

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5444402号
(P5444402)

(45) 発行日 平成26年3月19日(2014.3.19)

(24) 登録日 平成25年12月27日(2013.12.27)

(51) Int.Cl.		F I	
C 1 O G 27/06	(2006.01)	C 1 O G 27/06	
C 1 O G 19/08	(2006.01)	C 1 O G 19/08	
C 1 O G 33/06	(2006.01)	C 1 O G 33/06	
C 1 O L 3/10	(2006.01)	C 1 O L 3/00	B

請求項の数 16 外国語出願 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2012-95230 (P2012-95230)	(73) 特許権者	503466820
(22) 出願日	平成24年4月19日(2012.4.19)		メリケム カンパニー
(62) 分割の表示	特願2010-512147 (P2010-512147) の分割		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
原出願日	平成20年5月19日(2008.5.19)	(74) 代理人	110000855
(65) 公開番号	特開2012-162731 (P2012-162731A)		特許業務法人浅村特許事務所
(43) 公開日	平成24年8月30日(2012.8.30)	(74) 代理人	100066692
審査請求日	平成24年4月25日(2012.4.25)		弁理士 浅村 皓
(31) 優先権主張番号	11/818,300	(74) 代理人	100072040
(32) 優先日	平成19年6月14日(2007.6.14)		弁理士 浅村 肇
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100107504
			弁理士 安藤 克則
		(74) 代理人	100102897
			弁理士 池田 幸弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された分離方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

濃苛性物流からメルカプタン化合物を分離する方法であって、

(a) メルカプタン化合物を含有する濃苛性物流を、活性金属で含浸された触媒の固体床を含む酸化装置に供給するステップ、

(b) 酸素の存在下で90%以上の転化率でメルカプタン化合物をジスルフィド油(DSO)に酸化し、並びにDSO及び苛性物を含有する二種の非混和性液体の混合物を形成するステップ、

(c) ステップ(b)で形成した混合物を前記酸化装置から取り出し、及び前記混合物を単一流として分離装置に誘導するステップであって、前記分離装置は前記混合物が繊維束と接触し及び前記繊維束を流下して個々の繊維周辺に液体の薄膜を形成する機能を有する、ステップ、並びに

(d) 前記混合物を前記繊維束の頂上部と接触させ及び凝集作用を利用する前記繊維束を流下させて二つの個別の液体層を形成することにより、前記分離装置内で前記DSOを前記苛性物から分離するステップであって、回収領域で下側層(lower layer)が苛性物相を含み上側層(upper layer)がDSO相を含む、ステップ、

を組み合わせる含む方法。

【請求項2】

メルカプタン化合物を含有する前記濃苛性物流を、金属担持触媒を含有する固体床と前記濃苛性物流を接触させることにより、酸化処理する、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記分離装置からの前記苛性物を仕上げ工程に供給して、前記分離装置で分離されなかった痕跡量の D S O、及びその他の残留硫黄化合物を取り出す、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

酸素含有ガスを前記酸化装置に供給し、及び前記分離装置で残留ガスを排ガスとして取り出す、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記上側層を抜き取ることにより、前記分離装置から前記 D S O 相を取り出すことを更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記下側層を抜き取ることにより、前記分離装置から前記苛性物相を取り出すことを更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記上側層を抜き取ることにより、前記分離装置から前記 D S O 相を取り出すこと、及び前記下側層を抜き取ることにより、前記分離装置から前記苛性物相を取り出すことを更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

濃苛性物流からメルカプタン化合物を分離する方法であって、
(a) 2 つの分離した流れ、すなわちメルカプタン化合物を含有する濃苛性物流及び溶媒流を、活性金属で含浸された触媒の固体床を含む酸化装置に供給するステップ、
(b) 酸素の存在下で 9 0 % 以上の転化率で、前記メルカプタン化合物をジスルフィド油 (D S O) に酸化し、D S O、苛性物及び溶媒を含有する混合物を形成するステップ、
(c) ステップ (b) で形成した混合物を前記酸化装置から取り出し、及び前記混合物を単一流として分離装置に誘導するステップであって、前記分離装置は前記混合物が繊維束の頂上部と接触し及び凝集作用を利用する前記繊維束を流下して個々の繊維周辺に液体の薄膜を形成する機能を有する、ステップ、並びに
(d) 前記混合物を前記繊維束と接触させ及び前記繊維束を流下させて二つの個別の液体層を形成することにより、前記分離装置内で前記 D S O を前記苛性物から分離するステップであって、回収領域で下側層 (lower layer) が苛性物相を含み上側層 (upper layer) が D S O 相を含む、ステップ、
を組み合わせる含む方法。

【請求項 9】

メルカプタン化合物を含有する前記濃苛性物流を、金属担持触媒を含有する固体床と前記濃苛性物流を接触させることにより、酸化処理する、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記分離装置からの前記苛性物を仕上げ工程に供給して、前記分離装置で分離されなかった痕跡量の D S O、及びその他の残留硫黄化合物を取り出す、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 11】

前記酸化装置に供給される前記溶媒が、前記酸化装置に供給される前記濃苛性物の 1 0 容量 % 未満である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 12】

前記酸化装置に供給される溶媒を、前記上側層の前記 D S O とともに取り出す、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 13】

酸素含有ガスを前記酸化装置に供給し、及び前記分離装置で残留ガスを排ガスとして取り出す、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 14】

前記上側層を抜き取ることにより、前記分離装置から前記 D S O 相を取り出すことを更に含む、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 15】

10

20

30

40

50

前記下側層を抜き取ることにより、前記分離装置から前記苛性物相を取り出すことを更に含む請求項 8 に記載の方法。

【請求項 16】

前記上側層を抜き取ることにより、前記分離装置から前記 D S O 相を取り出すこと、及び前記下側層を抜き取ることにより、前記分離装置から前記苛性物相を取り出すことを更に含む請求項 8 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般的に、高表面積、及び繊維膜技術 (fiber film technology) の凝集特性を用いて、二種の非混和性液体の急速分離を達成する、新規な分離技術に関する。本発明の特別な利用は、改良された分離方法に関係し、液化石油ガス (「LPG」) を含む、炭化水素から硫黄系及びその他の不純物を取り出す処理を行う時に、生成したジスルフィド及び苛性溶液の混合物を、再利用のための水性苛性物流及びジスルフィドを含有する有機流に分離する。本発明は、分離滞留時間を大いに減少させるので、装置コストを低減させ、及び加工工程の総合効率を改良する。

10

【背景技術】

【0002】

(発明の背景)

非混和性液体のそれぞれを回収するために、二種の非混和性液体を異なる二種の液体層への分離法は技術上周知である。しかし、多くの分離装置は、相分離又は異なる層形成を行うために、重力と長い滞留時間を利用する大きな容器を主に用いる。これに代わるものとして、大きなエネルギー投入を必要とする遠心分離などの複雑な機械装置を用いて、又は選択透過性膜を用いて、二種の液体の強制された物理的分離が行われる。より小さく経済的に空間を維持する経済的な方法に対する緊急のニーズに対し、より小規模でより効果的な分離方法が求められる。

20

【0003】

1990年のアメリカ合衆国大気浄化法の制定は、10-wppm未満の硫黄含有量を要求するガソリンプールに関して北米で頂点に達した。これは、従来の輸送から離れて壁附着硫黄残留物がパイプラインを汚染すること、及び大気浄化法により規定された試験法の精度を考慮に入れて、現実的見地から、精油所が常態的に5-wppm未満を含有するガソリンプールを設けることを意味する。

30

【0004】

1990年の大気浄化法のその他の帰結は、米国で小規模な非効率な精製装置が閉鎖されることになり、1980年の330箇所以上の精製装置から2007年の175箇所未満の精製装置になった。過去25年間に、新規な精製装置は建設されておらず、精製装置の拡張及び輸入で米国におけるガソリン需要を満たしていた。

【0005】

現存の精製装置は、流動接触分解装置の操作をより厳正に行い、追加的なより高いオクタン価のガソリン及び増大した生産高のオレフィンを製造すると同時に、バーナー燃料の量を低減させてきた。それらのオレフィンは、プロパン/プロピレン、及びブタン/イソブタン/イソブチレンである。それらは、アルキル化装置である次製造工程用の原料になる。ある精製装置は、経済的なモデルによりアミレン (ペンテン) をアルキル化する。

40

【0006】

大部分の精製装置は、HF (フッ化水素酸) 又は硫酸アルキル化装置のいずれかを用いて、混合したブチレン、又は混合したプロピレン及びブチレンをアルキル化する。アルキル化は、イソブタンとオレフィンを反応させて分鎖パラフィンを製造する方法である。硫黄はアルキル化工程に有害であるから、大部分の製油所では苛性処理システムを適切に用いて、混合オレフィン系液化石油ガス (「LPG」) 流中に存在する、抽出容易なメチル及びエチルメルカプタン並びに抽出がより困難なプロピルメルカプタンを抽出する。

50

【 0 0 0 7 】

通常、苛性処理のために液 - 液接触器を用い、ある場合には米国特許第 3 , 7 5 8 , 4 0 4 号、第 3 , 9 7 7 , 8 2 9 号及び第 3 , 9 9 2 , 1 5 6 号に記載したような繊維 - 膜接触器を用いる。これらの特許文献を本明細書中で参考として援用する。苛性物を節約するために、ほぼ常態的に苛性物再生装置を用いる。L P G 処理のための典型的な工程の流れのスキームは、L P G 投入原料から硫黄不純物、典型的にはメルカプタンを抽出するために、少なくとも一つの液 - 液接触器を用いる一番目の苛性処理を含む。この苛性処理は、接触器中で L P G を分離し、メルカプタンをたくさん含んだ「使用済み」苛性溶液、いわゆる濃苛性物 (r i c h c a u s t i c) を発生させ、この濃苛性物を酸化処理してメルカプタンをジスルフィド (通常、ジスルフィド油 (「 D S O 」) という) に転化する。この苛性処理は、「酸化処理した」苛性溶液を発生させ、次に重力分離装置を用いて、酸化処理後苛性溶液から D S O を分離する。ある場合には、コアレッサー (c o a l e s c e r) としての重力沈降装置とともに粒状炭床を用い、酸化処理後苛性物から D S O の分離を更に援助する。ひとたび D S O を取り出すと、次に再生された苛性物を再利用することができ、新鮮な補充苛性物と混合して、液 - 液接触器で用いて L P G 原料を処理することができる。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 米国特許第 3 , 7 5 8 , 4 0 4 号

20

【 特許文献 2 】 米国特許第 3 , 9 7 7 , 8 2 9 号

【 特許文献 3 】 米国特許第 3 , 9 9 2 , 1 5 6 号

【 特許文献 4 】 米国特許第 4 , 6 6 6 , 6 8 9 号

【 特許文献 5 】 米国特許第 4 , 6 7 5 , 1 0 0 号

【 特許文献 6 】 米国特許第 4 , 7 5 3 , 7 2 2 号

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

述べたように、先行技術の方法で重力沈降装置の使用は、特に酸化処理後苛性溶液から D S O 分離に応用する時、長い滞留時間を必要とすることが支障となる。この長い滞留時間は、苛性処理法の経済的意義にネガティブな影響を与える。加えて、先行技術の重力沈降器は、比較的に大きい装置である。同様に、遠心分離などの強制的分離装置は、操作に大きなエネルギー投入を必要とする複雑な機械装置である。本発明は、二種の非混和性液体の分離を必要とする時、特に苛性溶液から D S O 分離に応用する時に、従来技術の分離装置に見られた問題点を解決する。本発明は、別々に又は組み合わせて用いることができる、二つの新規な改良技術を利用する。その第一は、液 - 液接触処理だけに典型的に見られる繊維 - 膜技術の利用を含み、その第二は、使用済み苛性溶液を酸化処理する前に、溶媒注入を利用することを含んでいる。また、本発明の方法は、D S O の分離後に仕上げ工程を利用することができ、酸化処理後苛性溶液から残留 D S O を更に取り出すことができる。大いに低減された滞留時間、及び装置サイズの小規模化は、L P G から硫黄化合物の取り出しを極めて経済的な方法に転換し、及びその結果として、投資及び操業コストを最小にする。これらの及びその他の利点は、以下の、より詳細な発明の説明から明白になるであろう。

30

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

(発明の概要)

述べたように、本発明は、繊維 - 膜技術を用いて、少なくとも二種の非混和性液体の混合物を分離するための改良された分離方法に関し、及び苛性溶液から D S O 及びその他の炭化水素の分離に特別な用途を見出す。本発明は、従来の重力沈降器が炭床コアレッサーを用いるか否かに関係なく、従来の重力沈降器より何倍も速い分離滞留時間を達成する

50

。更に、本発明者らは、酸化工程に先立って、少量の溶媒を添加することが、従来の重力沈降器技術を超えて分離能力を更に向上させることを発見した。

【0011】

ある化合物の物質移動を向上させるために、二種の非混和性液体が互いに接触する液-液接触器を利用する場合に、繊維-膜技術を用いることがよく知られているが、この技術は、繊維-膜技術が単一流(single stream)内の混合物として供給される二種の非混和性液体を実際に分離できることを認めていなかった。このことは、繊維膜技術が35年以上の間営利的に利用されていたという事実がありながら、他方で効率的及び改良された分離方法に対するニーズが長く存在していた。さらに、本発明者らは、分離のために繊維-膜技術を用いることに気づいてない。その理由は、繊維が、膜技術に見られる物理的なサイズの限定から、選択性を与えないか、又は遠心分離技術に見られる大きなエネルギーの投入による物理的分離を強行しないからである。代わって、本発明は、大きい表面積を有する繊維を利用して、薄い液膜を形成させ、その液膜内で極めて制約された経路長のために凝集作用が行われる。

10

【0012】

本明細書では、ジスルフィド油又はDSOの用語は、ジメチルジスルフィド、ジエチルジスルフィド、メチルエチルジスルフィド、及びより高級なジスルフィドを含む、可能なジスルフィドの混合物を包含するものとする。同様に、メルカプタンの用語は、アルコール及びフェノールに類似する、しかも酸素原子の代わりに硫黄原子を含有する有機硫黄化合物のあらゆる種類を含むものとする。炭素に直接結合した主要な基として-SHを含有する化合物は、「チオール」と名付ける。

20

【0013】

本発明の一つの観点は、水又は水溶液、と炭化水素の混合物、ただしこれらに限定しない、などの少なくとも二種の非混和性液体を分離することを含んでいる。この混合物は、単一流として分離装置に供給され、この単一流は高表面積の繊維束と接触する。混合物が多数の個々の繊維と接触し、これを流下する時、個々の繊維周辺に液体の薄膜が形成され、液体膜内で極めて限定された経路長のために凝集作用が起こる。繊維膜が非常に高表面積であるから、2種の液体は相互に急速分離して、分離装置の底部の回収領域で二つの個別の層を形成する。この二つの液体層では、下側層(lower layer)が高密度側(higher density)液体を含み、上側(upper layer)層が低密度側(lower density)液体を含み、この二つの個別の液体層は、分離装置から夫々が別々に抜き取られるようになっている。本発明の新規な分離装置から利益を受ける混合物の例は、プロパン、ブタン、ペンタン、凝縮油、天然ガス、分子篩再生ガス、ジゼル、ケロシン、ガソリン、潤滑油、軽質原油、食用油、バイオ燃料、バイオジゼル、バイオジゼル反応生成物などの炭化水素、及びポリオール、POSM、塩化ビニルなどの石油化学プラントからのあらゆる反応生成物と、水、又は溶解した塩及びその他の有機又は無機成分を含有できる酸性、中性又は塩基性の溶液を含む水溶液との混合物を含むが、これらに限定されない。繊維-膜技術を用いた結果として、本発明者らは、驚くことに、従来の重力沈降装置に比較して、滞留時間が10分の1程度まで大きく減少することを発見した。これは、従来の重力式分離装置(CGS)がコアレッサーとして炭床を用いる条件であっても、このCGSに比較して、界面の表面積が増大したことに起因するものであると、本発明者らは理解する。

30

40

【0014】

また、本発明は、LPG及びその他の炭化水素流から硫黄不純物を取り出すための方法に特別な作用を見出した。この方法では、メルカプタン化合物を含有する濃苛性物流が酸化装置に供給される。酸素含有ガスの存在下で90%以上の転化率でDSOを形成させるためにメルカプタン化合物を酸化すること、これがDSO、苛性物、及びガスの混合物を生成することになる；この混合物を単一流として分離装置に供給すること、ここで混合物は束になった繊維膜と接触する；分離装置の底部の回収領域で二種の個別の液体層を形成させることにより、分離装置内でDSOを苛性物から分離すること、ここでは下側層が苛

50

性物相を含み、上側層がD S Oを含む；及び、上側層部分を抜き取ることによりD S Oを分離装置から取り出し、下側層部分を抜き取ることにより苛性物を分離装置から取り出すこと。

【0015】

この技術は、炭化水素から水（又は水溶液）を分離するために、重力沈降を使用できることを認識していたが、これらの先行分離技術は、C G Sの下流に一つ又は複数の液 - 液接触器を用いることを一般的に必要とし、そこでは、溶媒流を用いて、分離された酸化処理後苛性溶液を洗浄して残留D S Oを抽出して、汚染されたL P Gなどの炭化水素が供給される、最初の液 - 液接触器区画に戻して苛性物が再利用に適するような、許容できるD S O濃度に低下させる。本発明は、C G S及び下流の液 - 液接触器の両方を単一の繊維 - 膜分離装置と置き換える。これは、明らかに、資本費用及び操業費用を節減し、しかも占有面積がC G S及び液 - 液接触器の組み合わせより非常に小さいので、貴重な不動産費用を節減する。述べたように、液 - 液接触器の利用で繊維 - 膜技術を用いることはよく知られている、しかし発明者らは、二種の非混和性液体の分離を行う、繊維 - 膜技術を知らない。また、本発明は、酸化処理後苛性溶液からD S Oの分離を行うために溶媒の添加を必要としない。繊維束を有する分離装置に供給される非混和性液体の混合物を含有する単一流を要求条件とすることが、本発明にとって独特である。分離を行うために、さらなる工程流（process stream）を必要としない。本発明の方法の特別な用途で、本発明者らは、苛性物中で5 ppm未満に低下させたD S Oを、酸化処理後苛性溶液から分離することができる。また、本発明は、炭化水素ベース液体などの、液体から塩基性化合物を抽出するために酸性水溶液を用いる、逆の処理用途で利用できることを見つけだすであろう。唯一の重要な因子は、少なくとも二種の非混和性液体が、混合物であり、単一流として繊維膜分離装置に供給されることである。

【0016】

これら及びその他の目的は、以下に記述する好ましい実施形態の詳細な説明からより明白になるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】苛性物からD S Oを分離するために、繊維 - 膜技術を用いた本発明の方法の一つの可能な実施形態を概略説明する図であり、この場合、酸化工程の前に少量の溶媒流を添加する。

【図2】従来の重力分離装置と比較して、本発明の効果を説明するグラフ図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

（好ましい実施形態の詳細な説明）

述べたように、本発明は、繊維 - 膜技術を用い、混合物中の少なくとも二種の非混和性液体の新規な分離方法に関する。本発明の一つの特別な作用は、L P Gなどの炭化水素を苛性処理して、下流の工程に有害な硫黄化合物などの不純物を取り除くことに関する。具体的には、本発明は、従来の重力沈降又は遠心分離などの強制的分離技術を、高表面積の繊維膜技術を用いた分離槽に置き換えて、苛性溶液から酸化硫黄不純物を分離することである。この繊維膜技術を新規に使用することは、分離のために通常必要とした滞留時間を10分の1程度に劇的に低減させる。加えて、発明者らは、少量の溶媒流を、酸化装置又は酸化装置の上流に加えることが、繊維膜技術を用いた時に、下流の分離能力を更に向上することを見出した。

【0019】

図1は、本発明の一つの実施形態を説明するものであり、例えばエチルメルカプチドなどのメルカプタン化合物で汚染されたL P G供給原料が、ライン1を経て苛性処理区画3に供給される。苛性処理区画の特別な設計は、本発明にとって重要ではないが、しかし、好ましい設計は、向流構造で作用する多段式接触器を含み、最も好ましい接触器構造は、繊維膜式の液 - 液接触器を用いる。これらの並びにその他の接触器構造は、当業者にはよ

く知られている。希薄な苛性物 (lean caustic) が、ライン 5 を経て接触器処理区画 3 に供給され、ライン 1 を経て導入された LPG と混合する。本発明で用いる苛性物は、炭化水素のスイートニング技術で知られた種類であり、NaOH、KOH、Ca(OH)₂、Na₂CO₃、アンモニア、有機酸の抽出物、又はそれらの混合物を含有する溶液を含む。好ましくは、苛性物は、水酸化アルカリ重量で、約 1 ~ 約 50 %、より好ましくは約 3 ~ 約 25 %、さらにより好ましくは約 5 ~ 約 20 % の濃度の水酸化カリウム水溶液及び水酸化ナトリウム水溶液を含む。

【0020】

実質的に無硫黄の LPG は、ライン 7 を経て接触器区画 3 から取り出され、後続の工程、例えばアルキル化装置で用いられる。実質的に無硫黄ということは、LPG が、全硫黄 150 ppm 未満、好ましくは全硫黄 20 ppm 未満、より好ましくは全硫黄 10 ppm 未満の硫黄量しか含まないことを意味する。接触器区画 3 からの苛性溶液は、ライン 9 を経て取り出された濃苛性溶液である。濃苛性物は、LPG 供給原料から抽出されたメルカプタン及びその他の硫黄不純物を含んでいる。

【0021】

次に、苛性処理区画からの濃苛性物は、酸化装置 10 に供給される。液 - 液接触器と同様に、酸化装置の精密な設計は、本発明にとっては重要ではなく、気泡酸化装置、非触媒型固体充填剤及び固体触媒技術などのあらゆる酸化装置の設計を用いることができる。好ましい酸化装置は、触媒の固体床、好ましくはコバルトなどの活性金属を含有する触媒であって、固体担体、例えば活性炭上に含浸された触媒を含むものである。最も好ましい触媒は、メリケム社により販売されている商品名 ARI (登録商標) - 120 L の触媒である。本発明の一つの別の実施形態では、小容量の溶媒流 11 が、濃苛性物流と共に酸化装置 10 に導入される。この溶媒流は、酸化装置に入る前に濃苛性物と混合されるか、又は個別流として酸化装置に注入されてもよい。この溶媒は、酸化処理後の苛性溶液から、下流で DSO の分離を助けるあらゆる軽質炭化水素であることができる。本発明では、あらゆる比較的軽質の炭化水素又はこのような炭化水素の混合物を溶媒として用いることができるが、好ましい溶媒は、ナフサ及びケロシンを含む。溶媒が酸化処理後苛性物から DSO の分離を向上させる正確なメカニズムは、明確には知られていないが、一つの理論は、この溶媒が、苛性物よりも極めて高い DSO 溶解度を有し、溶解度の差が抽出の推進力を与えるということである。この効果は、より高い界面表面積を与える繊維膜装置で本方法を実施することにより更に拡大される。濃苛性物と共に又は個別に、酸化装置に注入する溶媒の量は、濃苛性物供給原料の容量パーセントを基準にして、下流の分離能力を向上させるために最少量で用いる限りでは、本発明にとって特に重要でない。述べたように、唯一小容量の溶媒が必要であり、ライン 9 を経て供給される濃苛性物供給原料を基準にして、最小溶媒注入量の好ましい範囲は、約 0.1 ~ 約 10.0 容量%、好ましくは約 0.5 ~ 約 5.0 容量%である。

【0022】

酸化装置に対して濃苛性物及び溶媒が供給されることに加えて、空気又はその他の酸素含有ガスがライン 12 を経て酸化装置に誘導される。酸化装置に加えられる酸素含有ガスの量は、LPG 中にもともと存在するメルカプタン化合物の 95 プラス%を酸化してジスルフィド化合物を得るに十分な量であり、最も好ましくは 99 プラス%である。酸化装置を操作する条件の好ましい範囲は、約 75 ~ 約 200 °F の温度、10 LHSV 程度の早さの苛性物流速であり、好ましくは約 100 ~ 約 150 °F、5 LHSV 未満である。本方法の操作圧力は、それが工程流を液体状態に維持する限りは重要でない。

【0023】

苛性物と DSO の混合物である、酸化装置 10 からの流出液又は酸化処理後苛性物は、ライン 13 を経て酸化装置 10 から取り出され、分離装置 14 に進み、そこで DSO が繊維膜技術を用いて苛性物から分離される。分離装置 14 は、密に充填された繊維を含有するカラムを用い、及び高表面積を与えるあらゆる装置であることができる。述べたように、このような繊維膜技術は、過去にも液 - 液接触器で用いて、一つの液体から他の液体へ

10

20

30

40

50

化学的化合物の物質移動を促進していたが、しかし、本発明者らが知る限りでは、二種以上の非混和性液体の混合物を分離するために、単独で用いることがなかった。これらの繊維膜式の液-液接触器の設計は、多くの文献、例えば米国特許第3,758,404号、第3,992,156号、第4,666,689号、第4,675,100号及び第4,753,722号に記載されており、これらの全てを参考として本明細書に援用する。本発明は、繊維膜技術を分離用途に最初に利用している。本発明者らは、その技術を物質移動の液-液接触器として用いていない。したがって、単一の供給原料流だけが、高表面積繊維束に供給される必要がある。図1で説明する特別な用途では、混合物は、DSOを含む酸化処理後苛性物及び残留ガスを含む。この混合物は、単一のライン13を経て分離装置14供給される。DSO及びガスを含む酸化処理後苛性物は、囲い板に取り付けられ、及び導管内に収容された実質的に伸張された繊維を含む、繊維束20の頂上部に入る。この導管は、入口フランジ部、及びライン13から繊維上にDSOを含む酸化処理後苛性物を分配させるための液体分配手段を備えている。分散装置14内の繊維は、金属繊維、ガラス繊維、ポリマー繊維、黒鉛繊維及び炭素繊維からなる群から選択され(しかし、これらに限定されない)、下記二つの基準を満たす:(1)この繊維材料は、少なくとも二種の非混和性液体の混合物により優先的に湿潤されるものとする;及び(2)この繊維は、工程を汚染することなく、又は腐食などで破壊されない材料から形成されるものとする。

10

【0024】

分離装置14の操作中に、回収容器21の底部に二つの層が生成する;下側層23は、再生苛性溶液を含み、及び上側層22は分離DSOを含む。また、図1は、代替の実施形態を説明し、そこでは、少量の溶媒流が酸化装置10の上流に添加される。この代替の実施形態を用いる場合、添加した溶媒は上側層22中のDSOと共に取り出される。排ガスは、ライン15を通して回収容器21の頂上部から取り出される。囲い板及び繊維束の繊維が、分離装置14の領域内に部分的に伸長し、それにより、回収容器21内の繊維束の下流端の位置決めは、下流端が下側層23内にあるようにする。上側層22中のDSO及び溶媒は、ライン16を経て分離装置容器14から取り出され、及び保管場所に又は次の処理のために送られる。

20

【0025】

分離装置14内の滞留時間は、苛性物相からのDSOの取り出し量が最大になるように選択され、その結果、達成目標濃度は5ppm以下となった。驚くことに、発明者らは、溶媒の添加の有無に拘わらず、繊維膜技術の採用が、従来の重力沈降装置に比較して、必要な滞留時間を10分の1程度に減少させることを見出した。以下の例でより十分に説明したように、繊維膜技術の採用は、滞留時間を、重力沈降装置の場合の約90分から本発明の繊維膜分離装置の場合の5分未満に低減させる。上で説明したように、溶媒の添加は、下記の例においてグラフで示したように分離能力を更に向上させる。

30

【0026】

ライン17を経て下側層23の苛性溶液の取り出し速度は、この層のDSO量を硫黄として測定した時に5ppm以下とするために必要な正確な滞留時間を維持するように調整される。流17の分離苛性溶液は、そのDSO含有量が5ppm未満になることを保証するために、仕上げ装置24で更に精製することができる。多くの仕上げ方法が技術として周知であり、その多くは、液/液接触技術を含んでいる。次に、最終的な精製苛性物が、希薄苛性物として容器24から取り出され、ライン5を経て苛性処理区画3に循環される。

40

【実施例】

【0027】

本発明の驚くべき、及び予想外の性能を説明するために、本発明の繊維膜分離装置に対する従来の重力沈降装置(CGS)を比較するための実験室的試験を行った。ARI(登録商標)-120L固体触媒を詰め込んだ直径1インチの酸化装置を用い、約7,000ppm硫黄濃度のエチルメルカプチドを含む濃苛性溶液を、約125°Fの温度、4

50

、0 L H S V、及び25 p s i g 背圧の条件で、99%以上の転化率になるように酸化処理した。約300ml / 分の速度で空気を注入した。分離試験では、約1.5ml / 分の速度で酸化装置にケロシンを注入した。

【0028】

ジエチルジスルフィドとして約7,000ppmのD S O 硫黄を含有する酸化装置からの流出液を、まず、直径3インチのC G S に供給し、重力により沈降させた。5及び90分の滞留時間の後、苛性物中のD S O 量は、それぞれ約76及び6ppmに低下した(図2)。

【0029】

次に、C G S を繊維膜分離装置と置き換えたが、その結果、この繊維は極めて大きい表面積を与えた。この繊維膜分離装置は、直径3/8インチの導管内に配置された囲い板中に150本の金属繊維を含有した。酸化装置に溶媒注入を行った時にも、これと同一の構成を用いた。

10

【0030】

図2に示したグラフは、C G S に対する繊維膜分離装置の比較である。C G S では、苛性物は、5分の滞留時間で76ppmのD S O を含有した。驚くことに、本発明の繊維膜分離装置は、5分の同じ滞留時間で僅かに12ppmの苛性物のD S O 含有量を示した。

【0031】

また、酸化装置に5容量%の溶媒(ケロシンとして)を添加した効果は、図2に示す。繊維膜分離と組み合わせた溶媒の注入は、5分の滞留時間でD S O 含有量を4ppmに低減させた。

20

【0032】

特別な実施形態に関する前述の説明は、本発明の一般的特性を十分に明らかにしているので、他者は、現在の知識を応用することにより、包括的概念から逸脱することなく、このような特別な実施形態を容易に変性することができ、及び/又は種々の用途に適合することができる。それ故、このような適合及び変性は、開示した実施形態と同等物であるとする意図、及び範囲に含まれる。本明細書中で用いた、言い回し及び用語は、説明のためであって、限定のためでないことを理解されたい。

【0033】

多くの開示した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、多くの代替の形態をとることができる。したがって、機能的記述を伴って、上の明細書又は以下の特許請求の範囲で見ることができるような、「・・するための手段」及び「・・する方法」の表現、又は任意の方法工程用語は、上の明細書に開示した実施形態と厳密に同等であるか否かに拘わらず、即ち同一機能を達成するための他の手段又は工程を用いることができる場合でも、あらゆる構造的、物理的、化学的、又は電気的要素又は構造、又はあらゆる方法工程を定義し及び有効範囲とするものである。及び、このような表現は、以下の特許請求の範囲の用語に関して最も広い解釈が与えられると理解されたい。

30

【符号の説明】

【0034】

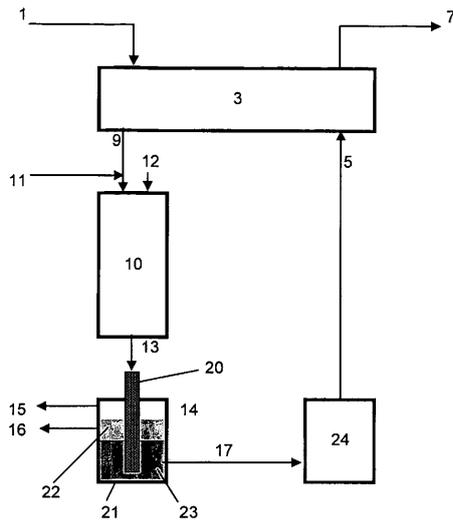
- 1 ライン
- 3 苛性処理区画
- 5 ライン
- 7 ライン
- 9 ライン
- 10 酸化装置
- 11 溶媒流
- 12 ライン
- 13 ライン
- 14 分離装置

40

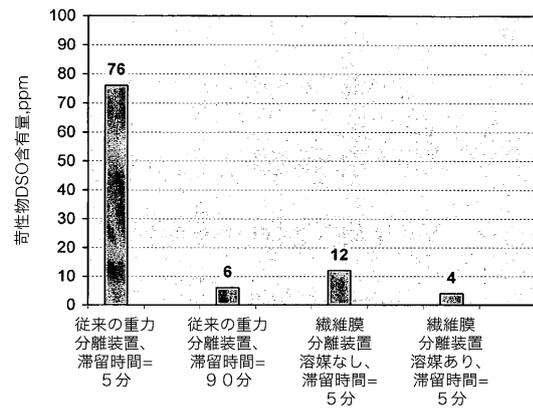
50

- 1 5 ライン
- 1 6 ライン
- 1 7 ライン
- 2 0 繊維束
- 2 1 回収容器
- 2 2 上側層
- 2 3 下側層
- 2 4 仕上げ装置

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 チャン、ティエユン
アメリカ合衆国、テキサス、ベレア、ジョナサン ストリート 4320
- (72)発明者 ターナー、ヴィ.、キース
アメリカ合衆国、テキサス、ラ ポルテ、グリーン メドウ ドライブ 9907

審査官 澤村 茂実

- (56)参考文献 特開2003-027068(JP,A)
特開昭61-157582(JP,A)
特開平03-030803(JP,A)
特表昭63-503547(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|---------------|
| C10G | 1/00 - 99/00 |
| C07C | 7/00 - 7/20 |
| C10L | 3/00 - 3/04 |
| B01D | 17/00 - 17/12 |