

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4422909号

(P4422909)

(45) 発行日 平成22年3月3日(2010.3.3)

(24) 登録日 平成21年12月11日(2009.12.11)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 O G 65/04 (2006.01)

C 1 O G 65/04

C 1 O G 45/02 (2006.01)

C 1 O G 45/02

請求項の数 9 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2000-578402 (P2000-578402)	(73) 特許権者	390023630
(86) (22) 出願日	平成11年10月20日 (1999.10.20)		エクソンモービル リサーチ アンド エ
(65) 公表番号	特表2002-528596 (P2002-528596A)		ンジニアリング カンパニー
(43) 公表日	平成14年9月3日 (2002.9.3)		EXXON RESEARCH AND
(86) 国際出願番号	PCT/US1999/024541		ENGINEERING COMPANY
(87) 国際公開番号	W02000/024846		アメリカ合衆国, ニュージャージー州 O
(87) 国際公開日	平成12年5月4日 (2000.5.4)		8801-0900, アナンデイル, ルー
審査請求日	平成18年10月10日 (2006.10.10)		ト 22 イースト, 1545, ピー. オ
(31) 優先権主張番号	09/177, 734		ー, ボックス 900
(32) 優先日	平成10年10月23日 (1998.10.23)	(74) 代理人	100106596
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 河備 健二
		(72) 発明者	ガブタ, ラメッシュ
			アメリカ合衆国, ニュージャージー州 O
			7922, パークレイ ハイツ, ローレン
			ス ドライブ 57

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アップフロー段蒸気の不純物を非接触除去する多段アップフローおよびダウンフロー水素化処理

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1つの並流アップフロー水素化処理反応段、少なくとも1つの気-液接触段、および少なくとも1つのダウンフロー水素化処理反応段からなり、炭化水素質液体からなる原料から1種以上の不純物を除去するための多段水素化処理プロセスであって、

(a) 前記原料を、第一反応段を構成する並流アップフロー水素化処理反応段において、水素化処理触媒の存在下に、前記原料より低い不純物含有量の第一段流出物（該流出物は、第一段で水素化処理された炭化水素質液体および蒸気からなり、そのいずれも依然として前記不純物を含み、かつ前記蒸気は水素化処理された炭化水素質原料成分を含み、さらに前記不純物は前記液体および蒸気流出物の間で平衡状態にある）を形成するのに有効な反応条件で水素と反応させる工程と、

(b) 前記第一段の液体および蒸気流出物を分離する工程と、

(c) 前記蒸気流出物を、接触段において、炭化水素質接触液体と、前記蒸気中の不純物が炭化水素質接触液体に移行するような条件下で接触させて、不純物含有量が増加した炭化水素質接触液体、および前記第一段蒸気流出物より低い不純物含有量の水素化処理された炭化水素質原料成分を含む蒸気からなる接触段流出物を形成する工程と、

(d) 前記第一段で水素化処理された炭化水素質液体および接触段の液体流出物を組合わせ、それらをダウンフロー水素化処理反応段に通す工程と、

(e) 前記組合わされた液体流出物を、前記ダウンフロー水素化処理反応段において、水素化処理触媒の存在下に、水素化処理された炭化水素質液体および水素化処理された炭

10

20

化水素質原料成分を含む蒸気からなるダウンフロー反応段流出物（前記液体および蒸気原料成分は、前記原料および各アップフロー段流出物より低い不純物含有量を有する）を形成するのに有効な反応条件で水素と反応させる工程と、を含む多段水素化処理プロセス。

【請求項 2】

前記アップフローおよびダウンフロー反応段の触媒は、同一のものまたは異なるものであることを特徴とする請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記ダウンフロー段液体流出物は、生成物液体からなることを特徴とする請求項 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記接触条件は、（i）前記接触液体が前記蒸気の温度より低い温度にあること、および（ii）前記接触液体の不純物含有量が、前記接触液体が前記不純物濃度に関して前記蒸気と平衡濃度にある場合の不純物含有量より低いこと、の少なくとも 1 つを含むことを特徴とする請求項 3 に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記接触段蒸気流出物は、冷却され、前記炭化水素質成分の一部が液体に凝縮されることを特徴とする請求項 4 に記載のプロセス。

【請求項 6】

前記接触液体が、前記接触の前に前記蒸気より低い温度に冷却されることを特徴とする請求項 5 に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記接触段が、内部環流を含むことを特徴とする請求項 4 に記載のプロセス。

【請求項 8】

前記ダウンフロー反応段蒸気流出物は、冷却され、前記水素化処理された炭化水素質成分の一部が液体に凝縮されることを特徴とする請求項 5 に記載のプロセス。

【請求項 9】

前記アップフロー反応段および前記接触段は、同じ反応槽にあることを特徴とする請求項 8 に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

開示の背景

発明の分野

本発明は、連続的なアップフローおよびダウンフロー反応段において炭化水素質原料を水素化処理し、かつアップフロー段蒸気流出物から不純物を非接触除去することに関する。より詳しくは、本発明は、炭化水素質原料から不純物を除去するプロセスに関する。すなわち、原料を、並流アップフローの第一反応段において、また続いてダウンフロー反応段により接触的に水素化処理する。その際、不純物は、炭化水素質液と接触させることによってアップフロー反応段蒸気流出物から除去される。アップフロー反応段蒸気流出物中に存在するヘテロ原子（例えば硫黄）化合物などの原料不純物は、接触によって炭化水素質液に移行する。次に、接触液体は、アップフロー段液体流出物と組合わされ、第二段において水素化処理される。不純物が減少した蒸気は、冷却され、さらなる生成物液体が凝縮回収される。

【0002】

発明の背景

軽質かつ清浄な原料の供給が次第に減少することから、石油産業においては、石炭、タールサンド、シェール油、重質原油などの物質から誘導される比較的高沸点の原料に、より大きく依存する必要があるであろう。これら全てには、特に環境の観点から、典型的には相当量のより望ましくない成分が含まれるであろう。これらの成分には、ハロゲン化物、金属、不飽和物、および硫黄、窒素、酸素などのヘテロ原子が含まれる。さらに、環境問題に起因して、燃料油、潤滑油および化学製品の規格は、これらの望ましくない成分に関

10

20

30

40

50

して、厳しくなり続けている。結果として、これらの原料および製品ストリームは、より品質向上し、これらの望ましくない成分の含有量を低減することを必要としており、これは最終製品のコストを増大させる。

【0003】

水素化処理プロセスにおいては、適切な水素化処理触媒の存在下に、原料を水素と反応させることによって、ヘテロ原子化合物の少なくとも一部が除去されるか、原料の分子構造が変化するか、またはその両方が起こる。水素化処理には、水素添加、水素化分解、水素化精製、水素異性化および水素化脱ロウが含まれる。したがって、水素化処理は、より厳しい品質要求を満たすための石油ストリームの品質向上において重要な役割をはたしている。例えば、ヘテロ原子の除去、芳香族の飽和、および沸点の低減を進めることに対する需要が増えている。これらの目的をより経済的に達成するために、種々のプロセス形態が、主としてダウンフローまたは細流床反応器を用いて開発された。これには、例えば、米国特許第5,522,983号、同第5,705,052号、および同第5,720,872号に開示されているような多数の水素化処理段を用いることが含まれる。ダウンフロー細流床反応器は、触媒と液体との良好な接触を達成するために、高い液体質量速度（断面積あたりの液体流量）で設計されなければならない。このことは、反応器の断面積を小さくすることを必要とし、したがって、反応器が極端に高くない限り（例えば ≥ 100 フィート）、保持できる触媒量が限定されることを必要とする。既存の細流床水素化処理装置については、より汚染された原料を処理することを可能にするか、供給能力を増加するか、水素化処理生成物の純度を高めるか、または三つ全てを行うために、別の反応段が加えられなければならない。例えば、前からある設備において超清浄なディーゼル燃料油を得るためには、多段細流床反応器がシリーズで加えられることが必要であろう。かかる多段反応器設備は、高コストに加え、シリーズの多段かつ高い反応器による高い圧力降下により、水力学的に制限されるであろう。上記のうちのいずれか1つまたは全てが、わずか1つまたは2つの付加的な反応段を含む単一反応槽のみを追加することによって達成されるならば、技術の進歩となろう。これが、圧力降下、または多くの細流床反応段の追加を必要とするであろう高い反応槽の必要性のいずれもなしで達成されうるならば、特に有利であろう。

【0004】

発明の概要

本発明は、炭化水素質原料から不純物を除去することに関する。すなわち、原料は、連続するアップフローおよびダウンフロー接触反応段において接触的に水素化処理され、かつ気-液接触によって、アップフロー反応段蒸気流出物から不純物が非接触除去される。本発明のプロセスにおいては、不純物含有原料は、並流アップフロー反応段である第一反応段において接触的に水素化処理される。アップフロー段により、一部水素化処理された蒸気および液体流出物（原料不純物を含む）が生成される。原料不純物は、不純物が蒸気から液体に移行するのに有効な条件下に、蒸気を炭化水素質接触液体と接触させることにより蒸気から除去される。このことにより、清浄な蒸気および不純物含有炭化水素質接触液体が生成される。接触は、向流または交差流の接触段または域（気-液接触媒体を含む）で達成されるが、そこでは蒸気が上昇し、また液体が降下して流れる。好ましい実施形態では、接触段には、不純物を蒸気から最大限に除去するための内部環流が含まれる。一部水素化処理された第一段液体流出物は、不純物含有炭化水素質接触液体と組合わされて両液体の混合物が形成される。次いで、この液体混合物は、ダウンフロー段で水素化処理され、ダウンフロー段からの液体流出物は生成物液体を含む。ダウンフロー反応段は、水素化処理触媒を含む細流床である。ダウンフロー反応段においては、アップフロー反応段液体流出物および接触段液体流出物の両方からなる炭化水素質原料は、触媒上を流下する。ダウンフロー反応段での水素処理ガスは、並流で液体と共に下方に流れる。ダウンフロー段流出物には、水素化処理された液体および蒸気が含まれる。ダウンフロー反応段液体流出物には、水素化処理された生成物液体が含まれる。ダウンフロー反応段蒸気流出物は、典型的には、また好ましくは冷却され、水素化処理された炭化水素質化合物蒸気が別の生

10

20

30

40

50

成物液体として凝縮される。接触段からの清浄な蒸気流出物は、冷却され、別の水素化処理された液体が凝縮回収されるが、これは、別の生成物液体として、第二段液体流出物と組合わされてもよいし、または組合わされなくてもよい。好ましい実施形態においては、接触液体は、以下に詳細に説明されるように、アップフローおよびダウンフロー段の液体流出物のいずれかまたは両方からなる。接触液体は、アップフロー段からの蒸気流出物を冷却することによっても得られるであろう。水素化処理および接触によって、水素化処理される原料中に当初から存在するヘテロ原子（例えば硫黄）化合物または他の望ましくない化合物などの原料不純物が除去される。第二段流出物には、原料および対応する第一すなわちアップフロー段流出物より低い不純物レベルの水素化処理された液体および蒸気が含まれる。細流床反応段の場合には、アップフロー反応段は、水素化処理触媒床からなる。アップフロー反応段においては、液体および水素化処理ガスのいずれも、触媒床を並流で上昇し、溢流床（すなわち液体で充満されている）として運転される。溢流床とは、実質的に全ての触媒粒子が液体反応物と接触していることを意味する。これは、細流床と比較して、必要とする触媒量の20～30wt%低減を可能とする。さらに、1つ以上のアップフロー反応段を、ダウンフロー細流床反応器で用いられるより短い、幅広の槽に用いることにより、同じ能力の細流床反応器で見られるであろう高い圧力降下が回避される。このプロセスにより、(i) 既存のダウンフロー細流床水素化処理設備の能力を向上すること、(ii) より汚染された原料が用いること、(iii) より清浄な生成物が、通常の細流床反応器で必要とされるより少ない触媒かつ短い反応器で得ることが可能となる。好ましい実施形態においては、気-液接触段は、アップフロー床反応槽中、アップフロー反応段の上部に配置される。

10

20

【0005】

第一反応段の液体および蒸気流出物は、各相の不純物レベルに関して、相互に平衡状態にある。したがって、炭化水素質接触液体とは、不純物レベルが、第一段液体流出物に存在する不純物レベルより、好ましくは高くない、より好ましくは低い炭化水素質液体を意味する。接触液体中の不純物レベルが、第一段液体流出物と同じか、または大きい場合には、接触液体を第一段蒸気と接触する前に冷却することにより、不純物を蒸気から液体に移行することができる。接触前に、接触液体の不純物レベルが第一段液体流出物より少なく、また接触液体の温度が第一段蒸気流出物より低いことが特に好ましい。このことにより、蒸気から液体への不純物の移行が、より効率的にかつより大きくなることが確実となる。反応段においては、炭化水素質原料は、適切な水素化処理触媒の存在下に、所望の水素化処理を達成するのに十分な反応条件で水素と反応する。水素とは水素ガスであって、これは、反応、生成物、またはプロセスに悪影響を与えない他のガスおよび蒸気成分と混合されるか、または稀釈されていてもよく、またはそうでなくてもよい。水素ガスにこれらの他の成分が含まれる場合には、それは多くの場合水素処理ガスと言われる。新規水素、すなわち実質的に純水素を用いることが可能である場合には、それは少なくともダウンフロー反応段で用いられるのが好ましい。各段で水素化処理される炭化水素質物質は、少なくともその一部、より典型的には大部分（例えば>50wt%）が反応条件において液体である。水素化処理により、各段の液体の一部が蒸気に転化される。殆どの場合、炭化水素質物質は、炭化水素からなるであろう。

30

40

【0006】

したがって、本発明は、少なくとも1つの並流アップフロー水素化処理反応段、少なくとも1つの気-液接触段、および少なくとも1つのダウンフロー水素化処理反応段からなり、炭化水素質液体からなる原料から1種以上の不純物を除去するための多段水素化処理プロセスであって、

(a) 前記原料を、第一反応段を構成する並流アップフロー水素化処理反応段において、水素化処理触媒の存在下に、前記原料より低い不純物含有量の第一段流出物（該流出物は、第一段で水素化処理された炭化水素質液体および蒸気からなり、そのいずれも依然として前記不純物を含み、かつ前記蒸気は水素化処理された炭化水素質原料成分を含み、さらに前記不純物は前記液体および蒸気流出物の間で平衡状態にある）を形成するのに有効

50

な反応条件で水素と反応させる工程と、

(b) 前記第一段の液体および蒸気流出物を分離する工程と、

(c) 前記蒸気流出物を、接触段において、炭化水素質接触液体と、前記蒸気中の不純物が炭化水素質接触液体に移行するような条件下で接触させて、不純物含有量が増加した炭化水素質接触液体、および前記第一段蒸気流出物より低い不純物含有量の水素化処理された炭化水素質原料成分を含む蒸気からなる接触段流出物を形成する工程と、

(d) 前記第一段で水素化処理された炭化水素質液体および接触段の液体流出物を組合わせ、それらをダウンフロー水素化処理反応段に通す工程と、

(e) 前記組合わされた液体流出物を、前記ダウンフロー水素化処理反応段において、水素化処理触媒の存在下に、水素化処理された炭化水素質液体および水素化処理された炭化水素質原料成分を含む蒸気からなるダウンフロー反応段流出物（前記液体および蒸気原料成分は、前記原料および各アップフロー段流出物より低い不純物含有量を有する）を形成するのに有効な反応条件で水素と反応させる工程と、を含む多段水素化処理プロセスからなる。

10

【0007】

ダウンフロー段液体流出物は、ストリッピングが必要であろうが、水素化処理された生成物液体からなる。接触段およびダウンフロー反応段の両蒸気流出物は、好ましくは冷却さ、蒸気の一部が液体に凝縮されるであろう。次に、液体は残る蒸気から分離される。液体凝縮物は、所望により、別の生成物液体としてダウンフロー段液体と組合わされるであろう。第二段の蒸気および液体流出物は、蒸気を冷却して別の生成物液体を凝縮する前に分離されるか、または一緒に冷却され、次いで、残る蒸気が組合わされた液体から分離されるであろう。さらに、所望により、接触段蒸気流出物は、清浄な炭化水素質成分を冷却および凝縮する前に、ダウンフロー段蒸気流出物、またはダウンフロー段の蒸気および液体流出物のいずれかと組合わされるであろう。このプロセスの特定の実施例は、ヘテロ原子不純物（例えば硫黄、窒素および含酸素化合物）を、中間留出燃料油留分、および重質原料などの原料から除去するための水素化プロセスである。しかし、本発明が水素化プロセスに限定されないことは理解されるであろう。このことは、以下に詳細に説明される。さらに、また実際の問題として、各反応段からの蒸気流出物は、未反応水素も含むであろう。

20

【0008】

発明の詳細な説明

水素化処理とは、水素が炭化水素質原料と反応することにより、一種以上の不純物が除去されるか、原料の少なくとも一部の分子構造が変化または転化するか、またはその両者であるプロセスを意味する。不純物を説明するものの、限定しない例には、(i) 硫黄、窒素、および酸素などのヘテロ原子不純物、(ii) 芳香族、縮合芳香族、および他の環状不飽和物などの環式化合物、(iii) 金属、(iv) 他の不飽和物、(v) ワックス質物質、およびこれらの類似物が含まれよう。したがって、不純物とは、原料から水素化処理によって除去されることが望まれる原料成分のいかなるものをも意味する。本発明により実施することができる水素化処理プロセスを説明するものの、限定しない例には、水素化分解によって軽質および重質原料から低沸点留分を形成すること、芳香族および他の不飽和物を水素添加すること、ワックスおよびワックス質原料を水素異性化および／または接触脱ロウすること、ならびに重質ストリームを脱メタルすることが含まれる。開環、特にナフテン環の開環も、水素化処理プロセスとみなすことができる。炭化水素質原料とは、主として、原油、タールサンド、石炭液化、シェール油、および炭化水素合成油から得られるかまたは誘導される炭化水素物質を意味する。本発明を実施する際に用いられる反応段は、所望の反応に対して適切な温度および圧力で運転される。例えば、典型的な水素化処理温度は、約50～約3,000 psig、好ましくは50～2,500 psigの圧力において、約40～約450℃の範囲であろう。第一反応段蒸気流出物には、不純物または望ましくない原料成分が含まれるであろう。例えば、硫黄または他のヘテロ原子化合物であって、第一段蒸気から除去されることが望まれるものである。炭化水素質接触液

30

40

50

体は、第一段蒸気と平衡状態にある第一段液体流出物の不純物濃度を超えない（好ましくは未満）不純物濃度を有するであろう。この接触液体は、プロセスまたは所望の水素化処理生成物液体のいずれにも悪影響を与えず、しかもそのなかに蒸気不純物が移行するであろういかなる炭化水素質液体であってもよいが、それは、より典型的には、第一および第二反応段の液体流出物のいずれかまたは両方からなるであろう。好ましくは、それは、接触前に第一段蒸気流出物より低い温度に冷却されるであろう。液体中の不純物濃度が低いことから、不純物のいくらかが第一段蒸気からそこに移行することとなるが、接触液体が蒸気より低い温度にあることから、蒸気と同じ温度にあるよりは、より多くの不純物が移行することとなる。水素化プロセスにおいては、原料中に存在した硫黄および窒素炭化水素化合物不純物のいくらかがアップフロー段蒸気流出物に移行する。これらの不純物が、蒸気を接触液体と接触させることによって蒸気から除去された後には、接触段蒸気流出物には、水素化処理反応によって形成された H_2S および NH_3 が、未反応水素および軽質炭化水素化合物と共に含まれるであろう。

10

【0009】

これらのシステムで用いるのに適切な原料には、ナフサ沸点範囲～重質原料の範囲のもの（例えばガスオイルおよび残油）が含まれる。本発明を実施する際に用いることができるこれらの原料の限定しない例には、減圧残油、常圧残油、減圧ガスオイル（VGO）、常圧ガスオイル（AGO）、重質常圧ガスオイル（HAGO）、スチーム分解ガスオイル（SCGO）、脱瀝油（DAO）、軽質流動接触分解油（LCCO）、タールサンド、シェール油、石炭液化、フィッシャー・トロプシュタイプの炭化水素合成により H_2 およびCの混合物から合成される炭化水素から誘導される天然および合成原料、およびこれらの混合物が含まれる。

20

【0010】

水素化処理の目的として、また本発明の文脈において、「水素」および「水素含有処理ガス」という用語は、同義語であり、純水素または水素含有処理ガスのいずれかであろう。ここで、水素含有処理ガスは、目的とする反応に対して少なくとも十分な量の水素に加えて、反応または生成物のいずれをも阻害したり、悪影響を与えたりしない他のガス（例えば窒素、およびメタンなどの軽質炭化水素）を含む処理ガストリームである。 H_2S および NH_3 などの不純物は、望ましくないものであり、相当量が存在する場合には、反応器に供給される前に通常処理ガスから除かれるであろう。反応段に導入される処理ガストリームには、好ましくは少なくとも約50 vol %、より好ましくは少なくとも約75 vol %の水素が含有されるであろう。任意の特定段における蒸気流出物中の未反応水素が、任意段の水素化処理に用いられる運転においては、その段に導入される新規処理ガス中に十分な水素が存在し、かつその段の蒸気流出物には次段のための十分な水素が含まなければならない。本発明を実施する際には、第一段の水素化処理に必要な水素の全てまたは一部が、第一段に供給される第二段蒸気流出物中に含まれることが好ましい。第二段蒸気流出物は、冷却され、水素化されかつ比較的清浄な重質（例えば C_4-C_{5+} ）炭化水素が凝縮回収される。残りの水素含有蒸気は、水素化処理ガスとして、アップフロー段に環流して戻される。

30

【0011】

本発明は、図面を参照してさらに理解することができる。図面は、本発明の実施形態の概略流れ図であり、ここでは並流アップフローおよび蒸気接触段の両方が、ダウンフロー反応槽の上流にある単一の反応槽中にある。この特定の実施形態においては、水素化処理プロセスは水素化プロセスであり、また反応段は水素化段である。単純化するために、プロセス反応槽の内部部分、バルブ、ポンプ、熱交換器などは必ずしも全てが示されない。したがって、水素化装置10は、石油、およびヘテロ原子を含有する留出油またはディーゼル燃料油からなる炭化水素原料を水素化するものであるが、中空円筒形の金属反応器槽12および14からなり、また内部にそれぞれ固定床16および18（いずれも粒状水素化触媒からなる）を含む。反応器槽12は、ダウンフロー細流床反応器として運転され、またこれは、アップフロー反応槽14を改裝し、装置能力および水素化生成物純度の両方を

40

50

向上させた旧式の水素化装置からなるかもしれない。触媒床16は、ダウンフロー反応段からなり、一方、触媒床18は、アップフロー反応段からなる。各反応段により、液体および蒸気からなる水素化流出物が生成し、またアップフロー反応段（第一水素化処理段である）からの留出油は、一部のみが水素化される。段分離手段20は、アップフロー触媒床18の上に配置されて、アップフロー反応段を気-液接触段から分離し、またアップフロー段のガスおよび液体流出物を分離する。分離手段20は、ガス透過性トレー手段からなる。これらのトレー手段は公知であり、また典型的には金属円板（そこを貫通して延びる多数のパイプを備える）、バブルキャップトレー、およびこれらの類似物からなる。液体流出物は、液層として集まり、ライン24を経て引き出され、槽12に通される。気-液接触段25は、破線で示される気-液接触手段26からなるが、アップフロー水素化段18の上部に配置して示される。水素化される原料は、ライン28を経て、第一段反応槽14の触媒床18の下部に入る。水素ガス、または水素含有処理ガスは、ライン30および28を経て、原料と共に反応器の底部に導入される。上記したように、このガスは、アップフロー反応段に対しては少なくとも50%の水素ガスを含むことが好ましく、またダウンフロー段に対しては、少なくとも75%の水素ガスを含むことが好ましい。アップフロー段に対する水素ガスは、ダウンフロー段の圧力がアップフロー段におけるより十分に高い場合に、ダウンフロー段蒸気流出物から炭化水素を除去して得られるであろう。原料および水素は、並流で触媒床18（硫黄耐性触媒を含む）に流入して通過し、原料は、触媒の存在下に水素と反応して、原料不純物が除去される。水素化の場合には、これらの不純物には、含酸素化合物、硫黄、窒素化合物、オレフィン、および芳香族が含まれる。水素は、不純物と反応し、これらを H_2S 、 NH_3 および水蒸気（これらは蒸気流出物の一部として除去される）に転化し、また、オレフィンおよび芳香族を飽和する。このことにより、一部水素化された炭化水素液体および蒸気の混合物からなる第一アップフロー段流出物が形成される。また、蒸気には、蒸発した原料成分、未反応水素、 H_2S 、および NH_3 が含まれる。当業者に知られるように、水素化および他の水素化処理プロセスにおいては、水素化処理反応段に通される水素の量は、所望の転化程度を得るのに必要な理論量より過剰である。このことにより、反応域を通して十分な水素分圧が維持される。したがって、各水素化処理反応域からの蒸気流出物には、未反応水素が含まれるであろう。大部分の原料水素化（例えば $\geq 50\%$ ）は第一段で達成される。二段水素化プロセスにおいては、原料中のヘテロ原子（S、NおよびO）化合物の60%、75%および $\geq 90\%$ さえもが、それらが H_2S 、 NH_3 および H_2O に転化されることによって、第一段で液体から除去されることは珍しいことではない。したがって、第二段の触媒は、ヘテロ原子を除去するための第一段の触媒より、動力学的により活性であるものの、硫黄耐性が低い触媒であることができ、さらに加えて、高度な芳香族飽和が達成される。この実施形態においては、第一すなわちアップフロー段の触媒には、アルミナに担持されたコバルトおよびモリブデン触媒成分が含まれ、また第二すなわちダウンフロー段の触媒には、アルミナ担体に担持したニッケル-モリブデンまたはニッケル-タングステン触媒金属成分が含まれる。第一段の蒸気および液体流出物は、原料不純物に関して平衡にあり、また原料は単に一部が水素化されているのみであることから、原料不純物のいくらかは、第一段の液体および蒸気流出物中に存在する。第一段蒸気流出物は、一部が水素化された液体流出物から分離され、そして接触段25に流上する。炭化水素接触液体は、ライン32を経て、槽14の接触段における接触手段の頂部の上に導入される。第一反応段蒸気出物は、接触手段を通して流上する際に、蒸気中の原料不純物の少なくとも一部が液体中に移行するのに有効な条件下で、流下する液体と接触する。接触手段には、公知の気-液接手段のいかなるものも含まれる。例えば、ラッシュヒリング、ベルルサドル、ワイヤメッシュ、リボン、オープンハニカム、バブルキャップトレー、および他の装置などの気-液接触トレーなどである。図面に示す実施形態において、接触手段26として示される破線は、気-液接触トレーを表す。不純物が蒸気から接触液体に移行するのに有効な条件には、所望量の不純物が蒸気から液体に移行するのを引き起こす温度および不純物濃度の組み合わせが含まれる。流下する液体が、接触前に液体および蒸気が不純物濃度に関して平衡状態にある場合の濃度

10

20

30

40

50

より大きな不純物濃度を有する際には、接触液体は、蒸気より十分に低い温度にされ、所望の移行が達成される。好ましくは、接触液体中の不純濃度は平衡濃度より低く、またより好ましくは、液体も蒸気より低い温度にされる。接触段に導入される接触液体の温度は、蒸気温度、各相におけるヘテロ原子化合物の相対濃度、溶解度、および凝縮温度によって決まる。温度および濃度の組合わせは、これらの原料不純物の所望量を、吸着、凝縮、および平衡濃度差によって液体に移行して、所望の蒸気純度を達成するためのものである。適切な炭化水素液体のいかなるものも用いることができるが、接触液体の少なくとも一部は、アップフローおよびダウンフロー段の液体流出物の少なくとも1つからなることが好ましい。より好ましくは、ダウンフロー段液体流出物（アップフロー段液体流出物より少ない不純物濃度を有する）からなるであろう。不純物が減少した蒸気は、ライン34を経て反応器の頂部から除去される。この蒸気は、好ましくは冷却され、重質（例えばC₄ + C₅ +）の水素化された蒸気炭化水素成分が液体（残りの蒸気から分離される）に凝縮され、また所望により、この液体は水素化されたダウンフロー段液体流出物と組合わされて別の生成物液体となる。凝縮され、回収された、この水素化された液体は、ストリッピングし、残留する全てのH₂SおよびNH₃を除去することが必要であろう。冷却および凝縮後に残る蒸気には、大部分のメタン、および未反応水素が、水素化処理反応で生成したH₂SおよびNH₃と共に含まれる。不純物が増加した接触液体は、トレー手段20の頂部に流下し、そこでアップフロー反応段液体流出物と組合わされて混合される。組合わされた液体は、第一段の上部に層を形成し、図面に示されるように、ライン24を経て排出され、ライン36を経て槽12の頂部に通される。新規水素または水素を含む処理ガスは、ライン38および36を経て槽12に通される。組合わされた液体および水素は、並流してダウンフロー水素化反応段16を通して流下する。ダウンフロー段における水素化の際に、組合わされた液体中のヘテロ原子化合物の大部分が除去され、水素化によって生成したH₂SおよびNH₃と共に蒸気中に移動する。ダウンフロー段の水素化反応により、水素化された液体および蒸気流出物が生成し、これらは流下して、ライン40を経て槽外に流出する。第二段蒸気流出物には、大部分の未反応水素が、メタンおよび少量のH₂SおよびNH₃と共に含まれる。ダウンフロー段液体流出物には、水素化された生成物液体が含まれ、これは、第二段蒸気流出物が冷却され、水素化された炭化水素が別の生成物液体として凝縮される前または後のいずれかで、ダウンフロー段蒸気流出物から分離される。生成物液体は、典型的にはストリッピングに送られて、全てのH₂SおよびNH₃が除去される。接触段およびダウンフロー段の蒸気流出物は組合わされ、冷却され、ダウンフロー段液体流出物と分けるかまたはそれが存在するままかのいずれかで、別の生成物液体が凝縮されるであろう。

【0012】

当業者には、本発明が2つ以上の反応段および1つの接触段に拡張できることが理解されるであろう。したがって、また3つ以上の反応段が用いられるであろう。その場合、第一段からの一部処理された液体流出物は第二段の原料であり、第二段液体流出物は第三段の原料である等々であり、また、付随する蒸気段接触は1つ以上の液-気接触段において行われる。したがって、1つ以上のアップフロー反応段および1つ以上のダウンフロー反応段があるであろう。反応段タイプのいずれか1つまたは両方が1つ以上用いられる場合には、単一の反応槽に1つ以上のアップフロー反応段が含まれるか、またはこれらは別々の槽に含まれるであろう。したがって、本発明は、少なくとも1つのアップフロー反応段および少なくとも1つのダウンフロー反応段に関するものであろう。反応段とは、液体、または液体およびガスの混合物が、適切な水素化処理触媒の存在下に水素と反応して、少なくとも一部水素化処理された流出物が生成される少なくとも1つの接触反応域を意味する。本発明のアップフロー反応域における触媒は、典型的には固定床の形態である。特定域においては、一種以上の触媒が、混合物として用いられるか、または層の形態（固定床において）で用いられよう。

【0013】

本明細書において用いられる「水素化」という用語は、主として、水素含有処理ガスが、

10

20

30

40

50

ヘテロ原子（例えば硫黄および窒素）の除去、非芳香族の飽和および任意に芳香族の飽和に対して、活性である適切な触媒の存在下に用いられるプロセスを言う。本発明の水素化の実施形態で用いられる適切な水素化触媒には、通常の水素化触媒のいかなるものも含まれる。例としては、少なくとも一種の第ⅤⅠⅠ族金属触媒成分（好ましくはFe、CoおよびNi、より好ましくはCoおよび／またはNi、最も好ましくはCo）、および少なくとも一種の第ⅤⅠ族金属触媒成分（好ましくはMoおよびW、より好ましくはMo）をアルミナなどの高表面積担体物質に担持してなる触媒が含まれる。他の適切な水素化触媒には、貴金属触媒（貴金属はPdおよびPtから選択される）と同様に、ゼオライト触媒が含まれる。本明細書に引用される族は、the Periodic Table of the Elements (Sargent-Welch Scientific Companyによる著作権取得、1968年)に見出されるものである。上述されるように、水素化触媒の一種以上のタイプが同じ反応段または域で用いられるであろうことは、本発明の範囲内である。典型的な水素化温度は、約100℃～約400℃の範囲であり、また圧力は、約50psig～約3,000psig、好ましくは約50psig～約2,500psigの範囲である。反応段の1つが水素化分解段である場合には、触媒は、典型的な水素化分解条件で運転される適切な通常の水素化分解触媒のいかなるものでもよいであろう。典型的な水素化分解触媒は、米国特許第4,921,595号（その開示内容は引用して本明細書に含まれる）に開示されている。これらの触媒は、典型的にはゼオライト分解ベースに担持された第ⅤⅠⅠ族金属水素添加成分からなる。水素化分解条件には、約200℃～425℃の温度、約200psig～約3,000psigの圧力、および約0.5～10V/V/Hr、好ましくは約1～5V/V/Hrの液空間速度が含まれる。芳香族水素添加触媒の限定しない例には、ニッケル、コバルト-モリブデン、ニッケル-モリブデン、およびニッケル-タングステンが含まれる。貴金属（例えば白金および／またはパラジウム）を含む触媒もまた用いられよう。芳香族飽和域は、好ましくは約40℃～約400℃、より好ましくは約260℃～約350℃の温度、約100psig～約3,000psig、好ましくは約200psig～約1,200psigの圧力、および約0.3V/V/Hr～約2V/V/Hrの液空間速度(LHSV)で運転される。

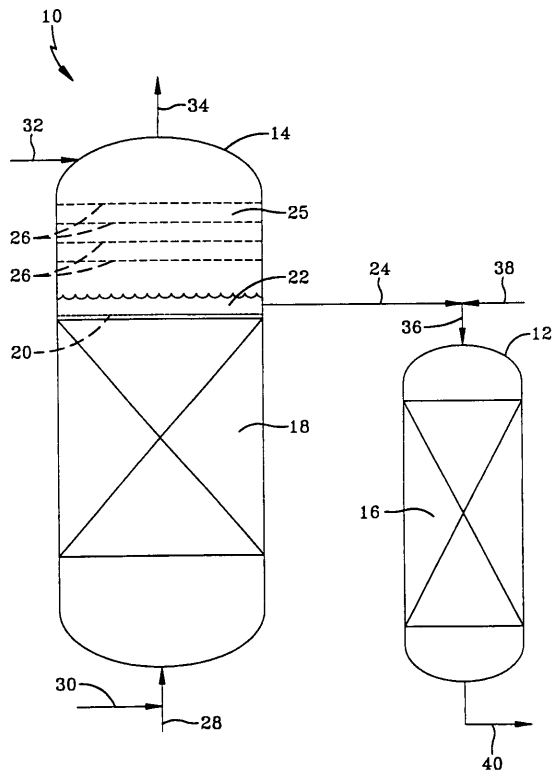
【0014】

本発明を実施する際の種々の他の実施形態および変更形態が、当業者にとって自明であり、また上述の本発明の範囲および精神から逸脱することなく当業者により容易に実施され得ることが理解される。したがって、本明細書に添付される請求の範囲は、上述された正確な記載に限定されるものではなく、むしろ請求は、本発明が関連する分野の当業者によりそれらの等価物として扱われるであろう全ての特徴および実施形態を含めて、本発明に帰属する特許可能な新規性の特徴の全てを包含するものとみなされる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明の実施形態の流れ図を概略示す。ここで、並流アップフローおよび蒸気接触段のいずれも、ダウンフロー反応槽の上流にある単一の反応槽中にある。

【図 1】



フロントページの続き

審査官 澤村 茂実

- (56)参考文献 米国特許第5522983 (US, A)
特表2001-507738 (JP, A)
特表2001-507740 (JP, A)

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