

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4648702号
(P4648702)

(45) 発行日 平成23年3月9日(2011.3.9)

(24) 登録日 平成22年12月17日(2010.12.17)

(51) Int.Cl.

C10G 35/04
B01J 19/24

F 1

(2006.01)
(2006.01)C10G 35/04
B01J 19/24

A

請求項の数 10 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2004-529295 (P2004-529295)
 (86) (22) 出願日 平成15年8月11日 (2003.8.11)
 (65) 公表番号 特表2005-536332 (P2005-536332A)
 (43) 公表日 平成17年12月2日 (2005.12.2)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2003/025014
 (87) 國際公開番号 WO2004/016714
 (87) 國際公開日 平成16年2月26日 (2004.2.26)
 審査請求日 平成18年8月11日 (2006.8.11)
 (31) 優先権主張番号 10/223,192
 (32) 優先日 平成14年8月19日 (2002.8.19)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 599003073
 キャタリティック・ディスティレイション
 ・テクノロジーズ
 アメリカ合衆国テキサス州77507, パ
 サデナ, ベイ・エリア・ブルバード
 10100
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100076691
 弁理士 増井 忠式
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100080137
 弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】パルス流反応

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一定速度で供給される液体硫酸及び内部静的混合システムの存在下で、オレフィン、オレフィン前駆体またはこれらの混合物及びイソアルカンからなる炭化水素成分を、少なくとも部分的に気体状態で下降流反応器に供給することを含む、硫酸アルキル化においてアルキレートを製造する方法において、前記オレフィン、オレフィン前駆体または混合物の供給の速度は、パルス流を誘起するのに十分な圧力低下を実現するまで増大する、方法。

【請求項2】

前記内部静的混合システムは、マルチフィラメント成分またはマルチフィラメント成分と絡み合わせたエキスパンデッドメタルを有するメッシュワイアを含み、前記マルチフィラメントは、不活性ポリマー、触媒ポリマー、触媒金属またはこれらの混合物から選択される、請求項1に記載の方法。

10

【請求項3】

前記液体及び蒸気速度は、前記反応器にわたる圧力低下が、充填材の厚さ1メートル毎に少なくとも1.35kPaとなるように調節される、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記内部静的混合システムが、50体積%を超える空隙空間を有する接触構造体を含む充填材を含む、請求項1記載の方法。

【請求項5】

前記空隙空間が、99体積%までである請求項4記載の方法。

20

【請求項 6】

前記接触構造体が、不活性材料で構成される、請求項 4 記載の方法。

【請求項 7】

前記接触構造体が、触媒材料で構成される、請求項 4 記載の方法。

【請求項 8】

前記反応器は、ステンレス鋼ワイヤを含みかつポリプロピレンを織り合わせたワイヤメッシュ材料を充填される、請求項 2 記載の方法。

【請求項 9】

前記ステンレス鋼ワイヤが、アロイ 20 を含む、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

前記反応器にわたる全圧力低下が、 $0 \sim 4 \text{ p s i a}$ ($0 \sim 27.58 \text{ kPa}$) である、請求項 3 記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、脈動を提供する動水形式 (hydraulic regime) を利用して、より大きな混合並びに関連する界面物質移動及び熱伝達を与える多相反応に関する。下降流反応器方法において所望の蒸気及び液体質量流束を得ることによって、流体脈動を誘起することができる。

【背景技術】**【0002】**

パルス流形式は、灌液充填塔式反応器に関連して研究されてきた。一般に、灌液充填塔式反応器は、灌流 (trickle flow) または気体連続形式 (gas continuous regime) で稼働する固体粒子充填床下降流反応器を指す。与えられた動水形式 (すなわち、灌流、パルス流、バブル流) を得るために必要な質量流束を示すために、ベーカープロットと呼ばれる動水地図がしばしば使用される。Weekman, V. W., Jr., and J. E. Myers, "Fluid-Flow characteristics of concurrent gas-liquid flow in packed beds", AIChE Journal, 10, 951 (1964) は、充填床において見い出される様々な動水形式の地図を提供している。こうしたパルスは、反応器系内部に乱流混合を与え、より高いレベルの物質移動及び熱伝達を提供するものであり、灌流として周知の動水領域で稼働する傾向がある工業的反応器には一般的ではない。

20

【0003】

混合相反応器中のパルス流を、材料の液体連続スラグの波が反応器を下方に移動する動水領域と定義する。各波の間に、気体連続であるとみなされる流れの領域がある。パルスは、パルスまたは波の前及び後ろの両方における材料のものよりも高い全密度を有する材料の離散的なバンドである。この動水領域内部の全液体及び蒸気質量流束を変化させることで、パルスが反応器を下降流で流れる周波数を操作することができる。より高い全質量流束はより高い周波数のパルスを与え、より低い質量流束はより低い周波数のパルスを与える。このタイプの流れの発達のための機構は、幾つかのタイプの機械的装置によって提供される振動が原因ではなく、むしろこれは、相対的蒸気及び液体速度の関数である周知の二相 (蒸気 / 液体) 動水領域である。

30

【0004】

Fukushima, S. and Kusaka, K., J. of Chem. Eng. Japan 10, p. 468 (1977) は、パルス流形式へと移動する際の物質移動の増大を証明する式 1 及び 2 を提供している。灌流及びパルス化流の場合の液体から気体への物質移動係数の差が、以下の 2 つの式から分かり、ここで、式 (1) は灌流の場合であり、式 (2) はパルス化流の場合である。

40

【0005】

【数1】

$$(1) k_L a_i = 2.05_p^{0.2} Re_I^{0.73} Re_G^{0.2} Sc^{0.5} (dp/D)^{0.2} (1-h_{ext}) D_m / dp^2$$

$$(2) k_L a_i = 0.11 Re_I Re_G^{0.4} Sc^{0.5} (dp/D)^{-0.3} (1-h_{ext}) D_m / dp^2$$

【0006】

[式中、 K_L は物質移動係数であり、
 a_i は比界面表面積 (specific interfacial surface area) であり、
 S_p は粒子の外部表面を粒子直径の二乗で割ったものであり、
 Re_I は液体の修正レイノルズ数 (密度を除く) であり、
 Re_G は気体の修正レイノルズ数 (密度を除く) であり、
 Sc はシュミット数 (運動量拡散率対質量拡散率の比) であり、
 dp は粒子直径であり、
 D は反応器の直径であり、
 h_{ext} は液体ホールドアップ (反応器中にホールドアップされる液体の体積割る全反応器体積の比) であり、
 D_m は気体の分子拡散率である。]

これは、図1においてグラフで提出され、ここで、パルス流物質移動係数対灌液充填塔物質移動係数 (trickle bed mass transfer coefficient) の比は、液体または気体のレイノルズ数と共に増大することが示される。液体または気体のレイノルズ数は流量に正比例し、全ての他の変数 (反応器の直径、成分の密度及び粘度) は一定である。

【0007】

Schuster et alの米国特許第4,288,640号は、気体及び液体の質量流束が増大し、パルス流に近づくにつれて熱伝達の利益が生じるベーカープロット内部の狭い領域を特定している。この稼働の領域を遷移流と呼ぶ。遷移流は、灌流とパルス流との間の質量流束の狭い領域を表す。この領域は本質的に、パルス流を灌流から分離する流れ地図の遷移ライン上にあり、液体流の小さな変化が、床にわたる差圧低下の比較的大きな変化を引き起こす箇所にある。Schuster et alは、灌液充填塔稼働の最中に得られる P/L の2倍の P/L の範囲を列記し、パルス領域を反応器にわたる圧力差の変動が生じる場所と特徴付け、圧力変動をパルスと同じ周波数を有すると特徴付けている。しかしながら、パルス形式が、灌流の2倍の差圧低下変化をはるかに越えて広がることは周知である。

【0008】

パイロット規模及び工業的規模の反応器の場合の気体対液体質量流束のプロットが、"Trickle Bed Reactors", Charles Satterfield, AIChE Journal, Vol. 21, No. 2, March 1975, pp. 209-228において提出された。著者は、パイロット規模の反応器の場合の稼働領域は灌流形式 (trickle regime) にあるが、幾つかの工業的反応器はパルス領域で稼働することを観察した。これは、工業的サイズまでのスケールアップの最中、幾つかの工業的反応器は不注意によりパルス領域で稼働するように設計されることを示唆し、この時以来、パルスマードで作動することは、望ましくない動水不安定性及び充填床中の触媒粒子の分解をもたらすとみなされた。

【0009】

固体触媒を使用した水素処理法のために使用するもののような典型的な灌液充填塔式反応器の場合、所望の水素化に対する主要な抵抗としては次のものが挙げられる：1) 気相から液相への物質移動、2) 液相から触媒表面の上への及び触媒表面からの物質移動、3) 触媒孔隙中に及び触媒孔隙からの拡散、4) 触媒表面の上への反応物の吸着、5) 化学反応、並びに6) 孔隙への生成物の脱着。

【0010】

パルス流領域での反応器の稼働は、興味深い物質移動の利益を提供するかもしれないが、2つの主要な懸念が存在する。第1のものは、固定床触媒寿命に対処する。高い液体及び蒸気速度が理由となって、固定床の振動は時間と共に物理的な触媒劣化及び摩耗を引き

10

20

30

40

50

起こすことがある。第2に、パイロットプラントユニットからのスケールアップにおける問題が生じることがある。小さなサイズのパイロットプラント反応器は、放射状パルス分散のための空間を塞ぐ壁効果を誘起し、より大きな直径の反応器が同じ液体及び蒸気速度で同等の流れパターンを提供するかどうかは分かっていない。パルス流領域で効果的に稼働する多相並流反応器系を提供することは本発明の利点である。

【発明の開示】

【0011】

簡潔に述べると、本発明は、液体及び蒸気流並びにパルス流形式を誘起するための充填材の条件下で多相下降流反応器を稼働することである。本方法を好ましくは、50体積%を超える空隙空間を有する接触構造を収容する垂直配置反応器中で実行する。充填材系は、性質が不活性であるかまたは触媒活性のある材料で構成してよい。10

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

パルス流を高い気体及び液体流量で得る。パルスは大きな物質移動及び熱伝達速度を特徴とする。増大した触媒湿潤及び平行流細流同士の間の連続的な混合は流れの偏在を減少させる。加えて、局所的なホットスポットの形成が低減し、本質的により安全な方法及び減少した触媒失活をもたらす。パルスは、よどんだ液体ホールドアップをそのよどんだ性質が消失する箇所に連続的に移動させる。よどんだホールドアップは灌流稼働における全液体ホールドアップの約10～30%に相当するので、流れをパルス化する最中のそのより動的な性質は反応器性能を向上させる。異なる平行流液体流れ同士の間の有効な放射状混合及びよどんだ液体ホールドアップの消失が理由となって、軸方向分散は灌流と比較してかなりより低い。より良好な全栓流挙動が理由となって、特に望ましくない逐次反応がより低いレベルにまで低減する。パルス化流のさらなる利点は、はるかに高い放射状伝導率である。場合によっては、パルス周波数に依存して、収率及び選択率の両方のかなりの変化を生じる。20

【0013】

パルス形式反応器の稼働による主要な利益は、生じた関連する乱れによる増大した物質移動及び熱伝達の利益である。触媒の物理特性が最適化され、反応速度論が限定するものではない場合、物質移動の増大は、プロセス性能の増大の鍵である。

【0014】

多相パルス化流反応器中で行うことができる幾つかの例となる反応としては次のものが挙げられる：

1) 充填材が不活性であり、液相のうちの1つが反応のための触媒である蒸気／液体／液体系。例は、硫酸またはHFを触媒として使用するオレフィン／パラフィンアルキル化である。

【0015】

2) 充填材が、固体粒子触媒のための容器として、構造の表面に堆積した触媒材料のための担体として機能する不活性構造であるか、または不活性ではなくかつ触媒特性を有する材料で構成される蒸気／液体系。例は、担持型Co-Mo触媒上の炭化水素原料の水素化脱硫である。40

【0016】

3) 充填材が不活性である蒸気／液体／固体系。微細に分割した触媒は、液相中に分散した固相である。例は、CO/H₂からのメタノールの合成である。液相は、微細に分割したメタノール合成触媒を含む不活性炭化水素油である。

【0017】

気体速度を増大させ、同時にパルス流を誘起するのに十分な圧力低下を実現するまで液体速度を維持することによって、パルスを誘起してよい。異なる粘度を有する第2の液体を利用することで混合特性を保ちながら、さらにパルス化を減衰してよい。減衰は触媒表面の摩耗及び引裂を低減し、またより一様な流量を維持する。

【0018】

10

20

30

40

50

分散体は、少なくとも 50 体積 % の開放空間 ~ 最高約 99 体積 %までの開放空間を含む。分散体は、反応器中の反応帯域内部に位置決めされる。従って、例えば、マルチフィラメント成分及び構造要素、例えば、編成ワイヤは、全分散体の約 3 体積 % ~ 約 50 体積 % を占めるべきであり、残りは開放空間である。このような充填材は、金属、セラミックス、プラスチックス、及び / または複合体材料で構成してよい。こうした材料の幾つかとしては次のものが挙げられる：炭素鋼、304 SS、304L SS、316 SS、316L SS、合金 20、モネル、インコネル、PVC、PTFE、チタン、ニッケル、ハステロイ、アルミニウム、他の合金、ポリプロピレン、ポリエチレン、カイナー (Kynar)、及びテフロン。望ましい空隙率を含む充填材の一覧としては次のものが挙げられる：

10

(1) より高い空隙率を含み、比較的大きな表面積を維持する触媒的に不活性な投入 (dumped) 充填材であるランダムまたは投入蒸留充填材の例えは、バール (Berl) 鞍状物 (セラミック)、ラシヒリング (セラミック)、ラシヒリング (鋼)、ポールリング (金属)、ポールリング (プラスチック - ポリプロピレン)、インタロックス (登録商標) (Intalox (登録商標)) 鞍状物、ハイ - パックTM (Hy-pakTM)、K - パックTM (K-PACTM)、バラスト - プラスTM (Ballast-plusTM)、CMR (登録商標)、ケムパックTM (ChempakTM)、レバパック (登録商標) (Levapak (登録商標))、ナッタ・リングスTM (Nutter RingsTM)、HcPpTM、フレキシマックスTM (FLEXIMAXTM)、ハイフロー (登録商標) (Hiflow (登録商標))、イエーガー・トリ - パックス (登録商標) (Jaeger Tri-packs (登録商標))、ノーパック (登録商標) (NORPAC (登録商標))、インタロックス (登録商標) スノーフレークTM (Intalox (登録商標) SnowflakeTM)、ランパックTM (LANPACTM)、及びイムパックTM (IMPACTM)。

20

【0019】

(2) 触媒活性のあるランダムまたは投入蒸留充填材。少なくとも 1 種の触媒活性のある成分を含むランダム充填材。このような成分は、元素の例えは Ag、Rh、Pd、Ni、Cr、Cu、Zn、Pt、Tu、Ru、Co、Ti、Au、Mo、V、及び Fe 並びに含浸された成分の例えは金属キレート錯体、酸の例えはリン酸、または触媒活性を有する結合した無機粉末状材料を含む可能性がある。

【0020】

他の利用可能な投入充填材は、曲がっており、立方体、円柱、球のような様々な幾何形状へと形成される小さなワイヤの形態の触媒材料を含むと思われる。

30

(3) 触媒的に不活性な構造化充填材。こうした充填材は、V 字形の間に平坦部を有する V 字波形へと形成されるワイヤメッシュの複数のシートを含み、該複数のシートは実質的に均一なサイズを有し、同じ方向に配向し、実質的に整列したピークを有し、前記シートは、前記 V 字形に対して垂直に配向し、この上に置かれた複数の剛性の部材によって分離される接触構造を開示し、本明細書においてその全体を引用する米国特許第 6,000,685 号の装置、グッドロー (登録商標) (GOODLOE (登録商標))、モンツ ATM (MONTZ ATM)、及びモンツ BTM のような、様々な角度に曲がった波形金属、折れ曲がったワイヤメッシュ、または一方が他方の上に水平に積み重ねられた格子で典型的に構成される。

40

【0021】

(4) 粒子触媒を保持するように意図された構造化接触蒸留充填材、または触媒活性のある材料で構成される構造化蒸留充填材。ポケットを含む構造化蒸留充填材または巻取ったベールと形態が同様の構造を使用して、粒子触媒を含むことができる。こうしたものは接触蒸留充填材として工業的に周知であり、例えは単数種または複数種の粒子触媒を含む可撓性で半剛性の開口メッシュ管状要素で構成される充填材 (米国特許第 5,431,890 号) である。他の適切な構造は、複数の実質的に水平の剛性の部材によって間隔を置いて離され、剛性を保持される 2 つの実質的に垂直の同一の格子で作られた剛性のフレームと、格子に取り付けて、管同士の間に複数の流体通路を形成する複数の実質的に水平のワイヤメッシュ管であって、からであるかまたは触媒若しくは非触媒材料を含む管とを有する構造を開示し、本明細書においてその全体を引用する米国特許第 5,730,843 号において開示さ

50

れている。

【0022】

特に酸触媒を使用したパラフィンアルキル化を実行するために、硫酸の存在下で、反応帯域を有する垂直反応器及び前記反応帯域中に配置された分散体の組合せを含む内部静的混合システムを使用して、オレフィンをイソアルカンと反応させる硫酸アルキル化方法においてパルス流を特に利用する。好ましい分散体は、マルチフィラメント成分またはマルチフィラメント成分と絡み合わせたエキスパンデッドメタルを有するメッシュワイヤを含み、前記マルチフィラメントは、不活性ポリマー、触媒ポリマー、触媒金属またはこれらの混合物から選択される。ワイヤメッシュは、系の構造健全性 (structural integrity) 並びに、系を通る蒸気及び液体の移動のために反応器中に必要な開放空間を提供する。分散体は、共編成 (co-knit) ワイヤ及びマルチフィラメント成分のシート、束またはベルで構成してよい。系はまたフレーム内部に共編成ワイヤ及びマルチフィラメントを含んでよい。反応帯域は塔全体またはこの一部分を占めてよい。本分散体は、反応器中の液体または流動化材料の放射状分散を実現する。

【0023】

(5) 触媒的に不活性かまたは活性なデミスタ及び共編成構造。デミスタ及び共編成構造を典型的に、液 - 液コアレッサ及びミストの融合のために使用する。これは“ミストエリミネータ”またはデミスタとして周知であり、一緒に編成してメッシュを形成する1つ以上の材料で構成される。編んだメッシュを次に折り曲げ、伸長させ、折りたたむかまたは束にして、所望の量の表面積 / 体積比を提供する。

【0024】

幾つかのデミスタ及びコアレッサ材料の例えばアミストコ・セパレーション・プロダクツ、Inc.、アルビン、テキサス (Amistco Separation Products, Inc. of Alvin, Texas) によって構成されるものは、単一の材料または共編成金属ワイヤ及びポリプロピレン、テフロン、PVDF、またはポリエステルのマルチフィラメントで構成される。こうしたフィラメントを説明するために使用する情報としては次のものが挙げられる：a) フィラメントの番手、及びb) フィラメントのデニール。他の許容可能なデミスタは、有孔シート及び発泡金属、共に織った開放流クロスチャネル構造 (open flow cross channel structure) を含む。

【0025】

加えて、触媒材料を織るかまたは織り合わせて構造とすることができます、これは例えばスルホン化ビニル樹脂 (例えば、アンバーリスト (Amberlyst)) 及び触媒金属の例えばAg、Rh、Pd、Ni、Cr、Cu、Zn、Pt、Tu、Ru、Co、Ti、Au、Mo、V、及びFeである。最高100本までまたはこれを超えるマルチフィラメントを編成ワイヤまたは発泡金属と絡み合わせてよい。触媒金属フィラメントは、そのより大きな密度が理由となって、一般により高いデニールを有する。

【0026】

(6) 触媒的に不活性かまたは活性なモノリス。モノリスは多数の独立した垂直なチャネルを含む構造であり、様々な材料の例えばプラスチック、セラミック、または金属で構成してよい。チャネルは典型的に正方形であるが、他の幾何構造が利用される可能性がある。セグメント化チャネルは、活性触媒材料で構成されるか、活性触媒材料を含浸されるか、または活性触媒材料でコーティングされる可能性がある。

【0027】

好ましい分散体は、蒸発した液体を融合するために働くあるタイプの従来の液 - 液コアレッサを含む。こうしたものは一般に“ミストエリミネータ”または“デミスタ”として周知であるが、本発明においては、要素は、より良好な接触を得るために反応器中の液体材料中に分散するように機能する。適切な分散体は、メッシュの例えば共編成ワイヤ及びガラス繊維メッシュを含む。例えば、ACSインダストリーズLLC、ヒューストン、テキサス (ACS Industries LLC of Houston, Texas) によって製造されたもののようなワイヤ及びマルチフィラメントガラス繊維の90ニードル管状共編成メッシュを有効に利用

10

20

30

40

50

するできることが見い出されたが、様々な他の材料の例えは共編成ワイヤ及びマルチフィラメントテフロン（デュポンTM（DuPont TM））、スチールウール、ポリプロピレン、PVDF、ポリエステルまたは様々な他の共編成材料も装置中に有効に利用できることは理解できよう。スクリーンを編むのではなく織った様々なワイヤスクリーンタイプ充填材を用いてよい。他の許容可能な分散体は、有孔シート及び発泡金属、ガラス纖維または他の材料の例えはポリマー類と共に織りワイヤメッシュ膨張または有孔シートと共に共編成した開放流クロスチャネル構造を含む。スクリーンを編むのではなく織った様々なワイヤスクリーンタイプ充填材を用いてよい。従って、好ましくは、マルチフィラメント成分及び構造要素、例えは、編成ワイヤは、全分散体の約35体積%～80体積%を占めるべきである。

10

【0028】

好適な具体例においては、反応器に、0.011 SS306回転ワイヤ（turned wire）及び織り合わせ800デニールポリプロピレンを含むワイヤメッシュ充填材料を含む特殊な分散体を充填する。材料の1つの源は、アミストコ・セパレーション・プロダクツ、Inc.、アルビン、テキサスである。充填材は、アルキル化反応物、すなわち、オレフィン類及びアルカン類、及び液体硫酸触媒を接触させるために有用である。この材料の充填密度は約7lb/ft³であり、直径4インチのガラス塔中の5フィートの材料に関して表面積444ft²を提供する。塔の壁のみに関する表面積は5.23ft²である。アルキル化反応器に、0.011 SS306回転ワイヤ及び織り合わせ800デニールポリプロピレンを含むワイヤメッシュ充填材料を充填する。圧力低下少なくとも約0.06psi/ftの充填材は、この充填材の場合にパルス流を生じるのに十分であることが示された。

20

【0029】

他の適切な分散体は、複数の実質的に水平の剛性の部材によって間隔を置いて離され、剛性を保持される2つの実質的に垂直の同一の格子で作られた剛性のフレームと、格子に取り付けて、管同士の間に複数の流体通路を形成する複数の実質的に水平のワイヤメッシュ管であって、からであるかまたは触媒若しくは非触媒材料を含む管とを有する構造を開示し、本明細書においてその全体を引用する米国特許第5,730,843号において開示されており、及び、V字形の間に平坦部を有するV字波形へと形成されるワイヤメッシュの複数のシートを含み、該複数のシートは実質的に均一なサイズを有し、同じ方向に配向し、実質的に整列したピークを有し、前記シートは、前記V字形に対して垂直に配向し、この上に置かれた複数の剛性の部材によって分離される接触構造を開示し、本明細書においてその全体を引用する米国特許第6,000,685号において開示されている。

30

【0030】

ブテンとイソブタンの硫酸アルキル化をシミュレートするモデル系を使用して、充填材の場合のホールドアップ及び圧力の変化を3相灌液充填塔式反応器について決定した。スルホランを使用して酸（重質液体、HL）をシミュレートし、ノルマルヘキサンを使用して液体炭化水素（軽質液体、LL）をシミュレートし、窒素を使用して気体炭化水素供給物（気体、g）をシミュレートした。1) 液体ホールドアップ及び2) 圧力低下について、説明した5フィートの充填材を含む充填塔にわたって測定した。下記のデータにおいて、次のものを含む4つの主要な組の条件を測定した：1) 境界、2) 基準の場合、3) 高LLの場合、及び4) 高HLの場合。本明細書においてHLは重質を表す。

40

【0031】

図2は、流量が圧力低下に及ぼす影響をグラフで表す。ポンド毎平方インチ毎フィートの塔の単位の圧力低下を、ヘキサンのフルード数（Fr(LL））及び窒素のレイノルズ数（Re(g））の積の関数としてプロットする。フルード数は、流体（この場合にはヘキサン）の見掛け速度（superficial velocity）を重力定数×反応器の直径の積の平方根で割ったものである。与えられた値のエラーバーは、パルス流形式において採取したデータの結果である。図示するように、Fr(LL) Re(g) = 5 を越える箇所の全てはパルス形式にある。これは、パルス流を誘起する充填材によって提供される充填材の厚み1m当たり約1.35kPa（約0.06psi/ft）の圧力低下に相当する。

50

【0032】

3相(蒸気／液体／液体)系を使用する類のない特徴は、質量流束を調節することができ、これによって1つのみの液相が本質的にパルス形式で機能するという点である。より高粘度の流体(例えばスルホランまたは硫酸)の場合、より低粘度の流体(例えばヘキサンまたはイソブタン)と比較して、固定気体流束でパルス流を得るために、液体質量流束を増大させなければならないだろうということが見い出された。異なる粘度を有する液体を使用する場合、パルス化を強制する制御流体(すなわちより低粘度の流体)が存在することが見い出された。低粘度流体及び高粘度流体の組合せは、1つの液体が本質的にパルス流で機能し、他のものは灌流で機能する稼働に対処する。このタイプの稼働は、パルス流に関連する良好な混合を提供するが、第2の粘稠な液相による減衰が理由となってパルスによって引き起こされる圧力揺れを制限するので有用である。これを図3にグラフで表し、圧力偏差対全圧力低下の比を全圧力低下に対してプロットする。

【0033】

本パルス系は、オレフィンまたはオレフィン前駆体を用いたイソパラフィンのアルキル化方法であって、酸触媒、イソアルカン及びオレフィンを含む流体系を、前記イソパラフィン及び前記オレフィンを反応させる温度及び圧力の条件下、反応帯域中、並流で、好ましくは下降流で本系と接触させて、アルキレート生成物を製造することを含む方法において有用である。好ましくは、流体系は液体を含み、反応帯域中でほぼその沸点に維持される。オレフィン前駆体は、1種以上の第三級オレフィン類のオリゴマーの例えばイソブテンのダイマー、トリマー等、または前記オリゴマーに相当する材料である。

【0034】

第三級オレフィン類のオリゴマーとイソアルカン類との反応は、オリゴマー類ではなくモルベースでオリゴマーの成分第三級オレフィン類を用いて起きる。アルキレート生成物は、第三級オレフィン及びイソアルカン類の反応に対応する。

【0035】

本方法の説明のためであって、限定のためにではなく、オリゴマーとイソアルカンとの間の予想された反応の代わりに、オリゴマーは分解してそのオレフィン成分になり、モルベースでイソアルカンと反応すると考えられている：

- 1) デイソブテン + 2イソブタン 2イソオクタン(2,2,4-トリメチルペンタン)
- 2) トリイソブテン + 3イソブタン 3イソオクタン(2,2,4-トリメチルペンタン)

従来の見解は、1)の生成物はC₁₂アルカンであると思われ、2)の生成物はC₁₆アルカンであると思われるというものだったが、反応1)及び2)の生成物は同じであり、以下の反応の従来の冷酸(cold acid)アルキル化生成物と区別できない：

- 3) 2ブテン - 2 + 2イソブタン 2イソオクタン
- 4) 3ブテン - 2 + 3イソブタン 3イソオクタン

本発明の大きな利点は、酸アルキル化は極めて発熱性であり、最適範囲で反応温度を維持して副反応を防ぐためにかなりの冷却を必要とするが、同じ収率でアルキレートを製造するオリゴマー類とイソアルカンとの本反応はより少ない冷却を必要とし、有用な生成物の同じ収率を得るために本方法をより高価でなくする。

【0036】

オリゴマーの1特定の製造方法は接触蒸留において実行され、例えば、以前はM T B Eを製造するために使用されたユニットを、反応器への供給物を変更するだけでオリゴマーを製造するように容易に転換でき、というのは、同じ触媒が両方の反応に役立つからである。

【0037】

好ましくは、オリゴマーは、C₃～C₅オレフィンから製造したオリゴマーに相当するC₈～C₁₆オレフィン類を含む。好適な具体例においては、オリゴマーは6～16個の炭素原子を有し、C₄～C₅オレフィン類から製造したオリゴマー類に相当する。

【0038】

10

20

30

40

50

パラフィンアルキル化の最も広範囲の使用は、C₈ガソリン成分の製造に関する。この方法への供給物は通常、（通常硫酸またはHFとの）“冷酸”反応に含まれるノルマルブテン及び第三級ブタンである。ノルマルブテン（例えば、ブテン-2）は、ノルマルブタン、イソブタン及び第三級ブテンと共に軽質ナフサの成分である。イソブテンからのノルマルブテンの分離を、精留によって達成することができるが、沸点が近いために困難を伴う。こうしたオレフィン異性体またはC₅類似体のものを分離するための好ましい様式は、より反応性がある第三級オレフィンを反応させて、より重質の生成物を形成することであり、このより重質の生成物は精留によって容易にノルマルオレフィン類から分離される。

【0039】

10

これまで、第三級オレフィンを低級アルコールの例えはメタノールまたはエタノールと反応させて、エーテル類の例えはメチル第三級ブチルエーテル（MTBE）、エチル第三級ブチルエーテル（ETBE）、第三級アミルメチルエーテル（TAME）を形成し、ガソリンオクタン価向上剤（gasoline octane improver）として使用してきたが、健康への懸念から段階的に廃止されつつある。

【0040】

第三級オレフィンのオリゴマー化はまた、ナフサ流れに関して実行する場合に好ましい反応であり、より重質の（より高沸点の）オリゴマー類（主にダイマー及びトリマー）からのノルマルオレフィンの分離が、精留によって容易に実現する。オリゴマー類をガソリン成分として使用してよいが、ガソリン中に望ましいかまたは許容されるオレフィン材料の量に対する制限が存在し、ガソリン中に使用するためにはしばしばオリゴマー類を水素化することが必要である。ガソリンブレンディングのために最も望ましい成分は、C₈、例えは、イソオクタン（2,2,4トリメチルペンタン）である。

20

【0041】

オリゴマーを分解して最初の第三級オレフィン類に戻し、冷酸反応において使用してよい。しかしながら、本発明は、アルカンとの冷酸反応へのオレフィン供給物を構成してよいかまたはモノオレフィン類と共に同時供給してよいオリゴマーを分解する必要はないことを見い出した。上記に言及したように、結果はモノオレフィン単独と同じ生成物であり、追加の利益として、反応全体がより発熱性が低く、より少ない冷却、従って、アルキル化のためのより低いエネルギーのコストを必要とする。

30

【0042】

オリゴマー化方法は、冷酸方法と同様の規模の熱の除去を必要としない反応の熱を生じる。実際に、オリゴマー化を接触蒸留タイプ反応中で実行する場合、反応の熱を沸騰として除去し、これは、このタイプの反応においては、オリゴマーから分離されつつあるより低沸点のモノオレフィン類及びアルカン類である。従って、たとえオリゴマー化において生じる熱が存在しても、これは精留において使用されるのでガソリンの製造のためのコストにはならず、アルキル化ユニットの稼働コストは、従来の短鎖オレフィンの幾らかまたは全てに取って代わるオリゴマーの使用によって低減される。

【0043】

本アルキル化方法の好適な具体例においては、オリゴマー化条件下で、ノルマル及び第三級オレフィン類を含む軽質ナフサ流れを酸樹脂触媒と接触させて、第三級オレフィン類の一部分とそれら自体とを優先的に反応させてオリゴマー類を形成し、前記オリゴマー類を、酸アルキル化触媒の存在下でイソアルカンを有するアルキル化帯域に供給して、前記第三級オレフィン及び前記イソアルカンのアルキレートを含むアルキル化生成物を製造する。

40

【0044】

ストレートバスタイプ反応または接触蒸留反応（蒸気及び液相の両方並びに同時反応／精留が存在する）において、酸陽イオン樹脂触媒の存在下で、オリゴマー化を部分液相中で実行してよい。好ましくは、供給物は、C₄～C₅、C₄またはC₅軽質ナフサカットである。第三級オレフィン類は、イソブテン、及びイソアミレン類を含んでよく、ノルマ

50

ルオレフィン異性体よりも反応性があり、優先的にオリゴマー化される。一次オリゴマー生成物は、ダイマー類及びトリマー類である。イソアルカン類は、好ましくはイソブタン、イソペンタンまたはこれらの混合物を含む。

【0045】

例えば米国特許第4,313,016号；同第4,540,839号；同第5,003,124号；及び同第6,335,473号において開示されているもののようなストレートパス反応器を使用する場合、オリゴマー、ノルマルオレフィン類及びイソアルカン類を含む流出液全体を酸アルキル化反応に供給してよい。本アルキル化の条件下で、ノルマルアルカン類は不活性である。アルキル化条件下で、イソアルカンはノルマルオレフィンと反応してアルキレート生成物を形成し、オリゴマー類の個々の成分オレフィン類と反応してアルキレート生成物を形成する。本方法の結果の意味は、オリゴマー類は解離するかまたは何らかの方法でその成分オレフィン類をイソアルカン類との反応に利用できるようにするというものである。従って、反応は以下のものを製造しよう：

- 1) イソブテンオリゴマー + イソブタン イソオクタン；
- 2) イソブテンオリゴマー + イソペンタン 分枝C₉アルカン類；
- 3) イソアミレンオリゴマー + イソブタン 分枝C₉アルカン類；
- 4) イソアミレンオリゴマー + イソペンタン 分枝C₁₀アルカン類；

しかし、反応1)は少なくともまたは主にC₁₂アルカン類を製造すると思われ、反応2)は少なくともまたは主にC₁₃アルカンを製造すると思われ、反応3)は少なくともまたは主にC₁₄アルカン類を製造すると思われ、及び反応4)は少なくともまたは主にC₁₅アルカン類を製造すると思われると予想されていた。

【0046】

米国特許第4,242,530号または同第4,375,576号において開示されているもののような接触蒸留反応をオリゴマー化のために用いる場合、オリゴマーは、同時精留によって、反応生成物中より低沸点のノルマルオレフィン類及びアルカン類から分離される。各流れ、ノルマルオレフィン類及びアルカン類(オーバーヘッド)並びにオリゴマー類(ボトムス)を、一体化するか若しくはアルキル化に個別に供給してよく、またはアルキル化に供給される少なくともオリゴマーと共に個別に使用してよい。

【0047】

本発明は、硫酸を触媒として使用する改良された接触装置並びにアルキレート生成物の製造及び分離方法を提供する。この同じ装置かまたは同様の装置を、他の酸または酸混合物と共に使用してもよい。

【0048】

本方法は好ましくは、硫酸、炭化水素溶媒及び反応物の並行多相混合物が系の沸点で通過する接触内容物(contacting internals)または充填材料(不活性または触媒作用があるものとしてよい)を充填した下降流反応器を用いる。系は、炭化水素相及び酸/炭化水素エマルション相を含む。かなりの量の硫酸が充填材表面にホールドアップされる。反応は、下降する炭化水素相と充填材表面に分散した硫酸との間に起きると考えられている。オレフィンは酸相中に連続的に溶解し、アルキレート生成物は炭化水素相中に連続的に抽出される。圧力及び炭化水素組成の調節は、沸点温度を制御する。反応器は優先的に蒸気連続(vapor continuous)で稼働するが、液体連続で稼働してもよい。圧力は、底部よりも反応器の頂部で優先的に高い。

【0049】

流量及び蒸発の程度の調節は、反応器にわたる圧力低下を制御し、例えば、前記反応器にわたる全圧力低下は0~4psiaである。オレフィンの多数の注入が好ましい。酸相ホールドアップが理由となって、充填材のタイプも圧力低下に影響を与える。精留前の生成物混合物は、好ましい循環溶媒である。酸エマルションは炭化水素液体から迅速に分離し、通常、底部相分離器中でのわずか数分の滞留時間で再循環される。生成物は本来、酸相(エマルション)から迅速に抽出されるので、従来の硫酸アルキル化方法において使用する反応及び/またはエマルション促進剤を、エマルションを破壊するという通常生じる懸念

10

20

30

40

50

無しに加えてよい。本方法を、酸連続ではなく、炭化水素連続として説明してよい。

【0050】

本発明の方法によってアルキル化される炭化水素原料は、アルキレート生成物を形成するため十分な有効な量のオレフィン系及びイソパラフィン系出発原料を含む連続炭化水素相中の反応帯域に提供される。全反応器供給物中のオレフィン：イソパラフィンのモル比は、約1：1.5～約1：3.0、好ましくは約1：5～約1：1.5の範囲にわたるべきである。より低いオレフィン：イソパラフィン比も使用してよい。

【0051】

オレフィン成分は好ましくは2～16個の炭素原子を含むべきであり、イソパラフィン成分は好ましくは4～12個の炭素原子を含むべきである。適切なイソパラフィン類の代表的な例としては、イソブタン、イソペンタン、3-メチルヘキサン、2-メチルヘキサン、2,3-ジメチルブタン及び2,4-ジメチルヘキサンが挙げられる。適切なオレフィン類の代表的な例としては、ブテン-2、イソブチレン、ブテン-1、プロピレン、ペントン類、エチレン、ヘキセン、オクテン、及びヘプテンが挙げられるがこれは幾つかを列挙するだけであり、上記に説明したように、こうしたオレフィン類のオリゴマー類としてよい。

【0052】

流体方法においては、系は、比較的に低温条件下でフッ化水素酸または硫酸触媒を使用する。例えば、硫酸アルキル化反応は特に温度に鋭敏であり、オレフィン重合の副反応を最小にするために低温が好ましい。石油製油所技術は、重合よりもアルキル化を好み、というのは、利用できる軽鎖オレフィン類当りより多量のより高オクタンの生成物を製造できるからである。新たな酸の連続添加及び廃酸の連続抜き出しを使用して、こうした液体酸触媒アルキル化方法における酸強度を好ましくは88～94重量%で維持する。充填材料内部または表面に触媒を担持することによって、他の酸の例えれば固体リン酸を使用してよい。

【0053】

好ましくは、本発明の方法は、約0.01：1～約2：1の範囲にわたる体積比で、より好ましくは約0.05：1～約0.5：1の範囲にわたる比で、反応器の頂部に供給する相対量の酸及び炭化水素を取り入れるべきである。本発明の最も好適な具体例においては、酸対炭化水素の比は約0.1：1～約0.3：1の範囲にわたるべきである。

【0054】

加えて、反応器容器を約0°F～約200°F、より好ましくは約35°F～約130°Fの範囲にわたる温度で維持している間に、反応帯域中への酸の分散が起きるべきである。同様に、反応器容器の圧力を約0.5ATM～約5.0ATM、より好ましくは約0.5ATM～約2.0ATMの範囲にわたるレベルで維持するべきである。最も好ましくは、反応器温度を約40°F～約110°Fの範囲内に維持するべきであり、反応器圧力を約0.5ATM～約5ATMの範囲内に維持するべきである。

【0055】

一般に、本発明の方法において使用する特定の稼働条件はある程度、実行される特定のアルキル化反応に依存しよう。プロセス条件の例ええば温度、圧力及び空間速度並びに反応物のモル比は、得られるアルキレート生成物の特性に影響しようし、当業者には周知のパラメータに従って調節してよい。

【0056】

本反応系の沸点での稼働の利点は、反応の熱を消散させ、等温反応におけるように入ってくる材料の温度を反応器から出る材料のものに近付けるのを助ける若干の蒸発が存在するという点である。

【0057】

一旦アルキル化反応が完了すると、反応混合物を適切な分離容器に移し、ここで、アルキレート生成物及び任意の未反応の反応物を含む炭化水素相を酸から分離する。炭化水素相の典型的な密度は0.6g/cc～約0.8g/ccの範囲にわたり、酸の密度は一般には約0

10

20

30

40

50

. 9 g/cc ~ 約 2 . 0 g/cc の範囲内に入るので、二相は従来の重力沈降機によって容易に分離可能である。適切な重力分離器はデカンタを含む。密度差によって分離するハイドロサイクロンもまた適切である。

【 0 0 5 8 】

1 アルキル化具体例を、本方法の装置及び流れの簡易略図である図 4 に示す。弁、リボイラー、ポンプ等のような項目は省略した。

分散体メッシュ 4 0 を収容した反応器 1 0 を示す。本分散体は、反応器中の流体または流動化材料の放射状分散を実現する。反応器への供給物は、ライン 1 2 を経て供給されるオレフィンの例えば n - プテン及び供給ライン 1 4 を経てライン 5 2 を通して供給されるイソパラフィン（例えば、イソブタン）を含む。好ましくはオレフィンの一部分を、ライン 1 6 a、1 6 b、及び 1 6 c を経て反応器に沿って供給する。液体酸触媒の例えば H₂SO₄ をライン 5 6 を経て供給し、補給酸をライン 3 8 を通して供給してよい。炭化水素反応物を、好ましくは一般に円柱形の塔である反応器に供給し、これは、ライン 5 8 を経て、適切な分散手段（図示せず）を通して分散体メッシュ 4 0 、例えば、共編成ワイヤ及びガラス繊維メッシュ中に供給するものである。

【 0 0 5 9 】

アルキル化が進行する時に、炭化水素反応物及び非反応性炭化水素（例えば、ノルマルブタン）を酸触媒と密着させる。反応は発熱性である。系成分が混合蒸気 / 液相中で反応器を下降流で通過し、ライン 1 8 を通って出てデカンタ 3 0 中に入る時に、反応物の圧力並びに量を調節して系成分を沸点に保つが、部分的に液相中にある。デカンタ中で、系成分は、触媒を含む酸相 4 6 、アルキレート、未反応のオレフィン及び未反応のイソパラフィン、及び非反応性炭化水素を含む炭化水素相 4 2 並びに成分の各々の幾らか及び任意のより軽質の炭化水素成分を含むことがある蒸気相 4 4 （適切に、さらに取り扱うためにライン 5 0 を経て系から除去される）に別れる。

【 0 0 6 0 】

酸相の大部分を、ライン 2 4 及び 5 6 を経て反応器中に再循環する。補給酸をライン 3 8 を経て加えてよく、蓄積廃酸はライン 4 8 を経て除去される。

炭化水素液相はライン 2 2 を経て除去され、一部分はライン 2 8 を経て反応器の頂部に再循環する。炭化水素相の残りを、ライン 2 6 を経て蒸留塔 2 0 に供給し、ここでこれを精留する。ノルマルブタンは、供給物中に存在する場合、ライン 3 6 を経て除去でき、アルキレート生成物をライン 3 4 を経て除去する。オーバーヘッド 3 2 は主に未反応のイソアルカンであり、ライン 5 2 を経て反応器 1 0 の頂部に再循環する。

【 実施例 】

【 0 0 6 1 】

イソパラフィン + オレフィンのアルキル化のための実験用セットアップ

以下の実施例の場合、実験室用反応器は高さ 1 5 フィート × 直径 1 . 5 インチである。これに、様々な量及びタイプの充填材料を充填する。H₂SO₄ ストックは、使用する充填材のホールドアップに依存して約 1 リットルである。サージリザーバーは約 3 リットルであり、全ての酸プラス液体炭化水素を底部を通して出し、単一のポンプを用いて二相混合物を循環する。供給物を、反応器の頂部で導入して再循環混合物と共に下降流で流す。反応の熱プラス周囲の熱増加によって蒸気が生じ、これは、液体を充填材を通して下降させる助けとなり、大きな乱れ及び混合を引き起こす。蒸気の大部分は、反応器出口の後で凝縮する。未凝縮の蒸気及び液体炭化水素生成物を、酸飛沫除去器を通し、次に背圧レギュレータを通して脱イソブタン塔に送る。質量流量計を供給物流れのために使用し、ドップラーメーター (Doppler meter) は循環度を測定する。脱イソブタン塔から生じた液体生成物を秤量する。しかしながら、ベント流量は、質量流量計で測定した入る供給物と秤量した出る液体生成物との間の差であると推定される。GC は、ベントを含む全ての炭化水素生成物を分析する。廃酸アッセイのために滴定を使用する。

稼働

以下の実施例において、実験ユニットは、存在する炭化水素の沸点で炭化水素及び酸を

10

20

30

40

50

下降流で循環する。圧力及び温度の読みを電子的に記録する。反応器出口温度及び圧力を使用し、iC₄ / アルキレートフラッシュ計算を使用して、再循環炭化水素中のiC₄の量を計算する。

【0062】

生成物液体及び蒸気の両方を脱イソブタン塔に通す背圧レギュレータは、圧力を維持する。主に酸が供給物ライン中に戻ることを防ぐために、少量のN₂を使用してよい。しかしながら、過剰のN₂は、蒸気相中の反応性イソパラフィンを希釈することによって、生成物の品質の低下を引き起こそう。

【0063】

実験用セットアップ中の循環ポンプは、酸エマルション層及び液体炭化水素層の両方を循環する。他に、こうした二相を別個にポンプ送圧してよい。 10

三方弁を使用し、測定管を通して再循環全体を瞬間に切り換えることによって、酸ストックを維持する。捕捉した材料は数秒で沈降して二層を形成する。次に酸層及び炭化水素層の体積%をドップラーメーターの読みと共に使用して、両方の相の体積循環度を推定する。

【0064】

D P（頂部または反応器入口で圧力はより高い）を、循環度及びユニット周囲の熱収支を操作することによって0 ~ 3 psiに維持する。異なる充填材を同じD Pに装填するためには、通常、異なる蒸気及び液体流量を必要とする。時間、周囲の熱増加及び反応の熱の大部分は、十分な蒸気（主にiC₄）の装填を提供する。 20

【0065】

冷却の制約が理由となって、若干の調節冷却(trim cooling)を提供するために約1 ~ 3 lb/hrの余分の液体iC₄を供給物と共に導入することがある。この過剰のiC₄は比較的に少量であり、循環炭化水素速度は典型的に約100 ~ 200 ポンド毎時なのでiC₄ / オレフィン比に大きく影響しない。iC₄対他の全ての比を支配するのは、循環炭化水素の流量及び組成である。

実施例におけるC₄アルキル化のための典型的な稼働条件

【0066】

【表1】

| | | |
|--|-----------------------|----|
| 供給物オレフィン | C ₄ 類 | 30 |
| オレフィン入り-lb/hr | 0.25 - .50 | |
| アルキレート出-lb/hr | 0.50 - 1.2 | |
| R _x n 温度出-F | 50 - 60 | |
| R _x n Psig出 | 6 - 16 | |
| D P - Psi | 0.5 - 3.0 | |
| 再循環度： | | |
| 酸相-L/min | 0.3 - 1 | |
| H C相-L/min | 1 - 3 | |
| H C再循環中の重量% iC ₄ | 75 - 45 | 40 |
| 廃酸中の重量% H ₂ SO ₄ | 83 - 89 | |
| 廃酸中の重量% H ₂ O | 2 - 4 | |
| 新たな酸添加- | 0.3 - 0.5 | |
| 1lb/galアルキレート | | |
| 充填材タイプ | 1 または 2 - 下記の注を参照されたい | |
| 充填材高さフィート単位 | 10 - 15 | |
| 充填密度lb/ft ³ | 5 - 14 | |

【0067】

注：

50

1. 充填材タイプ1は、1編みおきに400デニールマルチフィラメントガラス繊維糸と共に共編成した直径. 011インチの304ssワイヤである。

2. 充填材タイプ2は、1編みおきに800デニールマルチフィラメントポリプロピレンヤーンと共に共編成した直径. 011インチ合金20ワイヤである。

実施例 1

製油所C4オレフィン類を実験室用ユニットへの原料として使用：

【0068】

【表2】

| | 低iB | 全オレフィン類中の38% iB |
|--------|------|-----------------|
| メタン | 0.02 | 0.00 |
| エタン | 0.00 | 0.00 |
| エテン | 0.00 | 0.00 |
| プロパン | 0.77 | 0.41 |
| プロペン | 0.14 | 0.16 |
| プロピン | 0.02 | 0.00 |
| プロパジエン | 0.01 | 0.02 |

10

【0069】

【表3】

| | | |
|---------------|--------|--------|
| イソーブタン | 23.91 | 47.50 |
| イソーブテン | 0.90 | 15.90 |
| 1-ブテン | 20.02 | 10.49 |
| 1, 3-ブタジエン | 0.02 | 0.19 |
| n-ブタン | 22.63 | 10.79 |
| t-2-ブテン | 18.05 | 7.93 |
| 2, 2-dmプロパン | 0.09 | 0.00 |
| 1-ブチン | 0.00 | 0.01 |
| m-シクロプロパン | 0.03 | 0.03 |
| c-2-ブテン | 12.09 | 5.43 |
| 1, 2-ブタジエン | 0.00 | 0.01 |
| 3M-1-ブテン | 0.26 | 0.04 |
| イソーペンタン | 0.98 | 0.02 |
| 1-ペンテン | 0.06 | 0.82 |
| 2M-1-ブテン | 0.01 | 0.01 |
| n-ペンタン | 0.01 | 0.03 |
| t-2-ペンテン | 0.00 | 0.08 |
| c-2-ペンテン | 0.00 | 0.00 |
| t-3-ペンタジエン | 0.00 | 0.08 |
| c-1, 3-ペンタジエン | 0.00 | 0.00 |
| 未知物質 | 0.01 | 0.08 |
| | 100.00 | 100.00 |

20

30

40

【0070】

同様の低iBC4供給物を使用した、製油所製造アルキレートと実験室用ユニットの結果との比較

【0071】

50

【表4】

| | プラントA | プラントB | 実験室1 | 実験室2 |
|-----------|-------|-------|------|------|
| iC5 | 6.27 | 2.70 | 2.51 | 2.78 |
| 2,3-dmb | 4.05 | 2.84 | 2.80 | 3.02 |
| C6 | 1.63 | 1.19 | 1.00 | 1.15 |
| 2,2,3-tmb | 0.20 | 0.17 | 0.18 | 0.19 |
| C7 | 7.17 | 5.55 | 4.35 | 4.35 |

【0072】

10

【表5】

| | | | | |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|
| TM C8 | 53.88 | 61.76 | 66.84 | 66.93 |
| DM C8 | 12.27 | 12.47 | 12.69 | 12.44 |
| TM C9 | 5.04 | 4.22 | 2.89 | 2.74 |
| DM C9 | 0.57 | 1.01 | 0.29 | 0.18 |
| TM C10 | 1.14 | 0.91 | 0.70 | 0.64 |
| UNK C10 | 0.51 | 0.54 | 0.29 | 0.29 |
| TM C11 | 0.99 | 0.77 | 0.69 | 0.71 |
| UNK C11 | 1.09 | 0.02 | 0.00 | 0.00 |
| C12 | 4.37 | 1.71 | 4.72 | 4.60 |
| C13 | 0.00 | 1.58 | 0.00 | 0.00 |
| C14 | 0.03 | 1.57 | 0.05 | 0.00 |
| C15 | 0.00 | 0.13 | 0.00 | 0.00 |
| HVS | 0.05 | 0.04 | 0.00 | 0.00 |
| UNK | 0.74 | 0.83 | 0.00 | 0.00 |
| 合計 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| 平均分子量 | 113.4 | 116.0 | 114.9 | 114.6 |
| 臭素価 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| 全硫黄ppm | <10 | <10 | <10 | <10 |
| 全% TM | 61.05 | 67.66 | 71.12 | 71.01 |
| TM C8/DM C8 (比) | 4.39 | 4.95 | 5.27 | 5.38 |
| TM C9/DM C9 (比) | 8.85 | 4.19 | 10.08 | 15.57 |

【0073】

30

典型的なペント分析：

【0074】

【表6】

| | 重量% | |
|------------|--------|----|
| 水素 | 0.000 | |
| 酸素 | 0.124 | |
| 窒素 | 3.877 | |
| メタン | 0.019 | |
| 一酸化炭素 | 0.000 | |
| 二酸化炭素 | 0.000 | |
| エタン | 0.000 | 10 |
| エテン | 0.000 | |
| エチル | 0.000 | |
| プロパン | 1.066 | |
| プロペン | 0.000 | |
| プロパジエン | 0.000 | |
| イソーブタン | 81.233 | |
| イソーブテン | 0.021 | |
| 1-ブテン | 0.000 | |
| 1, 3-ブタジエン | 0.031 | |
| n-ブタン | 3.398 | 20 |
| t-2-ブテン | 0.000 | |
| m-シクロプロパン | 0.000 | |
| c-2-ブテン | 0.000 | |
| イソ-ペンタン | 0.968 | |

【0075】

【表7】

| | | |
|--------|-------|----|
| 1-ペンテン | 0.000 | |
| n-ペンタン | 0.000 | |
| C5+ | 0.391 | 30 |

【0076】

実施例2

アルキレートの品質にイソブチレン(iB)が及ぼす影響

【0077】

【表8】

| | 実験室 1 | | |
|-------------|---------|--------|--------|
| | 100% iB | 38% iB | 低 i B |
| iC5 | 3.66 | 3.97 | 2.78 |
| 2,3-dmb | 3.60 | 3.56 | 3.02 |
| C6 | 1.42 | 0.52 | 1.15 |
| 2,2,3-tmb | 0.40 | 0.23 | 0.19 |
| C7 | 5.27 | 5.08 | 4.35 |
| TM C8 | 50.79 | 56.95 | 66.93 |
| DM C8 | 11.77 | 12.64 | 12.44 |
| TM C9 | 6.07 | 4.22 | 2.74 |
| DM C9 | 0.58 | 0.45 | 0.18 |
| TM C10 | 2.06 | 1.33 | 0.64 |
| UNK C10 | 1.14 | 0.67 | 0.29 |
| TM C11 | 2.54 | 1.28 | 0.71 |
| UNK C11 | 1.00 | 0.00 | 0.00 |
| C12 | 8.30 | 8.99 | 4.60 |
| C13 | 0.07 | 0.00 | 0.00 |
| C14 | 0.28 | 0.14 | 0.00 |
| C15 | 0.12 | 0.00 | 0.00 |
| HVS | 0.38 | 0.00 | 0.00 |
| UNK | 0.54 | 0.00 | 0.00 |
| 合計 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| 平均分子量 | 119.1 | 117.3 | 114.9 |
| 臭素価 | ~1 | <1 | <1 |
| 全硫黄 ppm | <10 | <10 | <10 |
| 全% TM | 61.46 | 63.77 | 71.12 |
| TM C8/DM C8 | 4.31 | 4.51 | 5.27 |
| TM C9/DM C9 | 10.51 | 9.34 | 10.08 |

【0078】

実施例3

プロピレン + iC4 アルキル化

【0079】

【表9】

| 試料項目 | 生成物 | |
|-----------------|-------|----|
| プロパン | 0.01 | |
| イソーブタン | 9.25 | |
| n-ブタン | 0.32 | |
| イソーペンタン | 0.97 | |
| n-ペンタン | 0.00 | |
| 2, 3-d mブタン | 2.07 | |
| 2M-ペンタン | 0.30 | 10 |
| 3M-ペンタン | 0.14 | |
| n-ヘキサン | 0.00 | |
| 2, 4-d mペンタン | 15.59 | |
| 2, 2, 3-t mブタン | 0.04 | |
| 3, 3-d mペンタン | 0.01 | |
| シクロヘキサン | 0.00 | |
| 2M-ヘキサン | 0.34 | |
| 2, 3-d mペンタン | 48.97 | |
| 1, 1-d mシクロペンタン | 0.00 | |
| 3M-ヘキサン | 0.35 | 20 |

【0080】

【表10】

| | | |
|-------------------|------|----|
| 2, 2, 4-t mペンタン | 3.42 | |
| n-ヘプタン | 0.00 | |
| 2, 5-ヘキサン | 0.37 | |
| 2, 4-d mヘキサン | 0.56 | |
| 2, 3, 4-t mペンタン | 1.52 | |
| 2, 3, 3-t mペンタン | 1.21 | 30 |
| 2, 3-d mヘキサン | 0.64 | |
| 2, 2, 5-t mヘキサン | 0.68 | |
| 2, 3, 4-t mヘキサン | 0.13 | |
| 2, 2-d mヘプタン | 0.01 | |
| 2, 4-d mヘプタン | 0.03 | |
| 2, 6-d mヘプタン | 0.03 | |
| 2, 2, 4-t m-ヘプタン | 1.83 | |
| 3, 3, 5-t m-ヘプタン | 1.70 | |
| 2, 3, 6-t m-ヘプタン | 1.16 | |
| 2, 3, 5-t m-ヘプタン | 0.16 | 40 |
| t m-ヘプタン | 1.00 | |
| 2, 2, 6-トリメチルオクタン | 2.32 | |
| C8類 | 0.20 | |
| C9類 | 0.20 | |
| C10類 | 0.98 | |

【0081】

【表 1 1】

| | |
|---------|--------|
| C 1 1 類 | 1.62 |
| C 1 2 類 | 1.73 |
| C 1 3 類 | 0.09 |
| C 1 4 類 | 0.05 |
| C 1 5 類 | 0.01 |
| 未知物質 | 0.01 |
| 重質成分 | 0.00 |
| | 100.00 |

10

【0 0 8 2】

実施例 4

イソブタン + ペンテン 1

【0 0 8 3】

【表 1 2】

アルキル化生成物

| | 重量% |
|---------------|--------|
| C5 | 5.03 |
| 2,3-dmb | 0.74 |
| C6 | 0.35 |
| DM C7 | 1.14 |
| C7 | 0.17 |
| TM C8 | 22.26 |
| DM C8 | 3.70 |
| TM C9 | 52.40 |
| DM C9 | 6.72 |
| TM C10 | 1.51 |
| UNK C10 | 0.56 |
| TM C11 | 0.16 |
| UNK C11 | 0.38 |
| C12 | 3.68 |
| C13 | 0.33 |
| C14 | 0.11 |
| C15 | 0.08 |
| HVS | 0.03 |
| UNK | 0.63 |
| | 100.00 |
| 平均分子量 | 123.2 |
| 予想分子量 | 128 |
| 供給物オレフィン#/hr | 0.25 |
| アルキレート生成物#/hr | 0.47 |

20

30

40

【0 0 8 4】

実施例 5

全オレフィン類中に 3 8 % の i B を有する C 4 供給物原料から生じたオリゴマー化生成物

。

(この生成物を次に、実験室用アルキル化ユニットへのオレフィン供給物として使用した
)

50

【0085】

【表13】

| | | |
|-------------------|-------|----|
| イソーブタン | 48.8 | |
| イソーブテン+1-ブテン | 1.6 | |
| n-ブタン | 11.2 | |
| t-2-ブテン | 14.3 | |
| c-2-ブテン | 6.5 | |
| イソーペンタン | 1.0 | |
| t-2-ペンテン | 0.1 | 10 |
| 未知物質 | 1.5 | |
| 2, 4, 4-tm-1-ペンテン | 4.7 | |
| 2, 4, 4-tm-2-ペンテン | 1.3 | |
| 他のC8類 | 3.4 | |
| グループ化C12類 | 4.4 | |
| グループ化C16類 | 1.2 | |
| | 100.0 | |

【0086】

20

オレフィン類のうちのiB = 38%を有するC4供給物を使用してアルキレート生成物に及ぼすオリゴマー化の影響

【0087】

【表14】

| | 前 | 後 | |
|-----------|-------|-------|----|
| iC5 | 3.97 | 2.39 | |
| 2,3-dmb | 3.56 | 2.87 | |
| C6 | 0.52 | 1.17 | |
| 2,2,3-tmb | 0.23 | 0.20 | |
| C7 | 5.08 | 4.95 | 30 |
| TM C8 | 56.95 | 58.34 | |
| DM C8 | 12.64 | 12.80 | |
| TM C9 | 4.22 | 4.15 | |

【0088】

【表15】

| | | | |
|------------------------|--------|--------|----|
| DM C9 | 0.45 | 0.35 | |
| TM C10 | 1.33 | 1.29 | |
| UNK C10 | 0.67 | 0.57 | |
| TM C11 | 1.28 | 1.41 | |
| UNK C11 | 0.00 | 0.00 | |
| C12 | 8.99 | 9.41 | 10 |
| C13 | 0.00 | 0.00 | |
| C14 | 0.14 | 0.11 | |
| C15 | 0.00 | 0.00 | |
| HVS | 0.00 | 0.00 | |
| UNK | 0.00 | 0.00 | |
| 合計 | 100.00 | 100.00 | |
| 平均分子量 | 117.3 | 118.3 | |
| 臭素価 | <1 | <1 | |
| 全硫黄ppm | <10 | <10 | |
| 全% TM | 63.77 | 65.19 | |
| TM C8/DM C8 | 4.51 | 4.56 | |
| TM C9/DM C9 | 9.34 | 11.75 | 20 |
| 稼働条件： | | | |
| オレフィン入り-lb/hr | .25 | .25 | |
| アルキレート出-lb/hr | .53 | .53 | |
| R x n 温度出-F | 52.0 | 52.2 | |
| R x n Psig出 | 12.2 | 11.8 | |
| D P -Psi | ~1 | ~1 | |
| 再循環度： | | | |
| 酸相-L/min | 1.0 | 1.0 | |
| HC相-L/min | 2.6 | 2.6 | 30 |
| % | 69 | 67 | |
| HC再循環中の i C 4 | | | |
| 充填材タイプ | 2 | 2 | |
| 充填材高さフィート単位 | 15 | 15 | |
| 充填密度lb/ft ³ | 7 | 7 | |

【0089】

実施例6

イソブテン + イソブタンまたは i B + i C 4 のオリゴマー類から生じたアルキレートの品質。

【0090】

【表16】

| IC5 | iB | DIB | TIB+ |
|-----|------|------|------|
| | 3.66 | 3.97 | 3.41 |

【0091】

【表17】

稼働条件：

| | iB | DIB | TIB+ |
|---------------|-------------|-------------|-------------|
| 供給物オレフィン | | | |
| オレフィン入り-lb/hr | 0.25 | 0.40 | 0.25 |
| アルキレート出-lb/hr | 0.49 | 0.78 | 0.48 |
| R x n 温度出-F | 52 | 51.6 | 51.7 |
| R x n Psig出 | 13 | 13.5 | 5.7 |
| D P -Psi | 2.5 | 1.1 | ~1 |
| 再循環度： | | | |
| 酸相-L/min | 0.8 | 0.5 | 1.0 |
| HC相-L/min | 1.8 | 1.4 | 3.0 |
| % | 73 | 76 | 45 |
| HC再循環中の iC4 | | | |
| 充填材タイプ | 1 | 1 | 2 |
| 充填材高さフィート単位 | 10 | 10 | 15 |
| 充填密度lb/ft3 | 6 | 6 | 7 |

【0092】

【表18】

| オレフィン | モル iC4 捕捉 ／供給モルオレフィン | | 平均生成物分子量 | |
|------------|-------------------------|------------|------------|------------|
| | 予想 | 実際 | 予想 | 実際 |
| ヘキセン-1 | 1.0 | 1.2 | 142 | 129 |
| オクテン-1 | 1.0 | 1.4 | 170 | 135 |
| ジーイソブチレン | 1.0 | 1.8 | 170 | 122 |
| トリーイソブチレン+ | 1.0 | 2.6 | 226 | 123 |

【0093】

実施例7

様々なオレフィン類を用いた予想対実際のアルキル化生成物の分子量及びモル iC4 捕捉（例えば、理論的には1モルのC6オレフィンは1モルのiC4と反応してC10アルキレート；分子量=142を形成するはずである）

結果は、追加のiC4と化合するより多くのかつより低分子量のオレフィン類を生じる解重合を示す。

【0094】

【表19】

| オレフィン | モル iC4 捕捉 ／供給モルオレフィン | | 平均生成物分子量 | |
|------------|-------------------------|------------|------------|------------|
| | 予想 | 実際 | 予想 | 実際 |
| ヘキセン-1 | 1.0 | 1.2 | 142 | 129 |
| オクテン-1 | 1.0 | 1.4 | 170 | 135 |
| ジーイソブチレン | 1.0 | 1.8 | 170 | 122 |
| トリーイソブチレン+ | 1.0 | 2.6 | 226 | 123 |

【0095】

実施例8

10

20

30

40

50

イソブタン + ペンテン 1

【 0 0 9 6 】

【表 2 0 】

アルキル化生成物

重量%

| | | |
|---------|-------|----|
| IC5 | 5.03 | |
| 2,3-dmb | 0.74 | |
| C6 | 0.35 | |
| DM C7 | 1.14 | 10 |
| C7 | 0.17 | |
| TM C8 | 22.26 | |
| DM C8 | 3.70 | |
| TM C9 | 52.40 | |
| DM C9 | 6.72 | |
| TM C10 | 1.51 | |
| UNK C10 | 0.56 | |
| TM C11 | 0.16 | |
| UNK C11 | 0.38 | |
| C12 | 3.68 | 20 |

【 0 0 9 7 】

【表 2 1 】

| | | |
|---------------|--------|----|
| C13 | 0.33 | |
| C14 | 0.11 | |
| C15 | 0.08 | |
| HVS | 0.03 | |
| UNK | 0.63 | |
| | 100.00 | 30 |
| 平均分子量 | 123.2 | |
| 予想分子量 | 128 | |
| 供給物れフイソ#/hr | 0.25 | |
| アルキレート生成物#/hr | 0.47 | |

【図面の簡単な説明】

【 0 0 9 8 】

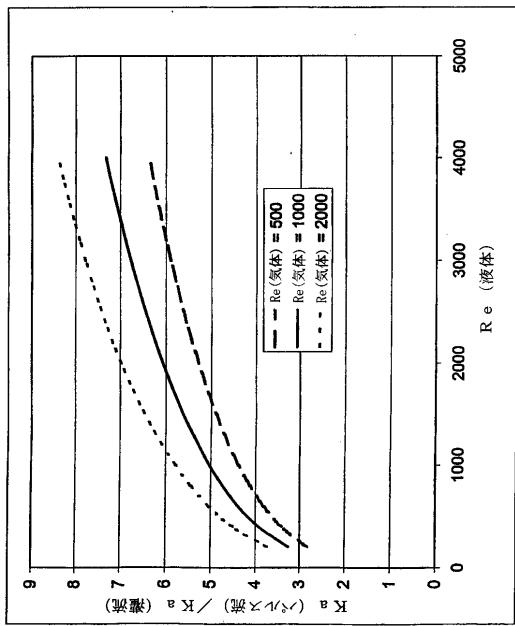
【図 1】パルス流及び灌流における物質移動係数のグラフ形態の比較である。

【図 2】充填反応器中の差圧対軽質液体のフルード数及び蒸気のレイノルズ数の積のプロットである。

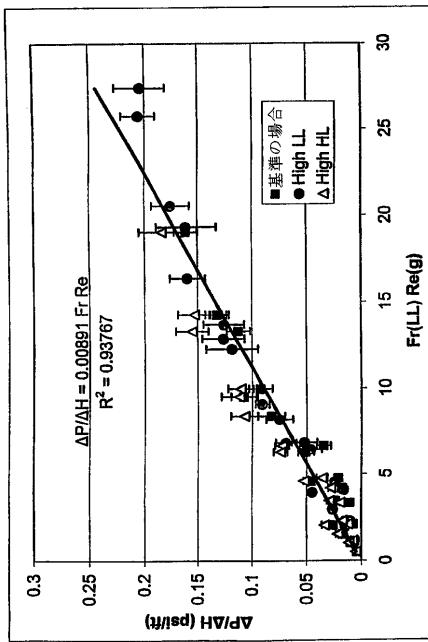
【図 3】3相（気体 / 液体 / 液体）系を使用する場合の、パルス流によって引き起こされる圧力偏差対全圧力低下の比対全圧力低下のプロットである。

【図 4】本アルキル化方法を実行してよい本装置の第 1 の態様の略図である。

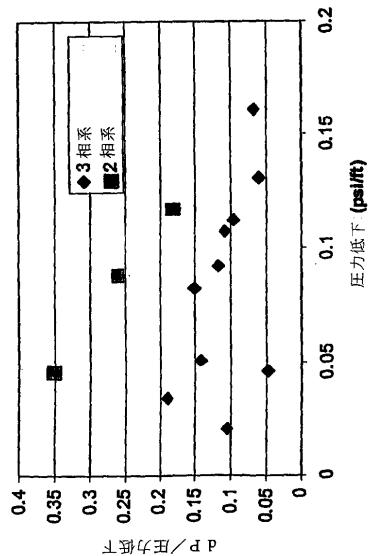
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

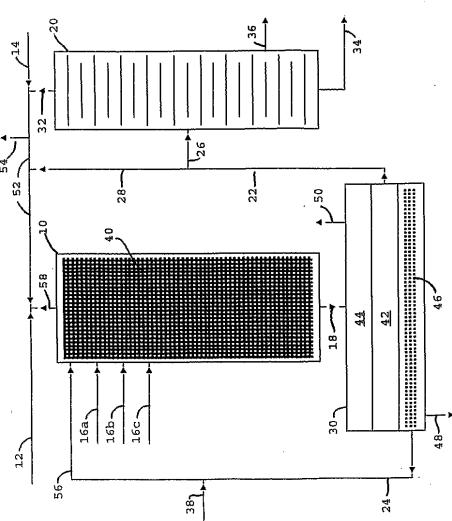


FIG. 4

フロントページの続き

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100092886

弁理士 村上 清

(72)発明者 スミス , ローレンス・エイ , ジュニアー

アメリカ合衆国テキサス州 77507 , パサデナ , ベイ・エリア・ブルバード 10100

(72)発明者 クロス , ウィリアム・エム

アメリカ合衆国テキサス州 77507 , パサデナ , ベイ・エリア・ブルバード 10100

審査官 神田 和輝

(56)参考文献 特開昭 57-190648 (JP, A)

特開昭 63-290833 (JP, A)

特開平 05-148164 (JP, A)

特開平 07-075724 (JP, A)

特表平 11-511762 (JP, A)

特表 2002-525190 (JP, A)

米国特許第 04443559 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

B01D 1/00-8/00

B01F 1/00-5/26

B01J 10/00-10/02

B01J 19/00-19/32

B01J 21/00-38/74

C07B 31/00-63/04

C07C 1/00-409/44

C10G 1/00-99/00