタングステン担持10WO<sub>3</sub>/Q10の両方は、75~125nmの範囲の粒子径を有する。10WO<sub>3</sub>/Q10における酸化タングステン粒子の凝集の欠如は、担体上の酸化タングステンの高分散を示す。図2を参照すると、MFI-2000のSEM画像は、約35~50µmの結晶径を有する均一な粒子径分布を示す。結晶のX軸、Y軸、及びZ軸は、それぞれ50µm、16µm、及び3µmである。

#### 【0044】

Q10、10WO<sub>3</sub>/Q10及びMFI-2000材料のXRDパターンを、図3~5に示す。図4を参照すると、Q10担体は、材料中に非晶質シリカが存在することを示す15~20°にブロードなピークを示す。さらに図4を参照すると、10WO<sub>3</sub>/Q10触媒はWO<sub>3</sub>の結晶相に対応する23.09、23.57、24.33及び34.01にピークを示す。これは、触媒中のWO<sub>3</sub>種の存在を示す。図5に示すように、MFI-2000のXRDパターンは、8~9°及び22~25°の範囲にMFI構造に特有のピークを示す。2θ=8.8°におけるピーク強度は、b軸に沿ったゼオライト結晶の形成を示す22~25°の範囲のピークに匹敵する。

#### 実施例5：触媒特性

表1は、実施例1~4で調製された触媒と、実施例3に開示されたMFI-2000と同様に調製されたMFI280の機械的特性を含む。

#### 【0045】

##### 【表1】

表1

触媒／担体	BET表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔体積 (cm <sup>3</sup> /g)	細孔径分布 (nm)	総酸度 (mmol/g)
メタセシス触媒／担体				
W-SBA-15 (Si/W=30)	501	0.78	6.9	0.46
CARiACT Q10	300	1.00	100	
10WO <sub>3</sub> /Q10	279	1.22	17.5	0.09
クラッキング触媒				
MFI-280	400	0.23	2.0	0.07
MFI-2000	367	0.19	2.0	0.01
Silicalite-1	348	0.23	2.0	検出なし

#### 【0046】

##### 実施例6：クラッキング触媒を用いたW-SBA-15の触媒性能

実施例1~4から調製した触媒を、大気圧で固定床連続流反応器(ID 0.25 in、Autoclave Engineers Ltd.)中でのそれらの活性及びブテンメタセシス反応に対する選択性について試験した。一定量の触媒サンプル、各触媒タイプ1ml(合計2ml)を、反応器の上部及び底部の炭化ケイ素を用いた反応器管に充填した。触媒を550 で1時間、N<sub>2</sub>下で前処理した。全ての反応は、供給原料として2-ブテン(5ミリリットル/分(ml/min))を使用し、希釈剤として窒素を用いて(25ml/min)、550 の温度、900h<sup>-1</sup>のGHSV(ガス空間速度)、及び大気圧で実施した。反応生成物の定量分析は、GasPro多孔質層開放管状カラムを備えた、水素炎イオン化検出器(FID)(Varian 450-GC)を有するVa

rianガスクロマトグラフを使用してオンラインで実施した。

【0047】

表2は、2 - ブテンのメタセシス及びクラッキング反応（反応温度：550、大気圧、GHSVは900 h<sup>-1</sup>）における、クラッキング触媒MFI-280、及びMFI-2000の個別の、及び触媒W-SBA-15（30）との組み合わせ（二重）モードの、触媒性能を示している。W-SBA-15メタセシス触媒と下流のMFI-2000クラッキング触媒との組み合わせが、プロピレンの最高収率を提供することがわかる。

【0048】

【表2】

生成物組成	MFI-280	W-SBA-15 (30) MFI-280	MFI-2000	W-SBA-15 (30) MFI-2000
転化2-C <sub>4</sub> (%)	95.67	94.16	93.72	91.00
収率 (mol %)				
C <sub>2</sub> =	30.53	29.61	30.29	22.99
C <sub>3</sub> =	29.14	33.19	38.98	45.46
1-C <sub>4</sub> =	1.82	2.50	2.91	4.21
イソブチレン	3.92	5.72	5.96	8.52
C <sub>5</sub> =	1.81	2.88	2.31	3.98
C <sub>6</sub> =	0.00	0.00	0.00	0.32

表2

【0049】

10

20

30

40

50

表 3 は、2 - ブテンのメタセシス及びクラッキング反応（反応温度：550、大気圧、GHSV は  $900 \text{ h}^{-1}$ ）における、個別の触媒 W - SBA - 15 (30) 及び二元 W - SBA - 15 (30) / Silicalite - 1 触媒の触媒性能を示す。

【0050】

【表 3】

表 3

生成物成分	W-SBA-15 (30)	W-SBA-15 (30) 及び Silicalite-1
転化 2-C <sub>4</sub> (%)	81.69	87.03
収率 (mol %)		
C <sub>2</sub> =	11.48	14.87
C <sub>3</sub> =	35.54	43.58
1-C <sub>4</sub> =	8.06	5.80
イソブチレン	3.24	11.28
C <sub>5</sub> =	15.05	8.09
C <sub>6</sub> =	4.20	0.38

【0051】

実施例 7：クラッキング触媒を用いた CARiACT Q10 の触媒性能

実施例 4 に記載されているように、CARiACT Q10 メタセシス触媒についても触媒性能を評価した。2 - ブテン（トランス - 2 - ブテンとシス - 2 - ブテンとの 1 : 1 混合物）の触媒反応は、固定床管状反応器（内径が 0.312 インチ、外径が 0.562、及び長さが 8 インチのグレード 316 のステンレス鋼管）中で実施した。実験では、反応器に、予め 0.5 ~ 1.0 mm 直径の粒子径に事前にふるい分けられた 2 ml の触媒（単一床）を充填した。最初に触媒サンプルを窒素気流中 550 で 1 時間活性化した。反応中、供給物（2 - ブテン）及び N<sub>2</sub> の流速をそれぞれ 5.0 ml/min 及び 25 ml/min に維持した。反応は、 $900 \text{ h}^{-1}$  の GHSV（ガス空間速度）及び 5 時間の稼働時間（TOS）で、大気圧で 550 の温度で実施した。二重触媒系の場合、ガラスウールで分離した各触媒 1 ml を使用した。

【0052】

担持された酸化タングステン触媒を、単一触媒系及び二元触媒系の両方で試験し、その結果を表 4 に示す。最も高いプロピレン選択性は、反応器上部（T）の 10WO<sub>3</sub> / Q10 及び下部（B）の MFI - 2000 を有する二元触媒系で得られる。単一床触媒系で 10WO<sub>3</sub> / Q10 メタセシス触媒を使用する際、31.97 mol % のプロピレン（C<sub>3</sub>=）収率及び 12.70 mol % のペンテン（C<sub>5</sub>=）収率が得られる。これらの結果は、ブテンのメタセシス中に形成されたペンテンがプロピレン及びエチレンに完全には熱分解されないことを示している。しかしながら、10WO<sub>3</sub> / Q10（T）/ MFI - 2000（B）は 3.37 mol % のペンテンを生じ、したがってメタセシス反応の間に形成されたペンテンの大部分がプロピレン及びエチレンに熱分解されることを示している。したがって、触媒床の底部にクラッキング触媒を有する二元触媒系を使用する明らかな利点がある。さらに、10WO<sub>3</sub> / Q10（T）/ MFI - 2000（B）を、メタセシス触媒の上流にクラッキング触媒を逆配置して比較すると、10WO<sub>3</sub> / Q10（T）/ MFI - 2000（B）は、MFI - 2000（T）/ 10WO<sub>3</sub> / Q10（B）に対して約 4.5 mol % のプロピレンの増加を生じ、一方わずかにより少ない（~ 1.5 mol %）エチレン（C<sub>2</sub>=）しか生じない。したがって、プロピレン収率は、触媒床の底部にクラッキング触媒を有する二元触媒系を使用によって明らかに最大化される。

【0053】

10

20

30

40

50

【表 4】

生成物成分	MF I - 2000	10WO <sub>3</sub> /Q10	10WO <sub>3</sub> /Q10 (T) MF I -2000 (B)	MF I -2000 と混合された 10WO <sub>3</sub> /Q10	MF I -2000 (T) 10WO <sub>3</sub> /Q10 (B)
転化2-C <sub>4</sub> = (%)	92.24	70.96	86.35	87.01	86.2
収率 (mol%)					
C <sub>2</sub> =	29.39	7.95	23.01	24.76	24.85
C <sub>3</sub> =	37.56	31.97	45.64	43.77	41.09
1-C <sub>4</sub> =	2.80	10.83	4.78	4.87	4.98
イソブチレン	5.72	2.20	9.83	10.01	11.04
C <sub>5</sub> =	2.25	12.70	3.37	3.52	3.59
C <sub>6</sub> =	0.00	2.17	0.00	0.00	0.00

表 4

## 【0054】

## 算定方法

試料の表面積は、AUTOSORB-1 (Quantachrome) を使用して 77 K での窒素吸着によって測定した。吸着測定の前に、試料 (約 0.1 g) を窒素流の下、220 °C で 2 時間加熱した。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それぞれ、Brunauer Emmett-Teller (BET) 法及び Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法により、算出した。全細孔体積は、 $P/P_0 = 0.99$  で吸着された N<sub>2</sub> の量から推定した。Ba

10

20

30

40

50

rret EP, Joyner LJ, Halenda PH, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373-380.

ゼオライト試料は、ニッケルろ過CuK 放射線 ( $\lambda = 1.5406$ 、 $30\text{ kV}$ 及び $15\text{ mA}$ )を使用したRigaku Mini-flex IIシステムを用いたXRDによって特徴付けられた。XRDパターンは、 $0.02$ のステップサイズで $2\text{ min}^{-1}$ の検出器角速度で $1.2 \sim 50(2)$ の静的走査モードで記録した。

#### 【0055】

SEM画像は、JEOL JSM-5800走査顕微鏡を用いて7000の倍率で測定した。SEM写真を撮る前に、試料を試料ホルダーに載せ、導電性アルミニウムテープで保持し、 $15\text{ ミリアンペア (mA)}$ の電流で20秒間Cressingtonスパタイオンコーターを用いて真空中で金の膜で被覆した。

#### 【0056】

二元触媒を用いてプロピレンを作る系及び方法の様々な態様が記載され、このような態様が他の態様と併用して利用され得ることを理解されたい。

#### 【0057】

第1の態様において、本開示は、金属酸化物が含浸されたメソポーラスシリカ触媒、及びメソポーラスシリカ触媒の下流にあるモルデナイト骨格逆転(MFI)構造シリカ触媒を含む、二元触媒系を提供することを含む、プロピレンの生成方法を提供する。メソポーラスシリカ触媒は、約 $2.5\text{ nm} \sim 40\text{ nm}$ の細孔径分布、及び少なくとも約 $0.60\text{ cm}^3/\text{g}$ の全細孔体積を有する。MFI構造シリカ触媒は、 $0.001\text{ mmol/g} \sim 0.1\text{ mmol/g}$ の総酸度を有する。方法は、ブテンを含む流れを二元触媒系と接触させることによるメタセシス及びクラッキングを介して、ブテンを含む流れからプロピレンを生成することを含み、ブテンを含む流れを、MFI構造シリカ触媒と接触させる前に、メソポーラスシリカ触媒と接触させることを含む。

#### 【0058】

第2の態様では、開示は、メソポーラスシリカ触媒担体を、湿式含浸または水熱合成を介して生成する、第1の態様の方法を提供する。

#### 【0059】

第3の態様では、開示は、ブテン流が、2-ブテン、及び任意選択で1-ブテン、トランス-2-ブテン、及びシス-2-ブテンの1つ以上を含む、第1または第2の態様の方法を提供する。

#### 【0060】

第4の態様では、開示は、メソポーラスシリカ触媒が、2-ブテンの1-ブテンへの異性化、続いて2-ブテンと1-ブテンのプロピレンを含むメタセシス生成物流へのクロスメタセシスを触媒作用し、MFI構造シリカ触媒が、メタセシス生成物流中の $\text{C}_4$ 及び $\text{C}_5$ オレフィンからプロピレンを生成するクラッキング触媒である、第1～第3の態様のいずれか1つの方法を提供する。

#### 【0061】

第5の態様では、開示は、メソポーラスシリカ触媒の金属酸化物が、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1つ以上の酸化物を含む、第1～第4の態様のいずれか1つの方法を提供する。

#### 【0062】

第6の態様では、開示は、メソポーラスシリカ触媒の金属酸化物が、酸化タングステン( $\text{WO}_3$ )である、第1～第5の態様のいずれか1つの方法を提供する。

#### 【0063】

第7の態様では、開示は、メソポーラスシリカ触媒が、約5対約60のシリカ/酸化タングステンのモル比を有する、第1～第6の態様のいずれか1つの方法を提供する。

#### 【0064】

第8の態様では、開示は、メソポーラスシリカ触媒が、約 $2.5\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ の細孔径分布を有する、第1～第7の態様のいずれか1つの方法を提供する。

## 【 0 0 6 5 】

第 9 の態様では、開示は、メソポーラスシリカ触媒が、約  $250 \text{ m}^2 / \text{g}$  ~ 約  $600 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積を有する、第 1 ~ 第 8 の態様のいずれか 1 つの方法を提供する。

## 【 0 0 6 6 】

第 10 の態様では、開示は、MFI 構造シリカ触媒が、希土類元素改質剤、リン改質剤、カリウム改質剤、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改質剤を含まない、第 1 ~ 第 9 の態様のいずれか 1 つの方法を提供する。

## 【 0 0 6 7 】

第 11 の態様では、開示は、メソポーラスシリカ触媒が、約  $20 \text{ nm}$  ~ 約  $200 \text{ nm}$  の粒子径を有する、第 1 ~ 第 10 の態様のいずれか 1 つの方法を提供する。

10

## 【 0 0 6 8 】

第 12 の態様では、開示は、メソポーラスシリカ触媒が、約  $10$  ~ 約  $40 \mu\text{m}$  の範囲の個々の結晶径を有する、第 1 ~ 第 11 の態様のいずれか 1 つの方法を提供する。

## 【 0 0 6 9 】

第 13 の態様では、開示は、MFI 構造シリカ触媒が、アルミナを含まない、第 1 ~ 第 12 の態様のいずれか 1 つの方法を提供する。

## 【 0 0 7 0 】

第 14 の態様では、開示は、MFI 構造シリカ触媒が、アルミナを含まないまたはアルミナを含む、第 1 ~ 第 13 の態様のいずれか 1 つの方法を提供する。

## 【 0 0 7 1 】

20

第 15 の態様では、開示は、MFI 構造シリカ触媒が、約 200 対約 3000 のシリカ対アルミナのモル比を有する、第 1 ~ 第 14 の態様のいずれか 1 つの方法を提供する。

## 【 0 0 7 2 】

第 16 の態様では、開示は、MFI 構造シリカ触媒が、約 200 対約 3000 のシリカ対アルミナのモル比を有する、第 1 ~ 第 15 の態様のいずれか 1 つの方法を提供する。

## 【 0 0 7 3 】

第 17 の態様では、開示は、MFI 構造シリカ触媒が、約  $300 \text{ m}^2 / \text{g}$  ~ 約  $425 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積を有する、第 1 ~ 第 16 の態様のいずれか 1 つの方法を提供する。

## 【 0 0 7 4 】

第 18 の態様では、開示は、MFI 構造シリカ触媒が、約  $1.5 \text{ nm}$  ~  $3 \text{ nm}$  の細孔径分布、及び約  $0.1 \text{ cm}^3 / \text{g}$  ~ 約  $0.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$  の細孔体積を有する、第 1 ~ 第 17 の態様のいずれか 1 つの方法を提供する。

30

## 【 0 0 7 5 】

第 19 の態様では、開示は、MFI 構造シリカ触媒が、約  $10 \mu\text{m}$  ~ 約  $40 \mu\text{m}$  の結晶径を有する、第 1 ~ 第 18 の態様のいずれか 1 つの方法を提供する。

## 【 0 0 7 6 】

第 20 の態様では、開示は、ブテンと触媒との接触は、約 300 ~ 約 1200  $\text{h}^{-1}$  の空間速度で起こる、第 1 ~ 第 20 の態様のいずれか 1 つの方法を提供する。

## 【 0 0 7 7 】

第 21 の態様では、開示は、ブテンと触媒との接触は、約 300 ~ 約 600 の温度である、第 1 ~ 第 20 の態様のいずれか 1 つの方法を提供する。

40

## 【 0 0 7 8 】

第 22 の態様では、開示は、ブテンと触媒との接触は、約 1 ~ 約 10 バールの圧力である、第 1 ~ 第 21 の態様のいずれか 1 つの方法を提供する。

## 【 0 0 7 9 】

第 23 の態様では、開示は、方法が少なくとも 85 mol % のブテンの転化、及び mol % で少なくとも 45 % のプロプレンの収率を達成する、第 1 ~ 第 22 の態様のいずれか 1 つの方法を提供する。

## 【 0 0 8 0 】

第 24 の態様では、開示は、方法が少なくとも 85 mol % のブテンの転化、及び mol

50

1 %で少なくとも45 %のプロピレンの収率を達成する、第1 ~ 第23の態様のいずれか1つの方法を提供する。

【0081】

第25の態様では、開示は、方法が少なくとも15 mol %のエチレンの収率を達成する、第1 ~ 第24の態様のいずれか1つの方法を提供する。

【0082】

第26の態様では、開示は、方法が少なくとも20 mol %のエチレンの収率及びmol %で少なくとも45 %のプロピレン収率を達成する、第1 ~ 第25の態様のいずれか1つの方法を提供する。

【0083】

第27の態様では、開示は、第1 ~ 第26の態様のいずれか1つの方法の方法において利用することができる、ブテンからプロピレンを生成するための二元触媒系を提供し、そこで、二元触媒系は、メタセシス触媒ゾーンと、メタセシス触媒ゾーンの下流にあるクラッキング触媒ゾーンとを含む。メタセシス触媒ゾーンが、金属酸化物が含浸されたメソポーラスシリカ触媒を含み、メソポーラスシリカ触媒が、少なくとも約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の全細孔体積を有する、クラッキング触媒ゾーンが、モルデナイト骨格反転(MFI)構造のシリカ触媒を含み、MFI構造シリカ触媒が、少なくとも1.5 nm ~ 3 nmの細孔径分布、及び0.001 mol / g ~ 0.1 mol / gの総酸度を有する。

【0084】

第28の態様では、開示は、メタセシス触媒ゾーン及びクラッキング触媒ゾーンが、1つの反応器中に配置される、第27態様の二元触媒系を提供する。

【0085】

第29の態様では、開示は、メタセシス触媒ゾーンが第1の反応器内に配置され、クラッキング触媒ゾーンが第1の反応器の下流にある第2の反応器内に配置される、第27または第28態様のいずれか1つの二元触媒系を提供する。

【0086】

第30の態様では、開示は、第1の反応器と第2の反応器の間に導管がある、第30態様の二元触媒系を提供する。

【0087】

第31の態様では、開示は、メソポーラスシリカ触媒が、約10対約50のシリカ / 金属酸化物のモル比を有する、第27 ~ 第30の態様のいずれか1つの二元触媒系を提供する。

【0088】

第32の態様では、開示は、メソポーラスシリカ触媒の金属酸化物が、酸化タングステン(WO<sub>3</sub>)である、第27 ~ 第31の態様のいずれか1つの二元触媒系を提供する。

【0089】

第33の態様では、開示は、MFI構造シリカ触媒が、アルミナを含まないまたはアルミナを含む、第27 ~ 第32の態様のいずれか1つの二元触媒系を提供する。

【0090】

第34の態様では、開示は、MFI構造シリカ触媒が、約200対約3000のシリカ対アルミナのモル比を有する、第27 ~ 第33の態様のいずれか1つの二元触媒系を提供する。

【0091】

第35の態様では、開示は、MFI構造シリカ触媒が、希土類元素改質剤、リン改質剤、カリウム改質剤、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改質剤を含まない、第27 ~ 第34の態様のいずれか1つの二元触媒系を提供する。

【0092】

請求された主題の精神及び範囲から逸脱することなく、記載された実施形態に様々な変更及び変形がなされ得ることは、当業者には明らかである。したがって、本明細書は、記

10

20

30

40

50



載された様々な実施形態の変更及び変形を含むことが意図される、ただし、これらの変更及び変形が添付の特許請求の範囲及びその等価物の範囲内に場合においてである。

#### 他の実施態様

##### 1. プロピレンの生成方法であって、

金属酸化物が含浸されたメソポーラスシリカ触媒であって、前記メソポーラスシリカ触媒が、約  $2.5 \text{ nm} \sim 40 \text{ nm}$  の細孔径分布及び少なくとも約  $0.600 \text{ cm}^3 / \text{g}$  の全細孔体積を有する、メソポーラスシリカ触媒と、

前記メソポーラスシリカ触媒の下流にあるモルデナイト骨格反転 (mordenite framework inverted) (MFI) 構造シリカ触媒であって、前記 MFI 構造シリカ触媒が、 $0.001 \text{ mmol} / \text{g} \sim 0.1 \text{ mmol} / \text{g}$  の総酸度を含む、MFI 構造シリカ触媒と、を含む、二元触媒系を提供することと、

ブテンを含む流れを前記二元触媒系と接触させることによるメタセシス及びクラッキングを介して、前記ブテンを含む流れからプロピレンを生成することであって、前記ブテンを含む流れを、前記 MFI 構造シリカ触媒と接触させる前に、前記メソポーラスシリカ触媒と接触させる、生成することと、を含む、方法。

2. 前記 MFI 構造シリカ触媒が、少なくとも  $1.5 \text{ nm} \sim 3 \text{ nm}$  の細孔径分布を有する、実施態様 1 に記載の方法。

3. 前記 MFI 構造シリカ触媒が、希土類元素改質剤、リン改質剤、カリウム改質剤、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改質剤を含まない、実施態様 1 に記載の方法。

4. 前記メソポーラスシリカ触媒が、2 - ブテンの 1 - ブテンへの異性化、続いて 2 - ブテンと 1 - ブテンのプロピレンを含むメタセシス生成物流へのクロスメタセシスを触媒作用し、前記 MFI 構造シリカ触媒が、前記メタセシス生成物流中の  $\text{C}_4$  または  $\text{C}_5$  オレフィンからプロピレンを生成するクラッキング触媒である、実施態様 1 に記載の方法。

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、またはそれらの組み合わせの 1 つ以上の酸化物を含む、実施態様 1 に記載の方法。

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

7. 前記メソポーラスシリカ触媒が、5 対 60 のシリカ / 酸化タングステンのモル比を有する、実施態様 1 に記載の方法。

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、実施態様 1 に記載の方法。

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

10. 前記 MFI 構造シリカ触媒が、アルミナを含まない、実施態様 1 に記載の方法。

11. 前記 MFI 構造シリカ触媒が、アルミナを含む、実施態様 1 に記載の方法。

12. 前記 MFI 構造シリカ触媒が、200 対 3000 のシリカ対アルミナのモル比を有する、実施態様 1 に記載の方法。

13. 前記 MFI 構造シリカ触媒が、 $300 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 425 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積、及び  $10 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$  の結晶径を有する、実施態様 1 に記載の方法。

14. 前記方法が、少なくとも  $20 \text{ mol} \%$  のエチレン転化、及び  $\text{mol} \%$  で少なくとも  $45 \%$  のプロピレン収率を達成する、実施態様 1 に記載の方法。

15. ブテンからプロピレンを生成するための二元触媒系であって、前記二元触媒系が、メタセシス触媒ゾーン、及び前記メタセシス触媒ゾーンの下流にあるクラッキング触媒ゾーンを含み、

前記メタセシス触媒ゾーンが、金属酸化物が含浸され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、少なくとも  $2.5 \text{ nm} \sim 40 \text{ nm}$  の細孔径分布及び少なくとも  $0.600 \text{ cm}^3 / \text{g}$  の全細孔体積を含み、

前記クラッキング触媒ゾーンが、モルデナイト骨格反転 (MFI) 構造のシリカ触媒を含み、前記 MFI 構造シリカ触媒が、少なくとも  $1.5 \text{ nm} \sim 3 \text{ nm}$  の細孔径分布、及び

10

20

30

40

50

0.001 mmol / g ~ 0.1 mmol / g の総酸度を含む、二元触媒系。

16. 前記メタセシス触媒ゾーン及び前記クラッキング触媒ゾーンが、1つの反応器内に配置される、実施態様15に記載の二元触媒系。

17. 前記メタセシス触媒ゾーンが、第1の反応器内に配置され、前記クラッキング触媒ゾーンが、前記第1の反応器の下流にある第2の反応器内に配置される、実施態様15に記載の二元触媒系。

18. 前記第1の反応器と前記第2の反応器の間に導管をさらに備える、実施態様17に記載の二元触媒系。

19. 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、またはそれらの組み合わせの1つ以上の酸化物を含む、実施態様15に記載の二元触媒系。

10

20. 前記メソポーラスシリカ触媒が、10対50のシリカ / 金属酸化物のモル比を有する、実施態様15に記載の二元触媒系。

21. 前記メソポーラスシリカ触媒の前記金属酸化物が、酸化タングステン ( $WO_3$ ) である、実施態様15に記載の二元触媒系。

22. 前記MFI構造シリカ触媒が、アルミナを含まない、実施態様15に記載の二元触媒系。

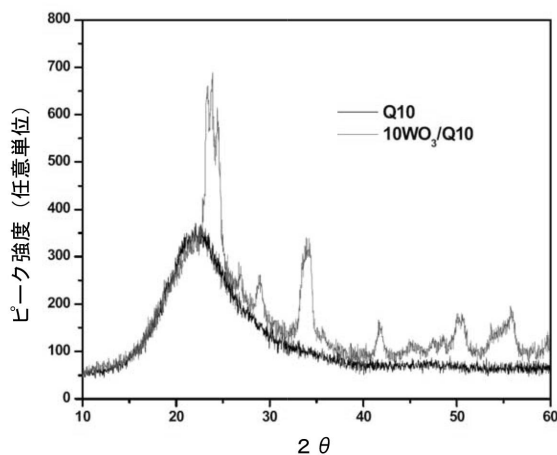
23. 前記MFI構造シリカ触媒が、アルミナを含む、実施態様15に記載の二元触媒系。

24. 前記MFI構造シリカ触媒が、200対3000のシリカ対アルミナのモル比を有する、実施態様23に記載の二元触媒系。

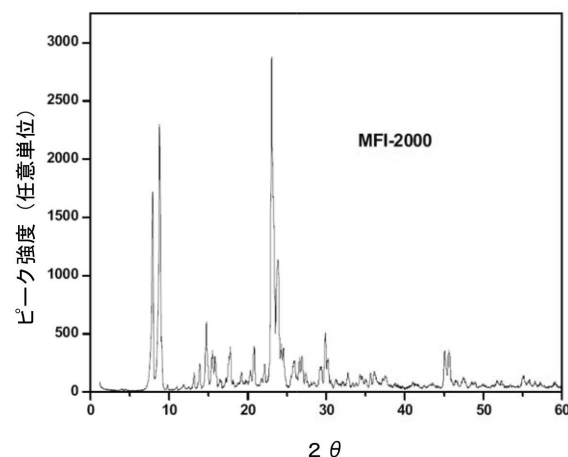
20

25. 前記MFI構造シリカ触媒が、希土類元素改質剤、リン改質剤、カリウム改質剤、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改質剤を含まない、実施態様15に記載の二元触媒系。

【図1】



【図2】



【図 3】

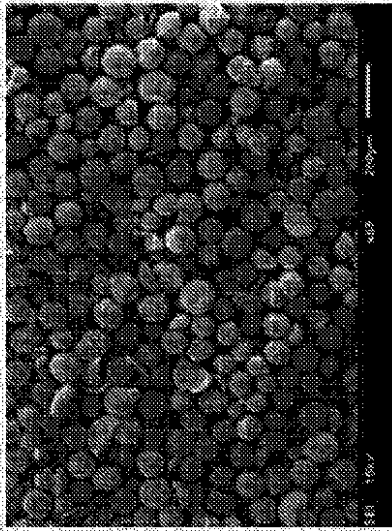


FIG. 3

【図 4】

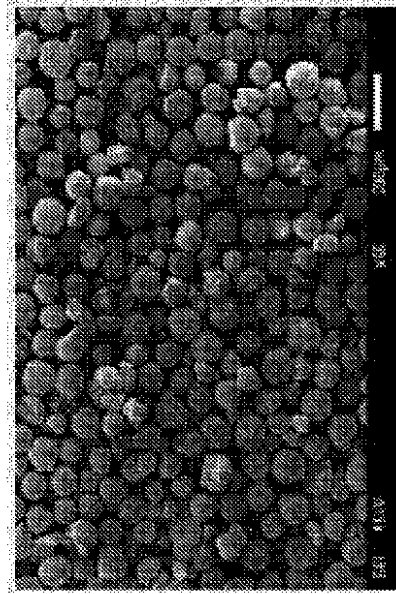


FIG. 4

【図 5】

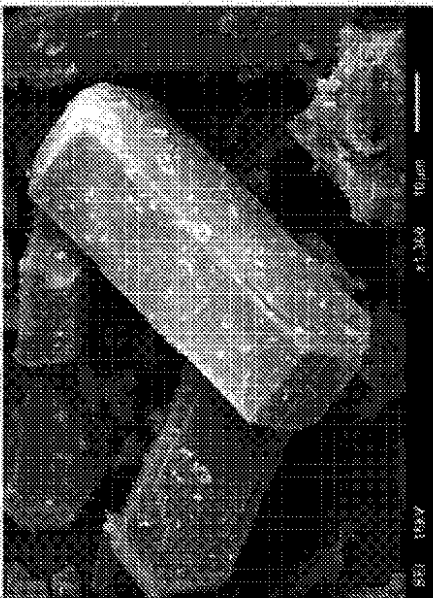


FIG. 5

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
B 0 1 J	29/06	(2006.01)	B 0 1 J 29/06 M
B 0 1 J	29/035	(2006.01)	B 0 1 J 29/035 M
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0

(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 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 シャイフ, ソエル  
 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 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 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 高橋 直子

(56)参考文献 特表2 0 1 2 - 5 0 0 3 0 4 ( J P , A )  
 国際公開第2 0 0 8 / 1 3 6 2 8 0 ( W O , A 1 )  
 特表2 0 0 3 - 5 0 0 1 9 0 ( J P , A )  
 Highly Active Doped Mesoporous KIT-6 Catalysts for Metathesis of 1-Butene and Ethene to Propene The Influence of Neighboring Environment of W Species , The Journal of Physical Chemistry C , 2 0 1 3 年, Vol.117, P26385-26395  
 PERFORMANCE OF NANO CRYSTALLINE H-ZSM-5 AS ADDITIVE IN FCC CATALYST(A REVIEW) , International Journal of Research in Engineering and Technology , 2 0 1 4 年, Vol.3, Special Issue 3 , P481-485

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 7 C	6 / 0 4
B 0 1 J	2 9 / 0 3
B 0 1 J	2 9 / 0 3 5
B 0 1 J	2 9 / 0 6
B 0 1 J	3 5 / 1 0
C 0 7 C	1 1 / 0 4
C 0 7 C	1 1 / 0 6
C 0 7 B	6 1 / 0 0