

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5074654号
(P5074654)

(45) 発行日 平成24年11月14日 (2012.11.14)

(24) 登録日 平成24年8月31日 (2012.8.31)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 29/12 (2006.01)
B O 1 J 35/10 (2006.01)
C O 7 C 2/58 (2006.01)
C O 7 C 9/16 (2006.01)
C O 7 B 61/00 (2006.01)

B O 1 J 29/12 Z
 B O 1 J 35/10 3 O 1 G
 C O 7 C 2/58
 C O 7 C 9/16
 C O 7 B 61/00 3 O O

請求項の数 11 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-587906 (P2001-587906)
 (86) (22) 出願日 平成13年5月21日 (2001.5.21)
 (65) 公表番号 特表2003-534898 (P2003-534898A)
 (43) 公表日 平成15年11月25日 (2003.11.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2001/005845
 (87) 国際公開番号 W02001/091901
 (87) 国際公開日 平成13年12月6日 (2001.12.6)
 審査請求日 平成20年5月21日 (2008.5.21)
 (31) 優先権主張番号 00201917.2
 (32) 優先日 平成12年5月30日 (2000.5.30)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 505002495
 アルベマーレ ネザーランズ ビー. ブイ
 .
 オランダ国, 1 0 2 2 エービー アムス
 テルダム, ニウウェンダムメルカデ 1 -
 3
 (74) 代理人 100085545
 弁理士 松井 光夫
 (72) 発明者 ファン プロエクホーフェン, エマニュエ
 ル, ヘルマヌス
 オランダ国, 1 1 4 1 ディーエヌ モン
 ニッケンダム, トリンテル 1 3 1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルキル化触媒によるアルキル化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭化水素のアルキル化のために触媒を使用する方法において、触媒が水素化成分及び固体酸を含む触媒粒子を含み、(i) 40～8000 nm の範囲の直径を有する触媒孔の容積と (i i) 触媒粒子の比長との比率が 0.01～0.90 ml / (g・mm) の範囲であり、かつ該触媒は少なくとも 0.20 ml / g の総孔容積を有し、且つ 40～8000 nm の範囲の直径を有する触媒孔の容積が 0.30 ml / g より下である、ここで上記比長は、触媒粒子の幾何学的表面積に対する幾何学的容積の比である、上記方法。

【請求項 2】

炭化水素が飽和炭化水素である請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

(i) 40 から 8000 nm の範囲の直径を有する触媒孔の容積と (i i) 触媒粒子の比長との比率が少なくとも 0.20 ml / (g・mm) である特許請求の範囲第 1 又は第 2 項に記載の方法。

【請求項 4】

該触媒が少なくとも 0.23 ml / g の総孔容積を有する特許請求の範囲第 1 ～ 3 項の いずれか一つに記載の方法。

【請求項 5】

該水素化成分が第 V I I I 族貴金属から本質的になる特許請求範囲第 1 ～ 4 項の いずれか一つに記載の方法。

10

20

【請求項 6】

該固体酸が 2 4 . 3 4 ~ 2 4 . 7 2 オングストロームの範囲の単位格子寸法を有する Y ゼオライトである特許請求範囲第 1 ~ 5 項のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7】

該固体酸が 2 4 . 4 0 ~ 2 4 . 6 1 オングストロームの範囲の単位格子寸法を有する Y ゼオライトである特許請求範囲第 6 項に記載の方法。

【請求項 8】

該固体酸が 2 4 . 4 5 ~ 2 4 . 5 8 オングストロームの範囲の単位格子寸法を有する Y ゼオライトである特許請求範囲第 7 項に記載の方法。

【請求項 9】

該触媒が追加的にマトリックス物質を含む特許請求範囲第 1 ~ 8 項のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 10】

該マトリックス物質がアルミナを含む特許請求範囲第 9 項に記載の方法。

【請求項 11】

該触媒が希土類金属及び第 V I I I 族非貴金属を含まない特許請求範囲第 1 ~ 1 0 項のいずれか一つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、新規なアルキル化触媒、及び炭化水素のアルキル化のためのその使用に関する。

【0002】

本発明の構成の範囲内で、用語アルキル化は、芳香族又は飽和炭化水素のような炭化水素とオレフィンとの反応を意味する。本発明の範囲を限定することなく、飽和炭化水素、一般的には分岐した飽和炭化水素のオレフィンでのアルキル化により、より高い分子量を有する高度に分岐した飽和炭化水素を得ることを考察することにより、更に本発明を説明する。この反応は、2 ~ 6 個の炭素原子を含有するオレフィンでのイソブタンのアルキル化を通して高オクタン価を有しかつガソリン範囲内で沸騰するアルキレートを得ることを可能にするので、関心の対象である。減圧軽油及び大気圧残留物のようなより重質の石油留分をクラッキングすることにより得られるガソリンと異なり、アルキル化で得られたガソリンは、硫黄及び窒素のような汚染物質を本質的に含まず、従って清浄燃焼特性を有する。高オクタン価により表される、その高いアンチノック特性は、鉛のような環境的に有害なアンチノック化合物を添加する必要性を減じる。また、ナフサを改質することにより又はより重質の石油留分をクラッキングすることにより得られるガソリンとは異なり、アルキレートは、芳香族類又はオレフィン類をあるとしても少ししか含まず、それは環境的に言えば、更なる利点である。

【0003】

アルキル化反応は、酸触媒される。現在では、商業的アルキル化装置において、硫酸及びフッ化水素のような液体酸触媒の使用がなされている。斯かる触媒の使用は、広範囲の問題を伴う。例えば、硫酸及びフッ化水素は高度に腐食性であり、その結果、使用される装置は高い品質要求を満たさねばならない。得られた燃料における腐食性の高い物質の存在は好ましくないもので、残存する酸はアルキレートから除去されねばならない。また、遂行されねばならない相分離の故に、プロセスは複雑であり、従って高価である。その上、フッ化水素のような毒性物質が放出される危険が常に存在する。

【0004】

この分野でのより新しい展開は、ゼオライト含有触媒のような固体酸触媒の使用である。即ち、W O 9 8 2 3 5 6 0 号は、飽和炭化水素のアルキル化において、Y ゼオライトのようなゼオライト、及び第 V I I I 族貴金属、例えば、白金又はパラジウムのような水素化機能及び任意的なアルミナのようなマトリックス物質を含有する触媒の使用を記載する。この触媒の性能は満足すべきものであるが、これら触媒の触媒活性、選択性及び安定性の

10

20

30

40

50

更なる増加についての必要性が未だ存在する。

【0005】

驚くべきことに、(a) (i) 40から8000nmの範囲の直径を有する触媒孔の容積と(ii)触媒粒子の比長(specific length)との間の比率が0.01~0.90ml/(g*mm)の範囲であり、(b)触媒の総孔容積が少なくとも0.20ml/gであり、かつ(c)40~8000nmの範囲の直径を有する触媒孔の容積が0.30ml/gより下であるような触媒特性を選択することにより、性能が更に改善され得ることが見出された。

【0006】

本発明を以下にさらに詳しく説明する。

10

【0007】

本発明は、炭化水素のアルキル化のために触媒を使用する方法において、触媒が水素化成分(以降、水素化機能という場合がある)及び固体酸を含む触媒粒子を含み、(i)40~8000nmの範囲の直径を有する触媒孔の容積と(ii)触媒粒子の比長との比率が0.01~0.90ml/(g*mm)(以降、(g*mm)と記載される場合がある)の範囲であり、かつ該触媒は少なくとも0.20ml/gの総孔容積を有し、且つ40~8000nmの範囲の直径を有する触媒孔の容積が0.30ml/gより下である上記方法に関する。下記において、40~8000の範囲の直径を有する孔は、「マクロポア」と称され、これらの孔の孔容積は「マクロポア容積」と表現される。

【0008】

20

触媒粒子の比長は、この触媒粒子の固体部分の幾何学容積と幾何学表面積との間の比として定義される。幾何学容積及び幾何学表面積の測定は、当業者にとって知られており、例えば、DE2354558に記載されるように遂行されうる。比長は、触媒粒子の直径とは異なることに注意を要する。例えば、円筒状触媒粒子については、粒径は、比長より(粒子の直径及び長さ依存して)4から6倍大きい。更に、例えば、球の直径は比長より6倍大きい。

【0009】

上記したように、本発明の触媒にとって、それが0.01~0.90ml/(g*mm)の範囲のマクロポア容積と比長との比を有することが必須である。更に上記したように、本発明の触媒にとって、少なくとも0.20ml/gの総孔容積を有し、及びマクロポア容積が0.30ml/gより下であることが必須である。下記の(比較)実施例に示されているように、もしマクロポア容積と比長との比及び/又は総孔容積がこれらの範囲外であるならば、炭化水素供給原料のアルキル化においてその触媒は、有意に貧弱な性能を示す。

30

【0010】

好ましくは、マクロポア容積と比長との比は0.02ml/(g*mm)より上であり、より好ましくは0.30ml/(g*mm)より上であり、いっそうより好ましくは0.40ml/(g*mm)より上であり、並びに好ましくは0.80ml/(g*mm)より下である。更に、触媒は、少なくとも0.23ml/gの孔容積を有することが好ましく、最も好ましくは少なくとも0.25ml/gである。

40

【0011】

好ましくは、触媒粒子は、少なくとも0.10mm、より好ましくは少なくとも0.16mm、最も好ましくは少なくとも0.20mmの比長を有する。比長の上限は、好ましくは2.0mm、より好ましくは1.0mm及び最も好ましくは0.6mmにある。

【0012】

本発明の触媒の粒子は、球、円筒、環及び対称又は非対称多葉形(ポリローブ、polylobes)、例えば、トリ-及びクアドロローブを含む種々の形状を有することができる。好ましくは、本触媒粒子は、少なくとも0.5mm、より好ましくは少なくとも0.8mm及び最も好ましくは少なくとも1.0mmの平均粒径を有する。平均粒径の上限は、好ましくは10.0mm、より好ましくは5.0mm、いっそうより好ましくは3.0

50

mmにある。

【0013】

好ましくは、マクロポア容積は、 $0.05 \sim 0.30 \text{ ml/g}$ 、より好ましくは $0.08 \sim 0.30 \text{ ml/g}$ 、いっそうより好ましくは $0.08 \sim 0.25 \text{ ml/g}$ である。

【0014】

本触媒は、ゼオライトのような固体酸を含む。本発明の触媒に含まれるゼオライトの例は、YゼオライトたとえばH-Yゼオライト及びUSYゼオライト、ゼオライトベータ、MCM-22及びMCM-36である。好ましくは、ゼオライトは、 $24.34 \sim 24.72$ オングストロームの範囲の単位格子寸法を有するYゼオライトである。より好ましくは、ゼオライトは $24.40 \sim 24.61$ オングストロームの単位格子寸法を有し且つ $7 \sim 18$ の範囲のシリカ：アルミナモル比を有するYゼオライトであり、最も好ましくは、ゼオライトは $24.24 \sim 24.58$ オングストロームの単位格子寸法を有し且つ $7.85 \sim 13.75$ の範囲のシリカ：アルミナモル比を有するYゼオライトである。

10

【0015】

上述したように、本触媒は、水素化機能を含む。好適な水素化機能は、例えば、第VII族貴金属を包含する。第VII族貴金属は、好ましくは、金属として計算して且つ固体酸の重量を基準にして $0.01 \sim 2 \text{ wt\%}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 1 \text{ wt\%}$ の量で触媒中に含まれる。好ましくは、第VII族貴金属は、パラジウム及び/又は白金を包含する。

【0016】

20

好ましくは、本触媒は、追加的にマトリックス物質を含む。好適なマトリックス物質の例は、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、クレー及びこれらの混合物である。アルミナを含むマトリックス物質が、一般には好ましい。

【0017】

好ましくは本発明の触媒は、本触媒中に存在する固体酸及びマトリックス物質の総重量を基準にして、 $2 \sim 98 \text{ wt\%}$ の固体酸及び $98 \sim 2 \text{ wt\%}$ のマトリックス物質を含む。より好ましくは、本触媒は、本触媒に含まれる固体酸及びマトリックス物質の総重量を基準にして、 $10 \sim 90 \text{ wt\%}$ の固体酸及び $90 \sim 10 \text{ wt\%}$ のマトリックス物質を含む。いっそう更に好ましくは、本触媒は、本触媒に含まれる固体酸及びマトリックス物質の総重量を基準にして、 $20 \sim 80 \text{ wt\%}$ の固体酸及び $80 \sim 20 \text{ wt\%}$ のマトリックス物質、最も好ましくは $50 \sim 80 \text{ wt\%}$ の固体酸及び $20 \sim 50 \text{ wt\%}$ のマトリックス物質を含む。

30

【0018】

所望ならば、固体酸はまた、非ゼオライト固体酸、たとえばシリカアルミナ、硫酸化酸化物、たとえばジルコニウム、チタン又はスズの硫酸化酸化物、ジルコニウム、モリブデン、タングステン、リン等の混合酸化物、塩化アルミニウム酸化物又はクレーを含むことができる。

【0019】

好ましくは、本触媒は、水素化機能、固体酸、及び任意的にマトリックス物質から本質的になる。より好ましくは、本触媒は、ゼオライト、第VII族貴金属及びマトリックス物質から本質的になる。本触媒が希土類金属及び/又は第VII族非貴金属を含まないことが更に好ましい。従って、最も好ましくは、本発明の触媒は、第VII族貴金属化合物、ゼオライト及びマトリックスから本質的になり、ここで、

40

(i) ゼオライトは、アルミニウムのような第III族元素及び/又は珪素のような第IV族元素の酸化的化合物（酸化物及び水酸化物）、及び任意的にナトリウムのような第I族元素、及び/又はカルシウムのような第II族元素及び/又はリンのような第V族元素の酸化的化合物、及び任意的に追加のアンモニウム及び/又は水から本質的になり、かつ
(ii) マトリックスは、珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、第II族金属又はこれらの混合物の酸化的化合物の群から選択される。

【0020】

50

本触媒は、当工業界に一般的なプロセスにより製造され得る。典型的なプロセスは、
 (i) 固体酸成分を、任意的にマトリックス物質と混合した後に、たとえば押し出して成形して粒子を形成し、

(ii) 生じた粒子をか焼し、そして

(iii) 例えば、粒子を水素化金属成分の溶液で含浸することにより及び／又は（競合的）イオン交換により、か焼された粒子に水素化機能を組み入れる

連続工程を含む。

【0021】

あるいは、本触媒はたとえば、

(i) 固体酸成分又は固体酸成分とマトリックス物質との混合物に水素化機能を組み入れ

10

、
 (ii) 得た物質をたとえば押出して成形して、粒子を形成し、そして

(iii) 生じた粒子をか焼する、

連続工程を含むプロセスにより調製され得る。

【0022】

本触媒は、飽和炭化水素のアルキル化用に特に適している。それ故、本発明は、これらの供給原料のアルキル化における本発明の触媒の使用に関する。上記したように、これは、本発明の触媒の存在下で飽和炭化水素をオレフィン又はオレフィン前駆体と反応させて、より高い分子量を有する高度に分岐した飽和炭化水素を与えることを含む。

【0023】

20

好ましくは、炭化水素は、4～10個の炭素原子を有するイソアルカンのような分岐した飽和炭化水素である。例としては、イソブタン、イソペンタン、イソヘキサン又はこれらの混合物が挙げられ、イソブタンが最も好ましい。アルキル化プロセスに使用されるオレフィンは、一般に、2～10個の炭素原子、好ましくは2～6個の炭素原子、更により好ましくは3～5個の炭素原子及び最も好ましくは4個の炭素原子を有する。最も好ましくは、本アルキル化プロセスは、イソブタンのブテンでのアルキル化からなる。

【0024】

当業者には明らかなように、本アルキル化プロセスは、流動床プロセス、スラリープロセス及び固定床プロセスを含む任意の好適な形式で適用される。本プロセスは多数の床及び／又は反応器において遂行されることができ、それぞれが別々のオレフィン添加を伴う。そのような場合においては、本発明のプロセスは、それぞれの別個の床又は反応器において遂行され得る。

30

【0025】

好適なプロセス条件は、当業者に知られている。好ましくは、WO9823560号において開示されたようなアルキル化プロセスが適用される。本プロセスにおいて適用されるプロセス条件は、次の表において要約される。

【0026】

【表1】

	温度範囲 [°C]	圧力範囲 [バール]	飽和炭化水素対オレフィンのモル比
好ましい	-40 - 250	1-100	5:1 - 5000:1
より好ましい	0 - 150	10 - 40	50:1 - 1000:1
最も好ましい	60 - 95	15 - 30	150:1 - 750:1

40

【0027】

好ましくは、WO9823560号に記載されるような再生技術が、本アルキル化プロセスの間に適用される。より詳細には、本触媒は、好ましくは、本アルキル化プロセスの間において、脂肪族化合物及び水素を含有する供給物と接触されることによる再生工程に間欠的に付され、ここで、該再生は、本触媒の活性サイクルの好ましくは90%以下、より

50

好ましくは60%以下、いっそうより好ましくは20%以下及び最も好ましくは10%以下のときに遂行される。本触媒の活性サイクルは、アルキル化剤の供給の開始時から、触媒含有反応器区域の入口と比較してアルキル化剤の20%が転化されないで触媒含有反応器区域を去る（分子内の異性化を計算に入れず）時点までの時間と定義される。任意的に、本プロセスにおいては、本触媒は、周期的に気相における水素での高温再生に付されることが出来る。高温再生は、好ましくは、少なくとも150℃、より好ましくは175℃～600℃及び最も好ましくは200℃～400℃の温度において遂行される。この再生手順の詳細については、WO9823560号、特に4頁5～9行及び19頁13行から13頁2行が参照される。

【0028】

10

上記アルキル化プロセスにおける本発明の触媒の使用は、高いオレフィン転化率（反応において転化された原料中のオレフィンの量）、高いC5+アルキレート収率（生産されたC5+アルキレートの重量を消費されたオレフィンの全重量で割ったもの）及び高オクタン価を結果し、同時に、望まれないC9+副生成物の量は制限されることが出来、そして従って触媒の安定性がその結果改良され得る。これらのパラメーターに関する詳細については、WO9823560号が参照される。

【0029】

次の特性決定方法が、本発明において適用された：

マクロポア容積並びに総孔容積は、下記のウォッシュバーン式（Washburn equation）に基づいて水銀侵入により決定された。

20

【0030】

【式1】

$$D = \frac{-4\gamma \cos\theta}{p}$$

【0031】

ここで、Dは孔径、pは測定過程で適用された圧力、 γ は表面張力（480ダイン/cmと見なされる）、 θ は接触角（140°と見なされる）である。本測定において、圧力は、測定が3.6～8,000nmの範囲の直径を有する孔をカバーするような範囲に亘り変動された。

30

【0032】

本発明は、次の実施例により更に説明されるであろう。

【0033】

【実施例】

一般試験手順

2cmの直径を有するWO9823560号において記載された固定床リサイクル反応器は、38.6gの触媒押出物及びカーボランダム粒子（60メッシュ）の1：1容積／容積混合物を充填された。反応管の中心に、直径6mmの熱電対が配置された。反応器は、30分間、窒素で（100Nl／時間）フラッシュされた。次に系は、高められた圧力において漏出について試験され、その後に圧力が21バールに上昇され、窒素が水素で置換された（100Nl／時間）。反応器の温度は、その後、1℃／分の速度で200℃まで上昇させられた。200℃において1時間後、温度は、1℃／分の速度で400℃まで上昇させられた。400℃において1時間後、反応器温度は、下記の実施例において示される反応温度まで下げられた。

40

【0034】

水素流は、反応温度への到達と共に停止された。イソブタンが約4,000グラム／時間の速度で反応器に供給された。イソブタンの約95～98%が反応器にフィードバックされた。約2～5%が分析用に排出された。系内の一定の液体量を確保するような量のイソブタンが、反応器に供給された。系が安定化したとき、下記の実施例において示されるよ

50

うなシス-2-ブテン-WHSV（本触媒試料中のゼオライト重量に基づいて計算された）を与えるような量のシス-2-ブテンが、系に添加された。系中の液体の全流速は、約4,000 g/時間に維持された。反応器供給物中におけるイソブタン：シス-2-ブテンの重量比（反応器にフィードバックされた未反応の物質は考慮されない）は、下記の実施例で示される。反応器中の圧力は21バールに達した。反応の各1時間後に、5分間のイソブタンでの洗浄、引き続きイソブタン中の1モル%の H_2 溶液との接触を通して50分間の再生が行われ、それから更に5分間イソブタンで洗浄されることにより、本触媒は再生された（全体の洗浄及び再生時間は1時間）。この洗浄工程の後、アルキル化は、再び開始された。洗浄工程及び再生工程の間におけるプロセス条件は、反応工程の間のプロセス条件と同一である。

10

【0035】

特に断りのない限り、その触媒性能は、定常状態に到達の後に測定された。その性能は、オレフィン転化率、リサーチオクタン価（RON）、C5+アルキレート収率及び望ましくないC9+副生成物（2,2,5-トリメチルヘキサンを除く）の、C5+アルキレートに基づいて計算される重量パーセンテージにより特徴付けられた。RONは、総C9+（2,2,5-トリメチルヘキサンを除く）のRON寄与が90の代わりに84であると推定されたことを除き、WO9823560号の13及び14頁に記載されたように決定された。C5+アルキレート収率は、消費されたオレフィンの総重量で生成されたC5+アルキレートの重量を割ったものとして定義される。

20

【0036】

実施例1：

本発明の触媒は、上記試験手順に従い試験された。反応器供給物におけるイソブタン対シス-2-ブテンの重量比（反応器にフィードバックされる未反応物を考慮しない）は20であった。反応温度は、70℃であった。シス-2-ブテン-WHSVは、 $0.21 h^{-1}$ であった。本触媒は、次の特性を有していた：

触媒組成：

固体酸：USYゼオライト

固体酸量：70 wt %（固体酸及びマトリックスの総重量基準）

水素化金属：白金

水素化金属量：0.34 %

30

マトリックス：アルミナ

マトリックス量：30 wt %（固体酸及びマトリックスの総重量基準）

触媒形状：円筒状押出物

孔／粒子特性：

マクロポア容積：0.17 ml/g

比長：0.22 mm（平均直径：1.0 mm、平均長さ：4 mm）

マクロポア容積／比長：0.77 ml / (g * mm)

総孔容積：0.36 ml/g

【0037】

本触媒性能は、下記表において示される。

40

【0038】

実施例2：

実施例1の触媒と同一の組成及び形状を有する触媒が、試験された。触媒は、 $0.64 ml / (g * mm)$ のマクロポア容積と比長との比を有していた（マクロポア容積：0.14 ml/g、比長：0.22 mm（平均直径：1.0 mm、平均長さ：4 mm））。その総孔容積は0.35 ml/gであった。反応供給物におけるイソブタン：シス-2-ブテンの重量比（反応器にフィードバックされた未反応物は考慮しない）は、19であった。反応温度は、70℃であった。シス-2-ブテン-WHSVは、 $0.21 h^{-1}$ であった。更なる試験条件は、実施例1において記載されたとおりである。触媒性能は、下記の表で示される。

50

【0039】

実施例3：

実施例1の触媒と同一の組成及び形状を有する触媒が、試験された。それは、 $0.41\text{ ml} / (\text{g}^*\text{mm})$ のマクロポア容積と比長との比を有していた（マクロポア容積： $0.09\text{ ml} / \text{g}$ 、比長： 0.22 mm （平均直径： 1.0 mm 、平均長さ： 4 mm ））。その総孔容積は $0.27\text{ ml} / \text{g}$ であった。反応供給物におけるイソブタン：シス-2-ブテンの重量比（反応器にフィードバックされた未反応物は考慮しない）は、19であった。反応温度は、 70°C であった。シス-2-ブテン-WHSVは、 0.21 h^{-1} であった。更なる試験条件は、実施例1において記載されたとおりである。触媒性能は、下記の表で示される。

10

【0040】

実施例4：

実施例1の触媒と同一の組成及び形状を有する触媒が、試験された。それは、 $0.49\text{ ml} / (\text{g}^*\text{mm})$ のマクロポア容積と比長との比を有していた（マクロポア容積： $0.17\text{ ml} / \text{g}$ 、比長： 0.35 mm （平均直径： 1.7 mm 、平均長さ： 4 mm ））。その総孔容積は $0.38\text{ ml} / \text{g}$ であった。反応供給物におけるイソブタン：シス-2-ブテンの重量比（反応器にフィードバックされた未反応物は考慮しない）は、26であった。反応温度は、 80°C であった。シス-2-ブテン-WHSVは、 0.19 h^{-1} であった。更なる試験条件は、実施例1において記載されたとおりである。触媒性能は、下記の表で示される。

20

【0041】

比較実施例A：

実施例1の触媒と同一の組成及び形状を有する触媒が、試験された。それは、 $0.95\text{ ml} / (\text{g}^*\text{mm})$ のマクロポア容積と比長との比を有し（マクロポア容積： $0.21\text{ ml} / \text{g}$ 、比長： 0.22 mm （平均直径： 1.0 mm 、平均長さ： 4 mm ））、これは本特許請求の範囲外にある。その総孔容積は $0.50\text{ ml} / \text{g}$ であった。反応供給物におけるイソブタン：シス-2-ブテンの重量比（反応器にフィードバックされた未反応物は考慮しない）は、30であった。反応温度は、 70°C であった。シス-2-ブテン-WHSVは、 0.21 h^{-1} であった。更なる試験条件は、実施例1において記載されたとおりである。触媒性能は、下記の表で示される。

30

【0042】

比較実施例B：

実施例1の触媒と同一の組成及び形状を有する触媒が、試験された。それは、 $0.18\text{ ml} / (\text{g}^*\text{mm})$ のマクロポア容積と比長との比を有する（マクロポア容積： $0.04\text{ ml} / \text{g}$ 、比長： 0.22 mm （平均直径： 1.0 mm 、平均長さ： 4 mm ））。その総孔容積は $0.19\text{ ml} / \text{g}$ であった。反応供給物におけるイソブタン：シス-2-ブテンの重量比（反応器にフィードバックされた未反応物は考慮しない）は、27であった。反応温度は、 80°C であった。シス-2-ブテン-WHSVは、 0.19 h^{-1} であった。更なる試験条件は、実施例1において記載されたとおりである。定常状態に到達できなかったため、触媒性能は60時間後に測定された。結果は、下記の表で示される。

40

【0043】

考察：

上記実施例の触媒の触媒性能は、下記の表に要約される：

【0044】

【表2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較 実施例 A	比較 実施例 B
総孔容積 [ml/g]	0.36	0.35	0.27	0.38	0.50	0.19
マクロポア容積/ 比長 [ml/(g*mm)]	0.77	0.64	0.41	0.49	0.95	0.18
オレフィン転化率 [%]	100	99.9	100	99.7	99.5	98.4
C9+ 重量% (2,2,5-トリ メチルーヘキサンを除く), C5+ アルキレートに基づき計算	5.3	6.4	5.0	6.1	13	10
RON(リサーチ法オクタン価)	95.7	96.0	96.1	95.7	95.6	95.0
C5+ アルキレート収率 [%]	205	207	206	202	185	183

10

20

【0045】

比較実施例 A 及び B の触媒の性能は、実施例 1～4 におけるそれより有意に劣る。より詳細には、C5+アルキレート収率は、本発明に従う触媒の対応する収率よりも有意に低く、一方、望ましくない C9+ の重量パーセンテージは、実施例 1～4 の触媒の対応する値より有意に上である。

【0046】

比較実施例 A 及び B の触媒のこの劣る性能は、それらは実施例 1～4 の触媒が試験された下での条件よりもより良い触媒性能をもたらすべき条件において試験されたという事実にも拘らず、観察されたことが注目されるべきである。より詳細には、比較実施例 A 及び B におけるイソブタンとシス-2-ブテンとの重量比は、実施例 1～4 におけるよりも高い。より高い重量比は反応器中におけるより少ないオレフィン量を示し、従って、望ましくない C9+ 生成物を結果する、形成されたアルキレートと反応できる過剰なオレフィンの危険性の少なさを意味する。

30

フロントページの続き

(72)発明者 マス カブレ, フランシスコ, レネ
オランダ国, 1183 エヌイー アムステルフェーン, マックス ファフェラールラーン 3
0

審査官 後藤 政博

(56)参考文献 特表2001-504504 (JP, A)
特開平03-109946 (JP, A)
特開平03-284354 (JP, A)
特開平05-212285 (JP, A)
特開昭62-102833 (JP, A)
特許第2631704 (JP, B2)
特開平02-284650 (JP, A)
特公平05-036099 (JP, B2)
国際公開第98/042805 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00 - 38/74
C07C 2/58
C07C 9/16
C07B 61/00