

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第5016927号  
(P5016927)

(45) 発行日 平成24年9月5日 (2012.9.5)

(24) 登録日 平成24年6月15日 (2012.6.15)

(51) Int. Cl.	F I
C O 7 C 2/58 (2006.01)	C O 7 C 2/58
C O 7 C 9/16 (2006.01)	C O 7 C 9/16
B O 1 J 29/12 (2006.01)	B O 1 J 29/12 Z
B O 1 J 31/12 (2006.01)	B O 1 J 31/12 Z
C O 7 B 61/00 (2006.01)	C O 7 B 61/00 3 O O

請求項の数 9 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2006-551778 (P2006-551778)	(73) 特許権者	505002495
(86) (22) 出願日	平成17年1月26日 (2005.1.26)		アルベマーレ ネザーランズ ビー. ブイ
(65) 公表番号	特表2007-522140 (P2007-522140A)		.
(43) 公表日	平成19年8月9日 (2007.8.9)		オランダ国, 1 0 2 2 エービー アムス
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/000929		テルダム, ニウウェンダムメルカデ 1 -
(87) 国際公開番号	W02005/075387		3
(87) 国際公開日	平成17年8月18日 (2005.8.18)	(74) 代理人	100085545
審査請求日	平成19年12月25日 (2007.12.25)		弁理士 松井 光夫
(31) 優先権主張番号	04075387.3	(72) 発明者	ファン プロエクホーフェン, エマヌエル
(32) 優先日	平成16年2月9日 (2004.2.9)		, ヘルマヌス
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		オランダ国, 1 1 4 1 ディーエヌ モン
(31) 優先権主張番号	60/547,923		ニッケンダム, トリンテル 1 3 1
(32) 優先日	平成16年2月26日 (2004.2.26)	(72) 発明者	サント, ジャン
(33) 優先権主張国	米国 (US)		オランダ国, 3 5 6 4 シーピー ユトレ
			ヒト, パピルスドレーフ 5 6
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体酸および水素化金属を含む触媒を使用するアルキル化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体酸、水素化作用金属、および 6 0 0 における強熱減量として測定された水 1 . 5 ~ 6 重量%を含む触媒の存在下に、アルキル化されるべき飽和炭化水素供給原料をアルキル化剤と接触させることを含む、飽和炭化水素供給原料をアルキル化する方法であって、該触媒がハロゲン成分を含まない、前記方法。

【請求項 2】

触媒が水 1 . 8 ~ 4 重量%を含む、請求項 1 に従う方法。

【請求項 3】

触媒が水 2 ~ 3 重量%を含む、請求項 2 に従う方法。

【請求項 4】

固体酸が、ゼオライト、シリカ - アルミナ、硫酸化酸化物、ジルコニウム、モリブデン、タングステン、若しくはリンの混合酸化物、塩素化アルミニウム酸化物または塩素化粘土、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に従う方法。

【請求項 5】

固体酸が、モルデナイト、ベータゼオライト、X - ゼオライト、および Y - ゼオライトからなる群から選ばれたゼオライトである、請求項 4 に従う方法。

【請求項 6】

水素化作用金属が第VIII族の貴金属である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に従う方法。

## 【請求項 7】

触媒が、アルキル化方法に使用される前に、固体酸および水素化作用金属を含む乾燥触媒に水を加えることによって調製される、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に従う方法。

## 【請求項 8】

水 1 . 5 重量 % 未満を含む触媒を使用してアルキル化方法が開始され、そしてアルキル化方法の間に水が触媒に加えられる、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に従う方法。

## 【請求項 9】

再生された触媒を水含有雰囲気に曝露することによって、または再生段階の間に水含有雰囲気を使用することによって、アルキル化方法の間に水が触媒に加えられる、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に従う方法。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、固体酸および水素化作用金属を含む触媒の存在下に、アルキル化されるべき炭化水素供給原料をアルキル化剤と接触させることを含む、炭化水素供給原料をアルキル化する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

本発明の枠内で、アルキル化の語は、アルキル化されうる化合物、たとえば芳香族または飽和の炭化水素とアルキル化剤、たとえばオレフィンとの反応を言う。飽和炭化水素、一般には分岐された飽和炭化水素をオレフィンでアルキル化して、より高い分子量を持つ高度に分岐された飽和炭化水素を得ることを検討することによって、本発明の範囲を限定することなく、本発明者らはさらに本発明を説明する。炭化水素は、水素および炭素以外の原子を含有しない。

20

## 【0003】

この反応は関心が高い。何故ならばこれは、イソブタンを 2 ~ 6 の炭素原子を含有するオレフィンでアルキル化することによって、高いオクタン価を持ち、かつガソリンの範囲で沸騰するアルキレートを得ることを可能にするからである。より重質の石油留分、たとえば減圧軽油および常圧残渣を分解することによって得られたガソリンと違って、アルキル化によって得られたガソリンは、汚染物質、たとえば硫黄および窒素を本質的に含まず、そのためにクリーンな燃焼特性を持つ。高いオクタン価によって表されるその高いアンチノック特性は、環境に有害なアンチノック化合物、たとえば芳香族化合物または鉛を加える必要を減らす。また、ナフサを改質することによって、またはより重質の石油留分を分解することによって得られるガソリンと違って、アルキレートは、たとえあったとしてもごく少ない芳香族化合物またはオレフィンを含有し、このことは環境的に言って、さらなる有利な点である。

30

## 【0004】

アルキル化反応は酸で触媒される。現在、工業的なアルキル化装置では、液状酸触媒、たとえば硫酸およびフッ化水素が使用されている。このような触媒の使用は、広範な問題を伴う。たとえば、硫酸およびフッ化水素は高度に腐食性であり、そのため、使用される装置は、高品質の要件を満たさなければならない。得られた燃料中に高度に腐食性の物質が存在することは好ましくないため、残留する酸はアルキレートから除かれなければならない。また、相分離が実施されなければならない故に、プロセスは複雑であり、したがって高価である。その上、毒性の物質、たとえばフッ化水素が放出されるであろう危険が常に存在する。

40

## 【0005】

この分野のより新しい進展は、固体酸触媒、たとえばゼオライトを含有する触媒の使用である。国際特許出願公開第 98 / 23560 号は、ゼオライト、たとえば Y - ゼオライト、水素化作用金属としての第 VIII 族の貴金属、たとえば白金またはパラジウム、および任意的にマトリックス物質、たとえばアルミナを含有する触媒を、炭化水素のアルキル化に

50

使用する方法を開示する。

【 0 0 0 6 】

芳香族炭化水素のアルキル化とは対照的に、飽和炭化水素のアルキル化では、水素移動が律速段階である。したがって、飽和炭化水素のアルキル化のための触媒は、水素化作用金属を要求する。

【 発 明 の 開 示 】

【 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

【 0 0 0 7 】

固体酸および水素化作用金属を含み、かつ、さらに水 1 . 5 ~ 6 重量 % ( 6 0 0 における強熱減量 ( L O I ) として測定されかつ触媒組成物の全重量当たり ) を含有し、ハロゲン成分を含有しない触媒の使用が、同等であるがより乾燥した触媒と比較して、より高い活性およびより高いアルキレート品質をもたらすことが、驚くべきことに今見出された。

10

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

【 0 0 0 8 】

本発明に従う方法に使用される触媒

【 0 0 0 9 】

該触媒は、アルキル化方法に使用されるときに、水 1 . 5 ~ 6 重量 % を含む。好ましくは、触媒の水含有量は 1 . 8 ~ 4 重量 % 、より好ましくは 2 ~ 3 重量 % である。

【 0 0 1 0 】

触媒の水含有量は、アルキル化方法に使用している間のその水含有量であり、触媒を 6 0 0 で 2 時間加熱した後の重量減損 ( L O I <sub>600</sub> ) を測定することによって測定される。

20

【 0 0 1 1 】

本発明に従う方法に使用されるべき触媒は、さらに水素化作用金属を含む。好適な水素化作用金属の例は、遷移金属の構成員、たとえば周期表の第VIII族の金属、およびこれらの混合物である。これらの中で、周期表の第VIII族の貴金属が好まれる。白金、パラジウム、およびこれらの混合物が、とりわけ好まれる。水素化作用金属の量は、その性質に依存することになる。水素化作用金属が周期表の第VIII族の貴金属であるときは、触媒は一般に該金属を、金属として計算されかつ触媒の全重量当たり、0 . 0 1 ~ 2 重量 % 、好ましくは 0 . 1 ~ 1 重量 % の範囲で含有するだろう。

30

【 0 0 1 2 】

触媒は、さらに固体酸を含む。固体酸の例は、ゼオライト、たとえばベータゼオライト、M C M - 2 2 、 M C M - 3 6 、モルデナイト、X - ゼオライト、並びに ( H - Y - ゼオライトおよび U S Y - ゼオライト ) を包含する Y - ゼオライト、ゼオライトでない固体酸、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、若しくはスズ ) の硫酸化酸化物、及びジルコニウム、モリブデン、タングステン、リン等の混合酸化物である。好まれる固体酸は、ゼオライト、たとえばモルデナイト、ベータゼオライト、X - ゼオライト並びに ( H - Y - ゼオライトおよび U S Y - ゼオライト ) を包含する Y - ゼオライトである。固体酸の混合物も使用されることができる。さらにより好まれる固体酸は、2 4 . 3 4 ~ 2 4 . 7 2 オングストロームの単位格子サイズを持つ Y - ゼオライトであり、また 2 4 . 4 2 ~ 2 4 . 5 6 オングストロームの単位格子サイズを持つ Y - ゼオライトが最も好まれる。

40

【 0 0 1 3 】

触媒は、付加的にマトリックス物質を含んでもよい。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、粘土、およ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、一般に好まれる。

【 0 0 1 4 】

触媒中に存在する固体酸とマトリックス物質との全重量当たり、好ましくは、触媒は固体酸 2 ~ 9 8 重量 % およびマトリックス物質 9 8 ~ 2 重量 % を含む。触媒中に含有される固体酸とマトリックス物質との全重量当たり、より好ましくは、触媒は固体酸 1 0 ~ 9 0 重

50

量%およびマトリックス物質90～10重量%を含む。触媒中に含有される固体酸とマトリックス物質との全重量当たり、さらにより好ましくは、触媒はマトリックス物質10～80重量%および残部の固体酸を含み、最も好ましくは、触媒はマトリックス物質10～40重量%および残部の固体酸を含む。

【0015】

触媒は、好ましくはハロゲン成分を含有しない。

【0016】

好ましくは、触媒は触媒粒子を含有し、ここで、(i)40～8,000nmの直径を持つ触媒空孔(以下、「マクロポア」)の容積と(ii)触媒粒子の比長との比が0.01～0.90ml/(g\*mm)の範囲にあり、かつ触媒は少なくとも0.20ml/gの全空孔容積を持つ。

10

【0017】

触媒粒子の比長は、この触媒粒子の固形部分の幾何学的体積と幾何学的表面との比として定義される。幾何学的体積および幾何学的表面の測定は、当業者には知られており、たとえば独国特許第2354558号に記載されたように実施されることができる。

【0018】

マクロポア容積並びに全空孔容積は、3.6～8,000nmの直径を持つ空孔に適用されるWashburnの式に基づく水銀圧入によって測定される。

【0019】

好ましくは、マクロポアの容積と比長との比は、0.20ml/(g\*mm)超、より好ましくは0.30ml/(g\*mm)超、またさらにより好ましくは0.40ml/(g\*mm)超、並びに好ましくは0.80ml/(g\*mm)未満である。

20

【0020】

触媒は、少なくとも0.23ml/g、また最も好ましくは少なくとも0.25ml/gの全空孔容積を持つことがさらに好まれる。

【0021】

触媒に含有される触媒粒子は、好ましくは少なくとも0.10mm、より好ましくは少なくとも0.16mm、また最も好ましくは少なくとも0.20mmの比長を持つ。比長の上限は、好ましくは2.0mm、より好ましくは1.0mm、また最も好ましくは0.6mmにある。

30

【0022】

マクロポアの容積は、好ましくは少なくとも0.05ml/g、最も好ましくは少なくとも0.08ml/g、および好ましくは0.30ml/g未満、最も好ましくは0.25ml/g未満である。

【0023】

触媒の粒子は、多くの異なった形、たとえば球、円柱、輪、並びに対称または非対称の多葉形、たとえば3および4葉形を持つことができる。好ましくは、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、また最も好ましくは少なくとも1.0mmの平均粒子直径を持つ。平均粒子直径の上限は、好ましくは10.0mm、より好ましくは5.0mm、さらにより好ましくは3.0mmにある。

40

【0024】

触媒の調製

【0025】

本発明に従う方法に使用される触媒は、固体酸および水素化作用金属を含む既存の触媒の水含有量を調節することによって調製される。

【0026】

既存触媒は、当業界で普通の方法によって調製されることができる。これらの方法は、たとえば固体酸成分をマトリックス物質と混合した後、成形して担体粒子を形成し、続いて該粒子を焼成することを含むだろう。水素化機能は、たとえば担体粒子に水素化作用金属成分の溶液を含浸させることによって、触媒組成物中に取り込まれることができる。

50

## 【 0 0 2 7 】

含浸後、触媒は好ましくは焼成される。

## 【 0 0 2 8 】

還元性ガス、たとえば水素中で、好ましくは 2 0 0 ~ 5 0 0 、より好ましくは 2 5 0 ~ 3 5 0 の範囲の温度で、触媒は還元される。水含有量の調節の前に、触媒への水の添加後に、および／または水含有量を調節する様式として還元を使用することによって、この還元は遂行されることができる（以下を参照せよ）。好ましくは、還元は水含有量の調節の前に遂行される。より好ましくは、乾燥した非還元性ガス（ $N_2$ 、 $He$ 、空気等）中で触媒を乾燥した後に、還元は遂行される。

## 【 0 0 2 9 】

触媒の水含有量は、各種の方法によって調節されることができる。当該方法は、以下に方法 1、2、および 3 として例示される。

## 【 0 0 3 0 】

触媒をアルキル化方法に使用する前に、すなわち触媒を炭化水素供給原料およびアルキル化剤と接触させる前に、触媒を水に曝露することによって触媒の L O I を増加すること、方法 1 は含む。水含有雰囲気（たとえば空気）に、たとえば環境条件で、触媒を曝露することによって、これは達成されることができる。この方法の実施態様は、

- 還元された触媒を、所望の L O I に達するまで水に曝露すること、
- 還元されていない触媒を、所望のレベルを超える L O I に達するまで水に曝露し、続けて触媒を還元し、それによって L O I を所望のレベルに減少させること、
- 還元された触媒を、所望のレベルを超える L O I に達するまで水に曝露し、続けて触媒を不活性あるいは還元性雰囲気中で処理し、それによって L O I を所望のレベルに減少させること、および

- 触媒を、水素および水を含有する雰囲気中で還元することを含む。

## 【 0 0 3 1 】

還元および水への曝露は、現場で（*in situ*）または別の場で（*ex situ*）実施されることができる。現場での還元および水への曝露では、アルキル化方法に使用される反応器中に存在する間に、触媒は還元されそして水含有雰囲気と接触される。アルキル化方法を開始する前に、すなわち触媒を炭化水素供給原料およびアルキル化剤と接触させる前に、この還元および水への曝露は行われる。

## 【 0 0 3 2 】

別の場で還元および水への曝露は、所望の L O I を持つ触媒を、アルキル化がこれから行われる反応器へ輸送することを必要とする。

## 【 0 0 3 3 】

他の実施態様では、触媒は別の場で水と接触されることができ、一方、所望の L O I に到達するための後続の還元は現場で実施される。

## 【 0 0 3 4 】

触媒をアルキル化方法に使用する前に、すなわち触媒を炭化水素供給原料およびアルキル化剤と接触させる前に、所望のレベルを超える L O I を持つ還元されていない触媒を還元することによって、既存触媒の L O I を所望のレベルまで減少させることを、方法 2 は含む。この場合にも、この還元は別の場で、すなわちアルキル化反応器の外で、または現場で、すなわちアルキル化反応器の中で遂行されることができる。

## 【 0 0 3 5 】

所望のレベル未満の L O I を持つ触媒を用いてアルキル化方法を開始し、そしてアルキル化方法の間にアルキル化装置に水を加えることによって、たとえば炭化水素供給原料に水を加えることによって、水含有雰囲気中で触媒を再生することによって、および／または再生された触媒を水含有雰囲気に曝露することによって、現場で水を添加することを、方法 3 は含む。

## 【 0 0 3 6 】

上の方法の２以上の組み合わせも可能である。特に、アルキル化方法が開始される前に触媒のＬＯＩを所望のものに調節し（方法１または２）、そして方法３に従って触媒の再生の後またはその間にそれを再調節することが可能である。

【００３７】

アルキル化方法

【００３８】

好ましくは、アルキル化方法でアルキル化されるべき炭化水素は、分岐された飽和炭化水素、たとえば４～１０の炭素原子を持つイソアルカンである。例は、イソブタン、イソペンタン、イソヘキサンまたはこれらの混合物であり、イソブタンが最も好まれる。アルキル化剤は、好ましくは２～１０の炭素原子、より好ましくは２～６の炭素原子、さらにより好ましくは３～５の炭素原子、また最も好ましくは４炭素原子を持つオレフィンである。最も好ましくは、アルキル化方法は、イソブタンを複数のブテンでアルキル化することからなる。

【００３９】

当業者には明らかであるように、アルキル化方法は、任意の適当な形式、たとえば流動床法、スラリー法、および固定床法を取ることができる。該方法は、所望であればそれぞれアルキル化剤が別に添加される、数多くの床および／または反応器で実施されることができる。このような場合には、本発明の方法は、それぞれ別の床または反応器で実施されることができる。

【００４０】

上述（方法３）のように、触媒のＬＯＩを所望のレベルに増加するために、本発明の方法の間、水が加えられてもよい。アルキル化反応の間、たとえば炭化水素供給原料またはアルキル化剤の供給を介して、この水は導入されることができる。あるいは、以下に記載される任意的な（穏やかな）再生段階の間に水含有雰囲気を使用することによって、または別の中間水和段階で触媒を水と接触させることによって、触媒は水和されることができる。

【００４１】

触媒のＬＯＩがアルキル化方法の間に（すなわちアルキル化反応および／または再生の間に）減少した後、同様な手順が触媒を再水和するために適用されることができる。

【００４２】

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、国際特許出願公開第９８／２３５６０号に開示されたアルキル化方法が適用される。本発明の方法に適用されるプロセス条件は、以下の表にまとめられる。

	温度範囲 [°C]	圧力範囲 [バール]	炭化水素とアルキル化剤 とのモル比
好まれる	-40 – 250	1 – 100	5:1 – 5,000:1
より好まれる	20 – 150	5 – 40	50:1 – 1,000:1
最も好まれる	65 – 95	15 – 30	150:1 – 750:1

【００４３】

任意的に、上記の方法において、触媒は気相中の水素を用いる高温再生に付されてもよい。この高温再生は、好ましくは少なくとも１５０の温度で、より好ましくは１５０°～６００で、また最も好ましくは２００°～４００で実施される。この再生手順の詳細については、国際特許出願公開第９８／２３５６０号、特に４ページ、１２～１９行が引用される。この本文の１節は、引用によって本明細書に取り込まれる。高温再生は、アルキル化方法の間に周期的に適用されることができる。

【００４４】

高温再生の結果、触媒の水含有量が所望のレベル未満まで減少したならば、上記の様式で、たとえば水を炭化水素供給原料若しくはアルキル化剤の供給に加えることによって、または触媒を別の中間水和段階で水と接触させることによって、触媒はアルキル化方法の間に再水和されることができる

【 0 0 4 5 】

好ましくは、高温再生処理に加えて、より穏やかな再生、たとえば国際特許出願公開第 9 8 / 2 3 5 6 0 号、特に 9 ページ、1 3 行 ~ 1 3 ページ、2 行がアルキル化方法の間、適用される。この本文の 1 節が引用によって本明細書に取り込まれる。もっと具体的には、アルキル化方法の間、炭化水素および水素を含有する供給原料と接触されることによって、触媒は好ましくは再生段階に断続的に付され、当該再生は好ましくは触媒の活性サイクルの 9 0 % 以下、より好ましくは 6 0 % 以下、さらにより好ましくは 2 0 % 以下、また最も好ましくは 1 0 % 以下の時点で実施される。アルキル化剤の供給の開始から、触媒含有反応器区間に加えられたアルキル化剤当たりアルキル化剤の 2 0 % が、分子内異性化を計算に入れないで転化されることなく触媒含有反応器区間から出て行く瞬間までの時間として、触媒の活性サイクルは定義される。

10

【 0 0 4 6 】

本発明に従う方法で得られたアルキレート生成物の品質は、そのリサーチ法オクタン価 ( R O N ) によって測定されることができる。R O N は、ガソリンおよび / またはガソリン成分のアンチノック性の評価のめやすである。R O N が高ければ高いほど、ガソリンのアンチノック性の評価は、より有利になる。ガソリンエンジンのタイプに応じて、一般的に言って、より高いアンチノック性の評価は、エンジンの働きにかけては有利である。本発明に従う方法で得られた生成物は、好ましくは 9 0 以上、より好ましくは 9 2 以上、最も好ましくは 9 4 以上の R O N を持つ。生成物中の各種の炭化水素の体積百分率を、たとえばガスクロマトグラフィーによって測定することによって、R O N は得られる。体積百分率は、それから R O N の寄与率を掛けられ、そして合計される。

20

【 0 0 4 7 】

9 0 以上の R O N を持つ化合物の例は、イソペンタン、2 , 2 - ジメチルブタン、2 , 3 - ジメチルブタン、トリメチルブタン、2 , 3 - ジメチルペンタン、2 , 2 , 4 - トリメチルペンタン、2 , 2 , 3 - トリメチルペンタン、2 , 3 , 4 - トリメチルペンタン、2 , 3 , 3 - トリメチルペンタン、および 2 , 2 , 5 - トリメチルヘキサンである。

30

【 0 0 4 8 】

生成物の品質についての同様の関連性のある媒介変数は、生成されたトリメチルペンタン ( T M P ) の量と生成されたジメチルヘキサン ( D M H ) の量との比である。トリメチルペンタンは約 1 0 0 ~ 1 1 0 の R O N を持つ。ジメチルヘキサンは約 6 0 ~ 7 0 の R O N を持つ。したがって、高オクタン価を持つアルキレートを得るためには、最大可能な T M P / D M H 比が望まれる。本発明に従う方法は、少なくとも 2 、好ましくは少なくとも 3 、より好ましくは少なくとも 4 の T M P / D M H 比を持つ生成物を得ることを可能にする。

【 発明の効果 】

【 0 0 4 9 】

以下の実施例によって示されるように、触媒上に存在する当該少なくとも 1 . 5 重量 % の水は、R O N の増加、および同じ転化率レベルを得るのに、より低い反応温度の使用を許すような活性の増加をもたらす。

40

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 5 0 】

実施例

【 0 0 5 1 】

一般試験手順

【 0 0 5 2 】

国際特許出願公開第 9 8 2 3 5 6 0 号に記載された、2 c m の直径を持つ固定床循環式反

50

応器が、触媒押出物 38.6 グラム（乾燥基準で、すなわち水含有量について補正された実際の重量）とカーボランダム粒子（60 メッシュ）との 1 : 1 体積 / 体積混合物を充填された。反応器管の中央に直径 6 mm の熱電対が配置された。反応器は、窒素で 30 分間フラッシュされた（21 Nl / 時）。次に、系は高められた圧力で漏れを試験され、その後圧力は 21 パールに上げられ、そして窒素が水素で置換された（21 Nl / 時）。反応器温度がそれから 1 / 分の速度で 275 °C まで上げられ、そして触媒が 275 °C で還元された。2 時間後、反応器温度は反応温度まで下げられた。

#### 【0053】

水素流が反応温度への到達とともに止められた。イソブタンが約 4,000 グラム / 時の速度で反応器に供給された。イソブタンの約 95 ~ 98 % は反応器に戻された。約 2 ~ 5 % が分析のために排出された。系内に一定量の液体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。系が安定した後、（触媒サンプル中のゼオライトの重量当たりで計算された）0.19 のシス - 2 - ブテン - WHSV を与えるような量のシス - 2 - ブテンが、系に加えられた。系内の全液体流量は、約 4,000 g / 時に維持された。反応器入口におけるイソブタンとシス - 2 - ブテンとの重量比は、約 750 であった。反応器内圧力は 21 パールに達した。

#### 【0054】

1 時間の反応後毎に、イソブタンで 5 分間洗われ、続いてイソブタン中 H<sub>2</sub> 1 モル % の溶液と接触されることによって 50 分間の再生をされ、そしてそれからイソブタンでもう 5 分間洗われることによって、触媒は再生された（洗浄および再生の合計時間は 1 時間）。この洗浄段階の後で、アルキル化が再び開始された。洗浄段階、再生段階、および反応段階の間の温度は同じであった。

#### 【0055】

同じ温度で 24 時間のアルキル化方法の後、擬似定常状態に達した。それから、温度が減少され、そしてもう 24 時間上記のようにアルキル化方法が実施された。したがって、触媒性能は、より高い温度からより低い温度までにわたるいろいろな温度で測定された。

#### 【0056】

該性能は、反応器 1 パスごとのオレフィン転化率およびリサーチオクタン価（RON）によって特性付けられた。国際特許出願公開第 9823560 号の 13 ~ 14 ページに記載されたように RON は決定され、その場合に唯一の例外は、（2, 2, 5 - トリメチルヘキサンを除く）全 C<sub>9</sub> + の RON 寄与率が 90 の代わりに 84 であると推定されたことである。C<sub>5</sub> + アルキレートの収率は、製造された C<sub>5</sub> + 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として定義される。

#### 【0057】

600 °C で 2 時間の加熱後の触媒の重量減損を測定することによって、触媒の LOI は測定された。

#### 【実施例 1】

#### 【0058】

USY - ゼオライト 70 重量 %、白金 0.34 重量 %、およびアルミナ 30 重量 % を含む焼成された触媒が、LOI<sub>600</sub> を 1.7 ~ 10.1 重量 % の範囲のさまざまなレベルに増加するために、いろいろな時間で環境空気と接触された。

#### 【0059】

得られた触媒は、一般試験手順に従って 275 °C で還元された。

#### 【0060】

還元された触媒が、70 °C までの反応温度を使用して、一般試験手順に従ってイソブタンのアルキル化の試験に付された。

#### 【0061】

試験後、不活性雰囲気下に反応器は空にされ、そして触媒の LOI<sub>600</sub> が測定され、それによって触媒上のコークス（すす）の量について重量減損を補正した。Leco（商標）分析器がコークス含有量を測定するために使用された。この装置はコークスを燃焼しそ

10

20

30

40

50



して生成された $\text{CO}_2$ の量を測定する。このように補正された触媒の $\text{LOI}_{600}$ は、 $1.7 \sim 5.0$ の範囲にあった。

【0062】

使用された条件でのアルキル化反応の間、 $\text{LOI}_{600}$ は有意には変化しないことを、実験は証明した。したがって、反応後に測定された $\text{LOI}_{600}$ は、アルキル化反応の間の $\text{LOI}_{600}$ であるとみなされる。

【0063】

もう一つの実験において、焼成された触媒が、一般試験手順に従うが、 $285^\circ\text{C}$ の温度で6時間、直接に還元された。反応器温度を $0.2^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で上げることによって、この温度は到達された。得られた触媒は非常に乾燥しており、 $1.5$ 重量%より有意に低い $\text{LOI}_{600}$ を持っていた。 $\text{LOI}_{600}$ の正確な測定は、乾燥された触媒の吸湿的性質によって妨げられた。

【0064】

転化率 $99.5\%$ におけるRONおよび転化率 $99.5\%$ を得るために要求される反応温度が、触媒の $\text{LOI}_{600}$ に対して図1にプロットされた。乾燥触媒( $\text{LOI}_{600} < 1.5$ 重量%)については、転化率 $99.5\%$ におけるRONは $95.5$ であり、転化率 $99.5\%$ を得るために要求される反応温度は $80^\circ\text{C}$ であった。

【0065】

触媒の水含有量が高ければ高いほど、RONはより高くなり(すなわち、選択率はより高くなり)、かつ転化率 $99.5\%$ を得るために要求される反応温度がより低くなる(すなわち、活性がより高くなる)ことを、図1は明らかに示す。

【0066】

さらに、約 $1.8 \sim 4$ 重量%の間の $\text{LOI}$ に性能の最適点があることも、この図は示す。

【実施例2】

【0067】

USY-ゼオライト70重量%、白金 $0.34$ 重量%、およびアルミナ30重量%を含む焼成された触媒が、一般試験手順に記載された様式で $275^\circ\text{C}$ において還元された。それから触媒は不活性雰囲気下に反応器から抜き出され、カーボランダムから分けられ、そして水約2重量%が吸着されるまで空気に曝露された。

【0068】

触媒は反応器中に再び導入され、 $80^\circ\text{C}$ で水素を用いてフラッシュされ(この温度では水は触媒から本質的に失われないだろう)、そしてアルキル化性能が一般試験手順に従って検討された。

【0069】

いくつかの実験が、それぞれ異なった温度で実施された。

【0070】

RONおよび転化率が、反応温度の関数として図2にプロットされる。

【実施例3】

【0071】

USY-ゼオライト70重量%、白金 $0.34$ 重量%、およびアルミナ30重量%を含む焼成された触媒が、一般試験手順に記載された様式で $275^\circ\text{C}$ において還元された。それから触媒は不活性雰囲気下に反応器から抜き出され、カーボランダムから分けられ、そして $7.7$ 重量%の水が吸着されるまで空気に曝露された。

【0072】

触媒は反応器中に再び導入され、そして一般試験手順に記載された様式で $275^\circ\text{C}$ において再び還元された。これは約2重量%への $\text{LOI}$ の減少をもたらした。次に、アルキル化性能が一般試験手順に従って検討された。

【0073】

いくつかの実験が、それぞれ異なった温度で実施された。

【0074】

10

20

30

40

50

R O Nおよび転化率が、反応温度の関数として図 2 にプロットされる。

【実施例 4】

【0075】

U S Y - ゼオライト 70 重量%、白金 0 . 3 4 重量%、およびアルミナ 30 重量%を含む焼成された触媒が、環境空気と接触されて、約 4 . 1 重量%の L O I <sub>600</sub> が得られた。触媒はそれから還元され、そして一般試験手順に従って試験された。還元後かつアルキル化反応を開始する前の L O I <sub>600</sub> は約 2 重量%になった。

【0076】

いくつかの実験が、それぞれ異なった温度で実施された。

【0077】

R O Nおよび転化率が、反応温度の関数として図 2 にプロットされる。

【0078】

実施例 2 に従って湿らされた触媒を用いると最高の転化率および最高の R O N が得られ、一方、実施例 4 に従って湿らされた触媒は最低の活性および R O N を示すことが、図 2 から理解されることができる。

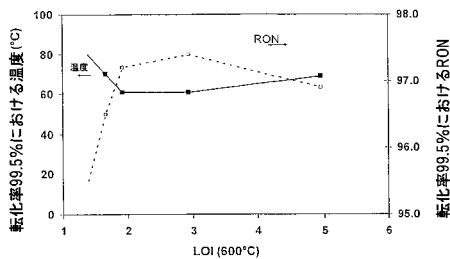
【図面の簡単な説明】

【0079】

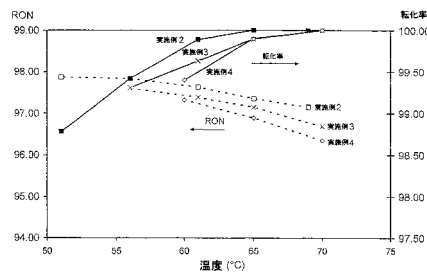
【図 1】反応中の触媒の L O I <sub>600</sub> の関数としての、転化率 99 . 5 %における R O N および転化率 99 . 5 %を得るために要求される反応温度を示すグラフ

【図 2】種々の様式で調製された、約 2 重量%の L O I <sub>600</sub> を持つ触媒についての反応温度の関数としての、R O N および転化率を示すグラフ

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ズイーデンドルプ, ステファン

オランダ国, 1 9 6 5 エヌブイ ヘームスケルク, ズイレンバーグ 1 1

(72)発明者 ヴィンクラー, ニールス

オランダ国, 3 5 5 4 ブイアール ユトレヒト, ロシュス メエウヴィスストラート 3

審査官 今井 周一郎

(56)参考文献 特表 2 0 0 3 - 5 3 4 8 9 8 ( J P , A )

特表平 0 4 - 5 0 2 7 5 6 ( J P , A )

特開昭 4 9 - 0 2 2 3 9 4 ( J P , A )

特表平 0 7 - 5 0 7 8 0 5 ( J P , A )

特開昭 4 9 - 0 2 0 1 0 3 ( J P , A )

特開昭 6 2 - 0 2 9 4 4 3 ( J P , A )

特表 2 0 0 0 - 5 0 0 4 8 5 ( J P , A )

特表平 0 4 - 5 0 2 7 5 7 ( J P , A )

特開昭 6 1 - 0 6 1 6 4 0 ( J P , A )

特開平 1 0 - 1 8 2 5 1 0 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C 2/58 62

C07C 9/16 21