

(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2014-524509

(P2014-524509A)

(43) 公表日 平成26年9月22日(2014.9.22)

(51) Int.Cl.  
C10G 50/00 (2006.01)F1  
C10G 50/00テーマコード (参考)  
4H129

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2014-527138 (P2014-527138)	(71) 出願人	507322344
(86) (22) 出願日	平成23年11月30日 (2011.11.30)		バジャー・ライセンシング・エルエルシー
(85) 翻訳文提出日	平成26年4月16日 (2014.4.16)		アメリカ合衆国、マサチューセッツ州 O
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/062635		2111、ボストン、ワン・ファイナンシ
(87) 国際公開番号	W02013/028215		ャル・センター
(87) 国際公開日	平成25年2月28日 (2013.2.28)	(74) 代理人	100071010
(31) 優先権主張番号	PCT/US2011/048463		弁理士 山崎 行造
(32) 優先日	平成23年8月19日 (2011.8.19)	(74) 代理人	100118647
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 赤松 利昭
		(74) 代理人	100138438
			弁理士 尾首 亘聰
		(74) 代理人	100138519
			弁理士 奥谷 雅子
		(74) 代理人	100123892
			弁理士 内藤 忠雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガソリンのベンゼン含有量を低減する方法

## (57) 【要約】

【解決手段】製油所ガソリン流に含まれているベンゼンをアルキル化する方法が記載され、この方法では、製油所ガソリン流が、アルキル化条件下にあるアルキル化反応ゾーンにおいて1つ以上のC2～C5オレフィンを含むアルキル化剤と接触されて、アルキル化された流出物が製造される。当該アルキル化反応ゾーンは、少なくとも第1のアルキル化反応段階および第2のアルキル化反応段階を含み、アルキル化反応ゾーンへの供給原料全体中のアルキル化可能芳香族とアルキル化剤とのモル比は1未満であるけれども、第1および第2のアルキル化反応段階のそれぞれの入口におけるアルキル化可能芳香族とアルキル化剤とのモル比が少なくとも1.0であるように、アルキル化剤の部分が第1および第2のアルキル化反応段階のそれぞれに供給される。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

製油所ガソリン流に含まれているベンゼンをアルキル化する方法であって、前記製油所ガソリン流を、アルキル化条件下にあるアルキル化反応ゾーンにおいて 1 つ以上の C 2 ~ C 5 オレフィンを含むアルキル化剤と接触させてアルキル化された流出物を製造する工程を含み、前記アルキル化反応ゾーンが少なくとも第 1 のアルキル化反応段階および第 2 のアルキル化反応段階を含み、前期アルキル化反応ゾーンへの供給原料全体中のアルキル化可能芳香族と前期アルキル化剤とのモル比は 1 未満であるけれども、前記第 1 および第 2 のアルキル化反応段階のそれぞれの入口におけるアルキル化可能芳香族とアルキル化剤とのモル比が少なくとも 1 であるように、前記アルキル化剤の部分が前記第 1 および第 2 のアルキル化反応段階のそれぞれに供給される、方法。

10

**【請求項 2】**

前記第 1 および第 2 のアルキル化反応段階のそれぞれの入口におけるアルキル化可能芳香族とアルキル化剤とのモル比が、約 1 . 0 ~ 約 2 . 0 である、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

前記アルキル化された流出物が、前記第 1 および第 2 のアルキル化反応段階のいずれにもリサイクルされることなく、前記アルキル化反応ゾーンから取り出される、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記製油所ガソリン流が、改質油または軽質ナフサである、請求項 1 に記載の方法。

20

**【請求項 5】**

前記アルキル化剤がプロピレンである、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 6】**

前記製油所ガソリン流が、少なくとも 10 重量 % のベンゼンを含んでいる、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記アルキル化された流出物が、1 体積 % 未満のベンゼンを含んでいる、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記アルキル化された流出物が、0 . 6 2 体積 % 未満のベンゼンを含んでいる、請求項 1 に記載の方法。

30

**【請求項 9】**

前記アルキル化された流出物が、1, 3, 5 - トリイソプロピルベンゼンの沸点よりも高い沸点を有する化合物を 2 体積 % 以下、含んでいる、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記アルキル化反応が、前記第 1 および第 2 のアルキル化反応段階のそれぞれにおいて M W W ゼオライトを含む触媒上で生じる、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 11】**

前記製油所ガソリン流が、前記接触の間、実質的に液相である、請求項 1 に記載の方法。

40

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明はガソリンのベンゼン含有量を低減する方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

ベンゼンは、環境に有害であると考えられている。その結果、米国カリフォルニア州および米国環境保護庁は、ガソリン中に存在し得るベンゼンの量を制限する規則を制定した。2011 年 1 月から施行された米国 M S A T - 2 (移動発生源による大気有害物質) 規則は、ガソリン中のこの年平均ベンゼン含有量を 0 . 6 2 体積 % 以下に低減することを要求

50

している。

【0003】

ガソリンのベンゼン含有量を低減するための1つの公知の手段は、低級オレフィンを用いてベンゼンを選択的にアルキル化することである。たとえば、Holtermannらによる米国特許第5,149,894号(特許文献1)は、ガソリンブレンド基材中のベンゼンをアルキル化ベンゼンに転化する方法を記載している。この方法は、ゼオライト、すなわちSSZ-25を含有する触媒の存在下にベンゼン含有ガソリンブレンド基材をC2~C4オレフィン流と接触させて、低減されたベンゼン含有量を有するアルキル化軽質炭化水素流を製造することに関する。

【0004】

Chengらによる米国特許第5,545,788号(特許文献2)は、改質油のアルキル化によってガソリン中のベンゼンの実質的な部分を除去することによる、環境に、より適したガソリンの製造方法を記載している。この方法は、ゼオライト触媒、すなわちMCM-49上で低い温度で軽質オレフィン供給原料を使用するアルキル化に関する。

【0005】

Umanskyらによる米国特許第7,476,774号(特許文献3)は、エチレンおよびプロピレンを含む軽質オレフィンが、製油所オフガスから、たとえば接触分解装置からの製油所オフガスから、軽質芳香族流、たとえばベンゼンおよび他の単環芳香族化合物を含んでいる改質油中へと抽出され、次にこの軽質芳香族が該軽質オレフィンと反応して、アルキル芳香族を含んでいるガソリン沸点範囲の製品が製造される方法を記載している。このアルキル化反応は、固定触媒床を使用して、MWWファミリーのゼオライトの構成員、たとえばMCM-22を好ましくは含む触媒によって液相で実施される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第5,149,894号明細書

【特許文献2】米国特許第5,545,788号明細書

【特許文献3】米国特許第7,476,774号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、ガソリン中のベンゼン含有量の制限に加えて、現在施行されている規則は残留物の含有量を制限しており、この残留物は、ガソリン沸点範囲の外にある沸点を有する重質炭化水素成分から成る。自動車火花点火エンジン燃料(ASTM D4814)の米国標準規格は、ガソリン製品中の残留物(重質物)が2体積%以下であることを要求している。ベンゼンの規制が、より厳格になるにつれて、重質物の限度量を満たすことがますます問題になっている。というのは、ガソリン中のベンゼンをアルキル化するのに使用される軽質オレフィンは、望ましくない競争反応、たとえばオレフィンのオリゴマー化を引き起こして、たとえばC6~C8オレフィンを生成するからである。引き続いて起きる芳香族のアルキル化反応は、典型的なガソリン沸点範囲の外にある沸点を有する重質物成分の生成をもたらす。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明に従うと、ベンゼン含有ガソリン流、たとえば改質油または軽質ナフサをオレフィンアルキル化剤によってアルキル化する際の重質成分の望ましくない生成が、このアルキル化反応を少なくとも2段階で行ない、各段階への供給原料中のアルキル化可能芳香族化合物とアルキル化剤とのモル比が少なくとも1.0であるように、オレフィン供給原料を両段階間で分配することによって、低減されることができることがここに見出された。

【0009】

1つの側面では、本発明は、製油所ガソリン流に含まれているベンゼンをアルキル化す

10

20

30

40

50

る方法に関し、この方法は、当該製油所ガソリン流を、アルキル化条件下にあるアルキル化反応ゾーンにおいて1つ以上のC2～C5オレフィンを含むアルキル化剤と接触させて、アルキル化された流出物を製造する工程を含み、当該アルキル化反応ゾーンが少なくとも第1のアルキル化反応段階および第2のアルキル化反応段階を含み、アルキル化反応ゾーンへの供給原料全体中のアルキル化可能芳香族とアルキル化剤とのモル比は1未満であるけれども、当該第1および第2のアルキル化反応段階のそれぞれの入口におけるアルキル化可能芳香族とアルキル化剤とのモル比が少なくとも1、たとえば約1.0～約2.0であるように、当該アルキル化剤の部分が当該第1および第2のアルキル化反応段階のそれぞれに供給される方法である。

【0010】

このアルキル化反応ゾーンからのアルキル化された流出物は、第1および第2のアルキル化反応段階のいずれにもリサイクルされることなく、該アルキル化反応ゾーンから取り出されることができる。

【0011】

製油所ガソリン流は、たとえば改質油または軽質ナフサであることができる。アルキル化剤は、たとえばプロピレンであることができる。

【0012】

製油所ガソリン流は、少なくとも10重量%のベンゼンを含んでいることができる。上記の反応ゾーンからの流出物は、1体積%未満のベンゼン、たとえば0.62体積%未満のベンゼンを含んでいることができる。

【0013】

該反応ゾーンからのアルキル化された流出物は、1,3,5-トリイソプロピルベンゼンの沸点よりも高い沸点を有する化合物を2体積%以下、含んでいることができる。

【0014】

当該第1および第2のアルキル化反応段階のそれぞれにおけるアルキル化反応は、MWゼオライトを含む触媒上で生じることができる。

【0015】

製油所ガソリン流は、該アルキル化反応ゾーンにおいてアルキル化剤と接触する間、実質的に液相であることができる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

ベンゼン含有量を減少させるためにアルキル化されることができる製油所流は、ベンゼンおよびアルキルベンゼンを含んでいる流を含む。このような流の例は、改質油およびナフサの流、とりわけ（典型的には約40～約150の範囲の沸点を有する）軽質ナフサ流を含む。製油所流のブレンド物もアルキル化されることができる。

【0017】

改質油は、その高い芳香族含有量に起因する高いオクタン価を有する。しかし、環境への配慮からガソリン製品中に低いベンゼン含有量（1体積%以下）が要求されるところでは、改質油中のベンゼンが高濃度、たとえば4～6重量%であることは、ブレンド成分としての改質油の有用性を制限することがある。改質油中のベンゼン含有量を低減するための様々な努力、たとえば選択的水素化、高温流動床MBR法およびメタノールによる改質油のアルキル化は、すべて、C5+非芳香族化合物の望ましくない分解に付随して起きるオクタンの損失や全液体製品の損失という問題を抱えている。

【0018】

本発明は、ベンゼン含有改質油およびその他の製油所流が本発明の方法によって処理されて、アルキル化によってベンゼン含有量が低減される方法に関する。ベンゼンより高沸点の芳香族、たとえばキシレンの望ましくないアルキル化は、最小限にされることができる。

【0019】

本発明で用いられる触媒は、MWWの構成員のファミリーのゼオライトを含んでいるこ

10

20

30

40

50

とができる。MWWファミリーのゼオライトは米国特許第7,476,774号(特許文献3)に記載されている。

#### 【0020】

本発明で使用する好適なアルキル化剤の例は、オレフィン、たとえばエチレン、プロピレン、ブテンおよびペンテンである。軽質オレフィンの混合物は、本発明のアルキル化方法におけるアルキル化剤としてとりわけ有用である。したがって、多種多様な製油所流の主要成分であるエチレン、プロピレン、ブテンおよび/またはペンテンの混合物は、本発明における有用なアルキル化剤であり、これらの多種多様な製油所流には、たとえばエチレン・プロピレン等を含有する燃料ガス・ガスプラントオフガス、軽質オレフィンを含有するナフサ・クラッカーオフガス、製油所FCCのプロパン/プロピレン流、およびFCCオフガス等がある。アルキル化剤として使用するのに適したオレフィン含有流の例示物の組成は、たとえば米国特許第7,476,774号(特許文献3)に記載されている。

10

#### 【0021】

本発明のアルキル化方法は、有機反応物質、すなわちアルキル化可能芳香族化合物とアルキル化剤とが、直列に接続された少なくとも第1のアルキル化反応段階および第2のアルキル化反応段階を含む適当な反応ゾーンにおいてゼオライト触媒組成物と接触されるように実施される。たとえば、このアルキル化方法は、この触媒組成物の第1および第2の固定床を備えている流通式反応器中で実施されることができ、アルキル化剤の等量である部分が各反応段階に供給され、他方、すべてのガソリン供給原料は第1のアルキル化段階に供給される。このように、本発明のプロセスへの全供給原料中の、アルキル化可能芳香族とアルキル化剤とのモル比は1未満であるけれども、第1および第2のアルキル化反応段階のそれぞれの入口におけるアルキル化可能芳香族とアルキル化剤とのモル比は少なくとも1.0、たとえば1~2である。

20

#### 【0022】

本発明のアルキル化方法は典型的には、約0~約500、たとえば約50~約250の温度、約0.2~約250気圧、たとえば約1~約25気圧の圧力、0.1時<sup>-1</sup>~500時<sup>-1</sup>、たとえば0.5時<sup>-1</sup>~100時<sup>-1</sup>の供給原料重量時空間速度(WHSV)を含む条件の下で実施される。このWHSVは活性触媒(および存在する場合にはバインダー)の全重量に基づくものである。

30

#### 【0023】

反応物質は、気相もしくは液相で、または液相と気相との混相であることができる。反応物質は無垢、すなわち他の物質が意図的に付加混合されていないものもしくは他の物質で意図的に希釈されていないものであることができ、または反応物質はキャリアガスもしくは希釈剤、たとえば水素もしくは窒素に同伴されてゼオライト触媒組成物と接触されることができる。

#### 触媒システム

#### 【0024】

本発明の方法のアルキル化に使用される触媒系は、好ましくはMWWファミリーのゼオライトに基づいたものである。というのは、軽質オレフィン、とりわけプロピレンを用いた所望の芳香族アルキル化反応に対して、これらの触媒は優れた活性を示すからである。しかしながら、このアルキル化に他のモレキュラーシーブ触媒、たとえば製油所ベンゼンとプロピレンとから石油化学用クメンを製造するために米国特許第3,755,483号および第4,393,262号に記載されたZSM-12に基づいた触媒を、または米国特許第4,891,458号に記載されたベータゼオライトに基づいた触媒を使用することも可能であり、これらの触媒のすべてはプロピレンによる軽質芳香族のアルキル化に活性を有することが報告されている。

40

#### MWWゼオライト

#### 【0025】

MWWファミリーのゼオライト物質は、特有であり興味深い触媒特性を示す特徴的な骨

50

格構造を有するものとして認められている。MWWのトポロジーは2つの独立した細孔系からなる。すなわち、シヌソイド10員環[10MR]の二次元通路があり、これは10MRの窓を通して互いに接続された12MRのスーパーケージから成る第2の二次元細孔系によって互いに分離されている。MWW骨格構造の結晶系は六方晶系であり、分子は、ゼオライト中を[100]方向に沿って拡散する。すなわち、細孔間にはc軸方向に沿った連通は存在しない。MWWタイプのゼオライトの六方晶系の板状結晶においては、この結晶は、c軸方向に沿って比較的小さい単位数から形成され、その結果、触媒活性のほとんどは、コップ状の空隙の形態をした結晶の外側表面上に位置する活性点によるものである。このファミリーのある構成員、たとえばMCM-22の内部構造においては、コップ状の空隙は一緒に結合して、スーパーケージを形成する。MCM-22ファミリーのゼオライトは、Science誌、第264巻、1910~1913頁[1994年]におけるLeonoviczらによる最初の発表、および同ファミリーは、多数のゼオライト物質、たとえばPSH-3、MCM-22、MCM-49、MCM-56、SSZ-25、ERB-1、ITQ-1等を含む(Lobora、AICHE年次総会、1999年、論文292J)というその後の認識以来、顕著な科学上の注目を集めた。

10

20

30

40

50

#### 【0026】

MCM-22ファミリーの様々な構成員間の関係は、多くの刊行物に記載されている。このファミリーの重要な構成員は、MCM-22、MCM-36、MCM-49およびMCM-56である。シリカ、アルミナ、ナトリウムの供給源および有機テンプレートとしてのヘキサメチレンイミンを含む混合物から最初に合成されると、最初の合成混合物のシリカ：アルミナ比に応じて、最初の生成物はMCM-22前駆体またはMCM-56となる。シリカ：アルミナ比が20より大きいと、Hで結合され垂直に整列した層を含むMCM-22前駆体が製造され、他方、これよりも低いシリカ：アルミナ比では、ランダムに配向した非結合性の層のMCM-56が製造される。これらの物質は両方とも、柱状化剤を用いることによって膨潤された物質へ転化されることができ、そして焼成すると、これは積層された柱状構造のMCM-36に導かれる。合成されたままのMCM-22前駆体は、焼成によって直接、MCM-22に転化されることができ、これは、焼成されたMCM-49、すなわちランダムに配向した合成されたままのMCM-56の結晶化によって得られる中間生成物と同一である。MCM-49においては、その層は、焼成されたMCM-22/MCM-49物質に認められるのよりもわずかに大きい層間間隔をもって共有結合によって結合されている。合成されたままのMCM-56は、それ自体焼成されて、焼成されたMCM-56を生成することができ、これは、積層構造ではなくてランダムに配向した構造を有する点で、焼成されたMCM-22/MCM-49と、はっきり区別される。特許文献では、MCM-22は米国特許第4,954,325号とともに米国特許第5,250,777号、第5,284,643号および第5,382,742号にも記載され；MCM-49は米国特許第5,236,575号に記載され；MCM-36は米国特許第5,229,341号に記載され；MCM-56は米国特許第5,362,697号に記載されている。

#### 【0027】

本発明の触媒系のMWW成分として使用するのが好ましいゼオライト物質はMCM-22である。このMCM-22は、新たに、すなわち、触媒として以前に使用されていないものが使用されてもよいし、あるいはその代わりに、再生されたMCM-22が使用されてもよいことが見出されている。再生されたMCM-22は、それを用いるのが適切であると知られている触媒プロセスのいずれかに使用された後に使用されるものでもよいが、本発明の縮合プロセスにおいて極めて有効であることが見出された再生されたMCM-22の一形態は、アルキル化およびトランスアルキル化のような反応を通常、使用して、エチルベンゼンまたはクメンのような芳香族を製造するためにすでに使用されたMCM-22である。クメン製造(アルキル化)方法は米国特許第4,992,606号(Kushnerickら)に記載されている。エチルベンゼン製造方法は米国特許第3,751,504号(Keown)、米国特許第4,547,605号(Kresge)および米国

特許第4,016,218号(Haag)に記載されている。米国特許第4,962,256号、第4,992,606号、第4,954,663号、第5,001,295号および第5,043,501号は、MWWゼオライト、たとえばPSH-3またはMCM-22を含む触媒上で様々なアルキル化剤を用いて芳香族化合物をアルキル化することを記載している。米国特許第5,334,795号は、MCM-22によるエチルベンゼンの液相合成を記載している。

#### 【0028】

MCM-22触媒は、芳香族の製造方法に触媒として使用された後に、他のゼオライト触媒について使用されるのと同じような慣用の空気酸化技術によって再生されることができる。

#### 触媒マトリクス

#### 【0029】

ゼオライト成分に加えて、本発明の触媒は、触媒に適度な強度を与えるとともに触媒中に所望の多孔特性を与えるために、通常、マトリクス物質またはバインダーを含有する。しかし、高活性触媒は、適当な押出技術、たとえば米国特許第4,908,120号に記載されたような押出技術を使用することによって、バインダーを含んでいない形態で賦形されてもよい。マトリクス物質が使用されるときは、好適には、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、チタニア、ジルコニアおよびモレキュラーシーブ触媒の賦形に普通に使用される他の無機酸化物物質を含む。本発明の方法に使用する場合、マトリクスを含んで仕上げられた触媒中のゼオライト、たとえばMCM-22またはZSM-5型(中程度の細孔径)のゼオライトの含有量は、典型的には20~70重量%、ほとんどの場合に25~65重量%である。マトリクス含有触媒の製造において、活性成分は典型的にはマトリクス物質と、該触媒と該マトリクスとの水性懸濁物を使用して混練され、その後、該活性成分および該マトリクスは、所望の形状、たとえば円柱、中空円柱、三葉形、四葉形等に押出される。押出を容易にし、最終触媒物質の強度を増加しおよびその他の望ましい固相特性を付与するために、クレーのようなバインダー物質が混練中に添加されてもよい。クレーの量は通常、全仕上げ触媒の10重量%を超えない。バインダーなしの(またはその代わりに、自己結合性の)触媒は、米国特許第4,582,815号に記載された押出方法によって好適に製造される。当該方法およびその使用によって得られる押出製品を記載するものとして、当該特許が参照として取り込まれる。そこに記載された方法は、高い拘束強度を有する押出物が従来の押出装置で製造されることを可能にし、したがって、この方法はシリカ含有量の多い触媒を製造するのに適している。この触媒は、0.25~10重量%の塩基性物質、たとえば水酸化ナトリウムの存在下にゼオライトを水とともに混練して25~75重量%の固形分量とすることによって製造される。さらなる詳細については、米国特許第4,582,815号が参照される。

#### [比較例1]

#### 【0030】

ベンゼン含有合成改質油流のプロピレンによるアルキル化が、固定床単流反応器で実施された。反応器には固定床アルキル化触媒が装填された。合成改質油供給原料はベンゼン15%、トルエン4%およびn-ヘプタン81%を含み、毎時100グラムの流量で反応器に導入され、反応器は200の反応温度まで加熱され、その後プロピレン投入物が導入された。反応器の圧力はこの反応混合物の蒸気圧よりも高く保たれて、液相操作であることを確実にした。反応器の実績が、3つの異なるプロピレン投入速度で評価された。その結果が表1に示され、そこには該投入速度が1A、1Bおよび1Cとして示されている。

10

20

30

40

【表 1】

事例	1 A	1 B	1 C
供給原料中の芳香族とプロピレンとの (モル) 比	0.92	0.80	0.65
反応器入口での芳香族とプロピレンとの (モル) 比	0.92	0.80	0.65
流出物中のベンゼン (体積%)	2.3	1.6	0.70
流出物中の重質物 (体積%)	0.8	1.3	2.9
ベンゼンの転化率 (体積%)	82	87	94

10

## 【0031】

表 1 に示されたように、反応器流出物中のベンゼン含有量は、プロピレン投入量が増加するとともに減少した。しかし、流出物中の重質物含有量も、プロピレン投入量が増加するとともに増加し、ベンゼン含有量が目標の 0.62 体積%に達する前に、2 体積%を超えてしまった。重質物含有量は、1,3,5 - トリイソプロピルベンゼンよりも高い沸点を有するすべての化合物を含む。したがって、この反応器系は高いベンゼン転化率と低い重質物生成量との両方を同時に達成することができず、また、反応器流出物を分留して過剰のベンゼンおよび / または重質物を除去することなく、0.62 体積%未満のベンゼン含有量と 2 体積%未満の蒸留残留物との両方の規格を満たすガソリン製品を生産することができなかった。

20

## 【実施例 1】

## 【0032】

比較例 1 の第 1 の反応器の下流に直列に、第 2 の反応器が接続された。改質油供給原料が、比較例 1 と同じプロピレン投入物の第 1 の部分とともに第 1 の反応器に供給された。第 1 の反応器からの流出物が、プロピレン投入物の第 1 の部分と等量である第 2 の部分と一緒に第 2 の反応器に供給された。比較例 1 に記載されたのと同じ合成改質油供給原料は、毎時 100 グラムの流量で第 1 の反応器に導入され、プロピレン投入物が導入される前に、両反応器は 200 の反応温度まで加熱された。反応器の圧力は反応混合物の蒸気圧よりも高く保たれて、液相操作であることを確実にした。反応器の実績が、3 つの異なるプロピレン投入速度で評価され、このプロピレン投入物は 2 つの反応器間で平等に分配された。その結果が表 2 に示され、そこには該投入速度が 2 A、2 B および 2 C として示されている。

30

【表 2】

投入速度	2 A	2 B	2 C
供給原料中の芳香族とプロピレンとの (モル) 比	0.80	0.70	0.66
反応器入口での芳香族とプロピレンとの (モル) 比	6	1.4	1.3
流出物中のベンゼン (体積%)	1.4	0.82	0.59
流出物中の重質物 (体積%)	0.8	1.3	1.7
ベンゼンの転化率 (体積%)	89	93	95

40

## 【0033】

合成改質油供給原料はすべて両方の反応器を通り抜け、他方、プロピレン供給原料は 2 つの反応器間で平等に分配され、そして第 1 の反応器中では完全に消費されるので、2 つの反応器のそれぞれの入口における芳香族とプロピレンとの比は、供給原料全体についての比の 2 倍であった。表 2 に示されたように、比較例 1 に示されたのと同じように、プロピレン投入量が増加するとともに、反応器流出物中のベンゼン含有量は減少し、かつ重質物

50



含有量は増加した。しかし、この実施例におけるベンゼン含有量は、重質物含有量が2体積%の限度を超える前に、所望の0.62体積%未満の含有量に到達した。したがって、この実施例で使用された2つの反応器の系は、高いベンゼン転化率と低い重質物生成量の両方を同時に達成することができることを示し、また、反応器流出物を分留して過剰のベンゼンおよび/または重質物を除去することなく、0.62体積%未満のベンゼン含有量と2体積%未満の蒸留残留物との両方の規格を満たすガソリン製品を製造した。比較例1とこの実施例の結果を比較すると、反応器入口の芳香族とプロピレンとの(A/P)モル比が、重質物の生成量に影響を及ぼす大きな要因であることが分かる。A/P比が低下するにつれて、ますます多くのプロピレンがオリゴマー化し、そして分解する。その間、これらのオリゴマーは、ベンゼンおよびアルキル化ベンゼンと反応して、重質物を生成する。反応器入口の芳香族とプロピレンとの比を制御することによって、その結果としてプロピレンのオリゴマー化反応および重質物の生成を抑制することができる。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2011/062635

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C10G29/20 C07C2/66  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10G C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 485 683 A1 (FINA TECHNOLOGY [US]) 20 May 1992 (1992-05-20) figure 11 table V page 20 - page 24 -----	1-11
X	US 6 008 422 A (SCHULZ RUSSELL C [US] ET AL) 28 December 1999 (1999-12-28) figure 1 column 5, line 3 - line 7 -----	1-11
A	US 4 343 957 A (SARTORIO EMANUELE ET AL) 10 August 1982 (1982-08-10) figure 1 column 3, line 24 - line 27 ----- -/-	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ 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 document 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.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 February 2012

Date of mailing of the international search report

14/02/2012

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

Bernet, Olivier

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2011/062635

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2006/194996 A1 (UMANSKY BENJAMIN S [US] ET AL) 31 August 2006 (2006-08-31) cited in the application the whole document -----	1-11

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2011/062635

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0485683	A1	20-05-1992	DE 69033689 D1 15-02-2001 DE 69033689 T2 17-05-2001 EP 0485683 A1 20-05-1992
US 6008422	A	28-12-1999	NONE
US 4343957	A	10-08-1982	AR 224795 A1 15-01-1982 BR 8008323 A 07-07-1981 IN 153278 A1 23-06-1984 IT 1127296 B 21-05-1986 MX 156470 A 26-08-1988 US 4343957 A 10-08-1982
US 2006194996	A1	31-08-2006	BR P10609050 A2 16-11-2010 CA 2599347 A1 08-09-2006 EP 1858830 A2 28-11-2007 JP 2008531820 A 14-08-2008 US 2006194996 A1 31-08-2006 WO 2006094009 A2 08-09-2006

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(74)代理人 100169993

弁理士 今井 千裕

(74)代理人 100131082

弁理士 小原 正信

(72)発明者 ファン、シューヨン・エッチ

アメリカ合衆国、マサチューセッツ州 02494、ニーダム、イヴリン・ロード 23

(72)発明者 パーコフ、ロナルド

アメリカ合衆国、テキサス州 77008、ヒューストン、ヘルキマー・ストリート 1002

(72)発明者 グァリーノ、リチャード・エフ

アメリカ合衆国、マサチューセッツ州 02719、フェアヘイヴン、バルサム・ストリート 7

(72)発明者 モイ、ジェイ・エリック

アメリカ合衆国、マサチューセッツ州 01560、サウス・グラフトン、ブルックメドウ・レイ  
ン 10

(72)発明者 フューワニ、ギター

アメリカ合衆国、マサチューセッツ州 02472、ウォータータウン、アパート . # 27、ホワイ  
ット・アベニュー 16

Fターム(参考) 4H129 AA02 CA02 CA04 DA13 MA01 MA12 MB12A MB12B NA14 NA15

NA27 NA46