

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5041604号  
(P5041604)

(45) 発行日 平成24年10月3日 (2012. 10. 3)

(24) 登録日 平成24年7月20日 (2012. 7. 20)

(51) Int. Cl. F I  
**C 1 O G 25/03 (2006. 01)** C 1 O G 25/03  
**C 1 O G 61/06 (2006. 01)** C 1 O G 61/06  
**C 1 O G 25/05 (2006. 01)** C 1 O G 25/05

請求項の数 23 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2008-541162 (P2008-541162)  
 (86) (22) 出願日 平成18年9月22日 (2006. 9. 22)  
 (65) 公表番号 特表2009-516051 (P2009-516051A)  
 (43) 公表日 平成21年4月16日 (2009. 4. 16)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/037059  
 (87) 国際公開番号 W02007/058703  
 (87) 国際公開日 平成19年5月24日 (2007. 5. 24)  
 審査請求日 平成20年6月30日 (2008. 6. 30)  
 (31) 優先権主張番号 11/282, 002  
 (32) 優先日 平成17年11月17日 (2005. 11. 17)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 599134676  
 エクソンモービル・ケミカル・パテンツ・  
 インク  
 アメリカ合衆国、テキサス州 77079  
 、ヒューストン、ケーティ・フリーウェイ  
 13501  
 (74) 代理人 100071010  
 弁理士 山崎 行造  
 (72) 発明者 ブラウン、スティーブン・エイチ  
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州 O  
 7924、バーナーズビル、ミューレンス  
 ・レイン 45

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素原料油の臭素指数を低下させる方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭化水素原料油のBIを低下させるプロセスであって、

(a) 前記原料油中に含まれる酸素含有化合物 - 酸素を5wtppm以下に低下させることができるシリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、高表面積カーボン又はモレキュラーシープで、136kPa-aから1480kPa-aの圧力、0.1から5hr<sup>-1</sup>のWHSVで前記原料油を前処理するステップと、

(b) 前処理された前記原料油を、MWW型ゼオライト構造のモレキュラーシープを含有する触媒に転換条件下で接触させて第1流出液とするステップと、

(c) 前記ステップ(b)からの第1流出液をパラキシレン製造プロセスへ送るステップと、を含む方法。 10

【請求項 2】

炭化水素原料のBIを低下させるプロセスであって、

(a) 前記原料油中に含まれる酸素含有化合物 - 酸素を5wtppm以下に低下させることができるシリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、高表面積カーボン又はモレキュラーシープで、136kPa-aから1480kPa-aの圧力、0.1hr<sup>-1</sup>から5hr<sup>-1</sup>のWHSVで前処理するステップと、

(b) 前記前処理された原料油を、MWW型ゼオライト構造のモレキュラーシープを含有する触媒に転換条件下で接触させて第1流出液とするステップと、を含む方法。

【請求項 3】

炭化水素原料油の B I を低下させるプロセスであって、

(a) 前記原料油中に含まれる酸素含有化合物 - 酸素を  $5 \text{ wtppm}$  以下に低下させることができるシリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、高表面積カーボン又はモレキュラーシープで、 $136 \text{ kPa-a}$  から  $1480 \text{ kPa-a}$  の圧力、 $0.1 \text{ hr}^{-1}$  から  $5 \text{ hr}^{-1}$  の WHSV で前記原料油を前処理するステップと、

(b) 前処理された前記原料油を、MWW 型ゼオライト構造のモレキュラーシープを含有する触媒に転換条件下で接触させて第 1 流出液とするステップと、

(c) 前記第 1 流出液の少なくとも一部をステップ (b) に戻すステップと、を含む方法。

【請求項 4】

10

炭化水素原料油の B I を低下させるプロセスであって、

(a) 前記原料油を、MWW 型ゼオライト構造のモレキュラーシープと、前記原料油に含まれる酸素含有化合物 - 酸素を  $5 \text{ wtppm}$  以下に低下させることができるシリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、高表面積カーボン又はモレキュラーシープとを含む触媒に、転換条件下で接触させるステップを含む方法。

【請求項 5】

前記モレキュラーシープのアルファ数が、少なくとも 1 である、請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記モレキュラーシープは、少なくともその一部に MWW 型ゼオライト構造を有する連結晶相を含む、請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 7】

前記原料油が、少なくとも  $50 \text{ wt}\%$  の  $\text{C}_6$  から  $\text{C}_7$  の芳香族を含有する、請求項 1 から請求項 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

前記原料油が、少なくとも  $90 \text{ wt}\%$  の  $\text{C}_6$  から  $\text{C}_7$  の芳香族を含有する、請求項 1 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記原料油が、少なくとも  $95 \text{ wt}\%$  の  $\text{C}_6$  から  $\text{C}_7$  の芳香族を含有する、請求項 1 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 10】

前記原料油が、少なくとも  $98 \text{ wt}\%$  のベンゼンを含有する、請求項 1 から請求項 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

前記 MWW 型ゼオライト構造を有するモレキュラーシープが、少なくとも MCM - 22、MCM - 49、MCM - 56、および ITQ - 1 のいずれか 1 を有する、請求項 1 から請求項 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

前記 MWW 型ゼオライト構造のモレキュラーシープを含有する触媒がさらにクレイを含む、請求項 1 から請求項 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 13】

前記モレキュラーシープが使用モレキュラーシープを含む、請求項 1 から請求項 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

前記原料油の臭素指数が少なくとも 5 である、請求項 1 から請求項 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

前記 MWW 型ゼオライト構造のモレキュラーシープを含有する触媒が、前記原料油の臭素指数を少なくとも  $50\%$  削減できるものである、請求項 1 から請求項 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

50

## 【請求項 16】

前記転換条件が、温度 150 から 270 、圧力 136 kPa - a から 6999 kPa - a、重量空間速度 (WHSV)  $0.2 \text{ hr}^{-1}$  から  $100 \text{ hr}^{-1}$  である、請求項 1 から請求項 15 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 17】

前記第 1 流出液の少なくとも一部を、前記転換条件下で、前記 MWW 型ゼオライト構造のモレキュラーシーブを含有する触媒に接触させるステップを含む、請求項 1 から請求項 16 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 18】

前記 MWW 型ゼオライト構造のモレキュラーシーブを含有する触媒を、酸化性物質の存在下で、温度が 30 から 900 、圧力が 10 から 20000 kPa - a、WHSV が  $0.1 \text{ 時間}^{-1}$  から  $1000 \text{ 時間}^{-1}$  の再生条件下で再生するステップをさらに備える、請求項 1 から請求項 17 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

## 【請求項 19】

前記 MWW 型ゼオライト構造のモレキュラーシーブを含有する触媒を、還元性物質の存在下で、温度が 30 から 900 、圧力が 10 から 20000 kPa - a、WHSV が  $0.1 \text{ 時間}^{-1}$  から  $1000 \text{ 時間}^{-1}$  の再活性化条件下で再活性化するステップをさらに備える、請求項 1 から請求項 18 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 20】

前記原料油の流量が、少なくとも  $100 \text{ kg} / \text{日}$  である、請求項 1 から請求項 19 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

## 【請求項 21】

前記第 1 流出液が、5 w t p p m 未満のジエンを含有する、請求項 1 から請求項 20 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 22】

前記第 1 流出液の少なくとも一部をステップ (b) にリサイクルするステップをさらに備える、請求項 2 または請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 23】

前記第 1 流出液の少なくとも一部をステップ (a) にリサイクルするステップをさらに備える、請求項 2 または請求項 3 に記載の方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

この発明は、芳香族炭化水素などの炭化水素原料油の臭素指数 (以下 B I) を低下させる方法に関し、特に 5 w t p p m 未満の酸素含有化合物 - 酸素を有する抽出原料油の B I を低下させる方法に関する。この方法は、原料油を転換条件下で触媒に接触させるステップを含み、触媒は MWW 型ゼオライト構造のモレキュラーシーブを含有する。

## 【背景技術】

## 【0002】

芳香族炭化水素などの炭化水素原料油は、ナフサ改質や熱クラッキング (熱分解) などの方法により得られる。このような原料油は、ベンゼン、トルエン、キシレン (B T X) を含有する芳香族炭化水素原料油からのパラキシレンの製造、トルエンの不均化、キシレンの異性化、アルキル化、アルキル交換など、種々の石油化学プロセスに用いられる。

40

しかし、芳香族炭化水素原料油は、モノオレフィン、マルチオレフィン、スチレンなどの、臭素と反応し易い不飽和炭化水素を不純物として含有している。これらの不純物は下流の工程で好ましくない副反応を生じることがある。従って、これらの不純物は、芳香族炭化水素原料油が他の工程で使用される前に取り除いておく必要がある。

## 【0003】

McGraw-Hill、New York の Handbook of Petroleum Processing (1996 年、pp. 4.3 4.26) に開示されている改良された芳香族製品の製造方法の場合、芳香族製品の収量は向上

50

するものの、不純物の含有量も増加する。例えば、高圧の半再生式改質器から低圧の移動床式改質器への変更は、改質油中のBIを増加させる結果となる。これらの改質油は芳香族炭化水素原料油であり、下流工程へ送られる。このため、改質油などの芳香族炭化水素原料油中の炭化水素不純物を、より効果的で安価に除去できる方法に対する要求が高まっている。

#### 【 0 0 0 4 】

芳香族炭化水素原料油中のオレフィン類（モノオレフィンとマルチオレフィン）は、商業的には水素化処理によって除去されている。商業的な水素化処理触媒は、安定的に含有されているマルチオレフィンをオリゴマに転換し、また一部のオレフィン類をアルキル化芳香族に転換させる活性を有するものであることが知られている。

10

#### 【 0 0 0 5 】

ここで、モノオレフィンという用語は、1分子中に炭素 - 炭素二重結合を1つ有するオレフィン化合物を意味する。モノオレフィンの例として、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、スチレン、オクテンが挙げられる。また、マルチオレフィンという用語は、1分子中に少なくとも2つの炭素 - 炭素二重結合を有する化合物を意味する。マルチオレフィンの例として、ブタジエン、シクロペンタジエン、イソプレンが挙げられる。

#### 【 0 0 0 6 】

炭化水素のクレイ処理は、石油および石油化学工業で広く行われている。クレイ触媒は、炭化水素原料油中の不純物を除去する目的で、多くのプロセスで用いられている。多くの場合、炭化水素原料油をクレイ触媒で処理する理由は、モノオレフィン、マルチオレフィンを含む好ましくないオレフィン類を除去して、様々な品質規格に適合させるためである。

20

ここで、「オレフィン化合物」と「オレフィン物質」という用語は、モノオレフィンとマルチオレフィンの両者を示す意味で用いる。芳香族炭化水素中のオレフィン化合物は、重量 ppm (wt ppm) で数 ppm 以下のごく僅かな量でも、ベンゼンのニトロ化等のプロセスでは受け入れられない。

#### 【 0 0 0 7 】

最近、芳香族炭化水素原料油中のオレフィン化合物の除去にモレキュラーシーブ、特にゼオライトをクレイ触媒の代わりに用いることが提案されている。Brownらの米国特許第 6 3 6 8 4 9 6 号には、先ずごく微量のジエンを含有する芳香族炭化水素の原料油を供給し、この芳香族炭化水素流体中にある臭素との反応性が高い炭化水素不純物を除去する方法が開示されている。供給される原料油は、モノオレフィンを十分除去できる条件下で、酸性活性触媒に接触させられる。

30

この芳香族炭化水素流体には、ジエンを除去することはできるがモノオレフィンは除去できない条件で、クレイ触媒、水素化処理触媒、あるいは水素化触媒と接触させる前処理が施されていると考えられる。

#### 【 0 0 0 8 】

Brownらの米国特許第 6 5 0 0 9 9 6 号は、芳香族改質油流体を水素化処理触媒および / またはモレキュラーシーブと接触させ、芳香族改質油からジエンやオレフィン類などの炭化水素不純物を除去する方法を開示している。水素化処理触媒は、実質的に全てのジエンをオリゴマに転換し、オレフィン類の一部をアルキル化芳香族に転換する。モレキュラーシーブは、オレフィン類をアルキル化芳香族に転換する。この方法では、クレイ処理装置に流通させて残留オレフィンをアルキル化芳香族に転換させることが可能な、オレフィン含量が微少な製品が得られる。

40

水素化処理触媒は、ニッケル、コバルト、クロム、バナジウム、モリブデン、タングステン、ニッケル - モリブデン、コバルト - ニッケル - モリブデン、ニッケル - タングステン、コバルト - モリブデン、またはニッケル - タングステン - チタンの金属化合物を有し、特にニッケルモリブデン / アルミナ触媒が好ましいとされている。モレキュラーシーブは中間の孔径のゼオライトであり、好ましくは MCM - 22 である。クレイ処理には、炭化水素の処理に適したクレイ触媒を用いて行うことができる。

50

## 【0009】

取出された芳香族原料油には、高レベルの酸素含有化合物と窒素化合物が含まれていると考えられる。酸素含有化合物および/または窒素化合物はクレイおよびモレキュラーシーブ触媒を不活性化させ、触媒の寿命を低下させる。

## 【0010】

芳香族炭化水素原料油の処理に用いられるクレイ処理装置は、通常はスイング床装置である。クレイが消費されたとき、芳香族炭化水素原料油は新品のクレイが充填された第2反応器へ送られ、その間に第1反応器は空にされ、再充填される。モレキュラーシーブは、クレイと比べて寿命が長いという特徴を有する。モレキュラーシーブを用いる際の問題点は、モレキュラーシーブが高価なことである。

10

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0011】

クレイやモレキュラーシーブのコストは、芳香族炭化水素原料油などの炭化水素原料油から効率的で安価に不純物を除去することができる方法に対する要求を喚起している。本発明は、5 w t p p m以下の酸素含有化合物 - 酸素を含有する炭化水素原料油を用いて寿命を効果的に延ばすことによりこの問題を解決するものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0012】

1つの実施態様では、本発明は5 w t p p m以下の酸素含有化合物 - 酸素を含有する炭化水素原料油のB Iを低下させる方法に関する。この方法は、原料油を転換条件下で触媒に接触させて第1流出液とするステップを含み、触媒はMWW型ゼオライト構造のモレキュラーシーブを含有する。

20

## 【0013】

本発明の別の実施態様の方法は、炭化水素原料油のB Iを低下させる方法に関し、(a)原料油中に含まれる酸素含有化合物 - 酸素を5 w t p p m以下に低下させることができる物質で前処理するステップと、(b)前処理された原料油を、MWW型ゼオライト構造のモレキュラーシーブを含有する触媒に接触させて第1流出液とするステップとが含まれる。

## 【0014】

また別の実施態様では、本発明は炭化水素原料油のB Iを低下させる方法に関し、(a)原料油中に含まれる酸素含有化合物 - 酸素を5 w t p p m以下に低下させることができる物質で前処理するステップと、(b)前処理された原料油を、MWW型ゼオライト構造のモレキュラーシーブを含有する触媒に接触させて第1流出液とするステップと、(c)第1流出液の少なくとも一部をステップ(b)に戻すステップとが含まれる。

30

## 【0015】

別の実施態様では、本発明は炭化水素原料油のB Iを低下させる方法に関し、この方法は(a)既存のクレイ処理装置の触媒を更新するステップと、(b)原料油を、MWW型ゼオライト構造のモレキュラーシーブを含有する触媒に、温度約150 から約270、圧力約136 K p a - a ~ 約6996 k P a - a、重量空間速度(W H S V)約0.2 h r<sup>-1</sup>から約100 h r<sup>-1</sup>の転換条件下で接触させ、原料油の流量が少なくとも10 k g / 日であるステップとを含む。

40

## 【0016】

以下の詳細な説明と図面と従属項により、この発明の他の側面を説明する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0017】

ここに引用する全ての特許、試験方法、先行技術文献、記事、刊行物、マニュアル、その他の文献は、本願への取り込みが許される国において、この発明と矛盾しない範囲で取り込まれる。

## 【0018】

50

数値の下限值と数値の上限値が示されている場合、数値の下限值から数値の上限値が考慮される。

【 0 0 1 9 】

この発明の具体的実施態様が記載されているが、当業者であれば容易にこの発明の精神と範囲を逸脱しない範囲で種々変更することができる。従って、特許請求の範囲を以下の実施例や記載内容に限定することは意図されておらず、むしろ、この発明が属する技術分野の当業者がこの発明と均等と考える特徴を含め、この発明に備わっている特許性のある特徴がすべて特許請求の範囲に包含されるように解釈される。

【 0 0 2 0 】

「オン - オイル」または「オン - ストリーム」という用語は、原料油を転換条件下で反応器中の触媒、例えばモレキュラーシーブ、クレイ、またはこれらの組合せ、と接触させる意味で用いる。「オン - オイル時間」という用語は、反応器中の触媒が転換条件下で原料油と接触している時間の意味で用いる。

【 0 0 2 1 】

「サイクル長」という用語は、クレイ / モレキュラーシーブ触媒が交換、更新、または再生されるまでの、クレイ処理またはモレキュラーシーブ触媒の総オン - オイル時間の意味で用いる。サイクル長は、原料油の組成とクレイ / モレキュラーシーブ触媒の失活速度の関数である。一般に、高級モノオレフィンおよび / またはマルチオレフィンの場合と、クレイ / モレキュラーシーブ触媒床能力が低い場合、サイクル長は短くなる。

【 0 0 2 2 】

ここで、「原料油」あるいは「供給原料」は、転化条件下で M W W 型ゼオライト構造のモレキュラーシーブに接触する前の炭化水素の意味で用いられる。「原料油」あるいは「供給原料」は、蒸留、分留、吸着、乾燥、不活性ガスによるパージ、あるいは望ましくない不純物（例えば、酸素含有化合物、窒素化合物、または硫黄化合物）の少なくとも一部を除去するための前処理（例えば、蒸留、分留、水洗、吸着、乾燥、不活性ガスによるパージ、あるいは触媒反応）などの化学工程により処理される。

【 0 0 2 3 】

ひとつの重要な炭化水素原料油は、例えば抽出芳香族炭化水素原料油のような抽出炭化水素である。抽出方法は、McGraw-Hill, New YorkのHandbook of Petroleum Processing、1996、ページ 2 . 1 3 - 2 . 2 2 に記載されているように、改質油などの炭化水素混合物から高純度の芳香族炭化水素を回収する方法である。

【 0 0 2 4 】

抽出された炭化水素原料油は、ある程度の量の酸素含有化合物（例えばスルホラン、n - メチル - ピロリドン、ピロリジン、ジメチルスルホキシド、n - ホルミル - モルフォリン、モルフォリン、アルコール、および酸素）、および / または、窒素化合物 / 窒素含有化合物（例えばピリジン、n - メチル - ピロリドン、ピロリジン、n - ホルミル - モルフォリン、およびモルフォリン）を含有する。

酸素含有化合物および / または窒素化合物の含有量は原料、抽出方法、および蒸留等の分離 / 精製方法に依存し、約 0 . 0 0 1 w t p p m から 1 0 w t % の範囲で変動する。これは多種類の酸素含有化合物、および / または、窒素化合物が含有されているためであり、この発明では、酸素含有化合物、および / または、窒素化合物の量を、酸素含有化合物に含まれる酸素、および / または、窒素化合物に含まれる窒素の量で数値化して表す。

ここで用いる「酸素含有化合物 - 酸素」という用語は、原料油に含有される酸素元素、すなわち化合していない酸素、および酸素含有化合物由来の酸素の意味で用いている。酸素含有化合物 - 酸素は原料油中の酸素元素の重量 % ( w t % )、または重量 p p m ( w t p p m ) で計測される。ここで用いる窒素化合物 - 窒素という用語は原料油中に含有される窒素元素、すなわち、化合していない窒素と、窒素化合物由来の窒素の意味で用いている。窒素化合物 - 窒素は、原料油中の窒素元素の重量 % ( w t % )、または重量 p p m ( w t p p m ) で計測される。

【 0 0 2 5 】

この発明の製造方法は、原料油中の酸素含有化合物 - 酸素の含有量が 1 w t % 未満、好ましくは 5 0 0 w t p p m 未満、より好ましくは 5 0 w t p p m 未満、さらに好ましくは 1 0 w t p p m 未満、最も好ましくは 5 w t p p m の原料油を用いることでサイクル長を向上させる。この発明では、原料油中の窒素化合物 - 窒素含有量は、1 w t % 未満、好ましくは 5 0 0 w t p p m 未満、より好ましくは 5 0 w t p p m 未満、さらに好ましくは 1 w t p p m 未満、最も好ましくは 0 . 1 w t p p m の原料油を用いてもよい。

この発明の製造方法はさらに、炭化水素原料油前処理工程を含み、この前処理工程は炭化水素原料油中の酸素含有化合物 - 酸素を効果的に 5 w t p p m 未満に低減させる。

ひとつの実施態様では、前処理触媒と B I 低減用の触媒とを混合することにより、前処理工程と接触工程とが組み合わされる。理論によって限定する意図は無いが、酸素含有化合物および / または窒素化合物は触媒を失活させるか、触媒の失活を促進する可能性があることから、モレキュラーシーブを含む触媒のサイクル長は、酸素含有化合物および / または窒素化合物を低減させることにより大幅に改善できると考えられる。

#### 【 0 0 2 6 】

< 供給原料 >

芳香族などの炭化水素原料油は、改質工程とクラッキング工程により得られる。炭化水素原料油には、例えばパラフィン、芳香族、およびオレフィンなどの臭素と反応する化合物が含有されている。例えば、炭化水素原料油は、単環の芳香族炭化水素と、モノオレフィン、マルチオレフィン、あるいはスチレンなどの、初期 B I 値が約 1 0 0 から 3 0 0 0 の望ましくないオレフィンとを含有する。

#### 【 0 0 2 7 】

不飽和炭化水素の性質は一定ではなく、また不明なこともあるため、一般的には不飽和炭化水素の測定には間接的な方法が用いられている。周知の痕跡量の不飽和炭化水素の測定方法のひとつは、臭素指数 ( B I ) である。B I の測定方法は A S T M D 2 7 1 0 - 9 2 に詳細に述べられており、この内容の全てが参照として本願に取り込まれる。

B I では、芳香族炭化水素を含有する炭化水素サンプル中のオレフィン含有量を、電位差滴定により測定する。詳しくは、B I は所定の条件下で、1 0 0 グラムの炭化水素サンプルで消費される臭素のミリグラム数として定義される。

#### 【 0 0 2 8 】

芳香族炭化水素には、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、および、例えば改質油から得られるその他の芳香族誘導体が含まれる。改質油は蒸留により軽質改質油 ( 大部分がベンゼンとトルエン ) と、重質改質油 ( トルエンや、オルト - 、メタ - 、パラ - キシレン、および C<sub>9</sub> 以上の重質芳香族が含まれる ) とに分けられる。抽出後の典型的芳香族原料油は、9 8 w t % 以上の芳香族炭化水素を含有する。重質改質原料油は一般に 0 . 5 w t % 未満のトルエンと、2 5 0 w t p p m 未満のベンゼンを含有する。半再生、および連続触媒再生 ( C C R ( 登録商標 ) ) 改質方法から得られる重質改質油などの芳香族炭化水素は、加工工程で生じたマルチオレフィンを含有する。

#### 【 0 0 2 9 】

炭化水素原料油中のマルチオレフィンの量は、原料油の供給源や前処理方法により、1 0 w t % 未満、好ましくは 1 w t % 未満、より好ましくは 5 0 0 w t p p m 未満内で変動する。抽出されたベンゼンと重質改質油は一般に 1 0 0 0 w t p p m 未満のマルチオレフィンを含有する。

#### 【 0 0 3 0 】

この発明で加工される炭化水素原料油は、臭素と反応する炭化水素化合物を約 0 . 0 0 1 から約 1 0 w t % 、好ましくは約 0 . 0 0 1 から約 1 . 5 w t % 、より好ましくは 0 . 0 0 5 から 1 . 5 w t % 含有し、あるいは、B I 値が約 2 から 2 0 0 0 0 、好ましくは約 2 から約 3 0 0 0 、より好ましくは約 1 0 から約 3 0 0 0 、最も好ましくは少なくとも 5 0 から約 3 0 0 0 である。

#### 【 0 0 3 1 】

この発明により加工された炭化水素原料油の B I は、加工前の炭化水素原料油の B I より

10

20

30

40

50

低くなる。ひとつの実施態様では、この発明により加工された炭化水素原料油のBIは、50%以下、好ましくは20%以下、より好ましくは10%以下になる。好ましい実施態様では、処理された炭化水素原料油の少なくとも一部が転換条件下の触媒床、あるいは孔径が2（オングストローム）から19のモレキュラーシーブ、クレイ、またはこれらの組合せを少なくとも1つ有する他の触媒床にリサイクルされる。

好ましくは、少なくとも5wt%、より好ましくは少なくとも10wt%、さらに好ましくは少なくとも20wt%、さらに好ましくは少なくとも30wt%、最も好ましくは40wt%の処理された炭化水素原料油が、転換条件下の触媒床にリサイクルされる。処理された炭化水素原料油をリサイクルして、原料油と混合する。処理された炭化水素原料油を触媒床へリサイクルすると、処理された炭化水素原料油中のジエン濃度は低いので、混合された原料油中のジエン濃度は低下する。リサイクル率が高いほど、連続攪拌タンク反応器（CSTR）のように反応器を操作している状態に近づく。

理論により拘束するものではないが、原料油中のジエンは、オレフィンより10倍以上反応性が高いと思われる。反応器をCSTRのように操作することは、原料油中のジエン濃度を減少させる。減少されたジエン濃度により、コークスに対する選択性が高いと思われる、ジエン間の反応の確率が低減する。この結果、リサイクルを行うことにより、触媒のサイクル長を延長することができる。

触媒のサイクル長が長くなれば、触媒のコストが低下する。この発明の炭化水素原料油は、少なくとも50wt%のC<sub>6</sub> - C<sub>7</sub>芳香族を有し、より好ましくは少なくとも90wt%のC<sub>6</sub> - C<sub>7</sub>芳香族を有し、さらに好ましくは少なくとも95wt%のC<sub>6</sub> - C<sub>7</sub>芳香族を有し、最も好ましくは少なくとも98wt%のベンゼンとトルエンを有する。他の実施態様では、炭化水素原料油は好ましくは少なくとも60wt%のベンゼンを有し、より好ましくは少なくとも90wt%のベンゼンを有し、さらに好ましくは少なくとも95wt%のベンゼンを有し、最も好ましくは少なくとも98wt%のベンゼンを有する。また別の実施態様では、炭化水素原料油は、少なくとも50wt%のC<sub>6</sub> - C<sub>9</sub>芳香族を有し、より好ましくは少なくとも90wt%のC<sub>6</sub> - C<sub>9</sub>芳香族を有し、さらに好ましくは少なくとも95wt%のC<sub>6</sub> - C<sub>9</sub>芳香族を有し、最も好ましくは少なくとも98wt%のC<sub>6</sub> - C<sub>9</sub>芳香族を有する。ここで、C<sub>8</sub>芳香族は、エチルベンゼン、パラ-キシレン、メタ-キシレン、オルト-キシレンであり、C<sub>9</sub>芳香族にはクメンと類似クメンが含まれる。

#### 【0032】

ひとつの実施態様ではこの発明の炭化水素原料油の流量は少なくとも10kg/日、好ましくは少なくとも100kg/日、より好ましくは少なくとも200kg/日である。

#### 【0033】

<反応の条件>

臭素と反応する化合物を触媒により除去する反応は、効果的にBIを減少できるならば、どのような反応でもよい。このような反応の例は、炭化水素原料油中のオレフィン化合物の重合反応、オレフィン化合物によるパラフィンおよび/または芳香族のアルキル化、オレフィン化合物の炭素-炭素二重結合の飽和化、および/または水酸化などである。

#### 【0034】

この発明によれば、上述の炭化水素原料油は、マルチオレフィンとモノオレフィンの除去に適した転換条件下で、モレキュラーシーブおよび/またはクレイ触媒系に接触させられる。転換条件の一例として、温度が約38から約538、好ましくは93から約371、より好ましくは約150から約270、圧力が約136kPa-aから約6996kPa-a、好ましくは約205kPa-aから約5617kPa-a、より好ましくは約205kPa-aから約3549kPa-a、重量空間速度（WHSV）が約0.1hr<sup>-1</sup>～約200hr<sup>-1</sup>、好ましくは約0.2hr<sup>-1</sup>～約100hr<sup>-1</sup>、より好ましくは約2hr<sup>-1</sup>～約50hr<sup>-1</sup>などが挙げられる。重量空間速度（WHSV）は、触媒の総重量、すなわち、活性な触媒とそのバインダーの総重量に基づき求められる。



## 【0035】

ある実施態様では、炭化水素原料油は、酸素含有化合物、および/または窒素化合物を所望のレベルまで除去するために、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、高表面積カーボン（例えば、表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上）、モレキュラーシーブ、ゼオライト、あるいはクレイなどの前処理触媒で前処理される。酸素含有化合物と、塩基性の窒素化合物の選択的除去は、通常室温付近の温度、圧力約 $136$ から約 $1480\text{ kPa}$ - $a$ 、 $WHSV$ 約 $0.1$ から約 $5\text{ hr}^{-1}$ において行われる。

## 【0036】

このような前処理工程には、炭化水素原料油と吸着剤とを、酸素含有不純物、窒素含有不純物、あるいは硫黄含有不純物の少なくとも一部を吸着する吸着条件下で接触させる吸着工程が含まれるが、これに限定されるものではない。

好ましくは、吸着剤は、前記のクレイを含め、1以上のクレイ物質、または、Almatis AC, Inc社から入手可能なSelexsor（登録商標）CDなどのアルミナ（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）化合物から成る。好ましくは、吸着条件は処理される炭化水素原料油に依存し、室温から $500$ 、より好ましくは室温から $200$ 、最も好ましくは室温から $100$ の温度、液相を保つのに十分な圧力、約 $0.5\text{ hr}^{-1}$ から約 $100\text{ hr}^{-1}$ 、より好ましくは約 $0.5\text{ hr}^{-1}$ から約 $10\text{ hr}^{-1}$ 、最も好ましくは $1.0\text{ hr}^{-1}$ から $4.0\text{ hr}^{-1}$ の重量空間速度、の条件が含まれる。

ひとつの実施態様では、前処理触媒は、BI削減触媒が充填された容器の前にある、別の容器内に設けられる。別の実施態様では、前処理触媒はBI削減触媒と混合されるか、あるいは、同じ容器内でBI削減触媒の上に充填される。

## 【0037】

ひとつの実施態様では、この発明は既存のクレイ触媒反応器（クレイ処理装置）を、少なくとも1種のモレキュラーシーブ触媒からなる触媒で改良する方法に関する。好ましい実施態様では、この発明は既存のクレイ触媒反応器中のクレイ触媒の少なくとも一部を、少なくとも1種のモレキュラーシーブ触媒からなる触媒で置き換える方法に関する。この好ましい実施態様には、さらに、既存のクレイ処理装置に少なくとも1種のモレキュラーシーブ触媒からなる触媒を追加する工程が含まれる。好ましい実施態様では、この発明は、既存のクレイ触媒反応器中のクレイ触媒の少なくとも $10\text{ wt}\%$ 、好ましくは $25\text{ wt}\%$ 、より好ましくは $50\text{ wt}\%$ 、最も好ましくは少なくとも $50\text{ wt}\%$ を、MWWゼオライト構造を有するモレキュラーシーブ触媒からなる触媒で置き換える方法に関する。また別の好ましい実施態様では、この発明は、既存のクレイ処理装置中の全てのクレイ触媒を、少なくとも1種のモレキュラーシーブ触媒からなる触媒で置き換える方法に関する。この発明の別の実施態様では、既存のクレイ処理装置に少なくとも1種のモレキュラーシーブ触媒からなる触媒を追加する工程が含まれる。

## 【0038】

また別の実施態様では、モレキュラーシーブ触媒とクレイ触媒は別々の容器に充填される。モレキュラーシーブ触媒とクレイ触媒が別々の容器にあるとき、各容器を異なる運転条件にすることができる。所望のBI低減効果を得るために有効な、モレキュラーシーブ触媒ゾーンおよびクレイ触媒ゾーンのタイプと構成とすることができる。上方に向かう流れとしてもよいし、下方に向かう流れとしてもよいが、下方に向かう流れが好ましい。

モレキュラーシーブ触媒ゾーンおよびクレイ触媒ゾーンの圧力は、液相を維持するために十分な圧力にする。通常、この圧力は約 $136\text{ kPa}$ - $a$ から約 $13891\text{ kPa}$ - $a$ である。好ましくは、圧力はモレキュラーシーブ/クレイ触媒ゾーンの入り口温度における炭化水素の蒸気圧より約 $345\text{ kPa}$ 高く設定する。この温度は、好ましくは約 $132$ から約 $246$ の範囲である。モレキュラーシーブとクレイ触媒による転化は、広範な重量空間速度（ $WHSV$ ）の範囲で行うことができる。この変数は、処理される炭化水素原料油によって、 $0.5\text{ hr}^{-1}$ 未満から約 $100\text{ hr}^{-1}$ 、好ましくは約 $0.5\text{ hr}^{-1}$ から約 $10\text{ hr}^{-1}$ 、より好ましくは $1.0\text{ hr}^{-1}$ から $5\text{ hr}^{-1}$ の範囲で、モレキュ

10

20

30

40

50

ラーシーブとクレイの所望のオン - ストリーム寿命に基づいて設定される。

【 0 0 3 9 】

< 触媒 >

この方法には、臭素と反応する化合物を触媒作用により除去する大きさの孔径を有する粒子状の物質を使用できると考えられる。特に、物質移動がプロセスの性能に影響する場合、大孔径（メソ - およびマクロポア）の孔隙率、孔径と孔径分布は重要である。また、この用途での粒子状物質の性能に関しては、多孔質の粒子状物質の表面物性も非常に重要である。多孔質の粒子状物質（例えばモレキュラーシーブ）の形態（*m o r p h o l o g y*）もまた、この発明での粒子状物質の性能に関して重要な因子である。例えば、小粒径物質の形態、あるいは薄層 / 薄板状物質の形態は、大きな接触可能面をもたらす。この発明で用いられるモレキュラーシーブは、平均粒径が  $1 \mu m$  未満、好ましくは  $0.1 \mu m$  未満、より好ましくは  $0.05 \mu m$  未満の小粒径物質の形態、あるいは、他の 2 つの寸法の平均を厚みで割った比率が  $0.5$  未満、好ましくは  $0.1$  未満、より好ましくは  $0.05$  未満、より好ましくは  $0.01$  未満、より好ましくは、 $0.005$  未満、より好ましくは  $0.001$  未満の薄層 / 薄板状物質の形態とすることができる。

10

【 0 0 4 0 】

微細孔の粒子状物質には、結晶性モレキュラーシーブが含まれる。モレキュラーシーブは、約 2 から約 20 の明確な孔径の微細孔の粒子状物質であることが特徴である。大部分の有機化合物の分子は、気体、液体、固体であるかを問わず、室温でこの範囲の寸法を有する。適切な孔径のモレキュラーシーブを選択することにより、他の分子と混合された特定の分子を、選択的な吸着により分離することができる。このため「モレキュラーシーブ」と呼ばれている。非荷のモレキュラーシーブ粒子による選択的吸着と選択的分離以外に、モレキュラーシーブの明確で分散した微細孔は、荷電した粒子の選択的イオン交換と選択触媒作用を可能にする。後者の 2 つのケースでは、微細構造以外の重要な特性に、例えばイオン交換能力、特定の表面と酸性度が含まれる。

20

【 0 0 4 1 】

公知の技術の概括として、モレキュラーシーブの製造、改質、特徴が、「Molecular Sieves - Principles of Synthesis and Identification」; (R. Szostak, Blackie Academic & Professional, London, 1998, Second Edition) に記載されている。モレキュラーシーブに加え、主にシリカ、ケイ酸アルミニウム、酸かアルミニウムが、触媒の担体に用いられている。噴霧乾燥、顆粒化、ペレット化、押し出しなど、多くの周知の技術が、触媒、吸着、イオン交換に用いられる微細孔材料とそれ以外の多孔性材料の巨視的形狀を、例えば球形粒子、押出物、ペレット、錠剤にするために使用されている。これらの技術は、「Catalyst Manufacture」、A. B. Stiles ら, Marcel Dekker, New York, 1995 に記載されている。

30

【 0 0 4 2 】

モレキュラーシーブの連晶（*intergrowth*）相は、モレキュラーシーブ骨格の不規則な平面連晶である。これは、Structure Commission of the International Zeolite ation から出版された「Catalog of Disordered Zeolite Structures 2000 Edition」、M. M. J. Treacy and J.B. Higgins らの「Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites 2001 Edition」に詳しく説明されている。

40

【 0 0 4 3 】

規則的な固体結晶は、三次元的に周期的な規則性を示す。不規則構造の場合、三次元以下、すなわち、二次、一次、0 次元の周期的な規則性を示す。この現象は、構造的に不変な周期構成単位（*Periodic Building Units*）の積層乱れ（*stacking disorder*）と言われている。周期構成単位で構成された結晶構造は、すべての三次元方向で周期的な規則性が得られる場合は、末端構造（*end-member structure*）と呼ばれる。不規則構造は、周期構成単位の積層配列が、周期的な規則性による統計的積層配列から外れたものである。

【 0 0 4 4 】

この発明で用いられる触媒は連晶相のモレキュラーシーブであり、連晶相のモレキュラー

50

シーブの少なくとも一部がMWW型ゼオライト構造である。連晶相モレキュラーシーブの好ましくは少なくとも1wt%、より好ましくは少なくとも50wt%、さらに好ましくは少なくとも95wt%、最も好ましくは少なくとも99wt%が、MWW型ゼオライト構造のモレキュラーシーブである。

#### 【0045】

本願では、「フレッシュモレキュラーシーブ」という用語は、転換条件下で実質的な量の時間(例えば24時間)、炭化水素原料油に曝されていないモレキュラーシーブのことを言う。フレッシュモレキュラーシーブの例は、焼成前または後の、新たに合成されたMCM-22である。

「使用モレキュラーシーブ」という用語は、フレッシュモレキュラーシーブではないもの、例えば、転換条件下で実質的な量の時間(例えば24時間)、炭化水素原料油に曝されたモレキュラーシーブのことを言う。使用モレキュラーシーブの例は、トランスアルキル化条件下でトランスアルキル化原料油に曝されたもの、あるいは、アルキル化条件下でアルキル化原料油に曝された後、再生、あるいは再活性化されたMCM-22である。一般に、使用モレキュラーシーブは、対応するフレッシュモレキュラーシーブに比べて触媒活性が低い。

#### 【0046】

この発明に用いられるモレキュラーシーブ/ゼオライトには、自然に生じるモレキュラーシーブ、または合成された結晶性のモレキュラーシーブが含まれる。このようなゼオライトの例として、大孔径ゼオライト、中孔径ゼオライト、小孔径ゼオライトが挙げられる。これらのゼオライトと、その類似型は、W. H. Meier, D. H. OlsonとCh. Baerlocherらによる「Atlas of Zeolite Structure Types」Elsevier、第4版、1996年に開示されており、その内容は参照として本願に組み込まれる。

大孔径ゼオライトは一般に、孔径が少なくとも約7 Åであり、LTL、VFI、MAZ、MEI、FAU、EMT、OFF、\*BEA、MTW、MWW、とMOR型ゼオライト構造(IUPAC Commission of Zeolite Nomenclature)等である。大孔径ゼオライトの例として、マツツァイト(mazzite)、オフレタイト(offretite)、ゼオライトL、VPI-5、ゼオライトY、ゼオライトX、オメガ、b-タ、ZSM-3、ZSM-4、ZSM-12、ZSM-18、ZSM-20、SAPO-37、MCM-22が挙げられる。

中孔径ゼオライトは、一般に孔径が約5 Åから約7 Åであり、例えば、MFI、MEL、MTW、ELTO、MTT、MFS、AEL、AFO、HEU、FER、TON型ゼオライト構造(IUPAC Commission of Zeolite Nomenclature)等である。中孔径ゼオライトの例として、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-34、ZSM-35、ZSM-385、ZSM-48、ZSM-50、ZSM-57、シリカライト1、シリカライト2が挙げられる。

小孔径ゼオライトは、孔径が約3 Åから約5.0 Åであり、例えば、CHA、ERI、KFI、LEV、SOD、LTA型ゼオライト構造(IUPAC Commission of Zeolite Nomenclature)等である。小孔径ゼオライトの例として、ZK-4、ZSM-2、SAPO-34、SAPO-35、ZK-U、SAPO-42、ZK-21、ZK-22、ZK-5、ZK-20、ゼオライトA、ヒドロキシソダライト、エリオナイト、チャバザイト、ゼオライトT、グメリナイト、ALPO-17、クリノプチロライトが挙げられる。

#### 【0047】

この発明に用いられるモレキュラーシーブは、通常大孔径ゼオライト、あるいは中孔径ゼオライトであり、シリカとアルミナのモル比が、少なくとも約2、特に約2から100である。シリカとアルミナのモル比は、公知の分析法で求められる。この比は、モレキュラーシーブの骨格におけるモル比に極めて近い値を意味し、バインダー中、あるいは孔の中で、カチオンや他の状態で存在するシリコンやアルミナを除く。

#### 【0048】

ひとつの実施形態では、モノオレフィン化合物やマルチオレフィン化合物を除去するために選択されるモレキュラーシーブには、例えば大孔径ゼオライト、特にMWW型ゼオライト構造、例えばMCM-22（米国特許第4954325号）、MCM-49（米国特許第5236575号）、MCM-56（米国特許第5362697号）や、ITQ-I（米国特許第6077498号）が選択される。

好ましい触媒には、MCM-22、MCM-49、MCM-56や、ITQ-Iが含まれる。最も好ましいものはMCM-22類のモレキュラーシーブであり、MCM-22、MCM-49と、MCM-56が含まれる。MCM-22類のモレキュラーシーブは、共通で類似する層構造単位を有すると考えられる。その構造単位は米国特許第5371310号、第5453554号、第5493065号と、第5557024号に記載されている。これらのモレキュラーシーブについて開示している特許は、参照として本願に組み込まれる。

#### 【0049】

別の実施形態では、10員環から12員環またはそれより大きい環の、他の天然、または合成結晶性モレキュラーシーブを、MWW型ゼオライト構造のモレキュラーシーブとともに用いることができる。触媒として有用な結晶性モレキュラーシーブの非限定的例として、大孔径ゼオライトのZSM-4（オメガ）（米国特許第3923639号）、モルデナイト、ZSM-18（米国特許第3950496号）、ZSM-20（米国特許第3972983号）、ゼオライトベータ（米国特許第3308069号、と第RE 28341号）、フォージャサイトX（米国特許第2882244号）、フォージャサイトY（米国特許第3130007号）、USY（米国特許第3293192号、第3449070号）、REYと、他のXとY型、M41S（米国特許第5102643号）とMCM-41（米国特許第5098684号）などのメソポーラスなモレキュラーシーブが挙げられる。より好ましいモレキュラーシーブには、12員酸素環構造のZSM-12、モルデナイト、ゼオライトベータ、USY、多層物質、メソポーラス物質が含まれる。

#### 【0050】

供給流中の酸素含有化合物が少ないこと、および/または窒素化合物が少ないこと、さらに場合によってはジエンが少ないことにより、この発明の触媒のサイクル長は長くなるため、この発明の触媒は、従来のクレイ触媒と比べて、より高い温度、より高い空間速度等の、より厳しい条件で用いることができる。従って、この発明の触媒は、より長いサイクル長、より広範な操業条件の範囲、より高い生産性となる可能性を秘めている。実施例に示すように、この発明により、2倍以上のサイクル長の改善を確保することができる。安定した操業条件下でサイクル長を伸ばすことにより、同一のサイクル長であっても生産量が増加することが、当業者に知られている。

従って、この発明の方法は、クレイをクレイ処理装置の触媒に使用している、既存プラントのボトルネックを解消することが可能である。あるいは、この発明の方法は、設備投資を削減することができる。この発明の方法では、従来の1/10程度の重量の酸処理したクレイを用いて、一般に、3から12ヶ月のクレイサイクル長を達成することができる。また、この発明の方法は、現在のクレイを用いたシステムの環境負荷を軽減することができる。さらにこの発明のゼオライト触媒は、再生可能で、繰り返し使用することができる。

#### 【0051】

ゼオライトの酸活性のひとつの尺度は、アルファ値（アルファ数）である。アルファ値は、触媒の酸活性のおよその指標であり、相対比定数（触媒体積と単位時間当りの、ノルマルヘキサン転化率）を与える。これは、高活性シリカ-アルミナクラッキング触媒の活性をアルファ1（相対比定数 = 0.16秒<sup>-1</sup>）としたものに基づく。アルファ値は、米国特許第3354078号とJournal of Catalysis, Vol. 4, p. 527 (1965); Vol. 6, p. 278、とVol. 61, p. 395 (1980) に開示されており、これらの文献は、本願にその説明として組み込まれる。試験の実験条件には、一定温度538 と、Journal of Catalysis, Vol. 61, p. 395 (1980) に記載された可変の流速とが含まれる。

## 【 0 0 5 2 】

ひとつの実施形態では、モレキュラーシーブは少なくとも 1、好ましくは少なくとも 10、より好ましくは少なくとも 50、さらに好ましくは少なくとも 100、最も好ましくは少なくとも 300 のアルファ値を有する。

## 【 0 0 5 3 】

結晶性のモレキュラーシーブは、結合された状態で用いられる。すなわち、クレイ、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化チタン、およびその他の金属酸化物などの、合成、または天然に存在する物質を母材とする複合体で用いられる。他の孔質の母材材料には、シリカ - 酸化マグネシウム、シリカ - 酸化ジルコニウム、シリカ - 酸化トリウム、シリカ - 酸化ベリリウム、シリカ - 酸化チタン、および、シリカ - アルミナ - 酸化トリウム、シリカ - アルミナ - 酸化ジルコニウム、シリカ - アルミナ - 酸化マグネシウム、およびシリカ - アルミナ - 酸化ジルコニウムなどの三成分組成物が含まれる。この触媒は、押出状、葉状（例えば三葉）または粉末状の形状で用いることができる。

10

## 【 0 0 5 4 】

通常、この用途に用いられるクレイ触媒は、天然の酸性クレイ、または合成クレイ物質である。天然のクレイには、モンモリロナイト類、カオリン類が含まれる。本願では、クレイ触媒系という用語は、オン - ストリーム炭化水素中に存在するオレフィンと反応可能な接触物質の固定床を通過する、オン - ストリーム炭化水素の通過経路の意味で用いる。好ましくは、接触物質は酸性のアルミノケイ酸塩である。これは、ボーキサイトやモルデナイト触媒などの天然物質であってもよいし、アルミナ、シリカ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウムや、他の同等の性質を有する化合物からなる合成物質であってもよい。好ましいクレイは、Engelhard Corporation社製造の、F - 24クレイである。しかし、Filtrol Corporation社製造の、Filtrol 24、Filtrol 25、Filtrol 62や、Attapulugusクレイ、Tonsilクレイなどの、他のクレイも商業的にいくつか入手可能であり、この発明に好適に用いることができる。好ましい実施形態では、クレイは濃塩酸、または濃硫酸で前処理される。

20

## 【 0 0 5 5 】

前述のように、クレイ触媒系は、約 93 から約 371 の広い温度範囲で用いることができる。クレイ触媒系に用いられる条件は、炭化水素原料油と用いられるクレイ触媒の種類に依存する。

30

## 【 0 0 5 6 】

炭化水素原料油と、操業条件により、2以上の別々のクレイ処理容器を切り替えながら（すなわちスイング）用いて連続操業する。クレイ処理反応器は、モレキュラーシーブが代わりに入れられ、または再生されるときは、モレキュラーシーブ床のスイング反応器として用いることもできる。

## 【 0 0 5 7 】

驚いたことに、この発明の触媒は、高い安定性と活性を有する。理論により制限する意図はないが、原料油中の酸素含有化合物と窒素化合物の量を減らすことにより、触媒の寿命が劇的に延びると考えられる。さらに、加工された原料油の少なくとも一部をリサイクルして、加工前の原料油と混ぜる構成にすれば、原料油中のジエンの量が減り、触媒の寿命がさらに延びる。

40

この改善されたBI減少方法は、従来の方法と比較して高温で操業できる点で優れる。従来の方法では、一般に210より高い温度では操業されていない。この改善された方法では、最大270の温度まで操業することができる。

## 【 0 0 5 8 】

クレイは、原料油中の酸素含有化合物の量に関わらず、同様の寿命を有する。したがって、モレキュラーシーブ触媒を有する触媒で加工される原料油中の、酸素含有化合物、窒素化合物、任意にジエンの量を減らすことは有益である。

## 【 0 0 5 9 】

モレキュラーシーブ、および/または、クレイは、再生条件下で再生される。この発明の

50

ひとつの実施形態では、モレキュラーシーブおよび／またはクレイは、温度が約 30 から 900、圧力が約 10 から 20000 kPa - a、WHVS が約 0.1 時間<sup>-1</sup> から約 1000 時間<sup>-1</sup> の再生条件下で再生され、再生条件には供給原料が空気、酸素、酸化窒素などの酸化性物質を有することが含まれる。

#### 【0060】

モレキュラーシーブおよび／またはクレイは、再活性化条件下で、再活性化される。この発明の別の実施態様では、モレキュラーシーブおよび／またはクレイは、温度が約 30 から 900、圧力が約 10 から 20000 kPa - a、WHVS が約 0.1 時間<sup>-1</sup> から約 1000 時間<sup>-1</sup> の再生条件下で再生され、再生条件には供給原料が水素、He / H<sub>2</sub>、または N<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> などの還元性物質を有することが含まれる。

10

#### 【0061】

以下の実施例は、好ましい実施態様の例示的説明である。

#### 【0062】

ある供給原料に用いられた触媒の操業終了時 (EOR) BI リッター / kg は、触媒 1 kg 当りの BI 変化量をリッターで表したものである。操業終了時 (EOR) BI リッター / kg は、重量空間速度と、オンストリーム時間と、平均 BI 変化率と、原料油中の平均 BI との積を、原料油の密度 (kg / リッター) で割ることにより、次のように計算できる。

#### 【数 1】

$$\frac{\text{操業終了時 (EOR) 臭素指数リッター / kg}}{\text{原料油の密度 (kg / リッター)}} = \frac{\text{重量空間速度} \times \text{平均 BI 変化率} \times \text{原料油中の平均 BI} \times \text{オンストリーム時間}}{\text{原料油の密度 (kg / リッター)}}$$

20

#### 【0063】

以下の実施例では、異なるレベルのオレフィン化合物を有する 3 種の炭化水素原料油を用いた。これらの原料油は、標準ガスクロマトグラフィー (GC) と ASTM の臭素指数試験 (BI) とで分析した。この発明のマルチオレフィン (主にジエン) は次のようにして分析した。

0.50 グラムの無水マレイン酸 (Sigma-Aldrich Corporation 社、Milwaukee, WI, USA) を、300 グラムの炭化水素原料油が入った丸底フラスコに添加した。このフラスコは凝縮器を備え、加熱器上におかれ、還流される。20 時間後に、フラスコを室温まで冷却する。フラスコの内容物全部を、75、圧力 0.67 kPa - a 以下のロータリーエバポレータで濃縮した。得られた白色の結晶物の重量を測定し、L. B. Alemany と S. H. Brown が、Energy and Fuels, 1995, 9:257-268 に開示した方法に従い、NMR で分析した。NMR の結果では、得られた物の大部分は、無水マレイン酸 / ジエン付加化合物であった。

30

炭化水素原料油中のマルチオレフィン含有量は、白色結晶中のマルチオレフィンに相当する重量を、分析に用いた炭化水素原料油の全重量、すなわち、300 グラムで除して、計算により求めた。これらの原料油の組成を表 1 に示す。

【表 1】

炭化水素原料油	供給原料 A	供給原料 B
BI	160-190	85-105
全オレフィン化合物(wtppm)	500	250
ジエン(wtppm)	200	不検出
酸素含有化合物－酸素(wtppm)	21-206	1 未満
全窒素化合物(wtppm)	1 未満	1 未満
全パラフィン(wt%)	0.5 未満	0.5 未満
全芳香族(wt%)	97 以上	97 以上
その他(wt%)	1 未満	1 未満

10

## 【実施例 1】

## 【0064】

MCM-22 触媒 ( $Si/Al_2 = 25$ 、粒径約 1 mm) を固定床反応器に充填した。供給原料 A (表 1) を、 $2170\text{ kPa}$ 、 $232^\circ\text{C}$ 、 $WHSV$  が  $40\text{ 時間}^{-1}$  の反応器に、ポンプにより供給した。生成物を採取し、原料油中の臭素反応性化合物 (大部分がオレフィンとジエン) の変化率を分析した。変化率の経時変化を観察した。結果を図 1 に示す。

20

## 【実施例 2】

## 【0065】

乾燥シリカゲル床が固定床反応器の上流に設けられた場合について、実施例 1 の実験を行った。供給原料 A を、まず乾燥シリカゲル床を  $WHSV$  が  $0.2\text{ 時間}^{-1}$ 、室温の条件で通過させ、次に MCM-22 触媒を通過させた。シリカゲルの目的は、痕跡量の酸素含有化合物を除去することである。結果を図 1 に示す。

## 【0066】

供給原料 A の分析により、テトラエチレングリコール溶剤と可塑剤を含む酸素含有化合物の存在が確認された。テトラエチレングリコールの量は約 21 から約 20 wtppm の範囲であった。シリカゲルは、原料油中の酸素含有化合物を、酸素含有化合物 - 酸素が 5 wtppm 未満になるまで選択的に除去可能な、効果適方法であることが知られている。図 1 に示すように、BI 削減に用いる MCM-22 触媒の安定性は、原料油中の酸素含有化合物の量に依存することが分かる。酸素含有化合物を削減することで、触媒の安定性が大幅に向上する。

30

## 【実施例 3】

## 【0067】

MCM-22 触媒 ( $Si/Al_2 = 25$ 、粒径約 1 mm) を固定床反応器に充填した。供給原料 B (表 1) を、 $2170\text{ kPa}$ 、 $210^\circ\text{C}$ 、 $WHSV$  が  $10\text{ 時間}^{-1}$  の反応器に、ポンプにより供給した。生成物を採取し、原料油中の臭素反応性化合物の変化率を分析した。変化率の経時変化を観察した。結果を図 2 にプロットして示す。供給原料 B に用いられた MCM-22 触媒の操業終了時 (EOR) BI リッター / kg は、 $2.95 \times 10^6$  BI リッター / kg であった。

40

## 【実施例 4】

## 【0068】

MCM-22 触媒 ( $Si/Al_2 = 25$ 、粒径約 1 mm) を固定床反応器に充填した。供給原料 A (表 1) を、 $2170\text{ kPa}$ 、 $210^\circ\text{C}$ 、 $WHSV$  が  $100\text{ 時間}^{-1}$  の反応器に、ポンプにより供給した。生成物を採取し、原料油中の臭素反応性化合物の変化率を分析した。変化率の経時変化を観察した。結果を図 2 にプロットして示す。供給原料 A に用いられた MCM-22 触媒の操業終了時 (EOR) BI リッター / kg は、1.9

50

$3 \times 10^6$  B I リッター / k g であった。

【 0 0 6 9 】

供給原料 A の酸素含有化合物 - 酸素の含有量は、約 2 1 から約 2 0 0 w t p p m の範囲であった。供給原料 B の酸素含有化合物 - 酸素の含有量は、約 0 . 1 から約 1 0 w t p p m の範囲であった。図 2 に示すように、供給原料 A に対し供給原料 B では、触媒の安定性は少なくとも 1 0 倍改善されていた。供給原料 B での格段の改善は、給原料 B の酸素含有化合物 - 酸素レベルが低いことの結果によると考えられる。

【 実施例 5 】

【 0 0 7 0 】

クレイ触媒 ( F - 2 4 ) を固定床反応器に充填した。供給原料 A ( 表 1 ) を、 2 1 7 0 k p a - a、2 1 0、W H S V が 2 時間<sup>-1</sup> の反応器に、ポンプにより供給した。生成物を採取し、原料油中の臭素反応性化合物の変化率を分析した。変化率の経時変化を観察した。結果を図 2 にプロットして示す。供給原料 A に用いられた M C M - 2 2 触媒の操業終了時 ( E O R ) B I リッター / k g は、 $1.05 \times 10^6$  B I リッター / k g であった。

10

【 実施例 6 】

【 0 0 7 1 】

クレイ触媒 ( F - 2 4 ) を固定床反応器に充填した。供給原料 B ( 表 1 ) を、 2 1 7 0 k p a - a、2 1 0、W H S V が 2 時間<sup>-1</sup> の反応器に、ポンプにより供給した。生成物を採取し、原料油中の臭素反応性化合物の変化率を分析した。変化率の経時変化を観察した。結果を図 2 にプロットして示す。供給原料 A に用いられた M C M - 2 2 触媒の操業終了時 ( E O R ) B I リッター / k g は、 $0.38 \times 10^6$  B I リッター / k g であった。

20

【 0 0 7 2 】

実施例 3、4 と実施例 5、6 の比較から、M C M - 2 2 触媒の方が、クレイ触媒より触媒の寿命がはるかに長いことは明らかである。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 7 3 】

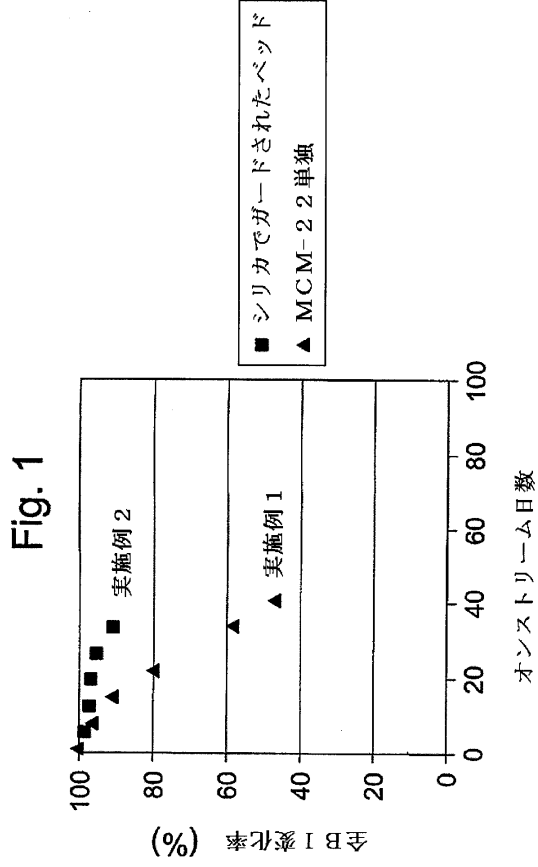
【 図 1 】 図 1 は、実施例 1、2 の操業時における B I の経時変化をプロットした図である。

【 図 2 】 図 2 は実施例 3、4 の B I の減少と操業終了時 B I ( リッター / k g ) の関係をプロットした図である。

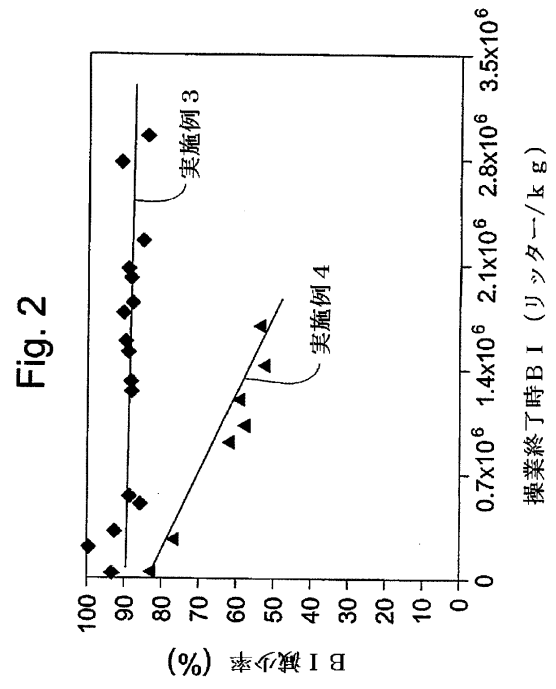
30



【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ワルデッカー、ジェイムス・アール

アメリカ合衆国、ミシガン州 4 0 3 3 5、ファーミントン・ヒルズ、グリーン・ヒル・ロード  
2 1 4 9

(72)発明者 ルーヴァニ、カヴィネット

アメリカ合衆国、テキサス州 7 7 0 0 6、ヒューストン、アパートメント 2 4 1 6、ルイジアナ  
・ストリート 3 3 1 0

審査官 森 健一

(56)参考文献 特表 2 0 0 3 - 5 1 3 0 2 6 ( J P , A )

特表 2 0 0 2 - 5 0 1 9 7 1 ( J P , A )

特開昭 6 2 - 1 8 5 7 8 6 ( J P , A )

特表平 0 6 - 5 0 0 5 9 3 ( J P , A )

特表平 1 0 - 5 0 6 6 6 7 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C10G 1/00-99/00