

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3691071号  
(P3691071)

(45) 発行日 平成17年8月31日(2005.8.31)

(24) 登録日 平成17年6月24日(2005.6.24)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

C 1 O G 45/06

C 1 O G 45/06

Z

B O 1 J 23/56

C O 7 C 5/13

B O 1 J 23/755

C O 7 C 11/02

C O 7 C 5/13

C 1 O G 45/10

Z

C O 7 C 11/02

C 1 O G 45/40

請求項の数 14 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-505840  
 (86) (22) 出願日 平成8年6月27日(1996.6.27)  
 (65) 公表番号 特表2000-505117(P2000-505117A)  
 (43) 公表日 平成12年4月25日(2000.4.25)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US1996/010885  
 (87) 国際公開番号 W01997/003148  
 (87) 国際公開日 平成9年1月30日(1997.1.30)  
 審査請求日 平成15年6月27日(2003.6.27)  
 (31) 優先権主張番号 08/500,101  
 (32) 優先日 平成7年7月10日(1995.7.10)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者  
 キャタリティック・ディスティレイション  
 ・テクノロジーズ  
 アメリカ合衆国テキサス州77507, パ  
 サデナ, ベイ・エリア・ブルヴァード  
 10100  
 (74) 代理人  
 弁理士 社本 一夫  
 (74) 代理人  
 弁理士 今井 庄亮  
 (74) 代理人  
 弁理士 増井 忠武  
 (74) 代理人  
 弁理士 栗田 忠彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高度不飽和化合物の選択的水素化のための改良された方法、および炭化水素流れ中のオレフィンの異性化

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルカン、モノオレフィン、ジオレフィン、アセチレン類、および少量のイオウ化合物を含んだ  $C_3 \sim C_{12}$  炭化水素を含む炭化水素流れを蒸留して、少なくとも  $C_3$  の炭化水素を含むフラクションとイオウ化合物の一部を除去する工程、および残留物を残す工程とを含み、このとき同時に

(a) ニッケル、コバルト、鉄、およびこれらの化合物からなる群から選ばれ、蒸留構造物の形態で造られた第1の水素化触媒を含んだ第1の床と、蒸留塔反応器中において前記第1の床の上に配置されていて、白金、パラジウム、ロジウム、およびこれらの化合物からなる群から選ばれ、蒸留構造物として造られた第2の水素化触媒を含んだ第2の床とを収容している蒸留塔反応器に、前記残留物の一部と水素とを供給する工程、このとき残留物中のイオウ化合物が、前記第1の床においてジオレフィンの一部と反応して第1の反応混合物中に硫化物を形成する；

(b) 前記第1の反応混合物を分留して硫化物を重質フラクションと共に除去し、軽質フラクションを第2の床に通す工程；

(c) 前記軽質フラクション中のジオレフィンとアセチレン類を前記第2の床において水素化して、第2の反応混合物を形成させる工程；

(d) 前記第2の反応混合物を分留する工程；および

(e) イオウ化合物、アセチレン類、およびジオレフィンを実質的に含まないフラクションオーバーヘッドを取り出す工程；

を含む、3～12個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素の流れからメルカプタンおよび／または硫化水素を除去するための方法。

【請求項2】

前記第2の水素化触媒が、白金、パラジウム、またはロジウムを含む、請求項1記載の方法。

【請求項3】

前記第1の水素化触媒が、ニッケル、コバルト、または鉄を含む、請求項1記載の方法。

【請求項4】

前記蒸留塔反応器中の水素分圧が0.1～75psiaである、請求項1記載の方法。

【請求項5】

10

(a) 硫化水素、メルカプタン、オレフィン、ジオレフィン、およびアセチレン類を含有したC<sub>3</sub>以上の重質炭化水素流れを蒸留塔に供給する工程、このとき前記蒸留塔においては、C<sub>3</sub>成分と硫化水素がオーバーヘッドとして取り出され、前記流れの残部が塔底液として取り出される；

(b) 前記塔底液と水素を蒸留塔反応器に供給する工程、このとき同時に

(1) ストリッピングセクションにおいて、C<sub>5</sub>以下の軽質炭化水素とメルカプタンをC<sub>6</sub>以上の重質炭化水素から分離する工程；

(2) C<sub>5</sub>以下の軽質炭化水素をメルカプタンと共に蒸留して、担持硫化ニッケル触媒を触媒蒸留構造物の形態で収容した第1の蒸留反応ゾーンへと上昇させる工程、これによってメルカプタンの一部がジオレフィンの一部と反応してより高沸点の硫化物が形成され、これらの硫化物は蒸留されて前記ストリッピングセクション中に降下していく；

20

(3) 反応したメルカプタンとジオレフィンを除いたC<sub>5</sub>以下の軽質炭化水素を蒸留して、担持酸化パラジウム触媒を触媒蒸留構造物の形態で収容した第2の蒸留反応ゾーンへと上昇させる工程、これによって残留しているジオレフィンとアセチレン類の一部がモノオレフィンに選択的に水素化され、そして前記モノオレフィンの一部が異性化される；を含む；

(c) 前記水素化・異性化されたC<sub>5</sub>以下の軽質炭化水素を、未反応の水素と共に前記蒸留塔反応器からオーバーヘッドとして取り出す工程；および

(d) 前記C<sub>6</sub>以上の重質炭化水素と前記硫化物を、前記蒸留塔反応器から塔底液として取り出す工程；

30

を含む、炭化水素流れからメルカプタンと硫化水素を除去するための、また前記炭化水素流れ中のジオレフィンとアセチレン類を選択的に水素化しながら、モノオレフィンを異性化して平衡状態にするための方法。

【請求項6】

前記オーバーヘッドから未反応水素を分離して、前記蒸留塔反応器に再循環させる、請求項5記載の方法。

【請求項7】

前記蒸留塔反応器中の圧力が0～350psigである、請求項5記載の方法。

【請求項8】

工程(a)においてC<sub>4</sub>成分がオーバーヘッドとして蒸留され、実質的にC<sub>5</sub>以上の重質炭化水素を含んだ塔底液が残留する、請求項7記載の方法。

40

【請求項9】

前記蒸留塔反応器中の水素分圧が0.1～75psiaである、請求項5記載の方法。

【請求項10】

前記硫化水素の実質的に全てが、前記蒸留塔から前記オーバーヘッドと共に除去される、請求項7記載の方法。

【請求項11】

前記メルカプタンの実質的に全てがジオレフィンと反応して硫化物を形成する、請求項5記載の方法。

【請求項12】

50

残留している前記ジオレフィンとアセチレン類の実質的に全てがモノオレフィンに選択的に水素化される、請求項 5 記載の方法。

【請求項 1 3】

前記上側蒸留反応ゾーンにおいて、前記モノオレフィンが異性化されて平衡状態になる、請求項 5 記載の方法。

【請求項 1 4】

(a) 硫化水素、メルカプタン、オレフィン、ジオレフィン、およびアセチレン類を含有した  $C_3$  以上の重質炭化水素流れを蒸留塔に供給する工程、このとき前記蒸留塔においては、 $C_3$  成分の実質的に全て、硫化水素の実質的に全て、および  $C_4$  成分の一部がオーバーヘッドとして取り出され、前記流れの残部が塔底液として取り出される；

10

(b) 前記塔底液と水素を蒸留塔反応器に供給する工程、このとき同時に

(1) ストリッピングセクションにおいて、 $C_5$  以下の軽質炭化水素とメルカプタンを  $C_6$  以上の重質炭化水素から分離する工程；

(2)  $C_5$  以下の軽質炭化水素をメルカプタンと共に蒸留して、担持硫化ニッケル触媒を触媒蒸留構造物の形態で収容した第 1 の蒸留反応ゾーンへと上昇させる工程、これによってメルカプタンの実質的に全てがジオレフィンの一部と反応してより高沸点の硫化物が形成され、これらの硫化物は蒸留されて前記ストリッピングセクション中に降下していく；

(3) 前記メルカプタンの一部と前記ジオレフィンの一部を除いて  $C_5$  以下の軽質炭化水素を蒸留して、担持酸化パラジウム触媒を触媒蒸留構造物の形態で収容した第 2 の蒸留反応ゾーンへと上昇させる工程、これによって残留しているジオレフィンとアセチレン類の実質的に全てがモノオレフィンに選択的に水素化され、そして前記モノオレフィンの一部が異性化される；

20

を含む；

(c) 前記水素化・異性化された  $C_5$  以下の軽質炭化水素を、未反応の水素と共に前記蒸留塔反応器からオーバーヘッドとして取り出す工程；および

(d) 前記  $C_6$  以上の重質炭化水素と前記硫化物を、前記蒸留塔反応器から塔底液として取り出す工程；

を含む、炭化水素流れからメルカプタンと硫化水素を除去するための、また前記炭化水素流れ中のジオレフィンとアセチレン類を選択的に水素化しながら、モノオレフィンを異性化して平衡状態にするための方法。

30

【発明の詳細な説明】

発明の背景

発明の分野

本発明は、ジオレフィンとアセチレン系化合物の選択的水素化、およびイオウ不純物を含有するオレフィン高含量流れ中のオレフィンのより望ましい異性体への異性化に関する。さらに詳細には、本発明は、反応と反応物および反応生成物の分離との同時的生起のための触媒および蒸留構造物として作用するよう、水素化触媒を構造物の形で使用する方法に関する。

本発明の方法は、石油蒸留物流れからメルカプタン、硫化水素 ( $H_2S$ )、およびポリオレフィンを除去することを含む。さらに詳細には、本発明は、石油蒸留物がジオレフィンを含有していて、このジオレフィンをメルカプタンおよび/または硫化水素 ( $H_2S$ ) と選択的に反応させて硫化物を形成させ、そして残留しているジオレフィンとアセチレン類を水素化してモノオレフィンにする、という方法に関する。さらに詳細には、本発明は、メルカプタンおよび/または硫化水素 ( $H_2S$ ) とジオレフィンとの反応と分留とを同時に行って、蒸留物から硫化物を、したがってイオウを除去する、という方法に関する。さらに詳細には、本発明は、ジオレフィンとメルカプタンとの反応の前に硫化水素の殆どを除去する、という方法に関する。

40

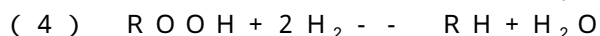
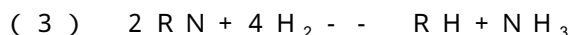
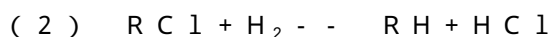
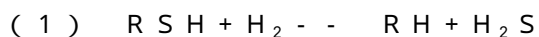
関連情報

石油蒸留物流れは種々の有機化学成分を含有する。一般に、石油蒸留物流れは沸点範囲に

50

よって画定され、この沸点範囲により組成が決まる。流れのプロセッシングも組成に対して影響を及ぼす。例えば、接触分解法または熱分解法からの生成物は、高濃度のオレフィン系物質だけでなく飽和物質（アルカン）やポリ不飽和物質（ジオレフィン）も含有する。さらに、これらの成分は、化合物の種々の異性体のいずれであってもよい。

石油蒸留物は、イオウ化合物や窒素化合物等の望ましくない汚染物を含有することが多い。これらの汚染物はしばしば触媒毒となるか、あるいはさらなる処理により望ましくない生成物をもたらす。特に、イオウ化合物は面倒な物質である。イオウ化合物は、ナフサ・リフォーミング触媒および水素化触媒に対する公知の触媒毒である。流れ中に存在するイオウ化合物は、蒸留物の沸点範囲により決まる。軽質ナフサ（110～420°Fの沸点範囲）では、主要なイオウ化合物はメルカプタンである。C<sub>3</sub>炭化水素を含んだ流れもH<sub>2</sub>Sを含有することがある。H<sub>2</sub>Sを除去するための最も普通の方法はアミン抽出であり、またメルカプタンを除去するための最も普通の方法は有機物流れの苛性アルカリ洗浄である。イオウ化合物を除去する他の方法は、アルミナベースに担持された水素化金属を含む固体粒状触媒上に石油蒸留物を通す、という水素添加脱硫法（HDS）によるものである。供給物中にはさらに、多量の水素を含ませる。下記の式は、典型的なHDSユニットにおける反応を示している。



HDS反応に対する典型的な操作条件は、以下のとおりである。

温度, °F 600～780

圧力, psig 600～3000

H<sub>2</sub>の再循環速度, SCF/bbl 1500～3000

フレッシュなH<sub>2</sub>の補給, SCF/bbl 700～1000

上記の説明からわかるように、イオウ化合物と他の汚染化合物を水素化することに重点が置かれている。イオウはH<sub>2</sub>Sガスの形で除去されるが、H<sub>2</sub>S自体が汚染物質であるため、さらなる処理が必要となる。

混合製油所流れは、イオウ化合物や窒素化合物の他に、広範囲のオレフィン系化合物を含有している。このことは、接触分解法からの生成物にも、熱分解法からの生成物にも当てはまることである。これらの不飽和化合物は、エチレン、アセチレン、プロピレン、プロパジエン、メチルアセチレン、ブテン、ブタジエン、アミレン、およびヘキセンなどを含む。これらの化合物の多くは、特に、化学製品のための供給原料として高価なものであり、とりわけエチレンは回収される。さらに、プロピレンとブテンは重要な物質である。しかしながら、2つ以上の二重結合を有するオレフィンやアセチレン系化合物（三重結合を有する）は、用途がそれほど多くはなく、単結合化合物や二重結合化合物が使用される多くの化学プロセス（例えば重合）にとって有害である。検討しようとする範囲の炭化水素に対し、高度不飽和化合物を除去することは供給物の前処理として重要なことである。なぜなら、これらの不飽和化合物は、流れをプロセッシングしたり、貯蔵したり、そして使用したりする上での殆ど操作時においてしばしば有害であることが判明しているからである。

ガソリン添加剤として使用するためのtert-アミルメチルエーテル（TAME）の製造においては、エーテル化反応のためのオレフィンの供給源として、一般には軽質分解ナフサ（LCN）が使用される。アセチレン類とジオレフィンは、エーテル化プロセスだけでなく、他のプロセス（例えばアルキル化）に対しても有害であり、流れのプロセッシングにおいて早めに除去しておかなければならない。LCNは通常、イオウを最大数百wppmの濃度にてメルカプタンの形の汚染物として含有している。これらのメルカプタンは、ジエンやアセチレン類を水素化するのに使用するための、またエーテル化ユニットまたはアルキル化ユニットへの供給物において有益な異性化を得るための水素化触媒に対する阻害剤である。

10

20

30

40

50

殆どの望ましい水素化触媒は、極めて少量（例えば10～100ppm）であってもイオウ化合物によって阻害されるが、イオウ化合物やジオレフィンを付加物（これは軽質成分から分離することができる）に転化させることのできる他の類似触媒がある。

本発明の利点は、イオウ化合物を軽質炭化水素成分から分離することができ、次いでこの軽質炭化水素成分をイオウ感受性触媒で水素化処理して、高度不飽和炭化水素を水素化することができ、そしてモノオレフィンの有益な異性化を行うことができる、ということである。本発明の特定の利点は、こうしたことが、機能特異的触媒の床を使用することによって単一の反応蒸留塔にて達成できる、ということである。本発明の特定の特徵は、二重床システムを使用できるという点にある。

#### 発明の要約

本発明は、アルカン、モノオレフィン、ジオレフィン、アセチレン類、および少量のイオウ化合物を含んだ $C_3 \sim C_{12}$ 炭化水素を含む炭化水素流れを蒸留して、少なくとも $C_3$ の炭化水素を含むフラクションとイオウ化合物の一部を除去する工程、および残留物を残す工程とを含み、このとき同時に

（１） ニッケル、コバルト、または鉄を特徴とするタイプの、好ましくはニッケル、コバルト、鉄、またはこれらの混合物から選ばれるタイプの、そして蒸留構造物の形で造られたタイプの第１の水素化触媒を含んだ第１の床と、蒸留塔反応器中において前記第１の床の上に配置されていて、白金、パラジウム、またはロジウムを特徴とするタイプの、好ましくは白金、パラジウム、ロジウム、またはこれらの混合物から選ばれるタイプの、そして蒸留構造物として造られたタイプの第２の水素化触媒を含んだ第２の床とを収容している蒸留塔反応器に、前記残留物の一部と水素とを供給する工程、このとき残留物中のイオウ化合物が、前記第１の床においてジオレフィンの一部と反応して第１の反応混合物中に硫化物を形成する；

（２） 前記第１の反応混合物を分留して硫化物を重質フラクションと共に除去し、軽質フラクションを第２の床に通す工程；

（３） 前記第２の床においてジオレフィンとアセチレン類を水素化して第２の反応混合物を形成させる工程；

（４） 前記第２の反応混合物を分留する工程；および

（５） イオウ化合物、アセチレン類、およびジオレフィンを実質的に含まないフラクションオーバーヘッドを除去する工程；

を含む、３～12個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素の流れからメルカプタンおよび／または硫化水素（ $H_2S$ ）を除去するための新規な方法を提供する。

工程（３）においては、より高度の不飽和化合物を水素化することにより、さらなるモノオレフィンおよび／またはアルカンが生成する。さらに、結合のシフトによる異性化（例えば、ブテン - 2 からブテン - 1 へ）が起こることもある。

第１の（下側の）床においては、触媒物質は、最初は酸化物または還元金属として存在するが、反応中に硫化物に転化される。一般には、第２の（上側の）床中の触媒物質は金属酸化物として存在し、水素による使用中に水素化物に転化されることがある。

本発明においては、上記水素化触媒を収容した蒸留塔反応器に水素を、少なくとも約0.1psia～70psia未満（好ましくは50psia未満、さらに好ましくは35psia未満）の実施水素分圧（effectuating hydrogen partial pressure）にて供給する。

#### 【図面の簡単な説明】

図面は、本発明の好ましい実施態様を概略的に示した流れ図である。

#### 好ましい実施態様の説明

本発明は、石油蒸留物中のジオレフィンおよびアセチレン類と石油蒸留物中のメルカプタンとを反応させて硫化物を形成させると同時に石油蒸留物から高沸点硫化物を分離し、残留しているジオレフィンとアセチレン類を選択的に水素化し、そしてモノオレフィンを異性化して平衡状態にするための方法を提供する。これには、適切な触媒を触媒蒸留構造物の形で含む少なくとも２つの床を収容した蒸留塔反応器が必要となる。

触媒が蒸留成分（distillation component）として作用するプロセスの通常のアプリーケー

10

20

30

40

50

ションにおいては、平衡が絶えず乱され、したがって反応は完了するよう駆動される（ルシャトリエの原理）。すなわち、反応生成物が除去され、逆方向反応に寄与することができないので、反応は増大した駆動力を有する。水素化反応は、本発明で使用する温度条件下にて約900°Fより高温では可逆であるとして説明されているけれども、水素化は可逆ではなく、触媒蒸留システムを使用する根拠とはなり得ない。従来技術による気相水素化の状況も良いとは言えず、蒸留タイプの反応の使用については示唆されていない。

本発明の反応においては、触媒蒸留であることに利点があると考えられる。なぜなら第一に、反応が蒸留と同時に起こるので、初期反応生成物と他の流れ成分が反応ゾーンから可能な限り速やかに除去され、したがって副反応が起こりにくくなるからである。第二に、全ての成分が沸騰しているので、反応温度が、系圧力での混合物の沸点によって制御されるからである。反応熱により、さらなる沸騰が容易に引き起こされるが、与えられた圧力での温度上昇は起こらない。その結果、系の圧力を調節することにより、反応の速度と生成物の分布に関して幅広い制御を達成することができる。さらに、処理量を調節することにより（滞留時間 = 液空間速度<sup>-1</sup>）、生成物分布に対するさらなる制御が、そして副反応（例えばオリゴマー化）に対するある程度の制御が可能となる。本発明の反応が触媒蒸留に基づいていることのさらなる利点は、触媒に内部還流物が供給され、これによってポリマーの生成とコーキングが起こりにくくなるという洗浄効果にある。内部還流物を0.2~2 0L/D（触媒床のすぐ下の液体の重量 / 蒸留物の重量）の範囲で変化させることができ、この内部還流物により良好な結果が得られ、このときC<sub>3</sub>~C<sub>5</sub>流れは通常0.5~4 L/Dの範囲である。

液相系においては水素分圧が高いことが水素化の操作の世界的標準であると考えられているが、極めて驚くべきことに、本発明では蒸留系において使用する水素分圧が低くても水素化がうまく行く。本発明の有効性をもたらすメカニズムに関しては、反応系中の蒸気の一部を凝縮させ、これによって凝縮液体中での十分な水素化を妨げて、触媒の存在下にて水素と高度不飽和化合物との間の必要で密な接触を起こさせて水素化を果たす、というメカニズムが提唱されるが、これによって本発明を限定するつもりはない。この凝縮という現象（これは蒸留における一定の因子である）は、同等か又はそれ以上の水素利用可能性をもたらすと考えられる。なぜなら、水素化が起こるように液相中を高圧にする、すなわち水素が液体中に導入されるからである。

単一の“軽質ナフサ”留分中には、本発明のユニットへの供給物中のC<sub>5</sub>成分が含有されており、この“軽質ナフサ”留分は、C<sub>3</sub>~C<sub>8</sub>成分およびそれ以上の成分から全てを含有していてもよい。本混合物は、150~200種の成分を容易に含有することができる。混合製油所流れは、広範囲のオレフィン系化合物を含有することが多い。このことは、接触分解法や熱分解法からのいずれの生成物に対してもよく当てはまる。製油所流れは通常、分留によって分離されるが、製油所流れは沸点のかなり近い化合物を含有していることが多いので、こうした分離は正確とは言えない。例えば、C<sub>5</sub>流れは、C<sub>3</sub>~最大C<sub>8</sub>までの成分を含有することがある。これらの成分は、飽和（アルカン）であっても、不飽和（モノオレフィン）であっても、あるいはポリ不飽和（ジオレフィン）であってもよい。これらの成分はさらに、個々の化合物の種々の異性体のいずれであってもよい。こうした流れは一般に、15~30重量%のイソアミレンを含有する。

このような製油所流れはさらに少量のイオウを含有しており、これは除去しなければならない。イオウ化合物は通常、軽質分解ナフサ流れ中にメルカプタンおよび/または硫化水素（H<sub>2</sub>S）として見いだされ、メルカプタンおよび/または硫化水素は、ジオレフィンを水素化するのに使用される水素化触媒の作用を阻害する。イオウ化合物を除去することは一般に、流れを“スイートニング”すると呼ばれている。

供給物中の少量成分（ジオレフィン）のうちの数種が、貯蔵中に酸素と反応して“ガム”および他の望ましくない物質を生成する。しかしながら、これらの成分はさらに、接触エーテル化において極めて速やかに反応して、不快臭の黄色ガム状物質を形成し、アルキル化ユニットにおいて酸を消費する。したがって、“軽質ナフサ”留分がそれ自体でガソリンブレンド用だけに使われようと、あるいはアルキル化プロセスのTAMEへの供給物と

10

20

30

40

50

して使われようと、これらの成分を除去するのが望ましいことがわかる。

全ての反応において有用な触媒としては第VIII族金属がある。メルカプタン - ジオレフィン反応（下側の床）に対する好ましい触媒はニッケルである。選択的水素化および異性化（上側の床）に対する好ましい触媒はパラジウムである。パラジウム触媒はイオウ化合物の存在によって阻害される。したがって、供給物が最初にニッケル触媒により処理されるよう、また供給物中のジオレフィンの一部と付加物を形成することによってイオウ化合物が除去されるよう、パラジウム触媒は蒸留塔反応器中にてニッケル触媒より上に配置する。触媒は、個別の第VIII族金属成分として使用することもできるし、互いに混合して使用することもできるし、あるいはまた当業界に公知の変性剤（特に第VIBおよびIB族金属成分）と混合して使用することもできる。

10

一般には、金属をアルミナ担体上に酸化物として付着させる。担体は通常、小さな直径の押出物もしくは球体であり、典型的にはアルミナである。触媒は、触媒蒸留構造物の形で作製しなければならない。この触媒蒸留構造物は、触媒ならびに物質移動媒体として機能できるものでなければならない。触媒は、触媒蒸留構造物として作用するよう、塔内に適切に支持・配置されなければならない。好ましい実施態様においては、米国特許第5,266,546号に開示されているように、触媒は金網メッシュ構造物の形で収容される（該特許を参照のこと）。こうした目的に対して有用な他の触媒蒸留構造物が、米国特許第4,731,229号と第5,073,236号ならび1994年1月31日付け出願の米国特許出願第08/188,803号に開示されている（これらの特許文献を参照のこと）。

好ましい実施態様においては、エーテル化ユニットまたはアルキル化ユニットに対する供給物として使用される軽質分解流れが、本発明のプロセスに対する供給物である。軽質分解ナフサは、 $C_3 \sim C_8$ 成分〔飽和（アルカン）、不飽和（オレフィン）、およびポリ不飽和（ジオレフィン）〕および少量のメルカプタンを含有している。一般には、軽質ナフサを分留塔にて脱ペンタン処理して、 $C_6$ 以上の高沸点物質（ $C_6^+$ ）を塔底液として、そして $C_5$ 以下の低沸点物質（ $C_5^-$ ）をオーバーヘッドとして除去する。

20

本発明においては、まず最初に流れを蒸留容器にて蒸留し、このとき $C_3$ 成分、 $H_2S$ 、および $C_4$ 成分の一部がオーバーヘッドとして蒸留される。 $C_3$ オーバーヘッドを従来のアミン抽出にて処理して $H_2S$ を除去することができる。蒸留からの塔底液（ $C_4^+$ ）を、精留セクションに2つの別個の蒸留反応床を有する脱ブタン塔または脱ペンタン塔に供給する。

30

下側の床は、軽質分解ナフサ中に含まれているメルカプタン（および残留している $H_2S$ ）の実質的に全てとジオレフィンの一部とを先ず反応させて硫化物（これらの硫化物は、エーテル化ユニットおよび/またはアルキル化ユニットに供給されるアミレン類を含有した $C_5$ フラクションより高沸点である）を形成させるための硫化ニッケル触媒蒸留成分を含む。硫化物を $C_6^+$ フラクションと共に脱ペンタン塔から塔底液として除去し、最終的なガソリンフラクション中に再混合することができる。

上側の床は、ジオレフィンの残部を選択的に水素化すると同時に、モノオレフィンを異性化して平衡状態にする担持パラジウム触媒蒸留構造物を含む。

反応を維持させるため、必要に応じて水素を供給する。蒸留塔反応器は、反応混合物が触媒床において沸騰しつつあるような圧力にて操作する。塔底液および/またはオーバーヘッドの取り出し速度を調節することによって、“フロスレベル（froth level）”〔米国特許第5,221,441号に説明（該特許を参照のこと）〕を触媒床全体にわたって保持することができるが、好ましい操作はフロスを生成させない操作である。フロスモードであることからわかるように、液体が沸騰しつつあり、物理的状态は実際には、充填剤入り蒸留塔における通常の密度よりは高い密度であるが、沸騰蒸気なしの液体よりは低い密度を有するフロスである。

40

本発明の方法は、前記蒸留塔反応器のオーバーヘッド圧力が0～250psigの範囲にて、そして前記蒸留反応ゾーン内の温度が100～300°F（好ましくは130～270°F）の範囲にて操作するのが好ましい。

供給物と水素は、蒸留塔反応器に別々に供給するのが好ましく、あるいは供給する前に混

50

合してもよい。混合供給物は、下側触媒床の下に供給するか、あるいは下側触媒床の下方端に供給する。水素だけを触媒床の下に供給し、炭化水素流れを、第1の床の下側に第1の床の中央部約1/3のところに供給する。選択する圧力は、触媒床の温度を100°F~300°Fに保持するような圧力である。

メルカプタン - ジオレフィン反応に対する好ましい触媒は、8~14メッシュのアルミナ球体に54重量%のNiを担持させて得られる触媒である（Calcicat社からE-475-SRの製品名で市販）。メーカーから市販のこの触媒の典型的な物理的・化学的特性は次の通りである。

表I

品名	E-475-SR
形態	球体
呼称寸法	8×14メッシュ
Ni重量%	54
担体	アルミナ

10

選択的水素化 / 異性化反応に対する好ましい触媒は酸化パラジウムであり、好ましくは0.1~5.0重量%のパラジウムをアルミナ、カーボン、またはシリカ等の適切な担体媒体（例えば、1/8"アルミナ押出物）に担持させたものである。使用する触媒は、0.4重量%のPdを1/8"のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（アルミナ）押出物に担持させて得られる水素化触媒であり、United Catalysts社からG-68C-1の製品名で市販されている。メーカーから市販のこの触媒の典型的な物理的・化学的特性は次の通りである。

20

表II

品名	G68C-1
形態	球体
呼称寸法	8×12メッシュ
Pd重量%	0.4
担体	高純度アルミナ

30

蒸留塔反応器への水素供給速度は、反応を維持するよう充分な高くなければならないが、塔の溢流を引き起こすような供給速度〔これは“実施量の水素”（effectuating amount of hydrogen）であると考えられ、ここではこの用語を使用する〕より低く保持しなければならない。一般には、供給物中の水素対〔ジオレフィン+アセチレン類〕のモル比は少なくとも1.0:1.0であり、好ましくは少なくとも2.0:1.0であり、さらに好ましくは少なくとも10:1.0である。

ニッケル触媒はさらに、軽質分解ナフサ中に含まれているジオレフィンの選択的水素化を触媒し、また程度はこれより小さいが、ある種のモノオレフィンの異性化も触媒する。しかしながら、これらの反応に対してはパラジウム触媒が好ましい。一般には、吸収の相対的な優先度は以下の通りである。

40

- (1) イオウ化合物
- (2) ジオレフィン
- (3) モノオレフィン

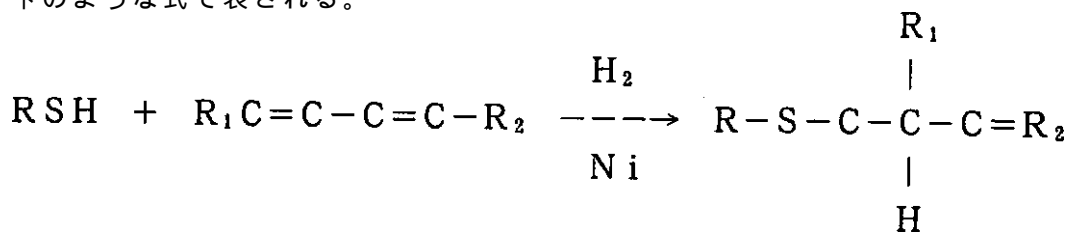
触媒部位がより強固に吸収される化学種によって占有されるならば、より弱く吸収される化学種の反応は起こり得ない。このため、イオウ化合物は、ニッケル触媒を使用して除去される。

ニッケル触媒床における重要な反応は、メルカプタンとジオレフィンとの、そして程度はより小さいが、硫化水素（H<sub>2</sub>S）とジオレフィンとの反応である。こうした反応は、以

50



下のような式で表される。



上記式中、R、R<sub>1</sub>、およびR<sub>2</sub>は、水素、および1～20個の炭素原子を有するヒドロカルビル基から独立的に選ばれる。ジエンの同時的な水素化が起こる場合は、該反応において水素が消費される。

程度の差はあるが、軽質分解ナフサ中に見いだされるメルカプタン化合物の代表的なものは、メチルメルカプタン（沸点43°F）、エチルメルカプタン（沸点99°F）、n-プロピルメルカプタン（沸点154°F）、イソプロピルメルカプタン（沸点135～140°F）、イソブチルメルカプタン（沸点190°F）、tert-ブチルメルカプタン（沸点147°F）、n-ブチルメルカプタン（沸点208°F）、sec-ブチルメルカプタン（沸点203°F）、イソアミルメルカプタン（沸点250°F）、n-アミルメルカプタン（沸点259°F）、n-メチルブチルメルカプタン（沸点234°F）、n-エチルプロピルメルカプタン（沸点293°F）、n-ヘキシルメルカプタン（沸点304°F）、2-メルカプトヘキサン（沸点284°F）、および3-メルカプトヘキサン（20mmHgにて沸点135°F）である。H<sub>2</sub>Sとジオレフィンとの反応は、他の硫化物よりかなり遅いことがわかっており、したがって好ましいプロセスでは、供給物を2つの触媒床で処理する前にH<sub>2</sub>Sを除去する。

C<sub>4</sub>成分の重要な反応は次のような反応である。

(1) ブタジエン-1,3 + 水素 → ブテン-1およびブテン-2  
および

(2) ブテン-2 → ブテン-1

C<sub>5</sub>成分の重要な反応は次のような反応である。

(1) イソペン（2-メチルブタジエン-1,3）+ 水素 → 2-メチルブテン-1、2-メチルブテン-2、および3-メチルブテン-1；

(2) シス-およびトランス-1,3-ペンタジエン（シス-およびトランス-ピペリレン）+ 水素 → ペンテン-1およびペンテン-2；

(3) 3-メチルブテン-1 → 2-メチルブテン-2および2-メチルブテン-1；

(4) 2-メチルブテン-1 → 2-メチルブテン-2；ならびに

(5) 2-メチルブテン-2 → 2-メチルブテン-1

初めの2つのC<sub>5</sub>反応により望ましくない成分が除去され、一方、三番目の反応はTAME反応器への供給に有利である。3-メチルブテン-1は、スルホン酸触媒上でメタノールと反応してTAMEを生成するようなことはないが、2種の2-メチルブテンは、スルホン酸触媒上でメタノールと反応してTAMEを生成する。

本発明では、あらゆる蒸留においても見られるような気相とある種の液相とを含んでいると考えることのできる触媒充填塔において方法を実施する。蒸留塔反応器は、反応混合物が触媒床中で沸騰しつつあるような圧力にて操作される。本発明の方法は、前記蒸留塔反応器のオーバーヘッド圧力が0～350psig（好ましくは250psig以下）の範囲で、そして前記蒸留反応ゾーン内の温度が40～300°F（好ましくは110～270°F）の範囲で必要な水素分圧にて実施する。供給物の重量空間速度（WHSV）（ここでは、触媒蒸留構造物中の触媒の単位重量当たりの、反応蒸留塔に入る1時間当たりの供給物の単位重量を意味するものと理解される）は、他の条件ペリメーター（condition perimeters）内でかなり広い範囲にわたって変えることができる（例えば0.5～35）。

本発明の選択的水素化プロセスに蒸留塔反応器を使用することの利点は、ジオレフィンからオレフィンへの選択性がより良好であること、熱の保存がより良好であること、および蒸留による分離がより良好であること（これによって、供給物を水素化/異性化触媒に暴露する前に、供給物から数種の望ましくない化合物（例えばイオウ汚染物）を除去するこ

10

20

30

40

50

とができる（下方のニッケル触媒床において生成される硫化物は $C_4$ 成分や $C_5$ 成分より高沸点であるため、上方のパラジウム触媒床から塔中を下向きに蒸留される）にあり、蒸留によって所望の成分を触媒ゾーンに濃縮することができる。

蒸留塔反応器中の温度は、ある与えられた圧力での液体混合物の沸点によって決まる。塔の下方部分の温度は、塔の当該部分における物質の構成を表しており、オーバーヘッドより高温である。すなわち、圧力が一定の場合、系の温度が変化することは、塔の組成が変化するというを示している。温度を変化させるには、圧力を変化させる。したがって、反応ゾーンの温度制御は、圧力を変化させることによって行われる。圧力を増大させると、系中の温度が上昇し、圧力を減少させると、系中の温度が低下する。

図面を参照すると、本発明の1つの実施態様の概略化した流れ図が示されている。オレフィン、ジオレフィン、メルカプタン、および $H_2S$ を含有した合流 $C_3$ -ナフサ流れを、先ず最初にフローライン100を介して蒸留塔10に供給する。蒸留塔10において、 $C_3$ 成分と実質的に全ての $H_2S$ がオーバーヘッドとして蒸留され、フローライン102を介して取り出され、必要に応じてさらにスイートニング処理される。一般には、 $H_2S$ の本質的に全てを確実に除去するために、 $C_4$ 成分の一部をオーバーヘッド中に含ませなければならない。蒸留塔10からの塔底液をフローライン104を介して取り出し、フローライン106からの水素と合流させて合流供給物ライン108とし、この合流供給物を蒸留塔反応器20に供給する。本実施態様においては、蒸留塔にて $C_4$ 成分を $C_3$ 成分と一緒に除去する。

蒸留塔反応器20は、下半分にストリップングセクション26を、そして上半分に精留セクション28を有するように示されている。2つの触媒床が精留セクションに配置されている。下側の触媒床22は、硫化ニッケル触媒をメルカプタン-ジオレフィン反応のための触媒蒸留構造物の形で収容しており、また上側の触媒床24は、パラジウム触媒を選択的水素化反応/異性化反応のための触媒蒸留構造物の形で収容している。

フローライン108中の合流供給物流れを、下側触媒床のすぐ下にて蒸留塔反応器に供給する。ストリップングセクション26において、 $C_5$ 以下の軽質物質が沸騰して第1の触媒床中に上昇していき、 $C_6^+$ 物質が $C_5$ 以下の軽質物質から分離される。第1の触媒床において、ジオレフィンが実質的に全てのメルカプタンと反応して、より高い沸点の硫化物を形成する。硫化物は蒸留降下してストリップングセクションに入り、そこで $C_6^+$ 重質物質と共にフローライン110を介して塔底液として除去される。塔底液の一部を、フローライン112を介して再沸器50により循環させて、塔に熱収支をもたらすことができる。塔底液の残部は、フローライン114を介して生成物として取り出される。

次いで、実質的にイオウを含まない $C_5$ 以下の軽質物質を沸騰上昇させて、精留セクションの上側床24に進ませ、そこでパラジウム触媒の存在下にて物質と水素とを接触させる。残留しているジオレフィンとアセチレン類が選択的に水素化されてモノオレフィンとなり、そしてモノオレフィンが異性化されて平衡となる。

$C_5$ 以下の軽質蒸留物( $C_5^-$ )（メルカプタン、ジオレフィン、およびアセチレン類が少なくなっていて、2-メチル-ブテン-1と2-メチル-ブテン-2のパーセントが増大している）がフローライン116を介してオーバーヘッドとして取り出され、凝縮器30に通され、そこで凝縮可能な物質が凝縮する。アキュムレータ40において液体が捕集され、このとき未反応の水素を含めたガス状物質が分離され、フローライン124を介して除去される。必要であれば、未反応の水素を再循環（図示せず）させることもできる。液体蒸留物としての生成物は、フローライン122を介して取り出される。液体の一部を、還流物として、ライン120を介して塔20に再循環させる。

一般には、 $C_5$ 以下の軽質物質はエーテル化ユニットに対する供給原料として使用され、エーテル化ユニットでは、含有されているイソアミレンがTAMEまたはtert-アミルエチルエーテル(TAEE)に転化される。このTAMEまたはTAEEを再び $C_6$ 塔底液と合わせ、ガソリンのブレンディング用に送られる。必要であれば、塔底液を分解的な水素添加脱硫にて処理して、硫化物と他の重質イオウ化合物を除去する。

別の実施態様においては、前述の軽質分解ナフサを蒸留して $C_3$ 成分と $H_2S$ を除去し、このとき $C_4$ 以上の重質成分が塔底液として蒸留塔から、二重床水素化触媒を含んだ第1の

10

20

30

40

50

蒸留塔反応器へ進み、そこで床中の触媒と水素とを接触させた後、 $C_5$ 以上の重質成分を塔底液として、そして $C_4$ 成分をオーバーヘッドとして取り出す。 $C_5$ 部分を処理するための水素化触媒と水素を使用して、塔底液を第2の蒸留塔反応器にてさらに処理することができる。 $C_5$ 部分が第2の蒸留塔反応器からオーバーヘッドとして回収され、 $C_6$ 以上の重質成分が塔底液として回収される。別の実施態様においては、 $C_4$ 成分と $C_5$ 成分が第1の蒸留塔反応器においてオーバーヘッドとして取り出され、 $C_6$ 以上の重質成分が塔底液として取り出される。

#### 実施例

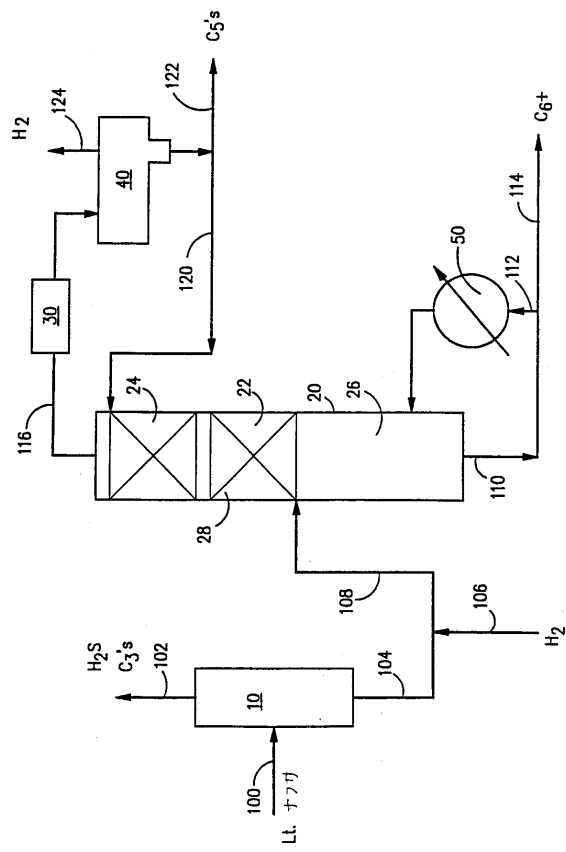
実施例においては、直径3インチのカラムの上部に、パラジウム触媒を35フィートの蒸留構造物として装填した。この第1の触媒の下に、13.3フィートのニッケル触媒を装填した。ポールリングを50フィートにわたって収容したストリップングセクションを、下側のニッケル触媒床の下に配置した。

10

実施例1においては、反応蒸留塔への供給物は、 $C_3/H_2S/C_4$ が蒸留塔において除去された状態の $C_5^+$ ナフサであり、このとき $C_5$ 成分は二重床との接触後にオーバーヘッドとして取り出される。実施例2においては、ナフサ留分は $C_4^+$ であり、 $C_4/C_5$ 成分が二重床と接触し、オーバーヘッドとして取り出される。どちらの実施例も、塔底液は $C_6^+$ である。条件と結果を下記の表IIIに示す。オーバーヘッドのクロマトグラフィー分析を望ましくない物質に関して行った。どちらの実施例も、イオウ（メルカプタン）は本質的に完全になくなっており、またジエンの減少率は99.8%以上であった。

表III

実施例 条件	<u>1</u>	<u>2</u>	
圧力, psig	130	130	
H <sub>2</sub> の分圧, psia	6.00	3.35	
温度, °F			
オーバーヘッド	226	219.9	
上側床	226	226	10
下側床	245	245	
流量, #/ド/hr			
供給物	219.9	219.9	
オーバーヘッド	56.5	56.5	
mdrflx	135.0	135	
H <sub>2</sub> の供給速度, scfh	40.0	40	
供給物の分析			
トータルのC <sub>4</sub> 成分, 重量%		7.67	20
C <sub>4</sub> ジエン, C <sub>4</sub> 成分中の重量%		0.97	
ブテン, C <sub>4</sub> 成分中の重量%		53.85	
トータルのC <sub>5</sub> 成分, 重量%	26.4	16.4	
ジエン, C <sub>5</sub> 成分中の重量%	1.99	1.99	
n-ペンテン, C <sub>5</sub> 成分中の重量%	29.92	29.29	
イソアミレン, C <sub>5</sub> 成分中の重量%	34.65	34.65	
ペンテン-1:n-ペンテン %	19.0	19.0	
3MB1:IA, %	4.7	4.7	
C <sub>5</sub> 成分中のEtSH (イオウ), wppm	51	51	30
供給物中のMeSH, wppm		36	
オーバーヘッドの分析			
ジエン, 重量%	0.0046	0.0046	
1,3-BD		0.000	
EtSH, (イオウ), wppm	0	0	
MeSH, wppm		0	
ペンテン-1:n-ペンテン	5.3	5.3	
3MB1:IA	1.2	1.2	40



## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I
C 1 0 G 45/10	C 1 0 G 67/02
C 1 0 G 45/40	B 0 1 J 23/56 X
C 1 0 G 67/02	B 0 1 J 23/74 3 2 1 X
// B 0 1 D 3/00	B 0 1 D 3/00 A
C 0 7 B 61/00	C 0 7 B 61/00 3 0 0

## (74)代理人

弁理士 小林 泰

## (74)代理人

弁理士 戸水 辰男

## (74)代理人

弁理士 伊藤 茂

## (72)発明者 ハーン, デニス

アメリカ合衆国テキサス州77507, パサデナ, ベイ・エリア・ブルヴァード 10100

## (72)発明者 ギルダート, ゲイリー・アール

アメリカ合衆国テキサス州77507, パサデナ, ベイ・エリア・ブルヴァード 10100

## (72)発明者 プットマン, ヒュー・エム

アメリカ合衆国テキサス州77507, パサデナ, ベイ・エリア・ブルヴァード 10100

審査官 渡辺 陽子

## (56)参考文献 特開昭54-058708(JP, A)

特表平09-511261(JP, A)

特公昭50-028083(JP, B1)

特表平08-502533(JP, A)

特開平05-294851(JP, A)

特開昭56-131690(JP, A)

特開平07-173090(JP, A)

特表平10-506129(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C10G

C07C