

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4405609号
(P4405609)

(45) 発行日 平成22年1月27日 (2010. 1. 27)

(24) 登録日 平成21年11月13日 (2009. 11. 13)

(51) Int. Cl.

F 1

C 1 O G	50/00	(2006. 01)	C 1 O G	50/00	
C O 7 C	11/02	(2006. 01)	C O 7 C	11/02	
C O 7 C	2/18	(2006. 01)	C O 7 C	2/18	
C O 7 B	61/00	(2006. 01)	C O 7 B	61/00	3 0 0

請求項の数 9 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平10-268528	(73) 特許権者	598055242
(22) 出願日	平成10年9月22日 (1998. 9. 22)		ユーオービー エルエルシー
(65) 公開番号	特開2000-95712 (P2000-95712A)		アメリカ合衆国 6 0 0 1 7 イリノイズ
(43) 公開日	平成12年4月4日 (2000. 4. 4)		, デス プレインズ, イースト アルゴン
審査請求日	平成17年8月30日 (2005. 8. 30)		クイン ロード 2 5, ピー. オー. ボッ
			クス 5 0 1 7
		(74) 代理人	100080115
			弁理士 五十嵐 和壽
		(72) 発明者	ロバート アール. フレイム
			アメリカ合衆国 6 0 0 2 5 イリノイズ
			, グレンビュー, ジュニパー ロード 7
			2 5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 飽和オリゴマー生産のための改良された方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

飽和化オリゴマーを生産する方法において、

a) $C_3 \sim C_5$ のパラフィン類で構成される脱水素化ゾーン供給原料 [16] を、 $C_3 \sim C_5$ のオレフィンを含む脱水素化ゾーン流出ストリーム [20] を生産するために有効な脱水素化条件で維持された脱水素化ゾーン [26] に配置された脱水素化触媒に接触させるステップと、

b) $C_3 \sim C_5$ オレフィンを含む前記脱水素化流出ストリーム [20] の一部と炭素数が少なくとも 8 のパラフィン類で構成されるリサイクル・ストリーム [69] を含有するオリゴマー化ゾーン供給原料 [60] を、炭素数が少なくとも 7 のオレフィン類を含んでいる流出液ストリームをつくりだすのに有効な $93 \sim 260^\circ\text{C}$ ($200 \sim 500^\circ\text{F}$) の温度、 $790 \sim 6996\text{kPa}$ ($100 \sim 1000\text{psig}$) の圧力、そして $0.5 \sim 5\text{ hr}^{-1}$ の L H S V を含むオリゴマー化条件下でオリゴマー化ゾーン [70] 内に配置されたオリゴマー化触媒である固体燐酸触媒と接触させるステップと、

c) 前記パラフィン類と炭素数が少なくとも 7 のオレフィン類を含む前記ゾーン [70] からのオリゴマー化流出液を回収するステップと、

d) 上記オリゴマー化ゾーン [70] からの流出液 [74] の少なくとも一部と水素含有ストリーム [76] を、上記オリゴマー化流出液 [74] の一部内のオレフィン類を飽和化させるのに有効な飽和化条件の下で飽和化触媒を含んだ飽和化ゾーン [82, 86] に送り込んで飽和化ゾーン流出液ストリーム [90] を回収するステップと、

10

20

e) 少なくとも8つの炭素原子を有するパラフィン系炭化水素を含む前記飽和化ゾーン流出液ストリーム [90] の一部 [94] を前記リサイクル・ストリーム [69] として、前記オリゴマー化ゾーン [70] に送り込むステップと、そして

f) C_8 及びそれより重いパラフィン類を含む前記飽和化ゾーン流出液ストリームの一部 [102] を回収するステップを含む飽和化オリゴマーを生産する方法。

【請求項2】

前記オリゴマー化ゾーンが2170kPa (300psig) 未満の圧力下で作動する請求項1の方法。

【請求項3】

前記リサイクル・ストリームが C_8 ないし C_{12} パラフィン類を含む請求項1の方法。

10

【請求項4】

前記オリゴマー化供給原料ストリームが C_4 オレフィン類を含んでいる請求項1の方法。

【請求項5】

前記飽和化ゾーン流出液 [90] の少なくとも一部 [94] を冷却して前記オリゴマー化ゾーン [70] 及び前記飽和化ゾーン [82, 86] に対して前記リサイクル・ストリーム [69] の一部を供給する吸熱液として還流する請求項1の方法。

【請求項6】

前記オリゴマー化ゾーン [70] が固体燐酸触媒の床を含んでおり、前記吸熱液 [72] が少なくとも中間位置の前記床に投入される請求項5の方法。

20

【請求項7】

前記オリゴマー化ゾーンが149～204℃ (300～400 ° F) の温度で作動される請求項1の方法。

【請求項8】

イソブタン含有投入ストリーム [16] からモーター燃料製品を生産する方法において、
a) イソブタンを含む前記投入ストリームを脱水素化ゾーン [26, 34] 内に送り込んで、前記投入ストリームを前記脱水素化ゾーン内で水素と C_4 イソオレフィン類を含んでいる流出液 [20] をつくりだすのに有効な脱水素化条件で脱水素化触媒と接触させるステップと、

b) 水素純度が70～95モル%の水素ストリーム [78] を前記脱水素化流出液 [20] から分離して、前記脱水素化流出液の残りから C_4 イソオレフィンを含む供給流出液 [60] を回収してオリゴマー化ゾーン供給原料ストリーム [60] をつくるステップと、

30

c) 前記オリゴマー化供給原料 [60] とパラフィン含有リサイクル・ストリーム [69] をオリゴマー化ゾーン [70] に送り込んで炭素数が少なくとも8のイソオレフィンで構成されるオリゴマー化流出液 [74] をつくりだすのに有効な93～260℃ (200～500 ° F) の温度、790～6996kPa (100～1000psig) の圧力、そして $0.5 \sim 5 \text{ hr}^{-1}$ の LHSV を含むオリゴマー化条件でオリゴマー化触媒である固体燐酸触媒と接触させるステップと、

d) ステップb) で分離された水素ストリーム [78] の少なくとも一部とオリゴマー化ゾーン [70] からの上記流出液 [74] を分離せずに、上記オリゴマー化流出液 [74] 内のオレフィン類を飽和化させるのに有効な飽和化条件で維持されている飽和化触媒を含む飽和化ゾーン [82, 86] に送り込んで、飽和化ゾーン流出液ストリーム [90] を回収するステップと、

40

e) 前記飽和化ゾーン流出液ストリーム [90] の少なくとも一部を分離ゾーン [92] に送って、炭素数が少なくとも8のパラフィン類で構成された飽和化ストリーム [94] を回収するステップと、そして

f) 前記飽和化ストリーム [94] の少なくとも一部 [69] を前記リサイクル・ストリームとしてステップc) に還流させるステップとで構成されるモーター燃料を生産する方法。

【請求項9】

オリゴマー化ゾーン供給原料ストリームのオレフィン濃度が少なくとも30重量%イソブテンである請求項8の方法。

50

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は一般的には軽オレフィンのオリゴマー化及びその結果できるより重いオレフィン類のオリゴマー化によるガソリン沸騰範囲の炭化水素の生産に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

軽炭化水素の高オクタン価モーター燃料への転化に対しては持続的な需要がある。通常H Fアルキル化と呼ばれている弗化水素酸（H F）触媒を用いてのプロピレン、ブテン類及びアミレン類によるイソブタンのアルキル化は高オクタン価モーター燃料の生産のため
10のかかなり成功的な方法を提供してきた。長期間の安全な操業の歴史があるにも拘らず、H Fアルキル化装置からのH F酸の急激な放出の可能性に関する最近の関心の高まりから、モーター燃料生産のためのH Fアルキル化法の改良あるいはそれに代わる方法の研究が急がれている。すでに存在しているひとつの代替方法は触媒として硫酸を用いる似たようなアルキル化方法である。硫酸の使用はH F酸の使用に関連する危険性の程度を減らす可能性は持っているが、硫酸法は同じ危険性があると同時にH Fアルキル化方法としては経済的でないと考えられている。従って、H F法に代わる別の処理法が依然として求められている。

【0003】

モーター燃料を生産するためにイソブタンを軽オレフィン類と結合させるその他の方法
20も知られており、実際に行われてもいるが、同質のガソリン製品をつくり出すことができず、設置や運転の経費がより高くつく。そうした代替方法のひとつはイソブタンの脱水素化とその結果できるオレフィン類をオリゴマー化してガソリン沸騰範囲の炭化水素を生産する方法である。固体燐酸を用いての軽オレフィン類の分子量がより重いモーター燃料へのオリゴマー化はよく知られており、その利用はH Fアルキル化方法に先立つものである—米国特許出願No.2526966参照。こうしたオリゴマー化法は触媒濃縮及びポリマー化とも呼ばれており、その結果つくられるモーター燃料はポリマー・ガソリンと呼ばれている。

【0004】

オレフィン類を飽和させるためにオリゴマー化によってつくり出されるオレフィン系炭
30化水素ストリームを水素化処理する方法も知られている。英国特許出願No.2186287は選択的に高質ガソリンに脱水素化されるジェット航空機用燃料をつくりだすためのC 4画分の脱水素化及びオリゴマー化について開示している。軽量パラフィン類の脱水素化及びオリゴマー化によってつくられるジェット燃料、ディーゼル燃料及び潤滑油類の水素化処理が米国特許出願No.4,678,645に開示されている。しかしながら、水素化処理はオリゴマー化によってつくられるガソリン画分にとって常に有効である訳ではなく、オクタン価を低下させてしまう可能性もあるが、イソオクテン類を飽和させてイソオクタン類に転化させる上で実際に有効であることが知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的はオリゴマー化ゾーン及び飽和ゾーンの一体化された運転を改良すること
40である。本発明のさらなる目的は、脱水素ゾーンとの組み合わせで、H Fアルキル化に代わる魅力的な方法を提供できるようなオリゴマー化ゾーンと飽和ゾーンのより改良された一体化を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は飽和化されたオリゴマー類の一部をオリゴマー化ゾーンに循環させることで軽
50量オレフィン類のオリゴマー化とその結果としてできるオリゴマー類の飽和とを一体化させる。オリゴマー化ゾーンへの飽和化オリゴマー類の循環はコークスの沈着によるオリゴマー化ゾーンの詰まりを防ぐと同時に、オリゴマー化ゾーンにおけるオクタン価のより高いC₈アイソマーに対する選択性を驚く程改善してくれる。飽和化オリゴマー化流出液か

らの重いパラフィン類の循環によってもたらされる目詰まりの減少はオリゴマー化ゾーンと触媒の寿命の延長、あるいはより低い圧力でのオリゴマー化ゾーンの運転を可能にしてくれる。

【0007】

より低い圧力下での運転は軽オレフィン供給源を提供するためにオリゴマー化ゾーン及び飽和ゾーンが脱水素化ゾーンと組み合わせられる場合に特に有益である。脱水素化のための通常の低圧運転はその運転圧力が下がる程、オリゴマー化ゾーンとのより効率的な統合が可能になる。脱水素化反応器の運転圧力は136~1136kPa (5~150psig) であるのに対して、通常のオリゴマー化ゾーンの運転圧力は通常2170kPa (300psig) を越え、3550kPa (500psig) 程度に達することもしばしばである。オリゴマー化ゾーンの見詰まりを減少させるために飽和したオリゴマー類を循環させることで、圧力が一貫して2170kPa (300psig) 以下に低下する可能性がある。脱水素化ゾーンとオリゴマー化ゾーンとの間の圧力差は1034kPa (150psig) 以下に低下し、それらのゾーンの間での二段階圧縮の必要性をなくしてくれる可能性もある。このように、脱水素化ゾーン、オリゴマー化及び飽和化ゾーンを一体化した構成は選択性の改善と運転コストの改良の両方で利点をもたらしてくれる。

【0008】

従って、ひとつの幅広い実施の形態において、本発明は飽和化オリゴマー類の生産方法である。この方法ではC₃~C₅オレフィンを含むオリゴマー化ゾーン供給原料を93~260℃ (200~500 ° F) の温度、790~6996kPa (100~1000psig) の圧力、そして0.5~5 hr⁻¹ の範囲のLHSVを含むオリゴマー化条件下でオリゴマー化触媒と接触させる。C₈パラフィン類を含むリサイクル・ストリームもその触媒と接触させる。これらのオリゴマー化条件はC₇及びより重いオレフィン類とオリゴマー化ゾーンから回収されるパラフィン類を含んだオリゴマー化流出液ストリームをつくりだす上で有効である。少なくともオリゴマー化ゾーンの一部と水素含有ストリームが飽和化ゾーンに送られて、そのオリゴマー化流出液内のオレフィン類を飽和させるために、飽和化触媒と接触させられる。少なくとも8つの炭素原子を有するパラフィン系炭化水素を含む飽和化ゾーン流出液ストリームの一部も上記リサイクル・ストリームとして該オリゴマー化ゾーンに送られ、C₈及びそれより重いパラフィン類を含む飽和化ゾーンの一部は回収される。

【0009】

より特殊なひとつの実施の形態において、本発明は入力ストリームを含むイソブタンからのモーター燃料製品を生産するための方法である。このプロセスでは、イソブタンを含む入力ストリームが脱水素化ゾーンに送りこまれ、通常、510~649℃ (950~1200 ° F) の温度と、136~1136kPa (5~150psig) の範囲の圧力と0.5~50hr⁻¹ のLHSVを含む脱水素化条件下で脱水素化ゾーン内で脱水素化触媒と接触させ、脱水素化ゾーンからC₄イソオレフィン類を含む脱水素化流出液と水素を回収する。70~95モル%の水素純度で脱水素化ゾーン流出液から水素ストリームを分離した後、その脱水素化ゾーン流出液の残りの部分がC₄オレフィン類を含む液相原料ストリームとしてオリゴマー化ゾーンに送られる。オリゴマー化ゾーンでは、オリゴマー化ゾーン供給原料とパラフィン含有・リサイクル・ストリームが通常、C₇及びそれより重いイソオレフィン類を含むオリゴマー化流出液をつくりだすのに有効な93~260℃ (200~500 ° F) の範囲の温度、790~6996kPa (100~1000psig) の範囲の圧力、それに0.5~5 hr⁻¹ のLHSVを含むオリゴマー化条件下で固体オリゴマー化触媒と接触する。オリゴマー化ゾーンからの流出液は分離されずに水素ストリームと共に脱水素化ゾーンに送り込まれる。飽和化ゾーンではオリゴマー化ゾーン流出液と水素が飽和化条件下で飽和化流出液内のオレフィン類を飽和させる。飽和化ゾーン流出液ストリームの少なくとも一部は分離ゾーンに送られて、C₈より重いパラフィン類を含む飽和化ストリームが回収される。その回収されたストリームの少なくとも一部は上に述べたリサイクル・ストリームとしてオリゴマー化ゾーンに送られる。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明を実施するための基本操作ゾーンはオリゴマー化反応ゾーンである。本発明の適

10

20

30

40

50

切なオリゴマー化ゾーンは多くの形態を取り得る。オリゴマー化プロセスは触媒濃縮あるいは触媒ポリマー化などの多くの名称で知られている。こうした反応を起こすための公知の触媒にはS P A触媒として知られている固体燐酸触媒や米国特許出願No.3,906,053、米国特許出願No.3,916,019及び米国特許出願No.3,981,941に述べられているようなボロントリフルオライドなどの均一な触媒が含まれる。

【0011】

オリゴマー化法のための好ましい触媒は固体燐酸（S P A）触媒である。上に述べたようなS P A触媒は主要成分としてオルトー、ピロー、あるいはテトラホスホリック酸などの燐の酸を含んでいる。これらの触媒は、通常、シリカ系基質と混合してウェット・ペーストを形成することによって形成される。このペーストは焼成してから押しつぶして触媒粒子をつくることもできるし、あるいは焼成する前に押し出し成形してより均一な触媒粒子を形成することが可能である。基質は好ましくはキーゼルガー、カオリン、繊毛虫土、及び珪藻土などの天然性多孔性シリカ含有物質である。強度と硬さを増大させるために、鉱物性タルク、ヒューラー土、及び酸化鉄などの種々の添加物を多少の量だけ基質に加えてもよい。基質と添加物の組み合わせは好ましくは触媒の15～30%の範囲とし、残りは燐酸とする。添加物は基質物質総量の3～20%程度とする。しかしながら、燐酸含有量を低めにするなどこうした組成からのずれも有り得る。さらに、S P Aの組成と生産の詳細については、米国特許出願No.3,050,472、米国特許出願No.3,050,473及び米国特許出願No.3,132,109から知ることができる。

【0012】

本発明においては、オリゴマー化操作ゾーンはその流出条件と降流飽和化ゾーン取入口の取り入れ条件との両立性、及びその取り入れ条件の昇流脱水素化反応ゾーン流出液条件との両立性を増大させるような温度及び圧力下で操作される。オリゴマー化反応ゾーンの好ましい温度は通常は93～260℃（200～500 ° F）の範囲であり、より一般的には149～232℃（300～450 ° F）の範囲、そしていくつかの触媒にとって特に好ましいのは149～204℃（300～400 ° F）の範囲である。本発明をオリゴマー化ゾーンの作動圧力を減らすために用いる場合、オリゴマー化反応ゾーン内部の温度は通常は790～6990（100～1000psig）の範囲であり、より一般的には790～3549kPa（100～500psig）の範囲である。この発明を実施する場合、S P A触媒のための特に好ましい操作圧力は790～2170kPa（100～300psig）の範囲である。また、操作温度を149～171℃（300～340 ° F）の狭い範囲に維持すると選択性がより多量なC₈アイソマーが生産される方向に押しやられることも分かっている。

【0013】

オリゴマー化ゾーンへの供給原料は通常はC₃～C₅オレフィン類及びパラフィン類を含んでいる。好ましいS P A触媒の水和のための低水分含有量を維持するために水蒸気あるいは水を反応器に供給してもよい。オレフィン供給原料の供給源は通常はF C Cプロセスのガス分離部から回収される軽量ガス流、スチーム・クラッキング及びコーカー・オフ・ガスからのC₄ストリーム、あるいは脱水素化ゾーンからの流出液である。オレフィン供給原料ストリームは全体的なC₄オレフィン濃度が少なくとも10重量%という特徴を有している。ほとんどの操作において、このオレフィン供給原料ストリームはC₄オレフィンを含んでいるが、そのすべて、あるいはほとんどがC₃オレフィン類で構成されている場合もある。通常、オレフィン供給原料はC₃～C₅オレフィン濃度が少なくとも30重量%である。好ましい供給原料の場合、C₄オレフィン濃度は少なくとも30重量%であり、より好ましくは少なくとも50重量%である。好ましくはオレフィン供給原料ストリームは少なくとも20重量%、そしてより好ましくは30重量%のイソブテンを含んでいる。イソブテンは好ましくは少なくともブテン総量の33%である。好ましい供給原料のオレフィン成分の圧倒的大部分はイソブテンが大量に含まれた側鎖オレフィン類である。通常のペンテン類とプロピレンとの反応は本発明によるオリゴマー化ゾーンへの供給原料内のイソブテンの高濃度を維持することによって促進される。ペンテン及びプロピレンの高オクタン価アイソマーへのオリゴマー化はアイソマー化ゾーンへの供給原料内のオレフィンの少なくとも

50重量%をイソブテンとすることによって促進される。オリゴマー化ゾーンへの供給原料内に大量のプロピレンが存在している場合は、生成物のオクタン価は供給原料内のブテン留分のうちのイソブテンの割合を上げることによって増大される。大量のプロピレンがオリゴマー化ゾーン内に入る場合は、好ましくはブテン留分は100%イソブテンで構成される。

【0014】

本発明の実施においては、重いパラフィン成分が通常のオリゴマー化ゾーン供給原料と併せて触媒と接触させられる。重いパラフィン成分は少なくとも8つの炭素原子から最大20の炭素原子を有する炭化水素を含んでおり、好ましくは $C_8 \sim C_{12}$ パラフィンを含んでいる。重いパラフィン・ストリームを加えると、オリゴマー化ゾーン内での重いパラフィン類の量がかなり多くなり、好ましくは反応器流出液ストリーム内の C_8 以上のパラフィン類が最低でも20重量%となり、より一般的には各触媒床の取入口で C_8 以上のパラフィン類の含有量が少なくとも25重量%以上となる。 C_8 パラフィン類は特に好ましく、好ましくは第1の触媒床に対する最小必要量として5重量%、そしてオリゴマー化反応ゾーンを通じてのマス・フローの最大50重量%を構成する。

10

【0015】

重いパラフィン成分は投入供給原料と共に工程に入ってもよいし、中間的な位置にあるオリゴマー化反応ゾーンに投入されてもよい。異なった触媒床は好ましくはひとつ、あるいは複数の円筒形で垂直方向に向いた容器内に入れられ、供給原料ストリームは好ましくは反応器の最上部から入り込む。触媒は好ましくはいわゆるチャンバー・タイプ反応器構造内のオリゴマー化ゾーン内部の固定床内に配置される。通常、チェンバー・タイプの反応器は約5つの触媒床を含んでいる。チャンバー・タイプ反応器においては、反応物は一連の大径触媒床を通じて流れる。反応物の温度は追加的な比較的の不活性な炭化水素を熱吸収剤として循環させることでさらに制御できる。オリゴマー化反応ゾーンは通常発熱反応から発生する温度を制御するための冷却剤の中間投入を受け入れるために複数の触媒床で構成される。冷却剤ストリームとしても機能してそのプロセスに寄与する中間投入ストリームとして重いパラフィンを添加することでかなりの利点が得られる。

20

【0016】

重いパラフィン・ストリームを加えた場合、オリゴマー化ゾーンに対する組み合わせ供給原料は好ましくは1:1から5:1のパラフィン対オレフィン比率を有している。通常、オリゴマー化反応ゾーンに対する供給原料のパラフィン濃度は少なくとも50重量%であり、より一般的には少なくとも70重量%である。供給原料ストリーム内に高い割合で存在するオレフィン類はオリゴマー化反応ゾーン内でイソブテンと共に反応させられる。オレフィン転化は通常80~99%の範囲である。主なオリゴマー化生成物は C_7+ の炭素を含むオレフィン類で構成されている。

30

【0017】

未反応の重いパラフィン及び反応の結果としてできるオレフィン系炭化水素を含んだオリゴマー化流出液は飽和化ゾーンに送られる。適切な飽和化反応器は飽和化反応器からのすべてのオレフィン類の基本的には完全な飽和化を行う。オリゴマー化ゾーンからの流出液は軽量留分の分離や回収を行わずに直接に飽和化ゾーンに送られる。オリゴマー化反応器が低圧で操作されるので、ポリマー化流出液を脱水素化反応器に直接送ることができる。発熱性の故に通常飽和化ゾーンはオリゴマー化ゾーンより高い温度で操作されることになり、従ってオリゴマー化からの流出液内の冷却剤とパラフィン類が飽和化ゾーンから熱をさらに放出させるための追加的な吸熱物質を提供してくれる。

40

【0018】

飽和化ゾーンにはいる前に、オリゴマー化流出液は先ず水素含有ガス・ストリームと混合される。このガス・ストリームは少なくとも50重量%の水素を含んでいるべきである。好ましくは、水素含有ガス・ストリームは75%重量%以上の水素濃度を有しているべきである。水素は、水素投入量の大部分を飽和化ゾーンのために供給し、必要な水素の残りはメーク・アップ水素として外部供給源から供給されるようにするために脱水素化部から回

50

収することができ、脱水素化ゾーンが存在しない場合は、外部供給源が必要な水素のすべてを供給するようにしてもよい。飽和化ゾーンに入る水素の全体的純度を向上し、それによって軽炭化水素の量を減らすようにするために、補給ガスの純度は高い方が好ましい。これらの軽炭化水素は、それらの存在が不必要に飽和化ゾーンを通じての物質量を増大させ、それらの比較的高い蒸気圧が降流分離における潜在的に発生可能な炭化水素の量を減らしてしまう可能性があるため、一般的には望ましくない。しかしながら、本発明の構成は脱水素化、オリゴマー化、及び飽和化を統合化した好ましい構成においては、低純度水素ストリームに対応できる分離方式の利用を容易にしてくれる。

【0019】

補給ガス・ストリームは水素対炭化水素比率を0.1~2の範囲、より好ましくは0.15~0.30の範囲とするような割合でオリゴマー化流出液と混合される。

10

本発明による好ましい飽和化反応器はすべての不飽和炭化水素を基本的には完全に飽和化させる。水素化処理ゾーン内部の条件は通常温度が93~316°C (200~600 ° F)、圧力が791~4928kPa (100~700psig)そして液体時間空間速度が1~20hr⁻¹の範囲である。好ましくはこの反応条件は炭化水素供給原料を気相に保つように選択される。水素化処理装置構成は通常、組み合わせ供給原料の温度が水素化処理装置流出液との熱交換で飽和反応温度まで上昇できるような温度で操作される。こうしたやり方でオリゴマー化及び水素化手順へのすべての熱導入が好ましくはオリゴマー化反応ゾーンへの取り入れストリーム上のトリム・ヒーターで行うことができる。

【0020】

20

好ましい水素化処理反応器は水素化処理触媒の固定床を含んでいる。このプロセスで用いることができる触媒性組成物は従来の水素化処理触媒を含む。粘土と周期律表の第VIII族と第VIB族の両方からのアルミナ含有金属元素が特に有用であることが分かっている。第VIII族の元素は鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、パラジウム、オスミウム、インジウム及び白金であり、コバルトとニッケルが特に好ましい。第VIB族金属はクロム、モリブデン、及びタングステンで構成され、モリブデンとタングステンが特に好ましい。金属成分は多孔性の基質物質に支持されている。基質物質はアルミナ、粘土、あるいはシリカを含んでいても差し支えない。特に有益な触媒はコバルト又はニッケル金属の組み合わせをアルミナ基質に対し2~5重量%、アルミナ基質に対しモリブデンを5~15重量%含むものである。これらの金属の重量パーセントはそれらが金属状態で存在していることを想定して計算される。通常の市販の触媒は上に示した比率でCo-Mo又はNi-Moを含浸させた複合剤に基づく球状あるいは押し出し成形加工したアルミナを含んでいる。その他の有益な触媒組成物は15~20重量%のニッケルをアルミナ上に含んでいる。市販触媒のABDは一般的に0.5~0.9 g/ccの範囲であり、表面領域は150~250m²/gの範囲である。一般的に、触媒における金属の含有量が高ければ高い程、その触媒の活性も高くなる。

30

【0021】

飽和ゾーンからの流出液は分離されて、重いパラフィン類のリサイクル・ストリームが得られる。この重いパラフィン成分は製品としての炭化水素を含んでいる。リサイクル・ストリームの分離はオリゴマー化ゾーンに循環させるための十分な量の重い物質と飽和化ゾーンを通じて循環する何らかの吸熱物質を得るために飽和化流出液のラフ・カットを行う簡単な分離装置内で行われる。また、このリサイクル・ストリームは一次分離装置内での軽量物質からの分画後のサイド・ストリームを含んでいてもよい。

40

【0022】

好ましくは、飽和化反応ゾーンからの流出液は吸熱分離装置に導かれる。この吸熱分離装置は比較的高い濃度のC₈あるいはそれより重い炭化水素を含んだ吸熱ストリームを得るために飽和化ゾーン流出液からC₄以下の沸騰物質を高い比率で分離する。飽和化反応ゾーンの流出液から分子量が高い物質を回収することはオリゴマー化反応ゾーンと飽和化反応ゾーンの統合を利する。C₈及びより重い炭化水素のリサイクルは液体濃度が低い圧力でオリゴマー化反応ゾーン内で維持できるようにする非反応性ストリームを提供してく

50

れる。

【0023】

本発明を用いることで得られる低圧オリゴマー化ゾーン操作はオリゴマー化ゾーンより上流の脱水素化ゾーンを好適に一体化するためにも用いることができる。脱水素化ゾーンに対する一般的な供給原料は軽量パラフィン・ストリームを含んでいる。好ましい供給原料はC₄パラフィンが豊富であり、イソブタンを高い割合で含んでいる（ここで用いられている『豊富』という言葉は問題の成分が少なくとも50%の重量又は体積パーセントを有したストリームを意味しており、『比較的豊富』という用語は問題の成分の濃度がその成分を導いた供給原料より高いストリームを意味している。）脱水素化ゾーンに対する供給原料では、より好ましくはイソブタンの濃度が60～99重量%の範囲である。このフィードストリームの一般的な供給源はフィールド・ブタン類、耐火性C₄飽和ストリーム、及びガス回収装置からのブタン類である。イソブタン・ストリームは耐火性ブタン・ストリームあるいはブタンを豊富に含む供給原料を提供する他の供給源から得ることができる。本発明のための好ましい脱水素化反応ゾーンは高圧及び低転化条件を用いることで脱水素化ゾーンとオリゴマー化反応ゾーンを好適に統合してくれる。低い転化率は触媒の非活性化を減少し、特に空間速度が高い場合、ほとんどの脱水素化反応ゾーンが再生条件を低下させても作動できるようにしてくれる。加えて、圧力条件を高くすると特に流出液分離のための圧縮条件を低下し、プロセス効率を向上させてくれる。

10

【0024】

触媒による脱水素化プロセスと反応器構成はよく知られている。適切な脱水素化プロセスは供給原料を水素を含んだストリームと混合させ、その供給原料を反応ゾーン内で触媒と接触させる。本発明による触媒性脱水素化のための好ましい供給原料はイソブタンを圧倒的に含んでおり、プロパンとペンタン類を含んでいる場合もある。触媒性脱水素化プロセスではほぼパラフィン系の炭化水素を処理して、それによってオレフィン系炭化水素化合物を形成する。このプロセスのための適切な脱水素化ゾーンはイソブタンのイソブテンへの低い転化率をもたらし、触媒の目詰まり率は比較的低い。

20

【0025】

本発明の方法においてはいずれの適切な脱水素化触媒でも用いることができる。具体的な脱水素化反応器の構成は触媒及び反応ゾーンの性能特性に依存する。脱水素化ゾーンを低転化率条件で操作する場合は通常オレフィンの収率が10～40重量%の範囲であり、より一般的には20～30重量%の範囲である。脱水素化ゾーン内部での操作条件は好ましくはイソブテン対通常のブテン及びプロピレン比率が1以上であるようなオレフィン流出液ストリームをつくりだすように設定される。触媒の再生は揺動床操作、準再生操作、あるいは継続触媒再生部によって達成することができる。

30

【0026】

触媒性脱水素化反応は耐火性無機酸化物等の多孔性基質と組み合わせられた通常ひとつ又は複数の第VIII族貴金属（例えば、白金、イリジウム、ローディウム、パラジウム）で構成される触媒粒子の存在下で行われる。一般的に好ましい触媒は白金族金属成分、アルカリ金属成分と多孔性基質とによって構成されている。触媒はまたその触媒の性能を好適に改善するプロモータ金属を含んでいてもよい。脱水素化触媒の多孔性基質物質は25～500m²/gの範囲の表面積を有する吸着性高表面積基材であるのが好ましい。

40

【0027】

多孔性基質物質は反応ゾーンで用いられる条件に対して比較的耐火性であるべきであり、二重機能性炭化水素転化触媒において従来用いられている基質物質から選んでよい。多孔性基質物質は従って活性炭素、コークス又は木炭、シリカ又はシリカ・ゲル、酸処理された、あるいはされていないアタプルガス粘土、珪藻土、キーゼルガー、ボーキサイトなど、アルミナ、二酸化ジルコニウム、マグネシア、シリカ・アルミナ、アルミナ・ボリアなどの耐火性無機二酸化物、天然又は合成のモルデナイト又はこれらの物質のひとつ又は複数のものの組み合わせ等合成あるいは天然由来のものを含めた粘土及びシリケート類から選択することができる。好ましい多孔性基質物質は耐火性無機酸化物であり、アルミナ

50

基質物質で最善の結果が得られる。アルミナは最もよく用いられる基質である。好ましいアルミナ物質はガンマ、エータ及びテータ・アルミナとして知られており、ガンマ及びテータ・アルミナが最善の結果を提供する。好ましい触媒は球状粒子の形状をしたテータ・アルミナ基質を有している。1.6mm (1/16") 程度の比較的小さな直径を有する粒子が好ましいが、その粒子は5.6mm (1/4") 程度の大きさであってもよい。

【0028】

白金族成分は最終的な触媒複合物内に元素金属の酸化物、硫化物、塩化物、硫酸化物などの化合物として存在してもよいし、触媒のひとつ又は複数の成分との組み合わせで存在していてもよい。ほとんどすべての白金族成分が元素状態で存在している場合に最善の結果が得られると考えられている。白金族成分は通常は元素ベースで計算して最終的触媒複合物の0.01～2重量%の範囲で含まれている。触媒の白金含有率は0.2～1重量%の範囲であることが好ましい。好ましい白金族成分は白金でパラジウムが次に好ましい金属である。白金族成分は好ましい基質物質との共沈殿、共ゲル化、あるいは基質物質のイオン交換又は含浸などの適切なやり方で触媒複合物に取り込むことができる。触媒を調製するための好ましい方法は通常焼成された基質物質を含浸させるために白金族金属の水溶性分解性化合物を利用する。例えば、白金族成分を基材をクロロプラチナ又はクロロパラジック酸と混ぜ合わせることによってその基材に加えることもできる。通常、塩化水素などの酸が白金族成分の基質物質全体への分散を支援するために含浸溶液に加えられる。好ましい触媒物質の塩化物濃度は0.5～3重量%の範囲である。

【0029】

好ましいアルカリ金属は、供給原料の炭化水素に応じて、通常カリウムカリチウムのいずれかである。アルカリ金属の濃度は0.1～3.5重量%であるが、好ましくは元素ベースで計算して0.2～2.5重量%の範囲である。この成分は個別の工程として、あるいは他の成分の溶解と同時に、上に述べたような方法で加えられてもよい。

【0030】

脱水素化触媒はプロモータ金属を含んでいてもよい。そうした好ましいプロモータ金属のひとつは錫である。この錫成分は0.01～1重量%の範囲で含まれていなければならない。錫対白金の原子比は1：1と6：1の間の範囲である。この錫成分はその成分を基質物質全体に非常に均一な状態で分散させる上で有効であることが知られているいずれかの適切な方法で触媒複合物内に組み込まれてよい。錫成分を組み込む好ましい方法は好ましい基質物質の調製中に共沈殿させる工程を含んでいる。基質物質の調製と白金成分と錫成分の添加についてのより詳細な説明については米国特許出願No.3,745,112参照のこと。

【0031】

好ましい脱水素化ゾーンを低い選択性で運転すると触媒寿命が長くなる。触媒システムと脱水素化ゾーン供給原料の属性に応じて、脱水素化反応ゾーンは固定床、準再生床、あるいは継続触媒再生として作動できる固体触媒を用いる。脱水素化ゾーンの実際の構成は比較的単純であってよく、単一の反応器及び単一のヒーターを含んでいてよい。さらに、脱水素化触媒性反応ゾーンは多重触媒床で構成されていてよい。そうしたシステムのひとつにおいて、触媒は環状床内に入れられ、その環状床を通じて触媒が重力方向に移動する。継続触媒再生システムを用いてのイソブタンの継続脱水素化に適した軽量炭化水素を脱水素化するための好ましい方法は米国特許出願No.5,227,566、米国特許出願No.3,978,150、米国特許出願No.3,856,662及び米国特許出願No.3,854,887に述べられている。

【0032】

好ましい形態で、この脱水素化プロセスは移動床反応ゾーンと再生ゾーンとを用いる。移動床システムは触媒の取り出しや交換中にも生産を好適に維持してくれる。通常の移動床反応ゾーンにおいては、新鮮な触媒粒子が重力によって反応ゾーンを通じて供給される。触媒は反応ゾーンの底部から引き出され、再生ゾーンに移送されて、そこでその全面的反応促進能力を再生するためにその触媒を調整するために以下に説明するような多段再生プロセスが用いられる。触媒は重力によって種々の再生工程を通過し、その後、再生ゾーンから引き出されて反応ゾーンに供給される。移動床における一般的な燃焼、乾燥、再分

散の構成については米国特許出願No.3,653,231及び米国特許出願No.5,227,566に述べられている。

【0033】

本発明による好ましい脱水素化ゾーンの操作条件は通常510～649℃（950～1200 ° F）の範囲の作動温度を含み、少なくとも593℃（1100 ° F）の作動温度が好ましく、さらに610℃（1130 ° F）の作動温度が特に好ましい。比較的高い作動圧力は好ましい脱水素化ゾーンでの転化条件を低くし、通常は377～1136kPa（40～150psig）の範囲である。好ましい脱水素化ゾーンの圧力はより一般的には少なくとも446kPa（50psig）であり、584～860kPa（70～110psig）の範囲の圧力が特に好ましい。低転化率状態での脱水素化ゾーンの操作は水素対炭化水素モル比を0.1～4、より好ましくは0.2程度の低い範囲での脱水素化ゾーンの運転を可能にする。脱水素化ゾーンでの空間速度は0.5～50hr⁻¹の範囲で、通常は10hr⁻¹を上回り、一般的には15hr⁻¹程度である。

10

【0034】

脱水素化ゾーンでの低転化率と低圧は本発明の低圧オリゴマー化ゾーンと一体化した場合の設備の節約をもたらす。例えば、脱水素化流出液からのリサイクル水素の回収では往復コンプレッサを用いることができる。脱水素化ゾーン内での高圧及びその飽和化反応ゾーンとの統合も水素の供給及び回収に関連した設備経費を軽減してくれる。脱水素化ゾーン内での比較的高い圧力の使用も純度が80%以上の水素ストリームの回収につながり、冷却は最小限で済む。脱水素化ゾーンの低転化率操作はイソブタン・リサイクルの量が多いので純度が低い水素ストリームの利用を可能にし、脱水素化ゾーンに対するオレフィン持ち込みの悪影響を緩和してくれる。加えて、脱水素化ゾーンから飽和化ゾーンへの過剰水素の供給は一次精留装置内での、そのプロセスの操作におけるそうした炭化水素の受け入れられないようなロスをもたらす可能性のある過剰イソブタンの回収をもたらしてくれる。

20

【0035】

このプロセス及び種々の操作ステップを添付図面を参照して以下に説明する。C₄パラフィン類が豊富な軽量炭化水素ストリームはライン12を通じて脱イソブタン化カラム10に入る。カラム10はライン96を介して以下に説明する飽和化ゾーン流出液ストリームからのリサイクル物質も受け入れる。脱イソブタン化カラム10は脱水素化ゾーン用の供給原料ストリーム・イソブタンで構成されるサイドカット・ストリームを提供する。

30

【0036】

ライン16は脱水素化ゾーンのための供給原料を交換器98を介して送る。脱水素化ゾーン流出液20から熱を回収するために、ライン16が交換器18を通じて脱水素化ゾーンを通過する際、継続的に加熱が行われる。脱水素化触媒の組成に応じて、反応器及びヒーターの金属製表面上での炭素形成を防ぎ、触媒を不動態化するために少量の硫黄が加えられる場合もある。ライン22は脱水素化ゾーン供給ストリームを水素含有ストリームと組み合わせて結合供給ストリームをつくり、この結合供給ストリームはライン28を介してチャージ・ヒーター24を通じてライン29を介して脱水素化反応器26に入り込む。脱水素化触媒との接触はライン30を介し内部ヒーター32を通じて脱水素化ゾーン反応器26から出てくる供給ストリームからのパラフィン成分の一部を脱水素化して、第2の反応器34内部でイソブタンをさらに転化するための熱を提供する。ライン36は反応器34を通じて加熱され部分的に転化された脱水素化ゾーン供給原料を送り、流出液20を通じて反応器の外に送り出す。

40

【0037】

図はライン38を介して反応器26と34に再生された触媒を供給する触媒再生システムを有する脱水素化ゾーンの操作を示している。触媒移送システム（図示せず）はコークス化された触媒を反応器26及び34の底部からそれぞれ導管42、44を介して触媒リフト導管46内部に送り込む。導管46はコークス化された触媒を再生部48に引き渡す。触媒再生部48はコークス燃焼によって触媒を再生させる。

【0038】

脱水素化ゾーンからの流出液20は少なくとも水素、ブタン、ブテン類、いくつかの軽量

50

炭化水素及び少量の重い炭化水素を含んでいる。ライン20は脱水素化ゾーンからの流出液を交換器18を通じてライン50を介して分離装置52に送り込み、ライン57を介して流出液ストリームからの種々の重い炭化水素成分を取り除く。ライン56は重量成分分離装置52からの蒸気流出物をライン22を介して水素を脱水素化ゾーン供給原料に還流させる水素含有ストリーム回収用の水素分離装置54に送る。本発明による脱水素化ゾーンは比較的不順な水素ストリームで操作しても差し支えない。本発明のための適切な水素リサイクル・ストリームは90重量%以下の水素濃度を有していてもよい。受け入れ可能な水素濃度は70重量%程度の低さであってよく、より一般的には80重量%程度であり、水素含有ストリームの残りの部分は $C_1 \sim C_3$ 炭化水素及び一般的にはいくつかの低い濃度の C_4 炭化水素で構成されている。脱水素化ゾーンへの水素ストリームの純度は、必要であれば、不純物のストリーム22への持ち込みを減らすために分離装置54からの塔頂流出物を冷却することによって増大するようにしてもよい。分離装置54から回収された水素含有ストリームの残りは以下に述べるように飽和化ゾーンへの水素供給原料として役立つ。

【0039】

分離装置54からのボトム・ストリーム60はオレフィン含有ストリーム58と組み合わせられてオリゴマー化反応ゾーンへの組み合わせ供給原料を提供する。ライン58によって移送されるオレフィン含有ストリームはオリゴマー化反応ゾーンに追加的なオレフィンを供給する。ライン58を介して入ってくるオレフィン類は通常のブテン類とイソブテンを含んでおり、 C_3 及び C_5 オレフィン類といくつかのパラフィン類を含んでいてもよい。

【0040】

ライン60は飽和化ゾーン流出液に抗してオリゴマー化供給原料を加熱するために交換器62を通じて組み合わせオリゴマー化ゾーン供給原料ストリームを移送する。ライン64は加熱されたオリゴマー化供給原料をトリム・ヒーター66を通じて移送し、ライン68を介して反応器に送る。本発明によれば、 C_4 及びそれより重いパラフィン類を含む重いリサイクル・ストリームはライン69を介してのオリゴマー化ゾーンに送られる供給原料と組み合わせられる。オリゴマー化供給原料は三段階に分かれた一連のオリゴマー化反応器70を連続的に通過する。追加的な C_8 及びそれより重いパラフィン類は各内部反応ステージに吸熱剤を供給する吸熱剤を供給するための吸熱剤流通ライン72を介して反応器70内部の内部床位置に入る。吸熱剤の投入によって、本発明によって用いられる重量物質が触媒フラッシング及び高オクタン C_8 アイソマーに対する選択性という利点をもたらしてくれる。オリゴマー化反応器70の取出口に接続された流出液パイプ74は押し出し加工物流出液ストリームを回収する。

【0041】

ライン76はオリゴマー化反応ゾーンからの流出液に水素を供給して飽和化反応ゾーンに対する組み合わせ供給原料をつくりだす。ライン76はライン78及び80を介して脱水素化プロセスからの水素を受け取る。いずれの外部補給水素もライン81を介してこのプロセスに入る。好ましくは、オリゴマー化ゾーンからのすべての流出液は加えられた水素と共に直接飽和化ゾーンに入るようにする。飽和化ゾーンは不飽和ガソリン沸騰範囲成分及びオリゴマー化ゾーンからの未反応軽量オレフィンを飽和化してアルキレート品質の製品ストリームをつくりだす。飽和化ゾーンは通常直列に配置された複数の反応器82, 86を用い、供給原料は各反応器を通過する。直列反応器構成によって温度の制御が可能になる。

【0042】

ライン84は交換器89内部で飽和化ゾーンからの流出液との間接的熱交換を行いながら組み合わせ供給原料を移送し、過熱された飽和化ゾーン供給原料はライン87を介して第1の飽和化反応器82内に流れ込む。水素化ゾーンの好ましい構成は二段階水素化処理反応器システムで、このシステムでは第1の飽和化反応器82からの流出液はライン85を介して第2の反応ゾーン86に送られる。第1の反応ゾーンから発する温度を制御するために、重い炭化水素の一部が吸熱ストリームとしてライン88を介して第1の反応ゾーン流出液85に送り込まれる。そして飽和したオリゴマー化反応ゾーン流出液はライン90を介し熱交換器89を通じて、そしてライン91を介して熱交換器62に送られ、そこでライン93を介して吸熱剤分

離装置92に入る前に飽和化反応による熱が回収される。

【0043】

吸熱剤分離装置92は飽和した重い物質を飽和化ゾーンから回収して本発明による液相リサイクル・ストリームを提供する。分離装置92からのボトム・ストリーム94はライン69及び72を介して重いリサイクル物質をオリゴマー化ゾーンに供給し、さらに吸熱剤をライン88を介して飽和化反応ゾーンに供給する。重い物質の残りは脱イソブタン装置10からのボトム生成物としてライン102を介してそのプロセスから引き出すためにライン95を介して分離装置オーバーヘッドに還流される。分離装置92からのオーバーヘッド物質とライン95を介して供給されるいずれの追加的分離装置残留分はライン96を介して受け取られ、主にアルキレート品質の生成物と未反応ブタン類を含んでいる。分離装置ストリーム96からのさらなる熱回収は交換器98内で行われ、最初、脱イソブタン装置10からの脱水素化ゾーン入力ストリームの温度を上昇させる。

10

【0044】

本発明の好ましい構成では分離装置オーバーヘッド・ストリームを含む生成物を脱水素化ゾーン供給原料ストリームの最初の生産と同時に蒸留を行うために脱イソブタン装置10を用いる。好ましい脱イソブタン装置槽はオーバーヘッド・ストリームとして軽量成分を分離すると同時に、上に述べた脱水素化ゾーン供給原料をサイドカットとして供給する。この脱イソブタン装置カラムはサイドカット・ストリームを介して脱水素化ゾーンへの供給原料に高濃度のイソブタン類を提供するように設計される。脱イソブタン装置は通常80重量%のイソブタン純度をもたらし、より好ましくは95重量%以上のイソブタン純度をもたらす。このカラムは又オーバーヘッド・ストリーム100を介して脱水素化ゾーン供給原料ストリームから残っているC₄以下の物質を分離するように作動する。一次分別装置も飽和されたオリゴマー化ゾーン生成物成分をボトム・ストリーム102として引き渡す。この好ましい構成における脱イソブタン装置はそのプロセスから過剰な未反応ブタンを引き出すために正常なC₄サイドカット・ストリームを供給するように作動してもよい。サイドカットは熱交換器106内部でC₄投入ストリームとの間接的熱交換によって追加的な熱を供給することができるライン104を介して引き出される。

20

【0045】

【実施例】

本発明の付随する利点をさらに十分に示すために、以下のテストを実施した。

30

比較対照実験例 1

13重量%の通常ブテン、17.7重量%のイソブテン及び69.4重量%のイソブタンの組成を有する供給原料ストリームをシリカ系基質に燐酸を加えて焼成した混合物を含む固体燐酸触媒約50ccと接触させた。直径及び6.4mm (1/4") を長さが22mm (7/8") の粒子で構成された触媒を体積70ccのスチール製反応器槽に入れた。粒子間の空隙体積を注意深くサンド・パッキングすることでチャンネリングを防いだ。供給原料は190°C (374 ° F) の温度と3549kPa (500psig) の圧力で反応器に入り、2 hr⁻¹の液体時間空間速度で反応器を通過した。オリゴマー化反応は202°C (396 ° F) の最大反応器温度をつくりだした。反応器流出液のサンプルを回収、蒸留、分析してC₄オレフィンの転化と生成物の炭素数選択性を判定した。分析の結果を表1に示す。

40

【0046】

【表1】

原 料	転化率, %	炭 素 数 選 択 率, 重 量 %				
		5-7	8	9-11	12	>12
比較対照 実験例 1	n-C ₄ -=85 iso-C ₄ -=91 全 C ₄ -=88	8.4	56	5.2	28	2.4
実施例 1	n-C ₄ -=81 iso-C ₄ -=91 全 C ₄ -=86	4.7	66.2	3.9	24.6	0.6

10

【0047】

実施例 1

重いリサイクル流の利点を実証するために、さらに25重量%の通常C₈パラフィン類を比較対照実験例 1 の供給原料に加えて、比較対照実験例 1 と同じ作動条件及び同じ触媒を用いて運転を行った。オリゴマー化ゾーンは200℃ (392 ° F) の最高温度に達した。この反応ゾーンからの流出液のサンプルを再度蒸留、分析したところ、C₈オレフィンをかなり高い割合で含んでいることが分かった。この分析の結果も表 1 に示してある。

20

【0048】

比較対照実験例 1 と実施例 1 の比較は、ほぼ等しいC₄オレフィン転化でC₅パラフィンの添加が反応流出液の選択性を非常に望ましいC₅アイソマーの生産の方向へ、そしてより高い炭素数アイソマーとより低い炭素数アイソマーの両方の生産からは驚くほど離れる方向にずらすことを示している。この例が示すように、本発明によるリサイクル・ストリームはオリゴマー化の高オクタンC₈アイソマーに対する選択性をかなり改善してくれる。

【0049】

比較対照実験例 2

8.4重量%の通常ブテン、21.9重量%のイソブテン及び69.7重量%のイソブタンの組成を有する供給原料ストリームを比較対照実験例 1 及び実施例 1 で用いられたタイプの固体燐酸触媒約50ccと接触させた。反応器槽と触媒負荷方法も比較対照実験例 1 及び実施例 1 で用いられたタイプと同じであった。供給原料は191℃ (376 ° F) の温度と3549kPa (500 psig) の圧力下で反応器に入り、2 hr⁻¹の液体時間空間速度で反応器を通過した。反応器流出液のサンプルを回収、水素化、蒸留、分析して、C₄オレフィン類の転化、生成物の炭素数選択性、そしてリサーチ及びモーター・オクタン価を判定した。分析結果を表 2 に示す。

30

【0050】

実施例 2-4

C₈より重い成分およびより低い操作温度がもたらす利点を実証するために、追加的な25重量%の通常C₁₂パラフィン類を比較対照実験例 2 の供給原料に加えて、作動温度と空間速度をより低くし、比較対照実験例 2 と同じ触媒で運転した。供給原料にC₁₂成分を加えて行った3回の運転での流出液の蒸留と水素化後の転化率、選択性、そしてリサーチ及びモーター・オクタン価を表 2 に実施例 2-4 として示してある。

40

【0051】

【表 2】

原 料	温 度℃ 入口/最高	LHSV, HRS ⁻¹	転化率, %	炭素数選択率, 重量%					RON	MON
				5-7	8	9-11	12	>12		
比較対照 実験例2	191/206	2	n-C ₄ -=83 iso-C ₄ -=94 全 C ₄ -=91	10.5	51	6	30	2.5	83.3	84.6
実施例2	153/161	2	n-C ₄ -=54.5 iso-C ₄ -=96.5 全 C ₄ -=87	0.8	87.2	0.3	11.7	—	101	95.0
実施例3	160/171	2	n-C ₄ -=63.7 iso-C ₄ -=95.9 全 C ₄ -=88.7	1.3	83.1	0.9	14.7	—	99.7	94.7
実施例4	165/170	0.75	n-C ₄ -=83 iso-C ₄ -=96.5 全 C ₄ -=94	2.3	75.3	1.6	20.8	—	97.9	93.2

【0052】

比較対照実験例2より低くした温度で行った3回の運転結果は通常のC₁₂パラフィン類の添加によってC₈選択性がかなり改善されたことを示している。実施例2及び3は両方とも転化率をわずかに下げただけで、比較対照実験例2よりC₈アイソマーに対するずっと高い選択性を示している。選択性が改善されたことで比較対照実験例2でC₁₂成分を添

10

20

30

40

50

【 0 0 5 3 】

本発明の方法は、オクタン価がより高いC₈アイソマーの選択性を著しく改善するとともに、触媒寿命を著しく長くするものである。

【図 1】 本発明を実施する設備のフローダイアグラムを示す。

10

- 60 オリゴマー化ゾーン供給原料
69 リサイクルストリーム
70 オリゴマ~~ー~~化ゾーン

[illegible]

フロントページの続き

- (72)発明者 ローレンス オー. スタイン
アメリカ合衆国 60558 イリノイズ, ウェスターン スプリングス, ジョンソン 4830
- (72)発明者 ブライアン エス. ムルドーン
アメリカ合衆国 60056 イリノイズ, マウント プロスペクト, サウス エドワード スト
リート 113
- (72)発明者 スティーブン シィ. ギムレ
アメリカ合衆国 60188 イリノイズ, キャロル ストリーム, ロッキィ バリー ウエイ
921

審査官 澤村 茂実

- (56)参考文献 特開昭62-285986 (JP, A)
米国特許第5811608 (US, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C10G 1/00-99/00
C07C 1/00-15/62