

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4958413号  
(P4958413)

(45) 発行日 平成24年6月20日(2012.6.20)

(24) 登録日 平成24年3月30日(2012.3.30)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 O G 50/00 (2006.01)  
 B O 1 J 21/12 (2006.01)  
 B O 1 J 35/10 (2006.01)  
 C O 7 C 2/10 (2006.01)

C 1 O G 50/00  
 B O 1 J 21/12 Z  
 B O 1 J 35/10 3 O 1 G  
 C O 7 C 2/10

請求項の数 29 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2005-207552 (P2005-207552)  
 (22) 出願日 平成17年7月15日(2005.7.15)  
 (65) 公開番号 特開2006-28519 (P2006-28519A)  
 (43) 公開日 平成18年2月2日(2006.2.2)  
 審査請求日 平成20年7月11日(2008.7.11)  
 (31) 優先権主張番号 0407899  
 (32) 優先日 平成16年7月15日(2004.7.15)  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 591007826  
 イエフペ エネルジ ヌヴェル  
 I F P E N E R G I E S N O U V E L  
 L E S  
 フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ マ  
 ルメゾン セデックス アヴニユ ド ボ  
 ワーブレオ 1 エ 4  
 (74) 代理人 100083149  
 弁理士 日比 紀彦  
 (74) 代理人 100060874  
 弁理士 岸本 瑛之助  
 (74) 代理人 100079038  
 弁理士 渡邊 彰  
 (74) 代理人 100069338  
 弁理士 清末 康子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカ-アルミナをベースとする触媒を用いたオレフィン類のオリゴマー化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オレフィン類のオリゴマー化方法であって、オリゴマー化触媒が、5重量%を超えるが95重量%以下の量のシリカ( $\text{SiO}_2$ )を含有するシリカ-アルミナをベースとする非ゼオライト担体を含み、かつ、次の特性を有するものである、オリゴマー化方法：

- 水銀ポロシメトリーによって測定された平均細孔直径：20～140 ；
- 水銀ポロシメトリーによって測定された総細孔容積：0.1～0.6 ml / g ；
- 窒素ポロシメトリーによって測定された総細孔容積：0.1～0.6 ml / g ；
- B E T比表面積：100～550  $\text{m}^2$  / g ；
- 水銀ポロシメトリーによって測定された、140 を超える直径を有する細孔に含まれる細孔容積：0.1 ml / g 未満；
- 水銀ポロシメトリーによって測定された、160 を超える直径を有する細孔に含まれる細孔容積：0.1 ml / g 未満；
- 水銀ポロシメトリーによって測定された、200 を超える直径を有する細孔に含まれる細孔容積：0.1 ml / g 未満；
- 水銀ポロシメトリーによって測定された、500 を超える直径を有する細孔に含まれる細孔容積：0.1 ml / g 未満、好ましくは0.05 ml / g 未満、さらに好ましくは0.02 ml / g 未満、特に好ましくは0.01 ml / g 未満；および
- X線回折図が、ガンマアルミナの主要特性ピークを含んでいる。

【請求項 2】

10

20

前記触媒が次のような細孔分布を有している請求項 1 に記載の方法：

- 水銀ポロシメトリーにより測定された、 $(D_{平均} - 30) \sim (D_{平均} + 30)$  の直径を有する細孔に含まれる容積  $V_2$  の総水銀容積に対する比が 0.6 を超える；
- 水銀ポロシメトリーにより測定された、 $(D_{平均} + 30)$  を超える直径を有する細孔に含まれる容積  $V_3$  が 0.1 ml / g 未満である  $p$ ；および
- 水銀ポロシメトリーにより測定された、 $(D_{平均} + 15)$  を超える直径を有する細孔に含まれる容積  $V_6$  が 0.2 ml / g 未満である。

【請求項 3】

前記触媒担体の陽イオン性不純物の含有量が 0.1 重量% 未満である請求項 1 または 2 に記載の方法。

10

【請求項 4】

前記触媒担体の陰イオン性不純物含有量が 0.5 重量% 未満である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 5】

前記触媒担体が、蛍光 X 線により求められる  $Si / Al$  比が全体の  $Si / Al$  比よりも小さいまたは大きい少なくとも 2 つのシリカ - アルミナ帯域を含んでいる請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 6】

前記触媒担体が、蛍光 X 線により求められる  $Si / Al$  比が全体の  $Si / Al$  比に等しく、2.3 未満の単一のシリカ - アルミナ帯域を含んでいる請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 7】

前記触媒が、元素の周期表第 I V B、V B および V I B 族ならびに第 V I I I 族第一列の元素のうちから選ばれた少なくとも 1 種の金属元素を含有している請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 8】

前記触媒が担体表面に担持されたドーパント元素としてケイ素を含有している請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 9】

前記オレフィン類が、接触分解装置、水蒸気分解装置、パラフィン脱水素装置、メタノールから水および軽質オレフィンへの重合脱水装置および任意の他の軽質オレフィン源のうちから選ばれた 1 つ以上の供給源に由来するものである請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の方法。

30

【請求項 10】

オリゴマー化触媒へ送られるオレフィン留分が、オリゴマー化反応器へ導入される前に、水、硫黄含有誘導体、塩基性窒素含有誘導体などの不純物を含まない請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 11】

次の工程を包含する請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 つに記載の方法：

- ・ C4 オレフィン留分を、イソブテンの量の 90% より多くが二量体および三量体に転化される一方で、n - ブテンの総転化率が 10% 未満に限定されるオリゴマー化する工程、および、
- ・ オリゴマー化反応の流出液を蒸留に付して、ブタン、イソブタンおよびオリゴマー化時に反応しなかったブテン類を 90 重量% 超含有する留分（軽質流出液）であって、該留分の少なくとも一部がその後にアルキル化装置または水和装置に供給される、留分と、ガソリン基剤として続いて用いられる得られたオリゴマーによって構成された別の留分とを得る工程。

40

【請求項 12】

前記オリゴマー化反応は、30 ~ 300 の温度、0.1 ~ 20 MPa の圧力、0.05 ~ 5 h<sup>-1</sup> の触媒容積当りかつ毎時間当りの炭化水素原料油溶液で行われる請求項 11

50

に記載の方法。

【請求項 1 3】

得られたオリゴマー類は、補足のオリゴマー化反応器に再注入される請求項 1 1 または 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

軽質オリゴマー化流出液は、水素化異性化反応器に導入される請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 1 5】

C 4 オレフィンまたは C 3 ~ C 4 オレフィン留分を、原料油中に含まれているブテン類の 8 0 % 未満が転化され、原料油中に含まれるイソブテンの少なくとも 8 0 % が二量体または三量体に転化されるように、オリゴマー化する請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 つに記載の方法。

10

【請求項 1 6】

前記オリゴマー化反応は、4 0 ~ 2 5 0 の温度、0 . 1 ~ 1 0 M P a の圧力、0 . 0 5 ~ 5 h <sup>-1</sup> の間の触媒容積当りかつ毎時間当りの炭化水素原料油容積で行われる請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

イソブテンは、前もってオレフィン原料油から実質的に除去されている請求項 1 5 または 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 8】

20

次の工程を包含する請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 つに記載の方法：

- ・ 第一のオリゴマー化反応器中で C 4 または C 3 ~ C 4 オレフィン留分が処理される第一のオリゴマー化工程。そこでは、原料油中に含まれる n - ブテンの総転化率は 4 5 % 未満であり、イソブテンの転化率は 8 0 % を超え、得られるオリゴマー類は 8 0 % 以上が二量体および三量体である；
- ・ 第一のオリゴマー化工程からの流出液が分留塔へ送入され、イソブテンおよび未転化 n - ブテン類を含有する第一の留分と、9 0 % はオリゴマー化反応による二量体および三量体を構成する第二の留分とを回収する；
- ・ 回収された第一の留分が第二のオリゴマー化反応器に導入される第二のオリゴマー化工程。そこでは、n - ブテン類の少なくとも 5 0 % が転化される；および
- ・ 第二のオリゴマー化工程からの流出液が、第一のオリゴマー化反応器に連結された分留塔または第二の塔へ送入される。

30

【請求項 1 9】

前記オリゴマー化反応は、4 0 ~ 2 5 0 の温度、0 . 1 ~ 1 0 M P a の圧力、0 . 0 5 ~ 5 h <sup>-1</sup> の触媒容積当りかつ毎時間当りの炭化水素原料油量で行われる請求項 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 0】

C 4 オレフィン留分または C 3 ~ C 4 オレフィン留分を、1 - ブテンの少なくとも 9 0 %、2 - ブテンの少なくとも 8 0 % およびイソブテンの少なくとも 9 7 % が転化されるように、オリゴマー化する請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 つに記載の方法。

40

【請求項 2 1】

前記オリゴマー化反応は、6 0 ~ 2 5 0 の温度、0 . 1 ~ 1 0 M P a の圧力、0 . 0 5 ~ 5 h <sup>-1</sup> の触媒容積当りかつ毎時間当りの炭化水素原料油量で行われる請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 2】

C 3 オレフィン留分を、原料油中に含まれているプロピレンの少なくとも 8 0 % が転化されるように、オリゴマー化する請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 2 3】

前記オリゴマー化反応は、3 0 ~ 3 0 0 の温度、0 . 1 ~ 2 0 M P a の圧力、0 . 0 5 ~ 5 h <sup>-1</sup> の触媒容積当りかつ毎時間当りの炭化水素原料油容積で行われる請求項 2 2

50

に記載の方法。

【請求項 2 4】

オリゴマー化反応器が固定床反応器である請求項 1 ~ 2 3 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 2 5】

未転化流出液の少なくとも一部がオリゴマー化反応器へ再循環される請求項 1 ~ 2 4 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 2 6】

前記原料油は、他の供給源由来であり、オレフィン原料油と同一の分子量および / またはこれより重い分子量を有する脂肪族または環状のオレフィンを添加することによって希釈される請求項 1 ~ 2 5 のいずれか 1 つに記載の方法。

10

【請求項 2 7】

出口で得られるオレフィン留分が 1 5 0 を超える温度で始まる沸点をもつ請求項 1 ~ 2 6 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 2 8】

前記得られたオレフィン留分は、次に部分的にまたは完全に水素化される請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 2 9】

水銀圧入法によって測定された触媒の平均細孔直径が 4 0 ~ 1 2 0 である請求項 1 ~ 2 8 のいずれか 1 つに記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、マクロ細孔含有量を低下させたシリカ - アルミナをベースとするオリゴマー化触媒を使用して、炭素原子数 2 ~ 8 の軽質オレフィン原料油から、とりわけプロピレンおよび / またはブテン類を高い比率で含有する軽質オレフィン原料油から、燃料、例えばガソリンおよび / または灯油を製造することができるオレフィン類のオリゴマー化方法に関する。すでに文献に記載されているシリカ - アルミナタイプの触媒と比較して、本発明の触媒は、上記方法においてより高い活性を示す。

【背景技術】

30

【0 0 0 2】

軽質オレフィン類をオリゴマー化してより高い分子量のオレフィン類を製造する方法が、石油精製および石油化学において、軽質オレフィン類をガソリン、灯油または軽油タイプの燃料あるいは溶媒の主成分へと価値を高めるために、広く用いられている。これらのオリゴマー化反応は、触媒、大抵の場合には固体触媒の存在下で行われる。前記のオレフィン類は結合して、二量体、三量体、四量体などになり、オリゴマー化の程度は、使用した触媒のタイプ、温度および圧力の操作条件に依存する。石油精製および石油化学の領域で周知の、同範囲の製造物をもたらす他の方法を超える前記オリゴマー化方法の長所は、得られる化合物類が硫黄を含有せず、かつ、芳香族化合物類をきわめてわずかしき含有しないことにある。しばしば文献に挙げられている固体オリゴマー化触媒は、固体リン酸タイプの触媒（例えば特許文献 1 および 2）、シリカ - アルミナ（例えば特許文献 3 ~ 5）、ゼオライト類（例えば特許文献 6 および 7）および、よりわずかしきではあるが、ヘテロポリアニオン類（例えば特許文献 8）である。

40

【0 0 0 3】

固体リン酸タイプの触媒は、オリゴマー化において良好な活性を示すが、取扱い、とりわけ排出時の取扱いが困難である。それらがオレフィン類の存在下で塊が大きくなる傾向があるからである。さらに、それらは再生され得ない。ヘテロポリアニオンタイプの触媒では、重合度が限られる。それらの高温での耐久性が充分でないからである。ゼオライト類は、それらの細孔内での形状選択性のために上記の触媒類よりも枝分れの程度が限られたオリゴマー類を与える。このことは、適切なセタン価を示さなければならない軽油の

50

製造には好都合であるが、例えば良好なオクタン価を示さなければならないガソリンの生産にとってはあまり好都合ではない。最後に、文献に挙げられているシリカ - アルミナタイプの触媒の多孔度は非常に変わりやすく、そのために、その製造物の特性が異なってくる。例えば特許文献 5 は、プロピレンのオリゴマー化に、シリカ / アルミナのモル比が 30 / 1 ~ 500 / 1、比表面積が 500 ~ 1000 m<sup>2</sup> / g、総細孔容積が 0.3 ~ 0.6 ml / g、平均細孔直径が大きくとも約 1 nm で、いかなる細孔も 3 nm を超える直径を示さない非晶質のシリカ - アルミナを使用することを権利として主張している。特許文献 4 は、C<sub>4</sub> オレフィン類のオリゴマー化に、シリカの質量含有率が 60 ~ 95 %、比表面積 50 ~ 500 m<sup>2</sup> / g、総細孔容積 0.4 ~ 0.9 mg / g の非晶質シリカ - アルミナであって、X 線回折においてアルミナ相を示さないものを使用することを権利として主張している。

10

【特許文献 1】米国特許第 2 9 1 3 5 0 6 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 3 6 6 1 8 0 1 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 4 1 9 7 1 8 5 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 4 5 4 4 7 9 1 号明細書

【特許文献 5】欧州特許第 0 4 6 3 6 7 3 号明細書

【特許文献 6】米国特許第 4 6 4 2 4 0 4 号明細書

【特許文献 7】米国特許第 5 2 8 4 9 8 9 号明細書

【特許文献 8】印度国特許第 1 7 0 9 0 3 号明細書

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、マクロ細孔含有量を低下させたシリカ - アルミナをベースとするオリゴマー化触媒を使用して、炭素原子数 2 ~ 8 の軽質オレフィン原料油から、とりわけプロピレンおよび / またはブテン類を高い比率で含有する軽質オレフィン原料油から、燃料、例えばガソリンおよび / または灯油を製造することができるオレフィン類のオリゴマー化方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明のオレフィン類のオリゴマー化方法は、オリゴマー化触媒が、5 重量 % を超えるが 95 重量 % 以下の量のシリカ (SiO<sub>2</sub>) を含有するシリカ - アルミナをベースとする非ゼオライト担体を含み、かつ、次の特性を有するものである。

30

【0006】

- 水銀ポロシメトリーによって測定された平均細孔直径：20 ~ 140
- 水銀ポロシメトリーによって測定された総細孔容積：0.1 ~ 0.6 ml / g
- 窒素ポロシメトリーによって測定された総細孔容積：0.1 ~ 0.6 ml / g
- BET 比表面積：100 ~ 550 m<sup>2</sup> / g
- 水銀ポロシメトリーによって測定された、140 を超える直径を有する細孔に含まれる細孔容積：0.1 ml / g 未満
- 水銀ポロシメトリーによって測定された、160 を超える直径を有する細孔に含まれる細孔容積：0.1 ml / g 未満
- 水銀ポロシメトリーによって測定された、200 を超える直径を有する細孔に含まれる細孔容積：0.1 ml / g 未満
- 水銀ポロシメトリーによって測定された、500 を超える直径を有する細孔に含まれる細孔容積：0.1 ml / g 未満、好ましくは 0.05 ml / g 未満、さらに好ましくは 0.02 ml / g 未満、特に好ましくは 0.01 ml / g 未満
- X 線回折図が、アルファ、ロー、カイ、エータ、ガンマ、カップパ、シータおよびデルタアルミナからなる群に含まれる少なくとも 1 種の遷移アルミナの少なくとも主要特性ピークを含んでいる。

40

【0007】

50

上記本発明の方法において、前記触媒が次のような細孔分布を有していることが好ましい。

【0008】

- 水銀ポロシメトリーにより測定された、 $(D_{平均} - 30) \sim (D_{平均} + 30)$  の直径を有する細孔に含まれる容積  $V_2$  の総水銀容積に対する比が 0.6 を超える
- 水銀ポロシメトリーにより測定された、 $(D_{平均} + 30)$  を超える直径を有する細孔に含まれる容積  $V_3$  が 0.1 ml/g 未満である
- 水銀ポロシメトリーにより測定された、 $(D_{平均} + 15)$  を超える直径を有する細孔に含まれる容積  $V_6$  が 0.2 ml/g 未満である

上記本発明の方法において、前記触媒の X 線回折図が、エータ、シータ、デルタおよびガンマアルミナからなる群に含まれる少なくとも 1 種の遷移アルミナの少なくとも主特性ピークを含んでいることが好ましい。

10

【0009】

上記本発明の方法において、前記触媒の X 線回折図が、エータおよびガンマアルミナからなる群に含まれる少なくとも 1 種の遷移アルミナ類の少なくとも主特性ピークを含んでいることが好ましい。

【0010】

上記本発明の方法において、前記触媒担体の陽イオン性不純物の含有量が 0.1 重量% 未満であることが好ましい。

【0011】

20

上記本発明の方法において、前記触媒担体の陰イオン性不純物含有量が 0.5 重量% 未満であることが好ましい。

【0012】

上記本発明の方法において、前記触媒担体が、蛍光 X 線により求められる  $Si/Al$  比が全体の  $Si/Al$  比よりも小さいまたは大きい少なくとも 2 つのシリカ - アルミナ帯域を含んでいることが好ましい。

【0013】

上記本発明の方法において、前記触媒担体が、蛍光 X 線により求められる  $Si/Al$  比が全体の  $Si/Al$  比に等しく、2.3 未満の単一のシリカ - アルミナ帯域を含んでいることが好ましい。

30

【0014】

上記本発明の方法において、前記触媒が、元素の周期表第 I V B、V B および V I B 族ならびに第 V I I 族第一列の元素のうちから選ばれた少なくとも 1 種の金属元素を含有していることが好ましい。

【0015】

上記本発明の方法において、前記触媒が担体表面に担持されたドーパント元素としてケイ素を含有していることが好ましい。

【0016】

上記本発明の方法において、前記オレフィン類が、接触分解装置、水蒸気分解装置、パラフィン脱水素装置、メタノールから水および軽質オレフィンへの重合脱水装置および任意の他の軽質オレフィン源のうちから選ばれた 1 つ以上の供給源に由来するものであることが好ましい。

40

【0017】

上記本発明の方法において、オリゴマー化触媒へ送られるオレフィン留分が、オリゴマー化反応器へ導入される前に、水、硫黄含有誘導体、塩基性窒素含有誘導体などの不純物を含まないことが好ましい。

【0018】

上記本発明の方法において、次の工程を包含することが好ましい。

【0019】

- ・ C4 オレフィン留分を、イソブテンの量の 90% より多くが二量体および三量体に転

50

化される一方で、 $n$ -ブテンの総転化率が10%未満に限定されるオリゴマー化する工程、および、

- ・ オリゴマー化反応の流出液を蒸留に付して、ブタン、イソブタンおよびオリゴマー化時に反応しなかったブテン類を90重量%超含有する留分（軽質流出液）であって、該留分の少なくとも一部がその後にアルキル化装置または水和装置に供給される、留分と、ガソリン基剤として続いて用いられる得られたオリゴマーによって構成された別の留分とを得る工程。

【0020】

上記本発明の方法において、前記オリゴマー化反応は、30～300の温度、0.1～20MPaの圧力、0.05～5h<sup>-1</sup>の触媒容積当りかつ毎時間当りの炭化水素原料油溶液で行われることが好ましい。

10

【0021】

上記本発明の方法において、得られたオリゴマー類は、補足のオリゴマー化反応器に再注入されることが好ましい。

【0022】

上記本発明の方法において、軽質オリゴマー化流出液は、水素化異性化反応器に導入されることが好ましい。

【0023】

上記本発明の方法において、前記C4オレフィンまたはC3～C4オレフィン留分は、原料油中に含まれているブテン類の80%未満が転化され、原料油中に含まれるイソブテンの少なくとも80%が二量体または三量体に転化されるように、オリゴマー化を経ることが好ましい。

20

【0024】

上記本発明の方法において、前記オリゴマー化反応は、40～250の温度、0.1～10MPaの圧力、0.05～5h<sup>-1</sup>の間の触媒容積当りかつ毎時間当りの炭化水素原料油容積で行われることが好ましい。

【0025】

上記本発明の方法において、イソブテンは、前もってオレフィン原料油から実質的に除去されていることが好ましい。

【0026】

上記本発明の方法において、次の工程を包含することが好ましい。

30

【0027】

- ・ 第一のオリゴマー化反応器中でC4またはC3～C4オレフィン留分が処理される第一のオリゴマー化工程。そこでは、原料油中に含まれる $n$ -ブテンの総転化率は45%未満であり、イソブテンの転化率は80%を超え、得られるオリゴマー類は80%以上が二量体および三量体である；

- ・ 第一のオリゴマー化工程からの流出液が分留塔へ送入され、イソブテンおよび未転化 $n$ -ブテン類を含有する第一の留分と、90%はオリゴマー化反応による二量体および三量体を構成する第二の留分とを回収する

- ・ 回収された第一の留分が第二のオリゴマー化反応器に導入される第二のオリゴマー化工程。そこでは、 $n$ -ブテン類の少なくとも50%が転化される

40

- ・ 第二のオリゴマー化工程からの流出液が、第一のオリゴマー化反応器に連結された分留塔または第二の塔へ送入される

上記本発明の方法において、前記オリゴマー化反応は、40～250の温度、0.1～10MPaの圧力、0.05～5h<sup>-1</sup>の触媒容積当りかつ毎時間当りの炭化水素原料油量で行われることが好ましい。

【0028】

上記本発明の方法において、C4オレフィン留分またはC3～C4オレフィン留分は、1-ブテンの少なくとも90%、2-ブテンの少なくとも80%およびイソブテンの少なくとも97%が転化されるようにオリゴマー化を経ることが好ましい。

50

## 【 0 0 2 9 】

上記本発明の方法において、前記オリゴマー化反応は、60～250 の温度、0.1～10 MPa の圧力、0.05～5 h<sup>-1</sup> の触媒容積当りかつ毎時間当りの炭化水素原料油量で行われることが好ましい。

## 【 0 0 3 0 】

上記本発明の方法において、C3 オレフィン留分は、原料油中に含まれているプロピレンの少なくとも80%が転化されるように、オリゴマー化を経ることが好ましい。

## 【 0 0 3 1 】

上記本発明の方法において、前記オリゴマー化反応は、30～300 の温度、0.1～20 MPa の圧力、0.05～5 h<sup>-1</sup> の触媒容積当りかつ毎時間当りの炭化水素原料油容積で行われることが好ましい。

10

## 【 0 0 3 2 】

上記本発明の方法において、オリゴマー化反応器が固定床反応器であることが好ましい。

## 【 0 0 3 3 】

上記本発明の方法において、未転化流出液の少なくとも一部がオリゴマー化反応器へ再循環されることが好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

上記本発明の方法において、前記原料油は、他の供給源由来であり、オレフィン原料油と同一の分子量および/またはこれより重い分子量を有する脂肪族または環状のオレフィンを添加することによって希釈されることが好ましい。

20

## 【 0 0 3 5 】

上記本発明の方法において、出口で得られるオレフィン留分が150 を超える温度で始まる沸点をもつことが好ましい。

## 【 0 0 3 6 】

上記本発明の方法において、前記得られたオレフィン留分は、次に部分的にまたは完全に水素化されることが好ましい。

## 【 0 0 3 7 】

上記本発明の方法において、水銀圧入法によって測定された触媒の平均細孔直径が40～120 であることが好ましい。

30

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 3 8 】

以下の説明文において、用語「オリゴマー化」は、あるオレフィンの他のオレフィンへの付加反応すべてを意味する。

## 【 0 0 3 9 】

本発明は、特定のシリカ - アルミナ触媒であって、該触媒は、5重量%を超えるが95重量%以下の量のシリカ(SiO<sub>2</sub>)を含有するシリカ - アルミナをベースとする非ゼオライトの担体を含み、下記特性を有する触媒を使用するオレフィン類のオリゴマー化方法に関する：

- 水銀ポロシメトリーによって測定された平均細孔直径：20～140
- 水銀ポロシメトリーによって測定された総細孔容積：0.1～0.6 ml / g
- 窒素ポロシメトリーによって測定された総細孔容積：0.1～0.6 ml / g
- BET比表面積：100～550 m<sup>2</sup> / g
- 水銀ポロシメトリーによって測定された、直径が140 を超える細孔に含まれる細孔容積：0.1 ml / g 未満
- 水銀ポロシメトリーによって測定された、直径が160 を超える細孔に含まれる細孔容積：0.1 ml / g 未満
- 水銀ポロシメトリーによって測定された、直径が200 を超える細孔に含まれる細孔容積：0.1 ml / g 未満
- 水銀ポロシメトリーによって測定された、直径が500 を超える細孔に含まれる

40

50



細孔容積：0.1 ml / g 未満、好ましくは0.05 ml / g 未満、さらに好ましくは0.02 ml / g 未満、特に好ましくは0.01 ml / g 未満

- X線回折図が、アルファ、ロー、カイ、エータ、ガンマ、カップ、テータおよびデルタアルミナからなる群に含まれる少なくとも1つの遷移アルミナ類の少なくとも主特性ピークを含んでいる。

#### 【0040】

(オリゴマー化触媒の説明)

(特徴化技術)

以下の本発明の説明において、用語「比表面積」は、定期刊行物「ザ・ジャーナル・オブ・アメリカン・ソサイアティ(The Journal of the American Society)」60, 309 (1938)に記載されているブルナウア・エメット・テラー(BRUNAUER - EMMETT - TELLER)の方法に基づいて制定されている規格ASTM D3663-78に従って窒素の吸着により測定されたBET比表面積を意味する。

#### 【0041】

以下の本発明の説明において、用語「触媒の水銀容積(mercury volume of catalysts)」は、484ダイン/cmの表面張力および140°の非晶質シリカ-アルミナ触媒に対する接触角を用いる、最大圧力4000バールでの規格ASTM D4284-83に従う水銀ポロシメトリー圧入(mercury porosimetric intrusion)によって測定された容積を意味する。水銀平均直径(mean mercury diameter)は、これに該当する直径未満の直径を有する全細孔が36~1000の細孔容積( $V_{Hg}$ )の50%を構成するような直径として定義される。濡れ角度(wetting angle)は、Jean CharpinとBernard Rasneurの著作「Techniques de l'ingenieur, traite analyse et caracterisation」, 第1050-5頁の推奨に従い、140°に等しいとみなした。

#### 【0042】

より正確を期すために言えば、以下の本文で示した水銀容積の値(ml/g)は、[ { 試料について測定された総水銀容積の値(ml/g) } - { 30 psi (約2バール)に相当する圧力で同じ試料について測定された水銀容積の値(ml/g) } ] に相当する。平均水銀直径も、これに該当する直径未満のサイズを有する全細孔が全水銀細孔容積の50%を構成する直径として定義される。

#### 【0043】

細孔分布をよりよく特徴付けるために、最後に、水銀細孔分布特性(mercury pore distribution characteristics)の基準を規定する：容積V1は、直径が(平均直径-30)より小さい細孔に含まれる容積に相当する。容積V2は、(平均直径-30)以上で、(平均直径+30)より小さい直径の細孔に含まれる容積に相当する。容積V3は、(平均直径+30)以上の直径の細孔に含まれる容積に相当する。容積V4は、直径が(平均直径-15)より小さい細孔に含まれる容積に相当する。容積V5は、(平均直径-15)以上で、(平均直径+15)よりは小さい直径の細孔に含まれる容積に相当する。容積V6は、(平均直径+15)以上の直径の細孔に含まれる容積に相当する。

#### 【0044】

窒素の吸着によって測定された細孔分布は、バレット・ジョイナー・ハレンダ(Barrett - Joyner - Halenda)(BJH)モデルによって測定される。BJHモデルによる窒素の吸着-脱着等温線は、E.P.Barrett、L.G.JoynerおよびP.P.Halendaにより定期刊行物「The Journal of the American Society」73、373(1951)に記載されている。本発明の以下の説明において、用語「窒素吸着容積(nitrogen adsorption volume)」は、窒素が全ての細孔を満たしたと認められる圧力である $P/P_0 = 0.99$ に対して測定された容積を意味する。平均窒素脱着直径(mean nitrogen desorption diameter)は、これに該当する直径に満たない細孔の全てが窒素等温線の脱着分岐上で測定された細孔容積( $V_p$ )の50%を構成するような直径として定義される。

#### 【0045】

用語「吸着表面積 (surface adsorption)」は、吸着等温線の分枝上で測定された表面積を意味する。たとえば、A.Leclouxの「Memoires de la Societe Royale des Sciences de Liege」, 6<sup>th</sup> series, volume1, section4, pp169-209(1971)の論文参照。

【 0 0 4 6 】

ナトリウムの含有量は、原子吸光分析によって測定された。

【 0 0 4 7 】

X線回折は、本発明の触媒の特性決定に使用され得る技術である。以下の説明において、X線分析は、粉体について、反射モードで動作し、バックモノクロメーターを備えた Philips PW1830回折計により、CoKアルファ線 ( $K_{\alpha 1} = 1.7890$ 、 $IK_{\alpha 2} = 1.793$ 、強度比  $K_{\alpha 1} / K_{\alpha 2} = 0.5$ ) を用いて実施された。ガンマアルミナのX線回折図については、ICDDデータベースのナンバー10-0425が参照される。特記すれば、2つの最も強いピークが、 $1.39 \sim 1.40$  のdおよび  $1.97 \sim 2.00$  のdに相当する位置にある。用語「d」は、角位置からブラッグの関係式 ( $2d(\sin \theta) = n \cdot \lambda$ ) を用いて導かれる格子面間隔である。用語「ガンマアルミナ」は、以下の説明文において、とりわけ、例えば、立方晶系ガンマ、プソイド立方晶系ガンマ、正方晶系ガンマ、結晶化が不完全またはわずかなガンマ、大表面積のガンマ、小表面積のガンマ、嵩高ベーマイト由来のガンマ、結晶ベーマイト由来のガンマ、結晶化が不完全またはわずかなベーマイトに由来するガンマ、結晶ベーマイトと非晶質ゲルとの混合物に由来するガンマ、非晶質ゲル由来のガンマ、デルタへ移行中のガンマの各アルミナからなる群に含まれるアルミナを意味する。エータ、デルタおよびテータアルミナの回折ピークについては、B.C.Lippens、J.J.Steggerdaによる論文「Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts」, E.G.Linsen) 編, Academic Press, London, 1970年、p171-211が参照される。

【 0 0 4 8 】

本発明の触媒の場合、X線回折図は、非晶質シリカの存在に特徴的なブロードピークを示す。

【 0 0 4 9 】

さらに、以下の説明文の全体において、アルミナ化合物は、XRD技術によっては検出が困難な非晶質フラクションを含んでもよい。それゆえ、以後は、本説明文において使用されるまたは記載されるアルミナ化合物類は、非晶質または低結晶性のフラクションを含有し得ることを暗に意味している。

【 0 0 5 0 】

本発明の触媒類を、ブリューカー (Bruker) 社のMSL400タイプ分光計を用い、4mmプローブで、固体<sup>27</sup>Al MAS NMRにより分析した。試料の回転速度は約11kHzである。可能性として、アルミニウムのNMRは、以下のケミカルシフトを有する3タイプのアルミニウムを区別することができる：

- 100 ~ 40 ppm、4配位タイプのアルミニウム  $Al_{IV}$ 、
- 40 ~ 20 ppm、5配位タイプのアルミニウム  $Al_V$ 、
- 20 ~ -100 ppm、6配位タイプのアルミニウム  $Al_{VI}$ 。

【 0 0 5 1 】

アルミニウム原子は、四極核である。特定の分析条件 (弱い無線周波数場：30kHz、小さい衝撃角： $\gamma/2$  および水飽和試料) 下で、マジックアングルスピニング (magic angle spinning: MAS) NMR技術は定量的技術である。MAS NMRスペクトルの分解により、異なる種の量に関する情報を直接得ることが可能になる。スペクトルは、1Mの硝酸アルミニウム溶液に対するケミカルシフトとして固定される。アルミニウムのシグナルは0ppmである。 $Al_{IV}$  および  $Al_V$  について100 ~ 20 ppmのシグナルを積分することとした。これは面積1に相当する。 $Al_{VI}$  については20 ~ -100 ppmのシグナルを積分することとした。これは面積2に相当する。本発明の以下の説明において、用語「八面体  $Al_{VI}$  の割合」は、面積2 / (面積1 + 面積2) の比を意味する

。

## 【0052】

本発明の触媒の特性を求める使用可能な一方法は、透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscopy: TEM) 法である。このためには、X線解析用のエネルギー分散分光計 (energy dispersion spectrometer: EDS) (例えば Tracor または Edax) を備えた電子顕微鏡 (JEOL 2010 タイプまたは Philips Tecna i20 F タイプ、場合により走査型) を用いる。EDS 検出器は、軽い元素を検出できなければならない。これら2つの手段、TEMとEDS組合せは、良好な空間分解能で、画像取得と局所的化学分析を組み合わせることができる。

## 【0053】

このタイプの分析の場合、試料を乳鉢中で微細に乾式粉碎し、次に、この粉体を樹脂に含ませて、厚さ約70nmの極薄の切片を作製する。これらの切片を、担体として機能する穴が空けられた非晶質炭素膜で被覆された銅製金網上に採取する。次に、それらを顕微鏡に導入し、高真空下に観測および分析を行う。その場合、画像において、試料帯域と樹脂帯域の区別が容易である。次に、工業製品試料の異なる帯域について、所定回数、最低10回、好ましくは15~30回の分析を行う。それらの帯域を分析するための電子ビームのサイズ (分析される帯域のサイズをほぼ決定する) は、最大で直径50nm、好ましくは20nm、より好ましくは直径10、5、2または1nmである。走査モードでは、分析される帯域は、走査される帯域のサイズによってきまり、通常より小さいビームのサイズにはよらない。

## 【0054】

EDS 分光計によって集められたX線スペクトルの半定量的処理によって、各分析対象帯域について Al と Si との相対濃度 (原子%) および Si / Al の比を得ることができる。それゆえ、この測定群の平均 Si / Al<sub>m</sub> および標準偏差を計算できる。以下の本発明の説明に限定されない例において、50nmのプロープが、別途断らない限り、本発明の触媒の特性を求めるために用いられた。

## 【0055】

圧縮充填密度 (settled packing density: SPD) は、J.F.Le Page、J.Cosyns、P.Courty、E.Freund、J-P.Franck、Y.Jaguin、C.Marcilly、G.Martino、J.Miquel、R.Montarnal、A.Sugler、H.van Landeghemの著作である「Applied Heterogeneous Catalysis」, Technip、Paris、1987に記載されているようにして、測定される。適当な目盛つきシリンダーに順次充填して一杯にし、2回の順次の充填の間にシリンダーを揺り動かして体積が一定になるまで触媒を詰め込む。この測定は、通常、直径に対する高さの比が5:1に近いシリンダーに詰め込まれた触媒1000cm<sup>3</sup>について行われる。この測定は、好ましくは、Quantachrome (登録商標) により市販されている Autotap (登録商標) などの自動化装置で実施される。

## 【0056】

マトリクスの酸性度は、IRによって測定される。IRスペクトルは、Nicolet Nexus-670タイプの干渉計により、ハップ-ゲンゼルタイプのアポダイゼーションを利用し、分解能4cm<sup>-1</sup>で記録される。試料 (20mg) を自立性ペレットの形に圧縮し、原位置分析セル (in situ analytical cell) に入れた (25~550、IRビームからオフセットされたオープン、10<sup>-6</sup>ミリバールの高真空)。ペレットの直径は16mmである。

## 【0057】

試料を、下記のようにして前処理して、物理的に吸着された水を除去し、触媒の表面を部分的に脱水酸化して、作用中の触媒の酸性度を示す画像を得る：

- 25 から 300 まで3時間かけて昇温
- 300 で10時間保持
- 温度を300 から25 まで3時間かけて降下。

## 【0058】

次に、塩基性のプローブ（ピリジン）を 25 、飽和圧力で吸着させ、次いで、下記の諸段階に従って熱脱着させる：

- 高真空下に 25 で 2 時間
- 高真空下に 100 で 1 時間
- 高真空下に 200 で 1 時間
- 高真空下に 300 で 1 時間。

#### 【0059】

前処理終了時および各脱着段階ごとに 25 で、累積時間を 100 秒とし、透過モードでスペクトルを記録する。それらのスペクトルを等質量（それゆえ同じ厚みであると仮定される）（精密には 20 mg）に置き直す。ルイス点の数は、すべての肩部を含めて、極大が  $1450\text{ cm}^{-1}$  付近にあるピークの表面積に比例する。ブレンステッド点の数は、極大が  $1545\text{ cm}^{-1}$  付近にあるピークの表面積に比例する。ブレンステッド点の数 / ルイス点の数の比を、上記の 2 つのピークの表面積の比に等しいと考える。一般に 25 でのそれらピークの面積を利用する。この比 B / L は、一般に、前処理終了時に 25 で記録されたスペクトルから算出される。

#### 【0060】

（オレフィンオリゴマー化触媒の特性）

本発明の方法で使用される触媒は、シリカ - アルミナをベースとし（すなわち、シリカおよびアルミナを含む）、以下の特性をもった非ゼオライト触媒である：

- シリカ（ $\text{SiO}_2$ ）の質量含有量が 5 重量％を超え、95 重量％以下、好ましくは 10 ~ 80 重量％、より好ましくは 20 重量％を超え、80 重量％未満、さらに好ましくは 25 重量％を超え、75 重量％未満である。シリカ含有量は、有利には 10 ~ 50 重量％である。

#### 【0061】

- 陽イオン性不純物の含有量が通常 0.1 重量％未満、好ましくは 0.05 重量％未満、より好ましくは 0.025 重量％未満である。用語「陽イオン性不純物」は、全アルカリ性化合物含有量を意味する。

#### 【0062】

- 陰イオン性不純物の含有量が通常 1 重量％未満、好ましくは 0.5 重量％未満、より好ましくは 0.1 重量％未満である。

#### 【0063】

本発明の方法で使用されるシリカ - アルミナは、好ましくはマイクロメートルレベルで均一なシリカ - アルミナであり、陽イオン性不純物（例えば  $\text{Na}^+$ ）の含有量が 0.1 重量％未満、好ましくは 0.05 重量％未満、より好ましくは 0.025 重量％未満であり、陰イオン性不純物（例えば  $\text{SO}_4^{2-}$  または  $\text{Cl}^-$ ）の含有量が 1 重量％未満、好ましくは 0.5 重量％未満、より好ましくは 0.1 重量％未満である。

#### 【0064】

かくして、マイクロメートルレベルで均一なシリカ - アルミナをもたらし、陽イオン性不純物（例えば  $\text{Na}^+$ ）の含有量が全体として 0.1 重量％未満、好ましくは 0.05 重量％未満、より好ましくは 0.025 重量％未満であり、陰イオン性不純物（例えば  $\text{SO}_4^{2-}$  または  $\text{Cl}^-$ ）が全体として 1 重量％未満、好ましくは 0.05 重量％未満の含有量である、当業者に既知のすべてのシリカ - アルミナ合成法が、本発明の対象である触媒の製造に適している。

#### 【0065】

本発明のオリゴマー化方法に用いられる触媒は、以下の特徴を有している。

#### 【0066】

- 水銀ポロシメトリーにより測定された触媒の平均細孔直径：20 ~ 140 、好ましくは 40 ~ 120 、より好ましくは 50 ~ 100
- 水銀ポロシメトリーにより測定され、 $(D_{\text{平均}} - 30)$  ~  $(D_{\text{平均}} + 30)$  である容積 V2 の水銀ポロシメトリーにより同様に測定された総細孔容積に対する比が好まし

10

20

30

40

50

くは 0.6 を超え、より好ましくは 0.7 を超え、一層より好ましくは 0.8 を超える。

【0067】

- 水銀ポロシメトリーにより測定された、直径が  $(D_{平均} + 30)$  を超える細孔中に含まれる容積  $V_3$  が好ましくは 0.1 ml/g 未満、より好ましくは 0.06 ml/g 未満、一層より好ましくは 0.04 ml/g 未満である。

【0068】

- 水銀ポロシメトリーにより測定された、 $(D_{平均} - 15) \sim (D_{平均} + 15)$  の容積  $V_5$  と水銀ポロシメトリーにより測定された  $(D_{平均} - 30) \sim (D_{平均} + 30)$  の容積  $V_2$  との比が好ましくは 0.6 を超え、より好ましくは 0.7 を超え、一層より好ましくは 0.8 を超える。

10

【0069】

- 水銀ポロシメトリーにより測定された、直径が  $(D_{平均} + 15)$  を超える細孔に含まれる容積  $V_6$  が好ましくは 0.2 ml/g 未満、より好ましくは 0.1 ml/g 未満、一層より好ましくは 0.05 ml/g 未満である。

【0070】

- 水銀ポロシメトリーにより測定された総細孔容積が 0.1 ~ 0.6 ml/g、好ましくは 0.20 ~ 0.50 ml/g である。

【0071】

- 窒素ポロシメトリーにより測定された総細孔容積が 0.1 ~ 0.6 ml/g、より好ましくは 0.20 ml/g ~ 0.50 ml/g の間である。

20

【0072】

- BET 比表面積が 100 ~ 550 m<sup>2</sup>/g、好ましくは 150 ~ 500 m<sup>2</sup>/g である。

【0073】

- 水銀ポロシメトリーにより測定された、直径が 140 を超える細孔に含まれる細孔容積が 0.1 ml/g 未満、好ましくは 0.05 ml/g 未満、より好ましくは 0.03 ml/g 未満である。

【0074】

- 水銀ポロシメトリーにより測定された、直径が 160 を超える細孔に含まれる細孔容積が 0.1 ml/g 未満、好ましくは 0.05 ml/g 未満、より好ましくは 0.025 ml/g 未満である。

30

【0075】

- 水銀ポロシメトリーにより測定された、直径が 200 を超える細孔に含まれる細孔容積が 0.1 ml/g 未満、好ましくは 0.05 ml/g 未満、より好ましくは 0.025 ml/g 未満である。

【0076】

- 水銀ポロシメトリーにより測定された、直径が 500 を超える細孔に含まれる細孔容積が 0.1 ml/g 未満、好ましくは 0.05 ml/g 未満、より好ましくは 0.02 ml/g 未満、一層より好ましくは 0.01 ml/g 未満である。

【0077】

- X線回折図が、ロー、カイ、カップ、エータ、ガンマ、テータおよびデルタアルミナからなる群に含まれる少なくとも1種の遷移アルミナ類の少なくとも主特性ピークを含んでおり、好ましくはガンマ、エータ、テータおよびデルタアルミナからなる群に含まれる少なくとも1種の遷移アルミナ類の少なくとも主特性ピークを含んでおり、より好ましくはガンマおよびエータアルミナの少なくとも主特性ピークを含んでおり、さらにより好ましくはX線回折図が 1.39 ~ 1.40 の d および 1.97 ~ 2.00 の d にピークを含んでいる。

40

【0078】

触媒の固体 <sup>27</sup>Al MAS NMR スペクトルは、2つの別個のピークブロックを示す。10 ppm 付近で共鳴する極大をもつ第一のタイプのアルミニウムは、-100 ~ 2

50

0 ppmに及んでいる。極大の位置は、これらの種が本質的に $Al_{IV}$ タイプ（八面体）のものであることを示唆している。極大が60 ppm付近で共鳴する第二の小さいタイプのアルミニウムは、20 ~ 110 ppmに及んでいる。これは、少なくとも2つの種に分解され得る。このブロックの主要な種は、 $Al_{IV}$ 原子（四面体）に対応する。本発明の方法で使用される触媒の場合、八面体 $Al_{IV}$ の割合は有利には50%を超え、好ましくは60%を超え、より好ましくは70%を超える。

【0079】

本発明の一実施態様では、当該触媒は少なくとも2つのシリカ - アルミナ帯域を含み、それらの帯域の $Si/Al$ 比は、蛍光X線により求められた総 $Si/Al$ 比より低いまたはより高い。このため、 $Si/Al$ 比が0.5に等しい触媒は、例えば、2つのシリカ - アルミナ帯域を有し、それら帯域の一方はTEMによって求められた $Si/Al$ 比が0.5未満であり、他方の帯域はTEMにより求められた $Si/Al$ 比が0.5 ~ 2.5である。

10

【0080】

本発明の他の一実施態様においては、触媒は単一のシリカ - アルミナ帯域を有し、その帯域の $Si/Al$ 比は、蛍光X線により求められた総 $Si/Al$ 比に等しく、6未満である。

【0081】

本発明の方法に使用される触媒の酸性度は、有利には、ピリジンの熱脱着のIRモニタリングによって測定されてもよいが、このことは本発明の範囲を限定するものではない。上記のような本発明の方法で使用される触媒の $B/L$ 比は、一般的には0.05 ~ 6であり、好ましくは0.5 ~ 2である。

20

【0082】

前記触媒は、場合により元素の周期表の第IVB族（例えばチタン、ジルコニウム、ハフニウム）、第VB族（例えばバナジウム、ニオブ、タンタル）、第VI族（例えばクロム、モリブデン、タングステン）ならびに第VIII族第一列（Fe、Co、Ni）のうちから選ばれた少なくとも1種の金属元素を含有してもよい。

【0083】

これらの金属の含有量は、最終の触媒重量の10%に達し得る。

【0084】

前記触媒はまた、場合により、担体表面に担持されたドーパント元素としてのケイ素を含有し得る。

30

【0085】

（本発明の方法で使用されるシリカ - アルミナ触媒の製造方法）

本出願人が見出したことは、いずれかの工程において、酸性媒体に部分的に可溶なアルミナ化合物を完全に可溶なシリカ化合物あるいは完全に可溶なアルミナおよびシリカ水和物の組合せと混合し、次いで、形状化し、続いて、水熱または加熱処理してそれをミクロメートルスケールで、さらにはナノメートルスケールで均質化することによって得られたシリカ - アルミナ触媒が、本発明のオリゴマー化方法において特に活性な触媒を製造することできることである。本出願人によって用いられるような用語「酸性媒体に部分的に可溶な」は、完全に可溶なシリカ化合物あるいはその組合せを添加する前に、前記アルミナ化合物を酸性溶液、例えば硝酸または硫酸と接触させると、その部分的溶解が惹起されることを意味する。

40

【0086】

（シリカ源）

本発明に従って使用されたシリカ化合物は、ケイ酸、ケイ酸塩類、水溶性アルカリケイ酸塩類、陽イオン性ケイ素塩類、例えばメタケイ酸ナトリウム水和物、アンモニア性またはアルカリ性形態のLudox（登録商標）、ケイ酸第四級アンモニウム塩類から形成された群から選択され得る。シリカゾルは、当業者に既知の方法のいずれかに従って製造され得る。好ましくは、水溶性アルカリケイ酸塩から、樹脂上でのイオン交換によって、脱

50

陽イオンしたオルトケイ酸の溶液が製造される。

【0087】

(完全に可溶なシリカ - アルミナ源)

本発明に使用される完全に可溶なシリカ - アルミナ水和物は、制御された定常的操作条件 (pH、濃度、温度、平均滞留時間) の下で、ケイ素、例えばケイ酸ナトリウムの形態を、場合により、例えばアルミン酸ナトリウムの形態のアルミニウムと共に、少なくとも1種のアルミニウム塩、例えば硫酸を含有する酸性溶液とを含有する塩基性溶液と少なくとも1種のアルミニウム塩、たとえば硫酸アルミニウムを含有する酸性溶液と反応させることによる適正な共沈殿によって製造され得る。場合により、少なくとも1種の炭酸塩あるいは  $\text{CO}_2$  が反応媒体に加えられてもよい。

10

【0088】

本出願人によって用いられるような用語「適正な共沈殿」は、上記の塩基性媒体あるいは酸性媒体に完全に可溶な少なくとも1種のアルミニウム化合物および上記の少なくとも1種のケイ素化合物が、同時または順次に、少なくとも1種の沈殿剤化合物および/または共沈殿剤化合物の存在下に接触されて、シリカ - アルミナ水和物によって実質的に構成される混合相を得て、場合により、激しい攪拌、剪断、コロイドミル粉碎またはこれら個々の操作の組合せによって均一化される方法を意味する。例えば、これらのシリカ - アルミナ水和物は、米国特許第2908635号、米国特許第3423332号、米国特許第3433747号、米国特許第3451947号、米国特許第3629152号および米国特許第3650988号に記載されたようにして製造され得る。

20

【0089】

前記シリカ化合物またはその組合せの完全溶解は、以下の方法により近似的に評価される。一定量 (15 g) のシリカ化合物またはその組合せ水和物が、前もって設定した pH の媒質中へ導入される。好ましくは、懸濁液 1 リットル当りの固体の濃度は、0.2 モル / リットルである。分散液の pH は少なくとも 12 であり、これはアルカリ性源を使用して得られてもよい。好ましくは、NaOH が有利に用いられる。次に、この混合物は、解膠タービン攪拌機によって、800 rpm で 30 分間、機械的に攪拌される。攪拌が終了すると、混合物は 3000 rpm で 10 分間遠心分離される。ケーキが上澄み液から分離される。溶液は、細孔サイズが 4 であり直径が 19 cm であるフィルターを通してろ過される。次に、乾燥が行われ、続いて 2 つの画分を 1000 で焼成する。デカンテーションされた質量を懸濁液中の固体の質量で除算することによって比 R が決定される。用語「完全に可溶な」は、少なくとも 0.9 の比 R に適用される。

30

【0090】

(アルミナ源)

本発明に使用されるアルミナ化合物は、酸性媒体に部分的に可溶である。それらは、一般式  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  のアルミナ化合物の群のうちから全部または一部が選ばれる。とりわけ、水和されたアルミナ化合物、例えば、ハイドラギライト (hydrargillite)、ギブサイト (gibbsite)、バイヤアイト (bayerite)、ベーマイト (boehmite)、擬ベーマイト (pseudo-boehmite) および非晶質または実質的非晶質のアルミナゲルが用いられ得る。これら化合物の脱水された形態であって、遷移アルミナによって構成され、結晶構造の構成により互いに実質的に区別されるロー、カイ、エータ、ガンマ、カップ、テータおよびデルタからなる群に含まれる少なくとも1つの相を含むものを使用することも可能である。一般にコランダム (corundum) と称されるアルファアルミナが、本発明の触媒中にわずかな割合で混入されてもよい。

40

【0091】

この部分的溶解特性は、本発明の重要な性質であり、ケイ素の全部または一部を含む化合物のあらゆる添加の前の、水和されたアルミナ粉体、噴霧乾燥されて水和されたアルミナ粉体、水和されたアルミナの分散液または懸濁液、またはこれらの任意の組合せに当てはまる。

【0092】

50

アルミナ化合物の部分的溶解は、以下のように評価される。粉体状アルミナ化合物または懸濁状アルミナ化合物の正確な量が、前もって設定された pH で媒体に導入される。次に、混合物は機械的に攪拌される。攪拌が終わると、混合物は、攪拌せずに 24 時間放置される。好ましくは、懸濁液 1 リットル当りの固体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の濃度は、0.5 モル/リットルである。分散液の pH は 2 であり、 $\text{HNO}_3$  または  $\text{HCl}$  または  $\text{HClO}_4$  のいずれかを用いることによって得られる。好ましくは  $\text{HNO}_3$  が用いられる。沈降したフラクションおよび溶解したフラクションの分配が、UV 吸収によりアルミニウムを定量することによって追跡される。上澄みが限外ろ過され（ポリエーテルスルホン膜、Millipore NMWL 30000）、濃酸中に溶解された。上澄み中のアルミニウムの量は、沈降しなかったアルミナ化合物および溶解したアルミニウムに相当し、限外ろ過されたフラクションは、単に溶解されたアルミニウムに相当する。沈降された粒子の量は、分散液中のアルミニウムの理論濃度（導入された固体がすべて分散されると仮定）および実際に分散されたペーマイトおよび溶液中のアルミニウムの量から導き出される。

#### 【0093】

それゆえ、本発明に使用されるアルミナ前駆体は、適正な共沈殿の場合に使用され、酸性媒体に全体的に可溶なもの：陽イオン性アルミナ塩、例えば、硝酸アルミニウムとは区別される。本発明の方法は、適正な共沈殿とは区別される。なぜなら、要素の一つ、この場合にはアルミニウム化合物が、部分的に可溶であるからである。

#### 【0094】

アルミナを利用する場合、一般式  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  のすべてのアルミナ化合物が使用され得る。その比表面積は  $150 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$  である。とりわけ、水和アルミナ化合物、例えば、ハイドラギライト、ギブサイト、バイヤアイト、ペーマイト、擬ペーマイトまたは非晶質あるいは実質的に非晶質のアルミナゲルを使用することが可能である。これらの化合物の脱水された形態であって、遷移アルミナによって構成され、結晶構造が実質的に異なるロー、カイ、エータ、ガンマ、カップ、テータ、デルタおよびアルファからなる群の少なくとも 1 つの相を含むものを使用することも可能である。熱処理時、これらの異なる形態は、処理の操作条件に応じて複雑な配列内で相互変換し得る。コランダムとして一般的に知られる少量のアルファアルミナを使用することも可能である。

#### 【0095】

より好ましくは、使用されるアルミナ水和物  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  はペーマイト、擬ペーマイトまたは非晶質あるいは実質的に非晶質のアルミナゲルである。任意の組合せでのこれらの製造物の混合物も使用され得る。

#### 【0096】

ペーマイトは、一般に、式  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  のアルミナー水和物として記述され、種々の水和の程度および組織を有する広範な材料を包含し、これらの区別は、不明瞭であるかもしれないが、最も水和されたゼラチン様ペーマイトでは、 $n$  は 2 より大きいかもしれない、擬ペーマイトまたは微結晶ペーマイトでは、 $n$  は 1 ~ 2 であり、結晶性ペーマイトおよび十分に結晶化されて大きい結晶となった最終的なペーマイトでは、 $n$  は 1 付近である。アルミナー水和物の形態は、2 つの限定的な形態である針状および柱状の間で幅広く変動してもよい。2 つの形態の間で全体的に連続する種々の形態：鎖型、舟形、絡合小板状が使用され得る。

#### 【0097】

このように、アルミナ水和物の製造および/または成形は、これらの触媒の製造の第一工程を構成し得る。多くの特許が、アルミニウム一水和物由来から遷移アルミナをベースとする担体を製造および/または成形することに関連する：米国特許第 3520654 号、米国特許第 3630670 号、米国特許第 3864461 号、米国特許第 4154812 号、米国特許第 4313923 号、独国特許 DE 3243193 号および米国特許第 4371513 号。

#### 【0098】

比較的に純粋なアルミナ水和物が、粉体の形態で使用されてもよく、これは、非晶質ま

10

20

30

40

50



たは結晶質、または、非晶質部分を含む結晶であってもよい。アルミナ水和物はまた、水性懸濁液または分散液の形態で導入されてもよい。本発明によって採用される水性アルミナ水和物懸濁液または分散液は、ゲル化または凝固されることが可能であってもよい。水性分散液または懸濁液はまた、当業者に周知のように、水または酸性化された水中でアルミナ水和物を解膠することによって得られてもよい。

【0099】

アルミナ水和物の分散液は、当業者に既知のあらゆる方法によって、すなわち、「バッチ式」反応器、連続式混合機、混練機、コロイドミルの中で、作製されてもよい。かかる混合物はまた、ピストン流反応器 (plug flow reactor) 中でも、とりわけスタティックミキサー中で作製されてもよい。ライトニン (Lightnin) 反応器を挙げることができる。

10

【0100】

さらに、アルミナ源は、分散度を改善し得る処理を予め経たアルミナであってもよい。例えば、予備的均質化処理によってアルミナ源の分散を改善することが可能である。用語「均質化」は、以下の説明文に記載された均質化処理の一つを意味する。

【0101】

使用されてもよいアルミナの水性分散液または懸濁液は、とりわけ、コロイド領域の大きさをもつ粒子からなる微細なまたは超微細なペーマイトの水性分散液または懸濁液である。

【0102】

本発明に従って使用される微細なまたは超微細なペーマイトは、とりわけ、仏国特許 1 2 6 1 1 8 2 号および仏国特許 1 3 8 1 2 8 2 号または欧州特許出願 E P 0 0 1 5 1 9 6 に従って得られてもよい。

20

【0103】

擬ペーマイト、非晶質アルミナゲル、水酸化アルミナゲルまたは超微細ハイドラグライトから得られた水性懸濁液または分散液を使用することも可能である。

【0104】

前記アルミニウム水和物は、とりわけサソール (SASOL) 社から市販されている P U R A L (登録商標)、C A T A P A L (登録商標)、D I S P E R A L (登録商標)、D I S P A L (登録商標) あるいはアルコア (ALCOA) 社から市販されている H I Q (登録商標) などの種々の市販のアルミナ源のうちから購入されてもよく、あるいは当業者に既知の方法が使用されてもよく、常法によりアルミニウム三水和物の部分脱水によって製造されてもよく、あるいは、沈殿法によって製造されてもよい。これらのアルミナゲルの形態を呈している場合には、それらは、水または酸性化された水によって解膠される。沈殿法では、酸源は、例えば、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウムおよび硝酸アルミニウムの化合物の少なくとも 1 種であってもよい。塩基性のアルミニウム源は、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウムなどの塩基性アルミニウム塩のうちから選択されてもよい。

30

【0105】

使用されてもよい沈殿剤の例は、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウムおよびアンモニア水である。それらの沈殿剤は、本発明に従ったアルミナ源とそれらの剤が同時に沈殿するように選択される。

40

【0106】

出発のアルミナをベースとする化合物の酸性または塩基性に応じて、例えば塩酸、硫酸、水酸化ナトリウムまたは上に挙げたような塩基性または酸性のアルミニウム化合物のうちから選択された塩基または酸によってアルミニウム水和物が沈殿される。それら 2 つの試薬は、硫酸アルミニウムとアルミン酸ナトリウムであってもよい。例えば、硫酸アルミニウムとアルミン酸ナトリウムを用いるアルファ - アルミニウム水和物の製造が、米国特許第 4 1 5 4 8 1 2 号に記載されている。

【0107】

前記擬ペーマイトは、とりわけ、米国特許第 3 6 3 0 6 7 0 号に記載されている方法に

50

従って、アルカリアルミン酸塩の溶液を鉍酸の溶液と反応させて製造されてもよい。前記擬ペーマイトは、米国特許第3630670号に記載されている方法に従って、アルカリアルミン酸塩の溶液を鉍酸の溶液と反応させて製造されてもよい。それはまた、仏国特許第1357830号に記載されているようにして製造されてもよい。

【0108】

前記非晶質アルミナゲルは、とりわけ、論文「Alcoa Paper No. 19 (1972)」, p 9 ~ 12 に記載されている方法に従い、とりわけアルミン酸またはアルミニウム塩を反応させること、アルミニウムアルコラートを加水分解すること、あるいは塩基性アルミニウム塩を加水分解することによって製造されてもよい。

【0109】

前記水酸化アルミニウムゲルは、とりわけ、米国特許第3268295号および米国特許第3245919号に記載されている方法に従って調製されたものであってよい。

【0110】

前記水酸化アルミニウムゲルはまた、とりわけ、国際公開00/01617に記載された方法に従い、酸性アルミニウム源と塩基または塩基性アルミニウム源と酸とを混合してアルミナー水和物を沈殿させることにより製造されたものであってよく、後続工程は次の通りである：

2. 熟成、
3. ろ過
4. 洗浄および
5. 乾燥。

【0111】

そして、それらの方法は、工程1の混合が、逆混合なしで行われることを特徴とする。

【0112】

前記超微細ハイドラグライトは、とりわけ、米国特許第1371808号に記載された方法に従い、周囲温度 ~ 60 °C に、ケーキの形態にあり、 $Al_2O_3$  の分子式で表現されるアルミナに対して0.1の1価の酸イオンを含むアルミナゲルを加熱することによって製造されてもよい。

【0113】

アルミン酸アルカリが無水炭酸と反応されて非晶質ヒドロキシ炭酸アルミニウムの沈殿を形成し、ろ過することにより得られた沈殿を分離し、次いで、これを洗浄する方法を用いて製造された超純粋ペーマイトまたは擬ペーマイトの水性懸濁液または分散液を使用することも可能である（この方法は、米国特許第3266295号に記載されている）。

【0114】

次に、

a) 第一工程で、洗浄された非晶質ヒドロキシ炭酸アルミニウムの沈殿が酸、塩基または塩の溶液またはこれらの混合物と混合される。この混合は、ヒドロキシ炭酸塩上に溶液を注ぐことによって行われ、このように構成された媒体のpHは11未満である。

【0115】

b) 第二工程では、反応混合物が90 °C 未満の温度に少なくとも5分間加熱される。

【0116】

c) 第三工程では、第二工程で得られた媒体が90 ~ 250 °C の温度で加熱される。

【0117】

この方法によって得られたペーマイトまたは擬ペーマイトの分散液または懸濁液のアルカリ含有量は、アルカリ金属酸化物 /  $Al_2O_3$  の比の形で表されて0.005%未満である。

【0118】

きわめて純粋な触媒担体が製造されるべき場合には、上記の方法に従って得られたペーマイトまたは擬ペーマイトの超純粋懸濁液または分散液または米国特許第2892858号に記載されたタイプの方法を用いるアルミニウムアルコラートが好ましくは用いられる

10

20

30

40

50

。

## 【0119】

ここで、アルミニウムアルコラートまたはアルコキシドの加水分解によってアルコールを製造する（チーグラー（Ziegler））際の副生成物として得られるこのようなペーマイト型の水酸化アルミニウムゲルを製造する製造方法を要約する。チーグラーのアルコール合成反応は、とりわけ米国特許第2892858に記載されている。この方法に従えば、アルミニウム、水素およびエチレンからトリエチルアルミニウムが最初に製造され、この反応は、トリエチルアルミニウムの部分的な再循環を伴う2工程で行われる。

## 【0120】

重合工程でエチレンが加えられ、次いで、得られた生成物は、アルミニウムアルコラートに酸化され、加水分解によってアルコールが得られる。

10

## 【0121】

前記水酸化アルミニウムゲルは、米国特許第4676928および米国特許第6030599号に記載された方法に従って製造されたものであってもよい。

## 【0122】

チーグラー反応の副生成物として得られる水和アルミナが、とりわけCONOCOの1971年1月19日付け報告書中に記載されている。

## 【0123】

アルミナ源を構成するアルミナ粒子の大きさは、広い範囲内で変動し得る。それらは、一般には、1～100ミクロンである。

20

## 【0124】

（触媒製造方法）

本発明の方法で使用される触媒は、有利には、下記方法のいずれかによって製造されてもよい。

## 【0125】

例えば、本発明のシリカ-アルミナを製造する一方法は、水溶性ケイ酸アルカリからイオン交換により脱陽イオンされたオルトケイ酸（ $\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）溶液を製造する工程と、次に、これを、溶液中の陽イオン性アルミニウム塩、例えば硝酸塩の溶液およびアンモニア水に、制御された操作条件下に同時に加えるか、または、オルトケイ酸溶液を溶液中の陽イオン性アルミニウム塩に加える工程と、制御された操作条件下にアンモニアを用いて得られた溶液を共沈殿させて、均質な生成物を得る工程とからなる。このシリカ-アルミナのヒドロゲルは、アルミニウム水和物の粉体または懸濁液と混合される。ろ過および洗浄の後、乾燥と同時の成形、ついで好ましくは空気下、回転オープン中、高昇温度で、アルミナとシリカとの間の相互作用を助長するのに十分な時間にわたる、一般的には少なくとも2時間の焼成を行えば、本発明の諸特性を有する触媒が得られる。

30

## 【0126】

本発明のシリカ-アルミナを製造する他の方法は、上記のようにしてアルミナ水和物を沈殿させる工程と、これをろ過および洗浄する工程と、次いで、これを水性オルトケイ酸と混合して懸濁液を得て、これを強度の攪拌、剪断によって緊密に均質化する工程とからなる。Ultraturrax（登録商標）タービンあるいはStaro（登録商標）タービンが用いられてよく、あるいはコロイドミル、例えばStaro（登録商標）コロイドミルが用いられてもよい。次に、前記均質な懸濁液は、上記のごとく噴霧乾燥され、500～1200 で少なくとも3時間焼成される：本発明の方法で使用されてもよいシリカ-アルミナ触媒が得られる。

40

## 【0127】

本発明のさらなる方法は、上記のようにして脱陽イオンされたオルトケイ酸溶液を製造する工程と、次いで、同時または連続的に、これをアルミナ化合物、例えば、粉体の形態または酸性化した懸濁液の水和アルミニウムに加える工程とからなる。最終シリカ-アルミナの細孔の直径を大きくするために、場合により、少なくとも1種の塩基性化合物が反応媒体に添加されてもよい。懸濁液を攪拌によって入念に均質化し、場合によりろ過して

50

乾燥物含有量を調節し、場合により再均質化した後、生成物は、同時にまたは連続的に乾燥および成形され、次に、上記のようにして焼成される。

【 0 1 2 8 】

本発明の一部を形成するさらなる方法は、アルミナ、例えばアルミニウム－水和物の水性懸濁液または分散液を製造する工程と、次に、同時にまたは連続的に、これをシリカの化合物、例えばケイ酸ナトリウムに加える工程とからなる。最終シリカ－アルミナ触媒の細孔の直径を大きくするために、場合により、少なくとも１種の塩基性化合物が反応媒質に添加されてもよい。ろ過および洗浄、場合によりアンモニア溶液で洗浄し、イオン交換によって残留ナトリウムを抽出し、同時にまたは連続的成形を伴って乾燥することによって、触媒が得られる。乾燥および成形、次いで、上記のごとき焼成の後、本発明の諸特性を有する触媒が得られる。本発明のシリカ－アルミナ触媒の良好な均質性を達成するためには、使用するアルミナ粒子の大きさが１～１００ミクロンであることが好ましい。

10

【 0 1 2 9 】

シリカ－アルミナ触媒のメソ細孔の直径を大きくするためには、米国特許第４０６６５７４号に開示されるように、アルミナ、例えばアルミニウム－水和物の水性懸濁液または分散液を製造し、次いで、これを、塩基性溶液、例えばアンモニアにより中和し、次に、同時にまたは連続的に、これを、シリカ化合物、例えば脱陽イオンされたオルトケイ酸溶液に加えることが特に有利であり得る。攪拌によって懸濁液を入念に均質化し、場合によりろ過によって乾燥物含有量を調整し、場合により再均質化したのち、生成物は、乾燥および同時にまたは連続的な成形され、次いで上記の通りに焼成される。この方法も本発明の方法を構成する。

20

【 0 1 3 0 】

上記方法についての下記説明において、用語「均質化」は、固体分を含有する生成物、例えば、懸濁状、粉体、ろ過された沈殿を、溶液中に置き、次いで、激しく攪拌してこれを分散させることを記述するために用いられる。分散液の均質化は、当業者には周知の方法である。該均質化は、当業者に周知のあらゆる方法、例えば、バッチ式反応器、連続式混合機またはミルを用いて行われてよい。かかる混合は、ピストン流反応器（plug reactor）で、とりわけスタティックリアクター中で、行われてもよい。「ライトニン（Lightnin）」反応器を挙げることができる。Ultra Turrax（登録商標）タービンあるいはStaro（登録商標）タービンが用いられてもよく、あるいはコロイドミル、例えばStaro（登録商標）コロイドミルが用いられてもよい。市販のIKA（登録商標）コロイドミルも使用されてよい。

30

【 0 1 3 1 】

上記諸方法の全体において、場合により、あらゆる製造工程に際して、ジルコニウムおよびチタンによって形成された群から選ばれた少なくとも１種の安定化元素の少量を添加することが望ましくありうる。前記安定化元素は、好ましくは、可溶性塩の形態で添加される。

【 0 1 3 2 】

（触媒の成形）

触媒は、当業者に既知のあらゆる技術によってシリカ－アルミナを成形することによって得られてもよい。この成形は、例えば押出し、加圧塊状化、液滴凝固（オールドロップ）法、回転板上での造粒または当業者に周知の他のあらゆる方法によって行われ得る。

40

【 0 1 3 3 】

前記成形はまた、種々の触媒成分および得られた無機ペーストの押出しの存在下に、加圧塊状化、回転顆粒製造機またはドラム上でのビーズへの成形、オールドロップ凝固、オイルアップ凝固、または、アルミナおよび場合により前記したものの中から選ばれた他の成分を含有する粉体のアグロメレーションのために既知の他のあらゆる方法によって行われてもよい。

【 0 1 3 4 】

本発明に従って使用される触媒は、球または押出物の形状を有する。しかしながら、前

50

記触媒は0.5～5mm、とりわけ0.7～2.5mmの直径をもつ押出物形態にあることが好都合である。それらの形状は、円柱形（中空であってもなくてもよい）、らせん状円柱形、多葉性（たとえば2, 3, 4または5葉）またはリング状である。円柱形形態が好ましく使用されるが、他のいずれの形態が使用されてもよい。

【0135】

その上、本発明に従って使用されるこれらの触媒は、当業者に周知の通り、成形を容易にするおよび/またはシリカ-アルミナ触媒の最終の機械的性質を改善するための添加剤によって処理されていてよい。添加剤の例としては、とりわけ、セルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、トール油、キサンタンゴム、界面活性剤、ポリアクリルアミドなどの凝集剤、カーボンブラック、でんぷん類、ステアリン酸、

10

【0136】

本発明の触媒に特徴的な細孔度の部分的な調節・制御は、この触媒粒子成形工程に際して行われる。

【0137】

前記成形は、例えば押出し、顆粒製造、噴霧乾燥あるいは加圧塊状化などの当業者に既知の触媒成形技術を用いて行われてもよい。

【0138】

押出されるべきペーストの粘度を調整するために水が添加または除去されてもよい。この工程は、混練工程の任意の段階で行われてもよい。

20

【0139】

押出されるペーストの固形分含有量を調整して、これを押出し可能にするために、大半が固体の化合物、好ましくは酸化物または水和物を添加することも可能である。好ましくは水和物が用いられ、より好ましくはアルミニウム水和物が使用される。この水和物の強熱減量は15%を超える。

【0140】

成形前の混練時に添加される酸の含有量は、合成に投入されるシリカおよびアルミナの無水の質量の30重量%未満、好ましくは0.5～20重量%である。

【0141】

前記押出しは、通常の、市場で入手できるいかなる装置によって行われてもよい。混練工程から出てきたペーストは、押出し末端(die)を通して、例えばピストンまたは1本または2本の押出し軸(extrusion screw)によって、押出される。この押出し工程は、当業者に既知のあらゆる方法によって行われてもよい。

30

【0142】

本発明に従った触媒の押出物は、通常、圧縮強さが少なくとも70N/cmであり、好ましくは100N/cm以上である。

【0143】

（触媒の乾燥および焼成）

乾燥は、当業者に既知のあらゆる技術によって行われる。

40

【0144】

本発明の方法で使用される触媒を得るために、好ましくは分子状酸素の存在下に、例えば空気による掃引を行いながら、1100以下の温度で焼成することが好ましい。少なくとも1回の焼成が製造の諸工程のいずれかのあとで行われてよい。この処理は、例えば、横断流れ層(traversed bed)中、滑り流層(swept bed)中または静止雰囲気中で行われてよい。例えば、使用されるオープンは、回転オープンまたは放射状の流れ層を有する垂直オープンであってよい。焼成条件：温度および時間は主として触媒の最高触媒サービス温度に依存し、好ましい焼成条件は、200で1時間超および1100で1時間未満である。焼成は、水蒸気の存在下で行われてよい。最終焼成は、場合により、酸性または塩基性水蒸気の存在下に行うことができる。例えば、アンモニア分圧のもとで焼成が行

50

われてよい。

【0145】

(合成後の処理)

担体の諸性質、とりわけ先に規定したときその均一性を改善するために合成後の処理が行われてよい。

【0146】

好ましい一実施態様に従えば、前記の合成後処理は、水熱処理である。この水熱処理は、当業者に既知のあらゆる技術によって行われる。用語「水熱処理」は、いずれかの仕上げ工程で、混練された担体を蒸気相の水または液相の水と接触させることを意味する。用語「水熱処理」は、とりわけ、熟成、水蒸気処理、オートクレーブ処理、湿潤空気下での焼成、再水和を包含する。かかる処理は、それが本発明の範囲を減じることなく、シリカ成分を可動性にする効果を有し得る。

10

【0147】

本発明によれば、前記熟成は、成形の前または後で行ってもよい。本発明によれば、水蒸気処理は、水蒸気の存在下にオープン中で行われる。水蒸気処理の間の温度は600～1100、好ましくは700超で30分～3時間であり得る。水蒸気含有量は、乾燥空気1kg当り20g水を超え、好ましくは乾燥空気1kg当り40g水を超え、より好ましくは乾燥空気1kg当り100g水を超える。かかる処理は、場合により、焼成処理の全部または一部に置き換えてもよい。

【0148】

20

本発明によれば、担体は、次いで、場合により、閉鎖雰囲気中で水熱処理に付してもよい。用語「閉鎖雰囲気中での水熱処理」は、周囲温度を超える温度で水の存在下にオートクレーブを用いることによる処理を意味する。

【0149】

この水熱処理の間に、成形されたシリカ-アルミナは、種々の方法で処理されてよい。このため、シリカ-アルミナは、オートクレーブに入れる前に酸で含浸されてよく、シリカ-アルミナのオートクレーブ処理は、蒸気相または液相のいずれか中で行われ、オートクレーブ中のこの蒸気相または液相は酸性であってもなくてもよい。オートクレーブ処理に先立つこの含浸は、酸性であってもなくてもよい。オートクレーブ処理に先立つこの含浸は、乾燥状態で行われても、シリカ-アルミナを酸性水溶液に浸漬することにより行われてもよい。用語「乾燥状態での含浸」は、処理されるアルミナの総細孔容積以下の容積の溶液にアルミナを接触させることを意味する。含浸は、乾燥状態で行われることが好ましい。

30

【0150】

前記オートクレーブは、欧州特許第0387109号中で規定されているもののごとき回転バスケットを有するオートクレーブであることが好ましい。

【0151】

オートクレーブ処理の間の温度は、30分～3時間の期間100～250であってよい。

【0152】

40

本発明に従った好ましい一方法は、焼成されたまたは未焼成の、好ましくは焼成した前駆体に成形された触媒表面に、シリカを沈着させる工程からなる。このためには、例えばケイ素溶液またはシリコンオイル乳濁状タイプのケイ素化合物が用いられて、これは、予備成形された前駆体上に含浸されてもよい。その後は、例えば120で乾燥が行われ、次いで、好ましくは、空気下での横断流れ層中で、例えば500で4時間の焼成が行われてよい。

【0153】

多くのケイ素源が用いられてよい。たとえば、オルトケイ酸エチル $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 、シロキサン類、ポリシロキサン類、シリコン類、シリコン類の乳濁液、ハロケイ酸塩類(例えば、フルオロケイ酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ やフルオロケイ酸ナトリ

50

ウム  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  などの)を使用することが可能である。シリカは、例えば水/アルコール混合物中の溶液中のケイ酸エチルを含浸させることによって添加されてもよい。シリカは、例えばシリコンタイプのケイ素化合物または水中に懸濁されたケイ酸ケイ素を含浸させることによって添加されてよい。

#### 【0154】

場合により、前記前駆体を製造する任意の工程で、シリカ-アルミナに、第ⅤⅤ族(チタン、ジルコニウム、ハフニウム)、第ⅤⅠ族(バナジウム、ニオブ、タンタル)、第ⅤⅡ族(クロム、モリブデン、タングステン)ならびに第ⅤⅢ族第一列( $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ )のうちから選ばれた遷移金属を添加することも可能である。これら金属の含有量は、最終触媒の10重量%まででありうる。

10

#### 【0155】

(オリゴマー化方法の説明)

本発明の方法は、炭素原子数2~8の軽質オレフィン原料油、とりわけプロピレンおよび/またはブテン類を大きい割合で含有する軽質オレフィン原料油から、マクロ細孔数を低減されたシリカ-アルミナをベースとするオリゴマー化触媒を用いて、燃料、例えばガソリンおよび/または灯油(kerosene)を製造するオレフィンのオリゴマー化方法である。

#### 【0156】

それゆえ、本発明は、オレフィン類のオリゴマー化方法に関するものであり、オリゴマー化触媒は、5重量%を超えるが95重量%以下の量のシリカ( $\text{SiO}_2$ )を含有するシリカ-アルミナをベースとする非ゼオライト担体を含有し、下記特性を有する。

20

#### 【0157】

- 水銀ポロシメトリーによって測定された平均細孔直径: 20~140
- 水銀ポロシメトリーによって測定された総細孔容積: 0.1~0.6 ml/g
- 窒素ポロシメトリーによって測定された総細孔容積: 0.1~0.6 ml/g
- BET比表面積: 100~550  $\text{m}^2/\text{g}$
- 水銀ポロシメトリーによって測定された、直径が140 を超える細孔に含まれる細孔容積: 0.1 ml/g 未満
- 水銀ポロシメトリーによって測定された、直径が160 を超える細孔に含まれる細孔容積: 0.1 ml/g 未満
- 水銀ポロシメトリーによって測定された、直径が200 を超える細孔に含まれる細孔容積: 0.1 ml/g 未満
- 水銀ポロシメトリーによって測定された、直径が500 を超える細孔に含まれる細孔容積: 0.1 ml/g 未満、好ましくは0.05 ml/g 未満、さらに好ましくは0.02 ml/g 未満、とくに好ましくは0.01 ml/g 未満
- X線回折図が、アルファ、ロー、カイ、エータ、ガンマ、カップ、シータおよびデルタアルミナからなる群に含まれる少なくとも1種の遷移アルミナの少なくとも主特性ピークを含んでいる。

30

#### 【0158】

先行技術の触媒と比較して、本発明の触媒は、上記のオレフィン類のオリゴマー化方法において高められた活性ならびに大きい実施容易性を示す。

40

#### 【0159】

(原料油)

前記オレフィン類は、例えば接触分解装置および/または水蒸気分解装置および/またはパラフィン脱水素装置および/またはメタノールから水および軽質オレフィンへの重合脱水用装置および/またはその他のすべての軽質オレフィン源に由来するものであってよい。

#### 【0160】

本発明の触媒を含有するオリゴマー化反応器へ送られるオレフィン留分は、オリゴマー化反応器へ導入される前に、例えば水、硫黄含有誘導体、塩基性窒素含有誘導体などの不

50

純物が除去されていることが好ましい。

【0161】

前記オレフィン留分は、通常は、イソブタン、*n*-ブタン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテンおよび場合により少量のブタジエンを90重量%超含有しているC4オレフィン留分であってよい。ブタジエンは、通常、選択的水素化法によってオリゴマー化工程の前に除去される。

【0162】

前記オレフィン留分は、C3~C4オレフィン留分であってもよい。C3~C4オレフィン留分の組成は、出所に応じて大きく変動する。それは、約20~50重量%のプロピレンおよびプロパン、約50~80重量%のイソブタン、*n*-ブタン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、および場合により、少量のブタジエンを含有し得る。ブタジエンは、通常、選択的水素化法によってオリゴマー化工程の前に除去される。

【0163】

前記オレフィン留分は、C3オレフィン留分であってもよい。それは、通常、少なくとも90重量%のプロピレン、プロパンを含有している。

【0164】

本発明のオリゴマー化方法のいずれの場合にも、反応の発熱性は、とりわけ反応に際して変換されなかったパラフィン類を含有する未転化流出液の少なくとも一部をオリゴマー化反応器へ再循環することによってコントロールされてよく、かつ/または、他の供給源に由来するパラフィン類（該パラフィン類は、オレフィン性装入物と同じ分子量および/またはより重い分子量のものであり、該パラフィン類は脂肪族または環状のものである）を加えることによって原料油は希釈されてよい。

【0165】

ガソリンおよび/または灯油の生成および/またはより一般的には150℃を超える温度に始まる沸点をもつオレフィン留分の生成に導く方法のいずれの場合にも、処理出口で得られた上記のオレフィン留分は、場合により、部分的にまたは完全に水素化されてもよい。

【0166】

（実施態様）

（第一の実施態様：選択的オリゴマー化）

前記発明の触媒は、*n*-ブテン類の総転化率を10%未満、好ましくは5%未満に限定し、イソブテン量の90%超、好ましくは95%超が転化されるように、C4オレフィン留分がオリゴマー化を経る方法において、特に高性能を示す。二量体および三量体に転化されるイソブテンは90%以上である。次に、オリゴマー化流出液は蒸留に付される。この蒸留により、回収された留分（軽質流主液）は、オリゴマー化の際に反応しなかった90重量%超のブタン、イソブタンおよびブテンを含み、この留分の少なくとも一部は、次いで、例えば、アルキル化装置または水和装置に供給され、得られたオリゴマーによって構成された他の留分は、場合により部分的または全体的に水素化した後にガソリン基剤として用いられる。

【0167】

上記の方法は、以下「選択的オリゴマー化」と呼ばれる。

【0168】

前記オリゴマー化反応は、30~300℃の温度、約0.1~2.0MPaの圧力および0.05~5h<sup>-1</sup>の間の触媒容積当りかつ毎時間当りの炭化水素原料油容積のもとで行われる。好ましくは、反応が液相中でまたは少なくとも均一な相中で行われるのが保証されるよう、温度が40~160℃、圧力が2~7MPaであり、触媒容積当りかつ毎時間当りの炭化水素原料油容積は好ましくは0.8~2.5h<sup>-1</sup>である。

【0169】

反応は、固定床、流動床または移動床反応器であってよい。好ましくは、固定床反応器である。



## 【0170】

場合により、かくして得られたオリゴマーは、例えば先に記述されたオリゴマー化触媒を含有する追加のオリゴマー化反応器に再注入されて、オリゴマーの鎖長を増し、かくして灯油留分あるいは、より一般的には、150 を超える温度で始まる沸点をもつオレフィン留分を取得するようにしてもよい。

## 【0171】

場合により、軽質のオリゴマー化流出液、すなわちC4留分は、水素化異性化反応器に導入されて、未転化1-ブテン部分を2-ブテンに水素化異性化して、熱力学的平衡に近づけるようにしてもよい。そのとき、前記流出液の他の成分は、水素化異性化工程の間に有意に転化されることはない。1-ブテンの2-ブテンへの転化は、かくして得られたC4留分をつぎにフッ化水素酸存在下に脂肪族アルキル化反応器へ導入され得るならば、きわめて有用であり、2-ブテンのイソブタンによるアルキル化により得られた生成物は、1-ブテンから得られたアルキル化物よりも良好なオクタン価を有する。

10

## 【0172】

オリゴマー化反応の強度の発熱性にかんがみ、オリゴマー化反応器へ送られる炭化水素原料油中のイソブテンの量は、好ましくは35重量%未満、より好ましくは15重量%未満であり、これは、場合により原料油を例えばブタンまたはイソブテンあるいはオリゴマー化装置からのラフィネートにより希釈することによって得られる。

## 【0173】

(第二の実施態様)

20

前記発明において記述されている触媒はまた、C4オレフィン留分またはC3~C4オレフィン留分を、該原料油中に含まれるブテン類の一部が二量体または三量体に転化される種類のオリゴマー化に付すことからなる方法においても特に高性能を発揮する。前記二量体または三量体は次にガソリン基剤として使用される。この方法の場合、ブテン類の80%未満が転化され、イソブテンの少なくとも80%、好ましくは少なくとも90%が転化される。この方法は、生成される灯油の量を最小にする一方で、ガソリン量を最大にすることができる。

## 【0174】

オリゴマー化反応器中では、温度は40~250、好ましくは50~200であり、圧力は0.1~10MPa、好ましくは0.1~5MPaであり、触媒容積当りかつ毎時間当りの送入炭化水素原料油の量は0.05~5h<sup>-1</sup>、好ましくは0.8~2.5h<sup>-1</sup>である。反応器は、固定床、流動床または移動床であってよい。好ましくは、固定床反応器が用いられる。

30

## 【0175】

この方法の実施態様の一変形では、原料油は、例えば、オリゴマー化装置の上流でエーテル化装置を用いて、n-ブテンを転化させることなくイソブテンをアルコール、例えばメタノールまたはエタノールと選択的に反応させることによって、あるいは、オリゴマー化装置の上流で上記に記載されたような選択的オリゴマー化装置を用いることによって、イソブテンが部分的または完全に除去されたオレフィン原料油である。そのとき、生成されたオリゴマー類は、イソブテンを含有する全留分の処理によって得られた生成物よりも枝分かれが少ない。

40

## 【0176】

(第三の実施態様)

本発明の方法の第三の実施態様は、場合により微量のプロピレンを含有するC4オレフィン留分を、原料油中に含まれているブテン類の大部分が、その後にガソリン基剤として使用される二量体または三量体に転化される種類のオリゴマー化に付すことからなる。このプロセスの場合には、1-ブテンの少なくとも90%、2-ブテンの少なくとも80%、イソブテンの少なくとも97%およびプロピレンの少なくとも80%が転化される。この方法は、灯油を生成することなく、ガソリン量を最大にすることができる。

## 【0177】

50

前記 C 4 オレフィン留分は、通常、イソブタン、n - ブタン、1 - ブテン、2 - ブテン、イソブテンおよび場合により少量のブタジエンを含有する。ブタジエンは、触媒を不活性にする重合反応を回避するために、通常、選択的水素化工程によってオリゴマー化工程の前に除去される。

【0178】

前記方法は、つぎの諸工程を包含する：

- ・ 第一のオリゴマー化工程：第一のオリゴマー化反応器中で C 4 または C 3 ~ C 4 留分が処理される。そこでは、原料油中に含まれる n - ブテンの総転化率は 45 % 未満であり、イソブテンの転化率は 80 % を超え、好ましくは 85 % を超え、得られるオリゴマー類は 80 % 以上が二量体および三量体である；

10

- ・ 第一のオリゴマー化工程からの流出液が分留塔へ送入され、イソブテンおよび未転化の n - ブテン類を含有する第一の留分と、90 % がオリゴマー化反応による二量体類および三量体類からなる第二の留分とを回収する；

- ・ 第二のオリゴマー化工程：回収された第一の留分は、第二のオリゴマー化反応器に導入される。そこでは、オレフィン類が大部分は二量体および三量体に転化される。すなわち、n - ブテン類の少なくとも 50 % が転化され、好ましくは 1 - ブテンの少なくとも 75 % および 2 - ブテンの少なくとも 55 % が転化される；そして、

- ・ 第二のオリゴマー化工程からの流出液が、第一のオリゴマー化反応器に連結された分留塔または第二の塔へ送入され、ガソリンまたは灯油を未転化 C 4 化合物類から分離する。

20

【0179】

オリゴマー化反応器中では、温度は 40 ~ 250 、好ましくは 45 ~ 200 であり、圧力は 0.1 ~ 10 MPa、好ましくは 0.1 ~ 5 MPa であり、触媒容積当たりかつ毎時間当りの炭化水素原料油の量は 0.05 ~ 5 h<sup>-1</sup>、好ましくは 0.8 ~ 2.5 h<sup>-1</sup> である。反応器は、固定床、流動床または移動床であってよい。好ましくは、固定床反応器である。

【0180】

第二のオリゴマー化反応器中では、操作条件が第一の反応器におけるよりもより過酷であることが好ましい。

【0181】

30

同じ方法が、C 3 ~ C 4 オレフィン原料油に適用されてもよい。

【0182】

(第四の実施態様)

前記発明の触媒はまた、C 4 オレフィン留分または C 3 ~ C 4 オレフィン留分を、該原料油中に含まれるブテン類の大部分が転化されて、ガソリン基剤および灯油基剤を形成する種類のオリゴマー化に付すことからなる方法においても特に高性能を発揮する。この方法の場合、1 - ブテンの少なくとも 90 %、2 - ブテンの少なくとも 80 %、イソブテンの少なくとも 97 % が転化される。前記 C 4 オレフィン留分は、通常、イソブタン、n - ブタン、1 - ブテン、2 - ブテン、イソブテン、および場合により少量のブタジエンを含有する。前記 C 3 C 4 オレフィン留分は、さらに、プロパンおよびプロピレンを実質的に含有する。

40

【0183】

オリゴマー化反応器中では、温度は 60 ~ 250 、好ましくは 100 ~ 200 であり、圧力は 0.1 ~ 10 MPa、好ましくは 0.1 ~ 5 MPa であり、触媒容積当たりかつ毎時間当りの炭化水素原料油の量は 0.05 ~ 5 h<sup>-1</sup>、好ましくは 0.8 ~ 2.5 h<sup>-1</sup> である。

【0184】

反応器は、固定床、流動床または移動層であってよい。好ましくは、固定床反応器である。

【0185】

50

## (第五の実施態様)

前記発明の触媒はまた、C3オレフィン留分を、原料油中に含まれるプロピレンの大部分が転化され、すなわち原料油中に含まれるプロピレンの少なくとも80%が転化され、ガソリン基剤および灯油基剤を生成する種類のオリゴマー化に付す方法において、特に高性能を発揮する。

## 【0186】

C3オレフィン留分は、通常、少なくとも90%のプロピレンおよびプロパンを含む。

## 【0187】

前記オリゴマー化反応器では、温度は30~300、圧力は約0.1~20MPaであり、触媒容積当たりかつ毎時間当りの炭化水素原料油の量は0.05~5h<sup>-1</sup>である。好ましくは、温度が40~250であり、圧力が2~7MPaであり、触媒容積当たりかつ毎時間当りの炭化水素原料油の容積が0.8~2.5h<sup>-1</sup>である。

## 【0188】

反応器は、固定床、流動床または移動床であってよい。好ましくは、固定床反応器である。

## 【0189】

以下の実施例は、本発明を分かりやすく説明するものであるが、特許請求の範囲を限定するものではない。

## 【0190】

(実施例1：本発明に適合しないシリカ-アルミナ(SA-1))

触媒SA-1の諸特性は次の通りである：

- シリカ-アルミナ触媒の組成は、89.3%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および10.7%SiO<sub>2</sub>である。

## 【0191】

- BET表面積は370m<sup>2</sup>/gである。

## 【0192】

- 窒素吸着法により測定された総細孔容積は0.457ml/gである。

## 【0193】

- 水銀ポロシメトリーにより測定された平均細孔直径が48である。

## 【0194】

- 水銀ポロシメトリーにより測定された、(D<sub>平均</sub>-30)~(D<sub>平均</sub>+30)の容積V<sub>2</sub>の総水銀体積に対する比は0.92である。

## 【0195】

- 水銀ポロシメトリーにより測定された、(D<sub>平均</sub>+30)を超える直径を有する細孔に含まれる容積V<sub>3</sub>が0.042ml/gである。

## 【0196】

- 水銀ポロシメトリーにより測定された、(D<sub>平均</sub>+15)を超える直径を有する細孔に含まれる容積V<sub>6</sub>が0.013ml/gである。

## 【0197】

- 水銀ポロシメトリーにより測定された、140を超える直径を有する細孔に含まれる細孔容積が0.02ml/gである。

## 【0198】

- 水銀ポロシメトリーにより測定された、160を超える直径を有する細孔に含まれる細孔容積が0.02ml/gである。

## 【0199】

- 水銀ポロシメトリーにより測定された、200を超える直径を有する細孔に含まれる細孔容積が0.01ml/gである。

## 【0200】

- 水銀ポロシメトリーにより測定された、500を超える直径を有する細孔に含まれる細孔容積が0.004ml/gである。

## 【0201】

- X線回折図がガンマアルミナの主特性ピークを含んでいない。

## 【0202】

- 前記触媒のB/L比が1である。

## 【0203】

- 前記触媒の圧縮充填密度が $0.72 \text{ g/cm}^3$ である。

## 【0204】

- ナトリウム原子の含有量が $300 \pm 20 \text{ ppm}$ である。硫黄原子の含有量が $2500 \text{ ppm}$ である。

## 【0205】

前記触媒の固体 $^{27}\text{Al}$  MAS NMRスペクトルは、はっきり異なる2つのピークブロックを示す。極大が $10 \text{ ppm}$ 付近で共鳴する第一のタイプのアルミニウムは、 $-100 \sim 20 \text{ ppm}$ に広がっている。この極大の位置は、これらの種が本質的に $\text{Al}_{\text{VI}}$ （八面体）タイプのものであることを示唆している。極大が $60 \text{ ppm}$ 付近で共鳴する第二の大きいタイプのアルミニウムは、 $20 \sim 100 \text{ ppm}$ に広がっている。このブロックの主要な種は、 $\text{Al}_{\text{IV}}$ （四面体）原子に対応する。八面体 $\text{Al}_{\text{VI}}$ 種の割合は35%である。

10

## 【0206】

前記触媒は、単一のシリカ-アルミナ帯域を含み、TEMにおいてマイクロプローブによって求められたSi/Al比は4.3である。

20

## 【0207】

（実施例2：本発明に適合するシリカ-アルミナの調製および成形（SA2））

国際公開WO00/01617に記載された方法に従って水酸化アルミニウムの粉体を製造した。レーザー粒度測定により測定された水酸化アルミニウム粒子の平均粒子サイズは、 $40 \mu\text{m}$ であった。この粉体を、脱カチオン樹脂上での交換により調製され、多孔度2の樹脂でろ過されたシリカゾルと混合した。シリカゾルと水酸化アルミニウム粉体の濃度を調節して、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  70%および $\text{SiO}_2$  30%の最終組成物を得た。成形を、無水製品に対して15%の硝酸の存在下で行った。混練を、Zアーム混練機で行った。押出しを、直径 $1.4 \text{ mm}$ のオリフィスを備えた押出ダイにペーストを通すことによって行った。かくして得られた押出物を $150^\circ\text{C}$ で乾燥し、次に $550^\circ\text{C}$ で焼成した。

30

## 【0208】

この触媒の諸特性は次の通りである

- シリカ-アルミナ触媒の組成は、85.3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および14.7%  $\text{SiO}_2$  である。

## 【0209】

- BET表面積が $430 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

## 【0210】

- 窒素吸着法により測定された総細孔容積が $0.24 \text{ ml/g}$ である。

## 【0211】

- 水銀ポロシメトリーにより測定された平均細孔直径が $46 \text{ nm}$ である。

40

## 【0212】

- 水銀ポロシメトリーにより測定された、 $(D_{\text{平均}} - 30) \sim (D_{\text{平均}} + 30)$  の容積V2の総水銀容積に対する比が0.7である。

## 【0213】

- 水銀ポロシメトリーにより測定された、 $(D_{\text{平均}} + 30)$  を超える直径を有する細孔に含まれる容積V3が $0.07 \text{ ml/g}$ である。

## 【0214】

- 水銀ポロシメトリーにより測定された、 $(D_{\text{平均}} + 15)$  を超える直径を有する細孔に含まれる容積V6が $0.08 \text{ ml/g}$ である。

## 【0215】

50

- 水銀ポロシメトリーにより測定された、140 を超える直径を有する細孔に含まれる細孔容積が0.06 ml / gである。

【0216】

- 水銀ポロシメトリーにより測定された、160 を超える直径を有する細孔に含まれる細孔容積が0.051 ml / gである。

【0217】

- 水銀ポロシメトリーにより測定された、200 を超える直径を有する細孔に含まれる細孔容積が0.047 ml / gである。

【0218】

- 水銀ポロシメトリーにより測定された、500 を超える直径を有する細孔に含まれる細孔容積が0.03 ml / gである。

10

【0219】

- 前記触媒のB / L比が1である。

【0220】

- 前記触媒の圧縮充填密度が0.80 g / cm<sup>3</sup>である。

【0221】

- X線回折図がガンマアルミナの主特性ピークを含んでおり、とりわけ、それが、1.39 ~ 1.40 のdおよび1.97 ~ 2.00 のdのところにピークを含んでいる。

【0222】

- ナトリウム原子の含有量が40 + / - 20 ppmである。硫黄原子の含有量が200 ppmである。

20

【0223】

前記触媒の固体<sup>27</sup>Al MAS NMRスペクトルは、はっきり異なる2つのピークブロックを示す。極大が10 ppm付近で共鳴する第一のタイプのアルミニウムは、-100 ~ 20 ppmの間に広がっている。この極大の位置は、これらの種が本質的にAl<sub>IV</sub>（八面体）タイプのものであることを示唆している。極大が60 ppm付近で共鳴する第二の大きいタイプのアルミニウムは、20 ~ 100 ppmに広がっている。このブロックは少なくとも2つの種に分解され得る。このブロックの主要な種は、Al<sub>IV</sub>（四面体）原子に対応する。八面体Al<sub>IV</sub>種の割合は65%である。

【0224】

30

前記触媒は、2つのシリカ - アルミナ帯域を含み、それらの帯域は、蛍光X線によって求められるとき、総Si / Al比より小さいおよび大きいSi / Al比をもつ。それらの帯域の一方は、TEMによって求められたSi / Al比が4.35であり、他方の帯域のTEMにより求められたSi / Al比は1.75である。

【0225】

（実施例3：シリカ - アルミナ触媒SA1およびSA2の高転化率オリゴマー化方法における評価）

水蒸気分解装置由来のC4オレフィン留分を、選択的水素化処理に付して、ブタジエンを除去し、次に13Xタイプの分子ふるいで乾燥して、痕跡量の硫黄および水を除去した。

40

【0226】

これらの処理によって生じた原料油の組成は以下の通りである：

【表 1】

<u>原料油の組成（重量％）</u>	
イソブタン	1.54
n-ブタン	7.74
イソブテン	39.89
1-ブテン	28.64
$\Sigma$ 2-ブテン	22.18

10

【0227】

この原料油を、シリカ-アルミナをベースとする触媒SA1またはSA2を含んでいる等温オリゴマー化反応器に送入了。操作条件は以下の通りとした。

【表 2】

触媒	SA1	SA2
圧力	6.0 MPa	6.0 MPa
温度	130°C	130°C
H S V	2 h <sup>-1</sup>	2 h <sup>-1</sup>

20

【0228】

オリゴマー化反応器出口での流出液の質量組成は以下の通りであった。

30

【表 3】

触媒	SA1	SA2
<u>流出液組成（重量％）</u>		
イソブタン	2.56	3.64
n-ブタン	7.89	7.89
イソブテン	—	—
1-ブテン	0.72	0.26
$\Sigma$ 2-ブテン	12.35	6.81
C5+ポリマー	76.48	81.40

40

【0229】

触媒SA2の使用は、触媒SA1によるよりも高いC5+ポリマー収率をもたらした。

【0230】

50

(実施例 4 : シリカ - アルミナ触媒 S A 1 および S A 2 の緩和な転化オリゴマー化方法における評価)

水蒸気分解装置由来の C 4 オレフィン留分を、選択的水素化処理に付して、ブタジエンを除去し、次に 1 3 X タイプの分子ふるいで乾燥して、痕跡量の硫黄および水を除去した。これらの処理によって生じた原料油の組成は以下の通りであった。

【表 4】

原料油の組成 (重量%)	
イソブタン	1.50
n-ブタン	6.63
イソブテン	49.48
1-ブテン	27.86
Σ 2-ブテン	14.53

10

【0 2 3 1】

20

この原料油を、シリカ - アルミナをベースとする触媒 S A 1 または S A 2 を含む等温オリゴマー反応器に送った。操作条件は以下の通りである。

【表 5】

触媒	SA1	SA2
圧力	2.5 MPa	2.0 MPa
温度	85°C	80°C
H S V	0.5 h <sup>-1</sup>	0.5 h <sup>-1</sup>

30

【0 2 3 2】

オリゴマー化反応器出口での流出液の質量組成は以下の通りである。

【表 6】

触媒	SA1	SA2
<u>流出液組成（重量％）</u>		
イソブタン	1.61	1.57
n-ブタン	6.60	6.64
イソブテン	0.48	0.41
1-ブテン	23.41	22.90
$\Sigma$ 2-ブテン	18.92	19.01
C 5 + ポリマー	48.97	49.47

10

## 【 0 2 3 3 】

触媒 S A 2 の使用は、触媒 S A 1 によるよりも高い C 5 + ポリマー収率をもたらした。

20

## 【 0 2 3 4 】

（実施例 5：シリカ - アルミナ触媒 S A 1 および S A 2 の高転化率オリゴマー化方法における評価）

接触分解装置由来の C 4 オレフィン留分を、選択的水素化処理に付して、ブタジエンを除去し、次に 1 3 X タイプの分子ふるいで乾燥して、痕跡量の硫黄および水を除去した。

## 【 0 2 3 5 】

これらの処理によって生じた原料油の組成は以下の通りであった。

【表 7】

<u>原料油の組成（重量％）</u>	
イソブタン	29.10
n-ブタン	11.45
イソブテン	14.22
1-ブテン	14.20
$\Sigma$ 2-ブテン	31.03

30

40

## 【 0 2 3 6 】

この原料油を、シリカ - アルミナをベースとする触媒 S A 1 または S A 2 を含んでいる等温オリゴマー化反応器に送入了。操作条件は以下の通りとした。



【表 8】

触媒	SA1	SA2
圧力	6.0 MPa	6.0 MPa
温度	125°C	125°C
H S V	2 h <sup>-1</sup>	2 h <sup>-1</sup>

10

【 0 2 3 7 】

オリゴマー化反応器出口での流出液の質量組成は以下の通りであった。

【表 9】

触媒	SA1	SA2
<u>流出液組成（重量％）</u>		
イソブタン	29.30	29.42
n-ブタン	11.45	11.45
イソブテン	0.31	0.08
1-ブテン	4.03	2.41
Σ 2-ブテン	36.25	23.15
C 5 + ポリマー	18.66	33.49

20

30

【 0 2 3 8 】

触媒 S A 2 の使用は、触媒 S A 1 によるよりも高い C 5 + ポリマー収率をもたらす。

## フロントページの続き

- (72)発明者 シルヴィ ラコーブ  
フランス国 サン ジュニ ラヴァル アヴニュー ドゥ ガダーニュ 10
- (72)発明者 ルノー ルヴェル  
フランス国 セルペーズ モン (番地なし)
- (72)発明者 パトリック ブリヨ  
フランス国 ポミエ ドゥ ボールペール シュマン ドゥ ラ マロリエール (番地なし)
- (72)発明者 エリック リド  
フランス国 コミュネ ルート ドゥ マレンヌ 28 セー
- (72)発明者 パトリック ウザン  
フランス国 パリー アヴニュー ドゥ シュフラン 40 - 2
- (72)発明者 カロル ボバン  
フランス国 マルリ ル ロワ アレー エドガー ドガ 5

審査官 澤村 茂実

- (56)参考文献 特開平06 - 182201 (JP, A)  
特開2001 - 233613 (JP, A)  
特開平01 - 225695 (JP, A)  
特開昭54 - 044604 (JP, A)  
特開昭60 - 016939 (JP, A)  
特開2004 - 148314 (JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10G 1/00 - 99/00  
B01J 21/00 - 38/74  
C07C 2/00 - 2/28