

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4642233号
(P4642233)

(45) 発行日 平成23年3月2日(2011.3.2)

(24) 登録日 平成22年12月10日(2010.12.10)

(51) Int.Cl.

F 1

C 10 G 65/16	(2006.01)	C 10 G 65/16
C 10 G 45/02	(2006.01)	C 10 G 45/02
C 10 G 7/00	(2006.01)	C 10 G 7/00

請求項の数 13 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2000-569899 (P2000-569899)
 (86) (22) 出願日 平成11年8月10日 (1999.8.10)
 (65) 公表番号 特表2002-524613 (P2002-524613A)
 (43) 公表日 平成14年8月6日 (2002.8.6)
 (86) 國際出願番号 PCT/US1999/018148
 (87) 國際公開番号 WO2000/015319
 (87) 國際公開日 平成12年3月23日 (2000.3.23)
 審査請求日 平成18年8月10日 (2006.8.10)
 (31) 優先権主張番号 09/150,573
 (32) 優先日 平成10年9月10日 (1998.9.10)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 599003073
 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・ブルバード
 10100
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100071124
 弁理士 今井 庄亮
 (74) 代理人 100076691
 弁理士 増井 忠式
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】軽質ナフサ炭化水素流れの同時処理及び精留のための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ストリッピング区画と精留区画とを有する蒸留塔反応器中でナフサを水素化脱硫するための方法であつて：

(a) 有機硫黄化合物を含むナフサ沸点範囲炭化水素流れと水素とを、前記ストリッピング区画よりも上において蒸留塔反応器に供給する工程と；

(b) 前記蒸留塔反応器中で同時に、

(i) 前記ナフサを、軽質沸点範囲ナフサと重質沸点範囲ナフサとに分離し、

(ii) 前記ストリッピング区画中で、前記重質沸点範囲ナフサと水素とを水素化脱硫触媒と接触させて、より重質の有機硫黄化合物と前記水素とを選択的に反応させてH₂Sを形成する工程と；

(iii) 前記精留区画中で、前記軽質沸点範囲ナフサと水素とを水素化脱硫触媒と接触させて、より軽質の有機硫黄化合物を前記水素と選択的に反応させて、H₂Sを生成させ

(c) 前記軽質沸点範囲ナフサとH₂Sと未反応の水素とを、前記蒸留塔反応器からオーバーヘッドとして除去する工程と；

(d) 前記より重質沸点範囲のナフサを前記蒸留塔反応器からボトムスとして除去する工程と；

(e) 前記ボトムスの一部をリボイラーを通して再循環する工程と；

(f) 前記オーバーヘッドの前記未反応の水素を、再循環して、前記ストリッピング区画

10

20

よりも下の箇所において前記蒸留塔反応器に戻すために、前記リボイラーに供給する工程
；
を含む方法。

【請求項 2】

(g) 前記オーバーヘッドを冷却して、前記軽質沸点範囲ナフサを凝縮し、前記水素とH2Sとから分離する工程と；

(h) 前記凝縮した軽質沸点範囲ナフサの一部を、前記蒸留塔反応器に還流として戻す工程と；

(i) 前記ボトムスの一部を、リボイラーを通して再循環する工程と；
をさらに含む、請求項1に記載の方法。

10

【請求項 3】

(g) 前記オーバーヘッドを冷却して、前記軽質沸点範囲ナフサを凝縮し、前記水素とH2Sとから分離する工程と；

(h) 前記凝縮した軽質沸点範囲ナフサの一部を、前記蒸留塔反応器に還流として戻す工程と；をさらに含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

前記ストリッピングの下部には前記水素化脱硫触媒が無く、側流は、前記ストリッパー区画中に位置する前記水素化脱硫触媒のすぐ下の箇所において前記ストリッパー区画から取り出される、請求項1に記載の方法。

20

【請求項 5】

前記ストリッピングの下部には前記水素化脱硫触媒が無く、側流は、前記精留区画のすぐ下の箇所において前記蒸留塔反応器から取り出される、請求項3に記載の方法。

【請求項 6】

(g) 前記リボイラーから生じた流出液の一部を、水素化脱硫触媒を収容した固定床单一通過反応器に供給して、重質有機硫黄化合物の一部と水素とを反応させてH2Sを形成する工程をさらに含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 7】

(h) 前記オーバーヘッドを冷却して、前記軽質沸点範囲ナフサを凝縮し、前記水素とH2Sとから分離する工程と；

(i) 前記凝縮した軽質沸点範囲ナフサの一部を、前記蒸留塔に還流として戻す工程と；

(j) 前記ボトムスの一部を、リボイラーを通して再循環する工程と；をさらに含む、請求項6に記載の方法。

30

【請求項 8】

前記固定床单一通過反応器から生じた流出液は、未反応の水素及び前記H2Sを含むガス状部分、並びに、前記重質沸点ナフサを含む液体部分に分離され、前記ガス状部分は、前記ストリッピング区画よりも下において前記蒸留塔反応器に再循環される、請求項6に記載の方法。

【請求項 9】

(g) 前記ボトムスの残りと追加の水素とを、水素化脱硫触媒を収容した固定床单一通過反応器に供給して、重質有機硫黄化合物の一部と水素とを反応させてH2Sを形成する工程と；

40

(h) 前記オーバーヘッドを冷却して、前記軽質沸点範囲ナフサを凝縮し、前記水素とH2Sとから分離する工程と；

(i) 前記凝縮した軽質沸点範囲ナフサの一部を、前記蒸留塔に還流として戻す工程と；

(j) 前記ボトムスの一部を、リボイラーを通して再循環する工程と；をさらに含む、請求項6に記載の方法。

【請求項 10】

(k) 前記单一通過固定床反応器から生じた流出液を、第2の蒸留塔反応器中に供給する工程と；

(l) 前記第2の蒸留塔反応器中で同時に、

50

- (i) 前記重質沸点範囲ナフサと水素とを水素化脱硫触媒と接触させて、さらなる有機硫黄化合物と前記水素とをさらに反応させてH₂Sを形成する工程と；
- (ii) 前記重質沸点範囲ナフサを、重質ナフサ流れとテール流れとに分離する工程と；
- (m) 前記重質ナフサ流れとH₂Sと未反応の水素とを、前記第2の蒸留塔反応器からオーバーヘッドとして除去する工程と；
- (n) 前記テール流れを前記第2の蒸留塔反応器からボトムスとして除去する工程と；
- (o) 前記オーバーヘッドを冷却して、前記重質ナフサ流れを凝縮し、前記水素とH₂Sとから分離する工程と；
- (p) 前記凝縮した重質ナフサ流れの一部を、前記第2の蒸留塔に還流として戻す工程と；
- (q) 前記より重質沸点範囲のナフサの一部を、前記单一通過固定床反応器を通して再循環する工程と；
- (r) 前記オーバーヘッドの前記未反応の水素を、前記ナフサ供給物と共に、前記单一通過固定床反応器に再循環する工程と；をさらに含む、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

- (k) 前記单一通過固定床反応器から生じた流出液を、第2の蒸留塔反応器中に供給する工程と；

- (l) 前記第2の蒸留塔反応器中で同時に、
 (i) 前記重質沸点範囲ナフサを、重質ナフサ流れとテール流れとに分離する工程と；
 (ii) 前記第2の蒸留塔反応器の精留区画中で、前記重質沸点範囲ナフサと水素とを水素化脱硫触媒と接触させて、さらなる有機硫黄化合物と前記水素とをさらに反応させてH₂Sを形成する工程と；
 (m) 前記重質ナフサ流れとH₂Sと未反応の水素とを、前記第2の蒸留塔反応器からオーバーヘッドとして除去する工程と；
 (n) 前記テール流れを前記第2の蒸留塔反応器からボトムスとして除去する工程と；
 (o) 前記オーバーヘッドを冷却して、前記重質ナフサ流れを凝縮し、前記水素とH₂Sとから分離する工程と；
 (p) 前記凝縮した重質ナフサ流れの一部を、前記第2の蒸留塔に還流として戻す工程と；

- (q) 前記より重質沸点範囲のナフサの一部を、前記单一通過固定床反応器を通して再循環する工程と；
 (r) 前記オーバーヘッドの前記未反応の水素を、前記ナフサ供給物と共に、前記单一通過固定床反応器に再循環する工程と；をさらに含む、請求項9に記載の方法。

【請求項12】

水素とナフサとを、水素化脱硫触媒を収容した单一通過固定床反応器中に供給して、それによって、含まれる有機硫黄化合物の一部と水素とを反応させてH₂Sを形成することと；

- 前記单一通過固定床反応器から生じた流出液を、前記ナフサ沸点範囲炭化水素流れとして、工程(a)の蒸留塔反応器中に供給することと；
 (g) 前記オーバーヘッドを冷却して、前記軽質沸点範囲ナフサを凝縮し、前記水素とH₂Sとから分離することと；
 (h) 前記凝縮した軽質沸点範囲ナフサの一部を、前記蒸留塔に還流として戻すことと；
 (i) 前記より重質沸点範囲のナフサの一部を、前記单一通過固定床反応器を通して再循環することと；
 (j) 前記オーバーヘッドの前記未反応の水素を、前記ナフサ供給物と共に、前記单一通過固定床反応器に再循環することと；
 をさらに含む請求項1記載の方法。

【請求項13】

ストリッピング区画と精留区画とを有する蒸留塔反応器中でナフサを水素化脱硫するための方法であつて：

10

20

30

40

50

- (g) 前記オーバーヘッドを冷却して、前記軽質沸点範囲ナフサを凝縮し、前記水素とH₂Sとから分離する工程と；
- (h) 前記凝縮した軽質沸点範囲ナフサの一部を、前記蒸留塔反応器に還流として戻す工程と；
- (i) 前記より重質沸点範囲のナフサの一部を、リボイラーを通して再循環する工程と；
- (j) 前記オーバーヘッドの前記未反応の水素を、前記ナフサ供給物と共に、前記蒸留塔反応器に再循環する工程と；
- (k) 前記より重質沸点範囲のナフサの残りと追加の水素とを、第2の蒸留塔反応器に供給する工程と；
- (l) 前記第2の蒸留塔反応器中で同時に： 10
- (i) 前記より重質沸点範囲のナフサを、重質ナフサ流れとテール流れとに分離する工程と；
- (ii) 前記重質沸点範囲ナフサと水素とを水素化脱硫触媒区画と接触させて、より重質の有機硫黄化合物と前記水素とを反応させてH₂Sを形成する工程と；
- (m) 前記重質ナフサ流れとH₂Sと未反応の水素とを、前記第2の蒸留塔反応器からオーバーヘッドとして除去する工程と；
- (n) 前記テール流れを前記第2の蒸留塔反応器からボトムスとして除去する工程と；を含む請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

発明の背景発明の分野

本発明は、全範囲ナフサ流れを同時に精留及び水素処理するための方法に関する。特に、全沸点範囲ナフサ流れに、同時に水素化脱硫及びスプリッティングを施して、軽質沸点範囲ナフサと重質沸点範囲ナフサとする。この2つの沸点範囲のナフサは、各カット中の硫黄の量と各留分の最終用途とに従って別々に処理される。

関連情報

石油留出物流れは、様々な有機化学成分を含む。一般にこうした流れは、組成を決定するその沸点範囲によって規定される。流れの処理もまた、組成に影響する。例えば、接触分解または熱分解法から生じた生成物は、高濃度のオレフィン系材料並びに飽和（アルカン）材料及び多価不飽和材料（ジオレフィン）を含む。加えてこうした成分は、こうした化合物の様々な異性体のいずれでもよい。

【0002】

30

原油スチルから生じた時点の未処理のナフサまたは直留ナフサの組成は、主に原油原料によって影響される。パラフィン系原油原料から生じたナフサは、より多くの飽和直鎖または環式化合物を有する。原則として、「スイート」な（低硫黄）原油及びナフサの大部分は、パラフィン系である。ナフテン系原油は、より多くの不飽和化合物、並びに環式及び多環式化合物を含む。より硫黄含量の高い原油はナフテン系である傾向がある。様々な直留ナフサの処理は、原油原料が原因となって、直留ナフサの組成によってわずかに異なることがある。

【0003】

40

改質ナフサまたは改質物は一般にさらなる処理を必要としないが、ただし貴重な芳香族生成物を除去するための蒸留または溶媒抽出は別かもしだれない。改質ナフサは、プロセスの前処理とプロセス自体とが厳密であるために、事実上硫黄汚染物を有しない。

【0004】

接触分解装置から生じた時点の分解ナフサは、その中に含まれるオレフィン系及び芳香族化合物の結果として、比較的に高いオクタン価を有する。場合によってはこうした留分は、かなりの部分のオクタンと一緒にになって、製油所プールにおけるガソリンの半分をも占めことがある。

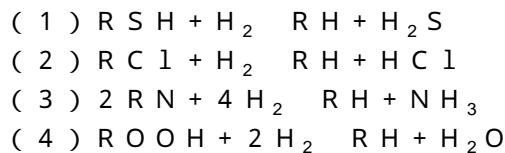
【0005】

50

接触分解ナフサガソリン沸点範囲材料は現在、米国におけるガソリン製品プールのかなりの部分（1/3）を形成し、また、硫黄の最大の部分を提供している。硫黄不純物は、製品仕様を満たすために、または確実に環境規制に適合するために、通常水素処理によって、除去される必要があることがある。

【0006】

硫黄化合物の除去の最も一般的な方法は水素化脱硫（HDS）によるもので、ここで、石油留出物は、アルミナ支持体表面に担持された水素化金属を含む固体粒子触媒の上を通る。加えて、多量の水素が供給物中に含まれる。以下の式は、典型的なHDSユニット中の反応を示す：



HDS反応のための典型的な稼動条件は：

温度、°F	600 ~ 780
圧力、psig	600 ~ 3000
H ₂ 再循環度、SCF/bbl	1500 ~ 3000
新しいH ₂ の補給、SCF/bbl	700 ~ 1000

水素処理が完了した後、生成物を精留または単にフラッシングして、硫化水素を放出させ、今や脱硫済みのナフサを集めてよい。

【0007】

高オクタン混合成分を供給することに加えて、分解ナフサはしばしば、エーテル化のような他のプロセスにおいてオレフィンの供給源として使用される。硫黄を除去するためのナフサ留分の水素処理の条件はまた、この留分中のオレフィン系化合物の若干を飽和し、オクタンを低減し、供給源オレフィンの損失を引き起こす。

【0008】

硫黄を除去し、同時に、より多くの望ましいオレフィンを保持するために、様々な提案がなされてきた。分解ナフサ中のオレフィンは主にこのナフサの低沸点留分中にあり、また、硫黄含有不純物は高沸点留分中に濃縮する傾向があるので、最も一般的な解決法は、水素処理の前の予備精留だった。予備精留は、C₅ ~ 約250°Fの範囲内で沸騰する軽質沸点範囲ナフサと約250 ~ 475°Fの範囲内で沸騰する重質沸点範囲ナフサとを生じる。

【0009】

主な軽質またはより低沸点の硫黄化合物はメルカプタンであり、一方、より重質のまたはより高沸点の化合物はチオフェン及び他の複素環式化合物である。精留単独による分離は、メルカプタンを除去しない。しかしながら、従来、メルカプタンを、苛性洗浄を含む酸化的方法によって除去してきた。メルカプタンの酸化的除去に続く精留とより重質の留分の水素処理との組合せは、米国特許第5,320,742号に開示されている。メルカプタンの酸化的除去においては、メルカプタンを対応する二硫化物に転換する。

【0010】

ナフサのより軽質の部分を処理してメルカプタンを除去するのに加えて、従来、必要な場合にオクタン価を高めるための接触改質ユニットへの供給物として使用してきた。また、より軽質の留分にさらなる分離を施して、エーテルを製造する際に有用な貴重なC₅オレフィン（アミレン）を除去してよい。

【0011】

本発明の利点は、オレフィンのいかなる実質的な損失も無しに、流れの軽質オレフィン部分から流れのより重質の部分へと硫黄を除去できることである。より重質の部分中の硫黄の実質的に全てを、水素化脱硫によってH₂Sに転換し、炭化水素から容易に留去する。

【0012】

発明の要約

10

20

30

40

50

簡潔に言えば、本発明は、ナフサスプリッターを蒸留塔反応器として利用してナフサの一部または全てを処理し、その中に含まれる有機硫黄化合物を除去する。ナフサの選択した部分を触媒と接触させて処理するように、触媒を蒸留塔反応器中に入れる。触媒を精留区画中に入れて、より軽質沸点範囲の成分のみを処理するか、ストリッピング区画中に入れて、より重質沸点範囲の成分のみを処理するか、塔全体にわたって入れて、ナフサを広く処理してよい。加えて、蒸留塔反応器を、標準的な単一通過固定床反応器 (single pass fixed bed reactor) または別の蒸留塔反応器と組合せて、処理を微調整してよい。

【0013】

本明細書において使用する「蒸留塔反応器」という用語は、反応及び蒸留が塔中で同時に進み続けるように触媒も収容した蒸留塔を意味する。好適な実施においては、触媒を蒸留構造として作製し、これは、触媒及び蒸留構造の両方として役立つ。

10

【0014】

発明の詳細な説明

本方法への供給物は、ガソリン沸点範囲で沸騰する硫黄含有石油留分を含む。このタイプの供給物としては、沸点範囲約 $C_5 \sim 330^{\circ}F$ を有する軽質ナフサ及び沸点範囲 $C_5 \sim 420^{\circ}F$ を有する全範囲ナフサが挙げられる。一般に本方法は、接触分解装置生成物から生じたナフサ沸点範囲材料に対して有用であり、というのは、こうしたものは、所望のオレフィンと好ましくない硫黄化合物とを含むからである。直留ナフサはオレフィン系材料をほとんど有さず、原油原料が「サワー」でなければ、硫黄をほとんど有しない。

【0015】

接触分解留分の硫黄含量は、分解装置への供給物の硫黄含量、並びに、本方法への供給物として使用する選択した留分の沸点範囲によって決まる。より軽質の留分は、より高沸点の留分よりも低い硫黄含量を有する。ナフサのフロントエンドは高オクタンオレフィンの大部分を含むが、硫黄は比較的にほとんど含まない。フロントエンド中の硫黄成分は主にメルカプタンであり、こうした化合物の典型的なものは：メチルメルカプタン (b.p. $43^{\circ}F$)、エチルメルカプタン (b.p. $99^{\circ}F$)、n - プロピルメルカプタン (b.p. $154^{\circ}F$)、イソ - プロピルメルカプタン (b.p. $135 \sim 140^{\circ}F$)、イソ - プチルメルカプタン (b.p. $190^{\circ}F$)、t e r t - ブチルメルカプタン (b.p. $147^{\circ}F$)、n - ブチルメルカプタン (b.p. $208^{\circ}F$)、s e c - ブチルメルカプタン (b.p. $203^{\circ}F$)、イソ - アミルメルカプタン (b.p. $250^{\circ}F$)、n - アミルメルカプタン (b.p. $259^{\circ}F$)、- メチルブチルメルカプタン (b.p. $234^{\circ}F$)、- エチルプロピルメルカプタン (b.p. $293^{\circ}F$)、n - ヘキシルメルカプタン (b.p. $304^{\circ}F$)、2 - メルカプトヘキサン (b.p. $284^{\circ}F$)、及び 3 - メルカプトヘキサン (b.p. $135^{\circ}F$) である。より重質沸点の留分中に見い出される典型的な硫黄化合物としては、より重質のメルカプタン、チオフェン、硫化物及び二硫化物が挙げられる。

20

【0016】

H_2S を形成するための、触媒上での、製油所流れ中の有機硫黄化合物と水素との反応を、一般的に水素化脱硫と呼ぶ。水素処理はより広い用語であり、オレフィン及び芳香族化合物の飽和、並びに、アンモニアを形成するための有機窒素化合物の反応を含む。しかしながら水素化脱硫が含まれて、時々単に水素処理と呼ばれる。

30

【0017】

水素化脱硫反応のために有用な触媒としては、コバルト、ニッケル、パラジウムのようなV I I I 族金属が挙げられ、これを、単独で、または、モリブデンまたはタンゲステンのような他の金属と組み合わせて、アルミナ、シリカ - アルミナ、チタニア - ジルコニアまたはその他同様なものとしてよい適切な担体表面に担持させる。通例、こうした金属は、押出物または球の表面に担持された金属の酸化物として提供され、これ自体では、一般に蒸留構造として有用ではない。

【0018】

触媒は、周期表のV、V I B、V I I I 族金属またはこれらの混合物から得られた成分を含む。蒸留系の使用は、失活を低減し、従来技術の固定床水素化ユニットよりも長い運転

40

50

に対処する。VII族金属によって、全平均活性の増大が得られる。VIB族金属の例えはモリブデン及びVII族の例えはコバルトまたはニッケルを含む触媒が好ましい。水素化脱硫反応に適した触媒としては、コバルト・モリブデン、ニッケル・モリブデン、及びニッケル・タンクステンが挙げられる。金属は一般に、アルミナ、シリカ・アルミナまたはその他同様なもののよう中性の支持体表面に担持された酸化物として存在する。金属を、使用中または使用前に硫黄化合物含有流れにさらして、硫化物に還元する。触媒はまた、軽質分解ナフサ内に含まれるオレフィン及びポリオレフィンの水素化、並びに、より低い程度の若干のモノオレフィンの異性化を触媒するかもしれない。水素化、特により軽質の留分中のモノオレフィンの水素化は、望ましくないかもしれない。

【0019】

10

典型的な水素化脱硫触媒の特性を、下記の表Iに示す。

表I

製造	Criterion Catalyst Co.
名称	C-448
形態	三葉状 (Tri-lobe) 押出物
呼び寸法	直径 1.2 mm
金属、wt%	
コバルト	2 ~ 5%
モリブデン	5 ~ 20%
担体	アルミナ

20

触媒は一般的に、直径1/8、1/16または1/32インチ及びL/D 1.5 ~ 1.0を有する押出物の形態である。触媒はまた、同じ直径を有する球の形態としてよい。こうしたものは、支持体と反応物分配構造とを含む標準的な单一通過固定床反応器中に直接に充填してよい。しかしながら通常の形態では、こうしたものは緻密過ぎる塊を形成し、従つて、接触蒸留構造の形態に作製しなければならない。接触蒸留構造は、触媒として及び物質移動媒体として機能できなければならない。触媒は、接触蒸留構造として働くためには、塔内部に適切に担持され、また、間隔を置いて配置されなければならない。好適な実施例においては、触媒を、織物状ワイヤメッシュ構造中に含ませ、これは、本明細書において参考のために引用する米国特許第5,266,546号に開示する通りである。より好ましくは、触媒を、両端が閉じた複数のワイヤメッシュ管中に含ませ、ワイヤメッシュ織物のシートの例えはデミスタワイヤを横切るように置く。シート及び管を次に、蒸留塔反応器中に充填するために巻いてペールにする。この実施例は、本明細書において参考のために引用する米国特許第5,431,890号に説明されている。このために有用な他の接触蒸留構造は、米国特許第4,731,229号、同第5,073,236号、同第5,431,890号、及び同第5,730,843号に開示されており、これらもまた参考のために引用する。

30

【0020】

標準的な单一通過固定床反応器中の硫黄除去のみのための反応条件は、500 ~ 700°Fの範囲内で、400 ~ 1000 psigの間の圧力である。液空間速度として表される滞留時間は一般的に、1.0と1.0との間である。单一通過固定床反応におけるナフサは、温度及び圧力に依存して液相または気相でよく、全圧及び水素ガス速度を、100 ~ 700 psiaの範囲の水素分圧を達成するように調節する。单一通過固定床水素化脱硫の稼動は、他の点では従来技術において周知である。

40

【0021】

蒸留塔反応器中のナフサの脱硫に適した条件は、特に全圧及び水素分圧に関して、標準的な灌液充填塔式反応器中のものとは大きく異なる。ナフサ水素化脱硫蒸留塔反応器の反応蒸留帯域中の典型的な条件は：

温度	450 ~ 700 °F
全圧	75 ~ 300 psig
H ₂ 分圧	6 ~ 75 psia
ナフサのLHSV	約1 ~ 5

50

H_2 速度

10 ~ 1000 SCFB

蒸留塔反応器を稼働させることで、蒸留反応帯域内部に液相及び蒸気相の両方を生じる。蒸気のかなりの部分は水素であり、一方、蒸気状の炭化水素の一部は石油留分から生じる。実際の分離は、あまり重要ではないかもしない。

【0022】

本発明の範囲を限定すること無く、本方法の有効性を生み出す機構は、反応系中の蒸気の一部の凝縮であり、これは、凝縮した液体中に十分な水素を吸収して、触媒の存在下で水素と硫黄化合物との間の必要な密着を得て、水素化を引き起こすことを提案する。特に、硫黄種は液体中に濃縮し、一方、オレフィン及び H_2S は蒸気中に濃縮し、硫黄化合物の高転換と同時にオレフィン種の低転換に対処する。

10

【0023】

蒸留塔反応器中での本方法の稼働の結果は、より低い水素分圧（従ってより低い全圧）を使用してよいというものである。任意の蒸留におけるように、蒸留塔反応器内部には温度勾配がある。塔の下端の温度は、より高沸点の材料を含み、従って、塔の上端よりも高温である。より容易に除去可能な硫黄化合物を含むより低沸点の留分を、塔の頂部においてより低い温度にさらし、これは、より大きな選択率、すなわち、望ましいオレフィン系化合物のより少ない水素化分解または飽和に対処するものである。より高沸点の部分を、蒸留塔反応器下端においてより高い温度にさらして、硫黄含有環状化合物を分解開環し（crack open）、硫黄を水素化する。

【0024】

20

現在、蒸留塔反応は利益であると考えられており、第1に、反応は蒸留と同時に起きていて、初期の反応生成物及び他の流れ成分を反応帯域からできる限り迅速に除去し、副反応の可能性を低減する。第2に、全ての成分が沸騰しているので、反応の温度は、系の圧力での混合物の沸点によって制御される。反応の熱はより多くの沸騰を引き起こすだけで、与えられた圧力での温度の上昇はない。この結果、反応の速度と生成物の分配とに対する多大の制御を、系の圧力を調節することで実現できる。この反応が、蒸留塔反応から得ることができるさらなる利益は、内部の還流が触媒に提供し、それによってポリマーの蓄積及びコーリングを低減する洗浄効果である。

【0025】

最後に、上方へ向かって流れる水素はストリッピング剤として働いて、蒸留反応帯域中で生じた H_2S の除去を助ける。

30

添付の図は、特定の結果を得るための様々な処理スキームを示す。各図中の同じ要素には同じ名称を与えた。様々な実施例における要素の再配列は専ら、ナフサの分離及び有機硫黄化合物の低減を指向していることは理解できるはずである。

【0026】

図1においては、触媒12aを、蒸留塔反応器として設計したナフサスプリッター10のストリッピング区画12中にのみ充填する。ナフサ供給物は、フローライン1を経て、フローライン2からの水素と合わせられて、ストリッピング区画よりも上において蒸留塔反応器10中に入る。精留区画14を触媒の無い状態にして、より軽質の成分が水素化脱硫触媒にさらされるのを防ぎ、オレフィンの好ましくない飽和を防ぐ。軽質ナフサは沸騰して精留区画14中に入り、未反応の水素及び H_2S と一緒にオーバーヘッドとしてフローライン3を経て除去される。軽質ナフサは凝縮器20中で凝縮し、受け器/分離器30中で水素、 H_2S 及び他の軽質成分から分離される。未凝縮の軽質成分を分離器30から除去し、フローライン19を経てノックアウトポット50に取り出し、ここでは、いかなる液体（同伴するかまたは後で凝縮した）もフローライン8を経て除去し、フローライン7中の軽質ナフサ生成物と合わせる。分離器から生じた液体を、フローライン5を経て除去し、一部を、還流としてフローライン6を経て蒸留塔反応器に戻す。ナフサ生成物を、フローライン7を経て除去する。ストリッピング区画中の触媒12aによって重質ナフサ留分に水素化脱硫を施し、ボトムスとしてフローライン13を経て除去する。ボトムスの一部を、燃焼加熱器リボイラー40を通し、フローライン21及び17を経て循環する。重

40

50

質ナフサ生成物を、フローライン 15 を経て除去する。ノックアウトポット 50 から生じたガスの大部分を再圧縮し、フローライン 11 を経て燃焼リボイラー 40 に再循環する。ベントを設けて、通例製油所水素流れ中に存在する不活性の炭化水素の蓄積を防ぎ、若干の H₂S を除去してよい。図 1 の蒸留塔反応器のための好ましい稼動条件及び結果は次の通りである：

圧力	1 0 0 ~ 3 0 0 psig
H ₂ 速度	3 0 ~ 1 0 0 0 scfh
H ₂ 分圧	1 ~ 6 0 psi
LHSV	0 . 2 ~ 5 . 0
%HDS	9 8

10

第 2 の実施例を図 2 に示す。この実施例は、精留区画 14 中に触媒床 14a を含む点のみが図 1 のものと異なる。残りの説明は図 1 と同一である。上部床中の触媒を、活性がより低くなるように選択して、モノオレフィンを水素化しないようにしてよいし、または、底部と同じにして、存在する場合にはそうしたオレフィンを水素化するために使用してよい。図 2 の蒸留塔反応器のための好ましい稼動条件及び結果は次の通りである：

圧力	1 0 0 ~ 3 0 0 psig
H ₂ 速度	3 0 ~ 1 0 0 0 scfh
H ₂ 分圧	1 ~ 6 0 psi
%HDS	5 0 ~ 9 7
WHSV	0 . 2 ~ 5 . 0

20

第 3 の実施例を図 3 に示し、これは、図 2 に示すものとはわずかに異なるだけである。ストリッピング区画の最底部の区画 16 を触媒の無い状態にし、重質ナフサ生成物を、側流抜き出しでフローライン 19 を経て抜き出す。ボトムスの大部分を、リボイラー 40 を通し、フローライン 21 を通して再循環する。所望の重質留分より高沸点であるテールを、他の方法でボトムスとしてフローライン 13 を経て取り出して、系中の重質成分の蓄積を防ぐ。この方法の利点は、難脱硫性硫黄化合物 (refractory sulfur compound) を含む最も高沸点の材料は、テール中に除去されることである。

【0027】

ここから図 4 を参照すると、図 3 と同様の方法が示される。触媒床 12a はここでは、ストリッピング区画 12 と精留区画 14 との間で連続的である。重質ナフサを、精留区画のすぐ下から側流抜き出しとしてフローライン 23 を経て抜き出す。図 3 と同様に、テールをボトムスとしてフローライン 13 を経て抜き出して、重質成分の蓄積を防ぎ、難脱硫性硫黄化合物を除去する。

30

【0028】

図 5 は、重質留分の硫黄含量が、スプリッター中で使用可能な条件とはかなり異なる条件での処理を必要とするようなものである場合に有用な実施例を示す。触媒床 14a を精留区画 14 中に置き、ストリッピング区画 12 を空の状態にする。供給は、精留区画 14 のすぐ下である。加熱器 40 から生じたボトムス生成物で塔に再循環しないものを、水素化脱硫触媒床 62 を収容した単一通過固定床反応器 60 に供給する。流出液を高圧分離器 70 に移動させ、ここで、重質ナフサをフローライン 23 を経て抜き出す。高圧分離器から生じた蒸気を、フロー 25 を経てストリッピング区画 12 に再循環する。

40

【0029】

図 6 においては、触媒床 62 を収容した単一通過固定床反応器 60 を、蒸留塔反応器 10 の上流に置く。この場合には、蒸留塔反応器 10 は仕上げ用反応器として働き、固定床反応器 60 は保護床として働くことができる。保護床反応器は、蒸留塔反応器 10 よりも容易に水素化脱硫触媒を再充填または再生できる。

【0030】

図 7 は、図 5 に示したものと同様の方法を開示するが、ただし、ボトムス重質ナフサ流れのための仕上げ用反応器 60 は、2 つの触媒の床 62 及び 64 を有する第 2 の蒸留塔反応器 60 である。第 1 の蒸留塔反応器 10 から生じた重質ナフサボトムスを、フローライン

50

15を経て、精留区画床62よりも下でかつストリッピング区画床64よりも上の位置で第2の蒸留塔反応器60に供給する。第2の蒸留塔反応器60のための水素を、フローライン41を経て再循環ガス流れ29に加えて、フローライン43中に混合流れを生成する。第2の蒸留塔反応器60は、凝縮器50、受け器／分離器70、ノックアウトポット90、及び燃焼リボイラー80をはじめとして、第1の蒸留塔反応器10が有する補助装置の全てを含む。重質ナフサ生成物をオーバーヘッドとしてフローライン17を経て凝縮器に取り出し、そこからフローライン47を経て受け器／分離器70に、さらに受け器／分離器からフローライン23を経て除去し、次にフローライン31からのノックアウトポット液体と合わせ、生成物ライン33中に送る。受け器／分離器70から生じたガスを、フローライン49を経てノックアウトポット90に取り出し、ここで、いかなる液体もフローライン31を経て除去し、その後フローライン25及び29を経た再圧縮及び再循環を行う。少量のペント27を取り出して、系中の不活発性成分の蓄積を防ぐ。ボトムスの大部分を、フローライン37中で再循環水素と合わせ、燃焼リボイラー80を通して再循環する。テール生成物を、フローライン35及び39を経て除去して、系中の重質成分の蓄積を防ぐ。図7の2つの蒸留塔反応器のための好ましい稼動条件は次の通りである：

	塔1 (10)	塔2 (60)	
圧力	25~125psig	100~3000psig	
H ₂ 速度	30~300scfb	30~1000scfh	
H ₂ 分圧	0.5~10psi	1~60psi	
%HDS	85~95 (OHの)	50~98	20
WHSV	0.2~5.0	0.2~5.0	

図8に示す方法もまた図5のものと同様であるが、ただし、单一通過固定床反応器への供給物を、それ自身の燃焼加熱器80中で加熱する。反応器60から生じた流出液を、フローライン33を経て凝縮器50に取り出し、そこから受け器／分離器70に送り、ここで液体をフローライン23を経て抜き出す。受け器／分離器から生じたガスを、フローライン35を経て取り出し、冷却器100中でさらに冷却し、その後、ノックアウトポット90に進ませる。ノックアウトポットから生じた蒸気を、フローライン25を経て取り出し、大部分を、フローライン29を経て再循環する。必要に応じて再循環成分にフローライン41を経て水素を加え、混合流れを、フローライン43を経て燃焼加熱器に供給する。ノックアウトポットから生じた液体を、フローライン31を経て取り出し、フローライン23中の重質ナフサ生成物と合わせ、フローライン33を経て除去する。

【0031】

図9は、図8の方法の変形例を示し、これは、オーバーヘッド凝縮器50、受け器／分離器70、及びノックアウトポット90をはじめとして、必要な補助装置の全てを有する第2の蒸留塔反応器60の前部において保護床として働く固定床反応器100を含む。单一通過固定床反応器100のための燃焼加熱器80は、蒸留塔反応器のためのリボイラーとして働き、蒸留塔反応器は、ボトムスの一部をフローライン35中に取り出し、フローライン37を経てそれを再循環する。テールを、フローライン39を経て取り出して、系中の重質成分の蓄積を防ぐ。重質ナフサ生成物をオーバーヘッドとして、第2の蒸留塔反応器60からフローライン17を経て取り出し、凝縮器50中で凝縮し、受け器／分離器70中で集める。受け器／分離器から生じたガスを、フローライン49を経てノックアウトポット90に取り出して、その中に含まれるいかなる液体も除去する。ノックアウトポットから生じたライン25中のガスの大部分を、フローライン29を経て再循環する。少量を、フローライン27を経て通気させて、不活発性成分の蓄積を防ぐ。重質ナフサ生成物の一部を、還流としてフローライン45を経て戻す。液体を、ノックアウトポット90からフローライン31を経て取り出し、フローライン23中の重質ナフサ生成物と合わせ、フローライン33を経て除去する。必要に応じてフローライン41を経て補給水素を加え、フローライン43中で再循環成分と合わせ、加熱器80に供給する。

【0032】

ここから図10を参照すると、図9に示したものと同様の方法が示される。しかしながら

10

20

30

40

50

、オーバーヘッド蒸気のいかなる再循環もない。第2の蒸留塔反応器60は、ストリッピング帯域中にのみ位置する触媒の床62を有して、重質ナフサの最重質成分のみを処理する。

【0033】

最後の実施例を図11に示し、これも図7に示したものと同様であるが、ただし、第2の蒸留塔反応器から生じたオーバーヘッドを、仕上げ用反応器として役立ち触媒の床112を収容した標準的な単一通過固定床反応器100中でさらに処理する。

【0034】

多くの実施例においては、水素を再循環して反応器に戻す。ベントは、反応のために十分に低いH₂Sレベルを維持するためには十分なものかもしれない。しかしながら、希望するなら、従来方法を使用して再循環ガスを洗浄してH₂Sを除去してよい。

10

【0035】

本発明は、蒸留塔反応器／ナフサスプリッター及び補助反応器を利用して様々なナフサを処理するための柔軟な設備を提示する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 より重質の成分のみを処理するために使用する蒸留塔／ナフサスプリッター中に1つの触媒床を有する、本発明の1実施例の簡易流れ図である。

【図2】 全沸点範囲のナフサを処理するために使用する蒸留塔／ナフサスプリッター中に2つの触媒床を有する、図1の実施例の変形例の簡易流れ図である。

【図3】 全沸点範囲ナフサを処理するために使用する蒸留塔／ナフサスプリッター中に2つの触媒床を有し、重質ナフサを、最下部の触媒床のすぐ下で抜き出す、図2の変形例の簡易流れ図である。

20

【図4】 全沸点範囲ナフサを処理するために使用する蒸留塔／ナフサスプリッター中に連続的な触媒床を有し、重質ナフサを、図3におけるよりも塔中のより高い箇所において抜き出す、図3の実施例の変形例の簡易流れ図である。

【図5】 軽質ナフサのみを処理するために使用する蒸留塔／ナフサスプリッターの精留区画中に単一の触媒床があり、重質ナフサを従来の反応器中で処理する、本発明の実施例の簡易流れ図である。

【図6】 全沸点範囲ナフサを処理するために使用する蒸留塔／ナフサスプリッターのための保護床として、フロントエンドの従来の反応器を使用する、本発明の別の実施例の簡易流れ図である。

30

【図7】 蒸留塔／ナフサスプリッターを、軽質ナフサのみを処理するために使用し、重質ナフサを別の蒸留塔反応器中で処理する、図5のものと同様の実施例の簡易流れ図である。

【図8】 蒸留塔／ナフサスプリッターを、軽質ナフサのみを処理するために使用し、重質ナフサを従来の反応器中で処理する、図5と同様の実施例の簡易流れ図である。

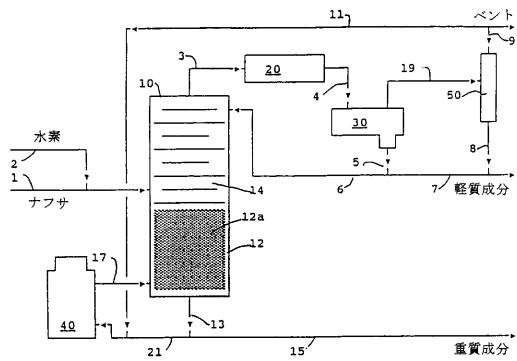
【図9】 蒸留塔／ナフサスプリッターを、軽質ナフサのみを処理するために使用し、重質ナフサを、従来の保護床を有する別の蒸留塔反応器中で処理し、別の蒸留塔反応器から生じたボトムスを、保護床を通して再循環させる、図8の実施例の変形例の簡易流れ図である。

40

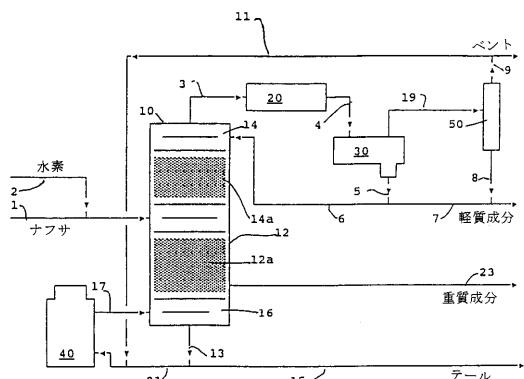
【図10】 蒸留塔／ナフサスプリッターを、軽質ナフサのみを処理するために使用し、重質ナフサを、まず保護床反応器中で処理し、次に別の蒸留塔反応器中で仕上げる、図9のものと同様の本発明の別の実施例の簡易流れ図である。

【図11】 蒸留塔／ナフサスプリッターを、軽質ナフサのみを処理するために使用し、重質ナフサを、別の蒸留塔反応器中で処理し、別の蒸留塔反応器から生じたオーバーヘッドを、標準的な単一通過反応器中で仕上げる、本発明の別の実施例の簡易流れ図である。

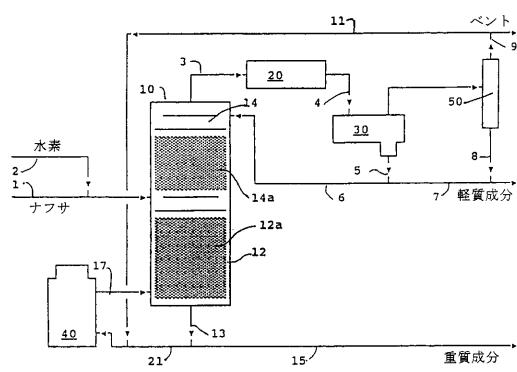
【図1】



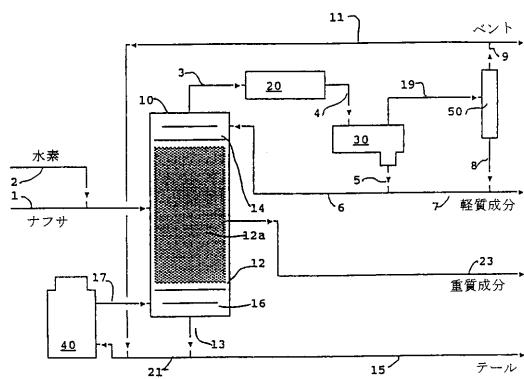
【図3】



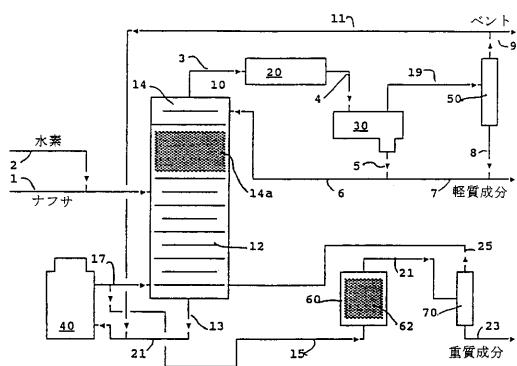
【図2】



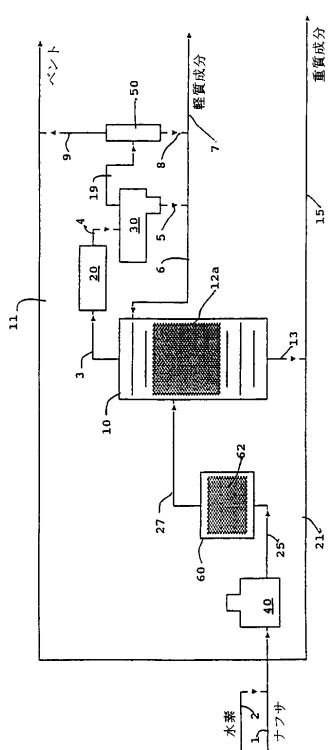
【図4】



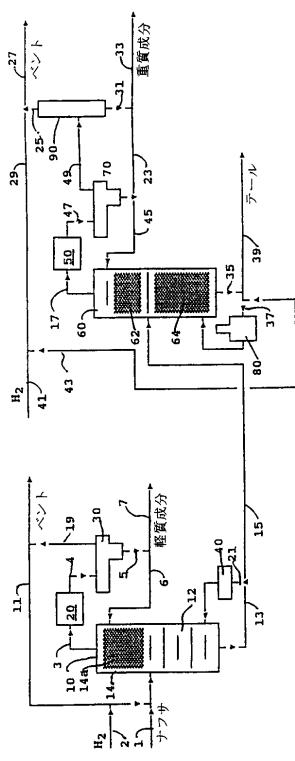
【図5】



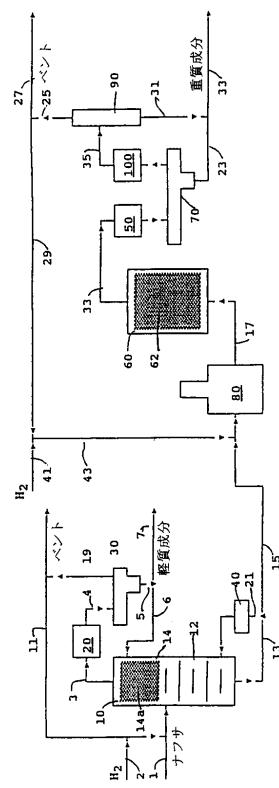
【図6】



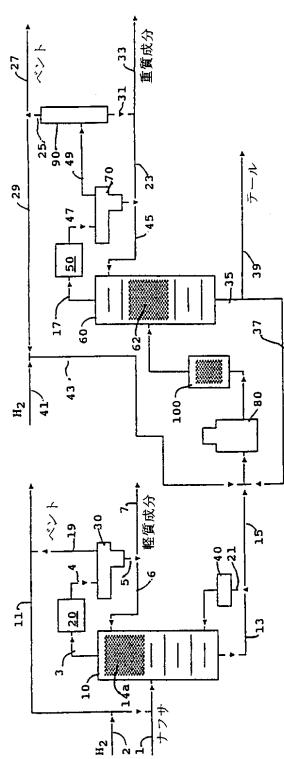
【図7】



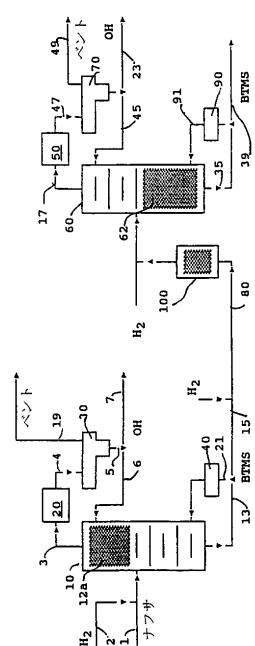
【図8】



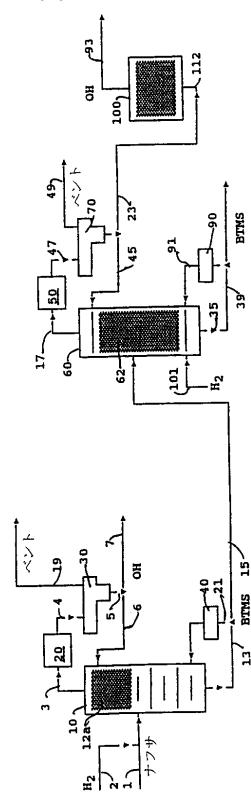
【図9】



【図10】



【図11】



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 100077506

弁理士 戸水 辰男

(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・ブルバード 10100

(72)発明者 グロテン, ウィリプロード・エイ

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

(72)発明者 パットマン, 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・ブルバード 10100

審査官 澤村 茂実

(56)参考文献 米国特許第05779883(US, A)

国際公開第97/008272(WO, A1)

国際公開第98/012160(WO, A1)

米国特許第03124526(US, A)

特開平07-034073(JP, A)

米国特許第04243519(US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10G 1/00-99/00