

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-511370
(P2025-511370A)

(43)公表日 令和7年4月15日(2025.4.15)

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

C 1 0 G 50/00 (2006.01) C 1 0 G 50/00 4 G 1 6 9

C 1 0 L 1/04 (2006.01) C 1 0 L 1/04 4 H 1 2 9

B 0 1 J 23/755 (2006.01) B 0 1 J 23/755 Z

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全30頁)

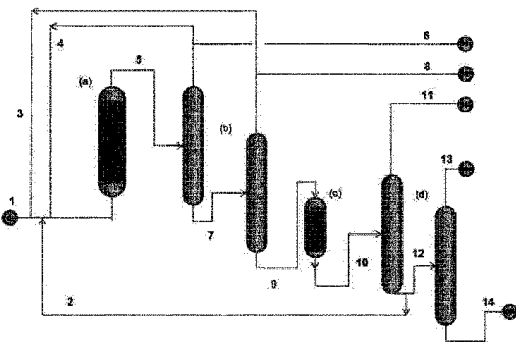
(21)出願番号	特願2024-558987(P2024-558987)	(71)出願人	504143038
(86)(22)出願日	令和5年4月4日(2023.4.4)		アクセンス
(85)翻訳文提出日	令和6年12月3日(2024.12.3)		フランス国 9 2 5 0 0 リュエイユーマ
(86)国際出願番号	PCT/EP2023/058741		ルメゾン ブールヴァール フランクリン
(87)国際公開番号	WO2023/194337		ルーズヴェルト 8 9
(87)国際公開日	令和5年10月12日(2023.10.12)	(74)代理人	100106091
(31)優先権主張番号	2203112		弁理士 松村 直都
(32)優先日	令和4年4月5日(2022.4.5)	(74)代理人	100199369
(33)優先権主張国・地域又は機関	フランス(FR)		弁理士 玉井 尚之
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV	(74)代理人	100228175
	最終頁に続く		弁理士 近藤 充紀
		(72)発明者	ゲオルク ビエールーアントワヌ
			フランス国 9 2 5 0 0 リュエイユーマ
			ルメゾン ブールヴァール フランクリン
			ルーズヴェルト 8 9 アクセンス 内
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オレフィン性供給原料のオリゴマー化による中間蒸留物製造の改善方法

(57)【要約】

本発明は、オレフィン供給原料から中間蒸留物を調製する方法に関するものであり、以下の工程を含んでいる；
a) オリゴマー化の工程；オレフィン性供給原料、第1のリサイクル物質および第2のリサイクル物質を少なくとも給送し、少なくとも1種のオリゴマー化触媒の存在中に行い、ダイマー、トリマーおよびオリゴマーを含んでいる反応流出物を生じさせる；b) 以下のものを与える反応流出物の分画の工程：－軽質画分；未転化オレフィン性供給原料の少なくとも一部を含んでいる；－中間画分；ダイマーおよびトリマーの少なくとも一部を含んでいる；および－重質画分；オリゴマーを含んでいる；
c) リサイクル工程；軽質画分の少なくとも一部を含む第1のリサイクル物質を調製すること；中間画分の少なくとも一部を含む第2のリサイクル物質を調製すること；および第1のリサイクル物質および第2のリサイクル物質を工程a)に移送することを含む；d) 重質画分の少なくとも一部の水素化の工程。

Figure 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

3～6個の炭素原子を含有しているモノオレフィンを含むオレフィン性供給原料から中間蒸留物を調製するための方法であって、以下の工程を含む、方法：

a) オリゴマー化工程；オレフィン性供給原料、第1のリサイクルおよび第2のリサイクルを少なくとも給送し、少なくとも1種のオリゴマー化触媒の存在中で操作し、その際の温度は、20～500℃であり、圧力は、1.0～10MPaであり、HSVは、0.1～0.5h⁻¹である；ダイマー、トリマーおよびオリゴマーを含んでいる反応流出物を生じさせる；

b) 工程a)の終わりに得られた反応流出物を少なくとも以下のものに分画する工程：
－ 軽質画分；工程a)において転化されていないオレフィン性供給原料の少なくとも一部を含んでいる；

－ 中間画分；工程a)において生じたダイマーおよびトリマーの少なくとも一部を含んでいる；および

－ 重質画分；オリゴマーを含んでいる；

c) リサイクル工程；軽質画分の少なくとも一部を含む第1のリサイクルを調製すること；中間画分の少なくとも一部を含む第2のリサイクルを調製すること；および第1のリサイクルおよび第2のリサイクルをオリゴマー化工程a)に移送することを含む；

d) 水素の存在中で工程b)において分け出された重質画分の少なくとも一部を水素化するための工程；中間蒸留物を含んでいる水素化済み重質画分を与える。

【請求項 2】

オレフィン性供給原料は、3個および／または4個の炭素原子を含有しているモノオレフィンを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

オレフィン性供給原料は、少なくとも部分的にバイオベース系である、請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

第1のリサイクルは、オレフィン性供給原料に相対して0.3～1.5、好ましくは0.5～1.2の重量比で工程a)に給送する、請求項1～3のいずれか1つに記載の方法。

【請求項 5】

第2のリサイクルは、オレフィン性供給原料に相対して0.5～10.0、優先的には1.0～5.0、好ましくは1.0～4.0の重量比で工程a)に給送する、請求項1～4のいずれか1つに記載の方法。

【請求項 6】

工程a)におけるオリゴマー化触媒を、シリカ含浸型リン酸ベースの触媒、イオン交換樹脂、シリカーアルミナおよび高純度ゼオライトまたはアルミナ担持ゼオライトから選ぶ、請求項1～5のいずれか1つに記載の方法。

【請求項 7】

シリカーアルミナベースの触媒の存在中でオリゴマー化工程a)を実行し、実行の際の温度は、20℃～300℃、優先的には25～220℃、好ましくは30℃～200℃である、請求項1～6のいずれか1つに記載の方法。

【請求項 8】

オリゴマー化工程a)を実行する際の圧力は、1.5～6.5MPa、優先的には2.0～4.0MPaである、請求項1～7のいずれか1つに記載の方法。

【請求項 9】

オリゴマー化工程a)を実行する際のHSVは、0.2～0.3h⁻¹である、請求項1～8のいずれか1つに記載の方法。

【請求項 10】

工程d)から得られた水素化済み重質画分を分離する工程e)も含んでおり、少なくと

10

20

30

40

50

も 1 つの中間蒸留物留分、特にケロセン留分および／またはガスオイル留分を分け出す、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オレフィン系供給原料、特に、バイオベースのオレフィン系供給原料の不均一オリゴマー化による、施行されている仕様、特に、ケロセンについての ASTM D1655 または ASTM D7566 に規定されている仕様およびガスオイルについての規格 ASTM D975 または欧州規格 15940 に規定されている仕様を満たす中間蒸留物、特に、ケロセンおよび／またはガスオイルの製造のための方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

航空会社は、2021 年から特に商業航空におけるカーボンニュートラルな成長を引き受け、American airlines 社は、2005 年レベルに相対して CO₂ 排出量を 50 % 削減するという目標を設定した。しかしながら、航空機とエンジンの効率における向上は、カーボンニュートラル性を達成するには十分ではないことを証明している。持続可能な航空燃料（または SAF (Sustainable aviation fuels)）は、したがって、この目標を達成するために重要であると思われる。

【0003】

したがって、優先的にバイオベースの供給原料から合成ケロセンを製造するための方法を開発することが必要であると思われる。

20

【0004】

特許文献 1 には、それ故に、2 ～ 8 個の炭素原子を含有している軽質オレフィン性供給原料（C₂ - C₈）、特に、プロピレンおよび／またはブテンおよび／またはペンテンを高比率で含有している軽質オレフィン性供給原料から燃料を製造するための、例えば、ガソリンおよび／またはケロセンを製造するためのオレフィンオリゴマー化方法、およびマクロ細孔含有率が低下したシリカアルミナをベースとし、好ましくは、それのみからなるオリゴマー化触媒を用いる方法が開示されている。

【0005】

特許文献 2 には、その一部について、液状炭化水素供給原料をアップグレードするための方法が記載されており、以下の工程を含んでいる： a) 前記炭化水素供給原料から 5 個の炭素原子を含有している化合物（C₅）を本質的に含んでおり、その最低 2 重量 % はペンテンである画分（O₁）を分離する工程； b) 前記画分（O₁）を、6 ～ 10 個の多数の炭素原子を有している炭化水素（C₆ - C₁₀）を含んでおり、そのうちの最低 2 重量 % がオレフィンである炭化水素留分（O₂）と、その種のダイマー化およびアルキル化の反応を促進する酸触媒の存在中で接触しているように配置する工程； c) 得られた流出物を、ガソリン留分（α）およびケロセン留分（β）を含む、少なくとも 2 つの留分に分離する工程であって、該ガソリン留分（α）は、100 °C を下回る終点温度を有し、大部分の未反応試薬を含んでおり、ケロセン留分（β）の蒸留範囲は、100 °C ～ 300 °C である。

30

【0006】

特許文献 3 には、ガソリンおよびガスオイルの燃料のそれぞれの製造を簡単かつ経済的に調整する方法が記載されており、当該方法は、4 ～ 15 個の炭素原子を含んでいる炭化水素（C₄ - C₁₅）の初期の供給原料を、供給原料のものと比較して改善されたオクタン価を有するガソリン画分および高オクタン価を有するガスオイル画分に変換することによって行われる。

40

【0007】

特許文献 4 には、2 ～ 12 個の炭素原子（C₂ - C₁₂）を含有しているオレフィン性供給原料からガスオイル留分を調製するための方法が記載され、2 回のオリゴマー化工程を含んでおり、この工程の間に分離工程が行われる。中間分離工程により、C₄ - C₅ の

50

オレフィン性炭化水素の軽質留分、T 95 が 180℃～240℃である中間留分および T 95 が 240℃超である重質留分が生じる。中間留分は、次いで、軽質留分の少なくとも一部と質量比（中間留分／軽質留分）60／40～80／20で混合され、次いで、第2のオリゴマー化を経る。

【0008】

特許文献5には、エタノール、より具体的にはバイオエタノールから中間蒸留物炭化水素ベースを生じさせるための方法が記載されている。

【0009】

特許文献6には、4個から6個までの炭素原子を含んでいるオレフィン（C4－C6）の、10個から20個までの炭素原子を主に含有している中間蒸留物留分（C10－C20）へのオリゴマー化のための方法が開示されている。特許文献6の方法において、出発オレフィン性供給原料は、最低限の分枝オレフィン（またはイソオレフィン）、好ましくは、供給原料中の全オレフィンに相対して最低10重量%、好ましくは最低20重量%のイソオレフィンを含まなければならない。

10

【0010】

特許文献7には、バイオマスに由来するエタノール供給原料から中間蒸留物炭化水素ベース、好ましくはケロセン炭化水素ベースを生じさせるための方法が記載され、前記方法は、エタノールの主にエチレン流出物への脱水と、中間蒸留物流出物を得るための2回連続のオリゴマー化工程とを含んでいる。

【0011】

20

特許文献8には、分子当たり2～10個の炭素原子（C2－C10）を含有している軽質オレフィン性供給原料のオリゴマー化のための方法が記載され、シリカーアルミナ触媒および10個または12個の酸素原子の細孔開口部を有しているゼオライト触媒を含んでいる触媒系を用い、当該方法が実行される際の温度は、130～350℃であり、その際の圧力は、0.1～10MPaであり、その際のHSV（hourly space velocity：時空間速度）は、0.1～5h⁻¹である。特許文献8の方法は、中間蒸留物の収率、特に、ガスオイルの収率を、用いられる触媒系のうちの1種のための触媒を同等の容積の触媒で用いるオリゴマー化法と比べて改善する。

【0012】

特許文献9には、単一の脱水オリゴマー化工程における酸素ベースの化合物のガソリンおよび蒸留物（C4－C12留分）への転化が記載されており、ZSM 22、ZSM 23、ZSM 35、ZSM 48、ZSM 57およびフェリエライトおよびそれらの混合物からなる群から選ばれる一次元10MRゼオライトを、中程度の細孔サイズを有している多次元ゼオライト、例えば、ゼオライトZSM-5と共に含んでいる複合触媒を用いる。

30

【0013】

しかしながら、C3～C6、好ましくはC3～C4の軽質オレフィン、とりわけ、バイオベースの供給原料から得られたものから中間蒸留物、特に、ケロセンおよび／またはガスオイルを、非常に特殊な方法で、かつ、現行の仕様、特に、規格ASTM D7566および／または欧州規格15940の仕様を満たす中間蒸留物、特に、ケロセンおよび／またはガスオイルの改善された収率により生じさせる一方で同時に、オレフィン性供給原料の非常に満足のいく、さらには高い転化率を維持するための手段は、従来技術の方法のいずれにも開示されていない。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】 仏国特許出願公開第2926812号明細書（特開2009-173935号公報）

【特許文献2】 欧州特許出願公開第1396532号明細書（特開2004099891号公報）

50

【特許文献3】欧州特許出願公開第1602637号明細書（特開2005344118号公報）

【特許文献4】欧州特許出願公開第1739069号明細書

【特許文献5】欧州特許出願公開第2385092号明細書

【特許文献6】欧州特許出願公開第2707462号明細書

【特許文献7】仏国特許出願公開第2959750号明細書

【特許文献8】仏国特許出願公開第3053355号明細書

【特許文献9】米国特許第6372949号明細書（特開2003-512502号公報）

【発明の概要】

10

【課題を解決するための手段】

【0015】

（発明の概要）

それ故に、本発明は、3～6個の炭素原子を含有しているモノオレフィンを含むオレフィン性供給原料から中間蒸留物を調製するための方法であって、以下の工程を含む、方法に関する：

a) オリゴマー化工程；オレフィン性供給原料、第1のリサイクルおよび第2のリサイクルを少なくとも給送され、少なくとも1種のオリゴマー化触媒の存在中。20～500℃の温度、1.0～10MPaの圧力および0.1～0.5h⁻¹のHSVで操作される；ダイマー、トリマーおよびオリゴマーを含んでいる反応流出物を生じさせる；

20

b) 工程a)の終わりに得られた反応流出物を少なくとも以下のものに分画する工程：
－ 軽質画分；工程a)において転化されていないオレフィン性供給原料の少なくとも一部を含んでいる；

－ 中間画分；工程a)において生じたダイマーおよびトリマーの少なくとも一部を含んでいる；および

－ 重質画分；オリゴマーを含んでいる；

c) リサイクル工程；以下のことを含んでいる；軽質画分の少なくとも一部を含む第1のリサイクルを調製すること；中間画分の少なくとも一部を含む第2のリサイクルを調製すること；および第1のリサイクルおよび第2のリサイクルをオリゴマー化工程a)に移送すること；

30

d) 水素の存在中で工程b)において分け出された重質画分の少なくとも一部を水素化するための工程；中間蒸留物を含んでいる水素化済み重質画分を与える。

【0016】

本発明による方法の価値は、軽質オレフィン性供給原料、特に、3～6個、好ましくは3～4個の炭素原子を含有しているオレフィンを含んでおり、より具体的には、少なくとも部分的に分枝しているものの効率的な転化のための方法をそれが提案することにある、現行の仕様、とりわけ、規格ASTM D7566または欧州規格15940のそれぞれの仕様を満たしている中間蒸留物留分、より具体的にはケロセン留分またはガスオイル留分を選択的に生じさせる。

【0017】

40

本発明による方法により、従来技術のオリゴマー化方法と比較して、中間蒸留物の方への選択性、さらにはより具体的には、ケロセンまたはガスオイルの方への選択性を大きく改善すること、それ故に、中間蒸留物、より具体的にはケロセンまたはガスオイルの収率を最大にすることも可能となる一方で同時に、出発オレフィン性供給原料の満足のいく、さらには高い全体的転化率を維持する。

【0018】

本発明による方法の別の利点は、高割合のオレフィンを典型的には含み、それ故に高度に活性のあらゆるタイプの供給原料、特に、バイオベースのオレフィン性供給原料が、炭化水素生成物に転化され得るという事実にある、中間蒸留物、より具体的にはケロセンまたはガスオイルが特に高収率である。

50

【発明を実施するための形態】

【0019】

(実施形態の説明)

本発明によると、表現「AとBとの間の、またはA～Bの (of between A and B)」および「AとBとの間、またはA～B (between A and B)」は、同義であり、その間隔の両限界値 (A、B) は、記載された値の範囲に含まれることを意味する。そのようでない場合および両限界値が記載された範囲に含まれていない場合、そのような情報が本発明によって導入されることになる。

【0020】

本発明の目的のために、所与の工程のための種々の範囲のパラメータ、例えば、圧力範囲および温度範囲は、単独でまたは組み合わせで用いられてよい。例えば、本発明の意味の範囲内で、好適な圧力値の範囲は、より好適な温度値の範囲と組み合わせられ得る。

【0021】

本文の続きにおいて、本発明の具体的な実施形態が記載される場合がある。それらは、別個にまたは一緒に組み合わせられて実施されることができ、これが技術的に実行可能な場合には組み合わせの制限はない。

【0022】

用語「上流」および「下流」は、本方法における考慮下の1つまたは複数の流れの一般的な流動に応じて理解されるべきである。

【0023】

用語「バイオベースの (biobased)」は、それが適格とする材料／生成物／化合物が、炭素が大気中に存在するCO₂を起源としているが、太陽エネルギー (光合成) によって最近になって (人類のスケールで) 固定された有機材料／生成物／化合物であることを意味する。陸上では、このCO₂は、植物 (例えば、農作物または森林材料) によって捕捉または固定される。海洋では、CO₂は、光合成細菌や植物プランクトンによって捕捉または固定される。例えば、バイオベースの材料の¹⁴C／¹²C同位体比は、0超である。逆に、化石起源の材料の¹⁴C／¹²C同位体比は、約0である。用語「再生可能な」または「再生可能物から得られた」が用いられてもよい。材料／生成物／化合物がバイオマスベース系であるかまたは再生可能物から得られるかどうかを決定するために、その現在の炭素含有率 (またはモダンカーボン百分率 (percent modern carbon: pMC)) は、規格ASTM D 6866-21により測定される (「同位体および放射性炭素比質量分析法による分析を介した天然－範囲材料のバイオベース含有率の決定」)。この規格の方法は、実際に、サンプル中の¹⁴C／¹²C同位体比を測定し、それを規格バイオベース基準の¹⁴C／¹²C同位体比と比較して、サンプルのバイオベース含有率 (%) を与え、この基準は、1950年における大気放射の割合と大雑把に同等の放射性炭素含有率を与える。標準的なバイオベースの基準材料のpMCは、したがって、100%に等しい。バイオベース系材料のpMCは、厳密に0%より高く、例えば、1%以上である。化石起源の材料のpMCは、約0%である。現行のバイオベース系材料のpMCは、したがって、100%を超える場合もあるかもしれない。

【0024】

本明細書において、用語「T95」または「T95温度」は、互換可能であり、問題の生成物の95重量%が蒸発した時の温度を示す。それは、規格化された方法ASTM D2887により決定される。並行して、「T5」または「T5温度」は、問題の生成物の5重量%が蒸発した時の温度であり、同一の標準化された方法ASTM D2887により決定される。

【0025】

本明細書において、用語「C_x」は、x個の炭素原子を含む化合物を表す。例えば、C₃化学的化合物は、3個の炭素原子を含有する。用語「C_x＋」は、少なくともx個の炭素原子を含有している化合物を表す。例えば、C₉＋化合物は、少なくとも9個の炭素原子 (すなわち、9個以上の炭素原子) を含有している化合物である。用語「C_x－」は、

10

20

30

40

50

最高 x 個の炭素原子を含有している化合物を表す。

【0026】

本書全体を通じて、化学元素の族は、新 IUPAC 分類により記載される。例えば、9 または 10 族は、IUPAC 分類によるカラム 9 および 10 または CAS 分類による第 V I I B 族の最後の 2 カラムの金属にそれぞれ対応する (CRC Handbook of Chemistry and Physics、CRC 編集出版社、編集長 D. R. Lide、第 81 版、2000 - 2001)。同様に、6 族は、IUPAC 分類によるカラム 6 の金属または CAS 分類による第 V I B 族の金属に対応する。

【0027】

本発明によると、用語「オレフィン」および「モノオレフィン」は、互いに区別することなく用いられ、二重結合を含んでいる炭化水素を指す。好ましくは、本方法のオレフィン性供給原料のオレフィン、3 ~ 6 個の炭素原子 (C3 - C6)、好ましくは 3 個および / または 4 個の炭素原子 (C3 および / または C4) を含む。オリゴマー化の後に得られたオレフィン、好ましくは、6 ~ 30 個の炭素原子 (C6 - C30)、好ましくは 9 ~ 25 個の炭素原子 (C9 - C25)、特に 9 ~ 16 個の炭素原子 (C9 - C16) または 10 ~ 25 個の炭素原子 (C10 - C25) を含む。

10

【0028】

本発明によると、用語「オリゴマー化」は、化合物、特に、炭化水素化合物、より具体的には、モノオレフィン性の炭化水素化合物、典型的には、6 ~ 30 個の炭素原子、好ましくは 9 ~ 25 個の炭素原子 (C9 - C25)、特に 9 ~ 16 個の炭素原子 (C9 - C16) または 10 ~ 25 個の炭素原子 (C10 - C25) を含有しているものが得られるまでの、1 つのオレフィンの別のオレフィン上への任意の付加反応を表す。それ故に、得られた生成物は、オレフィン性供給原料のオレフィンのダイマーまたはトリマー、すなわち、オレフィン性供給原料のそれぞれ 2 個または 3 個のオレフィン性分子の縮合から結果として得られたオレフィン性化合物、またはオレフィン性供給原料のいくつかのオレフィン性分子の縮合から結果として得られたオレフィン性化合物に対応するオリゴマーである (「いくつかの」は、ここでは、3 個超であるが 10 個未満、好ましくは 5 個以下、好ましくは 4 個以下を意味している)。典型的には、オリゴマーは、C4 オレフィンから得られ、その炭素原子の数は、大きくは 30 以下、最も好ましくは 9 ~ 25、特に 9 ~ 16 または 10 ~ 25 である。オリゴマー化は、限られた数の分子の付加によるポリマー化から区別される。本発明のコンテキストにおいて付加される分子の数は、2 ~ 10、優先的には 3 ~ 6、一層より好ましくは 3 ~ 6 である。オリゴマーは、しかしながら、10 を超える多数の分子とオリゴマー化されたオレフィンの痕跡を含む場合がある。通常、これらの痕跡は、形成されたオリゴマーに相対して 5 重量 % 未満を示す。

20

30

【0029】

用語「不均一系触媒作用」は、本開示において、反応、特に、オリゴマー化反応を規定し、そこでは、少なくとも 2 つの相が共存し、触媒は、固体の形態にある。特に、本発明による方法のオリゴマー化工程には、不均一系触媒作用による、すなわち、固体の形態にある触媒の存在中でのオレフィン性供給原料のオリゴマー化が含まれ、供給原料および有利には得られた生成物は、好ましくは、液相中にある。

40

【0030】

より具体的には、本発明は、中間蒸留物、好ましくは、ケロセン留分および / または ガスオイル留分を、C3 ~ C6 オレフィン性供給原料、好ましくは C3 ~ C4、特に C3 または C4 供給原料またはそれらの混合物から調製するための方法であって、以下の工程を含み、好ましくはそれらからなる方法に関する：

a') 場合による、オレフィン性供給原料を前処理する工程；好ましくは、少なくとも 1 つの吸着セクション、水洗浄セクション、水素化処理セクションおよび / または選択的水素化セクションを用いる；

a'') 場合による、オレフィン性供給原料を分離する工程；前記オレフィン性供給原料中に存在する C5 および C6 化合物を少なくとも部分的に分離する；

50

a) オリゴマー化工程；オレフィン性供給原料、場合によっては前処理されかつ／または分離されたもの、第1のリサイクルおよび第2のリサイクルを少なくとも給送される；好ましくは液相で、少なくとも1種の好ましくは固体のオリゴマー化触媒の存在中で操作され、その際の温度は、好ましくは、20～500℃であり、その際の圧力は、好ましくは、1.0～10MPaであり、HSVは、好ましくは0.1～0.5h⁻¹である；ダイマー、トリマーおよびオリゴマーを含んでいる反応流出物を生じさせる；

b) 工程a)の終わりに得られた反応流出物を少なくとも以下のものに分画する工程：
－ 軽質画分；工程a)において転化されていないオレフィン性供給原料の少なくとも一部を含んでいる；

－ 中間画分；工程a)において有利には生じたダイマーおよびトリマーの少なくとも一部を含んでいる；および

－ 重質画分；工程a)から得られた反応流出物中に存在するオリゴマーを含んでいる；

c) リサイクル工程；以下のことを含んでいる：分画工程b)から得られた軽質画分の少なくとも一部を含み、好ましくは、それからなる第1のリサイクルの調製；分画工程b)から得られた中間画分の少なくとも一部を含み、好ましくは、それからなる第2のリサイクルの調製；および第1のリサイクルおよび第2のリサイクルのオリゴマー化工程a)への移送；

d) 水素の存在中で工程b)において分け出された重質画分の少なくとも一部を水素化する工程；水素化済み重質画分を与える；該重質画分は、有利には、少なくとも1つの中間蒸留物留分を含んでいる；

e) 場合による、水素化済み重質画分を分け出す工程；少なくとも1つの中間蒸留物留分、特に、ケロセン留分および／またはガスオイル留分を得る。

【0031】

(オレフィン性供給原料)

本発明による方法によって処理される供給原料は、有利には、「軽質オレフィン性供給原料」であり、すなわち、炭化水素化合物、特にオレフィン、好ましくはモノオレフィンを含んでおり、3～6個の炭素原子（すなわち、C3、C4、C5およびC6）、好ましくは3～4個の炭素原子（すなわち、C3およびC4）、好ましくは3個または4個の炭素原子（すなわち、C3またはC4）を含有している。

【0032】

好ましくは、C3～C6オレフィン性供給原料は、最低20重量%、好ましくは最低50重量%、好ましくは最低90重量%のオレフィン、優先的には最低95重量%のオレフィン、特に最低98重量%のオレフィンまたは最低99重量%のオレフィンを、オレフィン性供給原料の全重量に相対して、C3～C6オレフィン性供給原料の全重量に相対して含み、オレフィンは、3、4、5および6個の炭素原子、好ましくは3個および／または4個の炭素原子を含有しており、前記オレフィンは、好ましくは、モノオレフィンである。

【0033】

オレフィン性供給原料は、場合によっては、パラフィンを含んでよく、特に、考慮下の供給原料の初期および最終の蒸留点の限界にある異なる留分のパラフィン、より具体的には、C3～C6パラフィンがあり、すなわち、完全に水素化された炭化水素化合物であり、これらは、好ましくは、脂肪族であり、好ましくは、3～6個の炭素原子を含有している。好ましくは、オレフィン性供給原料は、場合によっては、最高80重量%、好ましくは最高50重量%、より好ましくは最高10重量%、優先的には最高5重量%、特に最高2重量%、さらには最高1重量%のパラフィンを、オレフィン性供給原料の全重量に相対して、C3～C6オレフィン性供給原料、好ましくはC3および／またはC4の全重量に相対して含む可能性がある。大いに好ましくは、オレフィン性供給原料は、パラフィンからフリーであり、すなわち、それは、0.5重量%未満のパラフィン、好ましくは0.1重量%未満のパラフィンを、オレフィン性供給原料の全重量に相対して含む。パラフィンを低い含有率で含有している、特に、パラフィンを10重量%以下、好ましくは5重量%

10

20

30

40

50

以下、好ましくは2重量%以下の含有率で含有しているオレフィン性供給原料、さらには、パラフィンからフリーのオレフィン性供給原料を処理することにより、オリゴマー化工程が、低圧力、特に、パラフィンを10重量%超、しばしば40重量%～80重量%の含有率で一般的に含む従来の（または化石の）供給原料のために従来通り用いられる圧力より低い圧力で実行されることが可能になる。

【0034】

特に、好適なオレフィン性供給原料は、主に、プロピレンおよび／またはブテン（イソブテンおよび／またはn-ブテン）および／またはペンテン、好ましくはプロピレンおよび／またはブテンを含有する。用語「主に」は、オレフィン性供給原料の全重量に相対して、最低80重量%、優先的には最低90重量%を意味するように理解される。

10

【0035】

本発明による方法に特に適したオレフィン性供給原料は、本質的にC3およびC4、好ましくはC3またはC4のオレフィン性供給原料であり、すなわち、オレフィン性供給原料中に含有されるオレフィンの全重量に相対して最低90重量%、優先的には最低95重量%、好ましくは最低98重量%がC3および／またはC4のオレフィンである。それ故に、オレフィン性供給原料は、有利には、最低85重量%のプロピレンおよび／またはブテン（特にイソブテンおよび／またはn-ブテン）、好ましくは最低90重量%、優先的には最低95重量%、好ましくは最低98重量%のプロピレンおよび／またはブテンを、オレフィン性供給原料の全重量に相対して含む。オレフィン性供給原料は、特に、「ポリマーグレード」プロピレン供給原料、本質的にプロピレン（すなわち、最低90重量%のプロピレン）および少量のブテン（すなわち、10重量%未満のブテン）を含んでいる供給原料、本質的にイソブテン（すなわち、最低90重量%のイソブテン）からなる供給原料、本質的にn-ブテン（ブター1-エンおよびブター2-エン）（すなわち、最低90重量%のブター1-エンおよびブター2-エン）からなる供給原料、およびそれらの混合物から選ばれてよい。

20

【0036】

オレフィン性供給原料がC3および／またはC4オレフィン性供給原料である、本発明の好適な実施形態において、前記オレフィン性供給原料は、C5および／またはC6化合物を含有してもよい。このケースにおいて、C5および／またはC6化合物の含有率は、オレフィン性供給原料中、オレフィン性供給原料の重量に相対して好ましくは5重量%以下、好ましくは2重量%以下、または一層好ましくは1重量%以下である。このケースにおいて、オレフィン性供給原料中のC5および／またはC6オレフィンの含有率は、好ましくは0.8重量%未満、好ましくは0.6重量%未満である。場合によっては、この好適な実施形態のオレフィン性供給原料は、パラフィン、特に、プロパンおよび／またはブタンを含んでもよい。好ましくは、C3および／またはC4オレフィン性供給原料は、プロパンおよび／またはブタンからフリーであり（すなわち、それは、オレフィン性供給原料の全重量に相対して0.5重量%未満のパラフィン、好ましくは0.1重量%未満のパラフィンを含み）、それ故に、パラフィンを含んでいる供給原料のオリゴマー化に相対してより低い圧力でオリゴマー化工程が実行されることを可能にする。好ましくは、オレフィン性供給原料は、C5および／またはC6パラフィンからフリーであり、すなわち、それは、0.5重量%未満、好ましくは0.1重量%未満のC5および／またはC6パラフィンを含み、工程a)にとりわけ導入された不活性な化合物の量を制限する。

30

40

【0037】

好適なオレフィン性供給原料は、オレフィン性C4留分であり、これは、最低98重量%の1-ブテンおよび2-ブテンのn-ブテン、好ましくは2重量%未満のn-ブタン、好ましくは0.5重量%未満のn-ブタンを含み、百分率は、オレフィン性供給原料の全重量に相対して与えられる。

【0038】

別の好適なオレフィン性供給原料は、オレフィン性C4留分であり、これは、特に最低90重量%のイソブテン、さらには最低92重量%のイソブテン、かつ、特に最高97重

50

量%のイソブテンを含み、場合によっては、ブタンおよび／またはイソブタンおよび／またはn-ブテン、特に3重量%～10重量%のブタンおよび／またはイソブタンおよび／またはn-ブテンを含み、百分率は、オレフィン性供給原料の全重量に相対して与えられる。

【0039】

オレフィン性供給原料は、オレフィン性C3-C4留分（すなわち、プロピレンおよびブテンを含んでいる）であってもよく、例えば、最低90重量%のプロピレンおよび最高10重量%のブテンを含み、前記供給原料は、好ましくは、パラフィンからフリーであり（すなわち、0.5重量%未満のパラフィン、好ましくは0.1重量%未満のパラフィンを含んでいる）、百分率は、オレフィン性供給原料の全重量に相対して与えられる。

10

【0040】

別の好適なオレフィン性供給原料は、オレフィン性C3留分であり、好ましくは、最低90重量%のプロピレン、好ましくは最低98重量%のプロピレンを含んでいる。それは、プロパン、優先的には最高2重量%のプロパンを含んでよい。

【0041】

好ましくは、オレフィン性供給原料は、少なくとも部分的に、非常に有利には全体的に、バイオベース系であり、バイオベース系のアップグレード可能な生成物を生じさせる。C3～C6オレフィン性供給原料、好ましくはC3および／またはC4オレフィン性供給原料は、とりわけ、フィッシャー・トロプシュユニット、メタノールからのオレフィンの製造のためのユニットおよび／またはアルコール、例えばイソブタノールの脱水のためのユニットに由来してよく、特に、バイオマスに由来し、例えば、糖の発酵に由来してよい。

20

【0042】

オレフィン性供給原料は、従来のユニットから供給されてもよい。このケースにおいて、それは、好ましくは、バイオベース起源の供給原料との混合物として、好ましくは、従来のオレフィン性供給原料とバイオベース系オレフィン性供給原料との間の重量比90/10～10/90、好ましくは80/20～20/80で用いられる。好ましくは、従来のオレフィン性供給原料は、水蒸気分解ユニット、FCC接触分解ユニット、選択的ジオレフィン水素化ユニット（SHUとして知られている）、またはパラフィン脱水素から、高純度でまたは混合物として供給され、および／または、軽質オレフィンの製造に至る任意の他のユニットから供給される。

30

【0043】

本発明による方法において処理されるオレフィン性供給原料は、有利には、前処理工程を経ることができ、その後、オリゴマー化工程a)に送られる。そのような前処理により、オリゴマー化触媒の被毒を引き起こす場合がある任意の化合物、とりわけ、塩基性窒素化合物、水、硫黄誘導体および塩基性窒素誘導体を除去することが可能となる。

【0044】

好ましくは、オレフィン性供給原料は、硫黄または硫黄化合物からフリーであり、すなわち、それは、硫黄を、オレフィン性供給原料の重量に相対して20重量ppm以下、好ましくは12重量ppm以下、優先的には10重量ppm以下の含有率で含み、これにより、工程a)のオリゴマー化触媒の被毒を回避するかまたは少なくとも制限することが可能となる。オレフィン性供給原料が硫黄を含有するならば（すなわち、20重量ppm超）、本方法は、有利には、オレフィン性供給原料の前処理の工程を含み、当該工程は、オリゴマー化工程a)の上流に位置し、好ましくは、吸着セクションおよび／または水洗浄セクションおよび／または専用の水素化処理セクションを含み、そのため、工程a)のオリゴマー化触媒を保護することが可能になる。

40

【0045】

好ましくは、本発明による方法の供給原料は、窒素または窒素化合物からフリーであり、すなわち、それは、窒素元素をオレフィン性供給原料の全重量に相対して0.1重量ppm以下の含有率で含み、それ故に、工程a)のオリゴマー化触媒の被毒を回避するかま

50

たは少なくとも制限する。オレフィン性供給原料が窒素を含有するならば、本方法は、有利には、オレフィン性供給原料の前処理工程を含み、当該工程は、オリゴマー化工程 a) の上流に位置し、好ましくは、吸着および／または水洗浄および／または水素化処理のセクションを含み、それ故に、工程 a) のオリゴマー化触媒を保護することが可能になる。

【0046】

好ましくは、本発明による方法によって処理されるオレフィン性供給原料は、ブタジエン、特に、1,3-ブタジエンからフリーであり、すなわち、それは、オレフィン性供給原料の全重量に相対して0.1重量%以下、好ましくは500重量ppm以下の含有率のブタジエン、特に、1,3-ブタジエンを含み、そのため、オリゴマー化触媒を保護する。オレフィン性供給原料がブタジエン、特に、1,3-ブタジエンを含有するならば、本方法は、有利には、オレフィン性供給原料の前処理の工程を含み、当該工程は、オリゴマー化工程 a) の上流に位置し、好ましくは、選択的水素化セクションを含む。

【0047】

本発明の特定の実施形態によると、本方法は、場合によるオレフィン性供給原料分離工程を含んでよく、有利には、オリゴマー化工程 a) の上流に位置し、前記オレフィン性供給原料中に存在するC5およびC6化合物を少なくとも部分的に分離する。この任意選択の分離工程により、それ故に、供給原料中に存在する場合があるC5およびC6化合物を含んでいる画分と、C3およびC4化合物を含んでいる少なくとも1つの画分とを生じさせることが可能になる。当業者は、分画を多かれ少なかれ促進しかつC3およびC4化合物を含んでいる画分をC3画分（特にC3、より具体的にはプロピレンに豊富なもの）およびC4画分（特に、C4、より具体的にはイソブテンおよび／またはn-ブテンに豊富なもの）に分離するように分離をレギュレートすることができる。それ故に、この任意選択の分離工程により、供給原料を、特にC3および／またはC4オレフィン性化合物中に濃縮することが可能となる。C3およびC4化合物を含んでいる画分、C3画分またはC4画分は、次いで、有利には、オリゴマー化工程 a) に、好ましくは直接的に送られる。C5およびC6化合物を含んでいる画分は、その一部について、パージされ、かつアップグレードされることができ、これは、例えば、ガソリンプールに統合されることによって行われる。本発明の最も具体的な実施形態によると、本方法は、任意選択のオレフィン性供給原料分離工程を含んでよく、当該工程は、オリゴマー化工程 a) の上流に位置して、C3画分と、C4画分とを少なくとも分離し、2つの画分であるC3画分およびC4画分は、それぞれ、工程 a), b) および c) および場合による d) を並行して経、重質画分は、工程 c) の終わりにまたは場合によっては水素化工程 d) の終わりに再混合されることができ。

【0048】

（オリゴマー化工程 a)）

本発明による方法は、オリゴマー化工程を含み、より具体的には、不均一系オリゴマー化反応（または不均一系触媒作用によって呼ばれる）を含み、少なくとも1種のオリゴマー化触媒の存在中で実行され、ダイマー、トリマーおよびオリゴマーを含んでいる反応流出物を生じさせる。具体的には、このオリゴマー化工程 a) により、多数の炭素原子、主として6個以上、好ましくは8個以上、好ましくは9個以上の炭素原子を有するモノオレフィン含有している炭化水素混合物を得ることが可能となり、用語「主として」は、ここでは、得られた炭化水素混合物の重量に相対して、C6+、好ましくはC8+、好ましくはC9+炭化水素の最低90重量%を意味する。得られた炭化水素混合物は、未反応のC3~C6供給原料オレフィンを含んでいる場合もある。

【0049】

本発明によると、オリゴマー化工程 a) は、オレフィン性供給原料を少なくとも給送され、場合によっては前処理され、および／または場合によっては分離される。好ましくは、オリゴマー化工程 a) は、第1のリサイクルも給送される。第1のリサイクルは、工程 b) からの軽質画分の少なくとも一部を含んでおり、好ましくは、それからなる；前記第1のリサイクルは、有利には、工程 c) において調製され、次いで、工程 a) に移送され

る。好ましくは、オリゴマー化工程 a) は、第 2 のリサイクルも給送される；第 2 のリサイクルは、工程 b) から得られた中間画分の少なくとも一部を含んでおり、好ましくは、それからなる；前記第 1 のリサイクルは、有利には、工程 c) において調製され、次いで、工程 a) に移送される。

【0050】

有利には、オリゴマー化工程 a) は、好ましくは液相で（すなわち、オレフィン性供給原料および形成された生成物は、用いられる温度および圧力の条件下に液状の形態にある）、オリゴマー化触媒の存在中で実行され、当該オリゴマー化触媒は、好ましくは、固体である。好ましくは、オリゴマー化工程 a) が実行される際の温度は、 $20 \sim 500^{\circ}\text{C}$ であり、その際の圧力は、 $1.0 \sim 10 \text{ MPa}$ であり、それに伴う H S V は、好ましくは $0.1 \sim 0.5 \text{ h}^{-1}$ 、好ましくは $0.2 \sim 0.3 \text{ h}^{-1}$ である。H S V（すなわち hourly space velocity：時空間速度）は、本発明により、フレッシュなオレフィン性供給原料、特に 15°C および 1 atm でのオレフィン性供給原料の容積流量と、オリゴマー化触媒、特に操作中（使用中とも呼ばれる）のオリゴマー化触媒の容積との間の比によって定義される。オリゴマー化工程 a) が実行される時の温度は、 $20 \sim 500^{\circ}\text{C}$ であり、有利には、工程 a) の入口、好ましくは工程 a) において用いられる反応器の入口における温度に対応する。温度、圧力および時空間速度の操作条件は、当業者によって、特に、オレフィン性供給原料の組成および用いられるオリゴマー化触媒の性質に応じて調節されて、中間蒸留物の収率、特に、ケロセンまたはガスオイルの収率を最大にするようにしてよい。

【0051】

有利には、工程 a) は、少なくとも 1 種のオリゴマー化触媒、好ましくは 1 ～ 3 種の異なるオリゴマー化触媒、好ましくは 1 種のオリゴマー化触媒を用いる。当業者に知られている任意のタイプのオリゴマー化触媒がオリゴマー化触媒として工程 a) において用いられるように。より具体的には、工程 a) の 1 種または複数種のオリゴマー化触媒は、任意のタイプの酸触媒であってよく、特に、シリカ含浸型リン酸ベースの触媒（「SPA」タイプの担持型リン酸）、イオン交換樹脂、シリカ-アルミナおよび高純度ゼオライトまたはアルミナ担体上に担持されたゼオライトから選ばれる。好ましくは、工程 a) の 1 種または複数種のオリゴマー化触媒は、イオン交換樹脂、好ましくはカチオン交換樹脂、シリカ-アルミナ（すなわち、シリカおよびアルミナを含んでいる）および高純度アルミナまたはアルミナ担体上に担持されたゼオライトから選ばれる。

【0052】

オリゴマー化触媒が SPA タイプの触媒から選ばれる場合、工程 a) が好ましく実行される際の温度、有利には、入口温度は、 $100 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、優先的には $160 \sim 250^{\circ}\text{C}$ であり、その際の圧力は、好ましくは $1.5 \sim 6.5 \text{ MPa}$ 、優先的には $1.5 \sim 4.0 \text{ MPa}$ である。

【0053】

ゼオライトベースの触媒は、直鎖状またはわずかに分枝した重質オレフィンを生じさせるのに特に適しており、これは、特に、高品質のガスオイル、すなわち、水素化の後に、45 超のセタン価を有するガスオイルの生成を可能にする。オリゴマー化触媒がゼオライトベースの触媒から選ばれる場合、工程 a) が好ましく実行される際の温度、有利には、入口温度は、 $150 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 、優先的には $200 \sim 350^{\circ}\text{C}$ であり、その際の圧力は、好ましくは $2.0 \sim 10.0 \text{ MPa}$ 、優先的には $3.0 \sim 6.5 \text{ MPa}$ である。好ましくは、ゼオライトベースのオリゴマー化触媒は、全体的 Si / Al 原子比が 10 超でありかつ 8、10 または 12 MR の細孔構造を有するアルミノケイ酸塩タイプのゼオライトからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のゼオライトを含む。前記ゼオライトは、より好ましくは、フェリエライト、チャバサイト、Y および US-Y、ZSM-5、ZSM-12、NU-86、モルデナイト、ZSM-22、NU-10、ZBM-30、ZSM-11、ZSM-57、ZSM-35、IZM-2、ITQ-6 および IM-5 および SAPO、およびそれらの混合物の構造型を有するゼオライトからなる群から選択される。大いに好ましくは、前記ゼオライトは、フェリエライト、ZSM-5、モルデナイトおよび ZSM

ー 22 のゼオライトおよびそれらの混合物からなる群から選択される。一層より好ましくは、用いられるゼオライトは、ZSM-5である。

【0054】

イオン交換樹脂タイプの触媒は、工程 a) において用いられる温度および圧力の範囲におけるそれらの良好な機械的強度のために選ばれる。オリゴマー化触媒がイオン交換樹脂から選ばれる場合、工程 a) が好ましく実行される際の温度、有利には入口温度は、20℃～250℃、優先的には70℃～180℃であり、その際の圧力は、好ましくは2.0～10.0 MPa、優先的には3.0～6.5 MPaである。イオン交換樹脂触媒は、安価でありかつ再生不可能であり、固定床操作において受け入れ可能なサイクル時間を有するという利点を有する。それらは、ゼオライトおよびシリカアルミナより汚染物質に対して影響を受けにくいからである。大いに好ましくは、工程 a) において用いられるイオン交換樹脂触媒は、モノビニル芳香族化合物とポリビニル芳香族化合物のコポリマー、好ましくは、ジビニルベンゼンとスチレンのコポリマーであり、これは、好ましくは、スルホン化され、とりわけ、20%～45%、好ましくは30%～40%、好ましくは35%に等しい架橋度、および酸強度、それぞれ、1～10 mmol H⁺当量/グラム、好ましくは3.5～6 mmol H⁺当量/グラムを有している。酸強度は、前記樹脂中の活性サイトの数を表し、Na⁺イオンとの交換後に酸性の樹脂によって放出されたH⁺イオンのアッセイ、好ましくは伝導度測定法によって決定される（規格ASTM D4266参照）。例えば、工程 a) において用いられるイオン交換樹脂タイプの酸性のオリゴマー化触媒は、Axens社により参照TA801の下に売られている市販の酸性樹脂である。

10

20

【0055】

シリカアルミナタイプの触媒は、再生可能であるという利点を有し、そのため、樹脂のコストより高いそれらのコストにかかわらず、触媒消費の点で大幅な節約がなされる。オリゴマー化触媒がシリカアルミナから選ばれる場合、工程 a) が好ましく実行される際の温度は、20～300℃、優先的には30～220℃、好ましくは40～200℃であり、その際の圧力は、好ましくは1.5～6.5 MPa、優先的には2.0～4.0 MPaである。オリゴマー化工程 a) がシリカアルミナの存在中で実行される際の温度：好ましくは20～300℃、優先的には30～220℃、好ましくは40～200℃は、有利には、工程 a) の入口のところにおける、好ましくは、工程 a) において用いられる反応器の入口のところにおける温度に対応する。1種または複数種のシリカアルミナベースのオリゴマー化触媒は、1種または複数種の無定形触媒であり、好ましくは、シリカアルミナおよびシリカ処理済みアルミナ、好ましくはシリカアルミナから選ばれる無定形鉱物材料からなる。工程 a) において用いられるシリカアルミナベースのオリゴマー化触媒において、SiO₂/Al₂O₃の質量比は、0.1～10である。優先的には、オリゴマー化工程 a) において用いられるオリゴマー化触媒中に存在するシリカアルミナは、以下の特徴を有している：

30

ー シリカ (SiO₂) の質量含有率は、オリゴマー化触媒中に存在するシリカアルミナの重量に相対して、5重量%～95重量%、好ましくは10重量%～80重量%、より好ましくは20重量%～80重量%、一層より好ましくは25重量%～75重量%である；

40

ー カチオン性の不純物の含有率は、オリゴマー化触媒中に存在するシリカアルミナの重量に相対して、有利には0.1重量%未満、好ましくは0.05重量%未満、一層より好ましくは0.025重量%未満であり、カチオン性の不純物の含有率は、アルカリ、特にナトリウムの全含有率である。

【0056】

特許FR 2 926 812に記載されるようにして調製される触媒は、工程 a) のためのオリゴマー化触媒として適切であってよい。

【0057】

本発明の特定の実施形態によると、工程 a) において用いられるオリゴマー化触媒は、全体的にシリカアルミナからなり、すなわち、それは、任意の他の元素からフリーであ

50

る（すなわち、それは、シリカおよびアルミナ以外の任意の元素を、0.5重量%未満、好ましくは0.1重量%未満で含む）。

【0058】

本発明の別の特定の実施形態によると、工程a)において用いられるオリゴマー化触媒は、第ⅤⅤⅤ族、第ⅤⅤ族、第ⅤⅤⅤ族および第ⅤⅤⅤⅤ族の金属から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含有してよい。第ⅤⅤⅤ族の金属の中で、チタン、ジルコニウムおよび／またはハフニウムがオリゴマー化触媒中に存在してよい。第ⅤⅤ族の金属の中で、バナジウム、ニオブおよび／またはタンタルがオリゴマー化触媒中に存在してよい。第ⅤⅤⅤ族の金属の中で、クロム、モリブデンおよび／またはタングステンがオリゴマー化触媒中に存在してよい。第ⅤⅤⅤⅤ族の金属の中で、第ⅤⅤⅤⅤ族金属の第1行に属している金属、すなわち、鉄、コバルトおよびニッケルが好適である。これらの金属の含有率は、オリゴマー化触媒の重量に相対して、最高10重量%である場合がある。オリゴマー化触媒は、場合によっては、ドーピング元素としてケイ素をシリカーアルミナ上に堆積されて含有してもよい。

10

【0059】

大いに有利には、オリゴマー化工程a)は、シリカーアルミナベースの触媒の存在中で実行され、その際の温度は、有利には、工程a)の入口のところで、20℃～300℃、優先的には25～220℃、好ましくは30℃～200℃であり、その際の圧力は、1.5～6.5MPa、優先的には2.0～4.0MPaである。特定の実施形態によると、オレフィン性供給原料がC3および／またはC4のオレフィン性供給原料である場合に、オリゴマー化工程a)は、好ましくは、シリカーアルミナ触媒の存在中で実行され、その際の温度は、有利には、工程a)の入口のところで、好ましくは25～200℃、優先的には30～190℃であり、圧力は、1.5～6.5MPa、好ましくは2.0～4.0MPaであり、優先的には、ケロセンを生じさせる。別の特定の実施形態によると、オレフィン性供給原料がC3および／またはC4のオレフィン性供給原料である場合に、オリゴマー化工程a)は、好ましくは、シリカーアルミナ触媒の存在中で実行され、その際の温度は、有利には、工程a)の入口のところで、好ましくは35～200℃、優先的には40～190℃であり、圧力は、1.5～6.5MPa、優先的には2.0～4.0MPaであり、優先的には、ガスオイルを生じさせる。

20

【0060】

好ましくは、オリゴマー化工程a)の1種または複数種のオリゴマー化触媒は、球状、ペレット状または押出成形物状、優先的には押出成形物状の形態にある。大いに有利には、1種または複数種のオリゴマー化触媒は、押出成形物状の形態にあり、径は、0.5～5mm、より具体的には0.7～2.5mmである。押出成形物状の形態は、円筒形（中空の場合もそうでない場合もある）、ねじれた円筒形、多葉形（例えば、2、3、4または5つの葉）または環状である。円筒状および多葉状の形態は、好ましく用いられるが、任意の他の形態が用いられてよい。本発明の非常に具体的な実施形態において、オリゴマー化工程は、シリカーアルミナベースのオリゴマー化触媒の存在中で実行され、当該触媒は、好ましくは、シリカーアルミナからなり、これは、三葉の押出成形物状の形態にある。

30

40

【0061】

有利には、オリゴマー化工程は、1基または複数基、好ましくは少なくとも2基、好ましくは少なくとも3基、かつ最高10基、好ましくは最高6基の反応器を用いてよく、並列または直列に、好ましくは直列に配置され、1種または複数種の異なるオリゴマー化触媒を含んでおり、好ましくは、同一種のオリゴマー化触媒を含んでいる。上記の操作条件およびまたオリゴマー化触媒は、反応器のいずれかに適用され得る。非常に具体的には、オリゴマー化工程には、少なくとも2基さらには3基の反応器が直列に含まれる。オリゴマー化工程の継続的操作を確実にするために、少なくとも2基の反応器または反応器トレインを有することが可能であり、反応器の1基（または反応器トレインの1基）は、反応段階にあり、供給原料中の不純物のレベルが触媒の急速失活に至るならば、他の反応器（

50

または反応器トレインの1基)は、再生段階にある。場合によっては、オリゴマー化工程には、オレフィン性供給原料を加熱するように1基または複数基の反応器の上流で熱交換が含まれてもよい。

【0062】

オリゴマー化反応は、発熱性である。オリゴマー化反応の発熱性に関連する温度上昇の少なくとも一部は、(それぞれ、少なくとも一部において未転化供給原料に、および少なくとも一部において中間画分に対応している軽質画分の少なくとも一部を含んでいる)第1および第2のリサイクルによってコントロールされ、オリゴマー化工程a)に導入され得る。発熱性は、少なくとも一部において、本方法に対して外部の供給源からパラフィンを加えることによりオレフィン性供給原料を希釈することによって、および/または、工程a)の終わりに得られた水素化済み重質画分の一部、および特に、任意選択の工程e)において分け出される場合もあるケロセンおよび/またはガスオイルの留分の一部またはケロセンおよび/またはガスオイルの留分の混合物に対応している不活性物の流れおよび任意選択の工程e)の残渣を導入することによってコントロールされてもよく、前記パラフィンは、オレフィン性供給原料と同一の分子量および/またはより大きい分子量のものであり、前記パラフィンは、脂肪族または環式である。後者のケースにおいて、不活性物の流れは、重量でフレッシュなオレフィン性供給原料の好ましくは0~6倍、好ましくは重量で0.5~4倍である。

10

【0063】

オリゴマー化工程a)が生じさせる反応流出物は、それ故に、ダイマー、トリマーおよびオリゴマーを含む。この反応流出物は、全体的にまたは部分的に、分画工程b)に送られる。

20

【0064】

(分画工程b))

本発明による方法は、工程a)の終わりに得られた反応流出物を、少なくとも以下のものに分画する工程を含む：

- 軽質画分；工程a)において転化されていないオレフィン性供給原料の少なくとも一部を含んでいる；
- 中間画分；工程a)において有利に生じさせられたダイマーおよびトリマーの少なくとも一部、好ましくは全部を含んでいる；および
- 重質画分；工程a)からの反応流出物中に存在するオリゴマー、特に、6~30個、好ましくは9~25個の炭素原子、より特定的にはケロセンのケースにおいて9~16個の炭素原子またはガスオイルのケースにおいて10~25個の炭素原子を含有しているオレフィン性化合物を含んでいる。

30

【0065】

軽質画分は、工程a)において転化されていないオレフィン性供給原料の少なくとも一部、好ましくは全部を含み、好ましくは、それからなる。それは、それ故に、有利には、C3~C6オレフィン、好ましくはC3および/またはC4のオレフィンを含み、これらは、工程a)において転化されなかったものである。軽質画分は、場合によっては、未反応の、すなわち、非オレフィン性の化合物、特に、パラフィンを含んでもよく、これらは、とりわけ、フレッシュなオレフィン性供給原料中に既に存在する。この軽質画分の量は、オリゴマー化工程a)の通過当たりのオレフィン性供給原料の転化率に特に依存する。この画分は、有利には、全体的にまたは部分的に、工程a)にリサイクルされる；実際に、それは、工程c)において調製される第1のリサイクルの少なくとも一部を構成する。場合によっては、この軽質画分の一部は、連続的にまたは不連続的に、特に、オレフィン性供給原料がオリゴマー化しない化合物、例えば、パラフィンを含有する場合にパーズされ得る。パーズするケースにおいて、パーズされる流れは、例えば、LPG (liquefied petroleum gas：液化石油ガス)にアップグレードされ得る。場合によっては、軽質画分は、工程a)の間におそらく生じ、分解および再結合の反応から結果として得られる、C1~C2化合物を含む場合がある。

40

50

【0066】

場合によっては、分画工程の終わりに、ガス状画分は、分け出されてもよく、ガス状画分は、C1～C2化合物を含み、これは、場合により工程a)の間に生じかつ分解および再結合の反応から結果として得られる。工程b)において分け出される可能性のあるガス状画分は、好ましくは、連続的または不連続的な方法で、例えば、アップグレードされるためにパージされる（すなわち、本処理から取り出される）。

【0067】

中間画分は、工程a)において有利に生じさせられたダイマー およびトリマーの少なくとも一部、好ましくは全部を含み、好ましくは、それからなる。そこに含有される生成物、特にダイマーおよびトリマーは、軽質過ぎて、中間蒸留物、特に、ケロセンまたはガスオイルにアップグレードされることができない。中間画分は、場合によっては、オレフィン供給原料がC5～C6オレフィン含有するならば、未転化のC5～C6オレフィン含有してもよい。中間画分は、中間画分と同一の範囲で沸騰するオレフィン性供給原料からのパラフィン含有してもよい。好ましくは、中間画分は、パラフィンからフリーであり、すなわち、それは、パラフィンを、中間画分の全重量に相対して0.5重量%未満、好ましくは0.1重量%未満で含む。好ましくは、中間画分は、C5+オレフィンオリゴマーを含み、好ましくは、T95は、170℃未満、特にケロセン製造のケースにおいて140℃未満またはガスオイル製造のケースにおいて165℃未満、好ましくは170℃未満である。それは、したがって、C5-140℃またはC5-165℃（好ましくはC5-170℃）と呼ばれることもできる。場合によっては、中間画分の少なくとも一部は、本処理から回収され、取り出され（すなわち、パージされ）、特にガソリンとして、処理されるかまたは直接的にアップグレードされ得る。中間画分のこの任意選択のパージされた部分は、水素化工程を経てよく、とりわけ、本方法の工程d)または本発明による方法とは相異なる水素化工程に送られてよく、例えば、工程d)のために記載されたものと同様の条件下に操作され、その後、ガソリンプール中に統合される。

【0068】

重質画分は、有利には、工程a)からの反応流出物中に存在するオリゴマーを含む。有利には、それが特に含むオレフィン性化合物は、6～30個、好ましくは9～25個の炭素原子を含有している。好ましくは、重質画分のT5は、140℃以上、特に、ケロセン製造のケースにおいて140℃以上、または、ガスオイル製造のケースにおいて165℃以上、好ましくは170℃以上である。好ましくは、重質画分は、C9+オレフィン性オリゴマーから構成され、大いに好ましくは、140～300℃で沸騰する（140-300℃画分とも呼ばれる）かまたは165℃以上、好ましくは170℃以上の温度で沸騰する。本発明の好適な実施形態によると、重質画分は、38℃以上の引火点を達成することを可能にするカットポイントを有するケロセン画分に対応してよい。本発明の別の好適な実施形態によると、重質画分は、55℃以上の引火点が達成されることを可能にするカットポイントを有するガスオイル画分に対応してよい。

【0069】

有利には、分画工程b)は、1基または複数基の蒸留塔、好ましくは1～3基の蒸留塔を用いる。

【0070】

（リサイクル工程c)）

本発明による方法のリサイクル工程c)には以下の工程が含まれる：

- 第1のリサイクルを調製する工程；第1のリサイクルは、軽質画分の少なくとも一部を含み、好ましくは、それからなる、
- 第2のリサイクルを調製する工程；第2のリサイクルは、分画工程b)からの中間画分の少なくとも一部を含み、好ましくは、それからなる、
- 第1のリサイクルをオリゴマー化工程a)に移送する工程、および
- 第2のリサイクルをオリゴマー化工程a)に移送する工程。

【0071】

有利には、分離工程 b) からの軽質画分の全部または一部は、第 1 のリサイクルを構成し、これは、次いで、オリゴマー化工程 a) に、好ましくは直接的に工程 a) の入口に、および好ましくは、反応器の上流で工程 a) において用いられる任意の交換器の上流にリサイクルされ、オレフィン性供給原料を加熱する。第 1 のリサイクルにより、有利には、全体的転化率を最大にすることおよびまた工程 a) におけるオリゴマー化反応の発熱性の少なくとも一部を管理することが可能となる。好ましくは、第 1 のリサイクルは、a) にリサイクルされる軽質画分の一部に対応し、このものは、第 1 のリサイクルと、オリゴマー化工程 a) に給送するオレフィン性供給原料との間の重量比が 0.3 ~ 1.5、好ましくは 0.5 ~ 1.2 になるような量を表す。

【0072】

有利には、分離工程 b) からの中間画分の全部または一部は、第 2 のリサイクルを構成し、このものは、次いで、工程 a) に、好ましくは直接的に、特に、工程 a) における反応器の上流で用いられる任意の交換器の上流にリサイクルされる。好ましくは、中間画分は、全体的にまたは部分的に、第 2 のリサイクルとしてオリゴマー化工程 a) に移送される前に冷却されず、これは、とりわけ、簡単な混合によって、工程 a) の入口のところににおけるオレフィン性供給原料の予熱の方に寄与する。好ましくは、第 2 のリサイクルは、a) にリサイクルされる中間画分の一部に対応し、これは、第 2 のリサイクルと、オリゴマー化工程 a) に給送するオレフィン性供給原料との間の重量比が 0.5 ~ 10.0、優先的には 1.0 ~ 5.0、好ましくは 1.0 ~ 4.0 になるような量を表す。

【0073】

これらの 2 つの画分である軽質画分および中間画分の少なくとも一部のリサイクル、特に、中間画分の少なくとも一部のリサイクルにより、全体的な転化率を増大させることおよび標的生成物、特に、中間蒸留物、より具体的には、ケロセンまたはガスオイルの収率を最大にすることが、標的生成物、特に、ケロセンまたはガスオイルの方への選択性を強く優先することによって可能となる。

【0074】

好ましくは、オリゴマーを含みかつ分画工程 b) から供給された重質画分は、リサイクルされず、特に、オリゴマー化工程 a) にリサイクルされない。実際に、重質画分は、特に 6 ~ 30 個、好ましくは 9 ~ 25 個の炭素原子を含有している重質のオレフィン性化合物を含む。これらの化合物は、オリゴマー化に対して無視できない反応性を有するとして知られている。それ故に、そのようなオレフィン性化合物がオリゴマー化工程 a) にリサイクルされたならば、望まれない高度に重質の化合物が形成されるだろう。これは、選択性を低減させ、それ故に、中間蒸留物の収率を低下させる。好適には、本発明による中間蒸留物を調製するための方法は、それ故に、工程 b) から得られた重質画分のリサイクルを欠く。特に、ケロセン製造のケースにおいて、本方法は、有利には、T5 が 140 °C 以上である重質画分のリサイクルを欠く。ガスオイル製造のケースにおいて、本方法は、有利には、T5 が 165 °C 以上、好ましくは 170 °C 以上である重質画分のリサイクルを欠く。

【0075】

本発明の第 1 の特定の実施形態によると、オレフィン性供給原料は、オレフィン性供給原料の全重量に相対して、本質的にイソブテン、好ましくは最低 90 重量%のイソブテン、および大いに有利には 0.5 重量%未満、さらには 0.1 重量%未満のパラフィン、例えば、ブタンから構成され、オリゴマー化工程 a) は、有利には、シリカーアルミナの存在中で実行され、その際の温度は、好ましくは 20 ~ 100 °C、優先的には 30 ~ 90 °C、大いに優先的には 35 °C ~ 85 °C であり、その際の圧力は、優先的には 1.5 ~ 6.5 MPa、好ましくは 2.0 ~ 4.0 MPa であり、HSV は、好ましくは 0.20 ~ 0.30 h⁻¹、優先的には 0.20 ~ 0.25 h⁻¹ である。この実施形態において、不活性物の流れ（すなわち、オリゴマー化反応に対して不活性である、すなわち、工程 a) の操作条件下に反応しない化合物の流れ）は、好ましくは、少なくとも部分的に、水素化工程 d) の終わりに得られた水素化済み重質画分の部分から構成され、好ましくは、工程 a

10

20

30

40

50

）に給送するために用いられ、オリゴマー化反応の発熱性、それ故に、反応性をコントロールする。この第1の特定の実施形態によると、工程b）において分け出された中間画分のT95は、有利には140℃未満である；重質画分のT5は、140℃以上であり、好ましくは、140～300℃で沸騰する。この第1の特定の実施形態によると、工程c）において調製されかつ好ましくは、b）において分け出された中間画分の少なくとも一部、好ましくは全部からなる第2のリサイクルは、第2のリサイクルと、工程a）の入口のところでオレフィン性供給原料との間の重量比が1.0～5.0、好ましくは1.5～2.5になるような重量による量を表し、第2のリサイクルは、オリゴマー化工程a）に送られる。

【0076】

本発明の第2の特定の実施形態によると、オレフィン性供給原料は、オレフィン性供給原料の全重量に相対して、本質的にプロピレン、好ましくは最低90重量%のプロピレン、場合によっては最高10重量%のブテン、大いに有利には0.5重量%未満、さらには0.1重量%未満のパラフィンから構成され、オリゴマー化工程a）は、有利には、シリカアルミナの存在中で実行され、その際の温度は、好ましくは100～180℃、優先的には110～170℃、好ましくは115～165℃であり、その際の圧力は、優先的には1.5～6.5MPa、好ましくは2.0～4.0MPaであり、HSVは、好ましくは0.20～0.30h⁻¹、優先的には0.20～0.25h⁻¹である。この特定の実施形態において、不活性物の流れ（すなわち、オリゴマー化反応に対して不活性である、すなわち、工程a）の操作条件下に反応しない化合物の流れ）、好ましくは、少なくとも一部において、水素化工程d）の終わりに得られた水素化済み重質画分の部分からなるものは、好ましくは、工程a）に給送するために用いられ、オリゴマー化反応の発熱性およびそれ故に反応性をコントロールする。この第2の特定の実施形態によると、工程b）において分け出された中間画分のT95は、有利には140℃未満である；重質画分のT5は、140℃以上であり、好ましくは、140～300℃で沸騰する。この第2の特定の実施形態によると、工程c）において調製されかつ好ましくは、b）において分け出された中間画分の少なくとも一部、好ましくは全部からなる第2のリサイクルは、第2のリサイクルと、工程a）の入口のところでオレフィン性供給原料との間の重量比が1.0～5.0、好ましくは1.5～2.0になるような重量による量を表し、第2のリサイクルは、オリゴマー化工程a）に送られる。

【0077】

本発明の第3の特定の実施形態によると、オレフィン性供給原料は、オレフィン性供給原料の全重量に相対して、本質的にn-ブテン（ブター1-エンおよびブター2-エン）、好ましくは最低98重量%のブテン、および大いに有利には0.5重量%未満のパラフィン、例えば、ブタンから構成され、オリゴマー化工程a）は、有利には、シリカアルミナの存在中で実行され、その際の温度は、好ましくは130～200℃、優先的には140～190℃、好ましくは145～185℃であり、その際の圧力は、優先的には1.5～6.5MPa、好ましくは2.0～4.0MPaであり、HSVは、好ましくは0.20～0.30h⁻¹、優先的には0.20～0.25h⁻¹である。場合によっては、不活性物の流れ（すなわち、オリゴマー化反応に対して不活性である、すなわち、工程a）の操作条件下に反応しない化合物の流れ）、好ましくは、少なくとも部分的に、水素化工程d）の終わりに得られた水素化済み重質画分の部分から構成されるものは、工程a）に給送するために用いられ、オリゴマー化反応の発熱性、それ故に反応性をコントロールする。この第3の特定の実施形態によると、工程b）において分け出された中間画分のT95は、有利には140℃未満である；重質画分のT5は、140℃以上であり、好ましくは、140～300℃で沸騰する。この第3の特定の実施形態によると、工程c）において調製されかつ好ましくは、b）において分け出された中間画分の少なくとも一部、好ましくは全部からなる第2のリサイクルは、第2のリサイクルと、工程a）の入口のところでオレフィン性供給原料との間の重量比が1.0～5.0、好ましくは3.5～4.0になるような重量による量を表し、第2のリサイクルは、オリゴマー化工程a）

に送られる。

【0078】

本発明の第4の特定の実施形態によると、オレフィン性供給原料は、オレフィン性供給原料の全重量に相対して、本質的にイソブテン、好ましくは最低90重量%のイソブテン、および大いに有利には0.5重量%未満、さらには0.1重量%未満のパラフィン、例えば、ブタンから構成され、オリゴマー化工程a)は、有利には、シリカーアルミナの存在中で実行され、その際の温度は、好ましくは30~100℃、優先的には40~90℃であり、その際の圧力は、優先的には1.5~6.5MPa、好ましくは2.0~4.0MPaであり、HSVは、好ましくは0.20~0.30h⁻¹、優先的には0.25~0.30h⁻¹である。この実施形態において、不活性物の流れ、好ましくは、少なくとも部分的に、水素化工程d)の終わりに得られた水素化済み重質画分の部分から構成されるものは、好ましくは、工程a)に給送するために用いられ、オリゴマー化反応の発熱性をコントロールする。この第4の特定の実施形態によると、工程b)において分離された中間画分のT95は、有利には165℃未満である；重質画分のT5は、165℃以上である。この第4の特定の実施形態によると、第2のリサイクルは、好ましくは、b)において分け出された中間画分の少なくとも一部、好ましくは全部からなり、このものは、第2のリサイクルと、工程a)の入口のところでのオレフィン性供給原料との間の重量比が1.0~4.0、好ましくは1.0~2.0になるような重量による量を表し、第2のリサイクルは、オリゴマー化工程a)に送られる。

10

【0079】

本発明の第5の特定の実施形態によると、オレフィン性供給原料は、オレフィン性供給原料の全重量に相対して、本質的にプロピレン、好ましくは最低90重量%のプロピレン、場合による最高10重量%のブテンおよび大いに有利には0.5重量%未満、さらには0.1重量%未満のパラフィンから構成され、オリゴマー化工程a)は、有利には、シリカーアルミナの存在中で実行され、その際の温度は、好ましくは110~180℃、優先的には120~170℃であり、その際の圧力は、優先的には1.5~6.5MPa、好ましくは2.0~4.0MPaであり、HSVは、好ましくは0.20~0.30h⁻¹、優先的には0.25~0.30h⁻¹である。この実施形態において、不活性物の流れ、好ましくは、少なくとも部分的に、水素化工程d)の終わりに得られた水素化済み重質画分の部分から構成されるものは、好ましくは、工程a)に給送するために用いられ、オリゴマー化反応の発熱性をコントロールする。この第5の特定の実施形態によると、工程b)において分離された中間画分のT95は、有利には165℃未満である；重質画分のT5は、165℃以上である。この第5の特定の実施形態によると、第2のリサイクルは、好ましくは、b)において分け出された中間画分の少なくとも一部、好ましくは全部からなり、このものは、第2のリサイクルと、工程a)の入口のところでのオレフィン性供給原料との間の重量比が1.0~4.0、好ましくは1.0~1.5になるような重量による量を表し、第2のリサイクルは、オリゴマー化工程a)に送られる。

20

30

【0080】

本発明の別の特定の実施形態によると、オレフィン性供給原料は、オレフィン性供給原料の全重量に相対して、本質的にn-ブテン（ブター1-エンおよびブター2-エン）、好ましくは最低98重量%のブテンおよび大いに有利には0.5重量%未満のパラフィン、例えば、ブタンから構成され、オリゴマー化工程a)は、有利には、シリカーアルミナの存在中で実行され、その際の温度は、好ましくは140~200℃、優先的には145~190℃であり、その際の圧力は、優先的には1.5~6.5MPa、好ましくは2.0~4.0MPaであり、HSVは、好ましくは0.20~0.30h⁻¹、優先的には0.25~0.30h⁻¹である。この実施形態において、不活性物の流れ、好ましくは、少なくとも部分的に、水素化工程d)の終わりに得られた水素化済み重質画分の部分から構成されるものは、好ましくは、工程a)に給送するために用いられ、オリゴマー化反応の発熱性をコントロールする。この特定の実施形態によると、工程b)において分離された中間画分のT95は、有利には165℃未満である；重質画分のT5は、165℃以

40

50

上である。この特定の実施形態によると、第2のリサイクルは、好ましくは、b)において分け出された中間画分の少なくとも一部、好ましくは全部からなるものであり、このものは、第2のリサイクルと、工程a)の入口のところでのオレフィン性供給原料との間の重量比が1.0~4.0、好ましくは3.0~3.5になるような重量による量を表し、第2のリサイクルは、オリゴマー化工程a)に送られる。

【0081】

本発明のこれらの特定の実施形態において、シリカーアルミナの存在中でオリゴマー化工程a)が実行される時の温度は、有利には、工程a)の入口のところでの温度、好ましくは工程a)において用いられた反応器の入口のところでの温度に相当する。

【0082】

(水素化工程d))

本発明による方法は、水素の存在中で、工程b)において分け出された重質画分の少なくとも一部、好ましくは全部の水素化の工程を含み、水素化済み重質画分を得る。

【0083】

水素化工程により、工程c)からの重質画分の少なくとも一部、好ましくは全部のオレフィン性結合を飽和させることが可能となり、パラフィンを生じさせ、これは、直接的に燃料プール、特にケロセンプル(またはジェットプール)に、非常に特定のには規格ASTM D7566, Appendix 5の仕様を満たすSPK(「Synthetic Paraffinic Kerosene」)ジェットプール、またはガスオイルプール、非常に特定のには欧州規格15940の仕様を満たすガスオイルプールに組み入れられ得る。不飽和化合物を水素化する工程d)により、重質画分、特に、生じた中間蒸留物の煙点を大幅に改善することおよび/または任意の硫黄および/または窒素の不純物を取り除くことが特に可能となる。

【0084】

好ましくは、水素化工程d)は、触媒の存在中で実行され、当該触媒は、優先的には、少なくとも1種の第VIII族金属、とりわけ、ニッケル、パラジウムまたは白金を、不活性担体、例えば、シリカまたはアルミナ上に堆積されて含んでいる。好ましくは、水素化工程は、パラジウムベースまたはニッケルベースのアルミナ担体上の触媒の存在中で実行される。それでも、オリゴマー化工程の生成物、特に、重質画分、特にC9+オレフィンを有するものが水素化されることを可能にする任意の他の触媒が用いられてよい。例えば、アルミナ上のNiMo、CoMo、NiCoMoなどの触媒、およびそれらの混合物から選ばれる触媒が用いられてよい。

【0085】

水素化工程d)は、好ましくは液相で、有利には0.5~5.0MPa、好ましくは1.0~5.0MPaの圧力、好ましくは50~300℃、優先的には60~200℃の温度で、水素の存在中で、好ましくは、工程d)に給送する重質画分の一部の重量に相対して0.5重量%~3重量%の含有率で実行される。

【0086】

好ましくは、工程d)において、最低90%、優先的には95%以上、好ましくは99%以上の水素化度が達成される。

【0087】

有利には、水素化済み重質画分は、このように、中間蒸留物、より具体的には、ケロセン留分、および/またはガスオイル留分を少なくとも部分的に含み、好ましくはそれとなり、当該ケロセン留分は、大いに有利には、現行規格のケロセン仕様、特に、規格ASTM D7566、特に規格ASTM D7566 Appendix 5のケロセン仕様を満たし、当該ガスオイル留分は、大いに有利には、現行規格のガスオイル仕様、特に、欧州規格15940のガスオイル仕様を満たす。工程d)の終わりに得られた水素化済み重質画分は、場合によっては、全体的にまたは部分的に、任意選択の分離工程e)に送られてよい。

【0088】

場合によっては、工程d)の終わりに得られた水素化済み重質画分の一部は、分け出されて、不活性流れを形成し、これは、次いで、工程a)にリサイクルされ得、第1のリサ

10

20

30

40

50

イクルと並行して、工程 a) におけるオリゴマー化反応の発熱性をコントロールすることを助ける。好ましくは、工程 a) にリサイクルされる不活性流れの重量は、フレッシュなオレフィン性供給原料の重量の 0 ~ 6 倍、好ましくは 0.5 ~ 4 倍である。

【0089】

(任意選択の分離工程 e))

本発明による方法は、水素化済み重質画分を分け出す工程を含み、少なくとも 1 つの中間蒸留物留分、とりわけ、少なくとも 1 つのケロセン留分および／またはガスオイル画分および場合によるガソリン画分を得る。

【0090】

特に詳細には、ケロセンベースは、工程 e) において分け出され、このケロセンベースの最終蒸発温度は、好ましくは 140 ~ 300 °C であり、有利には、引火点は、38 °C 以上である；分離されたガスオイル留分の蒸発温度は、好ましくは 165 °C 以上、好ましくは 170 °C 以上であり、引火点は、有利には最低 55 °C である。

【0091】

特定の実施形態によると、任意選択の分離工程 e) により、有利には、以下のものを得ることが可能となる：

- ー ケロセン留分；その下限（初期）蒸留点は、好ましくは最低 140 °C、大いに優先的には最低 150 °C である；
- ー ガソリン留分；その上限（最終）蒸留点は、好ましくは 140 °C 未満である。

【0092】

この実施形態において、ケロセンおよびガソリンの製造は、最大にされる。

【0093】

別の特定の実施形態によると、任意選択の分離工程 e) により、有利には、以下のものを得ることが可能となる：

- ー 頂部留分；ガソリンに対応し、有利には、5 ~ 10 個の炭素原子を含有している炭化水素を含んでいる；
- ー 中間留分；有利には、9 ~ 24 個、好ましくは 9 ~ 16 個の炭素原子を含有している炭化水素を含んでおり、市販の仕様を満たすケロセン留分を構成する；
- ー 「残渣」留分；300 °C 超の初期沸点を有し、望みの最終留分は、ケロセンであり、有利には、ディーゼルまたは燃料油のプールに加わる。

【0094】

別の特定の実施形態によると、任意選択の分離工程 e) により、有利には、以下のものを得ることが可能となる：

- ー ケロセン留分；その下限（初期）蒸留点は、好ましくは最低 140 °C、大いに優先的には最低 150 °C であり、その最終蒸留点は、300 °C 以下であり、市販の仕様を満たすケロセンベースを構成する；
- ー 場合による、「残渣」留分；300 °C 超の初期沸点を有し、有利には、ディーゼルまたは燃料油のプールに加わる。

【0095】

この実施形態において、ケロセンの製造は、最大にされる。

【0096】

まだ別の特定の実施形態によると、任意選択の分離工程 e) により、有利には、以下のものを得ることが可能となる：

- ー 頂部留分；ガソリンに対応し、有利には、5 ~ 10 個の炭素原子を含有している炭化水素を含んでいる；
- ー 中間留分；有利には、10 ~ 24 個の炭素原子を含有している炭化水素を含んでおり、市販の仕様を満たすガスオイル留分を構成する。

【0097】

この実施形態において、ガスオイルの製造は、最大にされる。

【0098】

10

20

30

40

50

それ故に、本発明による方法により、軽質オレフィンのオリゴマー化方法の選択性を中間蒸留物、特にケロセンおよび／またはガスオイルの方に改善すること、それ故に、中間蒸留物の収率を最大にすることがこのように可能となる一方で同時に、オレフィン性供給原料の全体的転化率は最適とされる。本発明による方法が特に柔軟な方法であるのは、当業者がオリゴマー化の選択性および流出物の分離を適応させて、ケロセンおよび／またはガスオイルの製造を、ガスオイルのみまたはケロセンのみを製造できる点まで最大にすることができるようにするからである。

【0099】

以下に続く実施例および図面は、本発明、とりわけ、本発明の特定の実施形態を例証するが、本発明の範囲を制限するものではない。

10

【0100】

(図面のリスト)

図1は、本発明による方法の実施を図式的に表す。

【0101】

C3およびC4オレフィンに豊富な供給原料(1)は、オリゴマー化セクション(a)において処理される。反応流出物(5)は、分離工程(b)に送られ、一連の塔において分離され、以下のものを生じさせる：

- ー 流れ(4)；C3～C4化合物に豊富であり、未転化供給原料のオレフィンおよび任意の供給原料成分(例えば、パラフィン)を含んでおり、この沸騰範囲において反応しない；
- ー 流れ(3)；オリゴマー化の間に生じたダイマーおよびトリマーを含むが、軽質すぎて、中間蒸留物としてアップグレードされない；
- ー 流れ(9)；最後の塔の底部のところで回収され、重質画分に対応する。

20

【0102】

流れ(4)は、少なくとも部分的に、オリゴマー化入口(a)にリサイクルされる。流れ(4)の一部は、連続的にまたは随時に、供給原料の性質に応じてパージされるか別のユニット(流れ(6))においてアップグレードされ得る。

【0103】

流れ(3)は、オリゴマー化工程に、少なくとも一部、好ましくは全体的に、にオリゴマー化入口(a)に送られる。流れ(3)の一部は、アップグレードのために、ガソリンプールに送られてもよい(流れ(8))。流れ(8)は、場合によっては、水素化(c)のために送られてよく、続いて、流れ(11)によりアップグレードされる。

30

【0104】

流れ(9)は、水素化セクション(c)に送られる。水素化済み流出物(10)は、次いで、セクション(d)において、以下のものに分離される：

- ー 流れ(11)；ガソリンプールに送られる；
- ー 流れ(13)；ケロセンにアップグレードされる；
- ー 流れ(14)；処理の間に生じた最重質の化合物からなり、このものは、ガスオイルにアップグレードされ得る。

【0105】

場合による、流れ(2)は、例えば、ケロセンおよびガスオイルの混合物(流れ(12))からなり、オリゴマー化工程(a)に送られる。それは、オリゴマー化セクション(a)の反応器内の反応の発熱性をコントロールするために用いられる不活性物の流れに対応する。

40

【0106】

(実施例)

(実施例1(本発明に合致する))

C4オレフィン性炭化水素供給原料は、24.8重量%の1-ブテン、75重量%の2-ブテンおよび0.2重量%のn-ブタンを含み、このものを、図1に記載された方法実施形態に従って、シリカーアルミナ触媒(Axensの市販触媒IP 811)の存在中、温度

50

140～190℃、圧力3.5MPaおよびHSV0.3h⁻¹でオリゴマー化する。直列の3基の反応器においてオリゴマー化反応を実行する。各反応器の間に中間の熱交換器を備え、これは、次の反応器に入る前に冷却を可能にする。

【0107】

オリゴマー化工程の終わりに得られた反応流出物を蒸留によって以下の3つの留分に分離する：

- 1) C4-留分；未反応供給原料を含み、反応流出物の約17重量%に対応し、前記C4留分を、全体的に、オリゴマー化工程にリサイクルする（フレッシュなC4オレフィン性炭化水素供給原料に相対するC4-留分の重量比0.8～1.0に対応する）；
- 2) C5-140℃留分；中間画分を構成し、反応流出物の約64重量%に対応し、前記C5-140℃留分を、全体的に、オリゴマー化工程の入口にリサイクルして、フレッシュなC4オレフィン性炭化水素供給原料に相対するC5-140℃留分の重量比を、3.6とする；
- 3) 140-300℃留分；反応流出物の19重量%に対応し、水素化のために送る。

【0108】

オレフィン性供給原料の転化率は、90重量%以上である。

【0109】

アルミナ担体上のニッケル触媒の存在中で実行される水素化を、180℃で水素3.0MPa下に、HSV0.5h⁻¹、および水素流量50NL/hで実行する。

【0110】

水素化の後に観察されるオレフィン含有率は、非常に低く（臭素価<0.8g/100g）、水素化度は、高い（99%超）ことを意味している。

【0111】

水素化流出物を、次いで、蒸留セクションに送り、そこで、それを、以下の3つの留分に分離する：

- ー 軽質ガソリン留分；140℃を下回る終点を有し、収率は、初期C4オレフィン性炭化水素供給原料中でオレフィンの重量に相対して7重量%にある；
- ー ケロセン留分；140℃-300℃の蒸留範囲を有し、収率は、C4オレフィン性炭化水素供給原料のオレフィンの重量に相対して86重量%である；および
- ー 300+残渣；C4オレフィン性炭化水素供給原料のオレフィンの重量に相対して7重量%に対応する。

【0112】

（（実施例2（本発明に合致する））

（糖の発酵によって得られたイソブタノールの脱水から得られた）バイオベース系C4オレフィン性炭化水素供給原料は、94.5重量%のイソブテンおよび5.5重量%のイソブタンを含んでおり、これを、シリカーアルミナ触媒（Axensの市販触媒IP811）の存在中でオリゴマー化する。その際の温度は、30～90℃であり、圧力は、3.5MPaであり、HSVは、0.3h⁻¹である。オリゴマー化反応を、直列の3基の反応器において実行する。各反応器の間に中間の熱交換器を備え、次の反応器に入る前に冷却することを可能にする。水素化済み最終生成物の一部を、オリゴマー化工程a)にリサイクルし、反応器内の発熱性をコントロールする。このリサイクルは、重量でフレッシュなオレフィン性供給原料の量の3.5倍を表す。

【0113】

オリゴマー化工程の終わりに得られた反応流出物を蒸留によって次の4つの留分に分離する：

- 1) C4-留分；未反応供給原料を含み、反応流出物の約7.1重量%に対応し、前記C4-留分を、全体的に、オリゴマー化工程にリサイクルする（C4-留分のフレッシュなC4オレフィン性炭化水素供給原料に対する重量比0.4～0.6に対応する）；
- 2) C5-140℃留分；中間画分を構成し、反応流出物の約31.4重量%に対応し、前記C5-140℃留分を、全体的に、オリゴマー化工程の入口にリサイクルし、C5

－ 140℃留分のフレッシュなC4オレフィン性炭化水素供給原料に対する重量比を2.0に等しくする；

3) 140－300℃留分；反応流出物の約61.5重量%に対応し、これを、水素化のために送る。

【0114】

オレフィン性供給原料の転化率は、90重量%以上である。

【0115】

140－300℃留分の水素化を、アルミナ担持ニッケル触媒の存在中、180℃で3.0MPaの水素下にHSV0.5h⁻¹および水素流量50NL/hにより実行する。

【0116】

水素化の後に観察されるオレフィン含有率は、非常に低く（臭素価<0.8g/100g）、これは、水素化度が高いことを意味する（99%超）。

【0117】

水素化流出物を、次いで、蒸留セクションに送り、そこで、それを以下の3つの留分に分離する：

－ 軽質ガソリン留分；140℃を下回る終点を有し、収率は、オレフィンの重量に相対して初期C4オレフィン性炭化水素供給原料中で6重量%にある；

－ ケロセン留分；140℃－300℃の蒸留範囲を有し、収率は、C4オレフィン性炭化水素供給原料のオレフィンの重量に相対して89重量%内にある；および

－ 300＋残渣；C4オレフィン性炭化水素供給原料のオレフィンの重量に相対して5重量%に相当する。

【0118】

（実施例3（本発明に合致しない））

実施例1に記載された方法によって処理されたものに類似のC4オレフィン性炭化水素供給原料を実施例3において処理する：それは、24.8重量%の1-ブテン、75重量%の2-ブテンおよび0.2重量%のn-ブタンを含む。

【0119】

実施例1に記載された方法のものに類似の操作条件下にC4オレフィン性炭化水素供給原料をオリゴマー化する。しかしながら、反応流出物のC5－140℃留分を、オリゴマー化工程の入口にリサイクルしない。

【0120】

オリゴマー化工程の終わりに得られた反応流出物を蒸留によって以下の3つの留分に分離する：

1) C4－留分；未反応供給原料を含んでおり、反応流出物の約60.1重量%に相当し、前記C4－留分を、部分的に、オリゴマー化工程に戻し、リサイクル比がC4－留分のフレッシュなC4オレフィン性炭化水素供給原料に対する重量比0.5に相当するようにする；

2) C5－140℃留分；中間画分を構成し、反応流出物の約20.1重量%に相当する；

3) 140＋留分；反応流出物の19.8重量%に相当する；水素化のためにこれを送る。

【0121】

供給原料中のオレフィン性C4化合物の転化率は、約85重量%である。オレフィン性供給原料のC4への転化率（85重量%）は、実施例1に記載された方法により得られたもの（最低90重量%）より低い。

【0122】

実施例1におけるのと同じ条件下に水素化を実行する。

【0123】

水素化流出物を、次いで、蒸留セクションに送り、そこで、それを以下の3つの留分に分離する：

10

20

30

40

50

- ー 軽質ガソリン留分；40℃を下回る終点を有し、収率は、初期C4オレフィン性炭化水素供給原料のオレフィンに相対して40重量%内にある；および
- ー ケロセン留分；140℃－300℃の蒸留範囲を有し、収率は、初期C4オレフィン性炭化水素供給原料のオレフィンに相対して40重量%である。

【0124】

ケロセンの収率（40%）は、実施例1に記載された方法により得られたもの（86%）より低い。

【図面の簡単な説明】

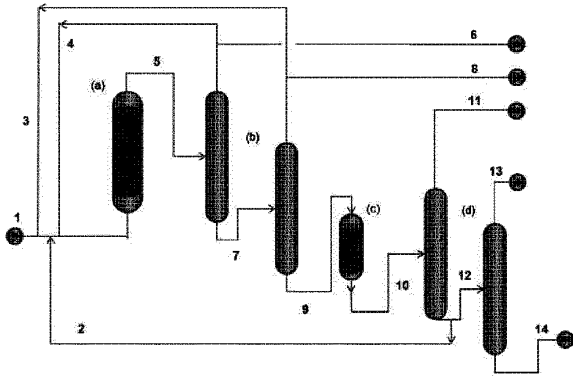
【0125】

【図1】 本発明による方法の実施を図式的に表す。

【図面】

【図1】

Figure 1



10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2023/058741

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C10G 50/00</i> (2006.01)i; <i>C10G 45/36</i> (2006.01)i; <i>C10G 45/40</i> (2006.01)i; <i>C10G 69/12</i> (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C10G Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2016312133 A1 (FICHTL GEOFFREY W [US] ET AL) 27 October 2016 (2016-10-27) figure 1 paragraphs [0039], [0043], [0045], [0046], [0055], [0058], [0059]	1-10
A	US 2016137934 A1 (LUEBKE CHARLES P [US] ET AL) 19 May 2016 (2016-05-19) figure 1 claim 7 paragraphs [0076], [0077]	1-10
A	FR 2887555 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 29 December 2006 (2006-12-29) claim 1	1-10
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 June 2023		Date of mailing of the international search report 29 June 2023
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Ruiz Martínez, C Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members					International application No. PCT/EP2023/058741		
Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US 2016312133 A1			27 October 2016	NONE			
US 2016137934 A1			19 May 2016	US 2016137934 A1			19 May 2016
				WO 2016081242 A2			26 May 2016
FR 2887555 A1			29 December 2006	EP 1739069 A1			03 January 2007
				FR 2887555 A1			29 December 2006
				US 2007015945 A1			18 January 2007

10

20

30

40

50

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2023/058741

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE		
INV.	C10G50/00	C10G45/36
		C10G45/40
		C10G69/12
ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)		
C10G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2016/312133 A1 (FICHTL GEOFFREY W [US] ET AL) 27 octobre 2016 (2016-10-27) figure 1 alinéas [0039], [0043], [0045], [0046], [0055], [0058], [0059] -----	1-10
A	US 2016/137934 A1 (LUEBKE CHARLES P [US] ET AL) 19 mai 2016 (2016-05-19) figure 1 revendication 7 alinéas [0076], [0077] -----	1-10
A	FR 2 887 555 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 29 décembre 2006 (2006-12-29) revendication 1 -----	1-10
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent		
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date		
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)		
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens		
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention		
"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément		
"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier		
"&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
21 juin 2023		29/06/2023
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Ruiz Martínez, C

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale n°

PCT/EP2023/058741

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2016312133 A1	27-10-2016	AUCUN	
US 2016137934 A1	19-05-2016	US 2016137934 A1	19-05-2016
		WO 2016081242 A2	26-05-2016
FR 2887555 A1	29-12-2006	EP 1739069 A1	03-01-2007
		FR 2887555 A1	29-12-2006
		US 2007015945 A1	18-01-2007

10

20

30

40

50

フロントページの続き

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,
ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,C
O,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,I
R,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MU,MW
,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SC,SD,SE,SG,SK,SL
,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

Fターム (参考) 4G169 AA03 BA01A BA01B BA02A BA03A BA03B BA07A BA23A BB14A BC68B
CB02 CB46 DA05
4H129 AA02 CA02 DA13 KA04 KC04X KC10X KC13X KD32X NA23