

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5089858号  
(P5089858)

(45) 発行日 平成24年12月5日 (2012. 12. 5)

(24) 登録日 平成24年9月21日 (2012. 9. 21)

(51) Int. Cl. F I  
C 1 O G 2/00 (2006.01) C 1 O G 2/00

請求項の数 14 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2004-348616 (P2004-348616)	(73) 特許権者	390023685
(22) 出願日	平成16年12月1日 (2004. 12. 1)		シェル・インターナショナル・リサーチ
(65) 公開番号	特開2005-163046 (P2005-163046A)		・マーチヤツビイ・ペー・ウイ
(43) 公開日	平成17年6月23日 (2005. 6. 23)		SHELL INTERNATIONAL
審査請求日	平成19年11月20日 (2007. 11. 20)		E RESEARCH MAATSCHA
(31) 優先権主張番号	03257554.0		PPIJ BESLOTEN VENNO
(32) 優先日	平成15年12月1日 (2003. 12. 1)		OTSHAP
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		オランダ国 2596 ハーエル, ザ・ハ
前置審査			ーグ, カレル・ヴァン・ピラントラーン
			30
		(74) 代理人	100140109
			弁理士 小野 新次郎
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水蒸気分解器硫黄含有供給原料の製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) 粗天然ガスから硫黄含有液体ガス田凝縮物フラクションを分離する工程、  
 (b) 該ガス田凝縮物フラクションが分離された予備浄化天然ガスから炭素原子数 3 以上の炭化水素化合物を含む硫黄含有フラクションを更に分離して、プラント凝縮物と、前記ガス田凝縮物フラクション及び前記炭素原子数 3 以上の炭化水素化合物を含む硫黄含有フラクションが分離された浄化天然ガスとを得る工程、  
 (c) 工程 (b) で得られた前記浄化天然ガスから一酸化炭素及び水素の混合物を製造する工程、  
 (d) 工程 (c) の一酸化炭素及び水素を用いてフィッシャー・トロプシュ反応を行うことにより、パラフィン生成物を製造する工程、及び  
 (e) パラフィン生成物又はその一部を、工程 (b) で得られた炭素原子数 3 以上の炭化水素化合物を含む硫黄含有フラクションとブレンドして、硫黄含有量 50 ~ 1000 ppm の硫黄含有水蒸気分解器供給原料を得る工程、  
 を行うことによる、粗天然ガスからの硫黄含有水蒸気分解器供給原料の製造方法。

## 【請求項 2】

工程 (b) が、前記予備浄化天然ガスを、C 3 以上の炭化水素が液化する温度及び圧力条件まで冷却することにより行われる請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

冷却が、液体窒素に対する間接熱交換により行われる請求項 2 に記載の方法。

10

20

## 【請求項 4】

前記液体窒素が、一酸化炭素及び水素の混合物を製造する工程 (c) で使用する純酸素を得るため、空気を分離する際に得られる請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 5】

工程 (b) が、圧力を低下させ、凝縮、液化した  $C_3$  + 炭化水素を分離し、次いで任意に、前記浄化天然ガスを工程 (c) の合成ガス製造に利用する前に、圧力水準を高めることにより行われる請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 6】

工程 (b) において、前記予備浄化天然ガスが、50 パールを超える圧力から 40 パール未満の圧力に低下される請求項 5 に記載の方法。

10

## 【請求項 7】

前記圧力が、30 パール未満に低下される請求項 6 に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記液化炭化水素の分離後、前記浄化天然ガスの圧力が、50 ~ 80 パールの水準に高められる請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記炭素原子数 3 以上の炭化水素化合物を含有するフラクションから、 $C_3$  及び  $C_4$  炭化水素のフラクションが単離されて、工程 (d) の生成物から単離された LPG 生成物とブレンドされると共に、残りの  $C_5$  + 炭化水素が工程 (e) に使用される請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

## 【請求項 10】

工程 (a) で単離された前記ガス田凝縮物フラクション又はその一部が、工程 (e) で得られた生成物とブレンドされる請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 11】

工程 (d) で得られ、工程 (e) で使用されるパラフィン生成物が、 $C_5$  の化合物から始まって、沸点 204 の化合物までの化合物を 90 重量%より多く含む請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 12】

工程 (e) で得られた水蒸気分解器供給原料の硫黄含有量が、50 ppm を超える請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

## 【請求項 13】

工程 (e) で得られた水蒸気分解器供給原料が、以下の特性：

比重 0.65 ~ 0.74、

セイボルト色度 +20 より大、

不飽和物 < 1 容量%、

パラフィン含有量 65% ~ 100 容量%、

イソ - ノーマルパラフィン比 0.5 未満、

硫黄含有量 50 ~ 650 ppm、

最終沸点 150 ~ 204、

37.8 でのリード蒸気圧 13 psi 以下、

40

を有する請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 14】

請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法で得られたブレンドを、プロピレン及び/又はエチレン製造用水蒸気分解器供給原料として使用する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

発明の分野

本発明は、フィッシャー・トロプシュ法で得られるようなパラフィン系供給原料と他の

50

供給源からの硫黄含有供給原料とを組合せることにより、天然ガスから水蒸気分解器硫黄含有供給原料を製造する方法に向けたものである。

【背景技術】

【0002】

発明の背景

水蒸気分解法の技術分野では、コークスの形成を減少させるため、原料に硫黄を添加することは周知である。水蒸気分解炉の管内でのコークス形成は、原理的に熱分解反応及び接触脱水素化反応の2つの機構により形成される。熱分解反応は、操作圧力を低くし、30%～60%オーダーの高い水蒸気対炭化水素比を用い、また過剰な管金属温度及び不揮発原料が高温帯に入る可能性を防止することにより最小になる。2100°Fの高い管金属温度に耐えさせるため、高ニッケル及びクロム含有量、例えばニッケル35%及びクロム25%の合金が使用される。これらの金属は、脱水素化反応を触媒するので、不動態化する必要がある。硫化は、不動態化の通常の解決法である。水蒸気分解の操作者にとって、脱コークス操作の直後にコークス禁止剤を注入することは通常のやり方である。これは、管壁金属の触媒活性が最高の時点である。炭化水素原料を炉に供給する前に、DMS又はDMDSを水蒸気と一緒にコイルに注入して、硫化膜を形成する。一般の液体供給原料では、供給原料中の硫黄含有量は、通常、実際の水蒸気分解プロセス中、硫化物水準を維持するのに十分な量である。原料中に十分な硫黄が元々なければ、原料に硫黄を添加してよい。この場合、コークス及びCOの生成を最小にするため、硫黄は、恐らく20ppm～100ppm添加される。

【0003】

水蒸気分解器供給原料として、フィッシャー・トロプシュ法で得られるようなナフサラフィン生成物を使用することも周知である。例えば“*The Markets for Shell Middle Distillate Synthesis Products*”, *Presentation of Peter J. A. Tijm, Shell International Gas Ltd., Alternative Energy '95, Vancouver, Canada, May 2-4, 1995*, 第5頁には、SMDSナフサ、即ち、シェルMDS法のフィッシャー・トロプシュ誘導ナフサフラクションは、例えばシンガポールでは水蒸気分解器供給原料として使用されていると述べている。

【0004】

フィッシャー・トロプシュ誘導生成物は、殆ど検出できない水準の硫黄を含有するので、水蒸気分解器原料混合物として使用可能にする前に、この供給原料に硫黄を添加しなければならない。硫黄の添加は、ジメチルジスルフィド(DMDS)のような硫黄添加物を添加するか、或いはフィッシャー・トロプシュ原料を、' *Preliminary Survey on GTL Business Based on SMDS technology, June 2001*, ジェトロ(JETRO)、セクション6.2.3.に詳細に記載されているような高硫黄含有量の材料とブレンドすることにより行える。

【0005】

水蒸気分解プロセスのフィッシャー・トロプシュ誘導原料に硫黄を添加することは、更に最近の特許刊行物US-A-2003/0135077にも記載されている。この刊行物には、低硫黄フィッシャー・トロプシュ誘導ナフサを遠隔地で製造し、この生成物を水蒸気分解器の所に搬送し、次に、前記ナフサを水蒸気分解器原料として使用する前に、ナフサに硫黄化合物を添加することが記載されている。

【0006】

WO-A-9937736は、粗天然ガスから分離した現場(field)凝縮物を水素化处理して、硫黄水準を低下させる方法を開示している。この刊行物によれば、硫黄は、燃料として使用するか、又は他の炭化水素とブレンドして、また化学方法の原料として使用するため、除去する必要がある。

WO-A-9937736の欠点は、別の水素化处理ユニットを必要とすることである

。

【特許文献1】WO - A - 9 9 3 7 7 3 6

【特許文献2】US - A - 4 3 7 2 9 2 5

【非特許文献1】“ The Markets for Shell Middle Distillate Synthesis Products ”, Presentation of Peter J. A. , Tijm, Shell International Gas Ltd. , Alternative Energy ' 95 , Vancouver , Canada , May 2 - 4 , 1955、第5頁

【非特許文献2】Preliminary Survey on GTL Business Based on SMDS technology , June 2001 , ジェトロ ( JETRO )、セクション6.2.3 .

【非特許文献3】Gas Purification , 第5編 / Arthur Kohl 及び Richard Nielsen , 1997 , Gulf Publishing Company , ISBN 0 - 88415 - 220 - 0 第1章

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

発明の概要

本発明の目的は、天然ガスから水蒸気分解器硫黄含有供給原料を製造することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

この目的は、以下の方法により達成される。

( a ) 粗天然ガスから硫黄含有液体ガス田凝縮物フラクションを分離する工程、  
( b ) 該天然ガスから炭素原子数3以上の炭化水素化合物を含む硫黄含有フラクションを更に分離して、プラント凝縮物を得る工程、  
( c ) 工程 ( b ) で得られたガスから一酸化炭素及び水素の混合物を製造する工程、  
( d ) 工程 ( c ) の一酸化炭素及び水素を用いてフィッシャー・トロプシュ反応を行うことにより、パラフィン生成物を製造する工程、及び  
( e ) パラフィン生成物又はその一部を、工程 ( b ) で得られた炭素原子数3以上の炭化水素化合物を含む硫黄含有フラクションにブレンドして、硫黄含有水蒸気分解器供給原料を得る工程、

を行うことによる、粗天然ガスからの硫黄含有水蒸気分解器供給原料の製造方法。

【発明の効果】

【0009】

出願人は、本発明によれば、粗天然ガスから分離して得られたC3+化合物の一部は、フィッシャー・トロプシュ法で得られたパラフィン生成物と有利にブレンドできることを見出した。出願人は、この流れは、水蒸気分解器供給原料の容量及びその硫黄含有量に寄与し、これにより直接使用の規格に適合する優れた水蒸気分解器原料になることを見出した。これは、フィッシャー・トロプシュ法の製造用地でタンク貯蔵設備を節約し、1つの生成物を2つに分けることなく、海外の顧客に輸送できるので、有利である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

発明の詳細な説明

工程 ( a ) は、周知の方法に従って実施できる。通常、粗天然ガスは、地下の井戸から得られる。炭素原子数1~5のガス状炭化水素は、通常、ガスが表面に到達した後、例えばいわゆるスラグ捕獲器内で、C<sub>5</sub>+炭化水素と分離される。こうして得られた液体生成物は、ガス田凝縮物とも言われ、極めて高水準の、例えば1500ppmを超え、更には1900ppmを超える硫黄を含有する可能性がある。通常、低い方の硫黄水準は、1000ppmである。ガス田凝縮物を分離した天然ガスは、予備浄化天然ガスと言われる。

【0011】

工程 (a) で得られた液体凝縮物は、最終沸点が非常に高く、300 さえ超えているが、同時に生成物の大部分は、沸点300 未満である。好ましくは高沸点フラクションを例えばフラッシング工程又は蒸留工程で分離除去することにより、硫黄化合物を含有すると共に、水蒸気分解器供給原料用としての沸点範囲要件に適合する低沸点フラクションが得られる。このフラクションは、本発明の好ましい実施態様において、水蒸気分解器供給原料の製造工程 (e) で添加するブレンド成分として使用するのに、更なる脱硫処理を必要としない。ガス田凝縮物から単離した、この低沸点フラクションは、最終沸点が好ましくは120 ~ 230 、更に好ましくは140 ~ 215 である。初期沸点は、液体ガス田凝縮物中になお存在するC<sub>5</sub>炭化水素と一致する。低沸点フラクションの最終沸点は、ガス田凝縮物中の硫黄含有量、工程 (b) 及び (a) で得られたフラクションと工程 (e) でのフィッシャー・トロプシュ生成物とのブレンド比、及び得られる混合物の所望の硫黄水準に従って変化してよい。最適操作は、常法により決定してよい。硫黄化合物及び有機酸に富む高沸点フラクションは、いわゆる地元の凝縮物製油所で更に処理してよい。低沸点フラクションの硫黄含有量は、好ましくは200 ~ 6000 ppmである。

#### 【0012】

工程 (b) を行う前に、硫黄の大部分は、工程 (a) で得られた予備浄化天然ガスから各種可能な方法により分離する。硫黄は、天然ガスから、いわゆる吸収剤型方法により除去することが好ましい。これら周知の方法は、天然ガスを、物理吸収剤及び化学吸収剤を含有する液体混合物と接触させる工程を含む。この方法でガス混合物は、物理吸収剤及び化学吸収剤を含有する2種の異なる液体混合物により大気圧下、2工程で連続的に処理される。通常の化学吸収剤は、第三アミン、特に少なくとも1つのヒドロキシアシル基を有する第三アミンである。トリエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン (DEMEA) 及びメチルジエタノールアミン (MDEA) は、極めて好適である。通常の物理吸収剤は、プロピレンカーボネートN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ポリエチレングリコールのジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル及びスルホランは、極めて好適である。このような方法の例は、US - A - 4372925や、Gas Purification, 第5編 / Arthur Kohl及びRichard Nielsen, 1997, Gulf Publishing Company, ISBN 0 - 88415 - 220 - 0第1章のような教科書に記載されている。

#### 【0013】

工程 (b) では、合成ガスに転化する前の天然ガスから炭素原子数3以上の炭化水素化合物が分離される。分離は、天然ガスを、これら炭化水素が液化する温度及び圧力条件に冷却することにより行うのが好ましい。こうすると、液体生成物は、天然ガスから容易に分離できる。冷却は、液体窒素に対する間接的熱交換により好ましく行える。液体窒素は、好ましくは、工程 (c) で使用される純酸素を得るため、空気を分離する際、得られる過剰の窒素であってよい。更に好ましい方法は、圧力を低下させ、凝縮C<sub>3</sub> + 炭化水素を分離し、次いで天然ガスを利用して合成ガスを作る前に、圧力水準を任意に高めるという方法である。ガスは、50バールを超える圧力から40バール未満、好ましくは30バール未満の圧力に低下させる。液体炭化水素の分離後、ガス圧は、50バールを超え、好ましくは50 ~ 80バールの水準に高める。こうして得られたC<sub>3</sub>及びC<sub>4</sub>炭化水素は、工程 (d) の生成物から単離したLPG生成物とブレンドしてよい。

#### 【0014】

フィッシャー・トロプシュ反応に使用すべき合成ガスは、工程 (c) において、工程 (a) で得られたガスから、部分酸化及び/又は水蒸気/メタン改質により作られる。

合成ガス中のH<sub>2</sub>/CO比を調節するため、部分酸化法に二酸化炭素及び/又は水蒸気を導入してよい。合成ガスのH<sub>2</sub>/CO比は、好適には1.3 ~ 2.3、好ましくは1.6 ~ 2.1である。所望ならば、水蒸気メタン改質により、好ましくは水ガスシフト反応と組合せて、(少量)追加量の水素を作ってよい。追加の水素は、他の方法、例えば水素化分解にも使用してよい。

#### 【0015】

他の実施態様では、接触酸化工程で得られた合成ガスの $H_2 / CO$ 比は、合成ガスから水素を除去することにより低下させてよい。これは、圧力スイング吸着又は極低温法のような従来技術で実施できる。好ましい選択は、膜技術による分離である。水素の一部は、フィッシャー・トロプシュ反応の最重質炭化水素フラクションの水素化分解工程に使用してよい。

#### 【0016】

前述のような方法で得られた、通常、 $900 \sim 1400$  の温度を有する合成ガスは、好ましくは動力、例えば水蒸気形態の動力を同時に発生させながら、 $100 \sim 500$  、好適には $150 \sim 450$  、好ましくは $300 \sim 400$  の温度に冷却する。更に $40 \sim 130$  、好ましくは $50 \sim 100$  の温度に冷却するには、従来の熱交換器、特に管状熱交換器で行う。合成ガスから不純物を除去するため、保護 (guard) 床を使用してよい。特に、痕跡量のHCN及び/又は $NH_3$ を全て除去するため、特定の触媒を使用してよい。工程(c)で使用したガス中になお存在する可能性がある痕跡量の硫黄は、鉄及び/又は亜鉛酸化物を用いる吸着法で除去してよい。

#### 【0017】

水素、一酸化炭素及び任意に窒素を主成分とする精製ガス状混合物は、接触転化段階で好適な触媒と接触させ、通常は液体の炭化水素を形成する。

工程(d)において、水素及び一酸化炭素を含む混合物の炭化水素への接触転化に使用される触媒は、当該技術分野で公知であり、通常、フィッシャー・トロプシュ触媒と言われている。この方法に使用される触媒は、触媒活性成分として、元素の周期表第VIII族の金属を含むことが多い。特に触媒活性の金属としては、ルテニウム、鉄、コバルト及びニッケルが挙げられる。製造可能な重質フィッシャー・トロプシュ炭化水素の点から、コバルトが好ましい触媒活性金属である。前述のように、好ましい炭化水素質原料は、天然ガス又は随伴ガスである。これらの供給原料では、通常、 $H_2 / CO$ 比が約2の合成ガスが得られ、またこの種の触媒に対するユーザー比も約2なので、コバルトは、非常に良いフィッシャー・トロプシュ触媒である。

#### 【0018】

触媒活性金属は、多孔質担体上に担持することが好ましい。多孔質担体は、当該技術分野で公知の好適な耐火性金属酸化物又はシリケート或いはそれらの組合わせのいずれから選択できる。特定の好ましい多孔質担体の例としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、セリア、ガリア及びそれらの混合物、特にシリカ、アルミナ及びチタニアが挙げられる。

担体上の触媒活性金属の量は、担体材料100重量部当たり好ましくは $3 \sim 300$ 重量部、更に好ましくは $10 \sim 80$ 重量部、特に $20 \sim 60$ 重量部の範囲である。

#### 【0019】

所望ならば、触媒は、促進剤として1つ以上の金属又は金属酸化物も含有してよい。好適な金属酸化物促進剤は、元素の周期表第IIA、IIIB、IVB、VB及びVIB族、或いはアクチニド及びタンタニドから選択できる。特に、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、トリウム、ウラン、バナジウム、クロム及びマンガン、の酸化物が、極めて好適な促進剤である。本発明に使用されるワックスの製造用触媒の特に好ましい金属酸化物促進剤は、マンガン及びジルコニウム酸化物である。好適な金属促進剤は、周期表第VIII族又はVIII族から選択してもよい。レニウム及び第VIII族貴金属は、特に好適で、白金及びパラジウムが特に好ましい。触媒に存在する促進剤の量は、好適には、担体100重量部当たり $0.01 \sim 100$ 重量部、好ましくは $0.1 \sim 40$ 重量部、更に好ましくは $1 \sim 20$ 重量部の範囲である。最も好ましい促進剤は、バナジウム、マンガン、レニウム、ジルコニウム及び白金から選択される。

#### 【0020】

触媒活性金属及び存在すれば促進剤は、含浸、混練及び押出のような、いずれの好適な処理によっても担体材料上に沈着させてよい。金属及び適切ならば促進剤を担体材料上に

10

20

30

40

50

沈着後、この荷重担体は、通常、仮焼する。この仮焼処理の効果は、結晶水を除去し、揮発性分解性生成物を分解し、また有機及び無機化合物を酸化物に転化することである。仮焼後、得られた触媒は、水素又は水素含有ガスと、通常、約 200 ~ 350 の温度で接触させることにより、活性化してよい。フィッシャー・トロプシュ触媒の他の製造法は、混練 / 粉碎 (mul l i n g) 工程、及び引き続き、多くの場合、押出、乾燥 / 仮焼及び活性化工程を含む。

#### 【 0 0 2 1 】

接触転化法は、当該技術分野で公知の従来の合成条件下で行ってよい。接触転化は、通常、150 ~ 300、好ましくは180 ~ 260 の範囲の温度で行ってよい。接触転化法での全圧は、通常、1 ~ 200 バール絶対圧、更に好ましくは10 ~ 70 バール絶対圧の範囲である。接触転化法では、特に  $C_5$  + 炭化水素が75重量%より多く、好ましくは85重量%より多く形成される。触媒及び転化条件によっては、重質ワックス ( $C_{20}+$ ) の量は、60重量%以下、時には70重量%以下、時には更に85重量%以下である。好ましくはコバルト触媒を使用し、 $H_2 / CO$  比が低く (特に1.7又は更にはそれ以下)、かつ、温度が低く (190 ~ 240)、かつ任意に高圧力と組合せることが好ましい。コークスの生成を回避するため、 $H_2 / CO$  比は、少なくとも0.3であることが好ましい。炭素原子数が少なくとも20の生成物を得るため、ASF - 値 (Anderson - Sch ul z - Fl or y 連鎖成長ファクター) が少なくとも0.925、好ましくは少なくとも0.935、更に好ましくは少なくとも0.945、なお更に好ましくは少なくとも0.955となるような条件下でフィッシャー・トロプシュ反応を行うのが特に好ましい。フィッシャー・トロプシュ炭化水素流は、 $C_{30}+$  を少なくとも40重量%、好ましくは少なくとも50重量%、更に好ましくは少なくとも55重量%含み、また  $C_{60}+ / C_{30}+$  の重量比は、少なくとも0.35、好ましくは少なくとも0.45、更に好ましくは少なくとも0.55であることが好ましい。

#### 【 0 0 2 2 】

好ましくは、かなりの (substantial) 量のパラフィン、更に好ましくは実質的に分岐のないパラフィンが得られるフィッシャー・トロプシュ触媒を使用する。この目的に最も好適な触媒組成物は、コバルト含有フィッシャー・トロプシュ触媒である。この種の触媒は、文献 (例えばAU 698392 及びWO - A - 9934917 参照) に記載されている。

フィッシャー・トロプシュ法は、スラリーFT法又は固定床FT法、特に多管固定床法であってよい。

#### 【 0 0 2 3 】

パラフィン生成物は、工程 (d) で得られた生成物から直接、蒸留により単離してよい。このようなフラクションは、水蒸気分解器供給原料用として得られるブレンドの特性に悪影響を与える可能性があるオレフィンや酸素化合物を除去するため、まず水素化することが好ましい。パラフィン生成物は、工程 (d) で得られる生成物の全部又は一部に対して行った水素化分解工程の流出流から単離してもよい。このようなパラフィン生成物は、イソパラフィンを多量に含む。パラフィン生成物中のイソパラフィンとノーマルパラフィンとの比は、0.5未満、好ましくは0.3未満が好ましい。

パラフィン生成物は、 $C_5$  の化合物から沸点370 の化合物までの化合物を90重量%よりも多く含有する。更に好ましくは、パラフィン生成物は、ナフサの範囲の沸点を有し、好ましくは、 $C_5$  の化合物から始まって沸点204 の化合物までの化合物を90重量%よりも多く含む。

#### 【 0 0 2 4 】

パラフィン生成物は、工程 (e) において、工程 (b) で得られた、 $C_3$  + フラクション又は $C_5$  + フラクションとブレンドされる。工程 (d) の生成物と工程 (b) の生成物との重量比は、好ましくは30 : 1 ~ 5 : 1である。得られたブレンドは、好ましくは以下の特性：

比重 0.65 ~ 0.74、

10

20

30

40

50

セイボルト色度 + 20 より大、  
 不飽和物 < 1 容量%、  
 パラフィン含有量 65% ~ 100 容量%、  
 イソ - ノーマルパラフィン比 0.5 未満、  
 硫黄含有量 50 ~ 650 ppm、好ましくは 100 ~ 650 ppm、  
 最終沸点 150 ~ 204 、  
 37.8 でのリード蒸気圧 13 psi 以下、

を有する。

#### 【0025】

本発明は、本発明方法で得られたブレンドを低級オレフィン、特にプロピレン及びノ又はエチレンの製造用水蒸気分解器供給原料としての使用にも向けたものである。

10

#### 【0026】

図1に本発明方法を例示する。スラグ捕獲器1では、硫黄化合物を含む天然ガス11からガス田凝縮物12が分離される。分離器2では、ガス田凝縮物12が低沸点フラクション13と高沸点フラクション14とに分離される。フラクション14は、任意の凝縮物製油所に供給される。スルフィノール(Sulfinol)ユニット4では、凝縮物の少ない天然ガス15から硫黄が除去される。分離ユニット5では、硫黄の少ないガス16からC<sub>3</sub> + 炭化水素17が分離される。炭化水素17は、更に蒸留ユニット6によりC<sub>3</sub>及びC<sub>4</sub>流19と、C<sub>5</sub> + 炭化水素を主成分とする流れ18とに分割される。

#### 【0027】

20

浄化されたガス20は、合成ガス製造ユニット7で使用され、ここで合成ガス21が得られる。この合成ガス21は、フィッシャー・トロプシュ反応工程8での供給原料として使用され、ここでパラフィン系生成物22が得られる。この生成物は、ナフサフラクション24の沸点未満(フラクション23)及び前記沸点を超える(フラクション25、26)各種フラクションに分離される。混合ユニット10では、このナフサフラクション24は、フラクション13、18と混合され、本発明による水蒸気分解器供給原料27が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0028】

【図1】本発明方法の工程図である。

30

#### 【符号の説明】

#### 【0029】

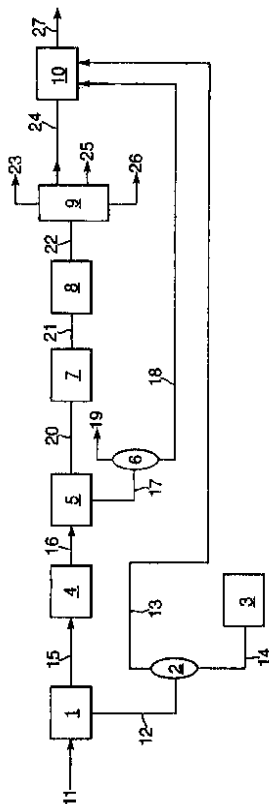
- 1       スラグ捕獲器
- 2       分離器
- 4       スルフィノールユニット
- 5       分離ユニット
- 6       蒸留ユニット
- 7       合成ガス製造ユニット
- 8       フィッシャー・トロプシュ反応工程
- 10      混合ユニット
- 11      硫黄化合物を含む天然ガス
- 12      ガス田凝縮物
- 13      低沸点フラクション
- 14      高沸点フラクション
- 15      凝縮物の少ない天然ガス
- 16      硫黄の少ないガス
- 17      C<sub>3</sub> + 炭化水素
- 18      C<sub>5</sub> + 炭化水素を主成分とする流れ
- 19      C<sub>3</sub> 及び C<sub>4</sub> 流
- 20      浄化ガス

40

50

- 2 1 合成ガス
- 2 2 パラフィン系生成物
- 2 3 ナフサフラクションの沸点未満のフラクション
- 2 4 ナフサフラクション
- 2 5 ナフサフラクションの沸点を超えるフラクション
- 2 6 ナフサフラクションの沸点を超えるフラクション
- 2 7 水蒸気分解器供給原料

【図 1】



---

フロントページの続き

- (74)代理人 100096013  
弁理士 富田 博行
- (74)代理人 100092967  
弁理士 星野 修
- (74)代理人 100094008  
弁理士 沖本 一暁
- (74)代理人 100122644  
弁理士 寺地 拓己
- (74)代理人 100137039  
弁理士 田上 靖子
- (74)代理人 100182394  
弁理士 野口 勝彦
- (74)代理人 100093919  
弁理士 奥村 義道
- (72)発明者 ギヤスベルト・ヤン・ファン・ヘーリンゲン  
オランダ国 エヌエル - 1 0 3 1 シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ 3
- (72)発明者 アハマド・スハイリ・イデラス  
イギリス国 ロンドン エスイー 1 7 エヌエー ウォータールー 2 ヨーク ロード シェル  
センター内

審査官 古妻 泰一

- (56)参考文献 国際公開第 0 2 / 0 9 2 5 4 3 ( W O , A 1 )  
米国特許出願公開第 2 0 0 3 / 0 1 3 5 0 7 7 ( U S , A 1 )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 1 0 G 2 / 0 0