

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3831820号

(P3831820)

(45) 発行日 平成18年10月11日(2006.10.11)

(24) 登録日 平成18年7月28日(2006.7.28)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 27/13 (2006.01)

B O 1 J 27/13

M

C 1 O G 35/085 (2006.01)

C 1 O G 35/085

請求項の数 10 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平6-326674	(73) 特許権者	591007826
(22) 出願日	平成6年12月28日(1994.12.28)		アンスティテュ フランセ デュ ペトロ
(65) 公開番号	特開平7-232073		ール
(43) 公開日	平成7年9月5日(1995.9.5)		I N S T I T U T F R A N C A I S D
審査請求日	平成13年12月28日(2001.12.28)		U P E T R O L
(31) 優先権主張番号	9315953		フランス国 92852 リュエイユ マ
(32) 優先日	平成5年12月29日(1993.12.29)		ルメゾン セデックス アヴニユ ド ボ
(33) 優先権主張国	フランス(FR)		ワープレオ 1エ4
		(74) 代理人	100060874
			弁理士 岸本 瑛之助
		(74) 代理人	100024418
			弁理士 岸本 守一
		(74) 代理人	100079038
			弁理士 渡邊 彰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガソリン中のベンゼン含有量削減のための触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも一つのハロゲンを4～15重量%と、エータ・アルミナおよびガンマ・アルミナからなる担体上の少なくとも一つの白金族の金属とを含む触媒であって、エータ・アルミナの含有量は担体の88～92重量%、担体の100重量%の補足体はガンマ・アルミナである、ガソリンフラクション中のベンゼン含有量の削減およびパラフィン異性化のための触媒。

【請求項2】

白金族の金属は、白金またはパラジウムである、請求項1による触媒。

【請求項3】

エータ・アルミナは400～600m²/gの比表面積、0.3～0.5cm³/gの多孔質容積を有する、請求項1または2項による触媒。

【請求項4】

ガンマ・アルミナは150～300m²/gの比表面積、0.4～0.8cm³/gの多孔質容積を有する、請求項1～3のうちの1項による触媒。

【請求項5】

ハロゲンの含有量は6～15重量%である、請求項1～4のうちの1項による触媒。

【請求項6】

ハロゲンは塩素である、請求項1～5のうちの1項による触媒。

【請求項7】

10

20

次の範囲の重量組成：パラフィン40～80%および環式炭化水素0.5～7%および芳香族6～45%により、および最大蒸留温度70～90℃により定義される仕込物（a）と、パラフィン含有量90重量%以上、環式炭化水素含有量10重量%以下およびベンゼン含有量1.5重量%以下により定義されるC5-C6留分（b）との混合物の異性化が行われる、ガソリンフラクション中のベンゼン含有量の削減方法およびパラフィン異性化方法において、請求項1～6のうちの1項による触媒を使用する方法。

【請求項8】

異性化は次の操作条件で行われる：温度が100～300℃、水素の部分圧力が大気圧～70バール、空間速度が毎時触媒1リットル当たり仕込物0.2～10リットル、反応器の入り口の水素／仕込物のモル比が、流出物中の水素／仕込物の比が0.06以上であるような比率、かつ仕込物に50～5000ppmの含有量の塩素を含む化合物を付加する、請求項7による使用方法。

10

【請求項9】

C5-C6留分は直接蒸留留分である、請求項7または8のうちのいずれかによる使用方法。

【請求項10】

前記混合物は前記留分を10～90重量%含む、請求項7～9のうちの1項による使用方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

【産業上の利用分野】

本発明は、一方で、少なくともハロゲン特に塩素を4～15%と、およびよく測定された割合のエータ・アルミナとガンマ・アルミナとの混合物からなる担体上に担持された少なくとも一つのVIII族の金属とを含んだ触媒、他方で、軽質改質物および／またはC5-C6留分のような仕込物の異性化を行う、前記触媒の存在下での、ガソリンフラクション中のベンゼン含有量の削減方法に関するものである。

【0002】

【従来技術および解決すべき課題】

環境に関連する問題から、ガソリンプール内の鉛およびベンゼンの含有量を一緒に、好ましくはオクタン価を低下させることなく、削減して行くことになるだろう。非常に厳しい条件で使用される接触改質、および低オクタン価のC5-C6ノルマルパラフィンの異性化は、鉛の付加なく高いオクタン価を得るために最もよく使用される方法である。しかし、接触改質方法は、高オクタン価のベンゼンを大量に生産する。そのため、オクタン価の仕様を満たしながらも発動機燃料のベンゼン含有量を削減することができる新しい方法を開発することが必要である。

30

【0003】

改質物からC5-C6フラクションを分離し、それを異性化して、オクタン価を改善するためにガソリン・プールに直接導入する、接触改質方法および異性化方法の組み合わせはよく知られている。この組み合わせは、例えば米国特許 A-4 57 832、A-4 181 599、A-3 761 392 に記載されている。原油の直接の蒸留から由来するC5-C6留分の異性化による処理もまたよく知られている。この処理は、この留分のオクタン価を著しく改善する。改質物のベンゼン含有量の削減はまた、例えば改質および異性化の間でのナフタの留分点の変更、または改質物の二つのフラクションへの分離：重質フラクション（重質改質物）および軽質フラクション（軽質改質物）、すべてのベンゼンは前記軽質フラクションの中に集中している、のような様々な方法で行われてもよい。次にこの軽質フラクションは、ベンゼンをナフテンに変換することができる水素添加プラントへ送られ、続いて厳しい条件で作用が行われる異性化プラントへ回される。このようにして形成されたノルマルパラフィン、従来の異性化方法（米国特許 A- 5 003 118）により異性化される。さらに、欧州特許請求 A-552070 は、ガソリンフラクション中のベンゼン含有量の削減方法に関するものであり、この方法では、次の範囲内の重量組成：パラフィン40～80%、環式炭

40

50

化水素 0.5～7%および芳香族 6～45%により、かつ最高蒸留温度 70～90℃により特徴付けられる仕込物の水素添加、次に、水素添加より由来する流出物の異性化を、前記仕込物および／または C 5－C 6 留分の前記流出物に混合して行う。

【0004】

欧州特許請求 A-552069 は、好ましくは少なくとも一つの VIII 族の金属および Si / Al 比が 5～50 のモルデン沸石 (mordenite) を含む異性化触媒の存在下に行なわれる、軽質改質物および／または C 5－C 6 留分のような仕込物の異性化方法に関する。

【0005】

米国特許 A-3,025,248 は、アルファ・およびベータ・アルミナをベースにした担体が、これらのアルミナをエータ・およびガンマ・アルミナに転換するように処理される触媒の製造方法を記載している。触媒はまた、少量の白金、またはパラジウム、ニッケル、鉄またはコバルトのような他の金属、および場合によっては痕跡状態の塩素を含んでいる。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、ガソリンフラクション中のベンゼン含有量の削減方法において特に使用可能な触媒に関するものである。

本発明は、少なくとも一つのハロゲンを 4～15 重量%と、エータ・アルミナおよびガンマ・アルミナからなる担体上の少なくとも一つの白金族の金属とを含む触媒であって、エータ・アルミナの含有量は担体の 88～92 重量%、担体の 100 重量%の補足体はガンマ・アルミナである、ガソリンフラクション中のベンゼン含有量の削減およびパラフィン異性化のための触媒を提供するものである。

【0007】

このような触媒は、エータ・アルミナおよびガンマ・アルミナからなる担体をベースにしており、エータ・アルミナの含有量は 85～95 重量%、好ましくは 88～92 重量%、さらにより好ましくは 89～91 重量%であり、担体の 100 重量%の補足物は、大体ガンマ・アルミナからなり、前記触媒はまた少なくとも一つのハロゲン、好ましくは塩素を 4～15%、好ましくは 6～15% さらに好ましくは 6～11%、および少なくとも一つの VIII 族の金属を含んでいる。

【0008】

本発明で使用するエータ・アルミナは、一般に $400 \sim 600 \text{ m}^2 / \text{g}$ 好ましくは $420 \sim 550 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積、一般に $0.3 \sim 0.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、好ましくは $0.35 \sim 0.45 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の総多孔質容積を有している。

【0009】

本発明で使用するガンマ・アルミナは、一般に $150 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $180 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積、および一般に $0.4 \sim 0.8 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、好ましくは $0.45 \sim 0.7 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の総多孔質容積を有している。

【0010】

二つのタイプのアルミナは混合され、上記で規定された割合で、専門技術者に既知のあらゆる技術により、例えば線引きダイスを通した押出し、トローチ成型または錠剤化 (drageification) により成形される。

【0011】

このようにして得られた担体は、一般に比表面積が $300 \sim 550 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $350 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、かつ一般に多孔質容積が $0.3 \sim 0.6 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、好ましくは $0.35 \sim 0.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である。

【0012】

次に、VIII 族の、好ましくは白金、パラジウムおよびニッケルからなる群より選ばれる少なくとも一つの水素化金属は、専門技術者に既知のあらゆる技術により、例えば白金の場合、ヘキサクロロ白金酸の形態下で、またはパラジウムの場合塩化物の形態下で、陰イオン交換によりこの担体上に担持される。

【0013】

10

20

30

40

50

白金またはパラジウムの場合、その重量含有量は 0.05 ～ 1 %、好ましくは 0.1～0.6 % である。ニッケルの場合は、重量含有量は 0.1～10%、好ましくは 0.2～5 % である。

【0014】

このようにして調製された触媒は、水素下で還元され、次いで専門技術者に既知のあらゆるハロゲン化合物によりハロゲン化処理に付される。塩素の場合このようなハロゲン化合物は、テトラ塩化炭素または過塩素エチレンであってもよい。最終触媒のハロゲン好ましくは塩素の含有量は、4～15%、好ましくは6～15%、さらに好ましくは6～11%である。

【0015】

このハロゲン化処理は、仕込物の注入前に直接プラント内でまたは現場外で(hors site) 10
行われてもよい。水素下での還元処理に先立ってハロゲン化処理を行うことも可能である。

【0016】

本発明はまた、この触媒の、特に、改質物の軽質フラクションおよび／または一般に直接蒸留から由来する C 5 - C 6 留分のような仕込物の異性化が行われる、ガソリンフラクション中のベンゼン含有量の削減方法での使用に関するものである。このようにして、ベンゼンがほとんど完全に除去され（すなわちベンゼンを0.1 重量%以下含む）、軽質改質物のリサーチ法オクタン価よりも高いまたは等しいリサーチ法オクタン価を示す流出物が画期的に得られ、これを安定された後のガソリンフラクションに直接混入することができる。 20

【0017】

改質物の軽質フラクションは、前記改質物の蒸留により得られる。このフラクションは、最高蒸留温度 70 ～90℃、好ましくは 77 ～83℃、および次の範囲内の炭化水素族の重量組成：パラフィン 40.0 ～80.0%、（メチルシクロペンタン、シクロペンタンまたはシクロヘキサンのような）環式炭化水素 0.5～7.0 %、および芳香族 6.0～45.0%により定義される。蒸留温度は、一般に周囲温度から最高蒸留温度（または頂点温度）の間である。

【0018】

一般に芳香族炭化水素族は、主にベンゼンで構成されている。さらに 1.0～3.0 %のオレフィン炭化水素が前記軽質フラクション中に存在してもよい。一般に、前記軽質フラクションはさらに以下の特徴を有している：前記フラクションの平均分子重量 70 ～90 g / モル、15℃で測定された質量 0.670～0.780 g/cm³ およびリサーチ法オクタン価の値 75 ～90。 30

【0019】

他の方法または各方法の全体から由来し、上記されたように定義される、すなわち次の範囲の重量組成：パラフィン 40 ～80%、環式炭化水素 0.5～7 %および芳香族 6～45%により、および最高蒸留温度 70 ～90℃、好ましくは 77 ～83℃により定義される炭化水素を含む他のあらゆる仕込物もまた使用されてもよい。

【0020】

上記された、一般に直接蒸留から由来する前記 C 5 - C 6 留分の重量組成は、処理されるべき原油の性質に依っている。 40

【0021】

それにもかかわらず、普通前記留分は、一般に 90 %以上のパラフィン含有量、一般に 10 %以下の環式炭化水素含有量および一般に 1.5重量%以下のベンゼン含有量により定義される。そのリサーチ法オクタン価は、一般に 60 ～75である。

【0022】

他方、前記留分は、1 分子当たり炭素原子 4 個を有する極微量（0.5 重量%以下）の化合物を含んでいてもよい。

【0023】

本発明により、上記された二つの仕込物は混合され、一緒に異性化プラントへ送られ、混合物の中の C 5 - C 6 留分の含有量は、10～90%、好ましくは 15 ～55%である。 50

【0024】

一般に、先に得られた混合物に、テトラ塩化炭素または過塩素エチレンのような塩素を含む化合物を異性化帯域に入る前に、仕込物中の塩素の含有量が 50 ～5000 ppm、好ましくは 100～1000 ppmになるように付加する。

【0025】

異性化帯域は、異性化の通常の条件で実地に適用される。この帯域は少なくとも一つの反応器内に含まれている。

【0026】

温度は 100～300 °C、好ましくは 120～250 °C、水素の部分圧力は大気圧から 70 バールの間、好ましくは 5～50バールである。空間速度は、毎時触媒 1 リットル当たり液体炭化水素 0.2～10リットル、好ましくは 0.5～5リットルである。反応器の入り口での水素／仕込物のモル比は、流出物中の水素／仕込物モル比が 0.06 以上、好ましくは 0.06 ～10 であるような比率である。

10

【0027】

このようにして得られた安定された流出物は、安定された後のガソリンプールに混入され得るのに十分高いオクタン価を示し、かつベンゼンがほとんど完全に除去されている（流出物中の含有量0.1 重量%以下）。

【0028】

【実施例】

以下の各実施例は、その範囲を限ることなく、本発明を明確にしている。

20

【0029】

〔実施例 1（本発明による）〕

80°Cでの蒸留の後得られた、ベンゼンを 21.5 %含み、オクタン価 80.3 を示す軽質改質物は、50重量%の割合で、ベンゼンを 0.7%含み、オクタン価 65 を示す直接蒸留の C 5－C 6 留分と混合される。これら二つの物質の組成は表 1 に載せられている。従って軽質改質物は、芳香族を 21.5 重量%、環式炭化水素を 4 重量%およびパラフィンを 74.5 重量%含んでいる。C 5－C 6 留分は、ベンゼンを 0.7重量%、環式炭化水素を 7.25 重量%、パラフィンを 92.05重量%含んでいる。これら二つの仕込物の混合物（その組成もまた表 1 に表されている）は、温度 170°C、圧力 30 バールの異性化プラントへ、毎時触媒 1 リットル当たり液体炭化水素 2 リットルの空間速度および流出物中の水素／炭化水素モル比が 0.07 であるような仕込物の水素／炭化水素のモル比で送られる。

30

【0030】

使用される触媒は、エータ・アルミナ 90 重量%、ガンマ・アルミナ 10 重量%からなる担体上に担持された白金 0.3重量%により構成される。このように定義された触媒は、次に塩素 9 重量%の割合で塩素処理される。異性化プラントを出た流出物は、表 1 により示されている組成を有する。もはやほとんどベンゼンを含まず、オクタン価 81.5 を示す。従って、安定された後のガソリンフラクションの中に直接混入されることが可能である。

【0031】

【表 1】

	改 質 物	蒸留C ₅ - C ₆ 留分	異性化開始時 仕 込 物	異性化を出た 流 出 物
軽質分	6. 5	1. 0	3. 7	6. 0
i C ₅	9. 9	18. 9	14. 4	23. 7
n C ₅	7. 1	25. 4	16. 25	7. 4
22DMC ₄	3. 0	0. 4	1. 7	13. 2
23DMC ₄	4. 1	1. 85	3. 0	4. 9
2MC ₅	15. 8	11. 1	13. 45	16. 5
3MC ₅	12. 5	9. 4	11. 0	10. 1
n C ₆	12. 1	19. 6	15. 9	6. 7
C ₇	3. 5	4. 4	3. 9	3. 0
CC ₅	0. 4	1. 4	0. 9	0. 5
MCC ₅	3. 6	4. 1	3. 85	4. 9
CC ₆	0	1. 75	0. 85	3. 1
ベンゼン	21. 5	0. 7	11. 1	—
R. O. N.	80. 3	65	72. 9	81. 5

【0032】

[実施例2（本発明による）]

エータ・アルミナとガンマ・アルミナとの混合物を含む担体上に担持された白金 0.3%により構成される、参照A～Fの六つの触媒を調製する。この担体中のエータ・アルミナの含有量は、表2で示されるように、85～95%である。このように定義される各触媒は、塩素9重量%の割合で塩素処理される。異性化開始時の組成が表1に示されている仕込物は、実施例1に記載された条件で機能する異性化プラントへ送られる。異性化の後得られたRONは表2に示されている。RONの最大量は、担体中のエータ・アルミナ含有量が89～91%で得られることが確かめられる。

【0033】

【表2】

10

20

30

40

	A	B	C	D	E	F
担体中の Al_2O_3 の 含量 (%)	85	88	89	91	92	95
異性化後の RON	81	81.2	81.5	81.5	81.2	81

10

【0034】

[実施例3 (本発明による)]

本実施例は、実施例1のように定義された触媒が、塩素7重量%の割合で塩素処理されることだけが実施例1と異なっている。

【0035】

異性化プラントを出た流出物は、表3に示される組成を有する。もはやベンゼンを含まず、オクタン価 80.3 を示す。従って、直接、安定された後のガソリンフラクション中に混入されることが可能である。

20

【0036】

【表3】

	改 質 物	蒸留C ₅ - C ₆ 留分	異性化開始時 仕 込 物	異性化を出た 流 出 物
軽質分	6. 5	1. 0	3. 7	6. 0
i C ₅	9. 9	18. 9	14. 4	22. 2
n C ₅	7. 1	25. 4	16. 25	8. 9
22DMC ₄	3. 0	0. 4	1. 7	12. 7
23DMC ₄	4. 1	1. 85	3. 0	4. 5
2MC ₅	15. 8	11. 1	13. 45	16. 5
3MC ₅	12. 5	9. 4	11. 0	10. 1
n C ₆	12. 1	19. 6	15. 9	7. 6
C ₇	3. 5	4. 4	3. 9	3. 0
CC ₅	0. 4	1. 4	0. 9	0. 5
MCC ₅	3. 6	4. 1	3. 85	4. 9
CC ₆	0	1. 75	0. 85	3. 1
ベンゼン	21. 5	0. 7	11. 1	—
R. O. N.	80. 3	65	72. 9	80. 3

【0037】

[実施例4（比較用）]

実施例4は、異性化帯域で使用される触媒が、エータ・アルミナ 50 重量%およびガンマ・アルミナ 50 重量%からなる担体上に担持された白金 0.3重量%により構成されていることだけが実施例3と異なっている。このように定義された触媒は、次に、塩素化処理に付される。塩素の最終含有量は7重量%である。

【0038】

表4は、異性化プラントを出た流出物の組成を示している。

【0039】

【表4】

10

20

30

40

	改 質 物	蒸留 $C_5 - C_6$ 留 分	異性化開始時 仕 込 物	異性化を出た 流 出 物
軽質分	6. 5	1. 0	3. 7	65. 5
i C_5	9. 9	18. 9	14. 4	18. 4
n C_5	7. 1	25. 4	16. 25	12. 3
22DMC ₄	3. 0	0. 4	1. 7	10. 3
23DMC ₄	4. 1	1. 85	3. 0	3. 9
2MC ₅	15. 8	11. 1	13. 45	12. 9
3MC ₅	12. 5	9. 4	11. 0	7. 9
n C_6	12. 1	19. 6	15. 9	15. 0
C_7	3. 5	4. 4	3. 9	3
CC ₅	0. 4	1. 4	0. 9	0. 5
MCC ₅	3. 6	4. 1	3. 85	5. 2
CC ₆	0	1. 75	0. 85	5. 1
ベンゼン	21. 5	0. 7	11. 1	—
R. O. N.	80. 3	65	72. 9	74. 8

【0040】

異性化プラントの仕込物とその流出物との間のオクタン価利得（ゲイン）（RON）は非常に低い。軽質改質物に対してオクタン価（RON）の損失がある。

【0041】

注：上記の各表において

- 22DMC₄ = 2,2-ジメチルブタン
 23DMC₄ = 2,3-ジメチルブタン
 2MC₅ = 2-メチルペンタン
 3MC₅ = 3-メチルペンタン
 CC₅ = シクロペンタン
 MCC₅ = メチル シクロペンタン
 CC₆ = シクロヘキサン

フロントページの続き

(74)代理人 100083149

弁理士 日比 紀彦

(72)発明者 クリスチーヌ トラヴェール

フランス国 リイル マルメゾン リュ デ クドロール 25-2

(72)発明者 フィリップ クルチ

フランス国 ウーユ リュ コンドルセ 91

(72)発明者 パトリック サラザン

フランス国 リイル マルメゾン アレ デ グリシン 5

審査官 大工原 大二

(56)参考文献 米国特許第03025248 (US, A)

特開平02-215892 (JP, A)

欧州特許出願公開第00552070 (EP, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00~38/74

C10G 35/06

JSTPlus(JDream2)

CAplus(STN)