

(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2020-500711

(P2020-500711A)

(43) 公表日 令和2年1月16日(2020.1.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>BO1J 23/42 (2006.01)</b>	BO1J 23/42 Z	4G169
<b>BO1J 23/652 (2006.01)</b>	BO1J 23/652 Z	4H006
<b>BO1J 23/62 (2006.01)</b>	BO1J 23/62 Z	4H039
<b>BO1J 29/16 (2006.01)</b>	BO1J 29/16 Z	
<b>C07C 11/04 (2006.01)</b>	C07C 11/04	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-552340 (P2019-552340)  
 (86) (22) 出願日 平成29年11月30日 (2017.11.30)  
 (85) 翻訳文提出日 令和1年6月28日 (2019.6.28)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2017/080946  
 (87) 国際公開番号 W02018/108544  
 (87) 国際公開日 平成30年6月21日 (2018.6.21)  
 (31) 優先権主張番号 16203696.6  
 (32) 優先日 平成28年12月13日 (2016.12.13)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 欧州特許庁 (EP)  
 (31) 優先権主張番号 16203690.9  
 (32) 優先日 平成28年12月13日 (2016.12.13)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 517150353  
 エスエムエイチ カンパニー, リミテッド  
 タイ王国 バンコク 10800, バンス  
 ー, サイアム セメント ロード 1  
 (74) 代理人 100092783  
 弁理士 小林 浩  
 (74) 代理人 100120134  
 弁理士 大森 規雄  
 (74) 代理人 100128484  
 弁理士 井口 司  
 (74) 代理人 100104282  
 弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素変換触媒系

(57) 【要約】

本発明は、固体支持体上の脱水素活性金属を含む第1の組成物、および無機支持体上の遷移金属を含む第2の組成物を含む炭化水素変換触媒系、ならびにこの炭化水素変換触媒系を利用する炭化水素変換方法に関する。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

- a . 固体支持体上の脱水素活性金属を含む第 1 の組成物、および
  - b . 無機支持体上の遷移金属を含む第 2 の組成物
- を含む、炭化水素変換触媒系。

**【請求項 2】**

前記脱水素活性金属が、白金、パラジウム、イリジウム、クロム、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の炭化水素変換触媒系。

**【請求項 3】**

前記脱水素活性金属が白金である、請求項 1 に記載の炭化水素変換触媒系。

10

**【請求項 4】**

前記固体支持体が、アルミニウムオキシド、シリコンジオキシド、ジルコニウムジオキシド、チタニウムジオキシド、マグネシウムオキシド、カルシウムオキシド、およびこれらの混合物から選択される、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の炭化水素変換触媒系。

**【請求項 5】**

前記固体支持体が、混合マグネシウム - アルミニウムオキシド、混合カルシウム - アルミニウムオキシド、およびこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも 2 つまたはそれより多くの金属酸化物の混合物である、請求項 4 に記載の炭化水素変換触媒系。

**【請求項 6】**

少なくとも 2 つまたはそれより多くの金属酸化物の前記混合物が、層状複水酸化物に由来する、請求項 5 に記載の炭化水素変換触媒系。

20

**【請求項 7】**

前記第 1 の組成物が、カリウム、スズ、ランタン、インジウム、イットリウム、イッテルビウム、レニウム、およびこれらの混合物からなる群から選択される追加の活性金属をさらに含む、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の炭化水素変換触媒系。

**【請求項 8】**

前記追加の活性金属が、スズ、インジウム、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 7 に記載の炭化水素変換触媒系。

**【請求項 9】**

前記遷移金属が、モリブデン、タングステン、レニウム、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の炭化水素変換触媒系。

30

**【請求項 10】**

前記遷移金属がタングステンである、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の炭化水素変換触媒系。

**【請求項 11】**

前記無機支持体が、アルミニウムオキシド、シリコンジオキシド、ジルコニウムジオキシド、チタニウムジオキシド、ゼオライト、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の炭化水素変換触媒系。

**【請求項 12】**

前記無機支持体が、シリコンジオキシドまたはシリコンジオキシドとゼオライトとの混合物である、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の炭化水素変換触媒系。

40

**【請求項 13】**

前記ゼオライトが、ZSM - 5、X - ゼオライト、Y - ゼオライト、ベータ - ゼオライト、MCM - 22、フェリエライト、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 11 または 12 に記載の炭化水素変換触媒系。

**【請求項 14】**

前記第 2 の組成物が、マグネシウムオキシドとアルミニウムオキシドとの混合物およびカルシウムオキシドとアルミニウムオキシドとの混合物から選択される混合金属酸化物をさらに含む、請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の炭化水素変換触媒系。

50

**【請求項 15】**

前記第2の組成物に対する前記第1の組成物の重量比が1:10~10:1である、請求項1から14のいずれか一項に記載の炭化水素変換触媒系。

**【請求項 16】**

炭化水素フィードストリームを請求項1から15のいずれか一項に記載の炭化水素変換触媒系と接触させることを含む、炭化水素変換方法。

**【請求項 17】**

前記炭化水素フィードストリームが、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、およびこれらの混合物からなる群から選択されるパラフィンを含む、請求項16に記載の炭化水素変換方法。

10

**【請求項 18】**

前記炭化水素フィードストリームがプロパンである、請求項17に記載の炭化水素変換方法。

**【請求項 19】**

前記炭化水素変換方法が、200~800の範囲内の温度で実行される、請求項16から18のいずれか一項に記載の炭化水素変換方法。

**【請求項 20】**

少なくとも2つのオレフィン炭化水素を含むプロダクトストリームを得ることをさらに含む、請求項16から19のいずれか一項に記載の炭化水素変換方法。

20

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、飽和炭化水素化合物を含む炭化水素フィードのオレフィン生成物への変換方法において使用できる炭化水素変換触媒系に関する。

**【背景技術】****【0002】**

オレフィン、特にエチレンおよびプロピレンなどの軽質オレフィンは、価値のある炭化水素生成物である。それらは、多様な最終生成物、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、エチルベンゼン、アセトン、フェノール、ポリエチレン、ポリプロピレン、他のポリマー、および他の石油化学生成物の調製のために有用である。それらの価格は時間と共に変動するとはいえ、産業における需要は依然として絶え間なく増大している。

30

**【0003】**

産業上の必要性に供するために、オレフィンを製造するための多くの方法が使用されてきた。しかしながら、典型的に、より低価値のフィードストック、例えばパラフィンからオレフィンを製造することが経済的により魅力的である。飽和パラフィンをオレフィンに変換する従来の方法は熱クラッキングである。これは高度にエネルギー集約的な方法であり、生成物選択性を調整および制御することは困難である。

**【0004】**

触媒クラッキングは後に開発された方法である。適切な触媒性材料、通常、ゼオライトベースの材料を用いることで、より低い苛酷度の操作条件において炭化水素のクラッキングを起こすことができる。

40

**【0005】**

当分野において、適切な触媒を利用する脱水素により飽和パラフィンを（対応する炭素数を有する）オレフィンに変換する方法も公知である。最も高い産業上の必要性を満たす改変されたオレフィン生成物の分布を最終的に提供するために、脱水素の後に適切なメタセシス工程を行ってもよい。

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

50

脱水素およびメタセシスの間に多様な副反応が起こることがあり、これは例えば、それがなければエタン、プロパンまたはブタンの脱水素反応の好ましい最終生成物であるエチレン、プロピレンまたはブテンの(再)水素化である。さらに、水素の存在下で、フィード材料、例えばプロパンの水素化分解およびクラッキングが起こることがある。したがって、水素の発生は、得られたオレフィンのさらなる反応において欠点となることがある。

【0007】

軽質オレフィン、例えばエチレンおよびプロピレンの製造のための様々な方法が開示されているにもかかわらず、現行の技術と比べて向上した経済性および/またはオレフィン収率を有する低価パラフィンフィードを利用する軽質オレフィン製造方法の必要性が依然として存在する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、

- a. 固体支持体上の脱水素活性金属を含む第1の組成物、および
  - b. 無機支持体上の遷移金属を含む第2の組成物
- を含む、炭化水素変換触媒系に関する。

【0009】

本発明はまた、この炭化水素変換触媒系を利用する炭化水素変換方法に関する。

【発明を実施するための形態】

【0010】

上記の通り、本発明は、第1の組成物および第2の組成物を含む炭化水素変換触媒系に関する。第1の組成物は、固体支持体上の脱水素活性金属を含む。脱水素活性金属は、炭化水素の脱水素のために効率的な金属の群を指す。脱水素は、水素が分子から引き離される反応である。一実施形態では、脱水素活性金属は、白金、パラジウム、イリジウム、クロム、およびこれらの混合物からなる群から選択される。1つの好ましい実施形態では、脱水素活性金属は白金である。脱水素活性金属は、様々な酸化状態、例えば、0価または金属元素形態および他の酸化状態、例えば酸化物形態で存在してもよく、または単一より多くの酸化状態で存在してもよい。

【0011】

一実施形態では、第1の組成物は、第1の組成物の総重量に基づいて、0.01~25重量%の脱水素活性金属、好ましくは0.05~20重量%の脱水素活性金属、より好ましくは0.1~5重量%の脱水素活性金属を含有する。

【0012】

一実施形態では、固体支持体は、アルミニウムオキシド、シリコンジオキシド、ジルコニウムジオキシド、チタニウムジオキシド、マグネシウムオキシド、カルシウムオキシド、およびこれらの混合物から選択される。特定の実施形態では、固体支持体は、様々な重量比の少なくとも2つまたはそれより多くの金属酸化物の混合物である。例えば、固体支持体は、マグネシウムオキシドとアルミニウムオキシドとの混合物、カルシウムオキシドとアルミニウムオキシドとの混合物、およびこれらの混合物からなる群から選択することができ、好ましくは、混合されたマグネシウムオキシドおよびアルミニウムオキシドである。混合金属酸化物の固体支持体は、層状複水酸化物(LDH)、例えばマグネシウム-アルミニウムLDHまたはカルシウム-アルミニウムLDHとして存在してもよく、またはそれに由来してもよい。代表的に、混合金属酸化物の固体支持体は、好ましくは、層状複水酸化物、例えばマグネシウム-アルミニウムまたはカルシウム-アルミニウム層状複水酸化物を2時間より長く、より好ましくは3~10時間、600~700、より好ましくは600~650の範囲内の温度に供することにより得ることができる。

【0013】

この第1の組成物の触媒活性を増進させるように作用する追加の活性金属、例えば、カリウム、スズ、ランタン、インジウム、イットリウム、イッテルビウム、レニウム、およびこれらの混合物も、第1の組成物中に存在してよい。1つの好ましい実施形態では、第

10

20

30

40

50

1の組成物は、スズ、インジウム、およびこれらの混合物からなる群から選択される追加の活性金属をさらに含む。

【0014】

好ましくは、第1の組成物は、第1の組成物の総重量に基づいて0.005～2重量%、より好ましくは0.01～1重量%の追加の活性金属を含有する。

【0015】

代表的な実施形態では、第1の組成物において、白金が脱水素活性金属であり、混合マグネシウム-アルミニウムオキシドが固体支持体であり、かつ、スズが追加の活性金属である。

【0016】

脱水素活性金属、固体支持体、および追加の活性金属は、第1の組成物の通常少なくとも約90重量%、典型的に少なくとも約95重量%、頻繁には少なくとも約99重量%の合わせた量で存在することができる。

【0017】

炭化水素変換触媒系中の第2の組成物は、有機支持体上の遷移金属を含む。代表的なオレフィンメタセシス活性遷移金属は、周期表の6群および7群の金属の任意の1つまたは複数を含んでよい。一実施形態では、第2の組成物の遷移金属は、モリブデン、タングステン、レニウム、およびこれらの混合物から選択される。遷移金属は、様々な酸化状態、例えば、0価または金属元素形態および他の酸化状態、例えば酸化物形態で存在してもよく、または単一より多くの酸化状態で存在してもよい。

【0018】

遷移金属は、好ましくはタングステン、より好ましくはタングステンオキシドの形態のタングステンである。

【0019】

一実施形態では、無機支持体は、アルミニウムオキシド、シリコンジオキシド、ジルコニウムジオキシド、チタニウムジオキシド、ゼオライト、およびこれらの混合物から選択され、好ましくは、シリコンジオキシドまたはシリコンジオキシドとゼオライトとの混合物である。

【0020】

好ましくは、ゼオライトは、ZSM-5、X-ゼオライト、Y-ゼオライト、ベータ-ゼオライト、MCM-22、フェリエライト、およびこれらの混合物から選択され、より好ましくはY-ゼオライトである。

【0021】

遷移金属が無機支持体上に均一にまたは場合により不均一に分散されていることが第2の組成物のために特に好ましい。

【0022】

1つの代表的な実施形態では、第2の組成物は、シリコンジオキシドとゼオライトとの混合物を含む無機支持体上に分散されたタングステンオキシドを含む。

【0023】

別の実施形態では、第2の組成物は、混合金属酸化物、好ましくは、無機支持体上に分散された遷移金属と物理的に混合された混合金属酸化物をさらに含む。第2の組成物の混合金属酸化物は、好ましくは、マグネシウムオキシドとアルミニウムオキシドとの混合物およびカルシウムオキシドとアルミニウムオキシドとの混合物から選択することができる。第2の組成物の混合金属酸化物は、層状複水酸化物(LDH)、例えばマグネシウム-アルミニウムLDHまたはカルシウム-アルミニウムLDHとして存在してもよく、またはそれに由来してもよい。

【0024】

一実施形態では、第2の組成物は、第2の組成物の総重量に基づいて1～15重量%の遷移金属、よりいっそう好ましくは5～10重量%の遷移金属を含有する。

【0025】

10

20

30

40

50

遷移金属、無機支持体、および任意選択の混合金属酸化物は、第2の組成物の通常少なくとも約90重量%、典型的に少なくとも約95重量%、頻繁には少なくとも約99重量%の合わせた量で存在することができる。

【0026】

本発明による炭化水素変換触媒系において、第1の組成物は第2の組成物とは異なってもよい。同様に、第1の組成物に含まれる固体支持体は、第2の組成物に含まれる無機支持体とは異なってもよい。

【0027】

別の実施形態では、第2の組成物は脱水素活性金属を含まなくてもよく、特に、第2の組成物は、白金、パラジウム、イリジウム、クロムまたはこれらの混合物を含まなくてもよい。

10

【0028】

第1の組成物は、好ましくは、脱水素活性金属および任意選択の追加の活性金属の全ての元素前駆物質 (element precursors) を固体支持体上に支持させた後に好適な熱処理を行うことにより調製される。

【0029】

同様に、第2の組成物は、好ましくは、遷移金属の全ての元素前駆物質を無機支持体上に支持させた後に好適な熱処理を行うことにより調製される。

【0030】

元素前駆物質は、好適な熱処理により最終の炭化水素変換触媒中の元素の所望の形態に変換できる所望の元素を含有する出発化合物である。例えば、元素前駆物質は、元素の酸化物、ハロゲン化物、アルコキシド、ニトレート、カルボネート、フォーマット (formats)、オキシレート、アミン、または水酸化物を含み得る。

20

【0031】

より好ましくは、第1の組成物は、溶液形態で提供される脱水素活性金属および任意選択の追加の活性金属の元素前駆物質を固体支持体上に含浸させ、好ましくは同時に含浸させ (共含浸)、その後にか焼することにより調製される。か焼は、好ましくは、酸化雰囲気下、300~800 の範囲内の温度で1~24時間、よりいっそう好ましくは400~600 で2~10時間、実行される。

【0032】

第2の組成物が上記される混合金属酸化物をさらに含む実施形態において、無機支持体上のか焼された遷移金属はその後、選択された混合金属酸化物とさらに物理的に混合され、得られた混合物はその後にか焼されて最終的な第2の組成物が得られる。

30

【0033】

同様により好ましくは、第2の組成物は、溶液形態で提供される遷移金属の元素前駆物質を無機支持体上に含浸させ、好ましくは逐次的に含浸させ、その後にか焼することにより調製される。か焼は、好ましくは、酸化雰囲気下、300~800 の範囲内の温度で1~24時間、よりいっそう好ましくは400~600 で2~10時間、実行される。

【0034】

上記の調製方法から得られる第1および第2の組成物は、通常、800マイクロメートル未満の平均サイズを有する粉末形態である。

40

【0035】

一実施形態では、第1の組成物および第2の組成物は、好ましくは1:10~10:1、より好ましくは1:5~5:1、よりいっそう好ましくは1:3~3:1、さらにいっそう好ましくは1:2~2:1の第2の組成物に対する第1の組成物の重量比で物理的に混合されて、炭化水素変換触媒系を形成する。

【0036】

一実施形態では、炭化水素変換触媒系は粉末形態であってよい。別の実施形態では、炭化水素変換触媒系は、産業上の利用のためにより好適な形状、例えば、ペレット、錠剤、押出し物、またはスフェアに形成されてもよい。

50

## 【0037】

第1および第2の組成物の物理的混合は、炭化水素変換触媒系の成形の前または後に実行することができる。

## 【0038】

一実施形態では、第1の組成物および第2の組成物は別々に所望の形状に形成された後、所望の形状に形成された第1の組成物および所望の形状に形成された第2の組成物は物理的に混合されて炭化水素変換触媒系が得られる。

## 【0039】

別の実施形態では、第1の組成物の粉末および第2の組成物の粉末は物理的に混合されて炭化水素変換触媒系が得られ、かつ、得られた炭化水素変換触媒系はその後に任意の所望の形状に形成されてよい。

10

## 【0040】

第1の組成物、第2の組成物、または炭化水素変換触媒系の成形において、結合材料を加えて所望の形状への粉末の形成を促進することができる。当分野において公知の任意の結合材料を使用することができる。

## 【0041】

別の実施形態では、第1の組成物および第2の組成物が固定床反応器中で別々の層として配置されている肉眼スケールの層形態で第1および第2の組成物を提供することもできる。

## 【0042】

本発明の触媒系は、炭化水素変換方法において使用するために好適である。好ましくは、炭化水素変換方法は、炭化水素フィードストリームを炭化水素変換触媒系と接触させることを含む。

20

## 【0043】

オレフィン生成物を達成するために、炭化水素フィードストリームがパラフィン炭化水素を含むことが好都合である。一実施形態では、炭化水素フィードストリームは、2～5個の原子を有するパラフィンを含む。別の実施形態では、炭化水素フィードストリームは、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、およびこれらの混合物、好ましくはプロパン、ブタン、およびこれらの混合物から選択されるパラフィンを含み、よりいっそう好ましくは、炭化水素フィードストリームはプロパンである。

30

## 【0044】

連続フローシステムの場合、上記される炭化水素フィードストリームは、単一のフィードストリームまたは例えばパラフィン炭化水素の他の供給源を含む全て合わせたフィードストリーム、例えば、生成物から分離されたパラフィン炭化水素フィードストリームの未変換部分を含むリサイクルストリームを指すことができる。炭化水素フィードストリームは、必ずしもそうでないが、パラフィン炭化水素のみを含んでよい。例えば、フィードは、通常、主にパラフィン炭化水素を含み、これは典型的に、炭化水素フィードストリームの少なくとも約80重量%を構成し、より頻繁には炭化水素フィードストリームの少なくとも約90重量%を構成する。

## 【0045】

炭化水素変換方法は、広範な操作条件で実施することができる。しかしながら、一部の特定の範囲の操作条件は、高いオレフィン生成選択性を結果としてもたらしすることができる。一実施形態では、方法は、200～800、好ましくは350～700、よりいっそう好ましくは450～650の範囲内の温度で実行される。別の実施形態では、方法は、0.01～10バールゲージ、好ましくは0.05～5バールゲージの範囲内の圧力で実行される。オレフィン生成物の望ましい収率を得るために必要とされる接触時間は、いくつもの要因、例えば、操作温度、操作圧力、および触媒活性に依存する。一実施形態では、方法は、0.01～20 hr<sup>-1</sup>、好ましくは0.05～5 hr<sup>-1</sup>の範囲内の毎時重量空間速度(WHSV: weight hourly space velocity)で実行される。方法は、バッチ方式または連続方式で実行することができる。商業スケールのために、方法を連続的

40

50

に実施することが好都合である。連続的な実施は、固定床、流動床、または当分野において公知の他の技術を用いて行うことができ、固定床が典型的に好ましい。

【0046】

炭化水素フィードストリームとの接触の前に、炭化水素変換触媒系を任意選択で前処理することができる。前処理の条件は、上昇させた温度、好ましくは250 ~ 850、より好ましくは400 ~ 750、よりいっそう好ましくは500 ~ 700で、触媒系を不活性ガス、酸化性ガス、還元性ガス、およびこれらの混合物と接触させることを含んでよい。1つの好ましい実施形態では、前処理の条件は、400 ~ 600の範囲内の温度で約0.5 ~ 8時間、触媒を還元剤、より好ましくは水素と接触させることを含む。

10

【0047】

操作条件での炭化水素フィードストリームとの接触後、一部の毒性物質、重炭化水素、およびコークスが炭化水素変換触媒系の表面に堆積することがある。これは通常、触媒の活性が時間と共に徐々に低下するように影響する。使用される炭化水素変換触媒系に対して好適な再生を行い、その活性の少なくとも一部を回復させることができる。一実施形態では、炭化水素変換方法は再生工程を含み、再生工程は、高温で炭化水素変換触媒系を酸化剤と接触させることを含む。再生工程は、過熱および触媒の構造の破壊を回避するように注意深く制御されるべきである。一実施形態では、再生工程は、使用される炭化水素変換触媒系を酸化剤、好ましくは酸素または空気と200 ~ 700、好ましくは300 ~ 600の範囲内の温度で接触させることにより実行される。他の公知の再生技術を制限なく用いることができる。

20

【0048】

炭化水素変換方法は、通常、少なくとも1つ、典型的に少なくとも2つのオレフィン炭化水素を含むプロダクトストリームを得ることをさらに含む。一実施形態では、プロダクトストリームは、炭化水素フィードストリームに含まれるパラフィン炭化水素と比べて異なる炭素数を有する2つのオレフィン炭化水素を含む。特定の実施形態では、プロダクトストリームはエチレンを含む。

【0049】

本発明の炭化水素変換方法の代表的な実施形態では、炭化水素フィードストリームはプロパンを含み、かつ、プロダクトストリームはエチレンおよびブテンを含む。

30

【0050】

驚くべきことに、本発明の炭化水素変換触媒系は、炭化水素変換方法において使用された時に、既存の（本発明ではない）触媒と比べてより高い選択性で、パラフィン炭化水素、好ましくはプロパンを、異なる炭素数を有する少なくとも1つ、典型的に少なくとも2つのオレフィン炭化水素、好ましくはエチレンおよびブテンに変換できることが発見された。代表的な実施形態では、炭化水素変換方法は、少なくとも20重量%、好ましくは少なくとも40重量%、より好ましくは少なくとも60重量%の総オレフィン選択性を提供し、総オレフィン選択性は、1パス当たりの製造された総オレフィン生成物を1パス当たりの変換されたパラフィン炭化水素で割り、それをパーセンテージで表すことにより決定される。

40

【実施例】

【0051】

実験結果

以下の実施例セクションにおいて、本発明による炭化水素変換触媒系の様々な実施形態を使用してオレフィン、好ましくはエチレン、プロピレン、およびブテンへのプロパンの変換を調べた。

【0052】

以上の記載および特許請求の範囲に開示される特徴は、別々におよびこれらの任意の組合せの両方で、これらの多様な形態で本発明を実現するための材料となることができる。

【0053】

50

## 触媒の調製

D 1 : 4 . 9 8 g の塩化白金酸水和物を 1 9 . 9 4 g のエタノールに溶解させることにより 2 0 重量 % の白金ストック溶液を調製した。0 . 2 g の 2 0 重量 % の白金ストック溶液を 5 g のエタノールに再び溶解させた後、インシピエントウェットネス含浸法により 5 g のアルミナ支持体にロードした。結果として得られた試料を 1 1 0 で終夜乾燥させた後、6 2 0 の空気下で 2 時間か焼した。

## 【 0 0 5 4 】

D 2 : 4 . 9 8 g の塩化白金酸水和物を 1 9 . 9 4 g のエタノールに溶解させることにより 2 0 重量 % の白金ストック溶液を調製した。0 . 0 6 g のスズ ( i i ) 塩化物脱水物を 5 g のエタノールに溶解させた。その後、0 . 2 g の 2 0 重量 % の白金ストック溶液を、結果として得られたスズ - エタノール溶液に溶解させた。その後、結果として得られた白金 - スズ - エタノール溶液をインシピエントウェットネス含浸法により 5 g のアルミナ支持体にロードした。結果として得られた試料を 1 1 0 で終夜乾燥させた後、6 2 0 の空気下で 2 時間か焼した。

10

## 【 0 0 5 5 】

D 3 : 4 . 9 8 g の塩化白金酸水和物を 1 9 . 9 4 g のエタノールに溶解させることにより 2 0 重量 % の白金ストック溶液を調製した。0 . 0 6 g のスズ ( i i ) 塩化物脱水物を 5 g のエタノールに溶解させた。その後、0 . 2 g の 2 0 重量 % の白金ストック溶液を、結果として得られたスズ - エタノール溶液に溶解させた。マグネシウムアルミネート ( M g A l O 3 ) 混合酸化物は、LDH を 6 2 0 で 8 時間か焼することにより調製した。その後、結果として得られた白金 - スズ - エタノール溶液をインシピエントウェットネス含浸法により 5 g のマグネシウムアルミネート支持体にロードした。結果として得られた試料を 1 1 0 で終夜乾燥させた後、6 2 0 の空気下で 2 時間か焼した。

20

## 【 0 0 5 6 】

D 4 : 4 . 9 8 g の塩化白金酸水和物を 1 9 . 9 4 g のエタノールに溶解させることにより 2 0 重量 % の白金ストック溶液を調製した。0 . 0 8 g のインジウム ( i i i ) ニトレート脱水物を 5 g のエタノールに溶解させた。その後、0 . 2 g の 2 0 重量 % の白金ストック溶液を、結果として得られたインジウム - エタノール溶液に溶解させた。その後、結果として得られた白金 - インジウム - エタノール溶液をインシピエントウェットネス含浸法により 5 g のアルミナ支持体にロードした。結果として得られた試料を 1 1 0 で終夜乾燥させた後、6 2 0 の空気下で 2 時間か焼した。

30

## 【 0 0 5 7 】

D 5 : 4 . 9 8 g の塩化白金酸水和物を 1 9 . 9 4 g のエタノールに溶解させることにより 2 0 重量 % の白金ストック溶液を調製した。0 . 0 8 g のインジウム ( i i i ) ニトレート脱水物を 5 g のエタノールに溶解させた。その後、0 . 2 g の 2 0 重量 % の白金ストック溶液を、結果として得られたインジウム - エタノール溶液に溶解させた。マグネシウムアルミネート ( M g A l O 3 ) 混合酸化物は、LDH を 6 2 0 で 8 時間か焼することにより調製した。その後、結果として得られた白金 - インジウム - エタノール溶液をインシピエントウェットネス含浸法により 5 g のマグネシウムアルミネート支持体にロードした。結果として得られた試料を 1 1 0 で終夜乾燥させた後、6 2 0 の空気下で 2 時間か焼した。

40

## 【 0 0 5 8 】

M 1 : 1 . 0 7 2 g のメタタングステン酸アンモニウム水和物を 1 3 g の水に溶解させた。結果として得られた溶液を 1 0 g のシリカゲルにロードした。その後、結果として得られた試料を 1 1 0 で終夜乾燥させた後、5 5 0 で 8 時間か焼した。

## 【 0 0 5 9 】

M 2 : 1 . 0 7 2 g のメタタングステン酸アンモニウム水和物を 1 3 g の水に溶解させた。結果として得られた溶液を 9 . 5 g のシリカゲルと 5 g の H Y ゼオライトとの物理的混合物にロードした。その後、結果として得られた試料を 1 1 0 で終夜乾燥させた後、5 5 0 で 8 時間か焼した。その後、か焼した試料を 1 g のマグネシウムアルミニウム層

50

状複水酸化物と物理的に混合した。

【0060】

触媒系の準備および試験条件

試験#1: 1.5 gのD1の触媒を3/4"のステンレス鋼反応器にロードすることにより触媒系を準備した。その後、100 s c c mの空気および100 s c c mの窒素を30分間580 の反応器に導入することにより触媒系を前処理した後、200 s c c mの窒素を60分間580 の反応器に導入し、その後に200 s c c mの窒素および50 s c c mの水素を30分間580 の反応器に結果的に導入した。その後、触媒系を570 に冷却した後、30 s c c mの99.6体積%のプロパン反応物を1 a t mの圧力下で反応器に導入して反応を開始させた。

10

【0061】

試験#2: 1.5 gのD1を4 gのM1と物理的に混合した後、混合物を3/4"のステンレス鋼反応器にロードすることにより触媒系を準備した。試験#1と同じ触媒系およびパラフィンフィードストリームの前処理を使用した。

【0062】

試験#3: 1.5 gのD2の触媒を3/4"のステンレス鋼反応器にロードすることにより触媒系を準備した。試験#1と同じ触媒系およびパラフィンフィードストリームの前処理を使用した。

【0063】

試験#4: 1.5 gのD2を4.3 gのM2と物理的に混合した後、混合物を3/4"のステンレス鋼反応器にロードすることにより触媒系を準備した。試験#1と同じ触媒系およびパラフィンフィードストリームの前処理を使用した。

20

【0064】

試験#5: 1.5 gのD3の触媒を3/4"のステンレス鋼反応器にロードすることにより触媒系を準備した。試験#1と同じ触媒系およびパラフィンフィードストリームの前処理を使用した。

【0065】

試験#6: 1.5 gのD5を4.3 gのM2と物理的に混合した後、混合物を3/4"のステンレス鋼反応器にロードすることにより触媒系を準備した。試験#1と同じ触媒系およびパラフィンフィードストリームの前処理を使用した。

30

【0066】

試験#7: 1.5 gのD3を4.3 gのM2と物理的に混合した後、混合物を3/4"のステンレス鋼反応器にロードすることにより触媒系を準備した。試験#1と同じ触媒系およびパラフィンフィードストリームの前処理を使用した。

【0067】

試験#8: 4.3 gのM2、その後に1.5 gのD5を3/4"のステンレス鋼反応器にロードした。石英ウールをM2とD5との間に置いて2つの層を分離した。D5の触媒が触媒系の床の上部分にあり、かつM2の触媒が床の底部分にあるように反応器を配置した。試験#1と同じ触媒系およびパラフィンフィードストリームの前処理を使用し、全ての前処理のガスおよびフィードストリームは触媒床の上から下へと下向きに流れた。

40

【0068】

試験#9: 4.3 gのM2、その後に1.5 gのD3を3/4"のステンレス鋼反応器にロードした。石英ウールをM2とD3との間に置いて2つの層を分離した。D3の触媒が触媒系の床の上部分にあり、かつM2の触媒が床の底部分にあるように反応器を配置した。試験#1と同じ触媒系およびパラフィンフィードストリームの前処理を使用し、全ての前処理のガスおよびフィードストリームは触媒床の上から下へと下向きに流れた。

【0069】

試験結果を表1に示す。

【表 1】

表 1

3 時間のストリーム時の反応							
試験	C3H8 の変換 (重量%)	選択性 (重量%)					
		総オレフィン	C3H6	C2H4	C4H8	CH4	C5+
#1	12.25	52.69	52.00	0.10	0.59	5.25	2.97
#2	14.01	72.77	61.14	1.25	10.38	7.41	1.53
#3	24.66	91.60	89.59	0.23	0.20	3.09	1.56
#4	16.91	87.58	79.44	0.99	7.15	2.37	0.09
#5	29.08	96.18	94.30	0.79	0.17	1.54	0.93
#6	25.65	81.91	52.07	7.25	14.86	3.70	7.66
#7	31.23	85.41	37.91	17.85	19.06	3.89	10.20
#8	22.25	85.90	47.70	19.70	21.50	2.31	4.30
#9	35.85	91.37	44.60	17.31	20.76	2.73	8.64
8 時間のストリーム時の反応							
試験	C3H8 の変換 (重量%)	選択性 (重量%)					
		総オレフィン	C3H6	C2H4	C4H8	CH4	C5+
#1	11.20	56.08	41.59	3.65	10.84	5.30	2.96
#2	10.92	82.08	70.54	1.88	9.66	5.96	1.06
#3	25.79	93.64	91.97	0.40	0.16	2.44	1.09
#4	14.32	92.91	85.32	1.26	6.33	1.36	0.04
#5	28.08	96.48	94.60	0.86	0.17	1.48	0.85
#6	20.31	75.22	48.07	6.76	13.52	5.57	6.74
#7	30.11	85.10	38.06	17.83	18.87	4.01	10.12
#8	15.31	84.80	45.80	21.40	20.20	3.00	4.90
#9	35.77	90.12	41.87	18.54	20.50	2.95	9.08

10

20

## 【0070】

試験結果から、本発明による第1の組成物(D)と第2の組成物(M)との組合せから調製された触媒系はエチレンおよびブテン選択性の増加を著しく増加させることが分かる。

30

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2017/080946
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. B01J23/652 B01J29/40 B01J29/70 B01J29/85 B01J29/89 C07C5/32 C07C5/333 C07C6/04 C10G55/06 C10G63/04 ADD. C10G11/04 C10G45/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J C07C C10G		
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, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 980 721 A (JUGUIN BERNARD ET AL) 14 September 1976 (1976-09-14)	1-4, 7, 9-11, 15, 16, 19, 20
Y	example 6; compound catalyst D7	5, 6, 12-14
	-----	
X	US 2010/274063 A1 (WANG GUOQING [CN] ET AL) 28 October 2010 (2010-10-28)	1-4, 7, 8, 11, 13, 15-17, 19, 20
Y	examples 1-2	5, 6, 12-14
	-----	
X	EP 2 689 843 A1 (SAUDI BASIC IND CORP [SA]) 29 January 2014 (2014-01-29)	1-3, 7, 8, 11, 13, 15-20
Y	examples 1, 5; compound catalyst A examples 4, 5; compound catalyst F	5, 6, 12-14
	-----	
	-/--	
<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 <b>2 February 2018</b>		Date of mailing of the international search report <b>20/02/2018</b>
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 <b>Marchand, Karin</b>

2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2017/080946
---

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 3 069 788 A1 (TERRAMARK MARKENCREATION GMBH [DE]) 21 September 2016 (2016-09-21) example 3; compound catalyst 7 -----	5,6, 12-14
Y	EP 3 050 621 A1 (TERRAMARK MARKENCREATION GMBH [DE]) 3 August 2016 (2016-08-03) example 6; compounds 3, 6 paragraphs [0003], [0029] -----	5,6, 12-14

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/080946

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3980721	A	14-09-1976	NONE
US 2010274063	A1	28-10-2010	CN 101348409 A 21-01-2009 EP 2172440 A1 07-04-2010 JP 5501228 B2 21-05-2014 JP 2010533743 A 28-10-2010 KR 20100044847 A 30-04-2010 MY 155951 A 31-12-2015 US 2010274063 A1 28-10-2010 WO 2009009965 A1 22-01-2009
EP 2689843	A1	29-01-2014	CN 104487165 A 01-04-2015 EP 2689843 A1 29-01-2014 US 2015202599 A1 23-07-2015 WO 2014016810 A1 30-01-2014
EP 3069788	A1	21-09-2016	CN 107206364 A 26-09-2017 EP 3069788 A1 21-09-2016 EP 3238819 A1 01-11-2017 KR 20170128339 A 22-11-2017 SG 11201705448V A 30-10-2017 TW 201634431 A 01-10-2016 US 2017297009 A1 19-10-2017 WO 2016150794 A1 29-09-2016
EP 3050621	A1	03-08-2016	CN 107438482 A 05-12-2017 EP 3050621 A1 03-08-2016 KR 20170109557 A 29-09-2017 SG 11201706042V A 28-09-2017 TW 201627067 A 01-08-2016 US 2017305816 A1 26-10-2017 WO 2016120423 A1 04-08-2016

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 11/06 (2006.01)	C 0 7 C 11/06	
C 0 7 C 11/08 (2006.01)	C 0 7 C 11/08	
C 0 7 C 5/333 (2006.01)	C 0 7 C 5/333	
C 0 7 C 4/06 (2006.01)	C 0 7 C 4/06	
C 0 7 C 2/84 (2006.01)	C 0 7 C 2/84	
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(31)優先権主張番号 16203692.5

(32)優先日 平成28年12月13日(2016.12.13)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
欧州特許庁(EP)

(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, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, 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, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72)発明者 スリエ, コンキアット

タイ王国 1 0 2 7 0 サムットプラーカーン, ムアン ディストリクト, パクナム 8 5

(72)発明者 ジャンサラサク, アムナート

タイ王国 8 1 4 0, タムマラト, ナコーン シ, パク ファナン 3 1 5

(72)発明者 ジャリーワチャラ, ウティテップ

タイ王国 1 0 3 1 0 バンコク, フワイ クワーン, ソイ プラチャウティット 6, 3 0 0 / 1 5 5

Fターム(参考) 4G169 AA03 BA01A BA01B BA02A BA02B BA06A BA06B BA07A BA07B BB05B  
BC10A BC10B BC16A BC16B BC18A BC18B BC22A BC22B BC60A BC60B  
BC75A BC75B CB07 CB63 DA06 FA02 FB14 FB18 FB30 FC08  
ZA04A ZA04B ZA46A ZA46B ZD04 ZD06 ZF05A ZF05B  
4H006 AA02 AC12 AC26 AC29 BA09 BA11 BA14 BA26 BA30 BA55  
BC10 DA15  
4H039 CA21 CA29 CC10 CG50