

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4958800号  
(P4958800)

(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 63/06 (2006. 01)**  
**C 1 O G 50/00 (2006. 01)**  
**C 1 O G 35/04 (2006. 01)**  
**C 1 O L 1/06 (2006. 01)**

C 1 O G 63/06  
 C 1 O G 50/00  
 C 1 O G 35/04  
 C 1 O L 1/06

請求項の数 15 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2007-558158 (P2007-558158)  
 (86) (22) 出願日 平成18年2月28日 (2006. 2. 28)  
 (65) 公表番号 特表2008-538123 (P2008-538123A)  
 (43) 公表日 平成20年10月9日 (2008. 10. 9)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/007172  
 (87) 国際公開番号 W02006/094010  
 (87) 国際公開日 平成18年9月8日 (2006. 9. 8)  
 審査請求日 平成21年2月12日 (2009. 2. 12)  
 (31) 優先権主張番号 60/656, 947  
 (32) 優先日 平成17年2月28日 (2005. 2. 28)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 11/362, 128  
 (32) 優先日 平成18年2月27日 (2006. 2. 27)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390023630  
 エクソンモービル リサーチ アンド エ  
 ンジニアリング カンパニー  
 EXXON RESEARCH AND  
 ENGINEERING COMPANY  
 アメリカ合衆国, ニュージャージー州 O  
 8801-0900, アナンデイル, ルー  
 ト 22 イースト, 1545, ビー. オ  
 ー, ボックス 900  
 (74) 代理人 100106596  
 弁理士 河備 健二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族のアルキル化を伴うオレフィンの重合によるガソリンの製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレンおよびプロピレンを含む混合軽質オレフィン原料ストリームと、単環芳香族化合物を含む液体芳香族原料ストリームとから、ガソリン沸点範囲生成物を製造するための方法であって、

該方法は、

混合軽質オレフィンストリームを分割して二つの混合軽質オレフィンストリームを形成する工程、

二つの混合軽質オレフィン原料ストリームのうちの一つを、活性触媒成分としてMWWゼオライト物質を含むオレフィン縮合触媒の固定床へ送って、該ストリーム中でのオレフィンの重合によって、重合体ガソリン沸点範囲生成物を形成させる工程、

液体芳香族原料ストリーム中にオレフィンを溶解させる温度で、芳香族原料ストリームと接触するようにオレフィン原料ストリームを送ることにより、二つの混合軽質オレフィン原料ストリームのうちのもう一方からオレフィンを抽出する工程、

抽出されたオレフィンを含む芳香族ストリームをアルキル化工程に送り、そこで芳香族を、抽出されたオレフィン原料で、固体モレキュラーシーブアルキル化触媒の固定床により液相でアルキル化して、アルキル芳香族を含むガソリン沸点範囲生成物を形成させる工程、および、

重合体ガソリン沸点範囲生成物と、アルキル芳香族を含むガソリン沸点範囲生成物とを組合わせて、ガソリン沸点範囲生成物を形成させる工程

10

20

を含むことを特徴とするガソリン沸点範囲生成物の製造方法。

【請求項 2】

前記芳香族原料ストリームは、改質油を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記混合軽質オレフィン原料ストリームは、 $C_2 \sim C_4$  オレフィンを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記重合は、MWW系のゼオライトを含むモレキュラーシーブ触媒により行われることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記重合を行う前記MWW系のゼオライトは、MCM-22を含むことを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記アルキル化は、MWW系のゼオライトを含むモレキュラーシーブ触媒により液相で行われることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記アルキル化を液相で行う前記MWW系のゼオライトは、MCM-22を含むことを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

液相で行う前記アルキル化の後で更に、前記MWW系のゼオライトとは異なる中間細孔径のゼオライトを含むアルキル化触媒により、第二のアルキル化が気相で行われることを特徴とする請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記第二のアルキル化は、ZSM-5ゼオライトを含むアルキル化触媒により気相で行われることを特徴とする請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記抽出されたオレフィンを含む液体芳香族ストリームは、アルキル化工程へ送られ、そこでストリーム中の芳香族は、抽出されたオレフィンで、MWW系のゼオライトを含む固体モレキュラーシーブアルキル化触媒の固定床の上で、液相反応で、 $90 \sim 250$  の温度および  $7,000 \text{ kPa}$  以下の圧力でアルキル化されて、アルキル芳香族を含むガソリン沸点範囲生成物を形成させることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記オレフィン原料ストリームは、前記芳香族原料ストリームと、液相中、触媒の存在下に、 $150 \sim 250$  の温度で反応されることを特徴とする請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記混合軽質オレフィン原料ストリームは、エチレンおよびプロピレンを含み、前記混合軽質オレフィン原料ストリーム中のより高級なオレフィンの抽出を促進する条件下で、前記混合軽質オレフィン原料ストリームから選択的にオレフィンを抽出して、プロピレンに富んだ芳香族ストリーム、およびエチレンを含むオレフィン流出物を形成させ、

該芳香族ストリームは、前記アルキル化工程へ送られ、

該エチレンを含むオレフィン流出物は、第二のアルキル化工程へ送られ、そこで該芳香族ストリームは、流出物ストリーム中のエチレンで、ZSM-5からなるアルキル化触媒により、気相でアルキル化される

ことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記芳香族ストリームは、流出物ストリーム中のエチレンで、ZSM-5の触媒により、温度  $200 \sim 325$  でアルキル化されることを特徴とする請求項 12 に記載の方法

。

## 【請求項 1 4】

前記混合軽質オレフィン原料ストリームは、エチレンおよびプロピレンを含み、  
前記混合軽質オレフィン原料ストリーム中のより高級なオレフィンの抽出を促進する条件下で、前記混合軽質オレフィン原料ストリームから選択的にオレフィンを抽出して、  
プロピレンに富んだ芳香族ストリーム、および  
エチレンを含むオレフィン流出物を形成させ、

該芳香族ストリームは、前記アルキル化工程へ送られ、

該エチレンを含むオレフィン流出物は、重合工程へ送られ、該オレフィン流出物中のエチレンの重合により、重合体ガソリン沸点範囲生成物を形成することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

10

## 【請求項 1 5】

液相のアルキル化工程からの流出物は、オレフィン抽出工程からのエチレンを含むオレフィン流出物とともに、前記気相のアルキル化工程へ送られ、芳香族ストリームを、Z S M - 5 のアルキル化触媒により、気相でアルキル化することを特徴とする請求項 1 2 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

20

本発明は、製油所オレフィンの重合およびオレフィンと芳香族炭化水素との反応によるガソリン沸点範囲モーター燃料の製造方法に関する。

## 【関連出願の相互参照】

## 【0002】

この出願は、同日出願の同時係属米国特許出願第 号明細書、同時係属米国特許出願第 号明細書、同時係属米国特許出願第 号明細書、および同時係属米国特許出願第 号明細書に関連する。これはそれぞれ、米国仮特許出願第 60 / 656 , 954 号明細書（「オレフィンの重合によるガソリンの製造」、2005 年 2 月 28 日出願）、米国仮特許出願第 60 / 656 , 955 号明細書（「ベンゼン含有量が低減された高オクタン価ガソリンの製造プロセス」、2005 年 2 月 28 日出願）、米国仮特許出願第 60 / 656 , 945 号明細書（「気相芳香族アルキル化プロセス」、2005 年 2 月 28 日出願）、および米国仮特許出願第 60 / 656 , 946 号明細書（「液相芳香族アルキル化プロセス」、2005 年 2 月 28 日出願）を優先権を主張するものである。

30

## 【0003】

それらがこの出願に引用される際には、上記の出願が、次に説明される組合された統合プロセスをさらに詳述するのに引用される。

## 【背景技術】

## 【0004】

1930 年代初頭の石油精製における接触分解プロセスの導入に続いて、多量のオレフィン、特にエチレン、プロピレン、ブチレンなどの軽質オレフィンが、製油所の接触分解プラントから、おびただしい量で入手可能になった。これらのオレフィンは、石油化学原料材として用いられてよいものの、石油燃料および潤滑油を製造する多くの従来の石油製油所は、これらの物質を石油化学使用へ転用することができない。燃料をこれらの分解オフガスから製造するためのプロセスは、したがって望ましく、初期の頃から、多数の異なる重合プロセスが、開発された。初期の熱重合プロセスは、急速に、多数あるなかからの優れた分解プロセスによって置き換えられた。最初の接触重合プロセスは、硫酸触媒を用いて、イソブテンが、選択的に二量体へ重合された。これは、次いで、水素添加されることができて、航空燃料に混合するための分枝鎖オクタンが製造された。他のプロセスは、イソブチレンを、ノルマルブチレンで重合して、共二量体が形成された。これはやはり、高オクタン価の分枝鎖生成物をもたらす。別のプロセスは、触媒としてのリン酸を、固体

40

50

担体上に担持して用いる。このプロセスは、 $C_3$  および  $C_4$  オレフィン全てを、高オクタン価の分枝鎖重合物に転化するのに運転されることができる。このプロセスはまた、 $C_4$  オレフィン原料で運転してもよく、そのために選択的に、唯一イソブテン、または  $n$ -ブテンおよびイソブテンはいずれも転化される。このプロセスは、プロピレンが、重合されてもよく、ブテンも同様であるという点で、硫酸プロセスに勝る利点を有する。現在では、固体リン酸 [SPA] 重合プロセスが、モーターガソリンを製造するための最も重要な製油所重合プロセスとして残っている。

#### 【0005】

SPA 重合プロセスにおいては、原料は、前処理されて、硫化水素およびメルカプタンが除去される。これは、さもなければ、生成物に入り、オクタン価、および生成物が環境規制に適合する可能性の両観点から、許容不可である。典型的には、原料は、苛性アルカリで洗浄されて、硫化水素およびメルカプタンが除去され、その後それは、水洗されて、有機塩基およびいかなるアルカリ同伴物も除去される。酸素は、タール状物質を触媒上に析出することを促進することから、原料および洗浄水はいずれも、低い酸素レベルで保持される。さらなる前処理がまた、原料中の種々の汚染物の存在により、用いられてもよい。最も通常の固体リン酸触媒、すなわちリン酸/珪藻土については、原料の水含有量は、注意深く制御される必要がある。何故なら、水含有量が高すぎる場合には、触媒は、軟化し、反応器が、閉塞する場合があるからである。逆に、原料が、乾燥し過ぎている場合には、コークが、触媒上に析出し易く、その活性が減少され、かつ反応器を横切る圧力損失が増大される。ヘンクスターベック (Henckstebek) によって記されるように、触媒および反応体の間の水の分布は、温度および圧力の関数である。これは、装置間で異なる。この理由から、異なる水濃度が、異なる装置への原料に必要とされる。(非特許文献1)を参照されたい。

#### 【0006】

SPA プロセスに用いられる装置には、反応器のタイプに基づいて、二つの一般的なタイプがある。装置は、チャンバー反応器または管状反応器を有するものとして分類されてもよい。チャンバー反応器は、一連の触媒床を含み、床容積は、反応器の入口から出口にかけて増大する。最も普通の商業設計は、五つの床を有する。触媒の充填分布は、転化熱を制御するように設計される。

#### 【0007】

チャンバー反応器は、通常、高いリサイクル速度で作動する。リサイクルストリームは、オレフィン含有量が重合後には消耗されているが、これは、反応器の入口でオレフィンを希釈し、次の床の入口をクウェンチするように用いられる。チャンバー反応器は、通常、圧力約  $3500 \sim 5500 \text{ kPag}$  (約  $500 \sim 800 \text{ psig}$ ) および温度  $180 \sim 200$  (約  $350^\circ \text{F} \sim 400^\circ \text{F}$ ) で作動する。転化率(装置の1通過当り)は、LPG 生成物ストリームのオレフィン規格によって決定される。新規原料の LHSV は、通常低く、約  $0.4 \sim 0.8 \text{ 時}^{-1}$  である。チャンバー反応器のサイクル長さは、典型的には、2~4ヶ月である。

#### 【0008】

管状反応器は、基本的には、シェル-チューブ熱交換器であり、そこでは重合反応は、冷却媒体中に浸漬され、かつ SPA 触媒で充填された多数の平行管内で生じる。反応器の温度は、反応器のシェル側に供給される冷却媒体(商業装置では常に水)によって制御される。管の内側で起こる反応から発熱は、シェル側の水を蒸発する。管状反応器の温度プロファイルは、等温に極く近い。反応器の温度は、主に、シェル側の水圧力によって制御され(蒸発熱を制御する)、第二には、反応器の原料温度による。管状反応器は、通常、圧力  $5500 \sim 7500 \text{ kPag}$  ( $800 \sim 1100 \text{ psig}$ ) および温度凡そ  $200$  (約  $400^\circ \text{F}$ ) で作動する。1通過当りの転化率は、通常高く、凡そ  $90 \sim 93\%$  であり、全転化率は、凡そ  $95 \sim 97\%$  である。管状反応器の空間速度は、典型的には高く、例えば  $2 \sim 3.5 \text{ 時}^{-1} \text{ LHSV}$  である。管状反応器のサイクル長さは、通常、2~8週間である。

## 【 0 0 0 9 】

モーターガソリンの製造のために、ブテンおよびより軽質のオレフィンのみが、重合プロセスへの原料として用いられる。何故なら、約  $C_{10}$  または  $C_{11}$  以下のより重質のオレフィン、直接に、ガソリンに組込まれることができるからである。P S A プロセスについては、プロピレンおよびブチレンは、十分な原材料であり、エチレンはまた、含まれてもよく、ガソリン沸点範囲の共重合生成物が製造される。限定量のブタジエンは、このジオレフィンが、より高分子量の重合物を製造し、かつ触媒上へのコークの析出を加速するその傾向から、望ましくないものの、許容可能である。該プロセスは、一般に、比較的緩やかな条件下で運転する。典型的には、 $150 \sim 200$  である。通常には、この範囲  $150 \sim 180$  のより低い側である。その際、全てのブテンは重合される。より高い温度は、プロピレンが原料に含まれる場合に、用いられてもよい。良好に確立された商業 S P A 重合プロセスにおいては、オレフィン原料は、パラフィン希釈材と共に、反応流出物による熱交換によって余熱された後に、反応器へ供給される。反応器内の発熱の制御は、チャンバタイプの実験器の装置内では、原料希釈、および反応器の触媒床間のリサイクルクウェンチによって達成され、管状反応器の装置については、温度制御は、反応器を囲周する冷却媒体によって達成される。用いられる固体リン酸触媒は、非腐食性であり、炭素鋼を、装置を通して広範に使用することが可能である。最高オクタン価の生成物は、ブテン原料を用いることによって得られ、生成物のオクタン価  $[R + M] / 2 = 91$  は、典型的である。混合プロピレン / ブテン原料により、生成物のオクタン価は、典型的には約 91 であり、主原料成分としてのプロピレンと共に、生成物のオクタン価は、典型的には 87 へ低下する。

10

20

## 【 0 0 1 0 】

S P A 重合プロセス ( 200 基超が、ガソリン燃料の製造のために、1935 年以来建設されている ) の利点にも係らず、主に触媒の性質から多数の欠点に直面する。触媒は、非腐食性であり、そのために殆どの装置は、炭素鋼から製作されてよいものの、それは、それを、多数の運転上の欠点に導く。第一に、触媒寿命は、ペレットの分解の結果、比較的短い。これは、反応器の圧力損失の増大をもたらす。第二に、廃触媒は、環境の視点から取扱いの困難性に直面する。これは、本質的に酸性である。第三に、運転上および品質上の制約は、柔軟な原材料の使用を限定する。明らかに、これらの欠点を有しない触媒は、少なからぬ運転上および品質上の利点を提供するであろう。

30

## 【 0 0 1 1 】

近年、環境法制により、石油モーター燃料に許容可能なベンゼンの量が制限されている。これらの規制は、製油所の運転に、実質的な変化をもたらしている。これらの規制にしたがって、いくつかの製油所は、 $C_6$  化合物を、改質装置の原料から排除して、そのためにベンゼンの製造が、直接に回避されている。別の提案は、ベンゼンを、それが形成された後に、スルホランプロセスまたは U D E X プロセスなどの芳香族抽出プロセスによって、改質油から除去することである。石油化学プラントに付随される芳香族抽出装置と良好に統合された製油所は、通常、抽出されたベンゼンを石油化学用途へ転用することによって、ベンゼンの制限に適合する能力を有する。しかし、製油所のベンゼン規格を、石油化学の設備能力なしに満足することは、より困難である。抽出されたベンゼンを、製品として、石油化学製品の購買者へ販売することは、しばしば任意であるものの、それは、より多くの価値をそれに加えるであろう製造者にとって、生成物を失うという欠点を有する。いくつかの場合には、輸送は、有害物質として分類される化学物質のバルク出荷を取扱うという点で、それ自体の問題を示してもよい。

40

## 【 0 0 1 2 】

ベンゼンの除去は、しかし、生成物のオクタン価品質の減少を伴う。何故なら、ベンゼンおよび他の単環芳香族は、生成物のオクタン価に対して正の寄与を為すことからである。あるプロセスは、芳香族含有製油所ストリーム中のベンゼンを、トルエンおよびエチルベンゼンなどのより毒性の少ないアルキル芳香族へ転化することを提案されている。これは、それ自体、高オクタン価の混合成分として望ましい。このタイプのプロセスは、モ

50

ービルベンゼン低減（MBR）プロセスであった。これは、密接に関連するMOGプロセスのように、流動化ゼオライト触媒を、ライザー反応器内で用いて、改質油中のベンゼンがアルキル化され、トルエンなどのアルキル芳香族が形成された。MBRおよびMOGプロセスは、（特許文献1）、（特許文献2）、（特許文献3）、および（特許文献4）に記載される。

#### 【0013】

石油化学の原材料のための好都合な出力がない石油製油所に面する他の問題は、過剰な軽質オレフィンの問題である。1930年代初頭の石油精製における接触分解プロセスの導入に続いて、多量のオレフィン、特にエチレン、プロピレン、ブチレンなどの軽質オレフィンが、製油所の接触分解プラントから、おびただしい量で入手可能になった。これらのオレフィンは、極めて、石油化学原材料として有用であるものの、石油化学の設備能力がないか、またはこれらのオレフィンに対する経済的に魅力的かつ好都合な市場がない製油所は、過剰な軽質オレフィンを、実質的な経済的な損失の下に燃料ガスで使用するか、または別に、オレフィンを、市場性の高い液体生成物へ転化しなければならないであろう。液体モーター燃料を、分解のオフガスから製造するための多数の異なる重合プロセスが、接触分解プロセスの出現に続いて開発された。しかし、現在では、固体リン酸〔SPA〕重合プロセスが、モーターガソリンを製造するための最も重要な製油所重合プロセスとして残っている。このプロセスは、しかし、それ自体の欠点を有する。第一に、原料の水含有量を、厳密に制御することが必要である点である。何故なら、限定された水含有量が触媒活性に必要とされるものの、触媒は、過剰な水の存在下には軟化し、そのために反応器が、固形の石様物質（ドリリングまたは他の困難な操作なしに除去することが困難である）によって閉塞してもよいからである。逆に、原料が、乾燥し過ぎている場合には、コークが、触媒上に析出し易く、その活性が減少され、かつ反応器を横切る圧力損失が増大される。環境規制はまた、これらの統合されていない製油所からの分解オレフィンの廃棄に影響を及ぼしている。何故なら、モーターガソリンの許容可能な蒸気圧（通常、リード蒸気圧（RVP）として測定される）が、特に燃料の揮発性の問題が最も注目される夏のドライブシーズンに、制限されるからである。これは、潜在的には、さらなるオレフィン利用の設備能力の必要性をもたらす。

#### 【0014】

ベンゼンまたは過剰な軽質オレフィンに対して、それら自身の石油化学プラントまたは用意された市場を有しない製油所は、したがって、二つの異なる方向からの問題に直面する。これらのプラントについては、過剰なオレフィン、およびベンゼンが、市場性の高い生成物へ転化されることを可能にするであろうプロセスが望まれるであろう。

#### 【0015】

流動床MBRプロセスは、形状選択性メタロシリケート触媒、好ましくはZSM-5を用いて、ベンゼンが、アルキル芳香族へ転化される。これは、FCCまたはコーカーの燃料ガス、過剰のLPG、もしくは軽質FCCナフサなどの素材からのオレフィンをを用いる。通常、MBRプロセスは、ベンゼンに対するアルキル化剤としての軽質オレフィンに基づいて、アルキル芳香族（特にC<sub>7</sub>～C<sub>8</sub>範囲）が製造される。ベンゼンは、転化され、軽質オレフィンはまた、オクタン価の増大と同時に、ガソリンへ品質向上される。軽質FCCナフサオレフィンの転化はまた、ガソリンのオレフィン含有量および蒸気圧の実質的な減少をもたらす。MBRの収率-オクタン価の向上は、それを、数少ないガソリン再処方プロセス（実際に、石油精製においては経済的に好都合である）の一つにする。

#### 【0016】

MOGプロセスのように、しかし、MBRプロセスは、かなりの設備投資を必要とし、その要因から、その広範な用途は、厳しい精製の粗利の時代には好都合でなかった。MBRプロセスはまた、より高い温度を用い、C<sub>5</sub>+収率およびオクタン価は、ある場合には、広範な使用に好都合でない他の要因に悪影響を及ぼされることができた。他の製油所プロセスはまた、過剰な製油所オレフィン、およびガソリンの問題を取扱うことを提案している。すなわち、この種のプロセスは、しばしば、ベンゼンを、オレフィン、またはメタ

ノールなどの他のアルキル化剤でアルキル化することによって機能して、毒性がより少ないアルキル芳香族前駆体が形成されている。この種の例示的プロセスは、(特許文献5)、(特許文献6)、(特許文献7)、(特許文献8)、(特許文献9)、(特許文献10)、および(特許文献11)に記載される。

【0017】

これらの知られたプロセスは、技術的に魅力的であるものの、それらは、MOGおよびMBRプロセスのように、多かれ少なかれ、いくらかの設備投資を必要とするという欠点に直面している。その要因から、現環境では、それらは、強度に妨げられる。

【0018】

これらの理由から、比較的低い設備コストで設備化されることができ、かつベンゼン(または他の芳香族)をオレフィンでアルキル化する設備能力を有する製油所プロセスは、ガソリンのベンゼン規格を満足し、モーター燃料の容積を高オクタン価のアルキル芳香族化合物により増大し、現プラントの設備環境で経済的に許容可能であるのに好都合であろう。いくつかの製油所については、 $C_2/C_3$ オレフィンの反応除去は、燃料ガスの能力限界を緩和することができた。これらのプロセスは、次を為すであろう。すなわち、

$C_2$ および $C_3$ オレフィンを、燃料ガスから高オクタン価混合ガソリンへ品質向上すること、

製油所運転の柔軟性を増大して、ガソリン混合プール中のベンゼン含有量が制御されること、

ベンゼン問題を有する製油所が、 $C_6$ 成分(低い混合オクタン価)を改質装置へ供給することを可能にし、改質装置からの水素製造および混合プールのオクタン価の両方が増大され、改質装置で製造されるベンゼンは、除去されて、ガソリン生成物の規格が満足されるであろうこと、および

オレフィンを燃料ガスから除去することによって、燃料系設備の能力が増大される可能性を有し、いくつかの製油所については、この利点は、いくつかのキーとなる製油所プロセス(FCC、水素化分解装置、コーカー等)における過酷度の増大を可能にすることができること

である。

【0019】

資本コストを低く維持することの必要性は、明らかに、MOGおよびMBRなどの流動床タイプの運転より、固定床接触装置に好都合である。固定床の芳香族アルキル化プロセスは、商業規模での使用を、石油化学分野において達成している。モービルオイル社(Mobil Oil Corporation)によって最初に使用許諾され、現在はエクソンモービル化学社(ExxonMobil Chemical Company)によって使用許諾されるクメンプロセス(Cumene Process)は、低設備コストのプロセスである。これは、固定床のゼオライトアルキル化/アルキル交換触媒を用いて、製油所プロピレンがベンゼンと反応され、石油化学グレードのクメンが製造される。種々のモレキュラーシーブ触媒を用いるクメン製造のためのプロセスは、特許文献に記載される。例えば、(特許文献12)は、石油化学クメンを、固定床のZSM-12触媒を用いて、製油所ベンゼンおよびプロピレンから製造するためのプロセスを記載する。(特許文献13)および(特許文献14)はまた、クメンを、ZSM-12触媒を用いて、製油所ベンゼンおよびプロピレンから製造するプロセスを記載する。クメン製造のために他のモレキュラーシーブ触媒を用いることは、他の特許に記載されている。すなわち、(特許文献15)は、ゼオライトベータ触媒を用いることを記載し、(特許文献16)は、シーブ物質SSZ-25を含む触媒を用いることを記載し、(特許文献17)は、シーブ物質MCM-49を含む触媒を、ベンゼンによるジイソプロピルベンゼンのアルキル交換で用いることを記載し、(特許文献18)は、シーブ物質MCM-36を含む触媒を用いて、キシレン500ppm未満を含む石油化学グレードのクメンが製造されることを記載する。

【0020】

上記に引用されるものなどの石油化学アルキル化プロセスは、石油化学の設備能力なしに、直接に、石油製油所で用いるのに役立たない。何故なら、それらは、純粋な原料を必要とし、その生成物は、燃料の製造で必要とされるより、はるかに純粋であるからである。加えて、他の問題が、統合されていない小中サイズの製油所での使用に対して魅力的であるモーターガソリンの製造プロセスを考案することに関連して生じる場合がある。一つのこれらの問題は、分解装置からのオレフィンである。これは、より高級なオレフィンに加えて、エチレンおよびプロピレンを含む。いかなるプロセスも、経済的に魅力的である場合には、それが、最も軽質のオレフィンの両方を消費することが必要である。プロピレンは、エチレンより反応性があり、エチレンが反応して（アルキル交換または不均化により）エチルベンゼンまたはキシレンを形成するであろうより低い温度でベンゼンと反応することによって、クメンを形成するであろう。この理由により、既存のプロセス技術では、FCCUからの混合オレフィン原料を用いて、エチレンおよびプロピレンをプロセス内で同等に用いることは可能でない。改良されたエチレンの使用は、原則として、より高温の運転によって達成されることができるとであろうものの、プロピレン/ベンゼン反応の熱力学的平衡は、約 260 (500°F) 超の温度で、クメンから離れて転じ、結果的にこの生成物を減損する。

【0021】

- 【特許文献1】米国特許第4,827,069号明細書
- 【特許文献2】米国特許第4,950,387号明細書
- 【特許文献3】米国特許第4,992,607号明細書
- 【特許文献4】米国特許第4,746,762号明細書
- 【特許文献5】米国特許第4,950,823号明細書
- 【特許文献6】米国特許第4,975,179号明細書
- 【特許文献7】米国特許第5,414,172号明細書
- 【特許文献8】米国特許第5,545,788号明細書
- 【特許文献9】米国特許第5,336,820号明細書
- 【特許文献10】米国特許第5,491,270号明細書
- 【特許文献11】米国特許第5,865,986号明細書
- 【特許文献12】米国特許第3,755,483号明細書
- 【特許文献13】米国特許第4,393,262号明細書
- 【特許文献14】米国特許第        号明細書
- 【特許文献15】米国特許第4,891,458号明細書
- 【特許文献16】米国特許第5,149,894号明細書
- 【特許文献17】米国特許第5,371,310号明細書
- 【特許文献18】米国特許第5,258,565号明細書
- 【特許文献19】米国特許第4,954,325号明細書
- 【特許文献20】米国特許第5,250,777号明細書
- 【特許文献21】米国特許第5,284,643号明細書
- 【特許文献22】米国特許第5,382,742号明細書
- 【特許文献23】米国特許第5,236,575号明細書
- 【特許文献24】米国特許第5,229,341号明細書
- 【特許文献25】米国特許第5,362,697号明細書
- 【特許文献26】米国特許第4,992,606号明細書
- 【特許文献27】米国特許第3,751,504号明細書
- 【特許文献28】米国特許第4,547,605号明細書
- 【特許文献29】米国特許第4,016,218号明細書
- 【特許文献30】米国特許第4,962,256号明細書
- 【特許文献31】米国特許第4,992,606号明細書
- 【特許文献32】米国特許第4,954,663号明細書
- 【特許文献33】米国特許第5,001,295号明細書

10

20

30

40

50



【特許文献34】米国特許第5,043,501号明細書

【特許文献35】米国特許第5,334,795号明細書

【特許文献36】米国特許第4,908,120号明細書

【特許文献37】米国特許第4,582,815号明細書

【非特許文献1】R. J. ヘンクスターベック (Hencksterbeck) 著「Petroleum Processing Principles And Applications」(マグローヒル (McGraw-Hill)、1959年)

【非特許文献2】レオノビッツ (Leonovicz) ら著「Science」(第264号、第1910~1913頁、1994年)

【非特許文献3】ロボ (Lobo) ら著「AIChE年次総会 (AIChE Annual Meeting) 1999年」(論文292J)

【非特許文献4】ブレック (Breck) 著「ゼオライトモレキュラーシーブ (Zeolite Molecular Sieves)」(特に第8章、1974年)

【非特許文献5】アンダーソン (Anderson) ら著「J. Catalysis」(第58巻、第114頁、1979年)

【非特許文献6】「J. Catalysis」(第VI巻、第278~287頁、1966年)

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0022】

ここで、分解装置 (FCCU) からの軽質製油所オレフィンが、統合されたプロセス装置においてお互いに組合された二つの補完的な手段によって、ガソリン、および恐らくはより高沸点の燃料生成物 (ケロジェット、またはロードディーゼル混合材など) を製造するのに用いられることを可能にする方法が考案された。一つの手段においては、オレフィンが、重合され (実際には、オリゴマー化されて、主にガソリン沸点範囲の比較的低分子量の生成物が形成される。但し、伝統的な製油所用語は「重合」である)、補完的な手段によって、混合オレフィン、製油所素材からのベンゼンをアルキル化して、高オクタン価の芳香族ガソリン沸点範囲生成物が製造されるのに用いられる。該方法は、FCCUからの混合オレフィン原料中の存在する両オレフィンを良好に用い、一方該ストリーム中のエチレンおよびプロピレンを用いるのに好ましい条件下で運転される。すなわち、ブテンは、別の出力が利用可能でない場合には、オレフィン原料中に含まれてもよい。したがって、本方法は、統合されていない製油所におけるオレフィンの容易な出力、同様にベンゼン含有量が制御された高オクタン価のガソリンを製造する手段を提供する。該方法は、ほんの限定された資本支出を必要とし、したがって小中サイズの製油所で実施するのに極めて適切な固定床プロセスとして運転される。すなわち、事実、低圧法であることから、それは、既存の低圧装置において、最小量の修正で運転されてもよい。

【0023】

本発明にしたがって、エチレン、プロピレン、およびブチレンなどの混合軽質オレフィンストリームは、任意に他の軽質オレフィンと共に、ゼオライトのMWW系の一つを含む触媒の存在下に重合されて、ガソリン沸点範囲  $[C_5^+ \sim 200]$   $[C_5^+ \sim 400^\circ F]$  生成物が形成される。該方法は、原料希釈によるか、またはクウェンチを添加されて、生じる発熱が制御されるチャンバータイプの反応器、もしくは外部温度制御を有する管状タイプの反応器のいずれかの固定触媒床で行われる。オレフィンまたは、別に、改質油などの軽質芳香族をアルキル化するのに用いられる。これは、ベンゼンまたは他の単環芳香族化合物 (例えばキシレン) を抽出剤として含む。二つの反応からの生成物ストリームは、通常の回収部へ送られて、分留される。

【0024】

芳香族アルキル化反応は、気相、液相、または超臨界相の条件下で行われてもよい (反応器の入口)。しばしば、混合相条件が、原料組成および用いられる条件によっては、広く使われる。反応器の出口では、液相が、通常の条件下で広く使われ、生成物は、実質割

10

20

30

40

50

合の $C_8$ 、 $C_{10}$ 、およびより高級な炭化水素を含むであろう。オレフィン原料中の実質量のエチレン（FCCのオフガス）により、運転は、液相で、または混合相条件下で開始してもよい（反応器の入口）。プロピレンおよびブテンを含むより高級なオレフィンが存在する場合には、運転は、しばしば、超臨界相で開始してもよい。好ましいプロセス形態およびプロセス条件の気相および液相オレフィン／芳香族プロセスは、同時出願の同時係属米国特許出願第 号明細書（米国仮特許出願第 60 / 656 , 945 号明細書（「気相芳香族アルキル化プロセス」））、および米国仮特許出願第 60 / 656 , 946 号明細書（「液相芳香族アルキル化プロセス」）の優先権を主張する）に記載される。これに、これらのプロセスの説明が引用される。

#### 【0025】

統合されたプロセス装置は、別の平行反応部を含む。その一つでは、オレフィンのオリゴマー化が行われ、他方では、芳香族アルキル化反応が行われる。本方法の一つの変形種においては、オレフィンのオリゴマー化反応は、MWW系のゼオライトを含む触媒の存在下に行われる。これは、同時出願の同時係属米国特許出願第 号明細書（米国仮特許出願第 60 / 656 , 954 号明細書（「オレフィンの重合によるガソリンの製造」）の優先権を主張する）に記載される。芳香族アルキル化反応は、第二の反応器において、一般的な反応条件下で行われる。これは、同時出願の同時係属米国特許出願第 号明細書（米国仮特許出願第 60 / 656 , 955 号明細書（「ベンゼン含有量が低減された高オクタン価ガソリンの製造プロセス」）の優先権を主張する）に記載される。アルキル化方法の特定タイプにおいては、芳香族アルキル化はまた、二つの異なる触媒を用いて最適なオレフィンの使用が確保される気相条件下、または液相条件下のいずれかで行われてもよい。前者は、同時出願の同時係属米国特許出願第 号明細書（米国仮特許出願第 60 / 656 , 945 号明細書（「気相芳香族アルキル化プロセス」）の優先権を主張する）に記載される。後者は、同時出願の同時係属米国特許出願第 号明細書（米国仮特許出願第 60 / 656 , 946 号明細書（「液相芳香族アルキル化プロセス」）の優先権を主張する）に記載される。これらの方法の変形種は、より詳細には、他の出願を引用して、次のより詳細な説明に記載される。それには、全体のプロセスのそれらの部分の詳細な説明が、引用される。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0026】

##### プロセスの形態

オレフィン重合／アルキル化装置の概略図を、図1に簡易形態で示す。精油所流動接触分解装置（FCCU）からのオフガスのストリームは、ライン10を通過して装置に導かれ、二つの反応器部間で分割され、ライン11を通過して重合反応器部15に、およびライン12を通過して芳香族アルキル化反応器部16に入る。その際、該オフガスのストリームには、軽質混合オレフィン、典型的には $C_2$ 、 $C_3$ 、および $C_4$ オレフィンが、恐らくはいくらかのより高級なオレフィン、同様に軽質パラフィン（メタン、エタン、プロパン、ブタン）と共に含まれる。軽質精油所芳香族ストリームはまた、ライン13を通過して装置に入り、反応器列16の芳香族アルキル化部へ送られる。それぞれの場合においては、各反応器部への原料は、熱交換器および燃焼加熱器（示されない）で、従来の方法で、反応器からの高温流出物を用いて加熱されて、熱が、原料へ供給されてもよい。原料はまた、二つの反応器列のそれぞれに入る前に、保護床反応器（示されない）を通過して導かれて、汚染物が除去されてもよい。保護床反応器は、二つの床を有するスイングサイクルで運転されてもよく、一方の床は、汚染物除去のために通油で用いられ、もう一方は、従来の方法での再生で用いられる。所望により、三床の保護床系が用いられてもよく、二つの床が、直列で、汚染物除去に用いられ、第三の床が再生で用いられる。低汚染物レベルを二段直列の収着によって達成するのに用いられる三床保護系を用いて、床は、逐次に、三工程サイクル（再生、第二の床の収着、第一の床の収着）を通過して送られるであろう。

#### 【0027】

保護床反応器から、分割された原料は、重合反応器部15およびベンゼンアルキル化部

16に入り、そこでそれぞれのオレフィン重合および芳香族アルキル化反応が生じる。重合反応部15は、同時係属米国特許出願第 号明細書（米国仮特許出願第60/656,954号明細書（「オレフィンの重合によるガソリンの製造」）の優先権を主張する）に記載かつ示されるオレフィン重合装置の反応器部分に類似に構成される。すなわち、複数の連続固定触媒床は、必要に応じて、原料希釈および反応クエンチのためのリサイクルを有する。すなわち、リサイクルは、該同時係属米国特許出願第 号明細書に記載される生成物回収部から誘導されてもよい。芳香族アルキル化部16は、ライン12のオレフィンおよびライン13からの軽質精油所芳香族ストリームの間の芳香族アルキル化反応を、同時係属米国特許出願第 号明細書（米国仮特許出願第60/656,955号明細書（「ベンゼン含有量が低減された高オクタン価ガソリンの製造プロセス」）の優先権を主張する）に記載される一般的な反応条件下で行う。重合部15およびアルキル化部16からの生成物は、ライン20で組合され、生成物回収部21へ送られ、分留および安定化される。必要な場合には、リサイクルおよびクエンチのための生成物の分離は、反応部の下流の点で行われてもよい。これは、同時係属米国特許出願第 号明細書（米国仮特許出願第60/656,954号明細書（「オレフィンの重合によるガソリンの製造」）の優先権を主張する）に記載される。生成物の回収は、その出願明細書に記載されるように行われる。

#### 【0028】

図2は、芳香族アルキル化が、気相条件下で行われるプロセス装置を示す。これは、同時係属米国特許出願第 号明細書（米国仮特許出願第60/656,945号明細書（「気相芳香族アルキル化プロセス」）の優先権を主張する）に記載される。この形態においては、芳香族アルキル化は、二つの逐次プロセス工程で行われる。プロピレン（およびより高級なオレフィン）のアルキル化が、MWW系の触媒を用いて促進される工程、および原料中のエチレンによるアルキル化が、異なる中間細孔径のゼオライト（ZSM-5など）を用いることによって促進される第二の工程である。アルキル化反応は、発熱性であり、かつエチレンアルキル化反応の平衡が、より高温で促進されることから、MWWゼオライトによる反応は、好ましくは最初に生じ、そのために反応熱は、ストリームの温度を、より高温の第二の反応に望ましい程度に増大する。この場合には、オレフィン重合反応は、反応器15で行われ、一方アルキル化反応は、反応器16aおよび16bで行われる。MWWゼオライトによるアルキル化反応は、反応器16aで行われ、他の中間細孔径のゼオライトによる反応は、反応器16bで行われ、引続いて流出物ストリームは、上に記載されるように組合わされ、生成物が回収され、いかなる所望のリサイクルストリームも、ライン22を通して、重合部15の原料希釈およびクエンチのために供給される。

#### 【0029】

図3に示されるプロセス装置においては、アルキル化部は、オレフィンストリームおよび芳香族ストリームの間の液相反応を用いる。ここでは、比較的より重質のオレフィンは、先ず、混合オレフィンストリームから、芳香族ストリームを通過することによって抽出される。これは、同時係属米国特許出願第 号明細書（米国仮特許出願第60/656,946号明細書（「液相芳香族アルキル化プロセス」）の優先権を主張する）に記載される。精油所流動接触分解装置（FCCU）からのオフガスのストリームは、ライン40を通して装置に導かれ、二つの反応器部の間で分割され、ライン41を通して重合反応器部42に入り、ストリームは、ライン43を通して吸収装置45に迂回される。重合反応器42に入るオレフィンは、ゼオライトのMWW系から選択されるゼオライト触媒を用いて、重合される。これは、米国特許出願第 号明細書（米国仮特許出願第60/656,954号明細書（「オレフィンの重合によるガソリンの製造」）の優先権を主張する）に記載される。吸収装置45に入るオレフィンストリームは、ライン46を通して吸収装置に入る軽質芳香族のストリームと向流して送られて、オレフィンが、オレフィンストリームから、比較的より重質なオレフィン（例えばブテン）を優先的に吸収して吸収される。吸収は、米国特許出願第 号明細書（米国仮特許出願第60/656,946号明細書（「液相芳香族アルキル化プロセス」）の優先権を主張する）に記載される条件

下で生じる。芳香族ストリームによって収着されないＦＣＣオフガス中の成分（主に、軽質パラフィン、メタン、エタン、プロパン、およびブタン）は、ライン４７を通過して吸収装置から送出され、精油所燃料ガスとして用いられることができる。吸収装置の条件が、残留オレフィン（主にエチレン）が残ったままであることを可能とする場合には、吸収装置４５を出るストリームは、ライン４８を通過して送られ、重合反応器４２へ送られて、直接重合によって液体重合生成物へ転化されてもよい。吸収装置からのライン４８のストリーム中の飽和炭化水素は、オレフィンの希釈材として機能し、重合反応器の温度制御を補助するであろうし、ライン４９の生成物回収部からの原料希釈およびクエンチの必要性を低減してもよい。

#### 【００３０】

オレフィンストリームから除去されたオレフィンを含む軽質芳香族ストリームは、ライン５０を通過して芳香族アルキル化反応器５１へ送られ、そこで米国特許出願第 号明細書（米国仮特許出願第６０／６５６，９４６号明細書（「液相芳香族アルキル化プロセス」）の優先権を主張する）に記載される液相芳香族アルキル化反応が、適切に該明細書に記載される条件下で生じる。アルキル芳香族生成物は、ライン５２を通過して除去され、ライン５３の重合反応器からの生成物と組合されて、共通の分留／生成物回収部５４へ送られる。所望により、運転上の柔軟性を維持するために、または重合反応器における温度制御のために、軽質芳香族ストリームの一部分は、ライン４６から迂回され、ライン４８を通過して重合反応器４２へ送られてもよい。芳香族ストリームを、このようにして重合反応器へ送ることによって、ライン４９を通過してくるリサイクルまたはクエンチの量を低減することが可能であってもよい。これは、さもなければ、重合反応器における発熱を低減するのに必要とされるであろう。

#### 【００３１】

それぞれの場合においては、各反応器への原料は、熱交換器および燃焼加熱器（示されない）において、反応器からの高温の流出物を用いて加熱されて、熱が、従来の方法で原料へ供給されてもよい。原料はまた、二つの反応器列のそれぞれに入る前に、保護床反応器（示されない）を通過して導かれて、有機窒素および硫黄含有不純物などの汚染物が除去されてもよい。保護床は、二つの床を有するスイングサイクルで運転されてもよく、一方の床は、汚染物除去のために通油で用いられ、もう一方は、従来の方法での再生で用いられる。所望により、三床の保護床系が用いられてもよく、二つの床が、直列で、汚染物除去に用いられ、第三の床が再生で用いられる。低汚染物レベルを二段直列の収着によって達成するのに用いられる三床保護系により、床は、逐次に三工程サイクル（再生、第二の床の収着、第一の床の収着）を通して送られるであろう。

#### 【００３２】

保護床で用いられる触媒は、通常、運転の便宜上、アルキル化反応器で用いられると同じ触媒であろう。しかし、これは、必要とされない。すなわち、所望により、汚染物を原料から除去するための他の触媒または収着剤が、用いられてもよい。典型的には、より安価な保護床収着剤（例えば、他のプロセスからの使用済み触媒、またはアルミナ）である。保護床の目的は、汚染物を、原料が反応触媒に来る前に原料から除去することである。これが達成される条件で、保護床触媒およびこの終了に有用な条件に関して、幅広い種類の選択がある。

#### 【００３３】

##### オレフィン原料

本方法の原料として用いられる混合軽質オレフィンは、通常、石油原料材を接触分解して、ガソリンが主生成物として製造されることによって得られる。接触分解プロセス（通常、流動接触分解（ＦＣＣ）の形態にある）は、十分に確立されており、周知のように、大量の軽質オレフィン、同様にオレフィン質ガソリン、およびサイクル油などの副生成物（それ自体、さらなる精製運転に付される）を製造する。本方法で主として有用なオレフィンは、エチレン～ブテンのより軽質なオレフィンである。すなわち、オクテン未満のより重質のオレフィンはまた、処理の際に含まれてもよいものの、それらは、一般に、ガソ

10

20

30

40

50

リン生成物中に直接に組込まれることができ、その際それらは、オクタン価に対して価値のある寄与を為す。本方法は、それが、ブテンおよびプロピレンのみでなく、エチレンを用いても容易に作動し、したがってこの分解副生成物を、所望のガソリン生成物へ転化するための価値のある方法を提供するという点で、非常に有利である。この理由から、同様に製油所における大量なそれらの容易な入手可能性から、FCCのオフガスストリームなどの混合オレフィンストリーム（典型的には、エチレン、プロピレン、およびブテンを含む）が用いられてもよい。分解プロセスからのC<sub>3</sub>およびC<sub>4</sub>オレフィン留分の転化は、沸点およびオクタン価の観点から、ガソリンにとって極めて望ましい分枝鎖C<sub>6</sub>、C<sub>7</sub>、およびC<sub>8</sub>生成物への直接的な経路を提供する。FCC装置のほかに、混合オレフィンストリームは、コーカー、ピスブレーキング装置、および熱分解装置を含む他のプロセスから得られてもよい。これらのストリームのいくつかに見出されてもよいジオレフィンの存在は、不利ではない。何故なら、ゼオライトのMWW系の触媒は、多くの従来のゼオライトのようなその内部の細孔構造内よりむしろ、表面部位で起こり、そのために細孔の閉塞は、触媒的にあまり問題でないからである。プロセス条件を適切に調整することにより、エチレン（通常、その直接の同族体よりあまり反応性でない）が原料中に含まれる場合には、共縮合生成物が生成されることが可能にされるであろう。二つの典型的なFCCガスストリームの組成を、次の表1および表2に示す。表1は、軽質FCCガスストリームを示し、表2は、エチレンが、製油所燃料システムで用いるためのガスプラントにおいて、除去されているストリームである。

【0034】

【表1】

FCC 軽質ガスストリーム

成分	重量%	モル%
エタン	3.3	5.1
エチレン	0.7	1.2
プロパン	14.5	15.3
プロピレン	42.5	46.8
イソ-ブタン	12.9	10.3
n-ブタン	3.3	2.6
ブテン類	22.1	18.32
ペンタン類	0.7	0.4

【0035】

【表2】

C<sub>3</sub>~C<sub>4</sub>FCC ガスストリーム

成分	重量%
1-プロペン	18.7
プロパン	18.1
イソブタン	19.7
2-メチル-1-プロペン	2.1
1-ブテン	8.1
n-ブタン	15.1
トランス-2-ブテン	8.7
シス-2-ブテン	6.5
イソペンタン	1.5
C <sub>3</sub> オレフィン類	18.7
C <sub>4</sub> オレフィン類	25.6
全オレフィン類	44.3

## 【 0 0 3 6 】

本方法で用いられる触媒は、頑強であるものの、それらは、ある汚染物（従来のゼオライト不活性化剤）、特に塩基性窒素有する有機化合物、同様に硫黄含有有機物に対して敏感である。したがって、これらの物質を、長期の触媒寿命が期待されるべきである場合には、装置に入る前に除去することが好ましい。カセイアルカリ、MEA、もしくは他のアミン、または水性洗浄液などの汚染物除去洗浄剤を用いて洗浄することにより、通常、硫黄レベルが、許容可能なレベル約10～20ppmwへ、および窒素が、それが容易に許容可能であることができる痕跡レベルへ低減されるであろう。本方法について一つの魅力的な特徴は、それが、水に対して過度に敏感ではなく、反応器に入ってくる水を制御することが、それがSPA装置内にあるより必要とされないことである。SPAとは違って、ゼオライト触媒は、活性を維持するのに水の存在を必要とせず、したがって原料は、装置に入る前に乾燥されてもよい。従来のSPA装置においては、水含有量は、典型的には、適切な活性のために300～500ppmwで維持されるのに、一方同時に触媒の完全性が維持されるのに必要である。本ゼオライト触媒は、しかし、約800ppmw超のレベルが、活性を低減してもよいものの、温度により、約1,000ppmw未満の水を容易に許容してもよい。

10

## 【 0 0 3 7 】

## 芳香族原料

軽質芳香族ストリームはベンゼンを含み、トルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン（クメン）、およびキシレンなどのアルキル芳香族を含む他の単環芳香族化合物を含んでもよい。付随される石油化学の設備能力を有する精油所においては、これらのアルキル芳香族は、通常、化学物質としてのより高い価値の使用のために除去されるであろう。または、別に、これは、そのような使用のために別々に販売されてもよい。それらは、既に、ベンゼンより毒性が少ないとみなされることから、芳香族原料ストリーム中にそれらが包含されることに対して環境要求はない。しかし等しく、条件が、ガソリン範囲外にあるか、またはガソリン中に望ましくないより高級のアルキル芳香族（例えば、デュレン）の生成をもたらさない限り、その存在に対する不利益はない。このストリーム中のベンゼンの量は、主に、その素材および処理履歴によって支配される。しかし、殆どの場合には、最小でもベンゼン12体積%が、より典型的であり、より特定のには約20体積%～60体積%であるものの、典型的には、ベンゼン少なくとも約5体積%を含むであろう。通常、このストリームの主な素材は、改質装置からのストリームであろう。これは、軽質芳香族の簡易素材である。改質油ストリームは、全範囲改質油、軽質カット改質油、重質改質油、またはハートカット改質油であってもよい。これらの留分は、典型的には、より少量のより軽質の炭化水素（典型的には、C<sub>5</sub>およびより低級の炭化水素約10%未満）、および少量のより重質の炭化水素（典型的には、C<sub>7</sub>+炭化水素約15%未満）を含む。これらの改質油原料は、通常改質前に脱硫に付されていることから、通常、非常に少量の硫黄を含む。そのために、本方法で形成されて得られるガソリン生成物は、現在の硫黄規格にしたがうのに、許容可能な低レベルの硫黄を含む。

20

30

## 【 0 0 3 8 】

改質油ストリームは、典型的には、固定床、スイング床、または移動床の改質装置から来るであろう。最も有用な改質油留分は、ハートカット改質油である。これは、好ましくは、狭沸点範囲を有する改質油である。すなわち、C<sub>6</sub>またはC<sub>6</sub>/C<sub>7</sub>留分である。この留分は、脱ペンタン装置のカラムから下流の脱ヘキサン装置のカラムのオーバーヘッドとして回収される炭化水素の複合混合物である。組成は、多数の要因によって、範囲に亘って異なるであろう。これには、改質装置における運転の過酷度、および改質装置の原料の組成が含まれる。これらのストリームは、通常、脱ペンタン装置および脱ブタン装置で除去されるC<sub>5</sub>、C<sub>4</sub>、およびより低級の炭化水素有するであろう。したがって、通常、ハートカット改質油は、C<sub>6</sub>炭化水素（芳香族および非芳香族）少なくとも70重量%、好ましくはC<sub>6</sub>炭化水素少なくとも90重量%を含むであろう。

40

## 【 0 0 3 9 】

50

芳香族のベンゼンリッチ原料の他の素材には、軽質FCCナフサ、コーカーナフサ、または熱分解ガソリンが含まれる。しかし、芳香族のこれらの他の素材は、通常の精油所運転では、あまり重要または有意でないであろう。

【0040】

沸点範囲によって、これらのベンゼンリッチ留分は、通常、約120（250°F）の終点、好ましくは約110（230°F）以下の終点によって特徴付けられることができる。好ましくは、沸点範囲は、40～100（100°F～212°F）に入る。より好ましくは65～95（150°F～200°F）の範囲、さらにより好ましくは70～95（160°F～200°F）の範囲である。

【0041】

二つの典型的なハートカット改質油ストリームの組成を、次の表3および4に示す。表4に示される改質油は、比較的よりパラフィン質のカットであるが、それにも係らず、表3のカットより多いベンゼンを含むものである。それを、本アルキル化プロセスに対する非常に適切な基体にする。

【0042】

【表3】

C<sub>6</sub>～C<sub>7</sub>ハートカット改質油

RON	82.6
MON	77.3
組成、重量%	
i-C <sub>5</sub>	0.9
n-C <sub>5</sub>	1.3
C <sub>5</sub> ナフテン類	1.5
i-C <sub>6</sub>	22.6
n-C <sub>6</sub>	11.2
C <sub>6</sub> ナフテン類	1.1
ベンゼン	32.0
i-C <sub>7</sub>	8.4
n-C <sub>7</sub>	2.1
C <sub>7</sub> ナフテン類	0.4
トルエン	17.7
i-C <sub>8</sub>	0.4
n-C <sub>8</sub>	0.0
C <sub>8</sub> 芳香族	0.4

【0043】

10

20

30

【表 4】

パラフィン質  $C_6 \sim C_7$  ハートカット改質油

RON	78.5
MON	74.0
組成、重量%	
i- $C_5$	1.0
n- $C_5$	1.6
$C_5$ ナフテン類	1.8
i- $C_6$	28.6
n- $C_6$	14.4
$C_6$ ナフテン類	1.4
ベンゼン	39.3
i- $C_7$	8.5
n- $C_7$	0.9
$C_7$ ナフテン類	0.3
トルエン	2.3

10

## 【0044】

改質油ストリームは、固定床、スイング床、または移動床の改質装置から来るであろう。最も有用な改質油留分は、ハートカット改質油である。これは、好ましくは、狭沸点範囲を有する改質油である。すなわち、 $C_6$  または  $C_6 / C_7$  留分である。この留分は、脱ペンタン装置のカラムから下流の脱ヘキサン装置のカラムのオーバーヘッドとして回収される炭化水素の複合混合物である。組成は、多数の要因によって、範囲に亘って異なるであろう。これには、改質装置における運転の過酷度、および改質装置の原料の組成が含まれる。これらのストリームは、通常、脱ペンタン装置および脱ブタン装置で除去される  $C_5$ 、 $C_4$ 、およびより低級の炭化水素を有するであろう。したがって、通常、ハートカット改質油は、 $C_6$  炭化水素少なくとも70重量%、好ましくは  $C_6$  炭化水素少なくとも90重量%を含んでもよい。

20

## 【0045】

芳香族のベンゼンリッチ原料の他の素材には、軽質 FCC ナフサ、コーカーナフサ、または熱分解ガソリンが含まれる。しかし、芳香族のこれらの他の素材は、通常の精油所運転では、あまり重要または有意でないであろう。

30

## 【0046】

沸点範囲によって、これらのベンゼンリッチ留分は、通常、約 120 (250 °F) の終点、好ましくは約 110 (230 °F) 以下の終点によって特徴付けられることができる。殆どの場合には、沸点範囲は、40 ~ 100 (100 °F ~ 212 °F) に入り、通常、65 ~ 95 (150 °F ~ 200 °F) の範囲、殆どの場合には 70 ~ 95 (160 °F ~ 200 °F) の範囲である。

## 【0047】

## 吸収装置

40

図3および4に示される液相芳香族アルキル化/オレフィン重合装置においては、芳香族原料および軽質オレフィン、吸収装置において互いに接触して送られる。二つの原料の接触は、オレフィンが液体芳香族ストリームに収着されることを促進するように行われる。吸収装置は、典型的には、気/液接触塔である。これは、従来、その内部を互に通る二層間で、良好な交換を達成するように設計される。これらの塔は、通常、向流の原料流れで作動し、液体は、塔の頂部でリーン溶剤として、その入口から重力によって下方へ送られ、一方ガスは、塔の底部で導入されて、層間の交換を促進するような内部の塔配置（例えば、溝付きトレイ、泡鐘トレイ、構造化バックリング、または他の従来手段）により、下降する液体と接触して上方へ送られる。収着されたオレフィンを含むリッチ溶剤は、塔の底部から出て、アルキル化反応器に送られる。

50



## 【 0 0 4 8 】

オレフィンが芳香族ストリームによって収着される程度は、主に、接触温度および圧力、芳香族ストリーム／オレフィン容積比、二つのストリームの組成、および接触塔の効率によるであろう。一般に、液体原料ストリームによるオレフィンの収着は、より低い温度、より高い圧力、およびより高い液体：オレフィン比によって促進されるであろう。液体ストリームへのオレフィン回収率に対する温度および圧力の効果を、次の表 5 に簡単に示す。

## 【 0 0 4 9 】

## 【表 5】

## オレフィンの回収

P, kPag(Psig)	温度℃ (° F)	%オレフィン回収率
1172 (170)	41 (105)	58
1172 (170)	16 (60)	69
1724 (250)	41 (105)	69
1724 (250)	16 (60)	76
3450 (500)	41 (105)	69
3450 (500)	16 (60)	94

10

## 【 0 0 5 0 】

したがって、上記のものに類似の吸収装置の運転温度および圧力で、オレフィンの回収率 50 ～ 90 パーセントが、従来の効率の接触装置で期待されることができ。より重質のオレフィンの収着は促進され、そのために吸収装置を出る軽質ガスは、比較的、これらの成分に富むであろう。同時係属中の米国特許出願第 号明細書（米国仮特許出願第 60 / 656 , 945 号明細書（「気相アルキル化プロセス」）の優先権を主張する）に示されるように、プロピレンは、より低温での芳香族アルキル化に対して、エチレンより活性があり、この理由で、プロピレン成分の優先的な収着は、比較的緩やかな条件下で行われる次の液相アルキル化反応に対して好ましい。吸収装置の運転に選択される条件は、したがって、アルキル化反応器へのオレフィンおよび芳香族ストリームの比率に影響を及ぼすであろう。達成される比率は、選択される反応条件下で、芳香族原料中のベンゼンが消費されるのに十分なオレフィンがあるように選択されるべきである。通常、アルキル化工程に必要とされるオレフィン／芳香族比は、0.5 : 1 ~ 2 : 1（以下を参照されたい）の範囲にあり、吸収装置の条件は、経験的に決定されて、所望の比率が達成されるべきである。

20

30

## 【 0 0 5 1 】

吸収装置から出る未収着オレフィン、大部分は、より軽質なオレフィン（主にエチレン）からなるであろう。これは、気相で行われる、より高温のアルキル化工程において、より効果的に用いられることができる。上記に、および米国特許出願第 号明細書（米国仮特許出願第 60 / 656 , 945 号明細書（「気相芳香族アルキル化プロセス」）の優先権を主張する）に示されるように、エチレンは、顕著に、より重質のオレフィン（特にブテン）より活性が少ない。しかし、中間細孔径のゼオライト触媒（ZSM-5 など）を用いて、ブテンより高い温度でアルキル化に敏感に反応する。この特性は、図 4 に示されるプロセス装置において効果的に活用される。これは、図 3 の装置を修正であり、第二のアルキル化反応器 52b を有する。これは、第一段のアルキル化反応器 52a に続く。この場合には、しかし、吸収装置 45 で収着されないオレフィンストリームからのガスが、ライン 57 を通って第二段のアルキル化反応器 52b へ送られる。装置は、さもなくば、図 3 のものと同じであり、同様部分は、類似に示される。

40

## 【 0 0 5 2 】

図 4 の二つのアルキル化反応器（52a および 52b）は、米国特許出願第 号明

50

細書（米国仮特許出願第 60 / 656 , 945 号明細書（「気相芳香族アルキル化プロセス」）の優先権を主張する）に記載されるものと同じ順序で、かつそれに匹敵する条件で、運転される。第一段の反応器は、第二段より低温で、MWW系のゼオライトベースの触媒を用いて作動し、第二段の反応器は、異なる中間細孔径のゼオライトベースの触媒（ZSM-5 など）を含む。これは、吸収装置からのオフガス中のエチレンによるアルキル化に、より効果的である。第一段のアルキル化反応器からの流出物（輸送ライン 53 で、第二段のアルキル化反応器へ送られる）は、第一段の反応器における発熱アルキル化反応によって加熱され、したがってさらなるプロセス熱を提供して、第二段の反応器への供給物が、第二段の反応器で生じるより高温のアルキル化反応に必要な温度へ昇温される。段間加熱は、しかし、必要に応じて提供されて、第二段の供給物が、必要な温度へ昇温されてもよい。何故なら、吸収装置からの冷えたガストリームは、第一のアルキル化段からの流出物の温度を減少するであろうからである。

【0053】

触媒系

オレフィン重合および芳香族アルキル化で用いられる触媒系は、好ましくは、MWW系のゼオライトベースのものである。何故なら、これらの触媒は、軽質オレフィン（特にプロピレン）を用いる所望の芳香族アルキル化反応に優れた活性を示すからである。しかし、特に液相で行われる場合には、アルキル化のために他のモレキュラーシーブ触媒を用いることが可能である。これには、精油所ベンゼンおよびプロピレンからの石油化学クメンの製造のための（特許文献 12）および（特許文献 13）に記載される ZSM-12 ベースの触媒、（特許文献 15）に記載されるゼオライトベータベースの触媒、または（特許文献 16）に記載される SSZ-25 ベースの触媒が含まれる。これらは全て、プロピレンによる軽質芳香族のアルキル化に対して活性を有すると報告される。

【0054】

MWWゼオライト

ゼオライト物質の MWW 系は、独特の興味ある触媒特性を示す特徴的な骨格構造を有することが認められている。MWW トポロジーは、二つの独立した細孔系からなる。すなわち、互いに第二の二次元細孔系によって分離されるシヌソイド 10 員環 [10MR] の二次元通路である。これは、互いに、10MR 窓により接続される 12MR スーパーケージからなる。MWW 骨格の結晶系は、六方晶系であり、分子は、ゼオライトの [100] 方向に沿って放散する。すなわち、c 方向に沿ったつながりは、細孔間にはない。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、結晶は、c 方向に沿って、比較的小さな単位数で形成される。その結果、殆どの触媒活性は、コップ型の空隙の形態の結晶の外側表面上に配置される活性点による。MCM-22 などの系のあるものの内部構造においては、コップ型の空隙は、結合して、スーパーケージが形成される。ゼオライトの MCM-22 系は、（非特許文献 2）によるその最初の発表以来、かなりの科学的注目を引いた。その後の認識では、系には、多数のゼオライト物質（PSH-3、MCM-22、MCM-49、MCM-56、SSZ-25、ERB-1、ITQ-1、およびその他など）が含まれる。（非特許文献 3）である。

【0055】

MCM-22 系の種々のものの間の関係は、多数の出版物に記載されている。系の三つの重要なものは、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、およびヘキサメチレンイミンの素材を含む混合物から、有機テンプレートとして最初に合成される場合には、最初の生成物は、最初の合成混合物のシリカ：アルミナ比によって、MCM-22 前駆体または MCM-56 であろう。シリカ：アルミナ比 20 超では、H 結合された垂直配置層を含む MCM-22 前駆体が、製造される。但し、MCM-56 のランダム配向された非結合層は、より低いシリカ：アルミナ比で製造される。これらの物質はいずれも、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てもよい。焼成時には、これは、MCM-36 の積層柱状構造をもたらす。合成されたままの MCM-22 前駆体は、直接に、焼成によって MCM-22 へ

転化されることができる。これは、焼成MCM-49（ランダム配向され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、層は、焼成MCM-22/MCM-49物質中に見出されるものより、わずかに大きな層間隔を有して、共有結合で結合される。未合成のMCM-56は、それ自体、焼成されて、焼成MCM-56が形成されてもよい。これは、積層構造よりむしろ、ランダム配向された構造を有して、焼成MCM-22/MCM-49とは異なる。特許文献においては、MCM-22は、（特許文献19）、同様に（特許文献20）、（特許文献21）、および（特許文献22）に記載される。MCM-49は（特許文献23）に、MCM-36は（特許文献24）に、MCM-56は（特許文献25）に記載される。

#### 【0056】

触媒系のMWW成分として用いるのに好ましいゼオライト物質は、MCM-22である。MCM-22は、新規（すなわち、以前に触媒として用いられていない）で用いられてもよいが、または別に、再生MCM-22が用いられてもよいことが見出されている。再生MCM-22は、それが、適切であると知られる接触プロセス（本発明のプロセスまたはそのプロセス構成要素のいずれかを含む）のいかなるものにも用いられた後に用いられてもよい。しかし、本縮合プロセスで非常に効果的であると見出された再生MCM-22の一形態は、以前に、アルキル化およびアルキル交換などの反応を通常に用いて、エチルベンゼンまたはクメンなどの芳香族を製造するのに用いられるMCM-22である。クメンの製造（アルキル化）プロセスは、（特許文献26）（クシュネリック（Kushnerick）ら）に記載される。エチルベンゼンの製造プロセスは、（特許文献27）（キーオン（Keown））、（特許文献28）（クレスギー（Kresge））、および（特許文献29）（ハーグ（Haag））に記載され、（特許文献30）、（特許文献31）、（特許文献32）、（特許文献33）、および（特許文献34）は、PSH-3またはMCM-22などのMWWゼオライトを含む触媒による、種々のアルキル化剤を用いる芳香族化合物のアルキル化を記載する。（特許文献35）は、MCM-22によるエチルベンゼンの液相合成を記載する。

#### 【0057】

MCM-22触媒は、従来の空気酸化技術によるクメン、エチルベンゼン、および他の芳香族製造プロセスにおける触媒の使用の後に、再生されてもよい。これは、他のゼオライト触媒と共に用いられるのと類似である。

#### 【0058】

##### 中間細孔径のゼオライト

上記に示されるように、異なる条件を用いて第二のアルキル化工程を行って（図4）、オレフィン原料（主にエチレン）のより軽質の部分が、さらなる芳香族原料と反応されることが望ましくてもよい。この場合には、反応は、好ましくは、ZSM-5などの中間細孔径のゼオライトを含む異なるモレキュラーシーブ触媒（エチレン/芳香族のアルキル化に対してより活性がある）を用いて、気相で、より高い温度条件下で行われる。ゼオライトのこの系は、一般に、有効細孔径約0.7nm未満によって、および/または10員環によって形成される結晶構造内の細孔窓によって特徴付けられる。名称「中間細孔径」とは、モレキュラーシーブがH型である場合に、当該ゼオライトが、一般に、約0.5~0.65nmの範囲の有効細孔開口を示すことを意味する。ゼオライトの有効細孔径は、標準的な吸着技術、および既知の最小動力学的直径を有する化合物を用いて測定されることができる。（非特許文献4）、および（非特許文献5）を参照されたい。

#### 【0059】

メジウムまたは中間細孔ゼオライトは、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48、およびTMA（テトラメチルアンモニウム）オフレイタの構造を有するゼオライトによって表される。これらの内で、ZSM-5およびZSM-11が、機能的な理由で好ましく、一方ZSM-5は、商業的規模で、多くの供給業者から最も容易に入手可能なものであることから、好ましい。

#### 【0060】

本方法で用いられる触媒のゼオライト成分の活性は、重要である。ゼオライト触媒の酸活性は、好都合に、(非特許文献6)に記載されるアルファ値の尺度によって定義される。この本文には、ゼオライト触媒は、該出版物に規定される条件下で、ヘキサンと接触され、分解されるヘキサンの量が、測定される。この測定から、触媒を、ヘキサンに対するその分解活性について特徴付ける「アルファ」値が計算される。このアルファ値は、ゼオライトの活性レベルを定義するのに用いられる。本方法の目的に対して、触媒は、アルファ値約1.0超を有するべきである。すなわち、それが、アルファ値約0.5以下を有する場合には、実質的に、ヘキサンを分解する活性がないとみなされるであろう。好ましくはエチレン/芳香族反応に対して用いられるZSM-5タイプの中間細孔径のゼオライトのアルファ値は、好ましくは、少なくとも10、またはそれ超である。例えば、50~100、またはそれより高くさえある。好ましくは液相反応で用いられるMWWゼオライトのアルファ値は、少なくとも1の値が、認識できるくらいの活性に必要とされる(10を超えるより高い値が好ましい)ものの、あまり重要ではない。

#### 【0061】

##### 触媒の母材

ゼオライト成分に加えて、触媒は、通常、母材物質または結合剤を含んで、適度な強度が触媒に与えられ、同様に所望の多孔度特性が触媒に提供されるであろう。高活性触媒は、しかし、適切な押出し成形技術(例えば、(特許文献36)に記載される)を用いることによって、結合剤を含まない形態で処方されてもよい。用いられる際には、母材物質には、適切には、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を処方する際に一般に用いられる他の無機酸化物物質が含まれる。本方法で用いるためには、仕上げ母材化触媒におけるMCM-22またはZSM-5タイプ(中間細孔径)のゼオライトのレベルは、典型的には、20~70重量%、殆ど場合には25~65重量%であろう。母材化触媒を製造するに際しては、活性成分は、典型的には、触媒および母材の懸濁水溶液を用いて、母材物質と混練りされるであろう。その後、活性成分および母材は、所望の形状(例えば円筒形、中空円筒形、三つ葉形、四つ葉形等)に押出し成形される。クレーなどの結合剤物質が、混練り中に添加されて、押出し成形が促進され、最終触媒物質の強度が増大され、かつ他の望ましい固体状態特性が付与されてもよい。クレーの量は、通常、全仕上げ触媒の10重量%を超えないであろう。非結合(または別に、自己結合)の触媒は、適切には、(特許文献37)に記載される押出し成形方法によって製造される。それに、方法、およびその使用によって得られる押出し成形生成物の説明が、引用される。そこに記載される方法は、高い束縛強度を有する押出し成形物が、従来の押出し成形装置で製造されることを可能にする。したがって、該方法は、顕著に、シリカ-リッチの触媒を製造するのに適する。触媒は、ゼオライトを、水酸化ナトリウムなどの塩基性物質0.25~10重量%の存在下に、固体レベル25~75重量%まで、水と混練りすることによって製造される。さらなる詳細は、(特許文献37)に見出されるべきである。

#### 【0062】

##### 生成物の形成、生成物

##### 重合生成物

所望の生成物としてのガソリンと共に、高品質の生成物が、重合工程から得られる。これは、上記されるように、分留後に製油所ガソリンプールに直接混合するのに適切である。清浄な原料により、生成物は、対応して汚染物が低い。生成物はオクタン価が高く、RON値95が、常時得られ、97を超える値が典型的である。MONは、通常80を超え、典型的には82を超える。そのために、 $(RON + MON) / 2$ の値少なくとも89または90が、混合プロピレン/ブテン原料により達成可能である。より高いオクタン価の分枝鎖成分の好ましい含有量を有する生成物中のオクテンの組成は、特記されるものである。線形オクテンは、日常的に、SPA生成物によるより低い。典型的には、0.06重量%未満である。但し、最高の転化率で、かつその時でさえ、線形性は、SPA触媒から得られるものより高くない。より高いオクタン価の二分枝オクテンは、顕著に、一貫して

90重量%超である。但し、やはり、最高の転化率では、しかし全ての場合にSPAからのものより高い。すなわち、通常、二分枝オクテンは、全オクテンの少なくとも92重量%であろう。好ましい場合には、少なくとも93重量%である。三分枝オクテンのレベルは、典型的には、SPAプロセスから得られるものより、特に高転化率では低い。4重量%未満が、典型的である。但し、最高の転化率では、5または6重量%が達成されてもよい場合には、SPA処理から得られるものの凡そ半分である。C<sub>5</sub>~200の生成物留分では、二分枝C<sub>8</sub>炭化水素の高レベルが、見出されてもよく、オクテン成分の少なくとも85重量%は、二分枝C<sub>8</sub>炭化水素である。例えば88~96重量%の二分枝C<sub>8</sub>炭化水素である。

#### 【0063】

10

#### アルキル化生成物

アルキル化プロセスにおいては、多数のメカニズム的に異なる反応が起こる。原料中のオレフィン、芳香族原料中の単環芳香族と反応して、高オクタン価の単環アルキル芳香族が形成される。前記されるように、エチレン-芳香族アルキル化反応は、中間細孔径のゼオライト触媒により促進され、一方プロピレン-芳香族反応は、MWWゼオライト触媒により促進される。

#### 【0064】

芳香族およびオレフィンの間のアルキル化およびアルキル交換反応の本質的な反応は、実質的には、小程度のオレフィンオリゴメリゼーションより優勢であろう。これは、芳香族が、容易に触媒上に吸着し、優先的にオレフィンの自己縮合反応を起こす触媒点を占めることから生じる。これは、恐らくは、十分な芳香族が存在する限り生じない。反応速度および熱力学的見地はまた、直接的なオレフィン-芳香族反応を促進する。含まれるメカニズムが何であれ、しかし、アルキル芳香族生成物の範囲は、変動する炭素数と共に予期されることができる。

20

#### 【0065】

目的は、通常、炭素数14以下、好ましくは12以下を有する生成物を製造することである。何故なら、最も価値のあるガソリン炭化水素は、RVPを含む揮発性および変動する条件化でのエンジン運転の観点からC<sub>7</sub>~C<sub>12</sub>であるからである。ジおよびトリアルキル化は、したがって好ましい。何故なら、通常のC<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>、およびC<sub>4</sub>オレフィン、および芳香族原料中の支配量のベンゼンにより、炭素数約10~14を有するアルキル芳香族生成物が、容易に達成可能であるからである。原料組成、運転条件、および装置のタイプにより、生成物群は、経験的に決定されるいかなる任意の生成物分布に対しても、最適条件と共に変化されてもよい。

30

#### 【0066】

最終の反応器流出物ストリームからのライトエンドの分離の後、ガソリン沸点範囲の生成物は、ストリッパーまたは分留装置から得られる。高オクタン価アルキル芳香族のその含有量から、それは、通常、オクタン価少なくとも92、およびしばしばより高いオクタン価（例えば95または98さえ）を有するであろう。この生成物は、プレミアムグレードのガソリン用製油所混合プールのための価値の高い混合成分を構成する。

#### 【0067】

40

#### プロセスパラメーター

オレフィンの重合は、同時係属米国特許出願第 号明細書（米国仮特許出願第60/656,954号明細書（「オレフィンの重合によるガソリンの製造」）の優先権を主張する）に述べられる反応条件下で行われるであろう。アルキル化工程は、同時係属米国特許出願第 号明細書（米国仮特許出願第60/656,955号明細書（「ベンゼン含有量が低減された高オクタン価ガソリンの製造プロセス」）の優先権を主張する）；米国特許出願第 号明細書（米国仮特許出願第60/656,945号明細書（「気相芳香族アルキル化プロセス」）の優先権を主張する）、および米国特許出願第 号明細書（米国仮特許出願第60/656,946号明細書（「液相芳香族アルキル化プロセス」）の優先権を主張する）に述べられる反応条件下で行われるであろう。これには、

50

これらの条件の説明が引用される。これは、本統合方法の結合された工程に適用可能である。

#### 【0068】

##### 重合反応

重合は、比較的低い温度、かつ緩やかな圧力下に運転されてもよい。一般に、温度は、約100 ~ 300 (約210° F ~ 570° F)、より一般的には120 ~ 260 (約250 ~ 500° F)、殆どの場合には150 ~ 200 (約300° F ~ 390° F)であろう。温度170 ~ 200 (約340° F ~ 390° F)は、通常、ブテンを含む原料に最適と見出され、一方より高い温度は、通常、実質量のプロペンを有する原料に適するであろう。エチレンは、やはり、より高温の運転を必要として、生成物が、ガソリン沸点範囲にあることが確実にされる。圧力は、通常、装置制約によるであろう。しかし、通常、約10,000 kPa g (約1450 psig)を超えず、通常、約7,500 kPa g (約1,100 psig)を超えない低・中圧が、より高い圧力が反応の容積変動の観点では好ましくないものの、装置および運転を考慮すると好都合である。すなわち、殆どの場合には、圧力は、2000 ~ 5500 kPa gの範囲、例えば3500 kPa g (約290 ~ 800 psig、例えば約500 psig)であって、既存の装置が用いられるであろう。空間速度は、非常に高いことができ、良好な触媒の使用が示される。空間速度は、通常、50 WHSV時<sup>-1</sup>以下である。例えば10 ~ 40時<sup>-1</sup> WHSVの範囲にあり、殆どの場合には5 ~ 30時<sup>-1</sup> WHSVであり、20 ~ 30 WHSVの範囲の運転が可能である。最適条件は、経験的に、原料の組成、触媒の寿命、および装置制約により決定されてもよい。

10

20

#### 【0069】

オレフィンの重合は、気相、液相、または超臨界相の条件下(反応器の入口)で起こってもよい。反応器の出口では、液相が、通常の条件下で優勢であり、オリゴマー生成物には、実質比率のC<sub>8</sub>、C<sub>10</sub>、およびより高級な炭化水素が含まれるであろう。原料中の実質比率のエチレン(FCCのオフガス)により、運転は、気相で開始するであろう(反応器の入口)。より高級なオレフィン(プロピレンおよびブテンを含む)が存在する場合には、運転は、超臨界相で開始するであろう。

#### 【0070】

重合反応器における反応条件を適切に調節することによって、生成物の分布は、修正されてもよい。すなわち、原料/触媒のより短い接触時間は、より低分子量のオリゴマーを有する生成物分布の傾向があり、一方比較的より長い接触時間は、より高分子量(より高沸点の生成物)をもたらす。したがって、原料/触媒の接触時間を増大することによって、中間留出油沸点範囲の生成物を製造することが可能である。例えばロードディーゼルおよびケロジェットの混合材である。原料/触媒の全接触時間は、低空間速度で運転するか、または反応器へのリサイクル比を増大することによって確実にされてもよい。

30

#### 【0071】

##### アルキル化

本方法は、低・中圧で運転することが可能であるというその設備能力に対して、注目される。一般に、圧力約7,000 kPa g (約1,000 psig)未満が、適切であろう。運転の便宜性および経済性の問題として、しかし、低・中圧約3,000 kPa g (約435 psig)以下が好まれるであろう。これは、低圧装置の使用を可能にする。約700 ~ 15,000 kPa g (約100 ~ 2,175 psig)、好ましくは1500 ~ 4,000 kPa g (約220 ~ 580 psig)の範囲の圧力は、通常適切であろう。

40

#### 【0072】

液相運転においては、全体の温度は、約90 ~ 250 (約195° F ~ 390° F)であるが、通常200 (約390° F)以下であろう。温度は、原料速度、および運転温度を制御するという通常の手段によって、または必要に応じて、希釈およびクウェンチによって制御されてもよい。さらなる気相工程が用いられる場合には、反応条件は、中

50

間細孔径のゼオライトにより、推進められて所望のエチレン転化率が達成されるであろう。

【0073】

気相運転においては、全温度は、一般に、約90 ~ 325 (凡そ190°F ~ 620°F)であろう。好ましい二段プロセスにより、MWW段の形態を最初に用いて、原料(第一段の反応器の入口)は、好ましくは、90 ~ 250 (凡そ190°F ~ 480°F)の範囲に保持され、第一段の発熱が制御されて、第二段の反応器(ZSM-5タイプの触媒)は、200 ~ 325 (凡そ400°F ~ 620°F)の範囲内で達成される。温度は、原料速度、クウェンチの注入速度、および希釈比を制御するという通常的手段によって制御されてもよい。すなわち、所望により、反応の二工程間の温度差は、不活性のクウェンチまたは過剰の改質油を注入することによって制御されてもよい。

10

【0074】

液相運転においては、全温度は、約90 ~ 250 (凡そ195°F ~ 480°F)であろう。通常、200 (約390°F)以下である。温度は、原料速度、運転温度を制御するという通常的手段によって、または所望により、希釈またはクウェンチによって制御されてもよい。さらなる気相工程が用いられる場合には、反応条件は、中間細孔径のゼオライトにより、一層に推進められて、所望のエチレン転化が得られるであろう。

【0075】

温度の選択に影響する二つの要因は、主としてオレフィン原料ストリームにおいては、原料組成および不純物の存在であろう。上記されるように、エチレンは、プロピレンより反応性が少なく、この理由で、エチレンを含む原料は、勿論高いオレフィン転化率が望まれることを仮定して、この成分が存在しない原料より高い温度を必要とするであろう。この観点から、範囲のより高い側の反応温度、すなわち180以上、例えば200、または220以上が、エチレン含有原料にとって好ましいであろう。硫黄は、通常、FCC装置からのオレフィン原料中に、種々の硫黄含有化合物の形態(例えばメルカプタン)で存在するであろう。硫黄は、比較的低い反応温度(典型的には約120)では触媒毒として作用するが、より高い温度約180以上、例えば200、または220以上では比較的小さな効果を有することから、存在する硫黄化合物の可能性は、好ましい温度の領域約150超を規定してもよく、温度180以上が好ましい。例えば200、または220以上である。典型的には、硫黄含有量は、硫黄1ppmw超、殆どの場合には硫黄5ppmw超であろう。すなわち、約180~220を超える反応温度により、硫黄レベル10ppmwが、触媒の劣化なしに許容されることができている。これは、10ppmw以上の硫黄レベルが、通常の運転で許容されることができ

20

30

【0076】

いずれの場合も、アルキル化反応へのオレフィン原料の空間速度は、通常、0.5~5.0WHSV(時<sup>-1</sup>)、殆どの場合には0.75~3.0WHSV(時<sup>-1</sup>)であろう。1.0~2.5WHSV(時<sup>-1</sup>)の範囲の値は、好都合の運転値である。芳香族原料/オレフィンの比は、原料の芳香族含有量によるであろう。本質的には、アルキル芳香族へ転化されるべきベンゼン含有量、ならびに実際に用いられる反応条件下における芳香族およびオレフィンの使用率によるであろう。通常、芳香族:オレフィン比は、重量で約0.5:1~5:1、殆どの場合には重量で1:1~2:1であろう。水素は、添加される必要はない。

40

【図面の簡単な説明】

【0077】

【図1】混合軽質製油所オレフィンを重合して、ガソリン沸点範囲生成物が形成され、かつオレフィンおよびベンゼンを、二連の固定床処理装置でモーターガソリンへ転化するためのプロセス概略図を示す。

【図2】混合軽質製油所オレフィンを重合して、ガソリン沸点範囲生成物が形成され、かつオレフィンおよびベンゼンを、気相アルキル化反応でモーターガソリンへ転化するため

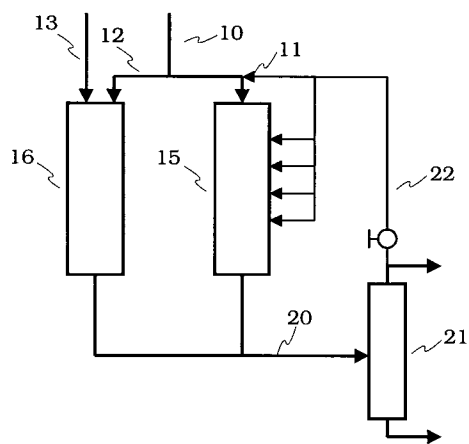
50

のプロセス概略図を示す。

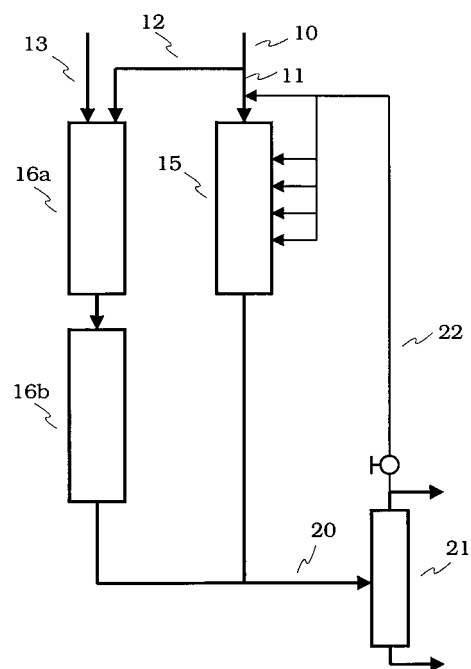
【図3】混合軽質製油所オレフィン重合して、ガソリン沸点範囲生成物が形成され、かつオレフィンおよびベンゼンを、液相アルキル化反応でモーターガソリンへ転化するためのプロセス概略図を示す。

【図4】混合軽質製油所オレフィン重合して、ガソリン沸点範囲生成物が形成され、かつオレフィンおよびベンゼンを、液相アルキル化反応でモーターガソリンへ転化するための第二のプロセス概略図を示す。

【図1】

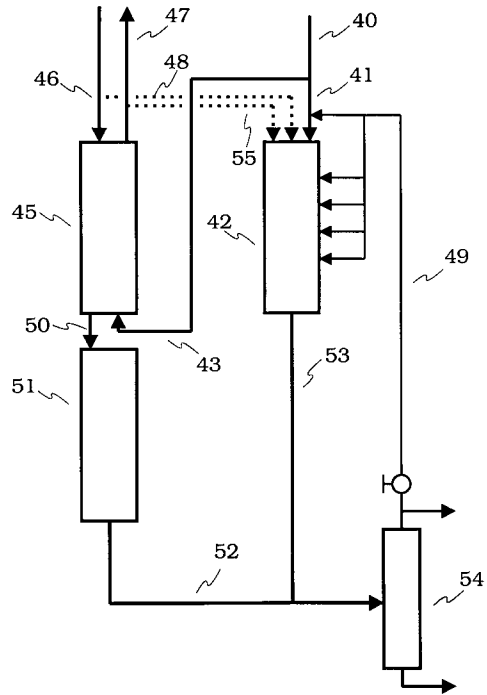


【図2】

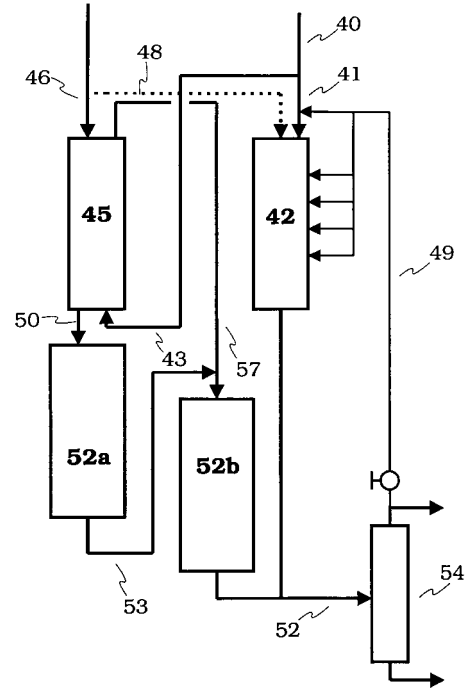




【図 3】



【図 4】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 ウマンスキー, ベンジャミン, サンティアゴ  
アメリカ合衆国, バージニア州 22033, フェアファックス, アルダー ウッズ ドライブ  
12766
- (72)発明者 クラーク, マイケル, クリストファー  
アメリカ合衆国, テキサス州 77505, パサデナ, レインツリー コート 4306
- (72)発明者 ダンデカー, アジト, バスカー  
アメリカ合衆国, ニューヨーク州 10001, ニューヨーク, アpartment 30 イー, 3  
3番ストリート, 315 ダブリュー.

審査官 森 健一

- (56)参考文献 国際公開第2004/078681(WO, A1)  
国際公開第2004/076387(WO, A1)  
特表2003-500189(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C10G 1/00-99/00