

[Regular Paper]

Selective Synthesis of Gas Oil via Oligomerization of Light Olefins Catalyzed by Methanesulphonic Acid

Shingo TAKEUCHI^{†1)}, Tetsuya MOCHIHARA^{†1)}, Takeshige TAKAHASHI^{†1)*}, Takami KAI^{†1)}, Yasumasa MORITA^{†2)}, and Seijuro MAIYA^{†2)}^{†1)} Dept. of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kagoshima University, 1-21-40 Korimoto, Kagoshima 890-6605, JAPAN^{†2)} Japan Petroleum Exploration Co., Ltd., 1-7-12 Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0005, JAPAN

(Received August 29, 2006)

The oligomerization of light olefins, such as ethylene, propylene, 1-butene and isobutene, catalyzed by methanesulphonic acid (MSA) was evaluated to synthesize liquid hydrocarbons in a high pressure continuous flow reactor for 250 min at 20 to 40°C. The liquid hydrocarbons separated from the MSA catalyst were analyzed by combined gas chromatography with mass spectrometry. The hydrocarbons were classified by molecular weight as gasoline, kerosene and light oil. Although ethylene and propylene were slightly dissolved into the MSA, no further liquid product was obtained after the reaction period. The yield of liquid product from isobutene was larger than that from 1-butene. The selectivity for gasoline was lower than that for kerosene or light oil. The recovered MSA was replaced 10 times into the reactor to elucidate the effect of recycling on catalyst deactivation. The activity of recycled MSA was the same as the fresh catalyst. On the other hand, the reaction mixture catalyzed by sulfuric acid was not separated into the hydrocarbon layer and catalyst layer after recycling 3 times. Oligomerization of 1-butene with a small amount of water to clarify the effect of impurity showed that the catalytic activity of MSA sharply decreased with water content. Methanesulphonic acid is an effective catalyst for the selective synthesis of gas oil from butenes.

Keywords

Methanesulphonic acid, Light olefin, Butene, Selective synthesis, Gas oil

1. 緒 言

現在、石油製品としてガソリン、灯油、軽油などの白油の需要が増加し、反対に燃料油としての重油類の需要が減少している。低硫黄含量の白油の増大する需要に応えるために、重質油の熱分解あるいは接触分解を原理とする多くのプロセスが実用化されている。また、原油価格の高騰とともに石油化学の原料であるナフサの価格が上昇し、重質油を分解して得られた中質油が石油化学用原料油として利用されている。重質油の直接および間接脱硫装置、減圧軽油や残油を原料とし高温下で分解する流動接触分解装置（RFCC）あるいは重質ナフサを水素気流中で高温、高圧下において接触改質を行うと、目的の軽質油とともに低級パラフィンあるいはオレフィンが副生する。低級オレフィンの中で、エチレンおよびプロピレンはポリマーの原料として有用であるが、C4オレフィン類はその利用が限定されている。これを原料としてガソリンを中心とする有用なアルキレートを製造するプロセスがアルキレーションプロセスである¹⁾。古くは、塩化アルミニウムを触媒とするプロセスがあったが、反応条件が過酷であり、生成した水酸化アルミニウムの

処理が困難であったため、現在では硫酸あるいはフッ酸を触媒とするアルキレーションが一般的に行われている^{2)~4)}。硫酸あるいはフッ酸を使用するプロセスにも以下のような問題点がある。

硫酸は腐食性および毒性が強く、環境汚染の原因になる。また、硫酸触媒をリサイクル使用するためには、使用済み硫酸を分解してSO₂に戻し、これを酸化触媒によりSO₃に転化する再生プロセスが必要である。1 klのアルキレートを生産するために、約60 kgの新硫酸を消費することが知られ、大量の硫酸を再生しなければならない⁵⁾。また、硫酸触媒を使用したアルキレーションは大きな発熱反応であるにもかかわらず、反応温度を10°C以下にしなければならず、冷却のために大きなエネルギーが必要である。さらに、低温で操業すると、生成したアルキレートのオクタン価は高くなるが、反応液の粘度が上昇し、均一な温度制御が困難と言われている。

フッ酸は常温、常圧でフッ化水素が気化するため、反応装置の腐食性に留まらず、漏洩による人体に対する毒性が問題視されている。また、フッ酸触媒を使用したアルキレーションを低温で行うと、硫酸触媒と同様に液粘度の上昇とともにフッ化アルキルが副生する⁶⁾。

これらの理由により、現在実用化されている酸触媒よりも経済的で、環境にやさしく、より効率的なアルキレーションプロ

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: takahashi@cen.kagoshima-u.ac.jp

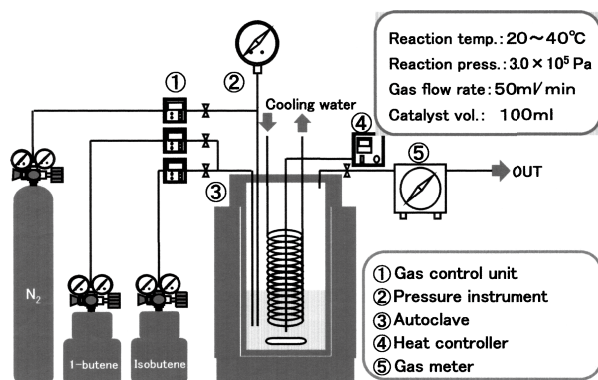


Fig. 1 Experimental Apparatus for Olefin Oligomerization

セスが求められている。この目的を達成するため、トリフルオロメタンスルホン酸を触媒とするプロセス⁷⁾あるいはゼオライトに金属を担持させた2元素固体触媒開発が行われている⁸⁾。しかしながら、触媒の活性劣化が著しく、現在のところ実用化されたプロセスはない。低級パラフィンとオレフィンを反応させるアルキレーションでは、生成油がガソリンに偏っているが、これを灯油あるいは軽油に自由に制御できるプロセスが実現できれば、C4オレフィンの有効利用になると考えられる。

本研究では灯油あるいは軽油のような中質油の合成を目的に、メタンスルホン酸 (MSA) を触媒として、炭素数が2から4までのオレフィン類のオリゴメリゼーションを行い、各オレフィンの反応性および生成物分布に及ぼす反応条件の影響について検討した。また、液状炭化水素 (LHC) の生成量に及ぼすMSAの繰返し回数について検討した。さらに、少量の水をMSAに添加して反応を行い、オリゴメリゼーション速度に及ぼす水添加量の影響について検討した。最後に見かけの反応速度式を導出し、LHCの生成量に及ぼす反応条件の影響について検討した。

2. 実験方法

2.1. 反応物質

メタンスルホン酸 (MSA) は市販品をそのまま使用した。MSAはベンゼン、シクロヘキサンのような炭化水素にはほとんど溶解しないが、水には任意の割合で溶解するため、大気に触れないよう密閉して保存した。また、反応性の比較のために使用した硫酸は市販品をそのまま使用した。

反応には、エチレン、プロピレン、1-ブテンおよびイソブテン (2-メチル-1-プロペン) を主として使用した。これらは、すべて市販品で純度は最低のオレフィンでも99%以上であった。

2.2. 実験装置および方法

Fig. 1に本研究で使用した反応装置の概略を示す。反応器は、容積が300 mlのステンレス製オートクレーブで、10 atmまでの圧力に耐えるように作製されている。オートクレーブのふたの部分には、ガスの供給口、ガスの排出口、熱電対の挿入口、水冷用の冷却コイルが取り付けられている。反応に使用するガスは加圧容器からマスフローコントローラーを経由して供給される。

オートクレーブ型反応器を十分乾燥させた後、100 ml (148 g)

のMSAを添加した。オートクレーブを密封した後、100 ml/minの流速で窒素を60 min供給し、残存する空気を除去した。この操作とともにマグネチックスターラーを用いて内部を攪拌し、冷却水流量とマグネチックスターラーに取り付けられたヒーターの入力を制御して設定温度 (20℃~40℃) に調節した。指定した反応温度に到達したことを確認した後、反応器の出口を閉じた状態で、マスフローコントローラーを操作しながら、一定流量のオレフィンを供給した。このとき、反応開始時のマスフローコントローラーの設定は60 ml/min以下とし、反応圧力は 3.0×10^5 Paとした。ガスを供給するとともに流量を2 min間隔で記録し、この積分量から供給したオレフィンの総量を計算した。予備実験として、供給した1-ブテンを冷却・回収して得た量と積分量との比較を行った。その結果、供給時間が30 min以上であれば、両者は±2%以内の誤差で一致することを確認した。所定時間 (標準的には250 min) 流した後、オレフィンの供給を停止した。反応の停止後、反応器内の圧力を常圧に戻し、液状生成物 (以下、Liquid Hydrocarbon: LHC) を分液ロートに採取しMSA相とLHC相に分離し、それぞれの質量を測定した。また、MSA相は分液ロート内に24時間放置し、生成したLHC相を再び分離し、それぞれの質量を測定した。LHC相を分離したMSA相は再び反応器内に戻し、次の実験に使用した。LHCの収率およびオレフィンの反応率は二つの時間で得られたLHCの和を供給したオレフィンの質量で除して求めた。

生成したLHCは、ガスクロマトグラフを備えた質量分析装置 (GCMS: 島津: GC-17A+GCMS-QP5050A, ガラスキャピラリーカラム: 長さ60 m, 充填剤: DB-1) を用いて分子量分布を求めた。炭素数が9以下をガソリン留分、炭素数が10から14までを灯油留分、炭素数が15から18までを軽油留分とし、それぞれの選択率を計算した。なお、GCMSの感度に及ぼす炭素鎖の影響を検討する目的で、C6からC20の直鎖炭化水素の混合標準試料を注入して、その質量比とピーク面積比との関係を測定した。その結果、GCMSのピーク比は炭素数によらず、試料の質量比になることを確認した。よって、ピーク比から直接選択率を計算した。

反応温度を変化させて同様な実験を10回繰り返した。LHC収率および各留分の選択率は、同一MSAを用いた10回の繰返し反応の平均値で示した。対照実験では、MSAを濃硫酸に代えて同様な実験を行った。

3. 実験結果および考察

3.1. オレフィンのオリゴメリゼーションに及ぼす反応条件の影響

1-ブテン、プロピレンおよびイソブテンを反応温度293 Kで供給したときのマスフローコントローラーの読みから求められた流量と反応時間の関係をFig. 2に示す。プロピレンは、反応開始後の短い時間では設定流量に近い値を示すが、ガスの供給後の短い時間で急速に減少した。流量が完全にゼロにならないのは、プロピレンがMSAにゆっくり溶解するためと考えられた。Fig. 2には示していないが、エチレンを供給したときには、プロピレンよりも短時間で流量がゼロになった。エチレンあるいはプロピレンを供給したとき、少量のオレフィンがMSAに

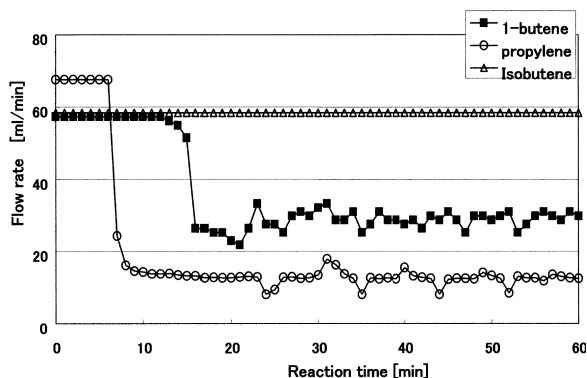


Fig. 2 Relationship between Olefin Flow Rate and Reaction Time

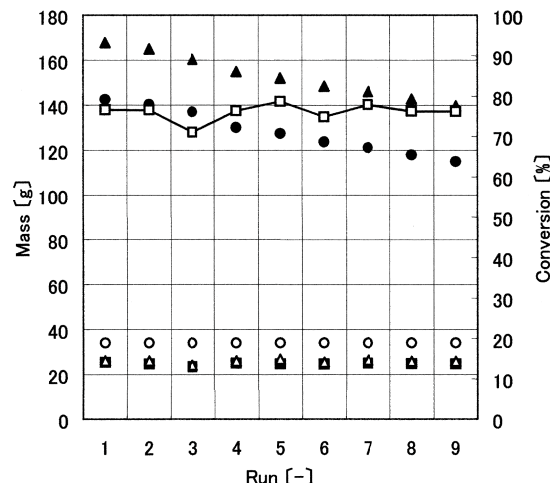
溶解するが、250 min の反応終了後、LHC はほとんど得られなかった。すなわち、エチレンおよびプロピレンは、わずかに MSA に溶解するものの反応をせず、オートクレーブを開放したときに気体のままで系外に排出されたと考えられた。

1-ブテンでは反応開始後 15 min 程度までは 50 ml/min の流量を示すが、それ以降急速に減少して 30 ml/min 程度で一定になった。これに対して、イソブテンでは、反応の全体にわたって、50 ml/min で一定になった。イソブテンでは、供給されたオレフィンが MSA に溶解し、これが速い速度で炭化水素に変化するため反応器内の圧力が常に 3.0×10^5 Pa 以下になり、オレフィンが恒常的に供給された。LHC の収量は、使用したオレフィンにより異なるが、1-ブテンで反応量の 80% 程度になった。

硫酸を触媒として 1-ブテンを供給すると、供給流量と反応時間の関係は Fig. 2 に示した MSA 触媒のときと同様な傾向になるが、反応後の LHC 収量は MSA の場合よりも少なく、1-ブテンを使用したとき、繰返し実験の 1 回目においても反応したブテンの 50% 以下であった。このとき、硫酸が茶褐色に変化したことから、オレフィンが硫酸に溶解すると同時に C18 以上の炭化水素が生成し、これがさらに重合・脱水素反応を引き起こし、炭素含量の大きな炭化水素（コーク）に変化したためと考えられる。硫酸触媒では、繰返し回数が 3 回目で黒色になるとともに液粘度が上昇して、分液ロートによる LHC 相と硫酸相の分離が困難になった。そのため、繰返し実験は 3 回で停止した。

3.2. メタンスルホン酸の再使用の影響

触媒の活性劣化を検討する目的で、反応終了後に回収した MSA を使用して、繰返し 1-ブテンの反応を 250 min 行った。反応前質量、反応後質量、この差から求められる反応液の増加量、1-ブテン供給量、LHC 収量、1-ブテン反応率と繰返し回数との関係を Fig. 3 に示した。ここで、反応率が 100% にならないのは、反応終了後、反応器のふたを開放する際、供給した 1-ブテンの一部がそのまま系外に排出したためである。また、反応前の質量および反応後質量が繰返し回数とともに減少するのは、MSA を含む反応液の一部が分液ロート等に付着して完全に回収できないためである。Fig. 3 から、反応率は繰返し回数にかかわらず 70% 程度と一定になった。MSA を 10 回繰返し使用しても反応性には変化がなかった。また、MSA はわずかに着色するが、液粘度の上昇は観察されなかった。



● MSA before reaction, ▲ MSA after reaction, ■ React. mixture increase, ○ Feed olefin mass, △ Product of liquid, □ Olefin conversion.

Fig. 3 Effect of MSA Recycling on LHC Yield and 1-Butene Conversion at 20°C

MSA を使用して反応温度を 20°C から 40°C まで変化させて 10 回の繰返し実験を行ったが、反応温度による MSA 液の着色の程度および性状には大きな影響は観察されなかった。

それぞれの温度で得た LHC を GCMS を用いて分析した。そのときのチャートは Fig. 4 に示す。使用したガスクロカラム充填剤では、ピークは分子量の順序に現れるので、分子量が既知の炭化水素を標準資料として炭素数の同定を行った。この炭素数分布から、LHC を Fig. 4 に示すようにガソリン、灯油および軽油に分け、それぞれの選択率を計算した。1-ブテンが単に重合してオリゴマーになるのであれば、その炭素数は 4 の倍数になるはずである。しかしながら、Fig. 4 から分かるように、各種の炭素数をもつ炭化水素が生成した。これは、オリゴメリゼーションで生成した主としてオレフィンからなる LHC が MSA と反応し、異性化、解裂、再結合を起こした結果と考えられた。

Fig. 5 に MSA を触媒としたときの LHC の選択率と反応温度の関係を示した。選択率は 10 回繰返し実験の平均値である。ガソリン留分は、10% 以下であり、中質油が選択的に得られることが分かった。また、反応温度とともにわずかに灯油留分が減少し軽油留分が増加した。これは、反応温度とともに重合率が増加したためと考えられる。これに対して、硫酸を触媒として使用したときの生成油の選択率を Fig. 6 に示した。前述したように、硫酸触媒では 3 回以上の繰返し実験ができなかったため、選択率は 3 回の平均値である。低温におけるパラフィンとオレフィンを同時に供給するアルキレーションと異なり、ガソリン留分が少なく、灯油留分が主として生成した。パラフィンが反応に関与するアルキレーションでは、生成物がオレフィンではなくパラフィンであり、生成物がさらなる反応に関与せず分子量の小さなガソリンに留まった。一方、オリゴメリゼーション反応では、硫酸触媒と MSA 触媒の生成物分布にはほとんど差がないことから、両触媒によるオリゴメリゼーションの

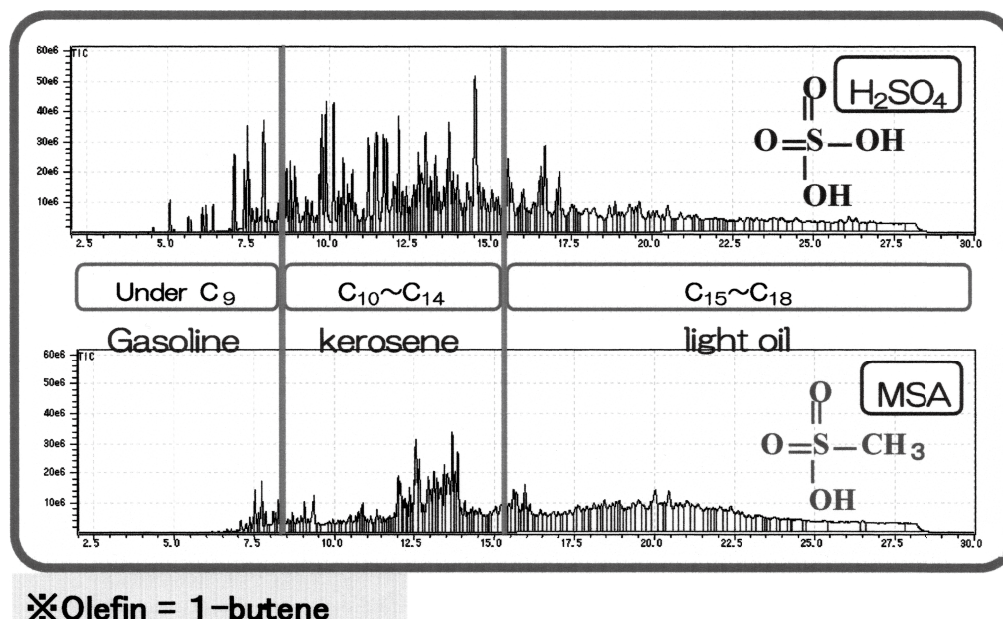
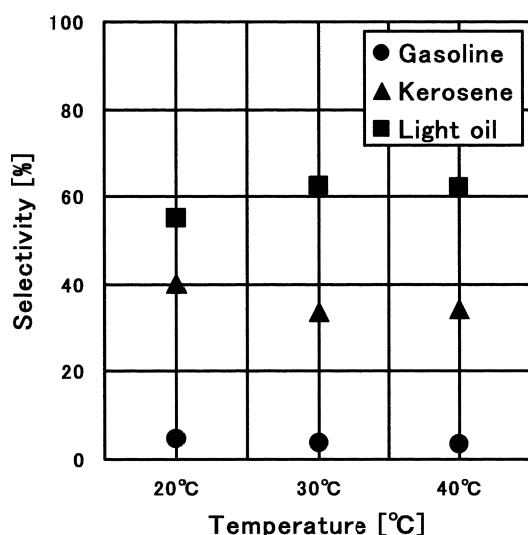
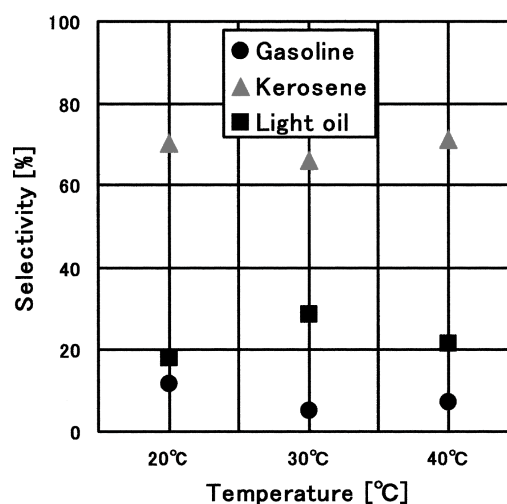
Fig. 4 Product Distribution of Liquid Hydrocarbon over H_2SO_4 and MSA

Fig. 5 Effect of Reaction Temperature on Selectivity over MSA

反応機構は同一であると考えられた。

3.3. MSA へのオレフィン類の反応に及ぼす温度の効果

本オリゴメリゼーション反応では、反応速度が小さいため、未反応のオレフィンが MSA に溶解した状態で存在している。Fig. 7 に、反応終了後の MSA 相の質量増加から計算された 1-ブテンの溶解量の温度変化を示した。温度の上昇とともに溶解量が減少し、40℃ では 1-ブテンを供給した後、120 min で定常値になり、それ以降の増加は観察されなかった。この温度では 1-ブテンの溶解量が飽和になったと考えられた。それに対して、20℃ では反応後 300 min においても溶解量が増加していた。Fig. 8 には LHC 収量と反応時間の関係を示した。プロットで示した生成量は、反応後ただちに反応器を開放して、内容物を分液ロートに移して測定された LHC 収量である。反応直後の

Fig. 6 Effect of Reaction Temperature on Selectivity over H_2SO_4

LHC 収量は反応温度ともに増加する傾向が見られた。しかし、MSA 相を 24 時間分液ロート内で静置し、ここで得られた LHC 収量を反応直後の収量に加えた値は、Fig. 8 の破線で示すように反応温度に依存せず、ほぼ一定であった。反応温度が 20℃ のときには、供給された 1-ブテンは反応せず、溶解したまま存在している。それに対して、温度が 40℃ になると溶解した 1-オレフィンがただちに反応するため、溶解量が少なくなっている。しかしながら、溶解した 1-ブテンは静置することで LHC に変化するため、24 時間後の収量には変化がなかった。

反応ガスとしてイソブテンを使用して、1-ブテンの時と同一条件で反応を行った。250 min 反応ガスを流し、24 時間放置後の LHC の質量を 1-ブテンのときと比較して Table 1 に示した。Fig. 2 で示したオレフィンの吸収量と反応時間の関係から推定されるように、LHC の収量はイソブテンのほうが大きくなっ

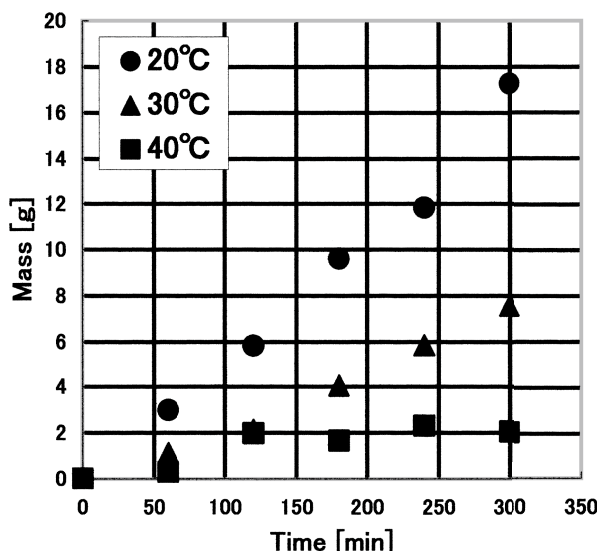


Fig. 7 Effect of Reaction Temperature on Solubility of 1-Butene over MSA

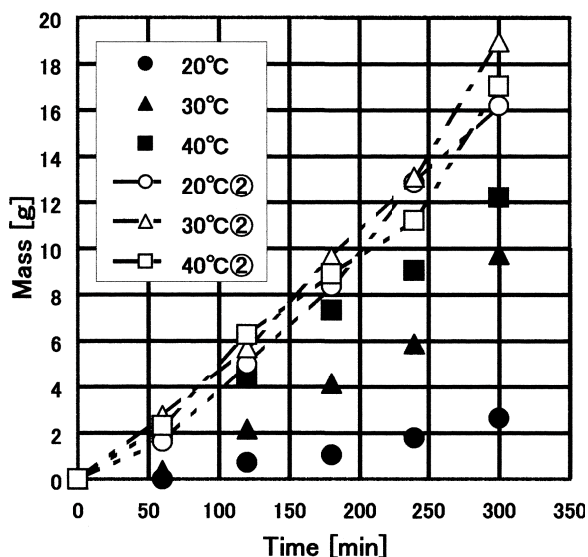


Fig. 8 Effect of Reaction Time on LHC Yield for 1-Butene over MSA

た。しかしながら、収量の反応温度依存性はほとんど観察されなかった。また、生成した LHC の各留分への選択率を Fig. 9 に示した。Fig. 9 に示したイソブテンの反応の選択率は、灯油成分が 60% と最大になり、1-ブテンの選択率と異なった。ただし、各留分への選択率の反応温度に対する依存性はほとんどなく、これは 1-ブテンと同様であった。

これらの結果から、反応時間を十分に取れる反応器を使用するときには、低い反応温度で操作を行い、溶解したブテン類を室温付近の温度でゆっくりと反応させることができる。それに対して、反応器容積を小さくしたいときには、高温で反応させ、反応器出口からただちに LHC を回収することができる。この二つの操作で最終的な反応率、LHC の収率そして LHC 中の中質油への選択率はほとんど変化しないことが分かった。MSA

Table 1 Effect of Reaction Temperature on LHC Yield for 1-Butene and Isobutene over MSA after 240 min

React. temp. [°C]	Yield for 1-butene [g]	Yield for isobutene [g]
20	22	24
30	15	26
40	17	26

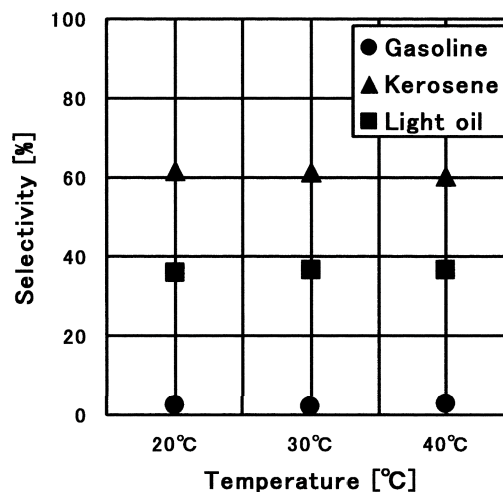


Fig. 9 Effect of Reaction Temperature on Selectivity for Isobutene over MSA

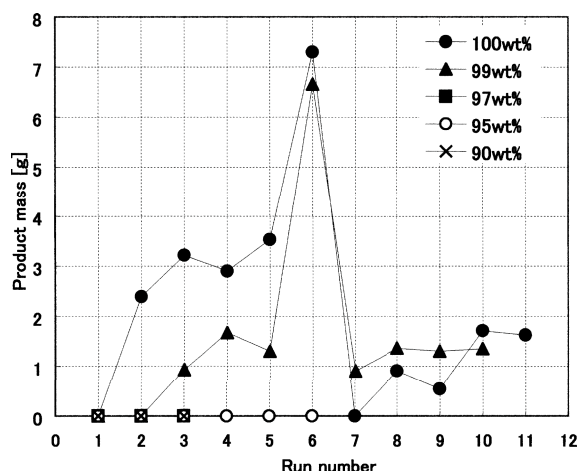


Fig. 10 Effect of Water Content in MSA on LHC Yield

を使用することにより、反応操作に柔軟性をもたせることが可能であった。

3.4. オリゴメリゼーションに及ぼす水の添加効果

MSA の触媒作用に及ぼす不純物の影響について検討するため、最も効果がありそうな水をあらかじめ 1 wt% から 10 wt% まで MSA に添加して 1-ブテンの反応を行った。その結果を Fig. 10 に示した。これから分かるように、水を 1 wt% 添加するだけで LHC の収量が減少し、3 wt% 以上添加すると生成物はほとんど得られなかった。また、Fig. 10 では繰返し回数が 6 回目で生成量が最大値を示している。実験の再現性を検討する目的で、同じ条件で繰り返した。その結果、5 回ないし 6 回目

で同様なピークが観察されたが、この原因については現在のところ不明である。

また、水を添加した MSA からロータリーエバポレーターを使用して、水を除去して反応を行ったところ、水を添加していない MSA による結果とほぼ同一の反応性を示した。このことから、MSA は水によって不可逆的な劣化をしていないことが分かった。水の添加による反応性の低下については、MSA を触媒としたベンゼンとデセン類との反応においても観察されているが、原因については考察されていない⁹⁾。これらの研究結果から、水が MSA に優先的に会合して、オレフィン類の接近を妨げていることが活性低下の原因と考えられた。

3.5. 反応機構と反応速度解析

前述したように、C4オレフィンが単にオリゴメリゼーションを行っているのであれば、生成する炭化水素の炭素数は4の倍数になるはずである。しかしながら、炭化水素の GCMS による分析結果は4の倍数以外の炭化水素が得られている。硫酸触媒によるアルキレーションについても同様な反応が進行し、その反応メカニズムについて報告されている¹⁰⁾。酸触媒とオレフィンの反応では、オレフィンにプロトンが付加してカルベニウムイオンが生成する反応が開始段階である。このとき、硫酸よりも弱い MSA では、炭素鎖の短いエチレンあるいはプロピレンのカルベニウムイオンの電子密度が小さく安定性が低いため、オリゴマーが生成しないと考えられる。ブテン類では、生成したカルベニウムイオンにオレフィンが付加してオリゴマーが生成する。生成したオリゴマーは酸触媒の下で異性化および分解反応が進行することが知られている¹¹⁾。すなわち、生成したブテン類のオリゴマーは MSA の酸性により、異性化反応を起こして第3級カルベニウムイオンが生成し、これが切断したため、4の倍数ではない炭化水素が生成したと考えられる。これに対して、硫酸触媒においては、生成したカルベニウムイオンが生成したパラフィンから水素を引き抜く反応がオリゴメリゼーションと同時に進行する。よって、硫酸触媒では MSA よりも大きな分子が生成し、軽質分の選択率を減少させたと考えられる。

MSA と C4オレフィンの反応はオリゴメリゼーション反応、異性化反応そして脱離反応を含む複雑な逐次・並列反応の組合せから成り立っているため、この全体を図示することは難しく、同時にオリゴメリゼーション反応速度式を反応機構から推定することは困難であるので、オリゴメリゼーション生成物の生成速度が MSA に対して1次、ブテン類の濃度に対して1次と仮定して、見かけの速度式を Eq.(1) のように表した。

$$r_p = k [\text{MSA}] \cdot [\text{C}_4] \quad (1)$$

ここで、 r_p は LHC の生成速度 $[\text{g}/(\text{s} \cdot \text{m}^3)]$ 、 k は見かけの速度定数 $[\text{m}^3/(\text{g} \cdot \text{s})]$ 、 $[\text{MSA}]$ は MSA の質量濃度 $[\text{g}/\text{m}^3]$ として $[\text{C}_4]$ はオレフィン類の濃度 $[\text{g}/\text{m}^3]$ である。本研究では、 $[\text{MSA}]$ を一定にしているので、Eq.(1) をさらに Eq.(2) のように簡略化した。

$$r_p = k' [\text{C}_4] \quad (2)$$

ここで、 k' はみかけの擬一次反応速度定数 $[\text{s}^{-1}]$ になる。また、この反応では反応したブテン類はすべて LHC になるので、生成速度はブテン類の減少速度に等しいと置くことができる。Eq.(2) の反応の回分反応器における物質収支式は Eq.(3) にな

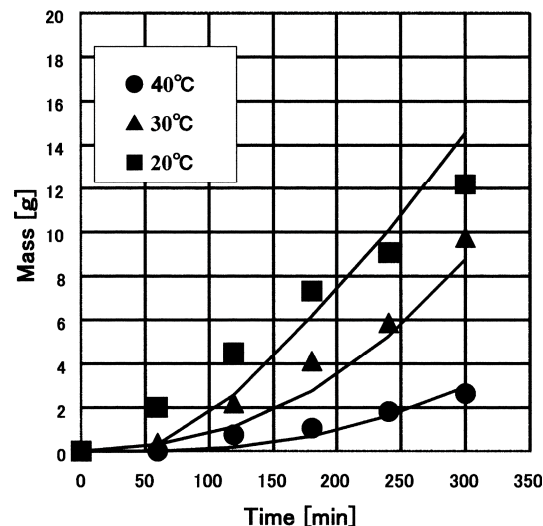


Fig. 11 Effect of Reaction Temperature on LHC Yield Calculated from Eq. (3)

Table 2 Effect of Reaction Temperature on Apparent Reaction Constant

Temperature [K]	293.2	303.2	313.2
Rate constant $[\text{s}^{-1}]$	2.0×10^{-5}	8.6×10^{-5}	3.3×10^{-4}

る。

$$t = (1/k') \cdot \ln [1/(1-x_A)] \quad (3)$$

ここで、 x_A はブテン類の反応率である。Fig. 11の実験結果に適合するように k' を算出した。Fig. 11の実線は得られた速度定数から計算された LHC の生成量と時間の関係である。このようにして得られた速度定数と反応温度の関係を Table 2 に示した。また、これから得られた活性化エネルギーは 109 kJ/mol になった。

反応温度を高くすると、反応速度は大きくなるが、LHC の選択率がガソリン側に移行した。しかし、この変化は小さく、MSA を用いるブテン類のオリゴメリゼーションでは、主として灯油および軽油留分が生成することが分かった。

4. 結 論

MSA を触媒としてエチレン、プロピレン、1-ブテンおよびイソブテンのオリゴメリゼーションを 20°C から 40°C の温度範囲で行った。この反応はオレフィン類が MSA に溶解し、これに引き続いて反応が進行した。エチレン、プロピレンはわずかに MSA に溶解したが、液状生成物 (LHC) は得られなかった。1-ブテンの反応速度は、イソブテンの反応速度よりも小さいが、LHC が得られた。生成物を GCMS 分析したところ、灯油あるいは軽油成分が主で、ガソリン留分はわずかであった。生成物分布は反応温度とともに変化し、温度の上昇とともにガソリン留分が増加した。これは、反応温度とともにオリゴメリゼーションよりも停止反応が優先的に進行したためと考えられた。

反応後の MSA を回収し、これに新たなブテン類を供給して反応を行った結果、MSA は 10 回繰返し使用をしても活性が低下しなかった。しかし、微量の水を添加すると触媒活性は著し

く減少し、3 wt% の水添加では、ほとんど活性が失われた。

反応速度が供給したオレフィン類の供給量の1次に比例するとして、見かけの反応速度定数を求めた。反応速度定数と反応温度の関係から見かけの活性化エネルギーを算出したところ、109 kJ/mol になった。

References

- 1) Shirakami, H., *Ryusan to Kogyo (Sulfuric Acid and Industry)*, **54**, 51 (2001).
- 2) Albright, L/F., *Oil & Gas J.*, **88**, (46), 125 (1990).
- 3) Weitkamp, J., Traa, Y., *Catal. Today*, **49**, 193 (1999).
- 4) Hommeltoft, S. I., *Appl. Catal. A: General*, **221**, 421 (2001).
- 5) Feller, A., Lercher, J. A., *Adv. Catal.*, **48**, 229 (2004).
- 6) Geiro, G., Carvalho, R. H., Wang, X., Lemos, M. A. N. D. A., Lemos, F., Guisnet, M., Ramoa Ribeiro, F., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **225**, 131 (2006).
- 7) Olah, G. A., Batamack, P., Deffieux, D., Torok, B., Wang, Q., Molnar, A., Prakash, G. K. S., *Appl. Catal. A: General*, **146**, 107 (1996).
- 8) Guzman, A., Zuazo, I., Feller, A., Olindo, R., Sievers, C., Lercher, J. A., *Microporous & Mesoporous Mater.*, **83**, 309 (2005).
- 9) Luong, B. X., Petre, A. L., Hoelderich, W. F., Commari, A., Laffite, J. A., Espeilla, C. M., Souchet, J. C., *J. Catal.*, **226**, 301 (2004).
- 10) Feller, A., Guzman, A., Zuazo, I., Lercher, J. A., *J. Catal.*, **224**, 80 (2004).
- 11) Japan Petrol. Inst. ed., "Petroleum Refinery Process," Kodansha, Tokyo (1998), p.209-211.
(社)石油学会編, "石油精製プロセス," 講談社, 東京 (1998), p.209-211.

要 旨

メタンスルホン酸を触媒とする低級オレフィン類のオリゴメリゼーションによる軽油の選択的合成

竹内 紳悟^{†1)}, 餅原 徹也^{†1)}, 高橋 武重^{†1)}, 甲斐 敬美^{†1)}, 森田 泰正^{†2)}, 米谷 盛壽郎^{†2)}

^{†1)} 鹿児島大学工学部応用化学工学科, 890-0065 鹿児島市郡元1-21-40

^{†2)} 石油資源開発(株), 100-0005 東京都千代田区丸の内1-7-12

軽質オレフィンの有効利用を目的として、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテンのオリゴメリゼーションをメタンスルホン酸(MSA)を触媒として、高圧流通式反応器を用い、20℃ から40℃ の温度で250 min 反応を行った。液状炭化水素を分離後、質量分析計のついたガスクロマトグラフで分析し、分子量分布からガソリン、灯油そして軽油に分類した。エチレンそしてプロピレンは、わずかにMSAに溶解したが、液状生成物は得られなかった。1-ブテンを原料にしたときの液状炭化水素の収量はイソブテンよりも少なくなった。また、生成した液状炭化水素は、ガソリンが少なく、中質油成分の選択率が大きくなった。

きくなった。

触媒の活性劣化と再利用を行うため、使用済み触媒を10回繰り返して反応を継続したが、ほとんど劣化は観察されなかった。これに対して、同一条件で濃硫酸を触媒としたとき、3回の繰り返して炭化水素層と硫酸層が分離できなくなった。また、不純物の影響を調べる目的で、少量の水をMSAに添加するとオリゴメリゼーション活性が著しく減少した。

これらの結果より、MSAはブテン類を選択的に中質油に変化させる優れた触媒であることが分かった。