

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4482837号
(P4482837)

(45) 発行日 平成22年6月16日(2010.6.16)

(24) 登録日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl. F I
 C 1 O G 7/02 (2006.01) C 1 O G 7/02
 C 1 O G 45/44 (2006.01) C 1 O G 45/44

請求項の数 14 (全 21 頁)

| | | | |
|--------------|-------------------------|-----------|-------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平11-98503 | (73) 特許権者 | 591007826 |
| (22) 出願日 | 平成11年4月6日(1999.4.6) | | イエフベ |
| (65) 公開番号 | 特開平11-323353 | | フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ マ |
| (43) 公開日 | 平成11年11月26日(1999.11.26) | | ルメゾン セデックス アヴニユ ド ボ |
| 審査請求日 | 平成18年4月3日(2006.4.3) | | ワーブレオ 1エ4 |
| (31) 優先権主張番号 | 9804352 | (74) 代理人 | 100060874 |
| (32) 優先日 | 平成10年4月6日(1998.4.6) | | 弁理士 岸本 瑛之助 |
| (33) 優先権主張国 | フランス(FR) | (74) 代理人 | 100024418 |
| | | | 弁理士 岸本 守一 |
| | | (74) 代理人 | 100079038 |
| | | | 弁理士 渡邊 彰 |
| | | (74) 代理人 | 100083149 |
| | | | 弁理士 日比 紀彦 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反応帯域に組み合わされる循環還流物を含む蒸留帯域内での処理による炭化水素転換方法およびベンゼンの水素化におけるその使用法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭化水素仕込物の転換方法であって、前記仕込物を、少なくとも1つの触媒床を含みかつ少なくとも一部外側にある反応帯域に組み合わされる、頂部の蒸気蒸留物と底部の流出物とを生じる蒸留帯域内で処理し、反応帯域内で、触媒と水素を含むガス流体との存在下に少なくとも1つの炭化水素の少なくとも一部の少なくとも1つの転換反応を行ない、反応帯域の仕込物は、少なくとも1つの採取レベルの高さで採取されかつ蒸留帯域内を流れる液体の少なくとも一部であり、反応帯域の流出物は、少なくとも1つの再導入レベルの高さで蒸留帯域内に少なくとも一部再導入されて、蒸留の継続を確保するようにする方法において、蒸留帯域に再導入される反応帯域の流出物の一部を冷却し、再導入レベルの下方に位置する採取レベルの高さで採取される反応帯域の仕込物の温度よりも低い温度で再導入することを特徴とする、炭化水素仕込物の転換方法。

【請求項 2】

蒸留帯域に再導入される反応帯域の流出物の一部を冷却し、再導入レベルの下方に位置する採取レベルの高さで採取される反応帯域の仕込物の温度よりも少なくとも10 低い温度で再導入する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

反応帯域の仕込物の単一採取レベルを含む、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

反応帯域の流出物の再導入レベルが、反応帯域の仕込物の採取レベルの上方の少なくと

も 2 番目の理論棚段である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

さらに液体形態の安定化蒸留物を、少なくとも 1 つの抜き出しレベルの高さで抜き出し、前記レベルが、前記蒸気蒸留物の抜き出しレベルの下方に位置しかつ反応帯域の仕込物の採取レベルの上方に位置する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

反応帯域が、全体として蒸留帯域の外側にある、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

蒸留が、絶対圧力 0.1 ~ 2.5 MPa 下に還流率 0.1 ~ 20、温度 10 ~ 300 10
で行なわれる、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

蒸留帯域の外側にある転換反応の一部において、この転換工程に要求される絶対圧力は、0.1 ~ 6 MPa であり、温度は、30 ~ 400 であり、触媒に対して計算される、転換帯域内の空間速度が、一般に 0.5 ~ 60 h⁻¹ (毎時触媒 1 容積当たり仕込物の容積) であり、水素流量が、作用される転換反応の化学量論に相当する流量の 1 ~ 10 倍である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

1 分子当たり炭素原子数少なくとも 5 を有し、かつ場合による少なくとも 1 つのオレフィンとベンゼンとを含む少なくとも 1 つの不飽和化合物を含む炭化水素により大部分が構成される仕込物を処理する、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の方法。 20

【請求項 10】

反応帯域が、水素化帯域であり、この水素化帯域で、水素化触媒の存在下に 1 分子当たり炭素原子数多くとも 6 を含みかつ仕込物中に含まれる不飽和化合物の少なくとも一部の水素化を行なう、請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

蒸留が、絶対圧力 0.2 ~ 2 MPa 下に還流率 0.1 ~ 10 で行なわれ、蒸留帯域の頂部温度が、30 ~ 180 であり、蒸留帯域の底部温度が、120 ~ 280 である、請求項 9 または 10 記載の方法。

【請求項 12】

蒸留帯域の外側にある水素化反応の一部において、この水素化工程に要求される絶対圧力は、0.1 ~ 6 MPa であり、温度は、100 ~ 400 であり、触媒に対して計算される水素化帯域内の空間速度が、一般に 1 ~ 60 h⁻¹ (毎時触媒 1 容積当たり仕込物の容積) であり、水素流量が、作用される水素化反応の化学量論に相当する流量の 1 ~ 10 倍である、請求項 9 ~ 11 のいずれか 1 項記載の方法。 30

【請求項 13】

蒸留帯域の内側にある水素化反応の一部において、水素化反応が、温度 100 ~ 200、絶対圧力 0.2 ~ 3 MPa で行なわれ、水素化帯域に供給される水素流量が、作用される水素化反応の化学量論に相当する流量の 1 ~ 10 倍である、請求項 9 ~ 12 のいずれか 1 項記載の方法。 40

【請求項 14】

水素化帯域内で使用される触媒が、ニッケルおよび白金よりなる群の中から選ばれた少なくとも 1 つの金属を含む、請求項 9 ~ 13 のいずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、炭化水素の転換方法に関する。本発明による方法では、蒸留帯域と、この蒸留帯域の外側に少なくとも一部がある炭化水素転換反応帯域とを組み合わせる。従って、この方法により、蒸留帯域により炭化水素仕込物から分離される炭化水素を選択的に転換することが可能になる。 50

より特別には、本発明による方法は、主として1分子当たり炭素原子数少なくとも5を含む炭化水素留分の場合によるオレフィンおよびベンゼンを含む軽質不飽和化合物（すなわち1分子当たり多くとも炭素原子数6を含む）の含有量の選択的減少にオクタン価の実質的な損失を伴わないで適用される。

【0002】

【従来の技術】

一般に、不飽和化合物であるベンゼンおよびオレフィンの認められる有害性を考慮に入れると、一般的な傾向は、ガソリン中のこれら成分の含有量を減少させることである。ベンゼンは発ガン性特性を有する。それ故に、特にこのベンゼンを実質上自動車燃料から除外することにより、大気を汚染するあらゆる可能性を最大限に制限することが要求される。米国では、再公式化された燃料は、ベンゼンを1容積%以上含んではならない。ヨーロッパでは、この点を徐々に広めることが推奨されている。

10

【0003】

オレフィン、炭化水素のうちでは光化学反応のサイクルにおいて窒素酸化物を伴って最も反応性のあるものとして認識されている。この窒素酸化物は、大気中に生じるものであり、かつオゾンの形成を導くものである。空気中のオゾン濃度の上昇は、呼吸障害の源になるものである。従って、ガソリンのオレフィン含有量、より特別には気化燃料を扱う際に気化する傾向を有する最も軽質なオレフィンの含有量の低下は、望ましいものである。

【0004】

ガソリンのベンゼン含有量は、このガソリンのリフォーマット（改質ガソリン）成分の含有量に非常に大きく依存する。リフォーマットは、主として1分子当たり炭素原子数6～9を含みかつガソリンにアンチノック性を与える非常に高いオクタン価を有する芳香族炭化水素の製造を目的とするナフサの接触処理により生じる。

20

従って、上述の有害性が理由で、リフォーマットのベンゼン含有量を最大限に減少させることが必要である。

リフォーマットのベンゼンは、シクロヘキサンに水素化されるものである。従って、さらにトルエンおよびキシレンを含む炭化水素混合物からベンゼンを選択的に水素化することは不可能なので、この混合物を予め分別して、ベンゼンのみを含む留分を単離するようにする。この場合、ベンゼンは水素化されるものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

国際特許出願WO95/15934には反応性蒸留が記載されている。この反応性蒸留は、ジオレフィンおよびC2～C5アセチレン系化合物の選択的水素化を対象とする。蒸留物は、軽質化合物とは別に回収されてよい。水素化接触帯域は、完全に蒸留塔の内側にある。このことにより、仕込物中での水素の十分な溶解が可能にならないし、圧力を上昇させることも可能にならない。

30

ベンゼンの水素化接触帯域が、蒸留塔の内側にあり、この蒸留塔により、ベンゼンが他の芳香族化合物から分離される方法が記載されている（例えばベンゼンの還元-ケリィ・ロックとガリー・ギルダール・CDTECH-1994年の協議、クリーン・エア法の発効および改質ガソリン-94年10月）。このことにより、装置の節約性を実現することが可能になる。前記方法による1つまたは複数の触媒床を通る圧力損失により、液相と水素を含むガス流体との均質混合を得ることが不可能になる。従って、反応と蒸留とが、同じ物理的空間内で同時に行なわれるこの型の技術によれば、液相は、反応帯域のあらゆる触媒床を通じて止めどなく流れる流れで、故に液体の細流状で下降する。気化された仕込物フラクションと水素を含むガス流体とを含むガス・フラクションは、前記触媒床を通過してガスタ内を上昇する。この配置により、系のエントロピーは大きく、1つ（または複数の）触媒床を通じる圧力損失は小さい。その結果、この型の技術に沿って操作を行なう方法により、1つまたは複数の不飽和化合物を含む液相中での水素の溶解を容易に促進することが不可能になる。

40

【0006】

50

本出願人のヨーロッパ特許出願EP - 0781830 - A1には、ベンゼンの水素化方法が記載されている。この方法では、少なくとも一部外側にある反応帯域に組み合わされる蒸留塔が使用される。反応帯域の仕込物を蒸留帯域から抜き出し、ついで反応帯域の流出物を蒸留帯域に再導入する。水素化反応もまた蒸留帯域で行なわれてよい。従って、この方法は、反応帯域レベルから何ら熱の抽出を伴わない、塔内への循環還流物を考慮に入れていない。

本発明による方法は、本出願人のヨーロッパ特許出願EP 0781830 A1の改善である。この出願のあらゆる特徴が、本明細書に含まれているものとして見なされる。

【0007】

本発明の目的は、蒸留帯域の還流率を減少させることが可能であり、従って先行技術による方法を用いて得られる転換率以上の炭化水素転換率を伴って蒸留帯域のサイズの縮小を得ることが可能になり、さらに先行技術の方法に比して必要な熱の総交換面積を減少させることが可能になる、反応帯域に組み合わされる循環還流物を含む蒸留帯域内での処理による炭化水素転換方法を提供することにある。

また、本発明は、主としてオレフィンおよびベンゼンを含む軽質不飽和化合物の含有量を選択的に減少することができ、しかもオクタン価の実質的な損失を伴わない、軽質リフォーマットを得ることが可能であり、また従来法よりも、より低いリボイリング出力ですんで、使用エネルギーの節約を果たし得て、経済的であり、なおかつ、触媒の使用量が少なくすむとともに、直径が小さいすなわち小さい円周の蒸留装置を用いて操作を行なうことができ、設備費が安くつく、ベンゼンの水素化における炭化水素転換方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、本発明は、蒸気蒸留物および底部流出物を生じる蒸留帯域と、蒸留帯域の外側に少なくとも一部がある反応帯域とを組み合わせる炭化水素仕込物の転換方法に関する。少なくとも1つの炭化水素の少なくとも一部の少なくとも1つの転換反応が、触媒と水素を含むガス流体との存在下に少なくとも1つの触媒床を含む反応帯域で行なわれる。反応帯域の仕込物は、採取レベルの高さで採取されかつ蒸留帯域内を流れる液体の少なくとも一部である。反応帯域の流出物は、少なくとも1つの再導入レベルの高さで蒸留帯域内に少なくとも一部再導入されて、蒸留の継続を確保するようにする。本発明は、蒸留帯域に再導入される反応帯域の流出物の一部を冷却し、再導入レベルの下方に位置する採取レベルの高さで採取される反応帯域の仕込物の温度よりも低い温度で再導入することを特徴とする。

【0009】

従って、本出願人により予期しないことではあるが、抜き出しレベルで蒸留帯域から抜き出されかつ前記抜き出しレベルの上方に位置する再導入レベルに再導入される液体の少なくとも1つの循環を行なうことが見出された。抜き出しレベルでの前記液体の温度よりも低い再導入レベルでの前記液体の温度により、本方法の成績が改善される。

【0010】

より特別には、本発明による方法は、蒸留帯域に組み合わされる水素化帯域におけるベンゼンおよび他の不飽和化合物の水素化方法に適用されるものである。特別な適用において、本発明による方法は、1分子当たり炭素原子数少なくとも5、好ましくは5~9を含みかつ場合によるオレフィンおよびベンゼンを含む少なくとも1つの不飽和化合物を含む炭化水素により大部分が構成される仕込物の処理方法である。この方法では、前記仕込物が、少なくとも1つの触媒床を含む少なくとも一部が外側にある水素化反応帯域に組み合わされる蒸留帯域において処理される。水素化反応帯域において、水素化触媒と水素を好ましくは大部分含むガス流体との存在下に、仕込物中に含まれる、1分子当たり炭素原子数多くとも6を含む、すなわち1分子当たり炭素原子数6まで(6は含まれる)を含む不飽和化合物の少なくとも一部の水素化が行なわれる。反応帯域の仕込物は、採取レベルの高さで採取されかつ蒸留帯域内を流れる液体の少なくとも一部、好ましくは大部分である

10

20

30

40

50

。反応帯域の流出物は、少なくとも1つの再導入レベルの高さで蒸留帯域内に少なくとも一部、好ましくは大部分再導入されて、蒸留の継続を確保するようにして、最終的に不飽和化合物に非常に乏しい蒸留物を排出させるようにする。前記方法は、蒸留帯域に再導入される反応帯域の流出物の一部を冷却し、再導入レベルの下方に位置する採取レベルの高さで採取される反応帯域の仕込物の温度よりも低い温度で再導入することを特徴とする。

【0011】

ベンゼンおよび他の不飽和化合物の水素化への本発明による方法の適用により、粗リフォーマットからベンゼンに乏しい、あるいは必要であればほとんど完全にベンゼンと、軽質オレフィンのような1分子当たり炭素原子数多くとも6を含む他の不飽和炭化水素とを削除されたりフォーマットを生成することが可能になる。

10

【0012】

本発明による方法により、蒸留帯域の還流率（蒸留帯域の供給比流量に対する塔頂部で測定される還流物の比流量の比率）を減少させることが可能になり、従って先行技術による方法を用いて得られる転換率以上の炭化水素転換率を伴って蒸留帯域のサイズの縮小を得ることが可能になる。さらに本発明による方法により、先行技術の方法に比して必要な熱の総交換面積を減少させることが可能になる。本発明による方法は、中間循環還流物の創出により特徴付けられる。この循環還流物は、蒸留帯域の抜き出しレベルの前記液体温度よりも低い温度での少なくとも1つの液体の抜き出しレベルの上方に位置する再導入レベルでの再導入により創出される。

【0013】

20

従って、蒸留帯域から抜き出された液体を冷却し、ついでこの液体を、蒸留帯域において循環還流物を創出するために、抜き出しレベルでの前記液体の温度よりも低い温度で再導入する。

抜き出しレベルでの蒸留帯域のレベルで抜き出されかつ前記抜き出しレベルの上方に位置する再導入レベルに再導入される液体であり、再導入レベルでの前記液体の温度が、抜き出しレベルでの前記液体の温度よりも低い液体は、反応帯域での仕込物として役立つ液体である。

【0014】

冷却は、仕込物が反応帯域内に導入される前に、あるいは蒸留帯域内への再導入前に反応帯域の出口で行なわれてよい。

30

好ましくは、再導入レベルの液体温度は、蒸留帯域の抜き出しレベルでの前記液体の温度よりも少なくとも10、好ましくは少なくとも15、より好ましくは少なくとも18低いものである。

【0015】

外側にある反応帯域の流出物の再導入レベルは、一般に転換すべき仕込物の少なくとも1つの採取レベル、好ましくは前記採取レベルのほぼ下方またはほぼ上方またはほぼ同じ高さに位置する。反応帯域の仕込物または流出物の冷却による循環還流物の設定を可能にする反応帯域近くでの採取において、再導入レベルは、採取レベルの上方に位置する。

【0016】

【発明の実施の形態】

40

つぎに、本発明の実施の形態を、図面を参照して説明する。

好ましい実施形態において、再導入レベルは、採取レベルの上方に少なくとも理論棚段の2段目に位置する。より好ましくは仕込物の再導入レベルは、前記仕込物の抜き出しレベルの上方に少なくとも理論棚段の4段目に位置する。

【0017】

蒸留帯域は、当業者に公知のように、全体の総効率が、理論棚段数5に少なくとも等しい、一般に板、乱雑状装填物および構造化装填物よりなる群の中から選ばれた少なくとも1つの蒸留内装物を具備する少なくとも1つの塔を含む。

【0018】

従って、単一塔の使用が課題を提供しうる当業者に公知の場合には、前記帯域を分割して

50

、最終的に少なくとも2つの塔を使用するのが好ましい。これら2つの塔は、端と端とを合わせられて、前記帯域を作成する。

【0019】

蒸留帯域の仕込物は、反応帯域近くの液体抜き出しレベルの下方に位置する少なくとも1つの導入レベルで、一般に前記反応帯域近くの液体の抜き出しレベルの下方に理論棚段数の10～40段目のレベル、好ましくは理論棚段数の15～25段目のレベルで蒸留帯域に導入される。前記検討される抜き出しレベルは、最も低いものである。

【0020】

反応帯域は、一般に少なくとも1つの水素化触媒床、好ましくは1～4の触媒床を含む。少なくとも2つの触媒床が、蒸留帯域に組み込まれて存在する場合には、これら2つの床は、場合によっては少なくとも1つの蒸留内装物により分離される。

10

【0021】

炭化水素留分のベンゼン含有量の削減への本発明による方法の適用の特別な場合において、水素化反応帯域により、一般に液体蒸留物のベンゼン含有量が、最大限に相当数の含有量であるように、仕込物中に存在するベンゼンの水素化が少なくとも一部行なわれる。前記反応帯域により、場合によっては仕込物中に存在する、ベンゼンとは異なる1分子当たり炭素原子数多くとも6を含むあらゆる不飽和化合物の水素化が、少なくとも一部、好ましくは大部分行なわれる。

【0022】

反応帯域は、蒸留帯域の外側に少なくとも一部がある。一般に、本発明による方法は、反応帯域の外側部分を供給する採取レベルを1～6箇所、好ましくは1～4箇所を含む。反応帯域の外側部分が、少なくとも2つの採取レベルを含む場合、一定の採取レベルにより供給される反応帯域の外側部分の一部は、一般に少なくとも1つの反応器、好ましくは単一反応器を含む。

20

【0023】

蒸留帯域から抜き出される少なくとも1つの循環液体の冷却により創出されかつより低い温度で再導入される蒸留帯域の循環還流物は、少なくとも1つの冷却手段、例えば少なくとも1つの熱交換器により使用される。

【0024】

反応器が、少なくとも一部外側にある場合、転換すべき仕込物の抜き出しレベルの下方に位置する蒸留帯域の液体輸送量に等しいか、またはそれより多いかまたはそれより少ない液体流量が採取される。

30

炭化水素留分のベンゼン含有量の削減の特別な場合には、採取される液体流量は、仕込物に依存する。例えば約3容積%を越える含有量のような、むしろ高いベンゼン含有量を有する仕込物において、採取される液体流量は、好ましくは抜き出しレベルの下方に位置する蒸留帯域の液体輸送量以上である。

例えば約3容積%未満の含有量のような、むしろ低いベンゼン含有量を有する仕込物において、採取される液体流量は、好ましくは抜き出しレベルの下方に位置する蒸留帯域の液体輸送量以下である。

【0025】

本発明による方法により、転換すべき1つ（または複数）の化合物の大部分を、場合によっては蒸留帯域において使用される条件とは異なる絶対圧力および/または温度条件下に蒸留帯域の外部で転換することが可能になる。さらに蒸留帯域の外側に少なくとも一部がある反応帯域内での転換により、外部で転換されるために、蒸留帯域から抜き出される液体の冷却により蒸留帯域内で循環還流物を創出することが可能になる。

40

本発明による方法は、転換すべき液体の流れが、一般に反応帯域の外側部分のあらゆる触媒床について、水素を含むガス流体の流れに並流であるものである。

【0026】

本発明による方法の好ましい実施の形態によれば、反応帯域は、全体として蒸留帯域の外側にある。反応帯域の外側部分が、少なくとも2つの触媒床を含む場合、各触媒床は、好

50

ましくは単一再導入レベルに組み合わされる単一採取レベルにより供給される。前記採取レベルは、1つまたは複数の別の触媒床を供給する採取レベルとは区別される。

【0027】

本発明の実施の形態によれば、液体蒸留物は、蒸留帯域の抜き出しにより直接回収される。この実施の形態は、蒸気蒸留物の採取レベルと液体蒸留物の採取レベルとの分離により行なわれる。液体蒸留物は、蒸気蒸留物の採取レベルの下方にある少なくとも1つの採取レベルで採取される。従って、所期の物質は、安定化液体蒸留物として回収される。ベンゼンの水素化の場合、安定化液体蒸留物は、過剰水素の大部分と、主として炭素原子数多くとも5を有する炭化水素およびより重質な炭化水素の非常に僅かな量を含む軽質ガスを除去される。さらに蒸気蒸留物のこの異なる回収により、転換反応を行なうために導入される水素の大部分を含むガス流体中に存在する水素以外のガスをガス蒸留物として除去することが可能になる。安定化液体蒸留物の回収レベルは、一般に外側にある反応帯域で少なくとも一部転換される仕込物の少なくとも1つの再導入レベルの上方または下方またはほぼ同じ高さに位置する。

10

【0028】

本発明の方法の特別な適用による水素化の実施の形態において、ベンゼンの所期の転換に必要な水素の理論モル比は、3である。水素化帯域の前にあるいは水素化帯域内に分配される水素量は、この化学量論に比して場合によっては過剰である。これは、仕込物中に存在するベンゼンに加えて、前記仕込物中に存在しかつ1分子当たり炭素原子数多くとも6を含むあらゆる不飽和化合物を少なくとも一部水素化しなければならないだけいっそうの量である。

20

【0029】

一般に過剰水素は、もしそれが存在する場合には、有利には例えば後述される技術のうちの1つにより回収されてよい。第1技術によれば、反応帯域から排出される過剰水素は、反応帯域の出口での流出物のレベルで直接に、あるいは蒸留帯域のガス蒸留物中で回収され、ついで圧縮され、還流物を創出するために前記反応帯域で再使用される。第2技術によれば、反応帯域から排出される過剰水素は、回収され、ついで接触リフォーミング装置に組み合わされる圧縮工程の上流に前記装置から来る水素との混合物状で注入される。前記装置は、好ましくは低圧で、すなわち一般に0.8MPa未満の絶対圧力で作用する。

【0030】

ガス流体中に含まれかつ例えば1分子当たり炭素原子数多くとも6を含む不飽和化合物の水素化に関する本発明の特別な方法において使用される水素は、純度少なくとも50容積%、好ましくは純度少なくとも80容積%、より好ましくは純度少なくとも90容積%の水素を製造するあらゆる源に由来してよい。例えば接触リフォーミング方法、メタネーション方法、P.S.A.(圧力交換による吸着)方法、電気化学的生成方法または水蒸気クラッキング方法に由来する水素が挙げられる。

30

【0031】

先行する実施の形態とは無関係にまたは関係して、本発明による方法の好ましい実施の形態のうちの1つは、蒸留帯域の底部流出物が、液体蒸留物に少なくとも一部混合されるものである。炭化水素留分のベンゼンの水素化の場合において、こうして得られた混合物は、気化燃料として直接使用されてよいし、あるいは燃料フラクションに組み込まれることにより使用されてよい。

40

【0032】

反応帯域が、一部蒸留帯域の内側にある場合、蒸留帯域の内側にある反応帯域の部分の操作条件は、蒸留の操作条件に関連する。蒸留は、絶対圧力一般に0.1~2.5MPa下に還流率0.1~2.0で行なわれる。蒸留帯域の温度は、10~300である。一般に転換に付される液体は、水素を含むガス流体に混合される。水素の流量は、実施される転換反応の化学量論に少なくとも等しく、化学量論の10倍に相当する流量に多くとも等しい。反応帯域の外側部分において、触媒は、蒸留帯域の操作条件とは無関係である、あるいは関係する、好ましくは無関係である操作条件(温度、圧力等)下に当業者に公知のあ

50

らゆる技術に応じてあらゆる触媒床内に配置される。蒸留帯域の外側にある反応帯域の部分において、操作条件は、一般につきの通りである。要求される絶対圧力は、一般に0.1~6 MPaである。操作温度は、一般に30~400 である。触媒に対して計算される、前記反応帯域内の空間速度は、一般に0.5~60 h⁻¹である。実施される転換反応の化学量論に対応する水素流量は、前記化学量論の1~10倍である。

【0033】

炭化水素留分のベンゼン含有量の削減方法の特別な場合において、操作条件は、つぎの通りである。水素化帯域が、蒸留帯域の内側に一部ある場合、蒸留帯域の内側にある水素化帯域の部分の操作条件は、蒸留の操作条件に関連する。蒸留は、絶対圧力一般に0.2~2 MPa、好ましくは0.4~1 MPa下に還流率0.1~10、好ましくは0.2~1 10で行なわれる。帯域の頂部温度は、一般に30~180 であり、帯域の底部温度は、一般に120~280 である。水素化反応は、最も一般には蒸留帯域の頂部および底部で設定される条件の中間的な条件下に、温度100~200 、好ましくは120~180 、絶対圧力0.2~3 MPa、好ましくは0.4~2 MPaで行なわれる。水素化に付される液体は、水素を含むガス流体に混合される。水素の流量は、前記液体中のベンゼンの濃度に依存し、より一般には、蒸留帯域の仕込物の1分子当たり炭素原子数多くとも6を含む不飽和化合物の濃度に依存する。水素の流量は、一般に実施される水素化反応（水素化仕込物中に含まれるベンゼンと1分子当たり炭素原子数多くとも6を有する不飽和化合物との水素化）の化学量論に相当する流量に少なくとも等しく、化学量論の10倍に相当する流量に多くとも等しく、好ましくは化学量論の1~6倍、より好ましくは化学量論の1~3倍である。蒸留帯域の外側にある水素化帯域の部分において、操作条件は、一般につきの通りである。この水素化工程について要求される絶対圧力は、一般に0.1~6 MPa、好ましくは0.2~5 MPa、より好ましくは0.5~3.5 MPaである。水素化帯域の操作温度は、一般に100~400 、好ましくは120~350 、より好ましくは140~320 である。触媒に対して計算される、前記水素化帯域内の空間速度は、一般に1~60 h⁻¹、より特別には1~40 h⁻¹（触媒1容積当たり仕込物の容積流量）である。実施される水素化反応の化学量論に相当する水素流量は、前記化学量論の1~10倍、好ましくは前記化学量論の1~6倍、より好ましくは前記化学量論の1~3倍である。しかしながら、温度および絶対圧力の条件もまた本発明の方法の枠内において、蒸留帯域の頂部および底部で設定される条件である。 30

本明細書の意味における還流率として、塔の供給比流量に対する塔頂部で測定される還流の比流量の比率を示す。

【0034】

反応帯域が、ベンゼンおよび場合によってはオレフィンの水素化帯域である特別な場合には、水素化帯域内で使用される触媒は、そのまま使用されるか、あるいは好ましくは担体に担持されて使用される、一般に第VIII族から選ばれる、好ましくはニッケルおよび白金よりなる群の中から選ばれた少なくとも1つの金属を含む。金属は、一般に全体の少なくとも50重量%について還元された形態で存在しなければならない。しかしながら、さらに当業者に公知のあらゆる他の水素化触媒も選ばれてよい。

【0035】

ニッケルを使用する場合には、触媒の全体重量に対するニッケルの割合は、5~70%、より特別には10~70%、好ましくは15~65%である。さらに、一般にニッケル晶子の平均サイズが、100×10⁻¹⁰ m未満、好ましくは80×10⁻¹⁰ m未満、より好ましくは60×10⁻¹⁰ m未満である触媒が使用される。 40

【0036】

担体は、一般に単独または混合物状でアルミナ、シリカ・アルミナ、シリカ、ゼオライト、活性炭、粘土、アルミナ含有セメント、希土類酸化物およびアルカリ土類酸化物よりなる群の中から選ばれる。好ましくはアルミナまたはシリカをベースとする比表面積30~300 m² / g、好ましくは90~260 m² / gの担体を使用される。

【0037】

図1および図2には、本発明による方法の実施の形態の可能性の例証が各々構成されている。類似装置が、図面全体において同じ数字により表示されている。

【0038】

本発明による方法の第1実施形態は図1に表される。炭化水素仕込物は、管路(1)を経て塔(2)内に搬送される。前記塔は、蒸留内装物を含む。これら内装物は、例えば図1上に表示される場合には、前記図上に点線により一部表示される板または装填物である。

【0039】

塔底部で、リフォーマットの最も揮発性でない蒸留物は、管路(5)を経て回収される。一部は、熱交換器(6)内で再沸騰され、一部は、管路(7)を経て排出される。リボiling(再沸騰)蒸気は、管路(8)を経て塔内に再導入される。塔頂部で、軽質炭化水素蒸気が、管路(9)を経てコンデンサ(10)内に搬送され、ついでタンク(11)内に搬送される。このタンクで、液相と、場合によっては過剰である水素により主として構成される蒸気相との分離が介在する。蒸気相は、管路(14)を経てタンクから排出される。タンク(11)の液相は、還流物を確保するために管路(12)を経て一部においては塔頂部に再送される一方で、別の一部は、管路(13)を経て排出される液体蒸留物を構成する。

【0040】

蒸留帯域内に配置される抜き出し板を用いて、管路(15)を経て液体を抜き出し、この液体を、管路(4)を経る水素の添加後に反応器(3)の頂部に搬送する。反応器の流出物は、熱交換器(16)内で冷却され、ついでこの流出物は、管路(17)を経て塔に再循環される。

【0041】

図2に表示される本発明による方法の第2実施形態によれば、方法は、管路(13)ではなく、管路(18)を経て安定化液体蒸留物(軽質リフォーマット)を塔から直接取り出すという違いを除けば、図1に記載される方法と同じである。

【0042】

【実施例】

つぎに、本発明の実施例を比較例と共に、図面を参照して説明する。

下記の実施例は、本発明の特別な適用、すなわち炭化水素留分の不飽和化合物とベンゼンとの選択的削減を例証する。これら実施例は、シミュレーション・サイエンス・インコーポレーテッド社のコンピューター・ソフトウェアPRO/II(登録商標)による数値のシミュレーションにより行なわれる。

【0043】

[比較例1]

装置は、図1に表されるものであったが、水素化反応器の後に冷却は存在しなかった。直径3.81mの金属製蒸留塔を使用した。この塔は、頂部から底部にかけて45段の理論棚段を有した。これら理論棚段は、上から下に番号を付けられた(この塔には、コンデンサおよびリボilingが含まれる)。

リボilingの出力(パワー)は、15660kwであった。

還流物のタンクの絶対圧力は、0.5MPaであった。

還流率は、0.82であった。

ベンゼンに対する水素のモル比は、2.74であった。

【0044】

水素化反応は、完全に外側であった。蒸留塔の外部に位置する反応器を使用した。この反応器は、商品名LD746でプロカタリーズ(PROCATALYSE)社により販売されているニッケル触媒12m³を含んだ。

【0045】

塔用仕込物を、管路(1)を経て棚段数33段目に注入した。反応器(3)用仕込物を、温度150で管路(15)を経て棚段数12段目で抜き出した。水素を、下降流で絶対圧力1.5MPa下に作用する反応器内に導入する前に、管路(4)を経て導入した。反応器(3)の流出物を、温度182で管路(17)を経て棚段数8段目で塔内に再注入した。不飽和化合物に乏しい液体蒸留物を、塔頂部で抜き出した。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

軽質リフォーマット蒸留物(13)、パージ用蒸気蒸留物(14)および重質リフォーマット蒸留物(7)のシミュレーションされた組成物を、表1に記載した。

また、この方法の成績を表5に記載した。

【 0 0 4 7 】

【表1】

比較例1における仕込物および流出物の組成および流量

| 物質/キロモル/時 | 仕込物 | H2 | 蒸気パーズ | 軽質 リフォーマット | 重質 リフォーマット |
|------------|---------|--------|-------|---------------|---------------|
| H2 | 0.00 | 210.52 | 9.32 | 1.00 | 0.00 |
| メタン | 0.00 | 8.07 | 5.33 | 2.74 | 0.00 |
| エタン | 0.00 | 6.46 | 2.15 | 4.31 | 0.00 |
| プロパン | 0.00 | 3.69 | 0.45 | 3.24 | 0.00 |
| ブタン | 18.00 | 1.84 | 0.91 | 18.93 | 0.00 |
| イソペンタン | 63.54 | | 1.48 | 62.05 | 0.00 |
| ノルマルペンタン | 46.43 | | 0.88 | 46.36 | 0.00 |
| ジメチルブタン | 18.50 | | 0.19 | 18.31 | 0.00 |
| 他のC6パラフィン | 109.27 | | 0.82 | 111.10 | 0.02 |
| C7パラフィン | 60.75 | | 0.10 | 34.24 | 26.80 |
| C8パラフィン | 7.46 | | 0.00 | 0.00 | 7.46 |
| C9+パラフィン | 3.47 | | 0.00 | 0.00 | 3.47 |
| シクロペンタン | 2.99 | | 0.04 | 2.95 | 0.00 |
| メチルシクロペンタン | 5.00 | | 0.03 | 4.95 | 0.03 |
| シクロヘキサン | 0.83 | | 0.27 | 64.11 | 0.18 |
| メチルシクロヘキサン | 4.50 | | 0.00 | 0.05 | 6.17 |
| C8ナフテン | 0.62 | | 0.00 | 0.00 | 0.62 |
| ペンテン | 2.37 | | 0.04 | 1.51 | 0.00 |
| ヘキセン | 3.32 | | 0.01 | 0.65 | 0.00 |
| ヘプテン | 1.60 | | 0.00 | 0.00 | 1.17 |
| ベンゼン | 76.77 | | 0.06 | 9.51 | 3.50 |
| トルエン | 331.01 | | 0.00 | 0.00 | 329.29 |
| C8芳香族化合物 | 371.99 | | 0.00 | 0.00 | 371.99 |
| C9芳香族化合物 | 165.74 | | 0.00 | 0.00 | 165.74 |
| C10芳香族化合物 | 24.49 | | 0.00 | 0.00 | 24.49 |
| 合計 | 1318.64 | 230.58 | 22.08 | 385.83 | 941.11 |

[実施例 2]

実施例 2 の装置を、本出願明細書に添付した図 1 に表示した。この装置は、外部反応器内での水素化仕込物の冷却手段を含んだ。

直径 3 . 5 0 m の金属製蒸留塔を使用した。この塔は、頂部から底部にかけて 4 5 段の理

10

20

30

40

50

論棚段を有した。これら理論棚段は、上から下に番号を付けられた（この塔には、コンデンサおよびリボイラが含まれる）。

リボイリングの出力（パワー）は、15660 kwであった。

還流物のタンクの絶対圧力は、0.5 MPaであった。

還流率は、0.40であった。

ベンゼンに対する水素のモル比は、2.84であった。

水素化反応は、完全に外側であった。蒸留塔の外部に位置する反応器を使用した。この反応器は、商品名LD746のニッケル触媒12 m³を含んだ。

【0048】

塔用仕込物を、管路(1)を経て棚段数33段目に注入した。反応器(3)用仕込物を、温度148で管路(15)を経て棚段数12段目で抜き出した。水素を、下降流で絶対圧力1.5 MPa下に作用する反応器内に導入する前に、管路(4)を経て導入した。反応器(3)の流出物を、温度115で管路(17)を経て棚段数8段目で塔内に再注入した。不飽和化合物に乏しい液体蒸留物を、塔頂部で抜き出した。

【0049】

軽質リフォーマット蒸留物(13)、パージ用蒸気蒸留物(14)および重質リフォーマット蒸留物(7)のシミュレーションされた組成物を、表2に記載した。

また、この方法の成績を表5に記載した。

【0050】

【表2】

10

20

実施例2における仕込物および流出物の組成および流量

| 物質/キロモル/時 | 仕込物 | H2 | 蒸気パージ | 軽質 リフォーマット | 重質 リフォーマット |
|------------|---------|--------|-------|---------------|---------------|
| H2 | 0.00 | 218.24 | 10.41 | 1.02 | 0.00 |
| メタン | 0.00 | 8.37 | 5.71 | 2.66 | 0.00 |
| エタン | 0.00 | 6.69 | 2.38 | 4.31 | 0.00 |
| プロパン | 0.00 | 3.82 | 0.51 | 3.32 | 0.00 |
| ブタン | 18.00 | 1.91 | 1.00 | 18.91 | 0.00 |
| イソペンタン | 63.54 | | 1.63 | 61.91 | 0.00 |
| ノルマルペンタン | 46.43 | | 0.97 | 46.32 | 0.00 |
| ジメチルブタン | 18.50 | | 0.21 | 18.29 | 0.00 |
| 他のC6パラフィン | 109.27 | | 0.90 | 111.17 | 0.02 |
| C7パラフィン | 60.75 | | 0.11 | 34.24 | 26.80 |
| C8パラフィン | 7.46 | | 0.00 | 0.00 | 7.46 |
| C9+パラフィン | 3.47 | | 0.00 | 0.00 | 3.47 |
| シクロペンタン | 2.99 | | 0.04 | 2.95 | 0.00 |
| メチルシクロペンタン | 5.00 | | 0.03 | 4.95 | 0.03 |
| シクロヘキサン | 0.83 | | 0.31 | 66.42 | 0.19 |
| メチルシクロヘキサン | 4.50 | | 0.00 | 0.06 | 5.93 |
| C8ナフテン | 0.62 | | 0.00 | 0.00 | 0.62 |
| ペンテン | 2.37 | | 0.04 | 1.46 | 0.00 |
| ヘキセン | 3.32 | | 0.00 | 0.49 | 0.00 |
| ヘプテン | 1.60 | | 0.00 | 0.00 | 1.17 |
| ベンゼン | 76.77 | | 0.05 | 7.15 | 3.5 |
| トルエン | 331.01 | | 0.00 | 0.00 | 329.52 |
| C8芳香族化合物 | 371.99 | | 0.00 | 0.00 | 371.99 |
| C9芳香族化合物 | 165.74 | | 0.00 | 0.00 | 165.74 |
| C10芳香族化合物 | 24.49 | | 0.00 | 0.00 | 24.49 |
| 合計 | 1318.64 | 239.04 | 24.32 | 385.62 | 940.93 |

[比較例 3]

この方法は、蒸気蒸留物の抜き出しの下方における安定化液体蒸留物の抜き出しを用いるが、循環還流物を用いない形態を有した。装置を、図2に表示したが、水素化仕込物の冷却を用いなかった。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

直径 3 . 3 5 m の金属製蒸留塔を使用した。この塔は、頂部から底部にかけて 4 5 段の理論棚段を有した。これら理論棚段は、上から下に番号を付けられた（この塔には、コンデンサおよびリボイラが含まれる）。

リボイリングの出力（パワー）は、1 2 3 5 0 k w であった。

還流物のタンクの絶対圧力は、0 . 5 M P a であった。

還流率は、0 . 9 2 であった。

ベンゼンに対する水素のモル比は、2 . 9 1 であった。

蒸留帯域の頂部におけるコンデンサ(10)の熱交換面積は、1 5 1 0 m² であった。

水素化反応は、完全に外側であった。蒸留塔の外部に位置する反応器を使用した。この反応器は、商品名 L D 7 4 6 のニッケル触媒 2 0 . 4 m³ を含んだ。

10

【 0 0 5 2 】

塔用仕込物を、管路(1) を経て棚段数 3 3 段目に注入した。反応器(3) 用仕込物を、温度 1 3 3 で管路(15) を経て棚段数 1 2 段目で抜き出した。水素を、下降流で絶対圧力 1 . 5 M P a 下に作用する反応器内に導入する前に、管路(4) を経て導入した。反応器(3) の流出物を、温度 1 6 7 で管路(17) を経て棚段数 8 段目で塔内に再注入した。不飽和化合物に乏しい液体蒸留物を、棚段数 6 段目で抜き出した。

【 0 0 5 3 】

軽質リフォーマット蒸留物(18)、ページ用蒸気蒸留物(14)および重質リフォーマット蒸留物(7) のシミュレーションされた組成物を、表 3 に記載した。

20

この方法の成績を表 5 に記載した。

【 0 0 5 4 】

【表 3】

比較例3における仕込物および流出物の組成および流量

| 物質/キロモル/時 | 仕込物 | H2 | 蒸気パーセント | 軽質 リフォーマット | 重質 リフォーマット |
|------------|---------|--------|---------|---------------|---------------|
| H2 | 0.00 | 223.86 | 10.17 | 0.00 | 0.00 |
| メタン | 0.00 | 8.58 | 8.58 | 0.00 | 0.00 |
| エタン | 0.00 | 6.87 | 6.87 | 0.00 | 0.00 |
| プロパン | 0.00 | 3.92 | 3.90 | 0.02 | 0.00 |
| ブタン | 18.00 | 1.96 | 15.79 | 4.16 | 0.00 |
| イソペンタン | 63.54 | | 5.67 | 57.87 | 0.00 |
| ノルマルペンタン | 46.43 | | 1.91 | 46.37 | 0.00 |
| ジメチルブタン | 18.50 | | 0.05 | 18.45 | 0.00 |
| 他のC6パラフィン | 109.27 | | 0.07 | 112.47 | 0.03 |
| C7パラフィン | 60.75 | | 0.00 | 41.97 | 19.33 |
| C8パラフィン | 7.46 | | 0.00 | 0.00 | 7.46 |
| C9+パラフィン | 3.47 | | 0.00 | 0.00 | 3.47 |
| シクロペンタン | 2.99 | | 0.02 | 2.97 | 0.00 |
| メチルシクロペンタン | 5.00 | | 0.00 | 4.96 | 0.04 |
| シクロヘキサン | 0.83 | | 0.00 | 69.24 | 0.12 |
| メチルシクロヘキサン | 4.50 | | 0.00 | 0.44 | 4.85 |
| C8ナフテン | 0.62 | | 0.00 | 0.00 | 0.62 |
| ペンテン | 2.37 | | 0.04 | 0.47 | 0.00 |
| ヘキセン | 3.32 | | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| ヘプテン | 1.60 | | 0.00 | 0.01 | 1.05 |
| ベンゼン | 76.77 | | 0.00 | 1.15 | 7.09 |
| トルエン | 331.01 | | 0.00 | 0.01 | 330.22 |
| C8芳香族化合物 | 371.99 | | 0.00 | 0.00 | 371.99 |
| C9芳香族化合物 | 165.74 | | 0.00 | 0.00 | 165.74 |
| C10芳香族化合物 | 24.49 | | 0.00 | 0.00 | 24.49 |
| 合計 | 1318.64 | 245.20 | 53.08 | 360.58 | 936.48 |

[実施例 4]

図2により表示される装置は、水素化帯域の流出物の冷却装置を含んだ。

直径3.05mの金属製蒸留塔を使用した。この塔は、頂部から底部にかけて45段の理論棚段を有した。これら理論棚段は、上から下に番号を付けられた（この塔には、コン

10

20

30

40

50

デンサおよびリボイラが含まれる)。

リボイリングの出力(パワー)は、12350 kwであった。

還流物のタンクの絶対圧力は、0.5 MPaであった。

還流率は、0.23であった。

ベンゼンに対する水素のモル比は、2.91であった。

蒸留帯域の頂部におけるコンデンサ(10)の熱交換面積は、385 m²であった。反応帯域の後に位置する熱交換器(16)の(熱交換)面積は、406 m²であった。

【0055】

水素化反応は、完全に外側であった。蒸留塔の外部に位置する反応器を使用した。この反応器は、商品名LD746のニッケル触媒20.4 m³を含んだ。

10

【0056】

塔用仕込物を、管路(1)を経て棚段数33段目に注入した。反応器(3)用仕込物を、温度132で管路(15)を経て棚段数12段目で抜き出した。水素を、下降流で絶対圧力1.5 MPa下に作用する反応器内に導入する前に、管路(4)を経て導入した。反応器(3)の流出物を、冷却器(16)内で冷却し、ついで温度114で管路(17)を経て棚段数8段目で塔内に再注入した。不飽和化合物に乏しい流出物を、棚段数6段目で抜き出した。

【0057】

軽質リフォーマット蒸留物(18)、パージ用蒸気蒸留物(14)および重質リフォーマット蒸留物(7)のシミュレーションされた組成物を、表4に記載した。

この方法の成績を表5に記載した。

20

【0058】

【表4】

実施例4における仕込物および流出物の組成および流量

| 物質/キロモル/時 | 仕込物 | H2 | 蒸気パーセント | 軽質 リフォーマット | 重質 リフォーマット |
|------------|---------|--------|---------|---------------|---------------|
| H2 | 0.00 | 223.67 | 9.94 | 0.00 | 0.00 |
| メタン | 0.00 | 8.57 | 8.56 | 0.01 | 0.00 |
| エタン | 0.00 | 6.86 | 6.83 | 0.03 | 0.00 |
| プロパン | 0.00 | 3.92 | 3.80 | 0.12 | 0.00 |
| ブタン | 18.00 | 1.96 | 14.04 | 5.92 | 0.00 |
| イソペンタン | 63.54 | | 5.71 | 57.83 | 0.00 |
| ノルマルペンタン | 46.43 | | 1.94 | 46.35 | 0.00 |
| ジメチルブタン | 18.50 | | 0.05 | 18.45 | 0.00 |
| 他のC6パラフィン | 109.27 | | 0.08 | 112.46 | 0.03 |
| C7パラフィン | 60.75 | | 0.00 | 41.93 | 19.36 |
| C8パラフィン | 7.46 | | 0.00 | 0.00 | 7.46 |
| C9+パラフィン | 3.47 | | 0.00 | 0.00 | 3.47 |
| シクロペンタン | 2.99 | | 0.02 | 2.97 | 0.00 |
| メチルシクロペンタン | 5.00 | | 0.00 | 4.96 | 0.04 |
| シクロヘキサン | 0.83 | | 0.00 | 69.27 | 0.12 |
| メチルシクロヘキサン | 4.50 | | 0.00 | 0.44 | 4.84 |
| C8ナフテン | 0.62 | | 0.00 | 0.00 | 0.62 |
| ペンテン | 2.37 | | 0.04 | 0.46 | 0.00 |
| ヘキセン | 3.32 | | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| ヘプテン | 1.60 | | 0.00 | 0.01 | 1.05 |
| ベンゼン | 76.77 | | 0.00 | 1.13 | 7.09 |
| トルエン | 331.01 | | 0.00 | 0.01 | 330.22 |
| C8芳香族化合物 | 371.99 | | 0.00 | 0.00 | 371.99 |
| C9芳香族化合物 | 165.74 | | 0.00 | 0.00 | 165.74 |
| C10芳香族化合物 | 24.49 | | 0.00 | 0.00 | 24.49 |
| 合計 | 1318.64 | 244.99 | 51.01 | 362.35 | 936.53 |

【実施例5】

比較例1と3および実施例2と4に記載した方法の成績を、表5に要約した。

【0059】

【表5】

10

20

30

40

50

方法の成績

| | 比較例 1 | 実施例 2 |
|-----------------------|-----------|---------------|
| RVP MP a | 0. 4 1 | 0. 4 1 |
| ベンゼン容積% | 0. 7 1 | 0. 5 9 |
| Qリボイリング kW | 1 5 6 6 0 | 1 5 6 6 0 |
| 触媒の総容積 m ³ | 1 2 | 1 2 |
| 還流率 | 0. 8 2 | 0. 4 0 |
| 塔の直径 m | 3. 8 1 | <u>3. 5 0</u> |

10

20

| | 比較例 3 | 実施例 4 |
|-----------------------|-----------|-----------|
| RVP MP a | 0. 0 6 | 0. 0 6 |
| ベンゼン容積% | 0. 4 6 | 0. 4 6 |
| Qリボイリング kW | 1 2 3 5 0 | 1 2 3 5 0 |
| 触媒の総容積 m ³ | 2 0. 4 | 2 0. 4 |
| 熱交換面積 m ² | 1 5 1 0 | 7 9 1 |
| 還流率 | 0. 9 2 | 0. 2 3 |
| 塔の直径 m | 3. 3 5 | 3. 0 5 |

30

実施例 2 および実施例 4 に記載した本発明による方法により、比較例 1 および比較例 3 に記載した先行技術の方法の転換率以上のベンゼンの転換率を伴って、塔内の還流率を大幅に低減させることが可能になり、その結果塔のサイズ（直径）の縮小が可能になった。

40

【 0 0 6 0 】

実施例 2 において、本発明による方法により、比較例 1 による実施の形態を用いて得られる転換率よりも高いベンゼンの転換率が可能になることが証明された。

実施例 4 において、本発明による方法では、必要な熱交換面積が、比較例 3 による実施の形態の場合に使用しなければならない熱交換面積よりも小さいことが証明された。

最後に、本発明による方法により、先行技術の方法のものより小さい円周を有する塔を用いて作用をすることが可能になった。

比較例 1 および実施例 2 に記載した運転モード（様式）に対して、実施例 4 に記載した安定化帯域を追加することにより、ベンゼンの除去およびリボイリングの出力（パワー）の面で成績が改善された。

50

【 0 0 6 1 】

【 発明の効果 】

本発明による反応帯域に組み合わされる循環還流物を含む蒸留帯域内での処理による炭化水素転換方法およびベンゼンの水素化におけるその使用法は、上述のように、炭化水素仕込物の転換方法であって、前記仕込物を、少なくとも1つの触媒床を含みかつ少なくとも一部外側にある反応帯域に組み合わされる、頂部の蒸気蒸留物と底部の流出物とを生じる蒸留帯域内で処理し、反応帯域内で、触媒と水素を含むガス流体との存在下に少なくとも1つの炭化水素の少なくとも一部の少なくとも1つの転換反応を行ない、反応帯域の仕込物は、少なくとも1つの採取レベルの高さで採取されかつ蒸留帯域内を流れる液体の少なくとも一部であり、反応帯域の流出物は、少なくとも1つの再導入レベルの高さで蒸留帯域内に少なくとも一部再導入されて、蒸留の継続を確保するようにする方法において、蒸留帯域に再導入される反応帯域の流出物の一部を冷却し、再導入レベルの下方に位置する採取レベルの高さで採取される反応帯域の仕込物の温度よりも低い温度で再導入することを特徴とするもので、本発明の方法によれば、蒸留帯域の還流率を減少させることが可能であり、従って先行技術による方法を用いて得られる転換率以上の炭化水素転換率を伴って蒸留帯域のサイズの縮小を得ることが可能になり、さらに先行技術の方法に比して必要な熱の総交換面積を減少させることが可能になる。

10

【 0 0 6 2 】

また、主としてオレフィンおよびベンゼンを含む軽質不飽和化合物の含有量を選択的に減少することができ、しかもオクタン価の実質的な損失を伴わない、軽質リフォーマットを得ることが可能であり、また従来法よりも、より低いリポリング出力ですんで、使用エネルギーの節約を果たし得て、経済的であり、なおかつ、触媒の使用量が少なくすむとともに、直径が小さいすなわち小さい円周の蒸留装置を用いて操作を行なうことができ、設備費が安くつくという効果を奏する。

20

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の第 1 実施形態を示すフローシートである。

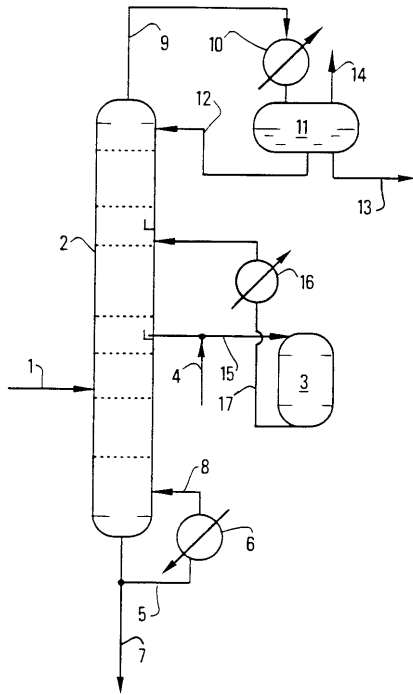
【 図 2 】 本発明の第 2 実施形態を示すフローシートである。

【 符号の説明 】

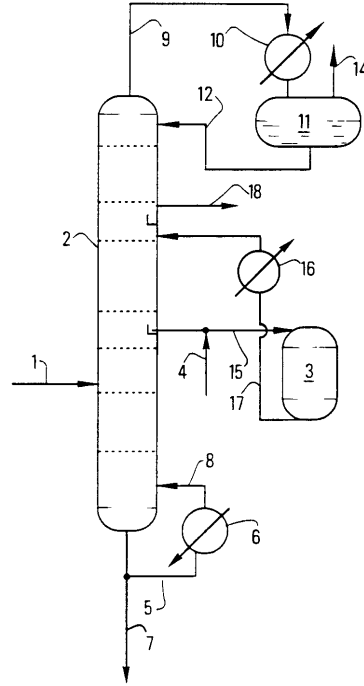
- 1 蒸留塔用の仕込物導入用管路
- 2 蒸留塔
- 3 水素添加反応器
- 7 重質リフォーマット蒸留物（塔底部の流出物）
- 1 1 塔の還流物タンク
- 1 3 軽質リフォーマット蒸留物排出用管路
- 1 4 パージ用蒸気蒸留物排出用管路
- 1 5 液体抜き出し用管路
- 1 6 熱交換器
- 1 7 反応器流出物排出用管路
- 1 8 安定化液体蒸留物排出用管路

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 ジャン ルイ アーンプロジーノ
フランス国 テルネ アモ デ ピエール 103
- (72)発明者 ブレーズ ディディヨン
フランス国 リイル マルメゾン リュ ウ オージエ 38
- (72)発明者 ピエール マラシュ
フランス国 リイル マルメゾン リュ ピエール プロソレット 70
- (72)発明者 ジャン シャルル ヴィルタール
フランス国 ヴィエンヌ クール ロムスタン 42
- (72)発明者 ジェラルド ヴィットゥ
フランス国 ヴィロフレ リュ ジャン レ 40

審査官 澤村 茂実

- (56)参考文献 特開平09-188882(JP, A)
米国特許第3926785(US, A)

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