

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4290010号  
(P4290010)

(45) 発行日 平成21年7月1日(2009.7.1)

(24) 登録日 平成21年4月10日(2009.4.10)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C 1 O G</b>	<b>2/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 O G 2/00
<b>C 1 O G</b>	<b>7/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 O G 7/00
<b>B O I D</b>	<b>3/14</b>	<b>(2006.01)</b>	B O I D 3/14 A

請求項の数 18 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2003-549452 (P2003-549452)	(73) 特許権者	500456844
(86) (22) 出願日	平成14年11月29日 (2002.11.29)		セイソル テクノロジー (プロプライエタリー) リミテッド
(65) 公表番号	特表2005-511813 (P2005-511813A)		南アフリカ共和国 ヨハネスブルグ ローズバンク スターディー アベニュー 1
(43) 公表日	平成17年4月28日 (2005.4.28)	(74) 代理人	100082005
(86) 国際出願番号	PCT/ZA2002/000190		弁理士 熊倉 禎男
(87) 国際公開番号	W02003/048272	(74) 代理人	100084009
(87) 国際公開日	平成15年6月12日 (2003.6.12)		弁理士 小川 信夫
審査請求日	平成17年11月29日 (2005.11.29)	(74) 代理人	100084663
(31) 優先権主張番号	60/339,814		弁理士 箱田 篤
(32) 優先日	平成13年12月6日 (2001.12.6)	(74) 代理人	100093300
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 浅井 賢治
(31) 優先権主張番号	2001/10041	(74) 代理人	100114007
(32) 優先日	平成13年12月6日 (2001.12.6)		弁理士 平山 孝二
(33) 優先権主張国	南アフリカ (ZA)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィッシャー-トロプシュ反応において生成した水リッチ流の精製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フィッシャー-トロプシュ (FT) 反応中に生成した ガス状原料生成物の凝縮物を、(1) テールガス、(2) C<sub>5</sub> ~ C<sub>20</sub> 範囲の炭化水素類を主として含む炭化水素凝縮物および(3) 非酸化学品 (NAC) 類、水、酸類および懸濁炭化水素類を含有する反応水流に分離する 3 相分離器から得られる反応水流からの少なくとも 1 つの NAC 類留分を分離する方法であつて、任意工程として該反応水流を分離器によって炭化水素懸濁液と水リッチ流とに分離することを含み、少なくとも下記の各工程：

該反応水流または該水リッチ流を蒸留カラムへ供給トレーにおいて供給する工程；

液体流を前記カラムから前記供給トレーの上に位置するトレーから回収する工程；

前記液体流を水性相と NAC リッチ相とに分離する工程；および、

前記水性相を前記蒸留カラムへ前記液体流を回収した前記トレーの下のトレーにおいて戻す工程、

を含むことを特徴とする、方法。

【請求項 2】

使用する分離器がオイルコアレッサである、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

10

20

前記コアレッサが炭化水素類を前記反応水流から10 ppm～1000 ppmの濃度までに分離可能である、請求項 2記載の方法。

【請求項 4】

2相分離器および/またはコアレッサを使用して炭化水素類を前記蒸留カラムの底部生成物から分離する、請求項 1記載の方法。

【請求項 5】

分離した炭化水素類を前記分離器にリサイクルさせる、請求項 4記載の方法。

【請求項 6】

前記蒸留カラムが30～60枚のトレイを有する、請求項 1～5のいずれか1項記載の方法

。

【請求項 7】

前記蒸留カラムが38～44枚のトレイを有する、請求項 1～6のいずれか1項記載の方法

。

【請求項 8】

前記蒸留カラムへの供給トレイを、各トレイを前記カラムの上部から下流に向けて番号付けしたときのトレイ7とトレイ15の間に位置させる、請求項 6または7記載の方法。

【請求項 9】

前記蒸留カラムへの供給トレイがトレイ10である、請求項 8記載の方法。

【請求項 10】

前記液体流を、前記カラムから、NACリッチ相が最初に出現または生成するトレイの直下に位置させたトレイから回収する、請求項 1～9のいずれか1項記載の方法。

【請求項 11】

前記液体流を、その後、水性相とNACリッチ相とに分離する、請求項 10記載の方法。

【請求項 12】

前記液体流を、前記カラムの内側または外側に位置するデカンターによって前記水性相とNACリッチ相とに分離する、請求項 11記載の方法。

【請求項 13】

前記液体流を、前記蒸留カラムから、各トレイを前記カラムの上部から下流に向けて番号付けしたときのトレイ4とトレイ13の間に位置するトレイにおいて回収する、請求項 6または7記載の方法。

【請求項 14】

前記液体流を、前記蒸留カラムからトレイ6において回収する、請求項 13記載の方法

。

【請求項 15】

前記水性相を、前記液体流を回収したトレイの下に位置するトレイにおいて前記カラムに戻す、請求項 1～14のいずれか1項記載の方法。

【請求項 16】

前記水性相を、前記液体流を回収したトレイの直下に位置するトレイに戻す、請求項 15記載の方法。

【請求項 17】

前記カラムの操作条件が、前記蒸留カラムの頂部から得られるオーバーヘッド生成物が15～45質量%の水を含有するような条件である、請求項 1～16のいずれか1項記載の方法。

【請求項 18】

前記カラムの操作条件が、前記蒸留カラムの頂部から得られるオーバーヘッド生成物が25～30質量%の水を含有するような条件である、請求項 1～17のいずれか1項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、フィッシャー-トロプシュ(FT)反応において生成した水リッチ流からの非酸化学品の改良された分離方法に関する。

【背景技術】

【0002】

以下の明細書において、用語“NAC”は、アセトンおよびより高級のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノールおよびより高級のアルコール類、即ち、酸類を除く酸素化炭化水素類を含む群から選ばれた非酸化学品を意味するものとして解釈すべきである。

用語“炭化水素”は、例えば、パラフィン類およびオレフィン類のような通常水溶性でない炭化水素類として解釈すべきである。

フィッシャー-トロプシュ(FT)合成装置において生成した水リッチ流はアルコール類、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類等のような種々の酸素化物を含有しており、これらは、FT合成反応の生成物である。これらの化合物は、水中での部分的なまたは完全な溶解性故に、上記水流中に見出される(部分的に)。

アルコール類、ケトン類、アルデヒド類および他の非酸化合物のような非酸化学品(NAC)類を上記水リッチ流から除去して、品質向上させた水を環境に放出する前にさらに処理するために、蒸留カラムを必要とする。蒸留カラムからのNACリッチ流は、製品中にさらに混合することができ、あるいは別の用途を見出してもよい。

一般に反応水蒸留(RWD)カラムと称される蒸留カラムにおけるNAC類と水との分留は、水と水流中に存在するより重質の有機物、とりわけC<sub>4</sub>およびより重質のアルコール類との間の極めて非理想的な挙動のために複雑である。この非理想性が、カラムの目的であるこれらの化合物を供給トレーの下で水リッチ液体相からストリップングするのを容易にしている。しかしながら、供給トレーより上で、カラム内の上記液体中の水分含有量が低下するにつれて、より重質のアルコール類は稀発性が低くなり再び凝縮する傾向を有する。

【0003】

その結果は、最終的には第2の液体相が生成する点までのカラム内での重質アルコール類の蓄積傾向である。この酸素化炭化水素相は、第1相よりもはるかに多い重質アルコール類とはるかに少ない水とを含有している。第2液体相がカラム内に残存する場合、この第2液体相は、カラム内で蒸気を発生することによって再蒸発するまでに、重質アルコール類が下流に移行する低稀発物通路を生ずる。このことは、例えば重質アルコール類のような酸素化炭化水素類のカラム内での循環、各トレー上での貧弱な液体分布、並びに終局的には底部内での重質物質のブレイクスルーをもたらす。そのようなブレイクスルーは、底部生成物が底部生成物の細目を混乱させる原因となり、汚染によって下流水処理施設内で問題を生ずる可能性がある。

従って、カラム内で形成された酸素化炭化水素相は、通常、カラムの底部領域内、典型的にはリポイラー上の2、3枚のトレーにおいて比較的小さな蒸気流によって除去される。その後、この蒸気流を凝縮し、2つの相に分離する。水リッチ相は、該相をカラムへの供給物と混合するかあるいは該相自体をカラムに供給することによってカラムに送り戻す。酸素化炭化水素相は、典型的には、オーバーヘッド流と混合してさらに処理する。しかしながら、この蒸気採取は、酸素化炭化水素相がカラム内にもはや出現しないような程度までに酸素化炭化水素相を除去するには十分でない。この蒸気採取は、底部生成物へのブレイクスルーを抑制するのに十分な酸素化炭化水素相しか除去できない。従って、有機相の大循環はカラム内で依然として生じており、上記の蒸気採取を水からの比較的不十分な化学物分離方法としている。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明によれば、少なくとも下記の各工程を含むことを特徴とする、フィッシャー-トロプシュ(FT)反応中に生成した少なくとも1つのガス状原料生成物留分またはその凝縮物からの少なくとも1つの非酸化学品(NAC)類留分の分離方法が提供される：

少なくとも前記ガス状原料生成物留分またはその凝縮物を蒸留カラムへ供給トレーに

10

20

30

40

50

において供給する工程；

液体流を前記カラムから前記供給トレーの上に位置するトレーから回収する工程；

前記液体流を水性相とNACリッチ相とに分離する工程；および、

前記水性相を前記蒸留カラムへ前記液体流を回収した前記トレーの下のトレーにおいて戻す工程。

上記方法は、 $C_5 \sim C_{20}$  範囲の炭化水素類を上記ガス状原料生成物の凝縮物から予備工程において除去することを含み得る。この予備工程は、上記ガス状原料生成物を凝縮させ、その後、3相分離器において分離することを含み得る。この分離器を出る3つの流れは、テールガス、 $C_5 \sim C_{20}$  範囲の炭化水素類を主として含む炭化水素凝縮物、並びにNAC類、水、酸類および懸濁炭化水素類を含有するいわゆる反応水流である。この反応水流は、例えば、次の組成(質量による)を有し得る：96%の水、3%のNAC、約1%の酸類および約0.05~1.0%の懸濁 $C_5 \sim C_{20}$  範囲炭化水素類。

10

その後、上記懸濁炭化水素類は、上記反応水流から、上記反応水流を炭化水素懸濁液と水リッチ流とに分離し得る任意の適切な分離器を使用して分離し得る。

使用する分離器は、オイルコアレッサ(coalescer)、典型的には、炭化水素類を上記反応水流から10 ppm~1000 ppm、典型的には50 ppmの濃度にまで除去し得るパール(Pall)コアレッサであり得る。

上記コアレッサは、容易な液-液分離が生じ得るように、懸濁炭化水素類の液滴サイズを増大させるように機能する。

反応水流中に含有された炭化水素類(典型的には、0.05~1質量%)を蒸留前に除去しない場合、これらの炭化水素類は、蒸留カラム内で発泡を生じ得るかあるいは底部生成物を汚染し得、それによって底部生成物を炭化水素含有量についての要求される細目に合致しないようにし得る。

20

#### 【0005】

別の実施態様においては、上記分離器即ちコアレッサは、蒸留カラム前では省略し、代りに、炭化水素類を蒸留後の蒸留カラム底部生成物から分離するのに使用する。

分離した炭化水素類は、上記3相分離工程にリサイクルさせるか、あるいは下流に位置する炭化水素処理装置に送り得る。

懸濁炭化水素類の除去により生じた水リッチ流は、蒸留カラムに供給する。この水リッチ流は、凝集後に残存する幾分かの内包遊離オイルおよび1~10質量%のNAC類を含有し得る。

30

上記方法において使用する蒸留カラムは、30~60枚、典型的には38~44枚のトレーを含み得る。

蒸留カラムへの供給トレーは、トレー7および15の間に位置し得、典型的にはトレー10である(カラムの上部から下流に向けて番号付けした場合)。

上記液体流は、上記カラムから、NACリッチ相が最初に出現するまたは生成するトレーの直下に位置し且つ供給トレーの上に位置するトレーから回収し、それによって上記相がカラムの下部領域に移動するのを阻止し、その後カラムの上部に再循環させる。その後、上記液体流は、水性相とNACリッチ相とに分離し得る。

上記液体流は、蒸留カラムから、トレー4とトレー13の間に位置するトレー、典型的にはトレー6において回収し得る(カラムの上部から番号付けして)。上記液体流は、カラムの内側または外側に位置するデカンターによって、水性相とNACリッチ相とに分離し得る。

40

水性相は、上記液体流を回収したトレーの下に位置するトレーにおいて、典型的には上記液体流を回収したトレーの直下に位置するトレーにおいてカラムに戻す。

分離したNACリッチ相は、蒸留カラムのオーバーヘッド生成物と混合してさらに処理し得あるいはそれ自体で処理して価値ある成分を回収し得、あるいは蒸留カラムと同じ部位に典型的に位置するヒドロ処理(Hydroprocessing)装置に供給し得る。

カラムから採取した液体流の分離により得られたNACリッチ相は、90~100質量%、典型的には95質量%のNAC類(主として重質アルコール類を含む)を含有し得、一方、水性相は

50

、80～100質量%、典型的には約94質量%の水を含有し得る。

NAC欠乏水リッチ流は、カラムの底部生成物として回収し得る。

底部生成物は、主として水と上記水リッチ流からの有機酸とを最低量の典型的には約50 ppmのNAC類と一緒に含む。底部生成物は、さらに処理するかあるいは環境に放出する前の蒸留カラムに入って来る上記水リッチ流を加熱するのに使用し得る。

水を含有するNACリッチ流は、カラムのオーバーヘッド生成物として回収し得る。

カラムの操作条件は、上記オーバーヘッド生成物が15～45質量%、典型的には25～30質量%の水を含有するような条件である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

以下、本発明を、添付図面に関連しての下記の非限定的な実施例によって説明する。

図1は、本発明に従う方法の1つの実施態様の流れ図である。

【実施例】

【0007】

図面において、参照数字10は、フィッシャー-トロプシュ(FT)反応14中に生成したガス状原料生成物12の凝縮水リッチ留分28からの少なくとも非酸化学品(NAC)類留分の分離方法を一般的に示している。

プロセス10は、懸濁炭化水素類をガス状原料生成物留分12から除去する予備工程を含む。

予備工程は、ガス状原料生成物12を凝縮させ、該ガス状原料生成物を典型的な3相分離器16内で分離することを含む。分離器16を出る3つの流れは、テールガス18、 $C_5$ ～ $C_{20}$ 範囲の炭化水素類を主として含む炭化水素凝縮物20、並びにNAC類、水、酸類および懸濁炭化水素類を含有するいわゆる反応水流22である。

反応水流22は、典型的には次の組成(質量による)を有する：96%の水、3%のNAC、約1%の酸類および約0.05～1.0%の懸濁 $C_5$ ～ $C_{20}$ 範囲炭化水素類。

その後、反応水流22をパールコアレッサ24を使用して分離し、それによって、反応水流22を炭化水素懸濁液26と水リッチ流28とに分離する。

パールコアレッサ24は、炭化水素類を反応水流22から10 ppm～1000 ppm、典型的には50 ppmの濃度までに除去し得る。

炭化水素懸濁液26は、3相分離器16にリサイクルさせるかあるいは下流に位置する炭化水素処理装置(図示せず)に送る。

その後、水リッチ流28をを蒸留カラム30へ供給トレー32において供給する。

【0008】

液体流34を、カラム30から、供給トレー32の上に位置するトレーから回収する。液体流34は、蒸留カラム30内で生成した2つの液相、即ち、NACリッチ相と水リッチ即ち水性相を含む。液体流34の回収は、カラム30からの実質的に全ての液体を除去し、それによって、この時点におけるできる限り多くのNACリッチ相のカラム30からの除去を確実にする。

その後、液体流34を水性相36とNACリッチ相38とに分離し、しかる後、水性相36を、液体流34を回収したトレーの下のトレーにおいて蒸留カラム30に戻す。

NAC欠乏水リッチ相40をカラム30の底部生成物として回収する。

水を含有するNACリッチ流42をカラム30のオーバーヘッド生成物として回収する。

図1に示す蒸留カラム30は、42枚のトレーを有する。供給トレー32は、トレー番号10であり(カラム30の上部から下流に向けて番号付けしたとき)、液体流34は、トレー番号6において回収する(カラム30の上部から番号付けして)。

図示した実施態様においては、液体流34は、カラム30の外側に位置するデカンター44によって分離する。

カラム30の操作条件は、典型的に、オーバーヘッド生成物42が15～45質量%、典型的には25～30質量%の水を含有するような条件である。

底部生成物40は、主として水と原生成物12からの有機酸とを最低量の典型的には約

10

20

30

40

50

50 ppmのNAC類と一緒に含む。

NACリッチ流 3 8 は、95質量%のNAC類(主として重質アルコール類を含む)を典型的に含有し、一方、水性相 3 6 は、約94質量%の水を典型的に含有する。

底部生成物 4 0 を使用して、蒸留カラム 3 0 に入る水リッチ流 2 8 を、さらに処理するかあるいは環境に放出する前に、熱交換器 4 6 により加熱する。

【 0 0 0 9 】

本発明は、上記で一般的に説明または例示したような特定の実施態様または形状に何ら限定されるものではないと認識すべきである。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 0 】

10

【 図 1 】 本発明に従う方法の 1 つの実施態様の流れ図である。

【 符号の説明 】

【 0 0 1 1 】

- 1 0     プロセス全体
- 1 2     ガス状原料生成物
- 1 4     フィッシャー-トロプシュ反応
- 1 6     3相分離器
- 1 8     テールガス
- 2 0     炭化水素凝縮物
- 2 2     反応水流
- 2 4     パールコアレッサ
- 2 6     炭化水素懸濁液
- 2 8     凝縮水リッチ留分(流)
- 3 0     蒸留カラム
- 3 2     供給トレー
- 3 4     液体流
- 3 6     水性相
- 3 8     NACリッチ相
- 4 0     NAC欠乏水リッチ相
- 4 2     NACリッチ相
- 4 4     デカンター
- 4 6     熱交換器

20

30

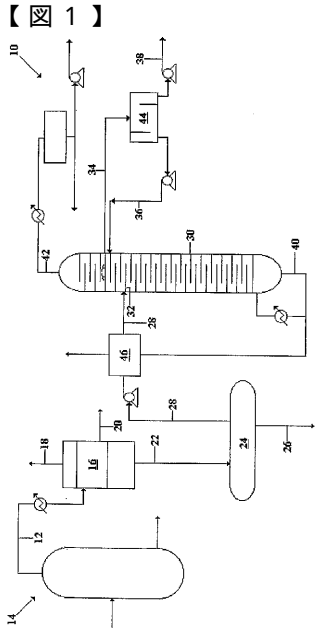


Figure 1

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ローロフシ アンドリーズ ヨハネス  
南アフリカ共和国 1947 セイソルパーク オーススイゼン ストリート 15
- (72)発明者 ラッセル リチャード アラン  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01803 バーリントン シャディー レーン ドライ  
ヴ 7

審査官 澤村 茂実

- (56)参考文献 米国特許第6462097 (US, B1)  
米国特許第2482284 (US, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |      |            |
|------|------------|
| C10G | 1/00-75/04 |
| B01D | 3/14       |