

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4484867号
(P4484867)

(45) 発行日 平成22年6月16日(2010.6.16)

(24) 登録日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C	2/66	(2006.01)	C O 7 C	2/66
C O 7 C	15/107	(2006.01)	C O 7 C	15/107
C O 7 C	1/04	(2006.01)	C O 7 C	1/04
C O 7 C	7/10	(2006.01)	C O 7 C	7/10
C O 7 C	9/15	(2006.01)	C O 7 C	9/15

請求項の数 26 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-506310 (P2006-506310)
 (86) (22) 出願日 平成16年3月10日(2004.3.10)
 (65) 公表番号 特表2006-519837 (P2006-519837A)
 (43) 公表日 平成18年8月31日(2006.8.31)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2004/000657
 (87) 国際公開番号 W02004/080929
 (87) 国際公開日 平成16年9月23日(2004.9.23)
 審査請求日 平成18年10月10日(2006.10.10)
 (31) 優先権主張番号 60/453,419
 (32) 優先日 平成15年3月10日(2003.3.10)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 60/453,418
 (32) 優先日 平成15年3月10日(2003.3.10)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 504385719
 サソル テクノロジー (プロプライエタリ)
) リミテッド
 南アフリカ共和国、2196 ヨハネスバ
 ーグ、ローズバンク、スターディー アヴ
 ェニュー 1
 (74) 代理人 100106002
 弁理士 正林 真之
 (72) 発明者 エドワード ルドヴィクス コペル
 南アフリカ共和国 セクンダ ダグラス
 ストリート 11
 (72) 発明者 イワン グレーガー
 南アフリカ共和国 サンドオーナー スピ
 カ ロード バルセロナ 11 86

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 直鎖アルキルベンゼンの生成

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の諸段階を包含する直鎖アルキルベンゼン及び直鎖パラフィンの生成工程。

(a - 1) 低温フィッシャー - トロプシュ反応からのオレフィンと、パラフィンと、酸素添加物と、を含む炭化水素濃縮物を得る工程、

(a - 2) 前記炭化水素濃縮物から C_8 から C_{16} の範囲の化合物の分布を分画して、フィッシャー - トロプシュ反応の生成物である分画された炭化水素濃物の流れを形成する段階、

(b) 段階 (a - 2) からの前記分画された炭化水素濃縮物の流れから、流れの中のオレフィン / パラフィン比を維持しながら酸素添加物を抽出して、フィッシャー - トロプシュ反応の生成物であるオレフィンと、パラフィンと、を含む流れを形成する段階、

(c) フィッシャー - トロプシュ反応の生成物である段階 (b) からの前記オレフィンと、パラフィンと、を含む流れと、ベンゼンと、を適当なアルキル化触媒の存在下にアルキル化する段階、及び、

(d) 前記直鎖アルキルベンゼン及び前記直鎖パラフィンを回収する段階。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の工程であって、前記抽出段階 (b) において、流れの中のオレフィン / パラフィンの比率が保持される工程。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の工程であって、低温フィッシャー - トロプシュ反応が 160

10

20

から 280 の温度で行われて、60 質量%から 80 質量%のパラフィンと、10 質量%から 30 質量%のオレフィンと、を含む前記炭化水素濃縮物を提供する工程。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の工程であって、前記フィッシャー - トロプシュ反応が 210 から 260 の温度で行われる工程。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれか記載の工程であって、前記フィッシャー - トロプシュ反応がコバルト触媒の存在下に行われる工程。

【請求項 6】

請求項 3 から 5 のいずれか記載の工程であって、前記炭化水素濃縮物が 25 質量%以下の前記オレフィンを含む工程。

【請求項 7】

請求項 3 から 6 のいずれか記載の工程であって、前記炭化水素濃縮物中の前記オレフィンが 95%以上の直鎖性を有する工程。

【請求項 8】

請求項 3 から 7 のいずれか記載の工程であって、前記炭化水素濃縮物中の前記パラフィンが 92%以上の直鎖性を有する工程。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれか記載の工程であって、前記炭化水素濃縮物が、段階 (a - 2) において、 C_{10} から C_{13} の範囲に分画される工程。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の工程であって、分画された炭化水素生成物が、92%以上の直鎖性を有する 10 質量%から 30 質量%のオレフィンを含む工程。

【請求項 11】

請求項 1 から 10 のいずれか記載の工程であって、前記酸素添加物が、段階 (b) において、蒸留、液体・液体抽出、或いは脱水によって抽出される工程。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の工程であって、前記酸素添加物が液体・液体抽出によって抽出される工程。

【請求項 13】

請求項 12 に記載の工程であって、前記液体・液体抽出にメタノールと、水と、の混合物が使用される工程。

【請求項 14】

請求項 13 に記載の工程であって、酸素添加物の抽出工程は、前記メタノールと、水と、の混合物を、溶媒として使用して抽出カラムで行われる液体・液体抽出工程であり、前記液体・液体抽出からの抽出物は溶媒回収カラムに送られ、そのカラムからメタノールと、オレフィンと、パラフィンと、を含む上部生成物が抽出カラムに再循環され、前記オレフィンと、前記パラフィンの全般的回収率を向上させる工程。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の工程であって、前記溶媒回収カラムからの底部生成物は前記抽出カラムに再循環される工程。

【請求項 16】

請求項 14 または 15 に記載の工程であって、前記溶媒は 3 質量%以上の水含量を有する工程。

【請求項 17】

請求項 16 に記載の工程であって、前記溶媒は 5 質量%から 15 質量%の水含量を有する工程。

【請求項 18】

請求項 14 から 16 のいずれか記載の工程であって、前記抽出カラムからの不溶解性成

10

20

30

40

50

分は揮散カラムに送られ、そこから90質量%以上のパラフィンとオレフィンならびに0.2質量%以下の前記酸素添加物を含む炭化水素の流れが前記揮散カラムの底部から出て行く工程。

【請求項19】

請求項18に記載の工程であって、前記揮散カラムの底部から出て行く炭化水素の流れが0.02質量%以下の前記酸素添加物を含む工程。

【請求項20】

請求項1から19のいずれか記載の工程であって、抽出段階(b)全体にわたっての前記段階(b)で生成した、オレフィンと、パラフィンと、を含む流れの中のオレフィンとパラフィンの回収率は70%以上である工程。

10

【請求項21】

請求項20に記載の工程であって、前記オレフィンと前記パラフィンの回収率が80%以上である工程。

【請求項22】

請求項1から21のいずれか記載の工程であって、段階(a-2)において前記分画された炭化水素濃縮物のオレフィン/パラフィンの比が、抽出段階(b)全般にわたって保持されている工程。

【請求項23】

請求項1から22のいずれか記載の工程であって、段階(c)におけるアルキル化触媒が固体酸性触媒である工程。

20

【請求項24】

フィッシャー-トロプシュ反応からの分画された炭化水素濃縮物であって、 C_8 から C_{16} の範囲にあり、92%以上の直鎖性を有するオレフィンと、0.015質量%以下の酸素添加物と、を含む直鎖アルキルベンゼンの製造工程に使用されるための分画された炭化水素濃縮物。

【請求項25】

請求項24に記載の分画された炭化水素濃縮物であって、 C_8 から C_{13} の範囲にある前記画された炭化水素濃縮物。

【請求項26】

請求項24または請求項25に記載の分画された炭化水素濃縮物であって、オレフィンが95%以上の直鎖性を有する前記分画された炭化水素濃縮物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は直鎖アルキルベンゼン及び直鎖パラフィンの生成工程に関する。

【背景技術】

【0002】

アルキルベンゼンスルホン酸のようなアルキルベンゼン誘導体は、なかんずく、合成洗剤及び界面活性剤製品への応用に使用されている。環境法は、これらの生成物が生分解性であることを要求している。生分解性であるためには、アルキル鎖が直鎖であり、即ち、ごく僅かしか或いは全く分枝しておらず、また、四級炭素原子は、もしあったとしても、低級であることが重要であることはよく知られている。

40

【0003】

直鎖アルキルベンゼンを生成するための従来の工程においては、存在する可能性のある硫黄、窒素および酸素混入物のような混入物を除去するために、炭化水素の流れは水素添加される。水素添加は、また、上記の流れ中のオレフィン類をパラフィン類に転換する。水素添加反応後、その結果生じたパラフィンの流れは種々の炭素数の範囲に分画される。

【0004】

炭素数の範囲、例えば、分枝パラフィンを含む C_8 から C_{16} の範囲は分子ふるいを通される。分枝パラフィンは、溶剤不溶解成分として除外され、一方、直鎖パラフィンは脱

50

水素反応器を通してオレフィン／パラフィン混合物を形成する。この混合物は次いでアルキル化装置に注入され、未反応のパラフィンを脱水素反応器へ再循環して、ベンゼンと反応して直鎖アルキルベンゼン（LAB）を形成する。直鎖アルキルベンゼンは次いでスルホン化されて、直鎖のアルキルベンゼンスルホン酸（LAS）を形成する。

【0005】

【特許文献1】イギリス特許第669313号

【特許文献2】米国特許第3674885号

【0006】

カリフォルニアリサーチコーポレーションの名による特許文献1においては、アルキルベンゼン生成における石油化学原料としてフィッシャー－トロプシュ工程からの炭化水素濃縮物の使用を開示している。

10

【0007】

特許文献1は、「高温」のフィッシャー－トロプシュ工程の使用に限定されており、フィッシャー－トロプシュ反応は、炭化水素濃縮物の生成のために約300 またはそれ以上の温度で行われる。高温のフィッシャー－トロプシュ工程は、炭化水素濃縮物が高濃度のオレフィンを、通常およそ70%前後の範囲で含有しているので適切であることが見出されている。本参考文献における炭化水素濃縮物生成のためのフィッシャー－トロプシュ工程の好適な触媒は、鉄含有触媒である。本参考文献は、生成されたフィッシャー－トロプシュ工程の石油化学原料が、当該フィッシャー－トロプシュ工程の石油化学原料のカルボニル、即ち、酸素添加物含量によって引き起こされる臭気及びぬれ問題のために結果的に品質のよくない直鎖アルキルベンゼンになると述べている。

20

【0008】

この問題に対処するための好適な方法は、防御ベッドにおいて、活性炭とシリカゲルを用いてフィッシャー－トロプシュ工程の石油化学原料からカルボニル化合物を吸着することによるものである。この方法は酸素添加物濃度の低い原料にのみ適している。また、この参考文献における実施例では、オレフィンの回収は25%以下であり、即ち、オレフィン含量は保持されていない。

【0009】

アトランティック リッチフィールド社の名による特許文献2においては、フィッシャー－トロプシュ反応器から得られたパラフィン／オレフィン混合物が、塩化パラフィンと共に高温においてアルキル化を行うことによりアルキル化出来ることを示すことを目指している。新鮮なフィッシャー－トロプシュ法の原料を塩化パラフィンと混合してアルキル化反応器に投入し、未反応パラフィンは分離され、塩素化によって部分的に活性化され、次いで、アルキル化の前に、新鮮なフィッシャー－トロプシュ法に基づく原料と混合される。合成ドデカンとドデセンの混合物が、フィッシャー－トロプシュ法の原料を代表して実施例で使用されている。この参考文献はフィッシャー－トロプシュ法の原料をアルキル化への使用を試みる際に遭遇する困難を認知しておらず、本発明に適切とは考えられない。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0010】

従来の方法についての問題は、パラフィン系出発原料が比較的高価であることと、石油化学原料からの直鎖パラフィン生成に伴うコストが高いことである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明によれば、直鎖アルキルベンゼン及び直鎖パラフィンの生成工程が提供され、当該工程は低温フィッシャー－トロプシュ反応からオレフィンと、パラフィンと、酸素添加物と、を含む炭化水素濃縮物を、得る以下の諸段階を含む。

（a） 前記炭化水素濃縮物から所望の炭素数の化合物の分布を分画して、フィッシャー－トロプシュ反応の生成物である分画された炭化水素濃物の流れを形成する段階、

50

(b) 段階(a)からの前記分画された炭化水素濃縮物の流れから、流れの中のオレフィン/パラフィン比を維持しながら都合よく酸素添加物を抽出して、フィッシャー-トロプシュ反応の生成物であるオレフィンと、パラフィンと、を含む流れを形成する段階、

(c) フィッシャー-トロプシュ反応の生成物である段階(b)からの前記オレフィンと、パラフィンと、を含む流れと、ベンゼンと、を適当なアルキル化触媒の存在下にアルキル化する段階、及び、

(d) 前記直鎖アルキルベンゼン及び前記直鎖パラフィンを回収する段階。

【0012】

典型的には、低温フィッシャー-トロプシュ反応は160 から280、好ましくは210 から260 の温度で、フィッシャー-トロプシュ触媒、好ましくはコバルト触媒の存在下に行われて、60質量%から80質量%のパラフィンと10質量%から30質量%、典型的には25質量%以下のオレフィンを含む炭化水素濃縮物を提供する。このように生成されたオレフィンは、92%以上の、好ましくは95%以上の高度の直鎖性を有する。このようにして生成されたパラフィンは92%以上の直鎖性度を有する。

【0013】

上記炭化水素濃縮物は、段階(a)において、 C_8 から C_{16} の範囲の、好ましくは C_{10} から C_{13} の範囲に分画される。

【0014】

酸素添加物は、段階(b)において、蒸留、液体・液体抽出或いは脱水素によって、好ましくは液体・液体抽出によって抽出されてもよい。アルコールと水のような軽い溶媒、好ましくはメタノールと水の混合物が液体・液体抽出に使用される。

【0015】

本発明の好適な実施例において、酸素添加物の抽出工程は液体・液体抽出工程であり、好ましくはメタノールと水の混合物を溶媒として使用して抽出カラムで行われる。液体・液体抽出からの抽出物は溶媒回収カラムに送られ、そこからメタノール、オレフィン類およびパラフィン類からなる上部生成物が上記の抽出カラムに再循環されることにより、オレフィン類およびパラフィン類の全般的な回収を向上する。

【0016】

溶媒回収カラムからの底部生成物もまた抽出カラムに再循環されてよい。溶媒は3質量%以上の、さらに望ましくは約5質量%から15質量%の水分を含有する。抽出カラムからの溶媒不溶解成分(ラフィネート)は揮散カラムに送られてもよく、そこから90質量%以上のオレフィンとパラフィンならびに、典型的には0.2質量%以下、好ましくは0.02質量%以下の酸素添加物を含む炭化水素注入原料の流れが底部生成物として出て来る。オレフィン/パラフィンの比率が少なくとも実質的には保持されている間、好ましくは、炭化水素注入原料の流れ中のオレフィンとパラフィンの回収率は70%以上、より好ましくは80%以上である。

【0017】

本発明は特に、直鎖アルキルベンゼン製造工程に使用されるための、92%以上の、典型的には95%以上の高度の直鎖性を有する10質量%から30質量%、典型的には25質量%以下のオレフィンと、0.015質量%以下の酸素添加物と、を含む C_{10} から C_{13} の範囲の低温フィッシャー-トロプシュ反応からの分画された炭化水素濃縮生成物に関する。

【0018】

本発明は、また、オレフィン類のアルキル化工程によって形成された直鎖アルキルベンゼンに関し、当該オレフィンは低温フィッシャー-トロプシュ反応からの生成物であり、当該直鎖アルキルベンゼン生成物は90%以上の、好ましくは94%以上の直鎖性を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明は、直鎖アルキルベンゼンの生成における低温フィッシャー-トロプシュ反応か

10

20

30

40

50

らの炭化水素濃縮物の流れの使用に関する。直鎖パラフィン生成物もまた生成される。

【0020】

フィッシャー - トロプシュの工程において、石炭のガス化或いは天然ガスの再構成から得られた合成ガス（一酸化炭素及び水素）がフィッシャー - トロプシュ触媒上で反応してメタンからワックスの範囲にわたる炭化水素とより少量の酸素添加物との混合物を生成する。

【0021】

低温フィッシャー - トロプシュ反応において、反応はスラリーベッド（泥漿床）反応器或いは固定床反応器、好ましくはスラリーベッド反応器内で、160 から280、好ましくは210 から260 の範囲の温度で、18バールから50バールの範囲の、好ましくは20バールから30バール間の圧力で、触媒の存在下に起こる。触媒は鉄、コバルト、ニッケル或いはルテニウムを含んでもよい。しかしながら、コバルトを基盤とする触媒が低温反応には好ましい。通常、コバルト触媒はアルミナ支持体上に支持されている。

10

【0022】

低温フィッシャー - トロプシュ反応の間に、より軽い炭化水素の蒸気相は、より重い炭化水素生成物からなる液相から分離される。より重い液状炭化水素生成物（ワックス様生成物）は本反応の主な生成物であり、例えば、水素添加分解されてディーゼル油及びナフサを生成してもよい。

【0023】

ガス状の炭化水素生成物、未反応の合成ガス及び水からなるより軽い炭化水素の蒸気相は濃縮されて、水相と炭化水素濃縮生成物相からなる「濃縮生成物」を提供する。

20

【0024】

上記炭化水素濃縮生成物は、 C_4 から C_{26} の範囲のオレフィン類とパラフィン類、及びアルコール、エステル、アルデヒド、ケトンならびに酸を含む酸素添加物を包含する。この生成物は、典型的には、 C_8 から C_{16} の範囲に、好ましくは C_{10} から C_{13} の範囲に分画される。

【0025】

支持体つきのコバルトを基盤とする触媒の場合、大部分は α オレフィンであるオレフィン類は、分画された炭化水素濃縮生成物のおよそ10質量%から30質量%、典型的には25質量%以下を占めるに過ぎない。一般にこの生成物は、除去する必要がある酸素添加物が存在するために、直鎖アルキルベンゼンを形成するためのアルキル化反応に有用とは考えられない。

30

【0026】

酸素添加物の除去は、酸素添加物は後に控える触媒の活性を損なうので必要である。この酸素添加物は、触媒の寿命に否定的な影響を与えて、より頻繁な触媒の取替えを余儀なくするのでUOP社のデタール（商品名）触媒のような固体酸性触媒には特に有害である。しかしながら、低温フィッシャー - トロプシュ反応の炭化水素濃縮生成物中のオレフィン類は95%以上の極めて高度の直鎖性を持ち、たとえ上記炭水化物濃縮生成物の10から30質量%、典型的には25質量%以下を占めるに過ぎないとしても、直鎖アルキルベンゼン生成のための優秀な注入原料であり、高度に直鎖性のアルキルベンゼン生成のための経済的に見込みのある様式を提供することが見出されている。

40

【0027】

上記の分画された炭水化物濃縮生成物は、92%以上の直鎖性を有する60質量%から80質量%のパラフィン類、及び5質量%から15質量%の酸素添加物を含む。

【0028】

実施例として図1を参照すると、コバルト触媒を使用する低温フィッシャー - トロプシュ反応からの炭化水素濃縮生成物10は、20質量%のオレフィン類、74質量%のパラフィン類、及び6質量%の酸素添加物を含有する。炭化水素濃縮生成物10は分画カラム12を通して、 C_{10} - C_{13} 画分14が分離される。画分14は22質量%のオレフ

50

イン、71質量%のパラフィン、及び7質量%の酸素添加物を含有する。画分14は次いで酸素添加物除去装置16に送られ、酸素添加物18は除去されて、23質量%のオレフィン、77質量%のパラフィン、及び0.015質量%以下の酸素添加物を含有する炭化水素注入原料の流れ24を提供する。

【0029】

上述のように、画分14中のオレフィン濃度は低い。従って、オレフィン濃度を保持する酸素添加物除去段階を使用することが望ましい。先行技術においては、炭化水素の流れから酸素添加物を除去する多数の方法が示唆されている。このような除去方法には、水素添加、共沸蒸留、抽出蒸留、蒸気相脱水、液相脱水及び液体・液体抽出が含まれる。蒸留、液体・液体抽出及び脱水工程がオレフィン濃度を保持する傾向があるので好ましい。典型的には、流れ24中の要求されるオレフィンとパラフィンの回収率は、流れ14中のオレフィンとパラフィンの70%以上であり、この間、少なくともオレフィン/パラフィンの比率は実質的に維持されることが求められる。

10

【0030】

図2を参照すると、本発明の液体・液体抽出工程は抽出カラム20を含む。低温フィッシャー-トロプシュ反応の上記の分画された濃縮生成物14は、抽出カラム20に、その底部或いはその近傍で注入され、メタノールと水の混合物からなる溶媒流21が、抽出カラム20にその上部またはその近傍で注入される。溶媒流21は、好ましくは、5質量%以上の、典型的には6質量%の水を含む。溶媒流中の溶媒対注入原料の比率は低く、典型的には1.5以下、通常は約1.25である。

20

【0031】

オレフィン及びパラフィンならびに少量の溶媒を含む、抽出カラム20の上部からの溶剤不溶解分22（ラフィネート）は、溶剤不溶解分分解カラム23に入り、90質量%以上のオレフィンとパラフィン、通常は99質量%に及ぶオレフィンとパラフィン、及び、0.2質量%以下、好ましくは0.02質量%以下の酸素添加物からなる炭化水素生成物が最終生成物24として出てくる。

【0032】

オレフィン及びパラフィンの90%を超える全般的回収を示す底部生成物24は、20質量%以上の α -オレフィン及び70質量%以上のn-パラフィンを含む。このようにして、炭化水素生成物のオレフィン含量（直鎖アルキルベンゼン生成への使用を意図する）が保持される。主として、メタノール（90質量%以上）及び低濃度の水（5質量%以下）ならびにオレフィン/パラフィン（5質量%以下）からなる溶媒が上部生成物25として出て来て、溶媒注入の流れ21に戻される。底部生成物24を蒸気流として回収することが望まれるならば、これは最終蒸気流をカラム20から取り出すことによって行われる。カラム20からの液性生成物は、次いで、極少量の流出液の流れとなる。

30

【0033】

抽出物26は抽出カラム20の底部から引き出されて溶媒回収カラム27に注入される。溶媒回収カラム27からの上部生成物29は、90質量%以上のメタノール、及びオレフィンならびにパラフィンからなる。抽出物26からのオレフィンとパラフィンの60%までが上部生成物29に回収される。主生成物は次いで溶媒流21に再循環される。

40

【0034】

主生成物29の酸素添加物含量は、抽出カラム20で使用する溶媒対注入原料の比次第で50ppm程度にまで低くなり得る。溶媒回収カラム27からの底部生成物28は、主として水、酸素添加物及びオレフィンパラフィン類からなる。この底部生成物28は二液相を形成してデカンター30に注ぐことが出来る。有機相は酸素添加物、オレフィン及びパラフィンの流れ31であり、生成物として工程を離脱する。

【0035】

水相は流れ32であり、抽出カラム20に再循環される。この流れ32は、溶媒流21と共に抽出カラム20に上部から、或いはそれより少し下から入って、この流れの中に存在すると思われる少量の酸素添加物が不溶解成分の流れ22中へ出現することを防止する

50

。

【 0 0 3 6 】

通常は、液体・液体抽出には高沸点の溶媒が好ましい。それは、抽出後の溶媒回収工程が低沸点溶媒の場合よりもエネルギーの要求が低いからである。しかしながら、低沸点溶媒であるメタノールと水の混合物は、低い溶媒対注入原料比で効果的であり得るのでこの欠点に悩まされる必要のないことが見出されている（もし、必要な酸素添加物の抽出がそれ程深刻でなければ、この比は1以下である）。

【 0 0 3 7 】

注入原料中の構成成分と水との間に存在する異なった共沸混合物を検討すれば、溶媒回収カラム 2 7 において、酸素添加物を同じく大気中に共沸することなく水を大気中に蒸留することが不可能であることを誰でも予想するに至るであろう。驚くべきことに、これがそうではないことが判明している。メタノールはそこに存在する他のいかなる種類の溶媒とも共沸混合物を形成せず、水/酸素添加物の共沸混合物がパラフィン及びオレフィンと同じ温度で蒸留してしまうことを防止する。これは抜き取り蒸留効果によるものと思われる。

10

【 0 0 3 8 】

さらに、パラフィンとオレフィンを上部で蒸留し、一方で酸素添加物を最終生成物として回収することも可能である。このことは、この工程のパラフィンとオレフィンの全般的回収を向上する効果を有し、それは、溶媒回収カラム 2 7 の上部蒸留分 2 9 は抽出カラム 2 0 に再循環されて、パラフィン及びオレフィンは生成物の流れ 2 4 内で強制的に工程を離脱させられるからである。

20

【 0 0 3 9 】

従って、抽出カラム内で向流溶媒を使用することなく全般的に高回収のオレフィン及びパラフィンを有する炭化水素の流れ 2 4 を得ることが可能である。この操作様式において、すべてのメタノールと水の一部（10%から50%）もまた上部蒸留分の流れ 2 9 に回収される。

【 0 0 4 0 】

上述の様式で溶媒回収カラムを操作する場合、ある種の物質がカラムに捕捉される可能性が予測される。これらの物質種は蓄積して、工程において溶媒回収カラムの不安定な作動を引き起こす。このような物質種は、本件においては、典型的により重いオレフィンとパラフィン或いはより軽い酸素添加物である。側方から少量引き出しながら溶媒回収カラムを操作すれば、このような物質種の蓄積を防止して操作系の運転性を大いに改善する結果になる可能性がある。

30

【 0 0 4 1 】

異なったメタノール/水の比で、抽出カラム 2 0 と溶媒回収カラム 2 7 を操作することも可能である。このことは、抽出カラム 2 0 において、高水分含量は溶媒対注入原料の比率を増大する結果となり（酸素添加物の溶媒への溶解性の低下の理由で）、一方、一定量の水はメタノールと混合してすべてのパラフィンとオレフィンを溶媒回収カラム 2 7 において上部生成物として回収する選別蒸留効果を達成するために必要であるので望ましい可能性がある。二つのカラム（20と27）における異なったメタノール/水の比は、流れ 3 2 中の水の一部を流れ 3 3 によって流れ 2 6 に振り向けることによって達成し得る。

40

【 0 0 4 2 】

上述の $C_{10} - C_{13}$ の炭化水素注入原料の流れを、メタノール（95質量%）と水（5質量%）との混合物及び溶媒対注入原料比 1 . 2 5 を用いて上記の酸素添加物抽出工程に通した後、精製された炭水化物の注入原料の流れ 2 4 は、22質量%のオレフィン及び76質量%のパラフィンならびに0 . 0 2 質量%以下の酸素添加物を含有する。

【 0 0 4 3 】

この抽出工程は、良好なオレフィンとパラフィンを回収して酸素添加物を抽出するのみならず、炭化水素注入原料のオレフィン含量をもまた保持する。オレフィンとパラフィンの回収は89 . 9 %であり、一方、オレフィン対パラフィンの比は実質的に保持される。

50

オレフィンを含む精製された炭化水素の注入原料の流れは特に直鎖アルキルベンゼンの生成に有用である。

【 0 0 4 4 】

酸素添加物除去工程は、最終吸収段階を含んで、さらに酸素添加物含量を 0 . 0 1 5 % 以下に低減してもよい。さらに低減された酸素添加物のレベルは、選択されたアルキル化系の要求次第であり、0 . 0 0 0 1 % 程度に低いこともあり得る。

【 0 0 4 5 】

もどって図 1 を参照すると、本発明に従い、酸素添加物除去工程 1 6 からの液状炭化水素生成物 2 4 はアルキル化反応器 4 0 に導入される。アルキル化反応は、 $AlCl_3$ 、 H_2SO_4 、 BF_3 、 HF のようなフリーデルクラフト型の縮合触媒、好ましくは固体酸性触媒を用いて行われてもよい。本件においては、UPO 社のデタール (DETAL (商品名)) の固体酸性触媒のアルキル化技法が使用される。典型的には、アルキル化反応は、100 以上の温度と約 300 kPa (絶対) の圧力で、UPO 社専売のデタール (DETAL (商品名)) 触媒の存在下に行われる。(スミス・R (Smith, R) 著、「不均一系触媒による直鎖アルキルベンゼン」 (Linear Alkylbenzene by heterogeneous catalysts)、ピー・イー・ピー・レビュー (PEP Review) No. 90-2-4, エス・アール・アイ・インターナショナル (SRI International), 1991 年参照。)

【 0 0 4 6 】

この工程において、ベンゼン 4 2 と上記の液状炭化水素生成物 2 4 のオレフィン成分が、アルキル化反応器 4 0 内で固体酸性触媒を用いて反応して 9 4 % 以上の直鎖性を有する高度に直鎖性のアルキルベンゼン 4 4 を生成する。本発明の工程によって生成された上記アルキルベンゼンは、石油化学原料に基づく従来の工程によって生成された市販等級の直鎖アルキルベンゼンに匹敵する。

【 0 0 4 7 】

重いアルキル化体 4 6 とパラフィン 4 8 は除去される。反応器で反応しないパラフィン 4 8 は 9 2 % 以上の直鎖性を有し、そのまま販売されてもよく、或いは、さらなる工程に使用され、例えば、脱水素されて直鎖アルキルベンゼンを生成する従来からの工程で使用されてもよい。ベンゼン 5 0 は回収されてアルキル化反応器に再循環される。

【 0 0 4 8 】

また、反応性蒸留 (触媒的蒸留としても知られている) を使用してアルキル化段階を行うことも可能であり、この段階では触媒は蒸留カラム内部に含まれていて、未反応の試薬と生成物の分離は生成物が形成されると速やかに起こる。この様式においては、反応器と生成物精製機能は部分的に単一装置操作中に組み合わされている。

【 0 0 4 9 】

高度直鎖性アルキルベンゼン 4 4 は、次いで、スルホン化反応器 5 2 に導入されて、硫酸、発煙硫酸或いは三酸化硫黄を用いてスルホン化される。三酸化硫黄は現在のところ好ましい工程である。スルホン化工程の結果、高度直鎖性のアルキルベンゼンスルホン酸 5 4 の生成となる。

【 0 0 5 0 】

本発明の工程は、通常は直鎖アルキルベンゼンの生成のためとは思われない低温フィッシャー - トロプシュ反応からの濃縮生成物の形態で、注入原料の流れを利用する。本工程は、9 4 % 以上の直鎖性を持つ望ましい高度直鎖性アルキルベンゼン生成物を生成し、一方で、同時に、高品質のパラフィン生成物を生成する。これは販売されてもよく、またはさらなる工程に使用されて本工程を経済的に見込みのあるものとしてもよい。一例をあげると、全世界市場の $C_8 - C_{16}$ パラフィン需要のうち、殆どの需要は $C_{10} - C_{13}$ 画分に対するものであり、この画分は主に LAB 生成、界面活性剤アルコールの生成、及び、種々雑多の工業的使用に用いられる。

【 実施例 】

【 0 0 5 1 】

本発明の抽出段階を以下の実施例を参照してさらに詳細に記述するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【 0 0 5 2 】

< 実施例 >

本実施例は本発明に従う一工程を示すものである。抽出カラム 2 0 は溶媒対注入原料比 1 . 2 5 及び温度 5 0 で操作された。流れ 2 4 中の全般的オレフィン / パラフィンの回収率は 8 9 . 9 % である。注入原料中のオレフィン / パラフィン比は 1 : 3 . 7 であり、酸素添加物抽出後は 1 : 3 . 6 である。

【表 1】

抽出カラム20

流れ	1 4		2 1		2 2		2 6	
	化合物 (質量%)	流速 (k g/時)	化合物 (質量%)	流速 (k g/時)	化合物 (質量%)	流速 (k g/時)	化合物 (質量%)	流速 (k g/時)
総量	100	3000	100	3750	100	2530	100	4220
総C10-C13 (パラフィン /オレフィン)	92.7	2779.7	2.16	81.0	99.1	2507.9	6.20	261.7
総酸素添加物	7.3	217.7	0.000	0.000	0.0144	0.365	5.78	243.7
軽と重炭水化物	0.057	1.7	0.004	0.144	0.0104	0.263	0.00480	0.202
水	0.031	0.934	6.01	225.6	0.0073	0.184	5.74	242.4
メタノール	0.000	0.000	91.7	3443.3	0.842	21.31	82.3	3472.0

10

20

30

40

【表 2】

不溶解性成分揮散カラム23

流れ	2 2		2 5		2 4	
	化合物(質量%)	流速 (k g/時)	化合物(質量%)	流速 (k g/時)	化合物(質量%)	流速 (k g/時)
総量	100	2530	100	30	100	2500
総C10-C13(パラフィン/オレフィン)	99.1	2507.9	2.63	0.793	99.97	2499.4
総酸素添加物	0.0144	0.365	0.00163	0.000491	0.0145	0.363
軽と重炭水化物	0.0104	0.263	0.0887	0.0267	0.00808	0.202
水	0.0073	0.184	1.52	0.456	0.00115	0.0288
メタノール	0.842	21.31	95.4	28.7	0.000	0.000

10

20

30

40

【表 3】

溶媒回収カラム27 流れ	26		29		28	
	化合物 (質量%)	流速 (k g/時)	化合物 (質量%)	流速 (k g/時)	化合物 (質量%)	流速 (k g/時)
総量	100	4220	100	3584	100	636
総C10-C13(パラフィン/オレフィン)	6.20	261.7	2.37	85.1	27.6	175.8
総酸素添加物	5.78	243.7	0.00140	0.0503	42.0	267.0
軽と重炭水化物	0.00480	0.202	0.00747	0.268	0.00279	0.0177
水	5.74	242.4	1.30	46.8	29.3	186.6
メタノール	82.3	3472.0	96.2	3451.9	1.04	6.63

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図1】直鎖アルキルベンゼンを生成するための本発明の工程の模式図である。

【図2】図1の工程で使用された炭化水素生成物から酸素添加物を抽出する工程の模式図である。

10

20

30

40

50

【図 1】

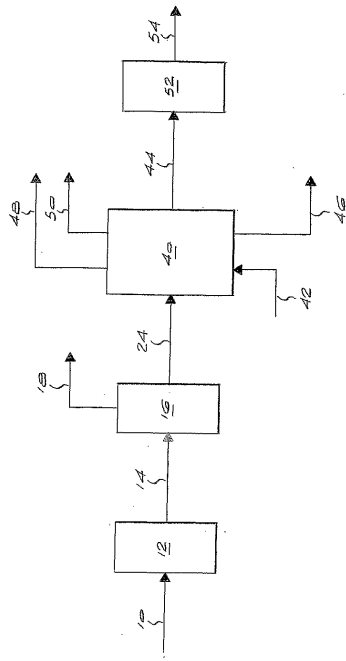


Fig.1

【図 2】

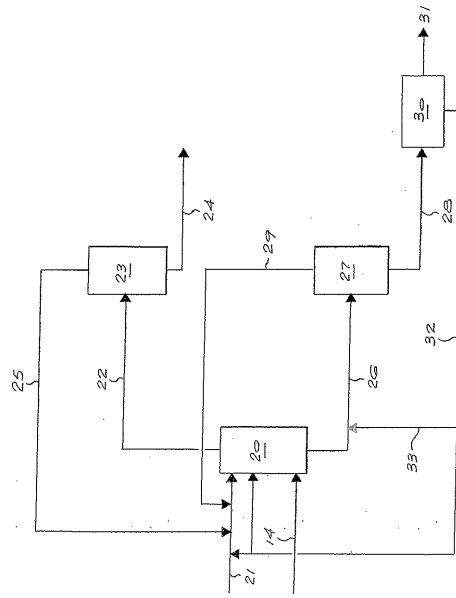


Fig.2

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 C 9/22 (2006.01) C 0 7 C 9/22

(31)優先権主張番号 2003/1937

(32)優先日 平成15年3月10日(2003.3.10)

(33)優先権主張国 南アフリカ(ZA)

(31)優先権主張番号 2003/1939

(32)優先日 平成15年3月10日(2003.3.10)

(33)優先権主張国 南アフリカ(ZA)

(31)優先権主張番号 60/496,816

(32)優先日 平成15年8月21日(2003.8.21)

(33)優先権主張国 米国(US)

(31)優先権主張番号 2003/6524

(32)優先日 平成15年8月21日(2003.8.21)

(33)優先権主張国 南アフリカ(ZA)

(72)発明者 ジャン ヘンドリック シュルツ

南アフリカ共和国 パークビュー セルキルク 3 5

(72)発明者 ジョアン ピーター デ ウェット

南アフリカ共和国 ヴァンダーベルパーク ベートーベン ストリート 6 5

(72)発明者 ミーケ アン デスメ

南アフリカ共和国 ウェルテグレデンパーク サンドキアット アヴェニュー 4

(72)発明者 ウィルヘルミナ ジャンセン

南アフリカ共和国 ヴァンダーベルパーク デオ ボレント モーツアルト ストリート 1 4

(72)発明者 ポール ヤコブソン

南アフリカ共和国 サソルブルク トゥーン ヴァン デア ヒーヴァー ストリート サスレイ
コート 1 4

審査官 藤森 知郎

(56)参考文献 国際公開第 0 1 / 0 6 4 6 1 0 (WO, A 1)

国際公開第 0 2 / 0 3 1 0 8 5 (WO, A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 15/107

C07C 9/15

C07C 9/22

C07C 11/02

C07C 2/64-2/70

C07C 1/04

C07C 7/10

C10G 21/16