

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4686822号
(P4686822)

(45) 発行日 平成23年5月25日 (2011.5.25)

(24) 登録日 平成23年2月25日 (2011.2.25)

(51) Int.Cl.		F I	
C 1 O G 65/06	(2006.01)	C 1 O G 65/06	
C 1 O G 45/04	(2006.01)	C 1 O G 45/04	Z
C 1 O G 45/34	(2006.01)	C 1 O G 45/34	

請求項の数 12 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2000-204009 (P2000-204009)	(73) 特許権者	591007826
(22) 出願日	平成12年7月5日 (2000.7.5)		イエフベ エネルジ ヌヴェル
(65) 公開番号	特開2001-55584 (P2001-55584A)		I F P E N E R G I E S N O U V E L
(43) 公開日	平成13年2月27日 (2001.2.27)		L E S
審査請求日	平成19年7月2日 (2007.7.2)		フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ マ
(31) 優先権主張番号	9910653		ルメゾン セデックス アヴニユ ド
(32) 優先日	平成11年8月19日 (1999.8.19)		ワープレオ 1エ4
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100060874
			弁理士 岸本 瑛之助
		(74) 代理人	100024418
			弁理士 岸本 守一
		(74) 代理人	100079038
			弁理士 渡邊 彰
		(74) 代理人	100083149
			弁理士 日比 紀彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫黄含有量の低いガソリンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも下記の段階からなる、硫黄含有量の低いガソリンの製造方法。

段階 a 1 : 原料ガソリン中に存在するジオレフィン類の少なくとも1つの選択的水素化であって、第VIII族の少なくとも1つの金属を含む触媒の存在下および圧力：0 . 4 ~ 5 MP a、毎時容積流量：1 ~ 2 0 h⁻¹、温度：5 0 ~ 2 5 0 および供給原料に対する水素の比：5 ~ 5 0 リットル/リットルの条件下に行われる、段階、

段階 a 2 : ガソリン中に存在する軽質含硫黄生成物の分子量を増大させる少なくとも1つの段階であって、第VIII族の少なくとも1つの元素を含む触媒または樹脂を含む触媒上で行われる、段階、

段階 b : 段階 a 1 または a 2 で得られるガソリンの、2つの留分、すなわち実質的に硫黄が欠けておりかつ原料ガソリンの最も軽質なオレフィン類を含有する一方の留分（軽質ガソリン）、および原料ガソリン中に最初に存在する含硫黄化合物の大部分が濃縮される他方の留分（重質ガソリン）への少なくとも1つの分離、

段階 c : 不飽和含硫黄化合物を分解または少なくとも部分的に水素化できるようにする触媒上での、この触媒上でのオレフィン類の水素化が制限される条件下での、段階 b で分離される重質ガソリンの少なくとも1つの処理であって、該触媒は、第VIII族の少なくとも1つの元素および/または第VIB族の少なくとも1つの元素を含み、酸化物で表わされる第VIII族の金属含有量は、0 . 5 ~ 1 5 重量%であり、酸化物で表わされる第VI族の金属含有量は、1 . 5 ~ 6 0 重量%であり、前記条件は、温度：2 1 0 ~ 3 2 0 、圧力：

1 ~ 4 MP a、容積流量：1 ~ 20 h⁻¹ および H₂ / H C 比：100 ~ 600 リットル / リットルである、段階、

段階 d：オレフィン類の制限された水素化を伴って、段階 c で変換されない不飽和含硫黄化合物、より好ましくは直鎖状および / または環状飽和含硫黄化合物を分解できるようにする触媒上での、段階 c の間に生成する H₂ S を除去しない、段階 c で得られる重質ガソリンの少なくとも 1 つの処理であって、該触媒は、第 VIII 族の少なくとも 1 つの元素を含み、第 VIII 族の金属含有量は 1 ~ 60 重量% であり、条件は、温度：280 ~ 400
、圧力：0.5 ~ 5 MP a、容積流量：0.5 ~ 10 h⁻¹ および H₂ / H C 比：10 ~ 600 リットル / リットルである、段階。

【請求項 2】

段階 a 1 および段階 a 2 が同じ反応器内かつ同じ触媒上で同時に達成される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

軽質ガソリンが付加的な後処理を受けない、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

軽質ガソリンが抽出スイートニングを受ける、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 5】

段階 c および段階 d で脱硫される重質ガソリンが不活性ガスでストリップされる、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 6】

段階 c および段階 d が少なくとも 2 つの異なる反応器内で行なわれる、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 7】

軽質ガソリンと重質ガソリンとが処理後に混合される、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 8】

段階 a 1 および段階 a 2 で 1 つの同じ触媒が使用される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

段階 c および段階 d で使用される触媒が硫化される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】

段階 c および段階 d が、直列に配置された 2 つの反応器内で行なわれ、それによって第 2 の反応器が、第 1 の反応器の流出液を完全に処理する、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 11】

段階 c および段階 d が、直列に配置された 2 つの反応器内で行なわれ、それによって第 2 の反応器が、第 1 の反応器の流出液を完全に処理し、そこで段階 a 1、段階 a 2 および段階 d の触媒が、元素周期律表第 VIII 族の少なくとも 1 つの元素を含み、段階 c の触媒が、第 VIII 族の元素と第 VI b 族の元素とからなる群の中から選ばれる少なくとも 1 つの元素を含む、請求項 3 記載の方法。

【請求項 12】

段階 a 1 および段階 a 2 で 1 つの同じ触媒が使用される、請求項 1 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ガソリンの生産量を顕著に減少させることなく、オレフィン類の水素化により引き起こされるオクタン価の減少を最小限にすることにより、硫黄含有ガソリン留分全体の等級を上げ、該ガソリン留分の全硫黄含有量を非常に低いレベルに減少できるようにする、硫黄含有量の低いガソリンの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

新しい環境基準に合致する、改質ガソリンの製造は、特に、オレフィンの濃度がわずかに減少させられるが、芳香族（主にベンゼン）および硫黄の濃度がかなりの程度まで減少

10

20

30

40

50

させられることを要求する。接触分解ガソリンは、ガソリンプールの30～50%に相当してもよいが、高いオレフィンおよび硫黄の含有量を有する。改質ガソリン中に存在する硫黄は、ほとんど90%になることがあり、接触分解ガソリン（FCC、「流動接触分解」または流動床接触分解）に起因すると考えられる。従って、ガソリンおよび主にFCCガソリンの脱硫（水素化脱硫）が規格値を達成することが明らかに重要である。

【0003】

接触分解に送られる供給原料の水素化処理（水素化脱硫）は、典型的に100ppmの硫黄を含有するガソリンを生じる。

【0004】

しかしながら、接触分解供給原料の水素化処理装置は厳しい温度および圧力条件下で作動し、このことは重要な投資の努力を想定する。加えて、供給原料の全体は脱硫されるべきであり、このことは非常に大きな体積の供給原料の処理を伴う。

【0005】

接触分解ガソリンの水素化処理（または水素化脱硫）は、当業者に知られている標準条件下で行なわれるとき、留分の硫黄含有量を減少できるようにする。

【0006】

しかしながら、この方法は、水素化処理の間、すべてのオレフィン類の飽和によって引き起こされる、留分のオクタン価の非常に著しい低下を引き起こすという大きな欠点を有する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、水素化処理の前の軽質ガソリンと重質ガソリンとの分離は、米国特許US-A-4397739号に既に記載されている。このタイプの分離は、オレフィンに富み、硫黄含有量が低い軽質留分を分離できるようにし、このことは、将来の規格値と、オレフィンに乏しく、原料ガソリンの多量の硫黄を含有する豊富な重質留分とはもはや両立できない。この米国特許は、ガソリンの軽質留分および重質留分への分別と重質留分の特殊な水素化脱硫とを含む、ガソリンの水素化脱硫方法を提案するが、軽質ガソリン中に存在する硫黄を除去するための解決法は提案されていない。

【0008】

対照的に、米国特許US-A-4131537号は、ガソリンを沸点の関数としていくつかの留分、好ましくは3つに分別し、異なってもよい条件下、元素周期律表第VIB族および/または第VIII族の少なくとも1つの金属を含む触媒の存在下でそれらを脱硫することが有利であることを教示している。この特許は、ガソリンが3つの留分に分別されるとき、および中間の沸点を有する留分が温和な条件下で処理されるときに最大の利益が得られることを示している。

【0009】

ヨーロッパ特許出願EP-A-0755995号は、少なくとも2つの段階を含む、FCCガソリンの脱硫方法について述べている。第1段階は、200～350の温度での60～90%の脱硫率を伴う接触水素化脱硫であり、その段階は、0.1容量%未満の硫化水素（ H_2S ）を含有する供給原料の存在下で行なわれる。第2段階も、このように場合によっては次の段階であり、200～300で、0.05容量%未満の H_2S を含む供給原料の存在下で操作される接触水素化脱硫段階である。この段階で脱硫率は60～90%である。この方法において、 H_2S の濃度は非常に低いレベルに保たれるべきである。従って、再循環される過剰の水素の場合には、再循環ガスが0.1容量%未満の H_2S を含有するように、一般に H_2S を、例えばアミン類を用いる吸収段階で、第2段階の後、および次の段階で除去する必要がある。第2段階の入口で最大限の H_2S 含有量（0.05容量%）を観測するために、第1段階と第2段階との間で H_2S を除去するのも好ましい。従って、第1段階において60%より高い脱硫率を考慮すると、硫黄上に供給されるガソリンについて、このような除去が必要である。

【0010】

10

20

30

40

50

ヨーロッパ特許出願 E P - A - 0 7 2 5 1 2 6 号は、ガソリンが、脱硫しやすい化合物に富む、少なくとも1つの第1留分と、脱硫しにくい化合物に富む第2留分とを含む多くの留分に分離される、分解ガソリンの水素化脱硫方法について述べている。この分離を行なう前に、予め分析によって、含硫黄生成物の分布を決定する必要がある。これらの分析は、装置および分離条件を選択する必要がある。

【 0 0 1 1 】

このヨーロッパ特許出願において、このように、軽質分解ガソリン留分が分別されずに脱硫されるとき、軽質分解ガソリン留分のオレフィン含有量およびオクタン価が著しく低下することが示される。対照的に、該軽質留分を7~20の留分に分別し、ついでこれらの留分の硫黄およびオレフィンの含有量を分析すると、最も含硫黄化合物に富む、1つまたは複数の留分を決定できるようになり、これらの留分は、ついで同時にまたは別々に脱硫され、脱硫されてもよい、またはよくない他の留分と混合される。このような方法は複雑で、処理されるガソリンの組成の各変化において再生されるべきである。

10

【 0 0 1 2 】

フランス特許出願 9 8 / 1 4 4 8 0 号は、ガソリンを軽質留分と重質留分とに分別し、ついでニッケルをベースとする触媒上での軽質ガソリンの特殊な水素化処理と、第VIII族の少なくとも1つの金属および/または第VIb族の少なくとも1つの金属を含む触媒上での重質ガソリンの水素化処理とを行なう利点を教示している。

【 0 0 1 3 】

ガソリンを分別すること、ついで水素化脱硫反応器の異なるレベルで留分を導入すること、および異性化によって記録されるオクタン損失を埋め合わせるために、Z S M - 5 ゼオライト上で、脱硫された留分を転換することからなる、ガソリンの水素化処理方法も、例えば米国特許 U S - A - 5 2 9 0 4 2 7 号に提案されてきた。

20

【 0 0 1 4 】

これらの方法において、処理されるガソリンは一般に70より高い出発点を有している。しかしまた、軽質ガソリンを別々に(C5(5個の炭素原子を有する炭化水素)と70との間に沸点を有する化合物に相当する留分)、例えばスイートニングによって処理することが必要である。

【 0 0 1 5 】

米国特許 U S - A - 5 3 1 8 6 9 0 号は、ガソリンの分別と軽質留分のスイートニングとを用いる方法を提案しており、一方、重質留分は脱硫され、ついでZ S M - 5 上で転換され、温和な条件下で再び脱硫される。この技術は、メルカプタン類以外の含硫黄化合物が実質的に欠けている軽質留分を得るための粗ガソリンの分離に基づく。このことにより、メルカプタン類を除去するスイートニングのみによって、該留分を処理できるようになる。

30

【 0 0 1 6 】

重質留分は、このように、水素化処理の間に部分的に飽和される、比較的多量のオレフィン類を含有する。オレフィン類の水素化に関係するオクタン価の低下を埋め合わせるために、その特許は、オレフィン類を製造する、ゼオライトZ S M - 5 上での分解を推奨するが、この方法は生産量に損害を与える。加えて、これらのオレフィン類は、メルカプタン類を改質するための媒質中に存在するH₂Sと再結合することがある。従って、スイートニングまたは付加的な水素化脱硫を行なうことが必要である。

40

【 0 0 1 7 】

本発明の目的は、上記の従来技術の問題を解決し、ガソリンの生産量を顕著に減少させることなく、オレフィン類の水素化により引き起こされるオクタン価の減少を最小限にしながら、硫黄含有ガソリン留分全体の、好ましくは接触分解ガソリン留分の等級を上げ、該ガソリン留分中の硫黄含有量を非常に低いレベルに減少できるようにする、硫黄含有量の低いガソリンの製造方法を提供しようとするにある。

【 0 0 1 8 】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、本発明による方法は、硫黄を含有するガソリン留分(原料

50

ガソリン)からの硫黄含有量の低いガソリンの製造方法である。その方法は少なくとも下記の段階からなる。

【0019】

段階 a 1 : 原料ガソリン中に存在するジオレフィン類の少なくとも1つの選択的水素化、
 段階 a 2 : 場合によっては、ガソリン中に存在する軽質含硫黄生成物の分子量を増大させることを目的とする少なくとも1つの段階。この段階 a 2 は、場合によっては、同じ反応器または異なる反応器内で、原料ガソリンの全体または一部について、段階 a 1 と同時に達成されてもよい。この段階 a 2 はまた、段階 a 1 で水素化されるガソリンの全体または一部について、別々に行なわれてもよい、

段階 b : 段階 a 1 または段階 a 2 で得られるガソリンの、2つの留分、すなわち実質的に硫黄が欠けておりかつ原料ガソリンの最も軽質なオレフィン類を含有する一方の留分(軽質ガソリンまたは軽質留分)、および原料ガソリン中に最初に存在する含硫黄化合物の大部分が濃縮される他方の留分(重質ガソリンまたは留分)への少なくとも1つの分離、

段階 c : 不飽和含硫黄化合物、特に、例えばチオフェン化合物のような環状含硫黄化合物および芳香族含硫黄化合物さえも分解または少なくとも部分的に水素化できるようにする触媒上での、この触媒上でのオレフィン類の水素化が制限される条件下で適用されることによる、段階 b で分離される重質ガソリンの少なくとも1つの処理、

段階 d : オレフィン類の制限された水素化を伴って、含硫黄化合物、より好ましくは直鎖状および/または環状飽和含硫黄化合物を分解できるようにする触媒上での、段階 c の間に生成する H₂S を除去しない、段階 c で得られる重質ガソリンの少なくとも1つの処理

【0020】

これらの接触処理は、2つの触媒を含有する単一の反応器内で、または少なくとも2つの異なる反応器内で行なわれてもよい。処理が2つの反応器で行なわれるとき、2つの後者の反応器は直列に配置され、それによって、好ましくは第1の反応器と第2の反応器との間で液体とガスとの分離なしに、第2の反応器が、好ましくは第1の反応器の出口における流出液を完全に処理する。段階 c および/または段階 d の一方および/または他方について、平行または直列のいくつかの反応器を使用することもできる。

【0021】

さらに、段階 c の流出液を段階 d の1つまたは複数の水素化脱硫反応器の入口に送る前に、段階 c の間に生成する H₂S を除去する必要はない。

【0022】

従って、本発明による方法の利点の一つは、段階 c と段階 d との間で H₂S 含有量を調節する必要がないという事実にある。

【0023】

さらに、段階 e が好ましくは段階 d の後で行なわれ、この段階は、段階 b で分離される軽質ガソリンと、段階 d から得られる重質ガソリンとを混合することからなる。

【0024】

好ましくは、脱硫後に重質ガソリンに含まれる液体とガスを分離することなく、段階 d から得られる脱硫された重質ガソリンのすべては、段階 b から来る軽質ガソリンと混合され、場合によっては、全体的に脱硫された重質ガソリンから H₂S を除去するために、不活性ガスによる簡単なストリッピングを行なってもよい。

【0025】

いくつかの特殊な場合、軽質ガソリンおよび脱硫された重質ガソリンの開発は、別々に行なわれる。このとき段階 e を行なう必要はない。

【0026】

【発明の実施の形態】

つぎに、本発明の実施の形態を説明する。

【0027】

本発明による方法の供給原料は、硫黄を含有するガソリン留分、好ましくは、接触分解装

10

20

30

40

50

置から得られるガソリン留分であり、その沸点の範囲は、典型的にほぼ、5個の炭素原子を有する炭化水素類(C5)の沸点から約250までにあたる。ガソリン留分の終点は、ガソリン留分が得られる製油所および市場での制約に依存するが、終点は一般に、上記の限界内にとどまる。

【0028】

本発明は、好ましくは接触分解装置から得られ、制限された硫黄含有量を有するガソリンが得られるようにする方法について述べる。この方法において、ガソリンは、まずジオレフィン類の選択的水素化処理を、ついで場合によっては、ガソリンの最も軽質な含硫黄化合物を重質にすることを目的とする段階を受け、その化合物は分別後、軽質ガソリン中にあるべきであり、ついで、少なくとも2つの適切な触媒、すなわち、例えばチオフェン化合物のような、ガソリン中に存在する不飽和硫黄化合物の変換を促進する、少なくとも1つの第1の触媒と、重質留分中に既に存在するか、第1段階の間に製造される、直鎖状または環状飽和硫黄化合物の選択的変換を促進する、少なくとも1つの第2の触媒との組み合わせによる重質ガソリンの処理を受ける。

10

【0029】

この構成によって、最後に、高い脱硫率についても、オレフィン含有量またはオクタン価の著しい減少のない、脱硫されたガソリンが得られるようになり、従って、このことによって、軽質ガソリンを処理するか、ガソリンのオクタン価を取り戻せるようにする方法に頼る必要はない。この方法のために、以下に明記する適切な操作条件下で、著しい水素化脱硫率が達成される。

20

【0030】

本発明の方法によって処理される供給原料に含まれる含硫黄基は、メルカプタン類、または例えばチオフェン類もしくはアルキルチオフェン類のような複素環式化合物、または例えばベンゾチオフェンもしくはジベンゾチオフェンのようなより重質な化合物であってもよい。ガソリンが2つの留分、すなわちオレフィンに富む軽質留分と、オレフィン類に欠ける重質留分とに分別されるとき、軽質含硫黄化合物(例えばエチルメルカプタン、プロピルメルカプタンおよび場合によってはチオフェン)が、部分的におよび完全にさえ軽質ガソリン中に存在してもよい。このとき、この軽質留分が含有する硫黄を除去するために、軽質留分に付加的処理を適用することが必要である。従来の方法では、この処理は、ガソリンから、メルカプタンの形で存在する軽質硫黄化合物を除去できるようにする抽出スイートニングである。この処理が操作の費用を必然的に増加させるという事実に加えて、ただ硫黄がメルカプタンの形であるならば、この処理は使用できる。このように、軽質ガソリン中にチオフェンを存在させないように、ガソリンの分別点は制限される。それによって後者は、一定の数の炭化水素類を有する共沸混合物を生成し、あまりにも多量のチオフェン留分をこの留分に移動させないように、ガソリン中でC5オレフィン類とC6オレフィン類の小さい部分のみを分離できる。

30

【0031】

軽質ガソリン中に存在するオレフィン類のより大きな留分を、付加的な処理なしに、この留分の硫黄含有量を制限しながら回収できるようにするため、軽質含硫黄化合物を、より高い沸点を有し、分離後に重質ガソリン中に再び見られる含硫黄化合物に変換できるようにする条件下および触媒上で供給原料を処理することが好ましくは提案される。重質ガソリンは、規定された条件下、オレフィン類の水素化率、従ってオクタンの損失を制限しながら、高い脱硫レベルに到達できるようにする触媒体系を用いて脱硫される。

40

【0032】

接触分解(FCC)によって製造されるガソリン留分の硫黄含有量は、留分の終点と同様に、接触分解(FCC)において処理される供給原料の硫黄含有量に依存する。一般に、ガソリン留分全体の硫黄含有量、特に接触分解(FCC)から得られる硫黄含有量は、100重量ppmより高く、最も多くの場合、500重量ppmより高い。200より高い終点を有するガソリンについて、硫黄含有量はしばしば1000重量ppmより高く、ある場合には、4000~5000重量ppmのオーダーの値に達することさえある。

50

【0033】

本発明による方法は、特にガソリンの高い脱硫率が要求されるとき、すなわち脱硫されたガソリンが、原料ガソリンの硫黄を多くても10%、場合によっては多くても5%、さらには、90%より高い、さらに95%または98%より高い脱硫率に相当する原料ガソリンの硫黄を多くても2%含有すべきであるときに適用される。

【0034】

本発明による硫黄含有量の低いガソリンの製造方法は、少なくとも下記の段階からなる。

【0035】

段階a1：好ましくはガソリン留分全体からなる供給原料の、オレフィン類を水素化することなく、ガソリンのジオレフィン類を選択的に水素化できるようにする触媒上の通過によって行なわれる、少なくとも1つの段階。

10

【0036】

段階a2：原料ガソリンまたは段階a1で水素化されたガソリンの全部または一部、好ましくは原料ガソリンまたは段階a1で水素化されたガソリンの全部を、軽質含硫黄化合物（例えばエチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、チオフェン）またはオレフィン類の全部または一部をより重質な含硫黄化合物に少なくとも部分的に変換できるようにする触媒上を通過させることからなる、場合によっては少なくとも1つの場合による段階。

【0037】

この段階は、好ましくは、例えば原料ガソリンを、ジオレフィン類の水素化と軽質含硫黄化合物またはオレフィン類のより重質な含硫黄化合物への変換の両方ができる触媒上、またはしかしこの変換を段階a1と同じ反応器内で行なえるようにする別個の触媒上を通過させることによって、段階a1と同時に行なわれる。場合によっては、あるタイプの供給原料中で、段階a1または段階a2の最後にメルカプタン類の増加を観察することができ、このメルカプタン類の増加は、おそらく高分子量のジスルフィド類の水素化分解による。

20

【0038】

段階b：原料ガソリンを軽質ガソリンと重質ガソリンとに分離することを目的とする、少なくとも1つの段階。軽質ガソリンの硫黄含有量を制限し、好ましくは付加的な後処理をすることなく、ガソリンプール中で使用できるようにするために、軽質ガソリンと重質ガソリンの分別点が決定される。

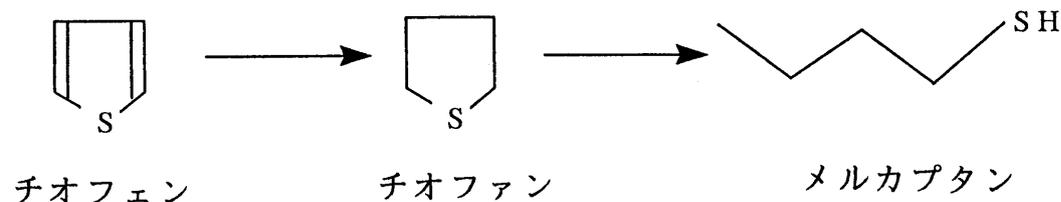
30

【0039】

段階c：ガソリンの重質ガソリンの少なくとも一部の、例えばチオフェン化合物のような、該供給原料中に存在する不飽和含硫黄化合物の少なくとも一部の、例えばチオファン類（またはチアシクロペンタン類）またはメルカプタン類のような飽和化合物への、下記式で表わされる一連の反応による変換を可能にする触媒上での処理を含む、少なくとも1つの段階。

【0040】

【化1】



40

【0041】

50

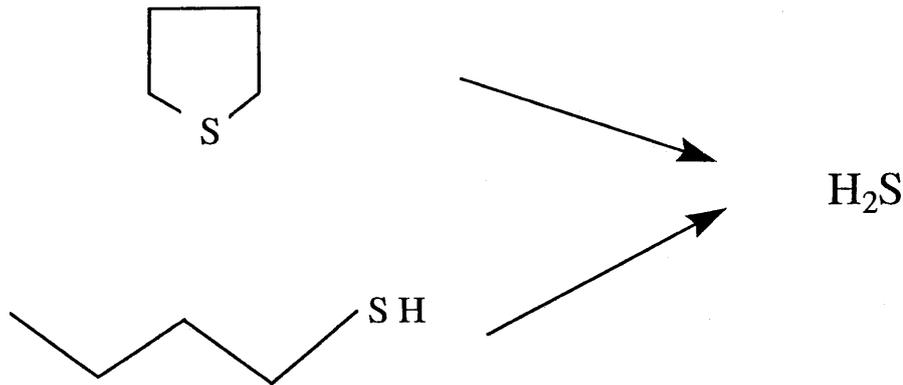
H₂Sの放出を伴う全体的な分解の反応も可能である。この水素化反応は、例えば元素周期律表第VIII族の少なくとも1つの金属および/または第VIb族の少なくとも1つの金属を、好ましくは少なくとも部分的に硫化物の形で含む触媒のような、これらの反応を促進するあらゆる触媒上で行なうことができる。このような触媒が使用されるとき、オレフィン類の水素化を制限しながら、チオフェン化合物のような不飽和化合物を少なくとも部分的に水素化できるように、操作条件が調節される。

【0042】

段階d：原料ガソリン中に存在するか、段階cで得られる飽和含硫黄化合物が、下式の反応例に従ってH₂Sに転換される、少なくとも1つの段階。

【0043】

【化2】



【0044】

この処理は、飽和硫黄化合物（主にチオファン型またはメルカプタン型化合物）の転換を可能にするあらゆる触媒上で行なうことができる。この処理は、例えばニッケル、モリブデンまたはコバルトをベースとする触媒上で行なうことができる。

【0045】

このように脱硫されたガソリンは、ついで場合によっては、水素化脱硫の間に生成するH₂Sを除去するためにストリップされる（すなわち、好ましくは1つ以上の不活性ガスを含有するガス流をこのガソリンに通じる）。段階bで分離された軽質ガソリンおよび段階dで脱硫された重質ガソリンは、ついで場合によっては、混合されて（段階e）製油所のガソリンプールに送られても、混合されずに別々に使用されてもよい。

【0046】

本発明による方法の利点の1つは、段階cと段階dとの間でH₂S含有量を調節する必要がないという事実にある。段階cから得られる流出液は、H₂S含有量の調節なしに、好ましくは液体とガスとの分離、またはこの流出液に含まれる化合物の中間の除去なしに、直接段階dに送られてもよい。段階dの供給原料中の、一般に0.07容量%より高い、さらに0.1容量%より高い含有量でのH₂Sの存在下で、実際に高い水素化脱硫率に到達する。

【0047】

本発明による方法の段階について、以下により詳細に述べる。

【0048】

- ジオレフィン類の水素化（段階a1）：

ジエン類の水素化は、処理される硫黄を含有するガソリン留分中に存在するジエン類のほとんどすべてを、水素化脱硫の前に除去できるようにする段階である。水素化は、好ましくは、一般に元素周期律表第VIII族の、好ましくは白金、パラジウムおよびニッケルによ

10

20

30

40

50

って形成される群の中から選ばれる少なくとも1つの金属と支持体とを含む触媒の存在下で、本発明による方法の第1段階(段階a1)で起こる。例えば、アルミナ、シリカまたはアルミナを少なくとも50%含有する支持体のような不活性な支持体に担持された、ニッケルをベースとする、またはパラジウムをベースとする触媒が使用される。

【0049】

使用される圧力は、反応器内の液相中で処理される、60重量%より高い、好ましくは80重量%、より好ましくは95重量%のガソリンを維持するのに適しており、最も一般的には約0.4~約5MPa、好ましくは1MPaより高く、より好ましくは1~4MPaである。処理される液体の毎時容積流量は、約1~約20h⁻¹(時間当たりの触媒の体積当たりの供給原料の体積)、好ましくは4~10h⁻¹、非常に好ましくは5~8h⁻¹である。温度は、ジオレフィン類の十分な転換を確実にするために、最も一般的には約50~約250、好ましくは80~200、より好ましくは100~190である。非常に好ましくは、温度は180程度が良い。リットルで表わされる、供給原料に対する水素の比は、一般に5~50リットル/リットル、好ましくは8~30リットル/リットルである。

10

【0050】

操作条件の選択は特に重要である。操作は、最も一般的には、加圧下に、ジオレフィン類を水素化するために必要な化学量論値に対して過剰の量の水素の存在下で行なわれる。水素および処理される供給原料は、上昇流または下降流で、好ましくは固定触媒床を含む反応器に注入される。

20

【0051】

バイメタル触媒を形成するために、例えばモリブデンまたはタングステンのようなもう1つの金属を主金属に組み合わせてもよい。このような触媒配合の使用は、例えばフランス特許FR2764299号に記載されている。

【0052】

接触分解ガソリンは、ジオレフィン類を数重量%まで含有してもよい。水素化後、ジオレフィン含有量は、一般に3000ppm未満、さらに2500ppm未満、より好ましくは1500ppm未満に減少させられる。ある場合、500ppm未満の含有量を得ることができる。選択的水素化後のジエン含有量を、必要に応じて、250ppm未満に減少させることさえできる。

30

【0053】

本発明による方法の特別な実施態様によると、ジエン類の水素化段階は、供給原料全体および所望の反応を行なうために必要な量の水素が横断する接触反応帯域を含む接触水素化反応器内で起こる。

【0054】

- 軽質硫黄化合物のより重質な化合物への変換(段階a2):
この場合による段階は、分離段階bの最後に軽質ガソリン中に見られる軽質硫黄化合物を、重質ガソリン中に運ばれる、より重質な含硫黄化合物に変換することからなる。この段階は、好ましくは、元素周期律表第VIII族(新しい周期表の第8、9および10族)の少なくとも1つの元素を含む触媒上、または樹脂を含む触媒上で行なわれる。

40

【0055】

この場合による段階を、場合によっては、段階a1と同時に進んでもよい。例えば、ジオレフィン類の水素化の間、メルカプタンの形の化合物の少なくとも一部が変換されるような条件下で操作することが特に有利であることがある。メルカプタン含有量の一定の減少がこのように得られる。このことを行なうために、パラジウムをベースとする触媒を有利に使用するヨーロッパ特許出願EP-A-0832958号に記載されたジエン類を水素化する方法、またはフランス特許FR2720754号に記載された方法を使用することができる。

【0056】

もう1つの可能性は、例えば米国特許US-A-3691066号の方法において推奨され

50

る触媒のような、段階 a 1 の触媒と同一または異なる、ニッケルをベースとする触媒を使用することであり、その触媒は、メルカプタン類（ブチルメルカプタン）を、より重質な含硫黄化合物（メチルチオフェン）に変換できるようにする。

【 0 0 5 7 】

この段階を行なうためのもう 1 つの可能性は、チオフェンを、沸点がチオフェンの沸点（ 121 ）より高いチオファンに、少なくとも部分的に水素化することにある。この段階を、ニッケル、白金またはパラジウムベースを有する触媒上で行なってもよい。この場合、温度は一般に $100 \sim 300$ 、好ましくは $150 \sim 250$ である。供給原料中に存在するオレフィン類の水素化を減少させながら、チオフェン化合物の所望の水素化を可能にするために、 H_2 / 供給原料比は、 $5 \sim 20$ リットル / リットル、好ましくは $5 \sim 15$ リットル / リットルに調節される。容積流量は一般に $1 \sim 10 h^{-1}$ 、好ましくは $2 \sim 4 h^{-1}$ であり、圧力は $0.5 \sim 5 MPa$ 、好ましくは $1 \sim 3 MPa$ である。

10

【 0 0 5 8 】

この段階を行なうためのもう 1 つの可能性は、メルカプタン類の形の含硫黄化合物のオレフィン類への付加を行なえるようにし、かつこれらの同じオレフィン類によるチオフェンのアルキル化反応を行なえるようにする酸機能を有する触媒上をガソリンを通過させることにある。この段階は、例えば処理されるガソリンを、アンバリスト (Amberlyst) 15 のような樹脂上を通過させることにより行なうことができる。オレフィン類のオリゴマー化の寄生反応を制限しながら、所望の転換を行なうために、操作条件が調節される。操作は一般に $10 \sim 150$ 、好ましくは $10 \sim 70$ の温度で、液相の存在下で行なわれる。操作圧力は $0.1 \sim 2 MPa$ 、好ましくは $0.5 \sim 1 MPa$ である。容積流量は一般に $0.5 \sim 10 h^{-1}$ 、好ましくは $0.5 \sim 5 h^{-1}$ である。この段階において、メルカプタン類の転化率は、一般に 50% より高く、チオフェンの変換率は、一般に 20% より高い。

20

【 0 0 5 9 】

場合によっては使用される酸触媒のオリゴマー化活性を減少させるために、アルコール類、エーテル類または水のような、酸触媒のオリゴマー化活性を抑制するための既知の化合物でガソリンを補ってもよい。

【 0 0 6 0 】

- ガソリンの 2 つの留分への分離（段階 b）：
この段階において、ガソリンは 2 つの留分に分別される、すなわち
- 好ましくは硫黄含有量を減少させることを目的とする他の処理なしに、この留分を使用できるようにする、制限された残留硫黄含有量を有する軽質留分；
- 供給原料中に最初に存在する硫黄の大部分が濃縮される、重質留分。

30

【 0 0 6 1 】

この分離は、好ましくは、分離器 (splitter) とも呼ばれる標準の蒸溜塔を用いて行なわれる。この精溜塔は、小さな割合の硫黄を含有するガソリンの軽質留分と、原料ガソリン中に最初に存在した硫黄の大部分を含有する重質留分とを分離できるようにするべきである。

【 0 0 6 2 】

この塔は一般に、 $0.1 \sim 2 MPa$ 、好ましくは $0.2 \sim 1 MPa$ の圧力で作動する。この分離塔の理論段の数は、一般に $10 \sim 100$ 、好ましくは $20 \sim 60$ である。還流率は、溜出物の流れによって分割される塔内の液体通行量 (liquid traffic) の比として表わされ、 kg / 時で表わして、一般に単位未満、好ましくは 0.8 未満である。

40

【 0 0 6 3 】

分離の最後に得られる軽質ガソリンは、一般に C_5 オレフィン類の少なくとも全部、好ましくは C_5 化合物と C_6 オレフィン類の少なくとも 20% とを含有する。一般に、この軽質留分は低い硫黄含有量を有する。すなわち、一般に、軽質留分を燃料として使用する前に、軽質留分を処理することは不要である。

【 0 0 6 4 】

50

しかしながら、ある極端な場合、軽質ガソリンのスイートニングを考慮してもよい。

【0065】

- 不飽和硫黄化合物の水素化（段階c）：

この段階は、分離段階bの最後に得られる重質ガソリンに適用され、チオフェン化合物のような不飽和硫黄化合物の少なくとも一部を、飽和化合物、例えばチオフアン類（またはチアシクロペンタン類）またはメルカプタン類に変換すること、あるいは H_2S を生成するために、これらの不飽和含硫黄化合物を少なくとも部分的に水素化分解することからなる。

【0066】

この段階は、例えば、約210 ~ 約320、好ましくは220 ~ 290の温度で、一般に約1 ~ 約4 MPa、好ましくは1.5 ~ 3 MPaの圧力下で、水素の存在下、元素周期律表第VIII族の少なくとも1つの元素および/または第VIb族の少なくとも1つの元素を、少なくとも部分的に硫化物の形で含む触媒上の重質ガソリンの通過によって行なうことができる。液体の容積流量は、約1 ~ 約20 h^{-1} （時間当たりの触媒の体積当たりの液体の体積で表示）、好ましくは1 ~ 10 h^{-1} 、非常に好ましくは3 ~ 8 h^{-1} である。 H_2/HC 比は、100 ~ 600リットル/リットル、好ましくは300 ~ 600リットル/リットルである。

10

【0067】

本発明の方法に従って、ガソリンの不飽和含硫黄化合物の水素化を少なくとも一部行なうためには、一般に、適切な支持体上に、第VIII族の少なくとも1つの元素（新しい分類の第8、9および10族の金属、すなわち鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウムまたは白金）および/または第VIb族の少なくとも1つの元素（新しい分類の第6族の金属、すなわちクロム、モリブデンまたはタングステン）を含む少なくとも1つの触媒が使用される。

20

【0068】

酸化物で表わされる第VIII族の金属含有量は、一般に0.5 ~ 15重量%、好ましくは1 ~ 10重量%である。第VIb族の金属含有量は、一般に1.5 ~ 60重量%、好ましくは3 ~ 50重量%である。

【0069】

第VIII族の元素は、存在するとき、好ましくはコバルトであり、第VIb族の元素は、存在するとき、一般にモリブデンまたはタングステンである。コバルト - モリブデンのような組み合わせが好ましい。触媒の支持体は通常、多孔質固体、例えばアルミナ、シリカ - アルミナまたは他の多孔質固体、例えば単独のまたはアルミナもしくはシリカ - アルミナと混合されたマグネシア、シリカまたは酸化チタンである。重質ガソリン中に存在するオレフィン類の水素化を減少させるために、好ましくは、表面積の単位当たりの MoO_3 の重量%で表わされるモリブデン密度が0.07より大きく、好ましくは0.10より大きい触媒を使用することが有利である。本発明による触媒は、好ましくは、190 m^2/g 未満、より好ましくは180 m^2/g 未満、非常に好ましくは150 m^2/g 未満の比表面積を有する。

30

【0070】

1つまたは複数の元素の導入後、および場合によっては、触媒が成形された後（この段階が、基本元素を既に含有する混合物について行なわれるとき）、触媒は第1活性化段階にある。この活性化は、酸化ついで還元、または直接還元、または焼成単独に相当してもよい。焼成段階は、一般に空気流下、約100 ~ 約600、好ましくは200 ~ 450の温度で行なわれる。還元段階は、卑金属の酸化された形の少なくとも一部を金属に転換できるようにする条件下で行なわれる。この段階は、一般に水素流下、好ましくは少なくとも300に等しい温度で触媒を処理することからなる。還元はまた、部分的に化学的還元剤を用いて行なわれてもよい。

40

【0071】

触媒は好ましくは、少なくとも一部、硫化された形で使用される。硫黄の導入はすべての

50

活性化段階、すなわち焼成または還元段階の前または後で影響することがある。硫黄または含硫黄化合物が触媒上に導入されてきたとき、好ましくは酸化段階は行なわれない。硫黄または含硫黄化合物は、現場外で(ex situ)、すなわち本発明による方法が行なわれる反応器から離れて、または現場で(in situ)、すなわち本発明による方法に使用される反応器内で導入されてもよい。後者の場合、触媒は好ましくは上記の条件下で還元され、ついで少なくとも1つの含硫黄化合物を含有する供給原料の通過によって硫化される。その化合物は一旦分解され、硫黄の触媒への付着に終わる。この供給原料は気体または液体、例えば H_2S を含有する水素、または少なくとも1つの含硫黄化合物を含有する液体であってもよい。

【0072】

好ましい方法では、含硫黄化合物は現場外で触媒に添加される。例えば焼成段階後、含硫黄化合物は、場合によってはもう1つの化合物の存在下で触媒に導入されてもよい。触媒はついで乾燥され、本発明による方法を実施するために使用される反応器に移される。この反応器内で、触媒はついで、主金属の少なくとも一部を硫化物に変換するために、水素下で処理される。本発明に特に適している方法は、フランス特許FR-B-2708596号およびFR-B-2708597号に記載されている方法である。

【0073】

本発明による方法において、不飽和含硫黄化合物の転化率は15%より高く、好ましくは50%より高い。同じ段階において、オレフィン類の水素化率は、この段階の間、好ましくは50%未満、より好ましくは40%未満、非常に好ましくは35%未満である。

【0074】

この第1水素化段階から得られる流出液は、ついで好ましくは液体とガスとを分離することなく段階dへ送られ、この段階は、 H_2S で飽和された含硫黄化合物を分解できるようにする。

【0075】

- 飽和硫黄化合物の分解(段階d) :

この段階において、飽和硫黄化合物は、水素の存在下、適切な触媒上で変換される。段階cの間に水素化されない不飽和化合物の分解も同時に起こってもよい。この変換はオレフィン類の著しい水素化なしに行なわれる。すなわち、この段階の間、オレフィン類の水素化は、一般に原料ガソリンのオレフィン含有量に対して20容量%に制限され、好ましくは原料ガソリンのオレフィン含有量に対して10容量%に制限される。

【0076】

本発明による方法のこの段階に適合できる触媒は、制限しているこのリストなしに、一般に元素周期律表第VIII族の元素から選択される、好ましくはニッケル、コバルト、鉄、モリブデンおよびタングステンによって形成される群の中から選ばれる少なくとも1つの基本元素を含む触媒である。これらの金属は単独でまたは組み合わせて使用されてもよく、好ましくは担持され、硫化された形で使用される。段階dの触媒は、好ましくは段階cで使用される触媒とは異なる性質および/または組成を有する。

【0077】

本発明による触媒の卑金属含有量は、一般に約1~約60重量%、好ましくは5~20重量%、非常に好ましくは5~9重量%である。好ましい方法では、触媒は一般に、好ましくは球、ペレット、押出物、例えば三葉の形に成形される。金属は、予備成形された支持体への担持によって触媒に組み込まれてもよく、また、成形段階の前に支持体と混合されてもよい。金属は一般に、例えば硝酸塩およびヘプタモリブデン酸塩のような、一般に水溶性の前駆体塩の形で導入される。この導入法は本発明に特有ではない。当業者に知られている他のあらゆる導入法が適している。

【0078】

本発明による方法のこの段階で使用される触媒の支持体は、一般に、例えば酸化チタンおよび酸化亜鉛と同様に、アルミナ、シリカ、シリカ-アルミナ、マグネシアのような耐火性酸化物から選択される多孔質固体であり、酸化チタンおよび酸化亜鉛は、単独または

10

20

30

40

50

アルミナもしくはシリカ - アルミナとの混合物で使用されてもよい。支持体は好ましくは、比表面積が $25 \sim 350 \text{ m}^2 / \text{g}$ に含まれる遷移アルミナまたはシリカである。例えばケイ藻土またはカオリンのような天然化合物も、本方法のこの段階で使用される触媒の支持体として適している。

【0079】

卑金属が導入された後、および場合による触媒の成形後（既に卑金属を含有する混合物から始めて、この段階が行なわれるとき）、触媒は第1段階で活性化される。この活性化は、酸化ついで還元、または直接還元、あるいは焼成のみに相当してもよい。焼成段階は、一般に空気流下、約 $100 \sim 600$ 、好ましくは $200 \sim 450$ の温度で行なわれる。還元段階は、卑金属の酸化された形の少なくとも一部を金属に転換できるようにする条件下で行なわれる。一般に、還元段階は、水素流下、少なくとも 300 に等しい温度で触媒を処理することからなる。還元はまた、一部、化学的還元剤を用いて行なわれてもよい。

10

【0080】

触媒は好ましくは、少なくとも一部、硫化された形で使用される。このことは、始動段階の間、オレフィン類または芳香族化合物のような不飽和化合物の水素化の危険をできるだけ多く制限するという利点を提供する。硫黄の導入は、異なった活性化段階の間に起こってもよい。好ましくは、硫黄または含硫黄化合物が触媒上に導入されるとき、酸化段階は行なわれない。硫黄または含硫黄化合物は、現場外で、すなわち本発明による方法が行なわれる反応器から離れて、または現場で、すなわち本発明による方法に使用される反応器内で導入されてもよい。後者の場合、触媒は好ましくは上記の条件下で還元され、ついで少なくとも1つの含硫黄化合物を含有する供給原料の通過によって硫化される。その化合物は一旦分解され、硫黄の触媒への付着に終わる。この供給原料は気体または液体、例えば H_2S を含有する水素、または少なくとも1つの含硫黄化合物を含有する液体 であっ

20

【0081】

好ましい方法では、含硫黄化合物は現場外で触媒に添加される。例えば焼成段階後、含硫黄化合物は、場合によってはもう1つの化合物の存在下で触媒上に導入されてもよい。触媒はついで乾燥され、本発明の方法を実施するために使用される反応器に移される。この反応器内で、触媒はついで、主金属の少なくとも一部を硫化物に変換するために、水素下で処理される。本発明に特に適している方法は、フランス特許 FR-B-2708596 号および FR-B-2708597 号に記載されている方法である。

30

【0082】

硫化後、触媒の硫黄含有量は、一般に $0.5 \sim 25$ 重量%、好ましくは $4 \sim 20$ 重量%、非常に好ましくは $4 \sim 10$ 重量%である。

【0083】

この段階の間に行なわれる水素化脱硫の目的は、段階 c の間に不飽和硫黄化合物の少なくとも1つの前の水素化を既に受けたガソリンの飽和含硫黄化合物を H_2S に転換することである。この水素化脱硫によって、含硫黄化合物含有量の点で所望の規格値に合致する流出液を得られるようになる。このように得られるガソリンは、小さなオクタン損失しか有しない。

40

【0084】

本方法の段階 c から得られる飽和含硫黄化合物を分解することを目的とする処理は、水素の存在下、ニッケル、コバルト、鉄、モリブデン、タングステンによって形成される群の中から選ばれる少なくとも1つの卑金属を含む触媒を用いて、約 $280 \sim 400$ 、好ましくは約 $290 \sim 380$ 、より好ましくは $310 \sim 360$ 、非常に好ましくは $320 \sim 350$ の温度で、約 $0.5 \sim 5 \text{ MPa}$ 、好ましくは $1 \sim 3 \text{ MPa}$ 、より好ましくは $1.5 \sim 3 \text{ MPa}$ の間で一般に選択される圧力下で行なわれる。液体の容積流量は、約 $0.5 \sim 10 \text{ h}^{-1}$ （時間当たりの触媒の体積当たりの液体の体積で表示）、好ましくは $1 \sim 8 \text{ h}^{-1}$ である。 H_2 / HC 比は、所望の水素化脱硫率に基づいて、約

50

100～約600リットル/リットル、好ましくは100～300リットル/リットルの範囲に調節される。この水素の全部または一部は、場合によっては段階cから来てもよく(未転換水素)、あるいは段階a1、段階a2または段階dで消費されない水素の再循環を形成してもよい。

【0085】

特別な操作条件下で、この段階でのこの第2の触媒の使用によって、段階cから得られる流出液に含まれる飽和化合物を H_2S に分解できるようになることが見出だされてきた。この使用によって、オレフィン類の飽和に由来するオクタン損失を最小限にしながら、本発明による方法のすべての段階の最後に、高い、広範囲にわたる水素化脱硫率を達成できるようにする。なぜなら、段階dの間のオレフィン類の転化率は、一般に、多くてもオレ

10

【0086】

結論として、本発明による方法は、少なくとも下記の段階からなる、硫黄含有量の低いガソリンの製造方法である。

【0087】

段階a1：原料ガソリン中に存在するジオレフィン類の少なくとも1つの選択的水素化。

【0088】

段階a2：場合によっては、ガソリン中に存在する軽質含硫黄生成物の分子量を増大させることを目的とする少なくとも1つの段階。この段階は、場合によっては、同じ反応器または異なる反応器内で、原料ガソリンの全体または一部について、段階a1と同時に達成されてもよい。この段階はまた、段階a1で水素化されるガソリンの全体または一部について別々に行なわれてもよい。

20

【0089】

段階b：段階a1または段階a2で得られるガソリンの、2つの留分、すなわち実質的に硫黄が欠けておりかつ原料ガソリンの最も軽質なオレフィン類を含有する一方の留分(軽質ガソリン)、および原料ガソリン中に最初に存在する含硫黄化合物の大部分が濃縮される他方の留分(重質ガソリン)への少なくとも1つの分離。

【0090】

段階c：不飽和含硫黄化合物を分解または少なくとも部分的に水素化できるようにする触媒上での、この触媒上でのオレフィン類の水素化が制限される条件下での、段階bで分離される重質ガソリンの少なくとも1つの処理。

30

【0091】

段階d：オレフィン類の制限された水素化を伴って、段階cで水素化されない不飽和含硫黄化合物、より好ましくは直鎖状および/または環状飽和含硫黄化合物を分解できるようにする触媒上での、段階cの間に生成する H_2S を除去しない、段階cで得られる重質ガソリンの少なくとも1つの処理。

【0092】

本発明による方法はまた、ガソリン中に存在する軽質含硫黄生成物の分子量を増大させることを目的とする、少なくとも1つの段階a2を含んでもよい。

40

【0093】

場合によっては、および好ましくは、本発明による方法の段階a1および段階a2は、同じ反応器内で、同じ触媒上で同時に行なわれる。

【0094】

特別な操作条件下で、この段階でのこの第2の触媒の使用によって、前の段階から得られる流出液に含まれる飽和化合物を H_2S に分解できるようになることが見出だされてきた。この使用によって、オレフィン類の飽和に由来するオクタン損失を減少させながら、本発明による方法のすべての段階の最後に、高い、全般的な水素化脱硫のレベルに到達できるようにする。なぜなら、段階dの間のオレフィン類の転化率は、一般に、多くてもオレ

50

【 0 0 9 5 】

【 実施例 】

つぎに、本発明の実施例を説明する。

【 0 0 9 6 】

実施例 1

特性が表 1 に示される、接触分解装置から得られるガソリン（原料ガソリン）を、分別点が 63 の温度に相当する軽質留分および重質留分の 2 つの留分に分離する。軽質ガソリンは原料ガソリンの 25 重量%に相当し、原料ガソリン中に存在した、5 個の炭素原子を有するオレフィン化合物の 88%と 6 個の炭素原子を有するオレフィン類の 23%とを集める。分離塔の特性は次の通りである。すなわち、30 段の理論段、還流フラスコ内の圧力 = 0.5 MPa、供給原料温度 100 。

10

【 0 0 9 7 】

軽質ガソリンおよび重質ガソリンの特性を表 1 に示す。

【 0 0 9 8 】

【 表 1 】

	原料ガソリン	軽質ガソリン	重質ガソリン
		PI-63℃	63-220℃
20℃における屈折率	1.43	1.38	1.45
密度 15/4	0.76	0.67	0.79
臭素価 (g Br/100g)	78	166	48
MAV (mg/g)	6.4	5.2	6.8
全窒素 (mg/l)	40	2.7	50
リサーチ法オクタン価	93.0	95.8	92.0
モーター法オクタン価	80.3	84.1	78.9
メルカプタン類以外の硫黄 (mg/kg)	1509	37	2000
メルカプタン類 (mg/kg)	58	158	24
全硫黄 (mg/kg)	1567	195	2024

20

30

(注) PI = 初留点

【 0 0 9 9 】

これらの結果は、軽質ガソリンが、使用前に水素化後処理を必要とすることがある、高いジオレフィン含有量と、使用前に本質的な付加的処理を必要とする、主にメルカプタン類の形での硫黄含有量とを有することを示す。

40

【 0 1 0 0 】

実施例 2

特性が実施例 1 に記載されている、接触分解装置から得られるガソリンを、供給原料中に存在する軽質含硫黄化合物が部分的に、より重質な化合物に転換される条件下で、ジオレフィン類の水素化処理にかける（同時の段階 a 1 および段階 a 2）。

【 0 1 0 1 】

この処理を連続的に上昇流で作動する反応器内で行なう。触媒はニッケルおよびモリブデ

50

ンベースを有する（プロカタリーズ社の販売による触媒HR945）。反応を160で、1.3MPaの全圧下、 6 h^{-1} の容積流量比で行なう。供給原料のリットル当たりの水素のリットルで表わされる H_2 / 供給原料比は10である。

【0102】

ジオレフィン類が水素化された後の流出液の特性およびガソリン中に存在する軽質化合物の転換を表2に示す。

【0103】

【表2】

	原料ガソリン	水素化後のガソリン (段階a1およびa2)
20℃における屈折率	1.44	1.43
密度15/4	0.78	0.77
臭素価 (g Br / 100 g)	78	75.5
MAV (mg / g)	6.4	0.2
全窒素 (mg / l)	40	40
リサーチ法オクタン価	93.0	92.2
モーター法オクタン価	80.3	79.9
メルカプタン類以外の硫黄 (mg / kg)	1509	1561
メルカプタン類 (mg / kg)	58	6
全硫黄 (mg / kg)	1567	1567

10

20

30

【0104】

この処理の最後に、実施例1に記載されている条件下で、ガソリンを2つの留分に分離する（段階b）。

【0105】

軽質ガソリンおよび重質ガソリンの特性を表3に示す。

【0106】

【表3】

	原料ガソリン	軽質ガソリン	重質ガソリン
		PI-63℃	63-220℃
20℃における屈折率	1.44	1.38	1.45
密度15/4	0.78	0.67	0.79
臭素価 (g Br/100g)	75.5	158	48
MAV (mg/g)	0.2	0.0	0.3
全窒素 (mg/l)	4.0	2.7	5.0
リサーチ法オクタン価	92.2	92.8	92.0
モーター法オクタン価	79.9	82.9	78.9
メルカプタン類以外の硫黄 (mg/kg)	1561	31	2071
メルカプタン類 (mg/kg)	6	2	7
全硫黄 (mg/kg)	1567	33	2078

10

20

(注) PI = 初留点

【0107】

この分離の最後に、軽質ガソリンは、使用前にこの留分の付加的な処理をもちや行なう必要がないような、硫黄、メルカプタンおよびジオレフィンの含有量を有する。

【0108】

重質ガソリンを、等温管形反応器内で、触媒体系上で水素化脱硫にかける。

【0109】

モリブデンとコバルトとをヘプタモリブデン酸アンモニウムおよび硝酸コバルトの形で含有する水溶液による、 $130\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積と 0.9 ml/g の細孔容積とを有する球形の遷移アルミナの「過剰の溶液なしの」含浸によって第1の触媒（触媒A、段階c）を得る。触媒をついで乾燥し、空気下 500°C で焼成する。この試料のコバルトおよびモリブデンの含有量は、 $\text{CoO} 3\%$ および $\text{MoO}_3 14\%$ である。

30

【0110】

2 mm の直径を有する球形の遷移アルミナ $140\text{ m}^2/\text{g}$ から第2の触媒（触媒B、段階d）を調製する。細孔容積は支持体の 1 ml/g である。 1 kg の支持体を1リットルの硝酸ニッケル溶液で含浸する。触媒をついで 120°C で乾燥し、空気流下 400°C で1時間焼成する。触媒のニッケル含有量は20重量%である。

40

【0111】

25 ml の触媒Aおよび 50 ml の触媒Bを、処理される供給原料（重質留分）が、最初に触媒A（段階c）、ついで触媒B（段階d）に出会うように、同じ水素化脱硫反応器内に置く。段階cから得られる流出液のサンプリングのための帯域を触媒AとBとの間に提供する。触媒を最初に、*n*-ヘプタン中のジメチルジスルフィドの形の硫黄を2%含む供給原料と接触させて、4時間、 3.4 MPa の圧力下、 350°C での処理によって硫化する。

【0112】

水素化脱硫の操作条件は次の通りである。

【0113】

50

全体の触媒床に対して $VVH = 1.33 \text{ h}^{-1}$ 、 $H_2 / HC = 400$ リットル / リットル、 $P = 2.0 \text{ MPa}$ 。触媒 A を含む接触帯域の温度は 240 であり、触媒 B を含む接触帯域の温度は 330 である。

【0114】

このように得られる流出液の特性を表 4 に示す。

【0115】

【表 4】

水素化脱硫後の 重質ガソリンの特性	重質ガソリン	部分的脱硫 重質ガソリン (段階 c)	全体的脱硫 重質ガソリン (段階 d)
全 S (ppm)	2078.0	539.0	122.0
S RSH (ppm)	7.0	323.0	31.0
臭素価 (g Br / 100 g)	48.0	36.0	34.5
RON	92.0	87.2	87.1
MON	78.9	76.3	76.5
H_2S (容量%)		0.14	0.18

10

20

【0116】

脱硫された重質ガソリンと軽質ガソリンとをついで再び混合して、組成が表 5 に示される全体の脱硫されたガソリンを構成する。

【0117】

【表 5】

30

	原料ガソリン	脱硫された ガソリン全体
20℃における屈折率	1.44	1.43
密度15/4	0.78	0.76
臭素価 (g Br / 100 g)	78	65.5
MAV (mg / g)	6.4	0.0
全窒素 (mg / l)	40	20
リサーチ法オクタン価	93.0	90.8
モーター法オクタン価	80.3	79.5
メルカプタン類以外の硫黄 (mg / kg)	1509	77
メルカプタン類 (mg / kg)	58	23
全硫黄 (mg / kg)	1567	100

10

20

【0118】

実施例3

実施例2で得られる重質ガソリンを、等温管形反応器内で、実施例2に記載されている触媒AおよびBの体系上で水素化脱硫にかける。

【0119】

25mlの触媒Aおよび50mlの触媒Bを水素化脱硫反応器内に置く。触媒を最初にn-ヘプタン中のジメチルジスルフィドの形の硫黄を2%含む供給原料と接触させて、4時間、3.4MPaの圧力下、350での処理によって硫化する。

30

【0120】

水素化脱硫の操作条件は次の通りである。

【0121】

全体の触媒床に対して $VVH = 1.33 \text{ h}^{-1}$ 、 $H_2 / HC = 400$ リットル / リットル、 $P = 2.0 \text{ MPa}$ 。触媒Aを含む接触帯域の温度は260であり、触媒Bを含む接触帯域の温度は290である。

【0122】

このように得られる流出液の特性を表6に示す。

【0123】

【表6】

40

水素化脱硫後の 重質ガソリンの特性	重質ガソリン	部分的脱硫 重質ガソリン (段階c)	全体的脱硫 重質ガソリン (段階d)
全S (ppm)	2078.0	252.0	150.0
S RSH (ppm)	7.0	151.0	55.0
臭素価 (g Br / 100 g)	48.0	32.1	31.2
RON	92.0	87.3	87.1
MON	78.9	76.5	76.4
H ₂ S (容量%)		0.17	0.18

10

【0124】

20

脱硫された重質ガソリンと軽質ガソリンとをついで再び混合して、組成が表7に示される全体の脱硫されたガソリンを構成する。

【0125】

【表7】

	原料ガソリン	脱硫された ガソリン全体
20℃における屈折率	1.44	1.43
密度15/4	0.8	0.76
臭素価 (g Br / 100 g)	78	62.9
MAV (mg / g)	6.4	0.0
全窒素 (mg / l)	40	150
リサーチ法オクタン価	93.0	90.1
モーター法オクタン価	80.3	78.9
メルカプタン類以外の硫黄 (mg / kg)	1509	79
メルカプタン類 (mg / kg)	58	42
全硫黄 (mg / kg)	1567	121

30

40

【0126】

【発明の効果】

本発明の方法は、上述のように、硫黄含有量の低いガソリンの製造方法であって、下記の段階、すなわち、段階a1：原料ガソリン中に存在するジオレフィン類の少なくとも1つ

50

の選択的水素化、段階 b : 段階 a 1 で得られるガソリンの、2つの留分、すなわち実質的に硫黄が欠けておりかつ原料ガソリンの最も軽質なオレフィン類を含有する一方の留分（軽質ガソリン）、および原料ガソリン中に最初に存在する含硫黄化合物の大部分が濃縮される他方の留分（重質ガソリン）への少なくとも1つの分離、段階 c : 不飽和含硫黄化合物を分解または少なくとも部分的に水素化できるようにする触媒上での、この触媒上でのオレフィン類の水素化が制限される条件下での、段階 b で分離される重質ガソリンの少なくとも1つの処理、および段階 d : オレフィン類の制限された水素化を伴って、段階 c で変換されない不飽和含硫黄化合物、より好ましくは直鎖状および/または環状飽和含硫黄化合物を分解できるようにする触媒上での、段階 c の間に生成する H_2S を除去しない、段階 c で得られる重質ガソリンの少なくとも1つの処理、を少なくとも含むものであるから、本発明の方法によれば、ガソリンの生産量を顕著に減少させることなく、オレフィン類の水素化により引き起こされるオクタン価の減少を最小限にしながら、硫黄含有ガソリン留分全体の、好ましくは接触分解ガソリン留分の等級を上げ、該ガソリン留分中の硫黄含有量を非常に低いレベルに減少させることができるという効果を奏する。

フロントページの続き

- (72)発明者 ブレーズ ディディヨン
フランス国 リイル マルメゾン リュ ウ オージエ 38
- (72)発明者 ドゥニ ウジオ
フランス国 マルリ ル ロワ スクワール サン ジェルマン 4
- (72)発明者 ナタリ マルシャル
フランス国 サン ジュニ ラヴァル ルート デュ ミレネール 12

審査官 澤村 茂実

- (56)参考文献 特開平08-209154(JP,A)
特開平10-102070(JP,A)
特開平09-040972(JP,A)
特開2000-160169(JP,A)
特開2000-239668(JP,A)

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