

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6824318号
(P6824318)

(45) 発行日 令和3年2月3日 (2021. 2. 3)

(24) 登録日 令和3年1月14日 (2021. 1. 14)

(51) Int. Cl. F I
C 1 O G 65/02 (2006. 01) C 1 O G 65/02
C 1 O G 45/00 (2006. 01) C 1 O G 45/00

請求項の数 13 外国語出願 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2019-73099 (P2019-73099)
 (22) 出願日 平成31年4月5日 (2019. 4. 5)
 (65) 公開番号 特開2019-183155 (P2019-183155A)
 (43) 公開日 令和1年10月24日 (2019. 10. 24)
 審査請求日 平成31年4月5日 (2019. 4. 5)
 (31) 優先権主張番号 20185316
 (32) 優先日 平成30年4月5日 (2018. 4. 5)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 フィンランド (FI)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 505081261
 ネステ オサケ ユキチュア ユルキネン
 フィンランド共和国、エフイー・O 2 1 5
 O エスポー、ケイラランタ 2 1
 (74) 代理人 110001896
 特許業務法人朝日奈特許事務所
 (72) 発明者 ハンナ ホンカネン
 フィンランド共和国、エフイー・O 6 1 O
 1 ポルボー、ペーオー ボックス 3 1
 O、ケア・オブ ネステ オサケ ユキチ
 ユア ユルキネン／アイペーアール

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素化のための方法および装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オレフィン化合物、芳香族化合物、またはそれらの組み合わせを含む炭化水素流の水素化のための方法であって、

i) 前記炭化水素流および水素を、水素化プロセスユニットの第1の反応ゾーンに供給する工程、

ii) 触媒の存在下、前記第1の反応ゾーン内で、第1の中間体を製造するために、前記芳香族化合物、オレフィン化合物、またはそれらの組み合わせの少なくとも一部を水素化する工程、

iii) 冷却し、および、前記第1の中間体を液体流とガス流とに分離する工程、

iv) 第1の中間体ガス流を前記水素化プロセスユニットの第2の反応ゾーンへと導く工程、

v) 第1の中間体液体流の

a) 一部を、前記第1の反応ゾーン内の温度上昇を60 未満に制限するために、液体リサイクル流として前記第1の反応ゾーンのインレットへ、および、残りを

b) 前記第1の中間体液体流中に含まれる残存する芳香族化合物、オレフィン化合物、またはそれらの組み合わせが、飽和生成物を製造するために触媒の存在下、前記第1の中間体ガス流を用いて水素化される第2の反応ゾーン、または

c) 前記第1の中間体液体流が飽和生成物を含む、前記第2の反応ゾーンを迂回する液体バイパスラインのどちらかへ

と導く工程、

10

20

vi) 前記 b) または c) から得られる前記飽和生成物を液体生成物流と分離されたガス流とに分離する工程、

vii) 前記水素化プロセスユニットから前記液体生成物流を回収する工程を含み、

前記工程 i) ~ vii) が、前記工程 i) から前記工程 vii) まで順次行われ、かつ、2 ~ 8 MPa から選択される一定の圧力を有する高圧セクション内で、前記工程 vii) が終了するまで行われ、かつ、

前記方法が、以下の装置：

少なくとも 1 つの水素化反応器を備える第 1 の水素化反応ゾーン、少なくとも 1 つの水素化反応器を備える第 2 の水素化反応ゾーン、高温の高圧分離器から前記第 1 の反応ゾーンのインレットへの液体リサイクルループ、前記第 1 の中間ガス流を前記高温の高圧分離器から前記第 2 の反応ゾーンへと導く手段、前記第 1 の中間液体流の少なくとも 1 部を前記第 2 の反応ゾーンへと導く手段、前記第 2 の反応ゾーンを迂回する液体のためのライン、低温の高圧分離器、および前記低温の高圧分離器から前記第 1 の反応ゾーンのインレットへのガスリサイクルループを備える装置内で実行される方法。

10

【請求項 2】

前記フィードの炭化水素流が、総計のフィード質量に対して 70 重量%未満のオレフィン化合物を含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記フィードの炭化水素流が、総計のフィード質量に対して 70 重量%未満の芳香族化合物を含む請求項 1 または 2 記載の方法。

20

【請求項 4】

前記工程 iii) における前記分離が、少なくとも 1 つの高温の高圧分離器を備える請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記方法に供給される、オレフィン化合物、芳香族化合物、またはそれらの組み合わせを含む前記炭化水素流が、炭化水素留分であって、90 重量%の前記炭化水素が、

a. ASTM D-86 規格に準拠して、-10 ~ 230 の最初の沸点と 330 までの最終の沸点とで規定される蒸留範囲を有し、および

b. 最小の炭素数と最大の炭素数とのあいだの差が 0 ~ 5 である炭素数範囲を有し、および、前記炭素数範囲が C4 ~ C17 である炭素数のサブレンジである、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 6】

前記フィードの炭化水素流が、化石起源の供給源、再生可能な供給源またはそれらの任意の組み合わせから得られ得る請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

前記工程 vi) からの前記分離されたガス流が、水素リサイクル流として前記第 1 の反応ゾーンのインレットへと導かれる請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

水素化された前記液体生成物流の、規定の沸点範囲である流体への分画の工程をさらに含む請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 9】

前記分画工程が、1 kPa ~ 1 MPa の絶対圧で行われる請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記炭化水素流が、25 ~ 500 Nm³水素 / m³前記フィードストックの炭化水素の量で、50 ~ 270 の温度で、および、0.2 ~ 10 l / h の LHSV で、水素と接触される請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

フィードとして炭化水素流を用いる 1 つのキャンペーンからフィードとして別の炭化水素

50

流を用いる次のキャンペーンへの変更のために、

- ・前記高压セクション内の圧力を実質的に一定に保つ工程、
- ・第1および第2の水素化ゾーン中の触媒を水素でフラッシングする工程、および
- ・ユニットから液体を排出する工程

をさらに含む請求項1～10のいずれか1項に記載の方法。

【請求項12】

前記フラッシングが、貫流水素またはリサイクルされる水素から選択される水素を用いて行われる請求項11記載の方法。

【請求項13】

請求項1～12のいずれか1項に記載の方法を実行するための装置であって、
少なくとも1つの水素化反応器を備える第1の水素化反応ゾーン、少なくとも1つの水素化反応器を備える第2の水素化反応ゾーン、高温の高压分離器から前記第1の反応ゾーンのインレットへの液体リサイクルループ、前記第1の中間ガス流を前記高温の高压分離器から前記第2の反応ゾーンへと導く手段、前記第1の中間液体流の少なくとも1部を前記第2の反応ゾーンへと導く手段、前記第2の反応ゾーンを迂回する液体のためのライン、低温の高压分離器、および前記低温の高压分離器から前記第1の反応ゾーンのインレットへのガスリサイクルループを備える装置。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、製油における種々の留分の水素化プロセスに関する。本発明はまた、それに適用可能なプロセス装置および様々なフィードの水素化のための該装置の使用に関する。さらに、本明細書において、キャンペーン変更のあいだのアレンジメントに関連する方法が提供される。

【背景技術】

【0002】

水素化プロセスは、石油化学製品精製所に関するプロセスの種類のうちの基本的な構成部分である。典型的には、製油は、一定のフィードに最適化されたいくつかのプロセスラインおよび一連のユニットを備え、ここで、特定のセッティングを備える水素化プロセスがそれぞれのサイトに特有な要件および条件を供している。

30

【0003】

大部分の従来の水素化プロセスに共通な特徴は、それらがそのためにデザインされおよび最適化されている特定のフィードストックに対してのみ適用可能であることである。したがって、使用される触媒および操作条件は異なり、例えば重質中間留分の水素化のために開発された脱芳香族化プロセスは軽質ナフサを転換するためには使用できない。また、軽質炭化水素の飽和プロセスは、中間留分の脱芳香族化のために使用され得ない。

【0004】

さらに、純粋なフィード成分のために開発された水素化プロセス、例えばベンゼンまたはトルエンなどの水素化プロセスは、芳香族炭化水素の混合物を含む蒸留留分を処理するためには使用され得ない。これは部分的には、異なる芳香族炭化水素の反応性は異なるためである。芳香族フィードストック中に含まれる置換ベンゼン化合物として例えばメシチレンを例にとると、この化合物の50%の水素化には、ベンゼンの水素化に必要とされる反応時間の2倍より多い時間が必要とされるであろう。これは、実際的には、ベンゼンの完全な水素化に適した反応条件下では、顕著な量のより重質な芳香族化合物は飽和されずに残存しているであろうことを意味している。

40

【0005】

上記の結果として、軽質および重質の燃料および溶媒、ならびに石油化学品およびプラスチックのための原料として使用される多種多様の炭化水素流または留分を製造する近代的な製油所では、多数の異なる水素化ユニットがなければならぬ。もし一つのユニットが異なるフィードの水素化に順応するようにデザインされていたならば、それは、転換

50

率、触媒、エネルギーおよび原料消費、製品品質などに関する代償を必然的にもたらすであろうということが一般的な理解である。

【 0 0 0 6 】

特許文献 1 は、やや異なるフィードの脱芳香族化のための 2 段階のプロセスを提供している。ある温度、圧力、および流速での第 1 の水素化において、部分的に水素化された炭化水素フィードストックが製造される。それは次いで、第 2 の水素化へと付され、ここでは、ある温度、圧力、および流速に加え、反応器のインレットにおける液体の部分的に水素化されたフィードストックの見掛けの質量流量と気体の見掛けの質量流量との比 (U_l / U_g) が規定されている。この第 2 の水素化段階から、仕様に応じた、すなわち、芳香族含有量が重量で 20 ppm 未満である炭化水素フィードストックを得ることができることが示されている。

10

【 0 0 0 7 】

しかしながら、市場の要求およびフィードストックの利用可能性は、異なるフィードストックを処理するためのより高い融通性を強く迫っている。この結果、C4 ~ C6 オレフィンの飽和が脱芳香族化と同じ反応器中で可能である装置およびプロセスを提供することの必要性が依然として存在する。したがって、異なるフィードの異なる反応および転換のためのキャンペーンモードにおいて使用され得る多目的な装置を通じて投資コストを節約する必要性がある。さらに、キャンペーンとキャンペーンの変更のあいだの水素化装置内でのエネルギー消費における節約を介してプロセスの経済性を向上させる必要性がある。加えて、プロセス中の水素ガスのますます効果的な使用、特にキャンペーン変更のあいだの損失の防止のさらなる必要性がある。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 米国特許第 9 , 7 3 2 , 2 8 6 号明細書

【 発明の概要 】

【 0 0 0 9 】

従来技術における課題のうちの少なくともいくつかを克服するために、本明細書において、水素化のための新規なプロセス、キャンペーン変更のための実施形態、およびそれらを実行するための装置が提供される。このプロセスおよび装置の背後にあるアイデアは、プロセスおよび装置の高圧セクションにおいて圧力が実質的に一定に維持されるというデザインである。

30

【 0 0 1 0 】

したがって、本明細書において、オレフィン化合物、芳香族化合物、またはそれらの組み合わせを含む炭化水素流の水素化のためのプロセスであって、独立請求項 1 で規定される工程を含むプロセスが提供される。

【 0 0 1 1 】

本発明の発明者らは、高圧セクション内で圧力を実質的に一定に保つことによって同一のプロセスが非常に異なるフィードの水素化に使用され得ることを見出した。本発明の装置およびプロセス内で、一定の圧力に寄与する特徴は、第 1 の水素化反応ゾーンからのアウトレット流の高圧分離、分離された第 1 の中間ガス流を第 2 の反応ゾーンへと導くこと、ならびに、第 1 の中間液体流を、液体リサイクルとして第 1 の反応ゾーンへと戻される一部と第 2 の反応ゾーンかまたは液体バイパスのどちらかへの一部とに分けることを含んでいる。これによって、キャンペーンのフィードを変えることに必要とされる融通性が、減圧を少なくするという方法で提供される。さらに、圧力損失を避けることは、エネルギーと水素との両方の消費を減少させる。特に興味深いことは、第 1 の水素化反応ゾーンのアウトレットからのガス流が常に第 2 の水素化反応ゾーンを介して行われるアレンジメントであり、そして、融通性は、液体流の一部を前述の第 2 の水素化ゾーンへかまたは液体バイパスを通るように導くことによって提供され得る。このアレンジメントは、異なるフィードおよびそれらの水素化のための要件に関する融通性に寄与する。水素化のあ

40

50

いだ、前述の第2の水素化ゾーンは、向上された総計の転換率を提供する。追加で、第2の反応ゾーンの反応器（または複数の反応器）における触媒活性は、液体バイパスが使用されている場合、水素でリンスされている際に向上される。第2の反応ゾーンを迂回する第1の中間液体流は、プロセスの高圧セクションを出ていく飽和生成物を提供しつつ、第2の反応ゾーンにおいて触媒活性を向上させるおよび維持することに寄与する。

【0012】

異なるフィードに対する本発明の水素化プロセスの適合性を介して得られる利益は、ユニットが、異なるフィードおよびそれらの生成物とともに、融通性のある製造のために使用され、および、連続的なキャンペーンが実行されるという優位性を提供する。このような使用において、ユニットの停止時間ならびに設備品および炭化水素の両方における損失が最小となるべきである。

10

【0013】

本発明の第2の態様として、したがって、水素化のための本発明のプロセス内で、一つのキャンペーンから次のキャンペーンへの変更のためのプロセスが提供される。したがって、本実施態様のプロセスは、フィードとして一つの炭化水素流を用いる一つのキャンペーンから、フィードとして別の炭化水素流を用いる次のキャンペーンへの変更のために、

- ・高圧セクション内で圧力を実質的に一定に保つ工程、
- ・第1および第2の水素化ゾーン中の触媒を、水素を用いてスラッシングする工程、および

- ・ユニットから液体を排出させる工程

をさらに含む。

20

【0014】

さらに、ユニットの構成がキャンペーン変更のあいだ高い水素圧の維持を可能としているため、水素ガスの損失は制御および低下され得、これによりユニットを完全に停止する必要がない。さらに、一回の停止ごとにプロセス器具に負荷がかかることから、本発明のプロセスは、よりスムーズなキャンペーン変更を通じてさらなる優位性を提供する。断続的なイベントに関連する人為的なミスがこれにより減少され得、向上された安全性および節約がもたらされ得るということにもまた注目すべきである。

【0015】

短縮されたキャンペーン変更時間の結果として、品質の悪い製品による損失もまた低下され得る。

30

【0016】

第3の態様として、本明細書において、少なくとも1つの水素化反応器を備える第1の水素化反応ゾーン、少なくとも1つの水素化反応器を備える第2の水素化反応ゾーン、高温の高圧分離器から第1の反応ゾーンのインレットへの液体リサイクルループ、該高温の高圧分離器から第2の反応ゾーンへと第1の中間ガス流を導く手段、第1の中間液体流の少なくとも一部を第2の反応ゾーンへと導く手段、第2の反応ゾーンを迂回する液体のためのライン、低温の高圧分離器、および低温の高圧分離器から第1の反応ゾーンのインレットへのガスリサイクルループを備える、本発明の水素化プロセスを実行するための装置が提供される。水素化プロセスおよびキャンペーン変更のための方法に関連して上述された優位性が装置にも同様に適用される。

40

【0017】

予期しないことに、水素化のための本発明の装置のデザインは、それら自身の特定のユニット、特定のプロセス器具、および変更不可能なプロセスセッティングを必要とするとこれまでは信じられてきた本発明のプロセスフィードを用いる処理において有効であることが示された。このようなフィードは、一般的に、任意の炭化水素流を含み、ここで、その中の一つまたはいくつかの化合物中に存在する二重結合（ $-C=C-$ ）が水素化で飽和されなければならない。飽和される典型的な化合物は、オレフィンおよび芳香族化合物である。特に驚くべきことに、本発明の水素化装置は、芳香族に富むフィードおよびオレフィンに富むフィードの両方を強力に水素化することが見いだされた。異なるフィードの炭

50

化水素流が同一の水素化装置中で同一の触媒上で水素化される。このような方法は、異なるフィードを比較的短いキャンペーンで処理する必要のあるユニットにおいて、顕著な投資節約を提供する。それぞれのフィードに対して個々のラインを構築する必要性が回避され得、そして、水素化のための本発明の方法のための1つのラインが異なるキャンペーンのために効果的に使用され得る。異なる炭化水素流が同一の水素化ユニット中でフィードとして使用されて、広範な最終生成物を製造し得るため、市場の要求を満たし、異なるフィードストックの利用可能性に答え、そして、これゆえ、ユニットの全体的な利益率を向上させることができる。融通性およびそれによって得られる優位性は、キャンペーン変更のための新規の実施形態にある程度基づいており、これにより、一つのキャンペーンが完了し、および別のキャンペーンを開始する時にラインが再構築される必要がない。

10

【0018】

短いキャンペーン変更時間は、液体リサイクルループ、反応器温度測定の変更および水素を用いた触媒のフラッシングを用いることによって達成され得る。本発明の発明者らは、ユニットを完全に停止させることなくフィードが変えられ得るキャンペーン変更のための方法を提供し、したがって、キャンペーン変更時間およびユニット停止時間の両方が短縮され得る。本発明者らは、このアレンジメントによって、顕著に異なるフィードがキャンペーン中に成功裏に水素化され得ること、ここで、キャンペーン変更は操作圧力を維持したまま行われ得、そしてこれによって減少されたエネルギー消費で行われ得ることを見出した。キャンペーン変更のための本発明のプロセスは、水素消費における節約もまた提供する。

20

【0019】

本発明は、好ましい実施形態によってより詳細に記載されるであろう。添付の図面についての参照も適宜なされる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】図1は、本発明のプロセスおよび装置による水素化のアレンジメントの概略図である。インプットされる炭化水素流フィードおよび水素、ならびにリサイクルループが用語および参照符号とともに示されており、最も関連性のある器具の部品および2つの不可欠なラインが特定されている。

【発明を実施するための形態】

30

【0021】

装置(device)、装置(apparatus)またはユニットに関連して、本明細書中において、本発明による水素化プロセスおよびキャンペーン変更プロセスが実行され得るエンティティを提供するように構成されるプロセス機器が参照される。ユニットまたは装置は、反応器、熱交換器、分離器、コンプレッサ、ポンプ、バルブ、制御装置、およびシステムをセットアップするために必要な配管を備える。典型的には、ユニットは、フィード、メイン流、リサイクルループを提供するインレット、およびさらなるユニット(または複数のユニット)へと導き、そして生成物を提供するアウトレットを備える。

【0022】

本明細書中で使用されるように、炭化水素流または留分の脱芳香族化とは、芳香族化合物の二重結合をシクロパラフィンへと還元する飽和反応を意味する。脱芳香族化において、水素ガスが典型的には触媒の存在下、過剰に提供される。飽和される典型的な芳香族化合物は、ベンゼン、トルエン、テトラメチルベンゼン、ジエチルメチルベンゼン、ペンチルベンジン、およびインデンを含む。可能性のあるポリ芳香族炭化水素は、ナフタレンおよびその誘導体、ならびにアントラセンおよびフェナントレンおよびそれらの誘導体を含む。

40

【0023】

多くの石油留分または蒸留留分は、ヒトの健康にとって有害である芳香族化合物を含む。したがって、脱芳香族化は、石油化学において必要とされる最も典型的な水素化反応のうちの一つである。芳香族の炭化水素を含まないまたは少量しか含まない生成物を提供す

50

るために、多数の脱芳香族化プロセスが開発されてきた。原則的に、それらは、昇圧および昇温での適切な触媒の存在下で芳香族化合物を水素と反応させることによる、芳香族化合物の対応する飽和炭化水素への転換に基づいている。脱芳香族化の後、水素化された生成物は通常、軽質の揮発性炭化水素成分の除去によって安定化される。

【0024】

典型的な適用において、「芳香族化合物を含まないまたは少量しか含まない炭化水素生成物 (non- or low-aromatic hydrocarbon products)」との定義は、芳香族化合物の含有量が最大で5体積%であり、いくつかの適用においては好ましくは0.5体積%未満である生成物を意味している。

【0025】

本明細書において、用語「オレフィンの飽和 (olefin saturation)」とは、オレフィン化合物の炭素 - 炭素二重結合を還元してパラフィンを製造する飽和反応を意味するように使用される。オレフィンとはまた、アルケンとしても知られている。定義によれば、それらは、二重結合によって連結された一または複数の炭素原子対を含む水素および炭素で構成される化合物である。水素化によって、このような二重結合 ($-C=C-$) は、単結合 ($-C-C-$) へと飽和される。

【0026】

飽和されることにより、環状オレフィンはシクロパラフィンを生成する。非環状オレフィンの飽和は、炭素鎖が直鎖である場合、 n -パラフィンを与え、炭素鎖が枝分かれしている場合 i -パラフィンを与える。

【0027】

本明細書において、水素化とは一般的に、炭化水素流を水素化ユニットへと供給する工程、飽和された生成物を製造するために、前記炭化水素流を、その中に含まれる芳香族化合物および/またはオレフィン化合物を水素化するために触媒の存在下で水素と接触させる工程、および、飽和された生成物を水素化プロセスユニットの高圧セクションから回収する工程を含む。一般的に、理論的な目的は、存在する全ての二重結合を飽和すること、およびそれによって転換を完了することである。しかしながら、当業者であれば良く理解し得るように、実際には、少なくとも一部の芳香族化合物およびオレフィン化合物が水素化されれば十分であり、本明細書においては60~99.99%である、炭化水素流中の芳香族化合物および/またはオレフィン化合物の転換率が参照される。

【0028】

目当てとされる転換はまた、水素化プロセスの選択にも依存する。本発明では、プロセスが第1および第2のゾーンの両方を通して行われた場合、第1のゾーン内での転換率は、60~99%であり得、これによって少なくとも一部の芳香族化合物およびオレフィン化合物が水素化される。残りの芳香族化合物および/またはオレフィン化合物はさらに、第2の水素化ゾーンにおいて水素化され、所望の総転換率、例えば90~99.99%をもたらす。

【0029】

以下の記載において、記載されている水素化反応器は、「第1の反応ゾーン」および「第2の反応ゾーン」として定義される。基本的に、実施形態にしたがって、第1の反応ゾーンは1つの反応器から構成され、そして、第2の反応ゾーンは、同様に、1つの反応器から構成される。しかしながら、第1または第2の反応ゾーンのどちらかが、2つまたはそれ以上の反応器で構成されていてもよく、これは、典型的には直列に構成されている、先頭の反応器および次の反応器 (または複数の反応器) と称され得、また、ここで、反応器の順番は変えられてもよい。好ましくは、第1の反応ゾーンは、2つの反応器を備える。代替的には、該反応器は、並列に構成されていてもよい。第1および/または第2の水素化ゾーン内で2またはそれ以上の反応器により、代替物が提供されてもよい。したがって、1つの反応器が使用されているあいだ、同じゾーン内の別のものがメンテナンスまたは再生のあいだオフラインであってもよい。

【0030】

水素化反応は、水素化触媒で満たされた固定床反応器内で行われる。発熱性の水素化反応によって引き起こされる温度の上昇は、本明細書において、「第1の中間液体流」と称される、第1の反応ゾーンの液体流出物の一部を第1の反応ゾーンインレットへとリサイクルすることによって制御される。リサイクルループは、大部分の水素化/飽和反応がその中でおこる第1の反応ゾーンを通る。冷却ループの外側の第2の反応ゾーン内の反応器（複数の反応器）は、水素化触媒を同様に備え、そして、所望の製品仕様を確実なものとするに寄与している。

【0031】

前記第1の反応ゾーンおよび第2の反応ゾーンの違いは、冷却および液体リサイクルループが第1の反応ゾーンにのみにしか配置されていないことである。発熱性の水素化反応の大部分は、第1の反応ゾーン内でおこり、したがって、リサイクルループによって提供される希釈および冷却が必要とされる。一方、第2の反応ゾーンは、水素化転換をよりいっそう進めることに寄与しており、反応は少量の熱しか生成しない。したがって、第2の反応ゾーン内では温度制御のための手段は配置されていない。

【0032】

液体リサイクルループは、第1の反応ゾーン中の温度上昇を60 未満に制限するために、高温の高圧分離器から第1の反応ゾーンインレットへと冷却された第1の中間液体流を提供する。

【0033】

第1の水素化反応ゾーンにおける温度上昇は、冷却された第1の中間液体流が高温の高圧分離器から第1の反応ゾーンインレットへとリサイクルされる液体リサイクルループによって制御される。液体リサイクルの速度は、典型的には、新しいフィードの速度の0.5 ~ 15倍である。前記リサイクルは、冷却された液体を提供することおよびフィードを希釈することの両方による制御を提供し、これによって、水素化における反応速度および温度上昇を制限している。

【0034】

液体リサイクル流として第1の反応ゾーンのアウトレットから分離された第1の中間液体流の一部を、前記第1の反応ゾーンのインレットへと戻すようにリサイクルすることによって冷却を構成することによって、プロセスは、効率性および最適化されたスケールを維持することができる。

【0035】

本明細書において参照される反応器は、水素化反応器として定義され得る。当業者であれば、種々の反応器のデザインおよび種々の反応器の適用性について理解しているであろう。第1の反応ゾーンまたは第2の反応ゾーン内に2以上の反応器が存在する場合、1つのゾーン内において互いに実質的に同様である反応器を備えることは、プロセス制御を通じた有益性を提供する。

【0036】

本明細書において、適用される水素化反応は、接触水素化である。したがって、第1および第2の反応ゾーンは、一または複数の触媒床を備える。好ましくは、第1の反応ゾーンおよび第2の反応ゾーン内の反応器は、トリクルベッド反応器である。これらは、圧力が一定に保たれる本発明の条件のもとで、特に有利であることが示された。これらはまた、全体としてのエネルギー効率という目的にも寄与している。

【0037】

多くの水素化触媒が当該技術分野において公知である。前記触媒は、担体上に提供されていてもよく、典型的な担体は、高融点酸化物を含む。石油化学において公知の水素化触媒は典型的には、プラチナ、鉄、またはニッケルから選択される金属を含む。これらのうち、ニッケルが所望の性能を提供することが示され、そして、本発明の実験において使用された。

【0038】

第1および第2の水素化ゾーンにおける水素化反応のために、水素が過剰に、典型的に

10

20

30

40

50

は2倍～10倍過剰に提供される。水素フィードは、補給水素およびリサイクル水素を含んでいてもよい。新しい水素とも称され得る補給水素は、専用の水素発生ユニットから供給される。リサイクル水素は、第2の反応ゾーンの後の低温の高圧分離器から得られる。

【0039】

水素化プロセス

異なるフィードストックが同一の水素化ユニット中で水素化される。したがって、本明細書において、オレフィン化合物、芳香族化合物、またはそれらの組み合わせを含む炭化水素流の水素化のためのプロセスが提供され、ここで該方法は、

i) 炭化水素流および水素を水素化プロセスユニットの第1の反応ゾーンに供給する工程、

ii) 触媒の存在下、第1の反応ゾーン内で、第1の中間体を製造するために、芳香族化合物、オレフィン化合物、または両方の化合物の少なくとも一部を水素化する工程、

iii) 冷却し、および、第1の中間体を液体流とガス流とに分離する工程、

iv) 第1の中間ガス流を水素化プロセスユニットの第2の反応ゾーンへと導く工程、

v) 第1の中間液体流を、

a) 第1の反応ゾーン内の温度上昇を60℃未満に制限するために、液体リサイクル流として第1の反応ゾーンのインレットへ、および

b) 前記第1の中間液体流中に含まれる残存する芳香族化合物、オレフィン化合物、またはそれらの組み合わせが、飽和生成物を製造するために触媒の存在下第1の中間ガス流を用いて水素化される第2の反応ゾーン、または

c) 前記第1の中間液体流が飽和生成物を含む、第2の反応ゾーンを迂回する液体バイパスラインへと導く工程、

vi) 前記飽和生成物を液体生成物流とガスリサイクル流とに分離する工程、

vii) 水素化プロセスユニットから液体生成物流を回収する工程

を含み、

前記工程 i) ~ vii) が、2 ~ 8 MPa から選択される一定の圧力下で行われる。

【0040】

i) ~ vii) の工程内の圧力、すなわち、水素化プロセスの高圧セクション内の圧力は、2 ~ 8 MPa から選択される圧力で、実質的に一定に維持される。したがって、圧力が低温の高圧分離器においてひとたび設定されると、同じ圧力が反応器、熱交換器、分離器、リサイクルおよびバイパスにおいて設定される。液体生成物が分離器から回収されて初めて、圧力は安定化時に低下される。設定圧力は、2 ~ 8 MPa のあいだから、好ましくは3 ~ 6 MPa のあいだから選択される一定の圧力である。前記一定の圧力は、キャンペーン変更のあいだでさえも維持される。

【0041】

好ましいプロセス条件によれば、炭化水素流は、25 ~ 500 Nm³水素 / m³フィードストックの炭化水素の量で、50 ~ 270℃の温度で、および、0.2 ~ 10 1/h の LHSV で、水素と接触される。これらの標準プロセス制御のうち、LHSV は、容積液空間速度 (volumetric liquid hourly space velocity) を意味しており、反応物の液体流量 / 反応器の容積を示している。

【0042】

前記第1の反応ゾーンのアウトレットからの水素化流は、本明細書において、第1の中間体として称される。前記第1の中間体は、第1の中間ガス流と第1の中間液体流とに分離される。第1の中間体の前記分離は、高温の高圧分離器の手段によって行われる。

【0043】

第1の反応ゾーン後の転換率が十分である場合、前記第1の中間液体流は、液体リサイクルループと液体バイパスラインとに分けられる。さらなる水素化の必要性がないため、前記液体バイパスラインを通ることは、前記第1の中間液体流を、本発明の記載の観点からの飽和生成物へと変換する。したがって、液体バイパスラインにおいては、第1の中間

10

20

30

40

50

液体流は、飽和生成物を含む。プロセスデザインに起因して、第2の反応ゾーンのアウトレットからのガス流は、前記飽和生成物と合わせられ、そして、低温の高圧分離器へと導かれる。

【0044】

前記第1の中間液体流を第2の反応ゾーン内で反応させるというオプションが適用される場合、第1の反応ゾーン後に残存している不飽和の炭化水素が、その後、水素に富んだ第1の中間ガス流と反応され、そしてそれによって、飽和された生成物が得られる。ガスと一緒に前記飽和生成物が、第2の反応ゾーンのアウトレットから低温の高圧分離器へと導かれる。

【0045】

工程vi)における液体とガスまたは蒸気流とへの分離は、液体としての飽和生成物および分離されたガス流を生じる。好ましい実施形態にしたがい、工程vi)からの分離されたガス流は、水素リサイクル流として第1の反応ゾーンのインレットへと導かれる。これは、過剰な水素の使用およびその効果的な使用を可能にする。前記分離されたガス流は、他の実施形態において、水素化ユニットの外の水素を消費する他のプロセスへと導かれてもよい。

【0046】

本発明の発明者らは、水素化ユニットの高圧セクション内で、水素プロセスを通じて維持される一定の圧力に関連している本発明のプロセスの優位性を見出した。本明細書において使用されるように、高圧セクションは、反応器、分離器、およびリサイクルガスコンプレッサを備える。実際には、プロセスのデザインにおいて、2~8 MPaである圧力が選択され、および設定され、そしてその後、プロセスが、選択されるフィードストックおよび生成物としての炭化水素流に関係なくこの設定の圧力で行われる。したがって、一定の圧力に寄与し、そして圧力損失を避け得る機器を使用することが望ましい。驚くべきことに、異なるフィードストックが、異なる品質要求を満たすために、一つのプロセスを適用して、そして、1つの選択された圧力下1つの装置内で水素化され得ることが発見された。

【0047】

したがって、プロセスは、少なくとも一つの高圧分離器を備える、好ましくは、一つの高圧分離器が第1の水素化反応ゾーンから下流側に配置され、そして、冷却された中間体を、第2の反応ゾーンへと導かれるガス流と液体流とに分離する。高温の高圧分離器および低温の高圧分離器は、市販されており、および、しばしば、それぞれHHPSおよびCHPSと称される。

【0048】

本発明のプロセスのためのフィードとして使用される場合、炭化水素流は、総計のフィード質量に対して70重量%未満、好ましくは、50重量%未満、より好ましくは、30重量%未満のオレフィン化合物を含む。このようなフィードは、より重質な炭化水素流の水素化を行い得るプロセスに供給されるには軽質すぎると考えられてきた。

【0049】

実施形態によれば、フィードは、総計のフィード質量に対して70重量%未満、好ましくは、50重量%未満、およびより好ましくは、30重量%未満の芳香族化合物を含む。

【0050】

さらに、非常に異なるフィードが本発明の方法を用いて水素化されていることが発見された。予想に反して、本発明の水素化プロセスおよび装置のために使用可能なフィードストックおよびプロセスは、軽質ナフサ、フルレンジナフサ、および、芳香族、オレフィン、またはその両方を含む中質留分である。

【0051】

本発明の水素化ユニット中のフィード炭化水素流として使用される場合、水素化またはオレフィンの飽和化を経た軽質ナフサ(フィードA)は、低いオレフィン含有量である高度に飽和されたC4、C5、C6炭化水素を生成する。同じユニット中で、フルレンジナ

10

20

30

40

50

フサ（フィードB）がフィードとして使用されてもよい。フィード炭化水素流としてフルレンジナフサが使用される場合、本発明の水素化は、ベンゼンおよび他の芳香族化合物の脱芳香族化を経て、ベンゼンを含まないC5、C6、C7炭化水素を提供する。フィードとして中質留分、ガスオイル、または軽質ガスオイル（フィードC）が使用される場合、水素化は、再び、ベンゼン、他の芳香族化合物、および、より重質なポリ芳香族化合物の脱芳香族化であり、それにより、芳香族含有量の低い溶媒が生成される。

【0052】

本発明の発明者らは、同一の水素化ユニット中で処理され得るには異なりすぎていると一般的に考えられてきたフィードが、連続的なキャンペーンにおいて実行され得ることをここで示す。フィードの順番に捉われることなく、少なくとも2つのフィードストックが、連続的に本発明の水素化プロセスへと供給され得る。

10

【0053】

前記フィードストックは、蒸留範囲、炭素数の範囲で示される炭化水素鎖長、および芳香族化合物およびオレフィン化合物の含有量に関して互いに異なり得る。したがって、プロセスに供給される、オレフィン化合物、芳香族化合物、またはそれらの組み合わせを含む炭化水素流は、炭化水素留分であって、90重量%の炭化水素が、

a. ASTM D - 86規格に準拠して、-10 ~ 230 の始めの沸点と330 までの最終の沸点とで規定される蒸留範囲を有し、および

b. 最小の炭素数および最大の炭素数の違いが0 ~ 5、好ましくは0 ~ 3である炭素数範囲を有し、前記炭素数範囲がC4 ~ C17である炭素数のサブレンジである炭化水素留分として定義され得る。

20

【0054】

フィードとして水素化に使用される炭化水素流は、典型的には化石のまたは再生可能なフィードストックの留分から得られる炭化水素留分である。分画は、90重量%の炭化水素が最小の炭素数と最大の炭素数とのあいだの違いが5以下であるような炭素数を有する留分を与え、したがって、それらの炭素鎖長は互いに近い。したがって、前記サブレンジの最小の炭素数がC6であったとすれば、この定義による範囲は、C6 ~ C11、C6 ~ C10、C6 ~ C9、C6 ~ C8、C6 ~ C7またはC6であり得る。違いが0 ~ 3に限定されていた場合、同じ炭素数の下限を有するサブレンジは、C6 ~ C9、C6 ~ C8、C6 ~ C7またはC6である炭素数を有する炭化水素であり得る。

30

【0055】

フィードストックとしての前記炭化水素流の例としては、例えば、
A) 少なくとも90%の炭化水素が、C4 ~ C6炭化水素であり、ASTM D - 86規格に準拠して、-10 の始めの沸点と80 を超えない最終の沸点とで定義される蒸留範囲を有する炭化水素流、
B) 少なくとも90%の炭化水素が、C5 ~ C8炭化水素であり、ASTM D - 86規格に準拠して、57 の始めの沸点と140 を超えない最終の沸点とで定義される蒸留範囲を有する炭化水素流、
C) 少なくとも90%の炭化水素が、C11 ~ C16炭化水素であり、ASTM D - 86規格に準拠して、230 の始めの沸点と330 を超えない最終の沸点とで定義される蒸留範囲を有する炭化水素流、
が挙げられる。

40

【0056】

本発明の発明者らにとって、本発明のプロセスが、比較的軽質な炭化水素オレフィン流である、上記で定義されるフィードAを用いた場合に、より重質な芳香族化合物含有フィード、例えばフィードBまたはCのためと同一の装置を用いておおよそ同一の一定の圧力下で操作可能でありそして所望の結果を与えるということに気付いたことは驚きであった。

【0057】

実施形態にしたがって、フィードとしての炭化水素流は、化石の供給源から取られ得る。石油留分、すなわち化石供給源を起源とする炭化水素流、典型的には原油またはシェー

50

ルオイルは、高い割合の、90重量%までの総計の芳香族化合物を含み得るが、これらは大部分の適用においては除去されるかまたはパラフィンに転換される必要があるものである。化石の供給源を起源とする留分は、同様に、とりわけ例えば流動接触分解（FCC）などの石油分解プロセスの上流起源である場合、オレフィンを含み得る。

【0058】

再生可能な供給源を起源とする、フィードとして適用可能な様々な炭化水素流が利用可能である。例えばリグノセルロースのバイオマス、セルロース、ヘミセルロース、スターチ、糖、脂肪、オイルなどの豊富な炭素源が、様々な処理および精製を経て再生可能な炭化水素流を提供する。炭化水素流はまた、例えば藻類、バクテリア、および菌類などの微生物によって、適切な精製を経て製造され得る。炭化水素前駆体の供給源および性質に依存して、得られ得る炭化水素流は、オレフィン化合物、または芳香族化合物、またはそれらの組み合わせを含み得る。

10

【0059】

再生可能な炭化水素流の例としてのフィードストックは、植物性オイルもしくは脂肪、または動物性オイルもしくは脂肪、または魚のオイルもしくは脂肪起源であってもよい。炭化水素流は、公知の技術由来であってもよい：例えば、任意の種類の植物性脂肪、植物性オイル、および植物性ワックス；任意の種類の動物性脂肪、動物性オイル、動物性ワックス、動物ベースの脂肪、魚の脂肪、魚のオイル、および魚のワックス；植物性脂肪、植物性オイル、植物性ワックス、動物性脂肪、動物性オイル、動物性ワックス、魚の脂肪、魚のオイル、魚のワックス、およびそれらの混合物から加水分解、エステル交換反応、または熱分解によって得られる脂肪酸または遊離の脂肪酸；ミルクに含有される脂肪；植物性脂肪、植物性オイル、植物性ワックス、動物性脂肪、動物性ワックス、魚の脂肪、魚のオイル、魚のワックス、およびそれらの混合物からけん化によって得られる脂肪酸の金属塩；植物性脂肪、植物性オイル、植物性ワックス、動物性脂肪、動物性ワックス、魚の脂肪、魚のオイル、魚のワックス、およびそれらの混合物由来の脂肪酸の無水物；植物、動物および魚起源の遊離脂肪酸のアルコールとのエステル化によって得られるエステル；植物性脂肪、植物性オイル、植物性ワックス、動物性脂肪、動物性ワックス、魚の脂肪、魚のオイル、魚のワックス、およびそれらの混合物由来の脂肪酸の還元生成物として得られる脂肪アルコールまたはアルデヒド；食品産業のリサイクルされた脂肪；遺伝子操作または遺伝子工学により育成された植物中に含まれる脂肪；

20

30

ジオール、ヒドロキシケトン、ヒドロキシアルデヒド、ヒドロキシカルボン酸、および対応する二官能性または多官能性硫黄化合物、対応する二官能性または多官能性窒素化合物を含むジカルボン酸またはポリオール、または、藻類、カビ、酵母、菌類および/または上述された化合物またはそれらと同様の化合物を産生することのできる他の微生物由来の化合物など。

【0060】

本発明のプロセスのためのフィードストックとしての炭化水素流が脂肪酸に富んだ再生可能な供給源由来である場合、芳香族化合物含有量はしばしば、実質的に低い。例えば、脂肪酸、またはそれらのモノ-、ジ-またはトリグリセリドから水素化脱酸素および任意には異性化によって得られる再生可能なフィードは、実質的に芳香族化合物を含んでおらず、そして、原料の性質に起因して容易に1重量%より少なくできる。しかしながら、再生可能な供給源からのこのようなフィードストックは、しばしば、オレフィン系の不飽和炭化水素を含む。

40

【0061】

フィードは、化石のおよび再生可能な供給源からの炭化水素流の混合物（blend）でもよく、また、そのような混合物を処理して得られる炭化水素流であってもよい。フィードストックは、したがって、化石の供給源、再生可能な供給源、または任意のそれらの組み合わせから得られ得る。

【0062】

異なるフィードは、水素化プロセスにおける多少異なる温度を必要とする。しかしなが

50

ら、圧力は実質的に一定に維持され得る。システムにおいて維持される高圧レベルにより、ガスリサイクルを最適化する必要性はない。

【 0 0 6 3 】

実施形態によれば、水素化ユニットの高圧セクションから得られる水素化された液体生成物流は、さらに規定の沸点範囲の生成物へと分画される。液体生成物流は、スタビライザーカラム中で安定化され、任意には留分に分画されるために蒸留され、そしてストレージへと移される。分画工程は、高圧セクションの外側で、そして 1 k P a ~ 1 M P a の絶対圧で行われる。

【 0 0 6 4 】

当業者が最適化するように残されている事項は、触媒の容量、反応温度およびリサイクルガス速度、水素 / フィード比などである。

【 0 0 6 5 】

キャンペーン変更のための実施態様

本発明の水素化装置がフィードの水素化のために使用される場合、典型的には非常に異なる水素化条件およびプロセス機器を必要とするフィードが、同一のユニットを用いて処理されることが見いだされた。脱芳香族化およびオレフィンの飽和が同一の水素化装置において成功裏に行われ得るということは特に興味深いことである。しかしながら、本発明のプロセスおよび装置を通じて得られ得る特定の有利な点は、キャンペーン変更のための新規のプロセスである。従来技術から公知のプロセスと比較して、本発明の水素化装置は、著しく異なる水素化反応のために非常に異なるフィードを処理するための手段を提供し、ここで、一つのフィードから別のものへの変更は、キャンペーン変更のあいだの停止時間ならびに生成物および反応物質の損失に関する改良を提供する。一つのフィードから別のフィードへのスムーズな変化は、停止時間および生成物の混和を最小にするために不可欠である。

【 0 0 6 6 】

従来、プロセス化学は、バッチプロセスおよび連続プロセスとの用語を使用する。連続プロセスは、典型的には、可能な限り長い期間実行し、メンテナンスのためだけに停止し、そして、同じフィード、条件および生成物で再度開始される。「キャンペーン (campaign)」との用語は、本明細書において、ある時間の期間実行される連続プロセスを意味している。本発明のプロセスは、一定の期間、1つのフィードを使用してセットアップされそして実行され、そしてその後、キャンペーン変更のための方法を経て、別のフィードを用いて別の期間実行される。この意味において、キャンペーンの長さは、1 ~ 30 週のあいだ、典型的には、2 ~ 20 週のあいだで変わり得る。キャンペーン変更のための本発明の方法の有利な点は、キャンペーンが比較的短く (例えば 2 ~ 6 週間)、そしてその結果、変更が頻繁である場合に最もよく理解される。しかしながら、全体的な生産性のために、キャンペーン変更とその長さのあいだのバランスは、いくつかの要素に依存する。いずれにおいても、キャンペーン変更のための本発明の方法は、ユニットの完全な停止を含む従来の変更よりも優位である。

【 0 0 6 7 】

一実施形態によれば、本発明の水素化プロセスは、フィードとして1つの炭化水素流を用いる1つのキャンペーンからフィードとして別の炭化水素流を用いる次のキャンペーンへの変更のための以下の工程 ;

- ・ 高圧セクション内の圧力を実質的に一定に保つ工程、
 - ・ 第1および第2の水素化ゾーン中の触媒を水素でフラッシングする工程、および
 - ・ ユニットから液体を排出する工程
- をさらに含む。

【 0 0 6 8 】

より具体的には、キャンペーンの変更のためのプロセスの詳細な例は、ここで示される順番で以下の工程を含むが、それらは部分的に重複していてもよい。したがって、第1および第2の水素化ゾーン、熱交換器、高圧分離器、スタビライザ、液体リサイクルおよび

10

20

30

40

50

水素リサイクルを備える水素化ユニット内において、1つのキャンペーンから次のキャンペーンへの変更のための方法は、以下の工程

- a. 水素化ゾーンから液体を排出する工程、
 - b. 圧力を実質的に一定に保ち、および、反応器中の温度をモニタリングする工程、
 - c. スタビライザの底から第1の反応ゾーンのインレットまでの液体リサイクルを開始する工程、
 - d. 第1の反応ゾーンへのフィードの供給を遮断する工程、
 - e. 反応器の温度測定が実質的に一定の温度を示す時点で液体リサイクルを停止する工程、
 - f. 触媒を水素でフラッシングする工程、
 - g. ユニットから液体を排出する工程、
 - h. 次のキャンペーンに必要な値に温度を設定する工程、
 - i. スタビライザーカラムおよびフィードドラムを次のフィードで充填する工程、
 - j. 次のキャンペーンを開始するために前もって加熱された次のフィードを第1の反応ゾーンへと注入する工程
- を含む。

【0069】

リサイクルは、生成物クーラーから降フィードドラムへと設けられ、そして、ユニットへの新しいフィードは停止され得る。

【0070】

液体リサイクルは、反応器中で温度プロファイルが観察される限り、リサイクルを開始する直前までの通常の作動圧力および作動温度で継続される。好悪案高压分離器中の温度は、しかしながら、低下される。

【0071】

水素フラッシングは、貫流水素を用いて行われる。代替的には、リサイクルガスコンプレッサが使用され得る。いずれにしても、水素流速は、最大にされるべきである。ガスバージはコントロール（または複数のコントロール）および分離器（または複数の分離器）を通じてフレアへと送られる。

【0072】

反応器からフラッシュされた炭化水素は、高温の高压分離器および低温の高压分離器中に集められる。したがって、水素フラッシングを開始する前に高压分離器中のレベルを最小にしておくことが重要である。可能な限り炭化水素を濃縮するために、エアクーラーが、高压分離器へのインレット流を40以下に冷却するために適切な仕事率で（空気取入れ口を開けて）作動されていることがまた重要である。

【0073】

水素フラッシングのあいだ、低温の高压分離器内の作動圧力は、低下され得る。一般的に、フラッシングの温度は、以前のフィードに対する作動温度と同じであるべきである。

【0074】

このプロセスを通じて、優位性が達成され得る。第1に、システムから液体を慎重に排出することにより、異なるキャンペーンが混じりあうことが成功裏に回避され得る。水素フラッシングは、システムから効率よく炭化水素を除去する。しかしながら、従来の理解に反して、これはまた、キャンペーンフィード、中間体および生成物の残存物を洗い流すことを通じて触媒に対し、次のキャンペーンのために触媒を精製するという有利な点を提供する。これは、そうでなければリサイクルに蓄積され得、または、触媒を汚染し得る最も重質な芳香族化合物を考慮した場合に特に有益である。キャンペーン変更のためのプロセスの重要な特徴は、水素リサイクルが操作状態に維持されているあいだに液体の炭化水素がユニットから排出されることを伴う構成である。さらに、水素圧が維持されているため、水素化装置は実行を継続しており、そして、フィードがフィードドラムへと導入された際の次のキャンペーンの開始がより迅速である。したがって、圧力損失が低減され、キャンペーン変更の全体的な経済性に寄与する。

10

20

30

40

50

【0075】

本発明の水素化ユニットは、水素化装置を備える。当該技術分野における当業者であれば、水素化ユニットは、他のユニットプロセスの上流および下流に連結されることが理解する。概略で、装置は、フィードタンク、水素化反応器、分離器、リサイクルライン、熱交換器を備え、そして、蒸留を通して生成物安定化へと関係づけられている。

【0076】

本発明のプロセスを実行するための装置は、少なくとも1つの水素化反応器を備える第1の水素化反応ゾーン、少なくとも1つの水素化反応器を備える第2の水素化反応ゾーン、高温の高圧分離器から第1の反応ゾーンのインレットへの液体リサイクルループ、第1の中間ガス流を前記高温の高圧分離器から第2の反応ゾーンへと導く手段、少なくとも一
10
部の第1の中間液体流を第2の反応ゾーンへと導く手段、第2の反応ゾーンを迂回する液体のためのライン、低温の高圧分離器、および低温の高圧分離器から第1の反応ゾーンのインレットへのガスリサイクルループを備える。

【0077】

図1を参照して、水素化のための本発明のプロセスおよび装置は、第1の水素化反応ゾーン1内に少なくとも1つの反応器を備えるように記載され得る。フィードとしての炭化水素流は、フィードドラム9を通じて第1の水素化反応ゾーン1へと導かれる。高温の高圧分離器3は、第1の中間液体流および第1の中間ガス流5を提供するために、前記第1の水素化反応ゾーンから、冷却された第1の中間体を分離する。第1の中間液体流の一部は、液体リサイクルとして第1の水素化反応ゾーン反応器（または複数の反応器）へとも
20
どされる。第1の中間液体流の残りは、さらなる水素化のために前記分離器3から下流の第2の水素化反応ゾーン2、または、第2の水素化反応ゾーン2を迂回するように構成される液体流バイパスライン4、のどちらかへと導かれる。任意には、両方が適用されてもよい。高温の高圧分離器3からは、ガス流が第2の水素化反応ゾーン2へと導かれるように構成される。第2の水素化反応ゾーンのアウトレットからは、飽和の生成物およびガスが冷却され、そして、液体生成物流が生成物安定化セクション7および分画8へと誘導される低温の高圧分離器6へと導かれる。前記低温の高圧分離器6からのガス流は、水素リサイクルとして第1の水素化反応ゾーンへと戻され、そして、プロセスに戻されるために補給水素と混合される。代替的には、前記低温の高圧分離器6からのガス流は、水素化ユ
30
ニットの高压セクションの外（6から上方向に延びる点線）へと導かれる。

【0078】

水素化プロセスおよび装置は、さらに、熱交換器、コンプレッサ、および、図面において特に示されていないさらなる標準的なプロセス機器を備える。

【0079】

フィードストックとしての炭化水素流は、フィードドラム9を通じて第1の水素化反応ゾーン1へと導かれ、その後、フィードは設定の反応圧力へと加圧される。炭化水素流は、発熱反応において生成される熱を利用して前加熱され（示されていない）、そして、第1の水素化反応ゾーンのアウトレット流の冷却から集められる。炭化水素流フィードは、リサイクル水素および補給水素と併せられ、そして、さらに、所望のフィード温度まで加熱される（示されていない）。
40

【0080】

さらに図1を参照して、一実施形態によれば、炭化水素流の水素化に使用されるプロセス構成は、第1の反応ゾーン1中の少なくとも1つの水素化反応器、および、任意には転換を完了するための第2の反応ゾーン中の少なくとも1つの水素化反応器を備える。

【0081】

プロセスおよび装置が、異なるフィードストックの融通性のある水素化に実質的に適切であるため、プロセスを実行するためのいくつかのオプションが利用可能である。転換に関する要求が高い場合、高温の高圧分離器から得られる第1の中間液体流は、第2の水素化反応ゾーン2へと送られる。飽和に関する要求が比較的小さい場合であっても、水素化の大部分が第1の反応ゾーン中で起こるため、前記第1の中間液体流中に残存している不
50

飽和のオレフィン、芳香族化合物、またはそれらの組み合わせは、第2の水素化反応ゾーン中で高い転換率で水素化される。

【0082】

第1の反応ゾーン内で得られる転換が十分である場合、第1の中間液体流を第2の反応ゾーンへと導く必要性はない。この場合、ガス流だけが、第2の反応ゾーンを通過する。本発明の発明者らは、このことが、異なるフィードおよび生成物要求性を伴う高圧セクション上での一定の圧力の維持を可能にすること、ならびに、第2の反応ゾーン中の触媒をフラッシングすることおよびそれにより触媒を精製すること、の両方により、有利であることを見出した。第1の中間液体流を第2の反応ゾーンへと導くか否かは、バイパスライン4の使用によって制御される。

10

【0083】

第2の反応ゾーン2は、所望の製品仕様のために必要とされる場合に作動される。このようなケースは、第1の反応ゾーンにおいて必要なレベルまで水素化されなかった、オレフィン系または芳香族の化合物、またはそれらの組み合わせを含むフィードストックに適用され得る。他のケースは、第1の反応ゾーンにおける水素化だけでは満たされないそのような製品性能に添う必要性があることと関連し得る。水素に富んだガスは、低温の高圧分離器6中の液体排液から分離され、そして、第1の反応ゾーン1インレットへとリサイクルされるかまたは水素化ユニットの高圧セクションの外（6から上方向に延びる点線）へと導かれる。

20

【0084】

分離器3からの第1の中間ガス流5が、常に、第2の水素化ゾーンを通過して導かれることが不可欠である。第2の反応ゾーン2から、アウトレット流が低温の高圧分離器6へと注入され、そこから飽和された生成物が安定化セクション7へと導かれる。低温の高圧分離器6からの液体流の反応器へのリサイクルは一切ない。前記安定化セクション7（詳細は示されていない）は、水素および軽質炭化水素を実質的に含まない生成物を製造するのに十分であるプロセス条件下で維持される。安定化された生成物は、蒸留カラム8中で、規定の沸点範囲をもつ流体へと分画され得る。

【0085】

図1において、点線の四角は、水素化ユニット内の本発明のプロセスおよび装置の高圧セクションを示している。前記点線の四角内の器具は、2～8MPaのあいだから選択される一定の圧力に設定される。当該技術分野の当業者にとっては、実験において設定された一定の圧力が、典型的には第1の反応ゾーンのためのインレットにおけるわずかにより高い圧力を示し、かつ低温の高圧分離器へ向かって減少する数バール程度の、取るに足らない圧力プロファイル、しか示さないことは明白である。しかしながら、本発明の発明者らは、本発明のプロセスおよび装置の高圧セクション内での実質的に一定の圧力が、エネルギー効率、低い水素消費および減少されたプロセス停止時間によって有利な点を提供し得ることを見出した。

30

【0086】

好ましい実施形態によれば、水素化のための装置およびプロセスは、第1の反応ゾーン内に2つの反応器を備えており、本明細書において、これらは、前面の反応器および後続の反応器と称される。本実施形態は、本開示における実施例1および2において詳細に説明される。実施例において、フィードの水素化のために使用されるプロセス構成は、第1の反応ゾーン内に直列の2つの固定床水素化反応器を、および、転換を完了するために第2の反応ゾーン2内に1つの反応器を備える。好ましくは、発熱反応の大部分は、前面の反応器内で起こり、したがって、それは結果的により大きな温度上昇を有する。触媒が不活性化されると、反応は、徐々に第1の水素化反応ゾーン内の後続の反応器へと移動する。この展開が、実行の開始および実行の終点の条件に関する分析を通じて、実施例中にさらに記載されている。

40

【0087】

第1の反応ゾーン内に2つの反応器を備える、水素化のための装置およびプロセスの一

50

実施形態によれば、第 1 の反応器中に新しい触媒をロードすることが実行可能であり、その後、前記第 1 の反応ゾーン内の反応器の順序が変えられ得る。

【 0 0 8 8 】

第 1 の水素化反応ゾーンにおける温度上昇は、冷却された第 1 の中間液体流が高温の高圧分離器 3 から第 1 の水素化反応ゾーンインレットへとリサイクルされる流体リサイクルによって制御される。

【実施例】

【 0 0 8 9 】

以下の実施例は、クレームに記載の発明をより良く説明するために提供されるものであり、発明の範囲を限定していると解釈されるべきではない。具体的な材料が挙げられている程度において、それは説明を目的とするのみであり、発明を限定する意図はない。2 つの非常に異なる炭化水素流（フィード A およびフィード B、またはフィード（feeds）と称される）がフィードとして使用された。当該技術分野における当業者であれば、発明の能力を発揮することなく、および、本発明の範囲から逸脱することなく、等価な手段または反応物質を開発することができるであろう。本明細書に記載される手法において、本発明の範囲内にとどまりながらも多くの変形が行われ得ることが理解されるであろう。

【 0 0 9 0 】

実施例 1 フィードとして軽質オレフィン系ナフサおよび芳香族化合物を含む中間留分フィード

水素化装置は、図 1 に記載される実施態様に対応するものであった。第 1 の反応ゾーンは、2 つの水素化反応器を備え、それらは直列で作動された。前面の反応器では、その中で主に起こる発熱反応によってより大きな温度上昇があった。前面の反応器における温度上昇は、反応器のアウトレットからインレットへとリサイクルされた液体を用いて反応器フィードを希釈することによって制御された。第 2 の反応ゾーンのインレットの温度は、制御はされなかったが、前面の反応器のアウトレットの温度によって測定された。

【 0 0 9 1 】

反応器セクションのフィードは、新しいフィード、液体リサイクル、補給水素およびリサイクルガスから構成された。液体リサイクルは、反応性成分である内容物を希釈し、そしてそれによって温度上昇を制御した。補給水素が反応中の水素消費を補償するために添加された。リサイクルガスが反応器インレット中で適切な水素対反応性物質の比を維持するように調整された。

【 0 0 9 2 】

装置は 2 つの異なるフィードとともに作動された。フィード A は軽質の、主として C 5 炭化水素を含むオレフィン系ナフサであり、および、フィード C は芳香族化合物を含む中間留分の炭化水素流であった。異なるフィードを用いた操作が、2 または 3 週間という比較的短いキャンペーンで行われた。フィード A のオレフィン含有量は 3 0 重量 % であり、フィード C の芳香族化合物含有量は 2 0 重量 % であった。

【 0 0 9 3 】

必要とされる反応器のインレットの温度は、フィードの種類および触媒の不活性化に依存する。フィード A に関しては、第 1 の反応器のインレットの温度は、実行開始時の条件（start of run conditions, SOR）での新しい触媒に関して 7 0 であり、実行終了時の条件（end of run conditions, EOR）での不活性化された触媒に関して 1 5 0 であった。フィード C の場合の対応する温度は、1 2 0 （SOR）および 2 2 0 （EOR）であった。

【 0 0 9 4 】

リサイクルガスの飽和生成物を含む液体からの分離およびリサイクルガスコンプレッサを用いたそのリサイクルは、高圧分離器における低い温度を必要とする。これは結果として、リサイクルガス流が最適な反応器作動温度へと再加熱される際に追加のエネルギー消費をもたらす。発熱反応による熱生成が、高温の高圧分離器を導入することによって反応器フィードの加熱のために利用され得、そこから液体が高温でリサイクルされ得、一方、

低温の高圧分離器の温度は、ガスリサイクルの要件によって設定される。

【 0 0 9 5 】

本発明におけるさらなる改善点は、S O RおよびE O R条件でのデザインフィードの両方を含む全てのデザインフィードの場合に関して最適化されることである。本発明が異なる特性を有する広範なフィードを網羅するため、デザインフィードの組成は、種々の蒸留範囲および反応性オレフィンまたは芳香族化合物の含有量を示している例とみなされ得る。本発明の教示に基づき、エネルギー消費は例示されているフィードとは異なる特性を有するフィードに関して容易に再最適化され得る。

【 0 0 9 6 】

本発明により得られるエネルギー効率を示すために、反応器セクションのエネルギー消費が、反応器フィード加熱器に関しておよび空気冷却において算出された。これらの結果がフィードAおよびCに関して表1に示されている。

【 0 0 9 7 】

【表1】

表1. 本発明による反応器セクションのエネルギー消費

	反応器フィードヒーター (kW)	空気冷却 (kW)
フィードA 実行開始時	140	1729
フィードA 実行終了時	200	1790
フィードC 実行開始時	97	895
フィードC 実行終了時	1083	1875

【 0 0 9 8 】

フィードは、反応器フィード/廃液交換機および前面の水素化反応器のインレットに対する反応器フィード加熱器を通じて第1の反応ゾーンへと注入された。反応器液体リサイクルならびに補給水素およびリサイクルガスからなる水素フィードが反応器フィード加熱器の上流で新しいフィードと混合され、それによって反応器フィード流が所望のインレット温度へと調整された。

【 0 0 9 9 】

第1の反応ゾーンからの廃液、すなわち第1の中間体は、初めに反応器フィード/廃液交換機内で、そしてその後エアクーラー内で冷却され、そして、高温の高圧分離器中に回収された。高温の高圧分離器の温度は、全体のエネルギー消費を最適化するように設定された。

【 0 1 0 0 】

高温の高圧分離器からの液体としての第1の中間体は、2つのストリーム、反応器フィード加熱器への液体リサイクルおよび第2の反応ゾーンフィード、とに分けられた。高温の高圧分離器からの蒸気(第1の中間ガス流)は、第2の反応ゾーンの液体フィードと併せられた。第2の反応ゾーンは、第1の反応ゾーンの反応器からの廃液中に残されている反応性成分の最後の痕跡を転換した。第1の反応ゾーン内の反応器が適切に機能すれば、第2の反応ゾーン内の反応器はなんらの温度プロファイルをも示さないはずである。

【 0 1 0 1 】

第2の反応ゾーンからの飽和された生成物を含む廃液は、さらにエアクーラー中で40まで冷却され、そして、低温の高圧分離器内に回収された。低温の高圧分離器からの液体の圧力は、低下され、そして、蒸留のための低圧セクションへと送られた。

【 0 1 0 2 】

低温の高圧分離器から分離されたガス流は、ロックアウトドラムを通じて水素リサイクルコンプレッサセクションへと送られた。コンプレッサのアウトレットからのリサイクルガスは、補給水素と混合され、そして、反応器フィード加熱器へと送られた。

【 0 1 0 3 】

本発明によって得られるエネルギーの経済性および節約は、表3において最もよく示されており、そこでは、高温の高圧分離器を用いた場合と用いなかった場合とのエネルギー消費における差異が挙げられている。

【0104】

比較例1 フィードとして軽質オレフィン系ナフサおよび芳香族化合物を含む中間留分フィード

実施例1と同じフィードの水素化がシミュレーションされた。水素化装置は、高温の高圧分離器を備えていない点以外は実施例1のものと全く同一であった。エネルギー消費として算出された結果が表2に示されており、ここで条件は表1におけるものと同一である。

【0105】

【表2】

表2. 高温の高圧分離器なしの場合の反応器セクションのエネルギー消費

	反応器フィードヒーター (kW)	空気冷却 (kW)
フィードA 実行開始時	525	2114
フィードA 実行終了時	3314	4904
フィードC 実行開始時	1805	2603
フィードC 実行終了時	4681	5474

【0106】

表2は、高温の高圧分離器なしでは、エネルギー消費が、フィードまたは触媒活性によって非常に異なることを示している。表2からわかるように、EOR条件はSOR条件と比較してエネルギー節約に関してより可能性があり、重質フィードは軽質フィードよりも可能性がある。

【0107】

表1および表2の比較は、エネルギー消費が高温の高圧分離器を用いることで低下され得ることを示している。比較はまた、本発明の特徴を利用する装置がどのようにして、異なるフィードおよび触媒寿命に対してエネルギー節約の可能性の利用を最大限にすることができるのかを示している。

【0108】

このことは、エネルギー節約（〔本発明によるエネルギー消費〕 - 〔比較例によるエネルギー消費〕として算出される）が、2つの異なるフィードを用いた2つの実行のあいだに本発明による水素化プロセスでどのようにして達成されているのかを示している表3においてさらに明らかにされている。

【0109】

【表3】

表3. 上述の実施例1および比較例1における反応器セクションのエネルギー消費の違い

	反応器フィードヒーター (kW)	空気冷却 (kW)
フィードA 実行開始時	-385	-385
フィードA 実行終了時	-3114	-3114
フィードC 実行開始時	-1708	-1708
フィードC 実行終了時	-3598	-3599

【0110】

エネルギー消費の結果は、2つの非常に異なるフィード、すなわち軽質オレフィン系ナフサ（フィードA）および芳香族化合物を含む中間留分フィード（フィードC）の水素化

のための本発明の水素化装置およびプロセスを用いて得られ得る優位点のいくつかを示している。

【0111】

実施例2 同一の圧力での全てのケースの作動および圧抜きを伴うことなしのキャンペーン変更

水素化装置は、実施例1の実施形態に対応するものであった。装置は、2つの異なるフィードとともに作動されるようにデザインされた。フィードAは軽質の、主としてC5炭化水素を含むオレフィン系ナフサであり、および、フィードCは芳香族化合物を含む中間留分の炭化水素流であった。異なるフィードを用いた操作が、2または3週間という比較的短いキャンペーンで行われた。軽質のC5炭化水素を含むフィードの場合ならびに重質のガスオイルを含む場合の全てが、作動温度および液体リサイクル速度が最適された場合、2~6MPaの範囲である同一の圧力で作動され得ることが判明した。全てのケースにおける共通の作動圧力は、フィードポンプ、リサイクルガスコンプレッサおよび補給水素コンプレッサのデザインにおいて有利である。

10

【0112】

キャンペーン変更は、全ての容器において液体レベルを低下させることによって開始される。残存する液体は、高圧反応器セクションからの水素圧によって、回収される液体の行き止まりを回避するために配置されている特定のドレインラインを通じて低圧蒸留セクションへと進められる。蒸留は、仕様書通りの生成物の保管が最大となるように可能な限り長く継続される。水素リサイクルで同時に押し流すことによって、反応器中の触媒から炭化水素が除かれる。

20

【0113】

これらの手段により、先のフィードは、フィードの混ざりが最小限となるように可能な限り除去され得る。水素圧は、新しいフィードが導入されるまで高圧セクション内で維持される。スタビライザーカラムは、新しいフィードが到着した時に受け入れる準備ができているように事前にカラムを加熱することができるようにするために新しいフィードを充填するためのいくつかのスタートアップラインを備える。

【0114】

本発明のプロセスおよび方法によれば、フィードストックとしての1つの炭化水素流からフィードストックとして別の炭化水素流へのキャンペーン変更は、高圧セクションの圧抜きを伴うことなしに行われ得、これは、水素消費および時間の節約をもたらす。比較例として、様々な圧力でのプロセスがシミュレーションされた。水素消費における節約は、以下の表4にみることができ、これは、元の圧力が0~3MPaのあいだで変わり、そして目的とする圧力が4~6MPaのあいだである場合での、10~20t/hであるフィード速度が指定されている水素化ユニットの高圧セクションの加圧に必要とされる水素の量を示している。

30

【0115】

【表 4】

表4. 高圧セクション内での算出された水素消費に対する圧力の変化の効果

	元の圧力 0 MPa	元の圧力 1 MPa	元の圧力 2 MPa	元の圧力 3 MPa
目的の圧力 4 MPa	H ₂ 290 kg	H ₂ 223 kg	H ₂ 149	H ₂ 74 kg
目的の圧力 5 MPa	H ₂ 365 kg	H ₂ 298 kg	H ₂ 223	H ₂ 149 kg
目的の圧力 6 MPa	H ₂ 439 kg	H ₂ 372 kg	H ₂ 298	H ₂ 223 kg

10

【0116】

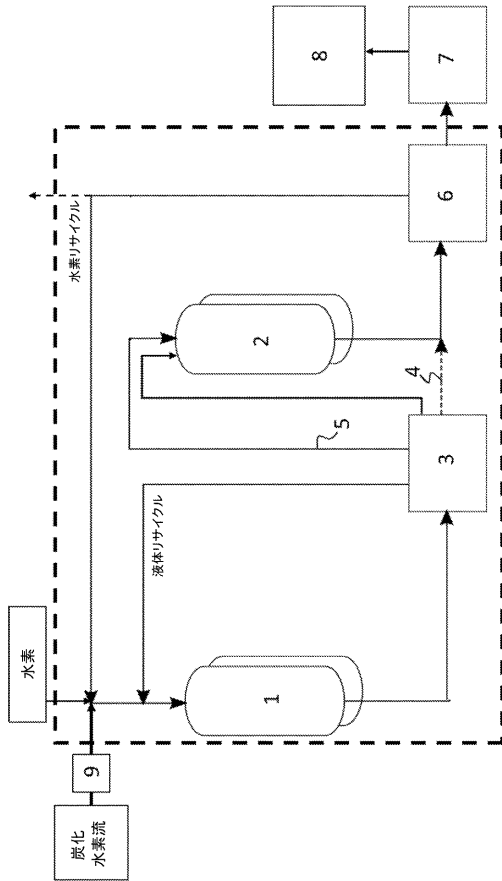
表は圧力差および高圧セクション内での圧抜きが、キャンペーン変更のあいだにどれほど水素消費を増加させているかを示している。

20

【0117】

当該技術分野における当業者にとっては、技術が進歩した際に、発明の概念は様々な方法で実行され得ることが明らかであろう。上記の実施形態における主題は、任意の順番または様式で組み合わせられ得る。同様のことが全ての従属クレームの主題に適用され、それらは、独立クレームを限定するために任意の組み合わせで用いられ得る。本発明およびその実施形態は、上記の実施例に限定されるものではなく、クレームの範囲内で変更され得る。

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 アンチ クルキヤルヴィ
フィンランド共和国、エフィー - 06101 ボルボー、ペーオー ボックス 310、ケア・オブ ネステ オサケ ユキチュア ユルキネン / アイペーアール
- (72)発明者 マウリ スーロネン
フィンランド共和国、エフィー - 06101 ボルボー、ペーオー ボックス 310、ケア・オブ ネステ オサケ ユキチュア ユルキネン / アイペーアール
- (72)発明者 サミ トッピネン
フィンランド共和国、エフィー - 06101 ボルボー、ペーオー ボックス 310、ケア・オブ ネステ オサケ ユキチュア ユルキネン / アイペーアール
- (72)発明者 ヤン ヴァールストレーム
フィンランド共和国、エフィー - 06101 ボルボー、ペーオー ボックス 310、ケア・オブ ネステ オサケ ユキチュア ユルキネン / アイペーアール

審査官 齊藤 光子

- (56)参考文献 特表2016-503821(JP, A)
特表2005-509728(JP, A)
米国特許第04036734(US, A)
特表2016-522846(JP, A)
米国特許出願公開第2002/0004622(US, A1)
欧州特許出願公開第00794241(EP, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C10G1/00-99/00