(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5763785号
(P5763785)
(45)発行日　平成27年8月12日(2015.8.12)　(24)登録日　平成27年6月19日(2015.6.19)

(51)Int.Cl.　　F I
C10G 29/00 (2006.01)　　C10G 29/00
C10G 19/02 (2006.01)　　C10G 19/02

請求項の数 36　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願2013-550676(P2013-550676)
(86)(22)出願日　平成24年1月31日(2012.1.31)
(65)公表番号　特表2014-507528(P2014-507528A)
(43)公表日　平成26年3月27日(2014.3.27)
(86)国際出願番号　PCT/US2012/023238
(87)国際公開番号　WO2012/106290
(87)国際公開日　平成24年8月9日(2012.8.9)
審査請求日　平成25年7月23日(2013.7.23)
(31)優先権主張番号　13/017,861
(32)優先日　平成23年1月31日(2011.1.31)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　503466820
メリケム　カンパニー
アメリカ合衆国，テキサス州　７７０２３，ヒューストン，オールド　スパニッシュ　トレイル　５４５５
(74)代理人　230104019
弁護士　大野　聖二
(74)代理人　230111590
弁護士　金本　恵子
(74)代理人　100105991
弁理士　田中　玲子
(74)代理人　100119183
弁理士　松任谷　優子
(74)代理人　100114465
弁理士　北野　健

最終頁に続く

(54)【発明の名称】炭化水素処理プロセス

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）接触器において、メルカプタン類を含有する原油供給原料を、酸素の存在下で、水、アルカリ金属水酸化物、キレート化多価金属触媒、アルカリ金属塩として存在する少なくとも１つのカルボン酸、及びアルカリ金属塩として存在する少なくとも１つのアルコールを含む処理溶液と接触させること、
（ｂ）接触器においてメルカプタン類を二硫化油に酸化すること、並びに
（ｃ）原油及び二硫化油を高品質原油生成物として回収すること
を含む、メルカプタン類を含有する炭化水素を処理する方法。
【請求項２】
アルカリ金属塩を形成するために用いられるアルコールの大気圧沸点が８０℃から２２５℃である、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
アルコールが、アルカリ金属塩として５から４０重量％の範囲の濃度で溶液中に存在する、請求項１又は２に記載の方法。
【請求項４】
アルコールのアルカリ金属塩が、カリウムシクロヘキソキシド、カリウムイソプロポキシド、ジカリウムプロピレングリコキシド、カリウムアルキルフェノレート類、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】

キレート化多価金属触媒がコバルトフタロシアニンである、請求項１～４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
キレート化多価金属触媒が鉄フタロシアニンである、請求項１～４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
供給原料が、処理溶液との接触の前に、酸素源と混合される、請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
酸素が、メルカプタン類の二硫化油への完全な酸化のための化学量論的必要量に等しい、又はそれを超えるレベルで存在する、請求項１～７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
酸素が、体積百分率で１から１００％酸素を含有する酸素含有ガスとして存在する、請求項１～８のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１０】
前記酸素含有ガスが空気である、請求項９に記載の方法。
【請求項１１】
第２段階の接触器において、高品質原油生成物を、酸素の存在下で、水、アルカリ金属水酸化物、キレート化多価金属触媒、及びアルカリ金属塩として存在する少なくとも１つのアルコールの溶液と接触させ、次いで原油炭化水素の第２の流れを第２段階の接触器から分離する、請求項１～１０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１２】
供給原料を処理溶液に接触させることが、繊維上を繊維に沿って流れる混合体を形成する、請求項１～１１のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１３】
混合体が繊維上を並流する、請求項１２に記載の方法。
【請求項１４】
繊維が、金属繊維、高分子繊維、炭素繊維、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項１２又は１３に記載の方法。
【請求項１５】
繊維が、多孔質繊維、無孔質繊維、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項１２又は１３に記載の方法。
【請求項１６】
原油の９５重量％沸点が６００℃以下である、請求項１～１５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１７】
触媒が、処理溶液の重量を基準に１０から１０，０００ｗｐｐｍの範囲の量で処理溶液中に存在する、請求項１～１６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１８】
処理溶液が、溶解したアルコールのアルカリ金属塩を５重量％から４０重量％、溶解した触媒を１０から１０，０００ｗｐｐｍ、溶解したアルカリ金属水酸化物を５重量％から４０重量％、及び残部としての水を含有する、請求項１～１７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１９】
アルコールが、シクロヘキサノール、イソプロパノール、アルキルフェノール類、プロピレングリコール、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項１～１８のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２０】
二硫化油を含有する分離された高品質原油の流れを、アルカリ金属水酸化物を含有する水流と接触させる、請求項１～１９のいずれか一項に記載の方法。

【請求項２１】
処理溶液が少なくとも１つのカルボン酸を含む、請求項１～２０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２２】
カルボン酸が、アルカリ金属塩として０．５重量％から４０重量％の範囲で処理溶液中に存在する、請求項２１に記載の方法。
【請求項２３】
カルボン酸がエチルヘキサン酸である、請求項２１又は２２に記載の方法。
【請求項２４】
酸化されたメルカプタン類、原油及び処理溶液を分離ゾーンに導き、高品質原油生成物を得ると共に処理溶液を回収するために分離させる、請求項１～２３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２５】
水、アルカリ金属水酸化物、キレート化多価金属触媒、アルカリ金属塩として存在する少なくとも１つのカルボン酸、及びアルカリ金属塩として存在する少なくとも１つのアルコールを含む、メルカプタン類を含有する原油を処理するための水溶液組成物。
【請求項２６】
アルカリ金属水酸化物が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項２５に記載の組成物。
【請求項２７】
アルコールの大気圧沸点が１００℃から２１０℃である、請求項２５又は２６に記載の組成物。
【請求項２８】
アルコールが、シクロヘキサノール、イソプロパノール、プロピレングリコール、アルキルフェノール類、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項２５～２７のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項２９】
アルキルフェノール類が、フェノール、クレゾール類、キシレノール類、トリメチルフェノール、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項２８に記載の組成物。
【請求項３０】
カルボン酸が、ナフテン酸、エチルヘキサン酸、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項２５～２９のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項３１】
キレート化多価金属触媒が、コバルトフタロシアニン、鉄フタロシアニン、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項２５～３０のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項３２】
（ａ）接触器において、原油とメルカプタン類を含有する第１の供給原料を、酸素の存在下で、水、アルカリ金属水酸化物、キレート化多価金属触媒、アルカリ金属塩として存在する少なくとも１つのカルボン酸、及びアルカリ金属塩として存在する少なくとも１つのアルコールを含む処理溶液と接触させること、
（ｂ）接触器においてメルカプタン類を二硫化油に酸化すること、
（ｃ）原油及び二硫化油を第１の高品質原油生成物として第１の分離ゾーンから回収すること、
（ｄ）回収された第１の高品質原油生成物を酸素と混合して、第２の供給原料を形成すること、
（ｅ）第２段階の接触器において第２の供給原料を、水、アルカリ金属水酸化物、キレート化多価金属触媒、アルカリ金属塩として存在する少なくとも１つのカルボン酸、及びアルカリ金属塩として存在する少なくとも１つのアルコールを含む処理溶液と接触させて、残留するメルカプタン類を二硫化油へと酸化すること、並びに
（ｆ）原油及び二硫化油を第２の高品質原油生成物として第２の分離ゾーンから回収す

ること
を含む、メルカプタン類を含有する炭化水素を処理する二段階方法。
【請求項３３】
接触させる工程（ａ）及び（ｅ）では、供給原料及び処理溶液が、繊維に注がれて繊維上を繊維に沿って流れる、請求項３２に記載の方法。
【請求項３４】
原油の９５重量％沸点が６００℃以下である、請求項３２又は３３に記載の方法。
【請求項３５】
第２の高品質原油生成物を、アルカリ金属水酸化物を含有する水流と接触させる、請求項３２～３４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項３６】
酸素が空気又は酸素富化空気から得られる、請求項３２～３５のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
関連出願の相互参照
本出願は、２０１１年１月３１日出願の米国特許出願第１３／０１７，８６１号に基づく優先権を主張するものであり、その内容全体が参照により本明細書に組み込まれる。
【０００２】
本発明は、メルカプタン類等の酸性不純物を臭いの少ない硫黄化合物に変換するために液化炭化水素を処理する方法に関する。より詳細には、酸素の存在下で、多価キレート化金属触媒とアルコールとアルカリ金属水酸化物とを含む処理水溶液に、炭化水素を接触させることにより、こうした不純物は酸化されて二硫化油となる。特に好適な処理溶液は、カルボン酸を更に含む。
【背景技術】
【０００３】
メルカプタン類等の望ましくない酸性種を含有する液化炭化水素の処理が知られており、斯かる処理は抽出又は変換プロセスを用いて実施することが可能である。変換プロセスは「スイートニング」プロセスとして知られており、酸素含有ガスの存在下で、アルカリ金属水酸化物、例えば水酸化ナトリウムと、キレート化金属触媒との混合物を含有する水溶液を、炭化水素の流れと接触させる。メルカプタン類を二硫化油に変換する酸化反応が起こり、二硫化油は、これに続く炭化水素を水溶液から分離する工程では炭化水素相中に残留する。こうしたスイートニングプロセスは、軽質メルカプタン不純物を含む軽質炭化水素供給原料に対しては効果的に作用する。
【０００４】
米国特許第６，８６０，９９９号、第６，９６０，２９１号、第７，０１４，７５１号及び第７，０２９，５７３号に記載されているような抽出プロセスでは、嫌気条件下、即ち実質的な酸素無添加状態における、メルカプタン類の炭化水素から水溶液への液液物質移動が欠かせない。こうしたプロセスは、通常はより重質の液化炭化水素供給原料に含有される高分子量メルカプタン類（C_4以上）の除去に特に有効であった。水溶液は、好ましくは、アルキルフェノール類、例えば（アルカリ金属塩の形の）クレゾール類が、多価金属触媒及びアルカリ金属水酸化物に、水性抽出剤相及びそれより密度が高く抽出剤と実質的に混和しない水性底相において結びついた２つの相を有する。アルキルフェノール類は、重質メルカプタン類の抽出を増進させるために使用されていた。金属触媒は、特に、アルカリ金属水酸化物濃度が高いために粘度が高い場合、処理された炭化水素への水溶液の引き込みを最低限に抑えるために溶液に含まれている。「サワーな（硫黄分の含有量が

多い）」液化炭化水素供給原料との混合時、メルカプタン類は水性抽出剤相中に（変換されずに）物理的に抽出され、分離後には供給原料に比べてメルカプタン含有量がかなり低い高品質炭化水素生成物が得られる。次に、抽出剤相の水溶液は酸化プロセスへと送られ、酸素含有ガスが添加されて溶液中に存在する金属触媒がメルカプタン類を二硫化物に変換する。こうしたアルキルフェノールをベースとする抽出プロセスは、主に、二相の水性抽出溶液、又は組成的に一相域と二相域との相境界に位置する単相を使用する必要があるという理由から、操作がより複雑で困難である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

従って、操作上の困難を最小限にし、硫黄混入物質を処理するための二次プロセスの必要性を最小限にする新規な炭化水素処理プロセスに対する要求が依然として存在する。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

我々の発明は、従来のスイートニングプロセスの最も優れた点を、より複雑な抽出プロセスの最も優れた点と組合せた、改良型液化炭化水素処理プロセスに関する。我々のプロセスは、処理水溶液と酸化反応とを用いて高分子量メルカプタン類（C_4以上）を含むメルカプタン類を（抽出するのではなく）二硫化油に変換する。二硫化油は、プロセスから除去された分離後の炭化水素生成物の流れの中に残留する。より詳細には、我々の発明は、メルカプタン類を含有する液化炭化水素を酸素含有ガスと合流させて供給原料の流れを形成する、メルカプタン類を含有する炭化水素を処理する方法を含むプロセスに関する。この供給原料を、水、アルカリ金属水酸化物、多価キレート化金属触媒及び少なくとも１つの好ましくは大気圧沸点が１００℃から２１０℃のアルコールを含む処理水溶液と、接触器容器内で接触させる。このとき、触媒と酸素は、酸化反応によってメルカプタン類を二硫化油に変換するために用いられる。接触させる工程では、少なくとも１つの分離ゾーンへと導かれる生成物混合体が形成され、分離ゾーンでは二硫化油を含有する高品質炭化水素の流れが混合体から分離される。処理水溶液は、必用な場合には補給触媒及び／又は処理溶液の他の原材料を補充した後に、更にサワーな炭化水素を処理するために再循環される。

【０００７】

別の実施形態において、我々の発明は、液化炭化水素を空気と混合して第１の供給原料を形成し、続いて、第１段階の接触器において、第１の供給原料を、水、アルカリ金属水酸化物、キレート化多価金属触媒、少なくとも１つの好ましくは大気圧沸点が１００℃から２１０℃のアルコールとを含む処理水溶液と接触させることを含む、メルカプタン類を含有する炭化水素を処理する二段階方法に関する。空気からの酸素及び触媒の存在により、第１の供給原料中のメルカプタン類の大部分が酸化されて二硫化油となり、第１の混合体を形成する。次に、この混合体を第１の分離ゾーンにおいて沈降させ、第１の分離ゾーンでは、二硫化油を含有する高品質炭化水素の流れが沈降させた第１の混合体から分離される。次に、分離された高品質炭化水素の流れを更に空気と混合して第２の供給原料を形成する。第２段階の接触器において、この第２の供給原料を更に第２の処理水溶液の流れと接触させ、残留するメルカプタン類を酸化させて二硫化油とし、第２の混合体を形成する。第２の混合体を第２の分離ゾーンにおいて沈降させ、第２の分離ゾーンでは、二硫化油を含有する第２の高品質炭化水素の流れが分離されてプロセスから生成物の流れとして除去される。必要であれば、第３段階及び第４段階として同様の工程を繰り返してもよい。

【０００８】

好ましくは、接触させる工程は、水相の引き込みを抑制する接触器を用いて実行される。こうした接触器は、撹拌をほとんど又は全く生じさせないように構成されている。こうした接触方法の１つでは、シュラウドに充填した実質的に連続する長繊維を含む物質移動装置を採用する。繊維は処理水溶液で優先的に濡らされ、その結果、炭化水素中での水相

の大幅な分散を生じることなく炭化水素に対して広い表面積を提供する。

【０００９】

我々の発明の触媒組成物は、好ましくは液体キレート化多価金属触媒溶液である。多価触媒としては、金属カチオンがマンガン（Ｍｎ）、鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）、銅（Ｃｕ）、亜鉛（Ｚｎ）、ルテニウム（Ｒｕ）、ロジウム（Ｒｈ）、パラジウム（Ｐｄ）、銀（Ａｇ）等からなる群から選択される金属フタロシアニン類が挙げられるが、これに限らない。触媒濃度は、約１０から約１０，０００ｐｐｍ、好ましくは約２０から約４０００ｐｐｍである。選択した特定の触媒は、処理溶液の調製時に加えてもよく、及び／又は後で使用場所において溶液に添加してもよい。

【００１０】

本発明の処理水溶液は、大気圧沸点が８０℃から２２５℃の１つ又は複数のアルコールを更に含む。これらのアルコールとしては、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、２－メチル－１－プロパノール、２－メチル－２－ブタノール、シクロヘキサノール、フェノール、クレゾール類、キシレノール類、ハイドロキノン、レソルシノール、カテコール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールが挙げられるが、これらに限らない。アルカリ金属水酸化物と混合すると、好ましくは約５から約４０重量％、最も好ましくは約１０から約３５重量％の濃度でアルコールのアルカリ金属塩が形成されるものである。好適なアルコールの一種は、一般式「アリール－ＯＨ」で表される化合物である、芳香族アルコールである。このアリールは、フェニル、チオフェニル、インドリル、トリル、キシリル等とすることができる。好適な芳香族アルコールとしては、フェノール、クレゾール類、キシレノール類、メチルエチルフェノール類、トリメチルフェノール類、ナフトール類、アルキルナフトール類、チオフェノール類、アルキルチオフェノール類、及び類似のフェノール誘導体が挙げられる。非芳香族アルコールは、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、シクロヘキサノール、２－メチル－１－プロパノール、２－メチル－２－ブタノールを含む第１級、第２級又は第３級アルコールとすることができる。異なるアルコールの混合物を使用することもできる。好適なアルコールは、大気圧沸点が約１００℃から約２１０℃のものである。好適なアルコールのアルカリ金属塩としては、カリウムシクロヘキソキシド、カリウムイソプロポキシド、ジカリウムプロピレングリコキシド、クレシル酸カリウム、及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限らない。

【００１１】

最も好適な処理溶液調合物には、１つ又は複数のカルボン酸が含まれる。こうした酸としては、脂肪酸、ナフテン酸、アミノ酸、ケト酸、アルファハイドロキシ酸、ジカルボン酸及びトリカルボン酸が挙げられるが、これらに限らない。こうした酸もアルカリ金属水酸化物と反応して、約０から約４０重量％、好ましくは約５から約２５重量％の濃度でアルカリ金属塩を生成する。一般に、カルボン酸はアルカン酸及びナフテン酸を含むことができる。アルカン酸はＲ－ＣＯＯＨで表され、Ｒは水素又はＣＨ３－（即ち酢酸）からＣＨ３（ＣＨ２）１８－（即ちアラキジン酸）までのアルキル基である。ナフテン酸は、主画分が好ましくは炭素数が９から２０の炭素骨格を有する複数のシクロペンチルカルボン酸とシクロヘキシルカルボン酸との混合物である。多数のカルボン酸化合物の混合物も処理溶液の一部として使用することができる。

【００１２】

本発明の処理水溶液は、水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）、水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）、水酸化カリウム（ＫＯＨ）、水酸化ルビジウム（ＲｂＯＨ）及び水酸化セシウム（ＣｓＯＨ）から選択されるアルカリ金属水酸化物を含有する。アルカリ金属水酸化物は、アルコール及びカルボン酸の全てが対応するアルカリ金属塩を形成するのに十分な濃度以上で存在する。水酸化ナトリウムと、特に水酸化カリウムが好適である。

【００１３】

炭化水素供給原料と処理水溶液との接触は、任意の液液混合装置、例えば、充填塔、バブルトレイ、撹拌槽、栓流反応器等によって達成可能である。好ましくは、この接触は、

炭化水素と処理水溶液との迅速且つ明確な相分離を得る際に問題を引き起こすことなく迅速な液液物質移動を達成する接触器を用いて実施する。こうした接触器は、撹拌をほとんど又は全く生じず、炭化水素への水溶液の引き込みを抑制するように構成されている。こうした接触方法の１つは、シュラウドに充填した実質的に連続する長繊維を含む物質移動装置を採用する。繊維を処理水溶液で優先的に濡らして繊維の表面に薄膜を形成すると、結果として繊維が炭化水素中での水相の大幅な分散を生じることなく炭化水素に対して広い表面積を提供する。広い表面積と水溶液の官能性との両方によって迅速な液液物質移動が可能となり、これにより炭化水素からメルカプタン類が移動して、処理水溶液の薄膜と接触することを可能とする。前述のように、処理効率を上げるために、処理水溶液と接触させる段階を二段階以上採用してもよい。

【００１４】

我々の処理水溶液を用いた我々のプロセスでは、ケロシン、ジェット燃料、ディーゼル油、軽質及び重質ナフサを含むが、これらに限らない、沸点が約３５０℃以下のあらゆる炭化水素供給原料を処理することが可能である。他の原料としては、直留若しくは分解又は選択的に水素処理された、ＬＰＧ、ナフサ、粗生成物、粗生成物コンデンセート、及び同様の物質が挙げられる。我々の発明のプロセスにおいて使用可能な更に別の原料には、天然原油（即ち、地中から取り出したままで未処理の原油）から、脱塩及び／又は脱水及び／又は脱臭された部分的に又は完全に処理された粗生成物並びにこれらを混合したものまで、多岐にわたる原油が含まれる。こうしたパイプライン輸送の末端で得られるいわゆるパイプライン由来の粗生成物又は製油所由来の原油は、我々のプロセスにおいて液化炭化水素供給原料として使用することができる。我々の発明の方法により、９５重量％沸点が６００℃以下の原油中のメルカプタン類が、分留前に二硫化油に変換される。

【００１５】

これらの実施形態及び他の実施形態は、以下に示す好適な実施形態の説明から一層明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【００１６】

【図１】本発明の可能な一実施形態の概略的に示すプロセスフロー図である。

【発明を実施するための形態】

【００１７】

上記のように、我々の発明は、接触器において炭化水素を酸素含有ガスと接触させ且つ処理水溶液と混合してメルカプタン類を二硫化油に変換する酸化プロセスによって、メルカプタン類を含有するサワーな液化炭化水素の流れを処理することに関し、この処理において、二硫化油は炭化水素中に残留する。（二硫化油を含有する）高品質炭化水素の流れが、処理水溶液から分離され、プロセスから除去される。別の実施形態においては、以下に更に詳細に開示するように、プロセスは、接触、酸化及び分離の段階を少なくとも２段階含む。

【００１８】

我々のプロセスにおいて処理される炭化水素は、沸点が約３５０℃以下の液体であり、メルカプタン類等の酸性種を含有する。代表的な炭化水素としては、直留若しくは分解又は選択的に水素処理された天然ガスコンデンセート、液化石油ガス（ＬＰＧ）、ブタン、ブテン、ガソリン流、ジェット燃料、ケロシン、ディーゼル油、ナフサ等のうちの１つ又は複数が挙げられる。炭化水素の一例が、約３５℃から約２３０℃の範囲で沸騰する分解ナフサ、例えばＦＣＣナフサ又はコーカーナフサである。こうした炭化水素の流れは、通常１つ又は複数のメルカプタン化合物、例えば、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、ｎ－プロピルメルカプタン、イソプロピルメルカプタン、ｎ－ブチルメルカプタン、チオフェノール及びこれよりも分子量の大きいメルカプタン類を含有することができる。メルカプタン化合物は符号ＲＳＨで表すことが多く、Ｒは直鎖若しくは分枝アルキル、又はアリールである。処理される液化炭化水素の流れによっては、メルカプタン硫黄が重量で約２０ｐｐｍから約４０００ｐｐｍの範囲の量で炭化水素中に存在する。メルカプタン

類は分子量が概ねC$_4$又はC$_5$以上であり、直鎖、分枝又はその両方の形態で存在してもよい。本発明の酸化プロセスによって二硫化物材料に変換され得るメルカプタン類の具体的な種類としては、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、ブチルメルカプタン、ペンチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、ヘプチルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ノニルメルカプタン、デシルメルカプタン、ウンデシルメルカプタン，ドデシルメルカプタン、トリデシルメルカプタン、テトラデシルメルカプタン、ペンタデシルメルカプタン、ヘキサデシルメルカプタン、ヘプタデシルメルカプタン、オクタデシルメルカプタン、ノナデシルメルカプタン、各種メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトエタノール等のヒドロキシメルカプタン類、システイン、チオフェノール等の芳香族メルカプタン類、メチル置換チオフェノール異性体、エチル置換チオフェノール異性体、プロピル置換チオフェノール異性体等が挙げられる。

【００１９】

場合によっては、我々のプロセスにおいて処理される炭化水素は、分解ナフサから望ましくない硫黄種及び他のヘテロ原子を除去するために水素処理されていてもよい。残念なことに、水素処理中に生成される硫化水素がオレフィン類と反応し、メルカプタン類を形成する。このメルカプタン類は、水素処理装置に導かれる分解ナフサ中に存在するメルカプタン類と区別するために、リバージョンメルカプタン類又は組み換えメルカプタン類と呼ばれる。こうしたリバージョンメルカプタン類は、一般に分子量が約９０から約１６０ｇ／モルの範囲であり、重油、軽油、及び残油の分解又はコーキング中に生成されるメルカプタン類が通常は分子量が４８から約７６ｇ／モルの範囲であることから、大抵はこれよりも分子量が高い。リバージョンメルカプタン類の高い分子量及びその炭化水素成分の分枝傾向が、従来の苛性ソーダ抽出を用いてリバージョンメルカプタン類をナフサから除去することを、一層困難にしている。

【００２０】

少なくとも１つのアルコール及びアルカリ金属水酸化物を含有する処理水溶液を用いた我々の改良型酸化プロセスは、約５５℃から約１８０℃の範囲で沸騰し、その重量に対して約１０から約１００ｗｐｐｍの範囲の量のリバージョンメルカプタン硫黄を含有する、水素処理されたナフサを処理することができる。同様に、我々のプロセスは、選択的に水素処理された炭化水素、即ち、水素処理装置供給原料と比較して８０重量％（より好ましくは９０重量％、より一層好ましくは９５重量％）超が脱硫されてはいるが、水素処理装置供給原料におけるオレフィンの量に対して３０％（より好ましくは５０％、より一層好ましくは６０％）超のオレフィン類が残留している炭化水素を処理することができる。

【００２１】

酸素の非存在下で二相処理溶液を使用する先行周知のプロセスと異なり、我々のプロセスは、炭化水素供給原料中のメルカプタン類を二硫化油へと酸化させる添加酸素含有ガスと併せて処理水溶液を使用し、二硫化油は炭化水素相に残留する。処理溶液は、金属フタロシアニン触媒を、アルカリ金属水酸化物の水溶液及び少なくとも１つのアルコールに添加することによって調製することができる。別の好適な処理溶液は、少なくとも１つのカルボン酸、例えばナフテン酸又はエチルヘキサン酸を更に含有する。

【００２２】

本明細書に含まれる図１は、本発明が教示する、炭化水素の流れに含まれる硫黄化合物を変換するプロセスを実行するのに有用である、実行可能なプロセスフロースキームの１つのみを概略的に示している。我々の発明のプロセスを、図示したフロースキームの説明と併せて詳細に説明する。なお、図面を詳細に説明する前に、図面に示す単位操作の特定の配置は、硫黄を含有する不純物を不快性の低い硫黄化合物に変換するために使用し得るが、液化炭化水素供給原料の流れにおける硫黄化合物の触媒酸化を可能にするにはフロースキームをどのように変更すべきかは、当業者であれば容易に認識するものであることを理解されたい。

【００２３】

図１は、メルカプタン類を含有する液化炭化水素供給原料１が、酸素含有ガスの流れ６

、例えば空気と混合される二段階プロセスを示す。次に、この混合物２は接触器３に送られ、そこで空気／炭化水素混合物を本発明の処理水溶液を含有する流れ５と接触する。処理溶液と炭化水素との接触は液液式であり、充填塔，バブルトレイ、撹拌槽、繊維接触、回転ディスク接触器又は他の接触装置等、従来の接触設備で達成可能である。図示するように、Ｍｅｒｉｃｈｅｍ　Ｃｏｍｐａｎｙが販売するＦＩＢＥＲ　ＦＩＬＭ（登録商標）接触器３が好適である。こうした接触器は、非分散的な物質移動を可能とする、垂直シュラウドに収容された金属又は他の材料製の垂下させた細いリボンの塊によって実現される広い表面積を特徴とする。この種の接触器は、米国特許第３，９９７，８２９号、第３，９９２，１５６号及び第４，７５３，７２２号に記載されている。接触時の温度及び圧力は約０℃から約１５０℃及び０ｐｓｉｇから約５００ｐｓｉｇとしてよいが、約２５℃から約１００℃の範囲の温度及び約０ｐｓｉｇから約３００ｐｓｉｇの範囲の圧力で接触が起こることが好ましい。炭化水素供給原料の大気圧沸点が低い場合は、液相において炭化水素との接触が確実に起こるよう、接触時の圧力はより高いことが望ましいこともある。

【００２４】

接触させる工程の間に、メルカプタン類は酸化され、最終的には炭化水素相に残留する二硫化油となる。炭化水素と処理溶液との混合体７は、接触器３の底から出て、重力沈降によって二硫化油を含有する液化炭化水素を処理水溶液から分離する第１の分離ゾーン４へと導かれる。分離された高品質液化炭化水素はライン８を介して除去され、第２の空気の流れ９と合流されて、第２のＦＩＢＥＲ　ＦＩＬＭ（登録商標）接触器１１に入る流れ１０を形成する。流れ１０中の空気／炭化水素混合物は、第２の処理溶液の流れ１４と合流される。処理溶液の流れ５及び１４は、分離ゾーン４及び１７から除去されリサイクルされた処理溶液、並びに補給用の新しい処理溶液１３及び触媒１５を含む。処理溶液の一部は、第１の分離ゾーン４から処分用の流れ１９として除去されるとともに、第２の分離ゾーン１７からの流れ１２と混合される流れ２１として除去される。炭化水素中に残留するメルカプタン類は、第２の接触器１１で更に二硫化油へと酸化される。混合体２０は、接触器１１から、二硫化油を含有する生成物炭化水素の流れ１８がプロセスから除去される分離ゾーン１７へと導かれる。

【００２５】

具体的な実施形態の上記説明は、本発明の一般的性質を十分に明らかにするものであるため、他者は現在の知識を適用することによって、一般的概念から逸脱することなく具体的な実施形態の変更及び／又は様々な用途への適用を容易に達成することができ、従って、そのような適用及び変更は、開示された実施形態の均等物の効力及び範囲の内にあることが意図される。本明細書で用いた表現及び用語は、説明を目的としたものであって、制限を目的とするものではないことを理解されたい。

【００２６】

本発明の様々な態様は、以下の実施例を参照することにより、より完全に理解され評価されるであろう。これらの実施例は、本発明が教示するプロセスに用いられる我々の発明の処理水溶液とある種のプロセス変数との相互関係だけでなく、不純物が含まれる供給原料の流れにおけるメルカプタン硫黄化合物濃度を先行技術のプロセスと比較して低減する本発明の有意に改良された有効性をも実証するものである。

【実施例】

【００２７】

我々の発明の処理水溶液が処理効率を向上させることを実証するため、４組の比較実験を実施する。第１組では、従来の苛性溶液を使用してサワーなジェット燃料を処理しスイートニングする。第２組では、我々の処理溶液の一実施形態が処理効率を大幅に改善すること示す。第３組では、カルボン酸を含むことで処理効率が更に大幅に改善されることを示すために、我々の処理溶液の五つの異なる組成物を使用してサワーなジェット燃料を処理する。

【００２８】

処理溶液の処理（即ちスイートニング）効率は、実験室卓上型バッチ反応器において実

験的に決定した。沸点が１２３℃から３４３℃のサワーなジェット燃料供給原料を精製プラントから得た。５種類の体積のサワーな炭化水素を、バッチ反応器内の各体積の処理用水溶液に投入し、内容物を混合した。反応器内容物をメルカプタン類の二硫化油への完全酸化のための化学量論的必要量を超える酸素の存在下で３８℃に保った。決められた長さの反応時間後、炭化水素相を水相から分離し、メルカプタン濃度を決定するために分析した。反応時間の関数であるメルカプタン濃度は、酸化速度定数を決定する反応速度方程式と相関関係があった。

【００２９】

試験用処理溶液の性能面の利点は、実質的に１より大きい促進係数Ｅによって表される。促進係数は、同一条件下で、従来の１５重量％ＮａＯＨを用いて得られる速度定数に対する我々の発明の処理溶液を用いて得られる速度定数の比として定義される。換言すれば、促進係数は、１５重量％ＮａＯＨに対する処理効率の改善の程度を表す。

［実施例１～３］

【００３０】

工業的に実施されているスイートニング技術では、従来から処理用水溶液として水酸化ナトリウム溶液が使用されている。水酸化カリウム溶液は、この目的のためにはほとんど使用されていない。しかしながら、それぞれＮａＯＨを１５重量％、ＫＯＨを２２重量％及びＫＯＨを３５重量％含有する三つの苛性溶液を調製した。各溶液を同じ濃度のコバルトフタロシアニン触媒と共に添加して試験を実施し、メルカプタン硫黄を３８重量ｐｐｍ含有するサワーなケロシンのサンプルを処理した。促進係数Ｅの結果を表１に記載する。コバルトフタロシアニン触媒は、Ｍｅｒｉｃｈｅｍが商業的に販売しているものである。

【００３１】

定義上は、１５重量％ＮａＯＨ溶液の促進係数Ｅは１．０である。表１は、２２重量％ＫＯＨ処理溶液が促進係数を変化させなかったこと、つまり１５重量％ＮａＯＨ溶液と基本的に同じ処理効率をもたらすことを示している。苛性強度を３５重量％ＫＯＨに増加させると、促進係数は３．５へとわずかに改善し、もっと高濃度のＫＯＨ溶液であれば１５重量％ＮａＯＨと比較して処理効率をある程度まで向上させることを示唆している。

【００３２】

【表１】

実施例	水溶液	促進係数*E*
実施例1	15重量%NaOH	1.0 *
実施例2	22重量%KOH	1.0 **
実施例3	35重量%KOH	3.5 **

*定義上; ** 15重量%NaOHに対する値

［実施例４］

【００３３】

本実施例は、多価触媒、芳香族アルコール及びアルカリ金属水酸化物を含有する本発明の水溶液の利点を示す。４５％水酸化カリウム１２５．２グラム、クレゾール３６．８グラム及び水３７．２グラムを完全に混合した。得られた溶液は、クレシル酸カリウムを２４．９重量％、遊離水酸化カリウムを１８．６重量％含有していた。この水溶液にコバルトフタロシアニン触媒０．８０グラムを添加した。

【００３４】

上記のように調製した処理溶液でメルカプタン硫黄約３８重量ｐｐｍを含有するサワーなジェット燃料のサンプルを処理する試験を実施し、促進係数を計算して表２に示した。

【００３５】

【表２】

実施例	促進係数*E*
実施例14	15.3

【００３６】
表２は、我々の発明の処理水溶液が促進係数１５．３を実現することを示している。換言すれば、ジェット燃料のスイートニングは、本発明の水溶液で処理すると、１５重量％ＮａＯＨと比較して１５倍速くなる。
［実施例５～９］
【００３７】
これらの実施例は、本発明の処理溶液の有効性がアルコールの存在下でカルボン酸を含むことによって更に大幅に改善されることを示すものである。ナフテン酸及びエチルヘキサン酸がカルボン酸の例である。シクロヘキサノール、イソプロパノール、プロピレングリコール及びアルキルフェノールがアルコールの例である。
【００３８】
実施例５－４５％水酸化カリウム１２５．２グラム、シクロヘキサノール３４．２グラム、ナフテン酸３４．２グラム及び水５．６グラムを完全に混合した。得られた溶液は、カリウムシクロヘキソキシドを２３．６重量％、遊離水酸化カリウムを１３．５重量％、ナフテン酸カリウムを２０．６重量％含有していた。この溶液にコバルトフタロシアニン触媒０．８０グラムを添加した。
【００３９】
実施例６－４５％水酸化カリウム１２５．２グラム、イソプロパノール２０．４グラム、ナフテン酸３４．２グラム及び水１９．３グラムを完全に混合した。得られた溶液は、カリウムイソプロポキシドを１６．７重量％、遊離水酸化カリウムを１３．５重量％、ナフテン酸カリウムを２０．６重量％含有していた。コバルトフタロシアニン触媒０．８０グラムをこの溶液に添加した。
【００４０】
実施例７－４５％水酸化カリウム１２５．２グラム、プロピレングリコール２６．０グラム、ナフテン酸３４．２グラム及び水１３．９グラムを完全に混合した。得られた溶液は、ジカリウムプロピレングリコキシドを２５．９重量％、遊離水酸化カリウムを１３．５重量％、ナフテン酸カリウムを２０．６重量％含有していた。コバルトフタロシアニン触媒０．８０グラムをこの溶液に添加した。
【００４１】
実施例８－４５％水酸化カリウム１２５．２グラム、フェノールを２３重量％、クレゾールを４９重量％、キシレノールを１７重量％、エチルフェノールを７重量％、トリメチルフェノールを３重量％含有する混合クレゾール酸３６．８グラム、ナフテン酸３４．２グラム、及び水３．０グラムを完全に混合した。得られた溶液は、クレシル酸カリウムを２４．９重量％、遊離水酸化カリウムを１３．５重量％、ナフテン酸カリウムを２０．６重量％含有していた。コバルトフタロシアニン触媒０．８０グラムをこの溶液に添加した。
【００４２】
実施例９－４５％水酸化カリウム１２５．２グラム、クレゾール３６．８グラム、エチルヘキサン酸２６．４グラム及び水１０．８グラムを完全に混合した。得られた溶液は、クレシル酸カリウムを２４．９重量％、遊離水酸化カリウムを１３．５重量％、エチルヘキサン酸カリウムを１６．７重量％含有していた。コバルトフタロシアニン触媒０．８０グラムをこの溶液に添加した。
【００４３】
メルカプタン硫黄を約３８重量ｐｐｍ含有するサワーなジェット燃料のサンプルを用いて実施例５から９の処理水溶液を個別に試験した。促進係数の結果を表３に記載する。表

３から明らかなように、我々の発明の処理水溶液は、３３．６から７５．７という促進係数を実現する。換言すれば、我々の発明の処理溶液を用いて処理すれば、１５重量％ＮａＯＨと比較して、ジェット燃料のスイートニングが３４から７６倍速くなる。

【００４４】

【表３】

実施例	促進係数*E*
実施例5	51.1
実施例6	42.0
実施例7	71.5
実施例8	75.7
実施例9	33.6

［実施例１０～１１］

【００４５】

本発明の処理水溶液におけるアルコール及びアルカリ金属水酸化物の本質的な役割を実施例１０及び１１で示す。

【００４６】

実施例１０－３０％水酸化アンモニウム１１７．３グラム、クレゾール３６．８グラム、ナフテン酸３４．２グラム及び水１０．９グラムを完全に混合した。得られた溶液は、クレシル酸アンモニウムを２１．３重量％、遊離水酸化アンモニウムを８．４重量％、ナフテン酸アンモニウムを１８．７重量％含有していた。コバルトフタロシアニン触媒０．８０グラムをこの溶液に添加した。

【００４７】

実施例１１－４５％水酸化カリウム１２５．２グラム、ナフテン酸３４．２グラム及び水３９．８グラムとを完全に混合した。得られた溶液は、遊離水酸化カリウムを２３．０重量％、ナフテン酸カリウムを２０．６重量％含有していた。コバルトフタロシアニン触媒０．８０グラムをこの溶液に添加した。

【００４８】

実施例１０及び１１の溶液を個別に試験し、メルカプタン硫黄を約３８重量ｐｐｍ含有するサワーなジェット燃料のサンプルを処理した。促進係数の結果を表４に記載する。表４は、アルカリ金属水酸化物を水酸化アンモニウムで置き換えた場合（実施例１０）、又はアルコールを使用しない場合（実施例１１）、促進係数がそれぞれ０．７及び５．１に低下し、処理効率が大幅に低下することを示している。これは、表３に示す、本発明の処理水溶液の場合の促進係数３３．６～７５．７とは著しい対照を成している。

【００４９】

【表４】

実施例	促進係数*E*
実施例10	0.7
実施例11	5.1

［実施例１２］

【００５０】

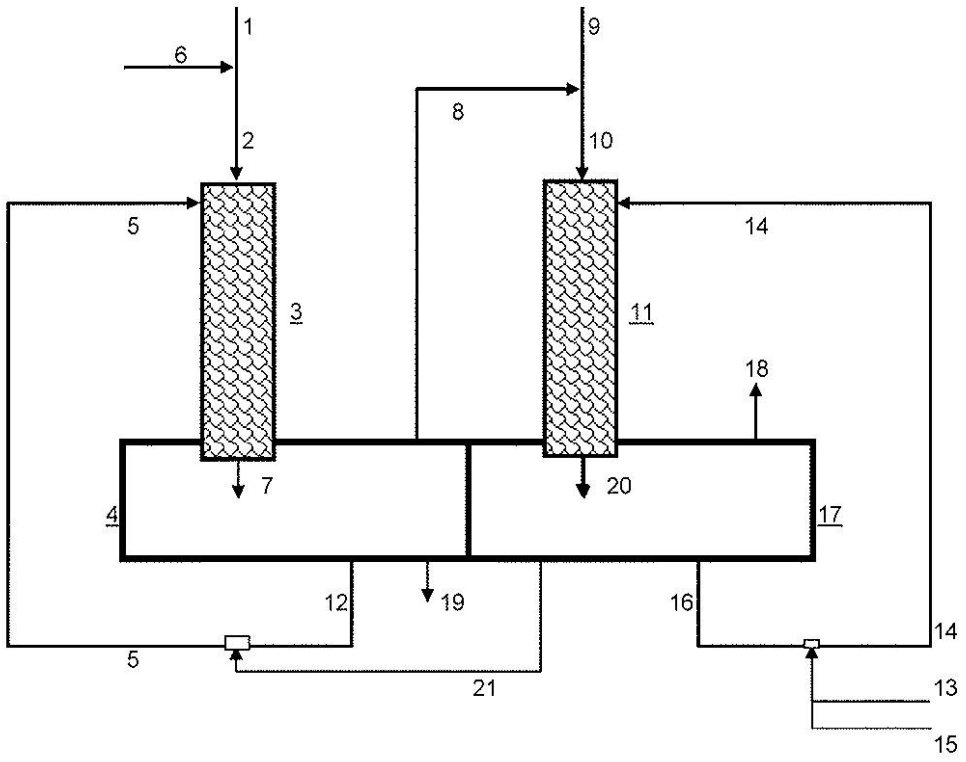
本実施例は、パイロット規模のＦＩＢＥＲ　ＦＩＬＭ（登録商標）接触器において、本発明の水溶液を用いたサワーなジェット燃料の処理を従来の１５重量％ＮａＯＨ溶液と比較して実際に行うものである。ＦＩＢＥＲ　ＦＩＬＭ（登録商標）接触器は、複数の米国特許が示すようにＭｅｒｉｃｈｅｍによって発明され商品化された独占所有権のある非分

散型液液物質移動装置である。サワーなジェット燃料は、メルカプタンサワーを２６重量ｐｐｍ含有していた。従来の１５重量％ＮａＯＨを用いて処理した場合、ジェット燃料はメルカプタン硫黄が１８重量ｐｐｍへと３１％減少した。これに対し、本発明の処理水溶液を用いて処理した場合、ジェット燃料はメルカプタン硫黄が２重量ｐｐｍへと９２％減少した。

【００５１】

開示された各種機能を実施するための手段、材料及び工程は、本発明から逸脱することなく様々な代替形態を取ってもよい。従って、上記の明細書に又は以下の請求項に含まれ得る、機能的記述を伴う「…するための手段」及び「…する手段」という表現又は任意の方法工程用語は、現在又は将来存在し得る、記載された機能を果たすあらゆる構造的、物理的、化学的若しくは電気的な要素若しくは構造又はあらゆる方法工程を、それが上記明細書に開示された１つ又は複数の実施形態と厳密に均等かどうかに関わらず定義し包含することを意図しており、即ち、同じ機能を果たす他の手段又は工程を用いることができるのであり、そのような表現は、以下の請求項の範囲に関して最も広い解釈を与えられることを意図されている。

【図１】



フロントページの続き

(74)代理人 100156915
弁理士 伊藤 奈月
(74)代理人 100149076
弁理士 梅田 慎介
(72)発明者 ザン, ティエジュン
アメリカ合衆国 ７７４０１ テキサス州, ベルエアー, ジョナサン ストリート ４３２０
(72)発明者 ハーディー, ケー. , マイケル
アメリカ合衆国 ７７３４５ テキサス州, ハンブル, アパラチアン トレイル ４０１１
(72)発明者 ターナー, ヴィー. , キース
アメリカ合衆国 ７７５７１ テキサス州, ラポルテ, グリーン メドウ ９９０７
(72)発明者 ビンカズ, イグナチオ, シー.
アメリカ合衆国 ７７５８４ テキサス州, パールランド, サンゲイト ドライヴ ８９０９
(72)発明者 ヴァラディ, トム
アメリカ合衆国 ７７０９６ テキサス州, ヒューストン, ペイズリー レイン ５３５０

審査官 村松 宏紀

(56)参考文献 特開昭６４－０７０５９２（ＪＰ, Ａ）
特開昭６０－１３７９９４（ＪＰ, Ａ）
特開昭６２－０００５８６（ＪＰ, Ａ）

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