

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4385178号  
(P4385178)

(45) 発行日 平成21年12月16日(2009.12.16)

(24) 登録日 平成21年10月9日(2009.10.9)

(51) Int.Cl.		F I	
C 1 O G 69/12	(2006.01)	C 1 O G 69/12	
C 1 O G 35/06	(2006.01)	C 1 O G 35/06	
C 1 O G 45/08	(2006.01)	C 1 O G 45/08	Z
C 1 O G 45/34	(2006.01)	C 1 O G 45/34	

請求項の数 14 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2002-571796 (P2002-571796)	(73) 特許権者	500393413
(86) (22) 出願日	平成14年1月29日 (2002.1.29)		アンスティテュ フランセ デュ ペトロ ール
(65) 公表番号	特表2004-523629 (P2004-523629A)		フランス国 セデクス リール マルメゾ ン アブニュー ド ボアプレオ 1 エ 4
(43) 公表日	平成16年8月5日 (2004.8.5)	(74) 代理人	100083149
(86) 国際出願番号	PCT/FR2002/000351		弁理士 日比 紀彦
(87) 国際公開番号	W02002/072740	(74) 代理人	100060874
(87) 国際公開日	平成14年9月19日 (2002.9.19)		弁理士 岸本 瑛之助
審査請求日	平成17年1月26日 (2005.1.26)	(74) 代理人	100079038
(31) 優先権主張番号	01/03358		弁理士 渡邊 彰
(32) 優先日	平成13年3月12日 (2001.3.12)	(74) 代理人	100069338
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 清末 康子
(31) 優先権主張番号	01/05538		
(32) 優先日	平成13年4月23日 (2001.4.23)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 転化ガソリンを含むガソリン留分から脱硫ガソリンを製造するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも150重量ppmの硫黄含有化合物を含む出発ガソリンから、低硫黄含量のガソリンを製造するための方法であって、少なくとも以下の工程、すなわち、

・工程a)の、前記出発ガソリン中に存在する非芳香族、ポリ不飽和化合物を選択的に水素化するための工程であって、白金、パラジウムおよびニッケルからなる群より選択される少なくとも1種の第V I I I族金属ならびに担体を含む触媒の存在下に、圧力0.4~5MPa、処理すべき液体の1時間あたりの容積流量比1~20h<sup>-1</sup>(1時間あたり触媒容積あたりのフィード原料容積)、温度50~250、および、フィード原料に対する水素の比1~50リットル/リットルの条件で実施される工程、

・少なくとも1つの工程b)の、前記軽質硫黄含有生成物の分子量を増加させることを目的とする工程で、その軽質硫黄含有生成物は主として、工程a)に導入する前記ガソリン中に最初から存在していた、分子中に炭素原子数1~6を有するメルカプタンおよびスルフィド、および/または工程a)で発生した生成物中に含まれるそれらのものであり、ニッケル、白金またはパラジウム系の触媒の存在下に、温度100~300、H<sub>2</sub>/フィード原料の比1~20リットル/リットル、容積流量比1~10h<sup>-1</sup>、および、圧力1~3MPaの条件で実施される工程であり、工程a)と工程b)を、単一の触媒の1つまたは複数の触媒床を含む単一の反応ゾーンの中で同時に実施し、

・少なくとも1つの工程c)の、前記硫黄含有化合物の少なくとも一部をアルキル化するための工程で、その硫黄含有化合物は主として、より分子量が高い硫黄含有化合物を得

ることを目的とした工程 b ) から発生した生成物の中に存在するチオフェン系化合物の形態をとっているものであり、樹脂、ゼオライト、クレー、官能化されたシリカまたは酸性度を有するシリコアルミネート、または酸性官能基を有するグラフト化基材からなる触媒の存在下に、注入するフィード原料容積の触媒容積に対する比 0.1 ~ 10 リットル/リットル/時、温度 10 ~ 350、操作圧 0.1 ~ 3 MPa、および、オレフィンのチオフェン系化合物に対するモル比 10 モル/モルより大の条件で実施される工程、

少なくとも 1 つの工程 d ) の、工程 c ) から発生したガソリンを分留して少なくとも 2 つの留分とするための工程で、第 1 の留分は実質的に硫黄を含まず、工程 c ) 中の未転化の出発ガソリンの最も軽質なオレフィンを含み (軽質ガソリン)、少なくとも 1 つの他の留分は、前記第 1 の留分よりは重質で、硫黄含有化合物を多く含み、および、

・少なくとも 1 つの工程 e ) の、前記硫黄含有化合物を少なくとも部分的に分解させることを可能とする触媒上で、工程 d ) から発生した、より重質な留分の少なくとも 1 つを処理するための工程であって、少なくとも 1 種の第 V I I I 族元素および/または少なくとも部分的にスルフィドの形態にある少なくとも 1 種の第 V I B 族元素を含む触媒の存在下に、温度 210 ~ 350、圧力 1 ~ 4 MPa、液の容積流量比 0.5 ~ 約 20 h<sup>-1</sup> (1 時間あたり触媒の単位容積あたりの液の容積で表す)、および、H<sub>2</sub>/HC 比 100 ~ 600 リットル/リットルの条件で実施される工程、を含む方法。

#### 【請求項 2】

少なくとも 150 重量 ppm の硫黄含有化合物を含む出発ガソリンから、低硫黄含量のガソリンを製造するための方法であって、少なくとも以下の工程、すなわち、

・工程 a ) の、前記出発ガソリン中に存在する非芳香族、ポリ不飽和化合物を選択的に水素化するための工程であって、白金、パラジウムおよびニッケルからなる群より選択される少なくとも 1 種の第 V I I I 族金属ならびに担体を含む触媒の存在下に、圧力 0.4 ~ 5 MPa、処理すべき液体の 1 時間あたりの容積流量比 1 ~ 20 h<sup>-1</sup> (1 時間あたり触媒容積あたりのフィード原料容積)、温度 50 ~ 250、および、フィード原料に対する水素の比 1 ~ 50 リットル/リットルの条件で実施される工程、

・少なくとも 1 つの工程 b ) の、前記軽質硫黄含有生成物の分子量を増加させることを目的とする工程で、その軽質硫黄含有生成物は主として、工程 a ) に導入する前記ガソリン中に最初から存在していた、分子中に炭素原子数 1 ~ 6 を有するメルカプタンおよびスルフィド、および/または工程 a ) で発生した生成物中に含まれるそれらのものであり、ニッケル、白金またはパラジウム系の触媒の存在下に、温度 100 ~ 300、H<sub>2</sub>/フィード原料の比 1 ~ 20 リットル/リットル、容積流量比 1 ~ 10 h<sup>-1</sup>、および、圧力 1 ~ 3 MPa の条件で実施される工程であり、工程 a ) で水素化されたガソリンの全部又は一部を工程 b ) で該触媒の上に流し、

・少なくとも 1 つの工程 c ) の、前記硫黄含有化合物の少なくとも一部をアルキル化するための工程で、その硫黄含有化合物は主として、より分子量が高い硫黄含有化合物を得ることを目的とした工程 b ) から発生した生成物の中に存在するチオフェン系化合物の形態をとっているものであり、樹脂、ゼオライト、クレー、官能化されたシリカまたは酸性度を有するシリコアルミネート、または酸性官能基を有するグラフト化基材からなる触媒の存在下に、注入するフィード原料容積の触媒容積に対する比 0.1 ~ 10 リットル/リットル/時、温度 10 ~ 350、操作圧 0.1 ~ 3 MPa、および、オレフィンのチオフェン系化合物に対するモル比 10 モル/モルより大の条件で実施される工程、

少なくとも 1 つの工程 d ) の、工程 c ) から発生したガソリンを分留して少なくとも 2 つの留分とするための工程で、第 1 の留分は実質的に硫黄を含まず、工程 c ) 中の未転化の出発ガソリンの最も軽質なオレフィンを含み (軽質ガソリン)、少なくとも 1 つの他の留分は、前記第 1 の留分よりは重質で、硫黄含有化合物を多く含み、および、

・少なくとも 1 つの工程 e ) の、前記硫黄含有化合物を少なくとも部分的に分解させることを可能とする触媒上で、工程 d ) から発生した、より重質な留分の少なくとも 1 つを処理するための工程であって、少なくとも 1 種の第 V I I I 族元素および/または少なくとも部分的にスルフィドの形態にある少なくとも 1 種の第 V I B 族元素を含む触媒の存在

10

20

30

40

50

下に、温度  $210 \sim 350$ 、圧力  $1 \sim 4 \text{ MPa}$ 、液の容積流量比  $0.5 \sim \text{約 } 20 \text{ h}^{-1}$  (1時間あたり触媒の単位容積あたりの液の容積で表す)、および、 $\text{H}_2 / \text{HC}$  比  $100 \sim 600$  リットル/リットルの条件で実施される工程、を含む方法。

【請求項 3】

工程 d) で分離されたより前記重質留分の少なくとも 1 つを、硫黄含有化合物を少なくとも部分的に分解させることを可能とする触媒上で処理する工程 e) を、その触媒上でのオレフィンの水素化を抑制するような条件下で実施する方法であり、該触媒はコバルトとモリブデンの組合せからなり、触媒中のモリブデン密度 (単位表面積あたりの  $\text{MoO}_3$  の重量%) が  $0.07$  より大であり、触媒の比表面積が  $190 \text{ m}^2 / \text{g}$  未満である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

10

【請求項 4】

工程 e) の間に生成した  $\text{H}_2\text{S}$  を除去することなく、オレフィンの水素化を抑制しながら、工程 e) の間に交換されなかった硫黄含有化合物を少なくとも部分的に分解させることを可能とする触媒上および条件下で、工程 e) で得られる生成物を処理するための少なくとも 1 つの工程 f) を含む方法であり、ニッケル、コバルト、鉄、モリブデン、タングステンからなる群より選択される少なくとも 1 種の基本金属を含む触媒の存在下に、温度  $280 \sim 400$ 、圧力  $0.5 \sim 5 \text{ MPa}$ 、液の容積流量 (触媒の単位容積あたり時間あたりの液の容積で表して)  $0.5 \sim 10 \text{ h}^{-1}$ 、および、 $\text{H}_2 / \text{HC}$  (炭化水素) 比  $100 \sim 600$  リットル/リットルの条件で実施される、請求項 1 ~ 3 の 1 に記載の方法。

【請求項 5】

20

前記出発ガソリンが、その最終沸点が  $120 \sim 230$  である接触分解ガソリンである、請求項 1 から 4 の 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記出発ガソリンが、工程 b) から発生した生成物中に存在する硫黄含有化合物の少なくとも一部をアルキル化するための工程 c) よりも前に少なくとも部分的に除去される塩基性含窒素化合物を含み、かつ、前記塩基性含窒素化合物の除去を、酸性の水溶液を用いた処理により実施する、請求項 1 から 5 の 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

出発ガソリン中に含まれる前記塩基性含窒素化合物が、出発ガソリンがポリ不飽和化合物を水素化させるための工程 a) に導入されるよりも前に、少なくとも部分的に除去されている、請求項 6 に記載の方法。

30

【請求項 8】

工程 f) から発生した前記脱硫重質ガソリンを、化学変化が生じないようにこれをカバーして保護するカバーガスの手段によるストリップング処理にかける、請求項 3 から 7 の 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

工程 e) および f) を少なくとも 2 つの連続した、別々の反応ゾーンで実施する、請求項 3 から 8 の 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

工程 d) から発生した前記軽質ガソリンと、工程 f) から発生した前記重質ガソリンの少なくとも一部とを混合して、全体としての脱硫ガソリンを形成させる、請求項 3 から 9 の 1 項に記載の方法。

40

【請求項 11】

工程 e) および f) において使用される前記触媒が、別々の硫化された触媒である、請求項 3 から 10 の 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

工程 e) および f) を直列に配置した 2 つの反応器で実施し、その第 2 の反応器で第 1 の反応器からの流出物をまとめて処理する、請求項 3 から 11 の 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

工程 d) から発生した前記重質留分を、硫黄分を多くした重質留分と、硫黄分の少ない

50

より軽質な留分とを得ることを可能とする分留ゾーンに送る、請求項 1 から 1 2 の 1 項に記載の方法。

【請求項 1 4】

工程 e ) または f ) の水素化脱硫から発生した前記ガソリンを、硫黄分を多くした重質留分と、硫黄分の少ないより軽質な留分とを得ることを可能とする分留ゾーンに送る、請求項 3 から 1 2 の 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、転化ガソリン (conversion gasoline)、特に、接触分解、流動床接触分解 (FCC)、コーキング (英語では) 方法、ビスプレーキング (英語では) 方法、熱分解方法などから得られるガソリンを脱硫する方式に関する。この方法では、上記のガソリンの少なくとも 1 種を混合した直留ガソリン (英語ではストレートラン) を処理することもできる。本発明の方法を用いれば、水素化脱硫反応の間に観察されるようなオレフィンの飽和が原因のオクタン価の低下を抑制しながら、高い脱硫率を達成することが可能となる。本発明は、低硫黄含量のガソリンを製造するための方法に関し、これに含まれるのは、水素化、硫黄含有化合物を変換させるための工程、先行する工程で変換されなかった硫黄含有化合物をアルキル化させるための工程、軽質留分および少なくとも 1 つの重質留分および、場合によっては 1 つまたは複数の中間留分への分留、ならびに、重質留分および / または中間留分の水素化脱硫である。この方法を用いれば、場合によっては炭素原子数 2、3 または 4 の炭化水素を含むガソリン留分の全硫黄含量を現行および将来の規制にも適合可能な非常に低いレベルに下げることによって、前記留分の品質を向上させることが可能となる。さらに、この脱硫を実施しても、ガソリンの収量を顕著に低下させることはなく、またオクタン価の低下も最小限に抑えられる。

【背景技術】

【0002】

新しい環境基準に適合する改質ガソリンを製造しようとする、そのオレフィン濃度の減少はわずかにとどめながらもそれらの硫黄の濃度を大幅に低下させることが特に必要とされる。転化ガソリンおよび、より具体的には接触分解から得られるガソリンは、ガソリンプールの 30 ~ 50 % に相当するが、そのオレフィン含量および硫黄含量は高い。改質ガソリン中に存在している硫黄の 90 % 近くは、接触分解ガソリン (FCC、「流動接触分解 (Fluid Catalytic Cracking)」または流動床接触分解) に起因している。したがって、ガソリンおよび主として FCC ガソリンを脱硫 (水素化脱硫) することが、規制値を達成するためには極めて重要である。

【0003】

接触分解に送られるフィード原料を水素化脱硫すると、典型的には 100 ppm の硫黄を含むガソリンが得られる。しかしながら、フィード原料を接触分解させる水素化処理ユニットは、苛酷な温度と圧力条件下で運転されるので、大量の水素を消費し、設備費が高い。それに加えて、フィード原料の全部を脱硫しなければならないので、極めて大量のフィード原料を処理することが必要となる。

【0004】

当業者公知の標準的な条件で実施すれば、分解ガソリンの水素化脱硫によってその留分の硫黄含量を低下させることは可能である。しかしながら、この方法には大きな難点があり、水素化処理の間に全部のオレフィンが飽和されるために、留分のオクタン価が極めて顕著に低下してしまう。

【0005】

従来技術における教示は極端に非特異的で、硫黄含量の観点ならびに芳香族化合物含量および好ましいオクタン価の数値の観点の両方から、現在発効中の基準および 2005 ~ 2010 年に予測される将来の基準に適合する脱硫ガソリンを得るためのおびただしい数の解決法が考案されてきた。したがって、たとえば、特許文献 1 に記載されている方法を

引用することが可能で、そこには、ガソリンを、それぞれの沸点を基準としていくつかの、好ましくは3つの、留分に分留し、そして、それぞれで条件は異なってもよいが第VIB族および/または第VII族の少なくとも1種の金属を含む触媒の存在下に、それらを脱硫するのが有利であると教示されている。この特許の示すところでは、ガソリンを3つの留分に分留し、中間の沸点を有する留分を穏やかな条件下で処理すると、最大の効果が得られる。

【0006】

また分解ガソリンを水素化脱硫するための方法が記載されている特許文献2の教示を引用することも可能で、そこではガソリンを、脱硫が容易な化合物に富んだ第1の留分と脱硫が困難な化合物に富んだ第2の留分とを少なくとも含む、いくつかの留分に分離している。この分離をする前に、分析を行って硫黄含有化合物の分布を前もって定量しておく必要がある。これらの分析は、装置と分離条件を選択するために必要なものである。

10

【0007】

そのためこの出願では、分留せずに留分を脱硫すると、軽質分解ガソリン留分のオレフィン含量とオクタン価が著しく低下することを示している。対照的に、前記軽質留分を7~20の留分に分留し、それらの留分の硫黄およびオレフィン含量を分析することで、硫黄含有化合物が最も多い単一または複数の留分が判り、次いでそれらを同時または別途に脱硫してから、他の留分(脱硫したものであっても脱硫していないものであってもよい)に混合することができる。このような手順は複雑であり、また処理すべきガソリンの組成が変動する度に手順を構築しなければならない。

20

【0008】

ガソリンを分留し、次いでそれらの留分を異なったレベルの水素化脱硫反応器に導入し、さらにその脱硫させた留分をZSM-5ゼオライト上で転化させてオクタン価の低下を補償する(異性化の手段によると記載されている)ことからなる、ガソリンを水素化処理するための方法も、提案されている(たとえば、特許文献3参照)。この異性化には、ガソリンをクラッキングしてより軽質の化合物にすることが含まれている。

【0009】

これらの方法においては、処理対象のガソリンの開始点(starting point)は一般に70より高く、ここでもまた、軽質ガソリン(炭素原子数5のC5炭化水素から70までの間の沸点を有する化合物に相当する留分)を別途にたとえば軟化(softening)によって処理する必要がある。

30

【0010】

特許文献4による教示によれば、オレフィン系のガソリンを含むナフサ留分を脱硫するためのこの方法には、アルキル化によって硫黄含有化合物の重量を増加させる工程と、それに続くそのガソリンを2つの留分に分留する工程とが含まれ、こうして得られる軽質ガソリンには硫黄分がほとんどなくなる。

【0011】

特許文献5による教示によれば、脱硫ガソリンを製造するためのこの方法には、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が含まれる。その軽質ガソリンは反応器に送って、アルキル化によって硫黄含有化合物の重量を増加させる。その重質ガソリンは、反応性のオレフィンを補ってから、反応器に送って、アルキル化によって硫黄含有化合物の重量を増加させる。次いでその重質ガソリンとその軽質ガソリンを混合してから送って蒸留にかけると、塔頂からは、硫黄がほとんど無いガソリンを回収することが可能となる。

40

【0012】

本願出願人による特許文献6の教示によれば、脱硫すべきガソリンを以下の工程を含む方法で処理する、すなわち、工程a1)は、ジオレフィン系化合物の選択的水素のための工程であり、任意の少なくとも1つの工程a2)は、脱硫すべき出発ガソリン中に存在する軽質硫黄含有生成物の分子量を増加させる目的の工程であり、少なくとも1つの工程b)は、工程a1)および/またはa2)の出口で得られるガソリンを分離して、2つの別

50

々の留分、すなわち、実質的に硫黄を含まず出発ガソリン中の最も軽質なオレフィンを含む軽質留分と、出発ガソリン中の存在する硫黄含有化合物および/または工程 a 2) で発生した硫黄含有化合物のほとんどすべてを含むもう1つの重質留分とに分離するための工程であり、少なくとも1つの工程 c) は、前記の重質留分を処理することによって、この留分中に存在する不飽和硫黄含有化合物、特に環状およびさらには芳香族硫黄含有化合物を、この留分の中に存在するオレフィンの水素化を抑制するような条件化で、分解または水素化することを可能とする工程であり、そして、少なくとも1つの工程 d) は、工程 c) から発生したガソリンを処理することによって、工程 c) では変換されなかった不飽和硫黄含有化合物、および存在しているオレフィンの水素化を抑制している工程 c) で発生したこのガソリン中に存在する直鎖状および/または環状飽和硫黄含有化合物の分解を可能とする工程である。この方法を実施しようとする、実質的に硫黄を含まない、特にチオフェンを含まない塔頂留分を得ることを可能とするためには、分留塔の塔頂温度に制約をもうける必要がある。そうすると、この制約は方法全体を使用するためには通常有害となるが、その理由は、分留塔の塔頂から回収される留分の温度を抑制するとその結果として量にも限度が生じ、そのために重質留分の量が増え、その増えた量を硫黄含量を低下せるといふ点からそれを再び処理しなければならなくなるからである。

10

【特許文献1】米国特許 A 第 4 1 3 1 5 3 7 号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開 A 第 0 7 2 5 1 2 6 号明細書

【特許文献3】米国特許 A 第 5 2 9 0 4 2 7 号明細書

【特許文献4】米国特許第 5, 5 9 9, 4 4 1 号明細書

20

【特許文献5】米国特許第 6, 0 2 4, 8 6 5 号明細書

【特許文献6】欧州特許 A 第 1 0 7 7 2 4 7 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、脱硫によるオクタン価の低下を抑制しながら、脱硫ガソリンを製造することを可能とするものである。本発明の方式は、ガソリン全体を脱硫することをベースにした標準的な脱硫方式とは明らかに異なる。いくつかの場合には、それらの方式ではガソリンを、軽質ガソリンを含む1つの留分と、重質留分、すなわち、軽質ガソリンの沸点よりは高い最終沸点を有するガソリンとの、少なくとも2つの留分に分離する。

30

【0014】

この重質ガソリンは、例えば、硫黄含有化合物を水素で処理するか吸着させることによって脱硫する。水素処理を含む方式では、オレフィンの大幅な飽和が起こり、その結果オクタン価が大きく低下する。

【0015】

この軽質ガソリンは、マイルドな条件下で脱硫することが可能で、その方法としては、水素化脱硫、塩基性溶液での洗浄または固体への吸着、または酸化方法による軟化、たとえば、ユニバーサル・オイル・プロダクト (Universal Oil Product, UOP) 社のメロックス (Mercox、登録商標) 方法 (抽出法も可能) などがある。

【0016】

40

いくつかの方式では、重質ガソリンだけを脱硫すればよいようになっていて、通常軽質ガソリン中に存在している硫黄含有化合物 (メルカプタン) はその重量を、蒸留ゾーンまたは分留ゾーン (英語ではスプリッター) よりも上流側であらかじめ増加させておく。

【0017】

ここで提示されるアルキル化によって硫黄含有化合物の重量を増加させるための方法に関する限り、それによって脱硫軽質ガソリンを製造することが可能となり、一方では、重質ガソリン中に重質硫黄含有化合物およびアルキル化によって重量を増加させた硫黄含有化合物が濃縮される。したがってこれらの方法においては、転化ガソリン留分全体、特に接触分解ユニットから得られるガソリン留分を脱硫させることはできない。さらに、アルキル化により硫黄含有化合物の重量を増加させる方法では、酸触媒作用を利用している。

50

処理対象のガソリン中にジオレフィンおよび塩基性化合物（主として窒素含有化合物）が存在することによって、触媒の使用寿命が限定される可能性もある。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明は、低硫黄含量のガソリンを製造するための方法に関し、その方法によって、硫黄を含むガソリン留分、好ましくは、接触分解またはコーキング（英語における用語）、または熱分解、またはビスプレーキング（英語における用語）からのガソリン留分の場合によっては直接蒸留ガソリンも混合した、ガソリン留分全体の品質向上が可能となり、そして、前記ガソリン留分中の硫黄含量を極めて低いレベルに抑えながらも、ガソリン収量に大きな低下はなく、しかも、オレフィンの水素化が原因のオクタン価の低下も最小限に抑えることができる。本発明による方法のフィード原料には、任意にガソリン留分をさらに含むこともできるが、ここでC<sub>4</sub>留分には、炭素原子数2、3または4の炭化水素が含まれる。

10

【0019】

本発明は、少なくとも150重量ppm、しばしば少なくとも200ppmそして最もしばしば少なくとも300ppmの硫黄含有化合物を含む出発ガソリンから、低硫黄含量のガソリンを製造するための方法に関し、少なくとも以下の工程を含んでいる：

・工程a)の、出発ガソリン中に存在する非芳香族、ポリ不飽和化合物を選択的に水素化するための工程、

・少なくとも1つの工程b)の、軽質硫黄含有生成物の分子量を増加させることを目的とする工程で、その軽質硫黄含有生成物は主として、工程a)に導入するガソリン中に最初から存在していた、分子中に炭素原子数1～6を有するメルカプタンおよび分子中に多くの場合炭素原子数2～6を有するスルフィド、および/または工程a)で発生した生成物中に含まれるそれらのものであり、

20

・少なくとも1つの工程c)の、硫黄含有化合物の少なくとも一部をアルキル化するための工程で、その硫黄含有化合物は主として、より分子量が高い硫黄含有化合物を得ることを目的とした工程b)から発生した生成物の中に存在するチオフェン系化合物の形態をとっているものであり、

・少なくとも1つの工程d)の、工程c)から発生したガソリンを少なくとも2つの留分に分留するための工程で、その第1留分は実質的に硫黄を含まず、工程c)の未転化出発ガソリンの最軽質のオレフィンを含むものであり（軽質ガソリン）、少なくとも1つの他の留分は前記の第1留分よりは重質で硫黄含有化合物が多くなっている留分であり、好ましくは少なくとも1つのいわゆる重質留分は、工程c)から発生したガソリンの中に存在する硫黄含有化合物の大部分を含むものであり（重質ガソリン）、および

30

・少なくとも1つの工程e)の、工程d)から発生したより重質の留分の少なくとも1つを、その硫黄含有化合物を少なくとも部分的に分解させることを可能とする触媒上で処理する工程である。この工程e)の間に、工程d)で分離されたいわゆる重質留分を処理するのが好ましい。

【0020】

工程b)およびc)での「主として」という用語は、対象となっているその工程の間に、そこで明示したタイプの化合物の形態で存在する硫黄含有化合物の少なくとも50%が転化されるということを意味している。

40

【0021】

工程e)は、工程d)で分離された最も重質な留分の少なくとも1つを触媒上で処理する工程とすることが多く、それによって、その触媒上でのオレフィンの水素化を抑制するような条件下で実施され、硫黄含有化合物を少なくとも部分的に分解させることが可能となる。

【0022】

本発明の好ましい実施態様において、工程d)から発生したより重質な留分および好ましくは重質ガソリンの少なくとも1つを処理するには、2つの工程を実施する：

50

・少なくとも1つの工程 e ) の、工程 d ) で分離されたより重質な留分および好ましくは重質ガソリンの少なくとも1つを触媒上で処理するための工程で、それによって、その触媒上でのオレフィンの水素化を抑制するような条件下で、硫黄含有化合物を少なくとも部分的に分解させることが可能となり、および、

・少なくとも1つの工程 f ) の、工程 e ) で得られた生成物を、この工程 e ) の間に形成された  $H_2S$  を除去することなく、触媒上で処理するための工程で、そのための条件としては、オレフィンの水素化を抑制しながら、工程 e ) の間に変換されなかった硫黄含有化合物を少なくとも部分的に分解させることを可能とし、そして好ましくは、オレフィンの水素化を抑制しながら、工程 e ) の間に変換されなかった不飽和硫黄含有化合物および直鎖状および/または環状の飽和硫黄含有化合物を分解させることを可能とするような条件下において実施する。

10

#### 【 0 0 2 3 】

本明細書における意味合いでは、ポリ不飽和化合物という用語には、ジオレフィン系の炭化水素含有化合物すなわち2つの二重結合を含むもので、その際にその炭化水素含有化合物は2つより多くの二重結合を有するが芳香族ではないジオレフィン系の炭化水素含有化合物、および、少なくとも1つの三重結合を有して出発ガソリン中に存在する炭化水素含有化合物が含まれる。たいていの場合、出発ガソリンには実質的に、ポリ不飽和化合物としてのジオレフィン系化合物が含まれている。本明細書における意味合いでは、得られる低硫黄含量のガソリンとは、150重量ppm未満、しばしば100ppm未満そして最もしばしば80重量ppm未満の硫黄を含むガソリンのことである。

20

#### 【 0 0 2 4 】

軽質硫黄含有化合物を変換させるための工程 b ) は通常実質的には、120 未満の沸点を有する飽和硫黄含有化合物の変換に参与する。この工程は、場合によっては、出発ガソリンの全部または一部に対して、工程 a ) と同時に実施することができ、その際の実施は同一の反応器中であっても異なった反応器中であってもよい。工程 a ) において水素化したガソリンの全体または一部に個別に実施することもできる。この工程 b ) においては、チオフェンおよびチオフェン系化合物はほとんど変換されない。したがって、この不飽和化合物を水素化させるための工程 a ) 、および工程 a ) に導入されるガソリン中に最初から存在していた飽和軽質硫黄含有生成物の分子量を増加させることを目的としている工程 b ) は、場合によっては、単一の触媒の1つまたは複数の触媒床を含む単一の反応ゾーンの中で同時に実施することもできる。

30

#### 【 0 0 2 5 】

工程 c ) は硫黄含有化合物をアルキル化させるための工程で、この硫黄含有化合物は通常、工程 b ) から発生した生成物中に存在するチオフェン、チオフェン系化合物およびメルカプタンを含む群に属するものである。ここでの任意に存在しうるメルカプタンは、工程 a ) および/または b ) 中で形成されたもの、または出発ガソリン中に存在していたが、工程 a ) および/または b ) で転化されなかったもののいずれかである。この工程は、1つもしくは、直列または並列に接続した複数の反応器の中で実施することができる。いくつかの反応器を直列に接続した装置の場合には、第1の反応器は、出発ガソリン中に場合によっては存在する塩基性化合物を捕捉するためのガード床として働かせてもよい。それらの塩基性化合物は、ポリ不飽和化合物を水素化させるための工程 a ) にガソリンを導入するより前に少なくとも部分的に除去しておくこともできる。この除去は、酸性の水溶液を用いた処理によって実施するのが好ましい。その操作条件を調節して、出発ガソリンのオレフィンの一部を、オレフィンの間の付加反応によって、分枝状の長鎖オレフィンに転化させるようにすることができる。また操作条件を調節することで、オレフィンによるアルキル化によって芳香族化合物の一部の重量を増加させることも可能である。

40

#### 【 0 0 2 6 】

工程 c ) で最終的に得られるガソリンを分留するための工程 d ) には、少なくとも2つの留分に分留することが含まれるが、それらは、好ましくは実質的に硫黄を含まず、出発ガソリンの最軽質のオレフィンを含む軽質留分(軽質ガソリンまたは軽質留分)と、出発

50

ガソリンの中に最初から存在しておよび/または工程 a )、 b ) および c ) の間に形成された硫黄含有化合物の大部分が好ましくはその中に濃縮されている重質留分(ガソリンまたは重質留分)である。工程 c ) で得られたガソリンを分離して3つ以上の留分、すなわちたとえば、軽質留分、少なくとも1つの中間留分、および重質留分とすることもできる。この場合、単一または複数の中間留分を、通常は強力な脱硫工程を通した後に、接触改質ユニットに送ることもできる。

【0027】

軽質留分に含まれているものよりはかなり大きな硫黄含有化合物をある程度の割合で含む、重質ガソリンおよび/または中間留分を処理するための工程 e ) は、触媒上でこの留分を処理するために工程で、これによって、この触媒上でのオレフィンの水素化を抑制する条件化において、硫黄含有化合物、特に環状硫黄含有化合物およびさらにはたとえばチオフェン系化合物のような芳香族化合物でさえも少なくとも部分的に分解させることが可能となる。

10

【0028】

工程 f ) は工程 e ) で得られた生成物を、その工程 e ) の間に形成された  $H_2S$  を除去することなく、処理するための工程で、触媒と条件を、オレフィンの水素化を抑制しながら、工程 e ) の間に変換されなかった硫黄含有化合物を少なくとも部分的に分解させるか水素化させ、そして好ましくは工程 e ) で変換されなかった不飽和硫黄含有化合物および直鎖状および/または環状飽和硫黄含有化合物、特にチオフェン系化合物およびメルカプタンを分解させるか水素化させることを可能とするように選択する。

20

【0029】

工程 e ) および f ) は、少なくとも2つの連続した、別々の反応ゾーンで実施されることが最も多い。工程 e ) および f ) の間に実施される触媒処理は、2つの触媒を含む単一の反応器内でも実施できるし、あるいは、少なくとも2つの別々の反応器の中で実施することもできる。2つの反応器を使用して処理を実施する場合には、後者の2つは直列に接続し、それによって、第1の反応器の出口での流出物を全体として、好ましくは第1と第2の反応器の中間で液とガスの分離をすることなく、第2の反応器で処理するのが好ましい。複数の反応器を並列または直列に使用して、1つおよび/または他の工程 e ) および/または f ) を実施することも可能である。

【0030】

さらに、工程 e ) からの流出物を工程 f ) の単一または複数の水素化反応器の入口に送る前に、この工程 e ) 中に形成された  $H_2S$  を除去する必要はない。

30

【0031】

したがって、本発明による方法の利点の1つは、工程 e ) と工程 f ) の間で  $H_2S$  含量を調節する必要がないというところにある。

【0032】

さらに、工程 f ) の後で工程 g ) を実施するのが好ましいが、この工程は、工程 d ) で分離された軽質ガソリンと、工程 f ) から発生した重質ガソリンの少なくとも一部とを混合して、目的の全体としての脱硫ガソリンを形成することからなる。

【0033】

工程 f ) から発生した全部の脱硫重質ガソリンを、脱硫後の重質ガソリンの中に含まれる液体とガスを分離することなく、工程 d ) から発生した軽質ガソリンと混合するのが好ましいが、場合によっては、少なくとも1種のカバーガスによって単純にストリップングして強力な脱硫をした重質ガソリンの中の  $H_2S$  の除去を実施することも可能である。その強力な脱硫をした重質ガソリンには通常、工程 d ) に存在していた重質ガソリンの硫黄含有化合物の含量を基準にして、50重量%未満、しばしば20重量%未満の残存硫黄含有化合物が含まれている。

40

【0034】

いくつかの特殊なケースでは、軽質ガソリンと脱硫した重質ガソリンの品質向上を別途に実施することもある。その場合には、工程 g ) を実施する必要はない。

50

## 【 0 0 3 5 】

その最終沸点が 1 3 0 を超えるガソリンでは、2 つの追加の工程が必要となることもある：

- ・酸性水溶液を用いた洗浄を実施することが可能な塩基性化合物を除去するための追加の工程で、工程 c ) の前に、必要な塩基性化合物を除去することを目的とする工程、

- ・分留のための工程 d ) またはそれとは別に水素化脱硫のための工程 e ) または f ) の 1 つから発生したガソリンを分留するための工程で、そのように製造されたガソリンから、開始点がたとえば 2 1 0 の重質留分と、終留点がたとえば 2 1 0 のより軽質な留分とに分離することを目的とする工程。

## 【 0 0 3 6 】

工程 d ) から発生したガソリンにこの分留を実施するような場合には、そのより軽質な留分は工程 e ) に送る。

## 【 0 0 3 7 】

本発明による方法のフィード原料は、硫黄を含むガソリン留分、分解ユニット ( 装置 )

、最も多くは接触分解ユニットから発生したガソリン留分であって、典型的にはその沸点範囲が炭素原子数 2 または 3 の炭化水素 ( C 2 または C 3 ) のおよその沸点から約 2 5 0

まで、好ましくは炭素原子数 2 または 3 の炭化水素 ( C 2 または C 3 ) のおよその沸点から約 2 2 0 まで、より好ましくは炭素原子数 5 の炭化水素 ( C 5 ) のおよその沸点から約 2 2 0 までのものである。より具体的には、本発明の方法は、最終沸点が約 1 2 0 ~ 約 2 3 0 の接触分解ガソリンに適用される。

## 【 0 0 3 8 】

従来技術に対する本方式の利点は以下のとおりである：

- 1 . 後に続く工程 c ) での硫黄含有化合物をアルキル化するための触媒の活性低下を抑制し、併せてガソリンの中でゴム状物質の生成を抑制するという観点から、出発ガソリン中に含まれるジエン化合物および場合によってはアセチレン化合物を除去していること。

## 【 0 0 3 9 】

- 2 . 精製または後工程での脱硫を必要としない軟化された軽質ガソリンを製造するために軽質メルカプタンを除去していること。

## 【 0 0 4 0 】

- 3 . 分留塔の塔頂で回収される脱硫軽質ガソリンの製造量を増加させ、それによって水素化脱硫で処理すべきガソリンの量を減少させていること。

## 【 0 0 4 1 】

- 4 . 分留によって、そのオクタン価がオレフィンの飽和によって大きく影響されない分枝状オレフィンリッチな重質ガソリン製造を製造していること。

## 【 0 0 4 2 】

- 5 . 重質ガソリンの選択的脱硫 ( または側方抜き出し ( lateral drawing-off ) ) の結果によって、オレフィンの飽和と重質ガソリンのオクタン価の低下が抑制されていること。

## 【 0 0 4 3 】

- 6 . 出発ガソリンに比較して、製造されたガソリンの蒸気圧が全体に低下していること。

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 4 4 】

本発明では、転化ガソリンから、好ましくは、接触分解、コーキング、ビスプレーキング、または熱分解のためのユニットから発生したガソリンから、場合によっては飽和ガソリンを混合して、硫黄含量を低下させた脱硫ガソリンを得ることを可能とする方法について記述しており、この方法では、ガソリンを最初にジオレフィンの選択的水素化処理にかけ、次いで、分子中に 1 ~ 6 の炭素原子数を有するメルカプタンおよび多くの場合 2 ~ 6 の炭素原子数を有するスルフィドの形態で、分留後には軽質ガソリン中に見いだされる筈のガソリン中の硫黄含有化合物を変換させて、本発明による方法の分留工程の後では実質

10

20

30

40

50

的に重質流分の中に存在するようにさせるための工程、メルカプタンおよびスルフィドの形態の硫黄含有化合物を変換させるための工程から発生したガソリンの中にチオフェン系化合物の形態で存在する硫黄含有化合物をアルキル化させるための工程がある。この工程においては、操作条件を調節して、オレフィンのオレフィンおよび芳香族化合物に対するアルキル化反応を促進させて、それにより特に、ガソリンの蒸気圧を低下させることも可能である。分留工程から発生した少なくとも1つの留分、好ましくは、重質留分または中間留分を、それらの硫黄含有化合物を $H_2S$ （硫化水素）に変換させるための工程で処理することもでき、その際にオレフィンが飽和されることを抑制することもしないことも可能である。

#### 【0045】

前記の分留の後で、重質ガソリンまたは少なくとも1つの中間留分を、水素化脱硫セクションにおいて、好ましくは水素化脱硫触媒または場合により吸着剤の存在下に処理する。本発明による方法においては好適なことには軽質留分を脱硫する必要はないが、その理由は、ガソリン中に最初に存在していた硫黄含有化合物の大部分は、分留工程d)の重質留分中および場合によっては1つまたは複数の中間留分中に存在するからであって、この分留工程を実施するのは、水素化をさせるための工程の後、硫黄含有化合物の変換をさせる工程（工程b）の後、工程b）において未転化硫黄含有化合物の少なくとも一部をアルキル化することによって、チオフェン系化合物および任意にメルカプタン、特に工程a）およびb）において転化されなかったか形成された残存メルカプタン（工程c）を変換させるための工程（工程c）の後である。

#### 【0046】

この方式によって、高い脱硫率でありながら、オレフィン含量またはオクタン価が顕著に減少していない脱硫ガソリンを最終的に得ることが可能となる；しかもこのことを達成するために、軽質ガソリンを水素化脱硫セクションまたは軟化セクションの手段によって処理する必要もなく、また、ガソリンのオクタン価を回復させることを可能とする方法に依存する必要もない。この方法によって、無理のない操作条件下で高い脱硫率を達成することができるが、これについては後に説明する。

#### 【0047】

本発明の方法によって処理されるフィード原料に含まれる硫黄含有ラジカルとしては、メルカプタン、スルフィド、ジスルフィドおよび/または複素環式化合物たとえば、チオフェンまたはアルキルチオフェン、またはより重質の化合物たとえば、ベンゾチオフェンおよび/またはジベンゾチオフェンなどがある。

#### 【0048】

ガソリンの分留点（fractionation point）を限定して、軽質ガソリン中に硫黄含有化合物が存在するのを防ぐのが好ましい。硫黄含有化合物をアルキル化するための反応器が存在しない場合には、大量のチオフェン留分がこの留分中に混入しないように、C5オレフィンおよび少量のC6オレフィンだけを軽質ガソリン中で分離することも可能である。このように、本発明による方法はチオフェン、より一般的にはチオフェン系化合物を変換させるための工程を、後に記載する詳細な実施態様におけるように、分留セクションよりも上流に設けた例えばアルキル化セクションと同時に実施するか、または前記のセクションの中に一体化させて実施するのが好都合である。

#### 【0049】

軽質ガソリンの大部分を回収し、しかも追加の処理をしなくてもこの留分の硫黄含量を抑制できるようにするためには、工程b）におけるフィード原料を、最も普通にはその分子中に2～6の炭素原子を有するメルカプタンおよびスルフィドの形態で存在している軽質硫黄含有化合物を変換させてより高い沸点を有する硫黄含有化合物とすることを可能とする条件および触媒のもとで処理するのが好ましいといえる。それらの、高沸点の硫黄含有化合物は、分離をした後には、任意に少なくとも1つの中間留分中または重質ガソリン中に見いだされる。これらの中間留分および/または重質留分を次いで脱硫させることができる。この脱硫を実施するには、定まった条件下において、場合によってはオレフィン

10

20

30

40

50

の飽和を抑制することが可能な水素化脱硫触媒を使用するか、または本発明の好ましい実施態様によれば、高い脱硫率を得ながらもオレフィンの水素化率とその結果としてオクタン価の低下を抑制することを可能とするようなタイプの触媒を使用する。

【0050】

接触分解および特に流動床接触分解(FCC)によって製造されるガソリン留分の硫黄含量は、FCCで処理されるフィード原料の硫黄含量、FCCのフィード原料に対する前処理の有無、さらには留分の終留点などの影響を受ける。一般的には、全体的なガソリン留分、特にFCCで得られたガソリン留分の硫黄含量は、150重量ppmより大、より多くの場合、500重量ppmを超える。200より上の終留点を有するガソリンでは、その硫黄含量が1,000重量ppmを超えることが多く、場合によってはさらに、4,000~5,000重量ppmのオーダーの数値に達することもあり得る。

10

【0051】

本発明による方法は特にガソリンの高い脱硫率が必要とされる場合に使用されるが、それは、脱硫後のガソリンが、出発ガソリンの硫黄の最高でも10%、場合によっては最高で5%、さらには出発ガソリンの硫黄の最高でも2%の硫黄しか含んではならないという場合で、これは脱硫率にすれば、90%を超える、さらには95%または98%を超えることに相当する。

【0052】

本発明による方法には以下の、少なくとも工程a)からe)を含む：

工程a)、ジオレフィンを選択的に水素化させるための工程：この工程が目的としているのは、以下に述べる工程c)の際にアルキル化によって硫黄含有化合物の重量を増加させるための触媒に短時間の間に活性低下をもたらし、また脱硫ガソリン中でゴム状物質を生成する可能性のある、ジオレフィンを除去することである。この工程は、流出物、好ましくは全部のガソリン留分からなる流出物を、オレフィンを水素化させることなくガソリン中のジオレフィンを選択的に水素化させることを可能とする触媒の上に、通過させることによって実施する。

20

【0053】

工程b)、担持金属系触媒上でメルカプタンおよび軽質スルフィドの重量を増加させるための工程：この反応は、ジオレフィンを選択的に水素化させるための反応器の中で実施することができる。この工程は、出発ガソリンまたは工程a)で水素化されたガソリンの全部または一部、好ましくは出発ガソリンまたは工程a)で水素化されたガソリンの全部を、軽質硫黄含有化合物(たとえば、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン)の少なくとも一部をオレフィンの全部または一部と反応させて、より重質の硫黄含有化合物に転化させることが可能な触媒の上に流すことからなる。この工程は、たとえば出発ガソリンを、ジオレフィンを水素化させることと軽質硫黄含有化合物を好ましくはオレフィンと反応させてより重質の硫黄含有化合物に変換させることの両方が可能な1つの触媒の上か、または工程a)を実施するのに使用するのと同じの反応器の中でこの変換を実施することを可能とする別の触媒の上に流すことによって、工程a)と同時に実施する。

30

【0054】

工程c)は、アルキル化によって硫黄含有化合物の重量を増加させるための工程である。この工程によって、チオフェン系化合物の形態で存在する硫黄含有化合物の大部分を、オレフィンに付加させる反応によって除去することが可能となる。この工程は、工程b)で得られたガソリンの全部または一部を、酸機能を有する触媒の上に流すことからなるが、その触媒は、メルカプタンおよびスルフィドの形態の硫黄含有化合物をオレフィンへ付加させ、またこれらの同一のオレフィンによってチオフェンおよびチオフェン系誘導体をアルキル化反応させることを可能とするものである。

40

【0055】

工程d)、工程c)で最終的に得られたガソリンを分留するための工程：この工程は、蒸留塔の塔頂で軽質脱硫ガソリンを製造することを目的としている。このようにして回収されたガソリンは、硫黄分が少なく、ほとんどの場合、追加の処理をする必要はない。硫

50

黄分の少ないこの軽質ガソリンは、ほとんどの場合、ガソリンの貯蔵ゾーン（当業者で最もよく使用されている用語に従えばガソリンプール）に、好ましくは追加の後処理をすることなく、直接送られる。塔底から回収されるガソリンには、フィード原料中に最初から存在していた硫黄含有化合物が濃縮されている。この塔には、側方抜き出しを設けて、たとえば1つまたは複数の中間留分を得ることができるようにすることも可能である。

【0056】

工程e)においては、工程d)から発生した塔底のガソリンおよび/または中間留分中に含まれるガソリンを、水素化処理によって脱硫する。

【0057】

本発明の好ましい実施態様において、工程d)から発生した塔底のガソリンおよび/または中間留分中に含まれるガソリンを、工程e)において、オレフィンの飽和を一部だけにしてオクタン価の低下を抑制するような触媒と条件下で脱硫する。

10

【0058】

本発明のより好ましい実施態様において、工程e)およびf)を連続させて、工程d)から発生した塔底のガソリンおよび/または中間留分中に含まれるガソリンを、オレフィンの飽和を抑制することを可能とする方法による水素化処理によって脱硫する。実際には、選択的水素化脱硫の実施態様によって、オレフィンの飽和を抑制し、その結果としてガソリンのオクタン価の低下を抑制することが可能となる。重質ガソリンおよび/または少なくとも1種のこのように脱硫させた中間ガソリンは次いで任意にストリッピングして（すなわち、好ましくは1種または複数のカバーガスを含むガス流れを、このガソリン中を通過させて）、この脱硫の間に場合によっては生成したH<sub>2</sub>Sを除去する。

20

【0059】

本発明による方法の変形として、少なくとも1つの反応セクションを分留塔と連携させることも可能である。そこでは、前記の単一または複数の反応セクションは、分留塔の内部で取り出した少なくとも1つの留分に作用し、そしてこの反応セクションの流出物を分留塔に送る。工程d)の分留塔とこのように組み合わせたこの単一または複数の反応セクションは、以下の工程の反応セクションからなる群より選択することができる：

- ・アルキル化による、たとえば、チオフェン、チオフェン系化合物および任意にメルカプタンのような硫黄含有化合物の変換（工程c）

- ・中間留分の脱硫および/または重質留分の脱硫（（工程e）および/または工程f））。

30

【0060】

本発明による方法で使用することが可能な、外部反応器と組み合わせた分留塔を含むそのような装置の、たとえば石油精製および石油化学の分野における応用は、米国特許第5,1777,283号明細書、同第5,817,227号明細書、および同第5,888,355号明細書に記載されている。

【0061】

本発明による方法のその他の変形では、分留塔に代えて反応塔を使用することも可能であり、すなわちこの場合、前記の反応セクションの少なくとも1つを分留塔の中に（反応セクションが塔の内部に存在）、好ましくは反応剤の濃度が最高に達するゾーンに設けるのである。したがって、たとえば、アルキル化による硫黄含有化合物たとえばチオフェン系化合物を変換させるための工程c)の場合、反応セクションをそれらの化合物の濃度が最大となるゾーンの中に設けるのが好ましい。

40

【0062】

本発明による方法の好ましい変形において、塔の内部の反応セクションは、以下の反応セクションからなる群より選択する：チオフェン、チオフェン系化合物および/または場合にはメルカプタンのような硫黄含有化合物をアルキル化によって変換（工程c））、中間留分の脱硫および/または重質留分の脱硫（（工程e）および/または工程f））。

【0063】

本発明による方法の非常に好ましい実施態様では、反応セクションを分留塔の中央に設

50

け、中間の沸点を有する化合物、たとえば中間留分を構成し分留工程の最後には単独または重質留分と共に塔底から回収される化合物を処理する。次いで重質留分を外部反応器で処理するが、それは分留塔と結合されていてもいなくてもよい。

【0064】

そのような反応塔は当業者には公知で、たとえば米国特許第5,368,691号明細書、米国特許第5,523,062号明細書、仏国特許第2,737,131号明細書、仏国特許第2,737,132号明細書および欧州特許出願公開A第0461855号明細書などに記載されている。

【0065】

本発明による方法のその他の変形には、少なくとも1つの反応セクションを含む反応塔と外部反応器（前記の塔と結合されていても結合されていなくてもよい）との両方を使用するものも含まれる。そのような変形例は、たとえば、国際公開第00/15319号パンフレットに記載されている。

【0066】

上に記した変形は、本発明による方法における可能な変形を単に説明しただけのものである。実際には本発明による方法は、反応セクション（工程a）、b）、c）、e）またはf）を、工程d）の分留塔に連携させるか、前記の塔の内部に置くか、外部に置いて前記の塔とは結合せずに前記の単一または複数の反応セクションからの流出物が分留塔にはリサイクルしないようにするかのいずれかの方法で実施することができる。

【0067】

本発明による方法の利点の1つは、分留から発生したガソリンの軽質留分を脱硫する必要がほとんどないということにある。硫黄含有化合物および/またはチオフェン系化合物を転化させることによって（工程b）および/またはc））、実際のところ、軽質留分および場合によっては少なくとも1つの中間留分中の硫黄含有化合物の含量を大幅に低下させ、そして一般的には、それらの化合物の大部分を重質留分、および場合によっては単一または複数の中間留分中に回収することが可能となるのである。

【0068】

工程b）とc）とが相互に異なっているのは次の点においてである。すなわち、工程b）ではチオフェン系化合物の転化率が一般に60重量%未満、さらには40重量%未満であるのに対し、工程c）では前記の化合物の転化が、しばしば80重量%より大、好ましくは90重量%より大、非常に好ましくは95重量%より大である。実際のところ、工程b）が実質的にメルカプタンおよび軽質スルフィドを重質化しているのに対し、工程c）では実質的にチオフェン系化合物を重質化している。

【0069】

この操作を実施しても、軽質留分中、場合によっては、強力な脱硫を必要としない少なくとも1つの中間留分中のオレフィンの大部分は維持されている。このようにして得られた軽質留分中の硫黄含有化合物の含量は一般に、100ppm未満、好ましくは50ppm未満、より好ましくは20ppm未満、非常に好ましくは10ppm未満である。

【0070】

その他の利点としては、本発明による方法を使用して脱硫させたガソリンでは、残存している硫黄含有化合物の含量が特に低く、しかもガソリンのオクタン価が高いレベルに維持されているところにある。

【0071】

本発明による方法の各工程について、以下でさらに詳しく説明する。

【0072】

- ジオレフィンの水素化（工程a）：

ジエン類の水素化は、水素化脱硫の前に、処理すべき硫黄を含むガソリン留分中に存在するほとんどすべてのジエン類の除去を可能とする工程である。これは、本発明による方法における第1の工程（工程a）で、好ましくは白金、パラジウムおよびニッケルからなる群より選択される一般に少なくとも1種の第V I I I族金属ならびに担体を含む触媒の

10

20

30

40

50

存在下に、実施するのが好ましい。たとえば、不活性な担体、たとえばアルミナ、シリカ、または少なくとも50%のアルミナを含む担体の上に析出させた、ニッケル系またはパラジウム系触媒が使用される。

【0073】

使用する圧力は、反応器中で、処理対象のガソリンの60%、好ましくは80%を超える、より好ましくは95重量%を超える部分を液状に維持できるような圧力とするのが適切であるが、最も一般的には、約0.4~約5MPa、好ましくは1MPaより大、より好ましくは1~4MPaである。処理すべき液体の1時間あたりの容積流量比は、約1~約20h<sup>-1</sup>（1時間あたり触媒容積あたりのフィード原料容積）、好ましくは2~10h<sup>-1</sup>、非常に好ましくは3~8h<sup>-1</sup>である。温度は最も一般的には、約50~約250、好ましくは80~220、より好ましくは100~200で、ジオレフィンに十分に転化させ得る温度とする。非常に好ましくは、温度の上限は180である。リットルで表したフィード原料に対する水素の比は、一般的には、1~50リットル/リットル、好ましくは2~30リットル、より好ましくは3~25リットル/リットルである。

10

【0074】

操作条件の選定は特に重要である。最も一般的には、圧力下に、ジオレフィンを水素化させるのに必要な化学量論的量はわずかに過剰の水素の存在下で、操作を実施する。水素および処理すべきフィード原料は、好ましくは触媒固定床を備えた反応器の中に、上向きまたは下向きの流れに注入する。

【0075】

20

主となる金属に、他の金属たとえばモリブデンまたはタングステンなどを組み合わせて、二元金属触媒としてもよい。そのような触媒の使用に関しては、仏国特許第2 764 299号明細書において特許請求されている。

【0076】

接触分解ガソリンには、数重量パーセント(%)までのジオレフィンが含まれていることがある。水素化後には、ジオレフィン含量は一般的には3000ppm未満、さらには2500ppm未満、より好ましくは1500ppm未満となっている。場合によっては、500ppm未満にすることもできる。選択的水素化の後のジエン含量は、必要ならば、250ppm未満とすることも可能である。

【0077】

30

本発明による方法の具体的な実施態様においては、ジエンを水素化する工程は接触水素化反応器中で行われ、この反応器には、全部のフィード原料と所望の反応を行わせるのに必要な量の水素とが通過する、触媒反応ゾーンが存在している。

【0078】

- - 軽質硫黄化合物の転化(工程b) :

この工程は、軽質硫黄化合物、すなわち、ジエンを水素化するための工程a)の最後に(工程d)における分留の後に)軽質ガソリン中に見いだされる筈の化合物を、重質ガソリンに同伴されるようなより重質な硫黄含有化合物へと変換させることからなる。この軽質硫黄含有化合物は、1~6の炭素原子を有するメルカプタンおよび2~6の炭素原子を有するスルフィドの仲間から選択するのが好ましい。この変換は、周期律表(化学物理ハンドブック(Handbook of Chemistry and Physics)第45版、1964~1965年)の第V I I I族(新周期律表の第8、9および10族)の少なくとも1種の元素を含む触媒の上で実施するのが好ましい。この触媒は、軽質メルカプタン類とオレフィン類から、より重質なスルフィドまたはメルカプタンを生成させるような反応を特に促進するようなものから選択する。その他の化合物、たとえばCOSやCS<sub>2</sub>も場合によっては転化させることができる。

40

【0079】

この工程は、場合によっては、工程a)と同時に実施することもできる。たとえば、ジオレフィンを水素化させている間に、メルカプタンの形態の化合物の少なくとも一部を転化させるような条件下で、運転できれば特に有利となる。このようにして、メルカプタン

50

含量をある程度低下させることができる。これを実施するためには、パラジウム系触媒を好適に使用している欧州特許出願公開A第0 8 3 2 9 5 8号明細書に記載されているジエンの水素化法、または仏国特許第2 7 2 0 7 5 4号明細書に記載されている方法を使用することができる。

【0080】

他の可能性としては、ニッケル系触媒を使用することもでき、これは工程a)の触媒と同一であっても異なってもよいが、たとえば、米国特許A第3 6 9 1 0 6 6号明細書の方法で推奨されている触媒で、その触媒によって、メルカプタン(ブチルメルカプタン)をより重質の硫黄含有化合物(スルフィド)に転化させることができる。

【0081】

この工程を実施するためのもう1つの可能性としては、少なくとも部分的にチオフェンを水素化して、チオフェン(沸点121)よりも沸点が高いチオファンにする方法もある。この工程は、ニッケル、白金またはパラジウム系の触媒で実施することができる。この場合温度は、一般には100~300、好ましくは150~250である。H<sub>2</sub>/フィード原料の比は、1~20リットル/リットル、好ましくは3~15リットル/リットルに調整して、可能ならばさらにチオフェン系化合物の水素化を促進し、フィード原料中に存在するオレフィンの水素化を抑制する。容積流量比は一般的には1~10h<sup>-1</sup>、好ましくは2~4h<sup>-1</sup>であり、圧力は0.5~5MPa、好ましくは1~3MPaである。

【0082】

- - アルキル化による硫黄含有化合物の変換(工程c) :

この工程は好ましくは、工程b)から発生した全留分を酸機能を有する触媒上に流すことからなるが、この触媒は、メルカプタンの形態の硫黄含有化合物のオレフィンへの付加反応、およびそれら同一のオレフィンによるチオフェンおよびチオフェン系誘導体のアルキル化反応を進めることを可能とするものである。操作条件を調節して、チオフェンおよび/またはチオフェン系化合物の転化率が80重量%を超える、好ましくは90重量%を超える、非常に好ましくは95重量%を超えるような、所望の変換が実施できるようにする。その他の化合物、たとえばCOSやCS<sub>2</sub>も、場合によっては転化させることができる。

【0083】

この工程の間に、出発ガソリンのオレフィンの一部が、オレフィンの間での付加反応(オリゴマー化)によって分枝した長鎖のオレフィンに転化され、また、芳香族化合物の一部がオレフィンによるアルキル化によって重量が増加する。

【0084】

任意に使用される酸触媒のオリゴマー化活性を抑制する目的で、酸触媒のオリゴマー化活性を抑制することが知られている化合物、たとえばアルコール、エーテルまたは水をガソリンに加えてもよい。

【0085】

アルキル化の間に、沸点が約60~約160のチオフェン系化合物がオレフィンと、80重量%を超える、好ましくは90重量%を超える転化率で反応し、出発チオフェン系化合物の沸点よりはかなり高い沸点のチオフェンアルキルを形成する。

【0086】

ベンゼンの一部または全部も、オレフィンとのアルキル化によって除去することができる。

【0087】

これらの分子量が大きくなった化合物の大きな特徴は、アルキル化前のものの沸点よりは沸点が高くなることである。このようにして、チオフェンの理論沸点(84)が変化して、チオフェンアルキルの150となる。この反応をオレフィンの付加反応と組み合わせると、通常は、特にガソリン留分および/または出発ガソリンが軽質の場合には、そのガソリンの重量が増加する結果が得られ、蒸気圧が低下する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 8 】

このアルキル化の工程は、酸触媒の存在下で実施する。この触媒としては、樹脂、ゼオライト、クレー、官能化された各種シリカまたは酸性度を有する各種シリコアルミネート、または酸性官能基を有する各種グラフト化基材などが同等に使用できる。注入するフィード原料容積の触媒容積に対する比は、0.1～10リットル/リットル/時、好ましくは0.5～4リットル/リットル/時である。さらに詳しくは、このアルキル化の工程は下記のものからなる群より選択される少なくとも1種の酸触媒の存在下に実施する；すなわちブレンステッド酸（たとえば、リン酸、硫酸、ホウ酸、フッ化水素酸など）を担持させたもので、その担体の例を挙げれば、シリカ、アルミナまたはアルミナシリカ、シリコアルミネート、チタノシリケート、混合アルミナチタン化合物、クレー、樹脂、有機溶媒可溶性または水可溶性の少なくとも1種の有機金属化合物（チタン、ジルコニウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、タンタル、ニオブなどの少なくとも1種の元素のアルキルおよび/またはアルコキシ金属からなる群より選択される）を少なくとも1種の酸化物たとえば、アルミナ（ガンマ、デルタ、エータ形、単独または混合）、シリカ、アルミナシリカ、チタンシリカ、ジルコニウムシリカまたは各種の酸性度を有する各種固体にグラフトさせた混合酸化物などである。本発明の具体的な実施態様では、上記の触媒の少なくとも2種を、その比を95/5から5/95まで、好ましくは85/15から15/85まで、そして非常に好ましくは70/30から30/70までの範囲で変化させて物理的に混合したものをを使用することもできる。

10

## 【 0 0 8 9 】

この工程での温度は通常約10～約350であるが、触媒のタイプおよび酸性度の強さによって変化する。したがって、担持リン酸系の触媒の場合には、温度は通常約50～約250、好ましくは約100～約210とする。

20

## 【 0 0 9 0 】

オレフィンのチオフェン系化合物に対するモル比は、10モル/モルより大、好ましくは100モル/モルより大とする。

## 【 0 0 9 1 】

この工程での操作圧は一般に0.1～3MPaであるが、好ましくはその温度と圧力の条件下でフィード原料が液状であるような圧力とするか、0.5MPaより高い圧力とする。

30

## 【 0 0 9 2 】

硫黄含有化合物を変換させるための工程c)から発生した流出物の少なくとも一部、好ましくは全部を分留ユニット（工程d)）に送り、少なくとも2つの留分、軽質留分と重質留分とに分離するが、重質留分は好ましくは場合によっては中間留分と混合してから全体を、1段（工程e)）または連続脱硫の2段の工程（工程e)）および工程f)）で運転している脱硫ゾーンに送る。

## 【 0 0 9 3 】

- 工程c)から発生したガソリンの少なくとも2つの留分への分離（工程d)）：

本発明による方法の第1の変形においては、ガソリンを分留して2つの留分とする：

・軽質留分で、限られた、好ましくは約100ppm未満、非常に好ましくは約20ppm未満の残存硫黄含量を有し、そのために通常は、その硫黄含量を減少させることを目的とする他の処理を実施しなくてもこの留分が使用可能となっている。

40

## 【 0 0 9 4 】

・重質留分で、その中には最初からフィード原料中に存在していた硫黄の大部分が好適にも濃縮されている。

## 【 0 0 9 5 】

この分離は、標準的な蒸留塔（英語での呼び名では、スプリッター）の手段を用いて好適に実施することができる。この分留塔は、硫黄を少しの割合でしか含まないガソリンの軽質留分と、出発ガソリン中に最初から存在していた硫黄の大部分を含む重質留分とに分離できるものでなければならない。

50

## 【0096】

この塔は通常、0.1～2MP、好ましくは0.2～1MPaの圧力で操作する。この分離塔の理論段数は、一般に10～100段、好ましくは20～60段である。還流比は塔内での液の流量を留出物の流量(kg/hで表す)で割った比で表されるが、この値が一般に1未満、好ましくは0.8未満である。

## 【0097】

この分離の最後に得られる軽質ガソリンは通常、炭素原子数5、6および7の炭化水素含有留分を含んでいる。一般的にはこの軽質留分の硫黄含量は低く、したがってこの軽質留分を燃料として使用するのならば前処理をする必要は通常ない。

## 【0098】

この場合、ガソリンを以下の性質を有する少なくとも2つの留分に分留するのが好ましい。

## 【0099】

・いわゆる軽質留分(留分L)で、その沸点が好ましくは約120 未満のもの。ここでの温度は例として挙げたものであり、一般には硫黄含量を20ppm未満とするための最高温度に相当する。

## 【0100】

・少なくとも1つのいわゆる重質留分(留分H1)で、その沸点が約100 を超えるもの。

## 【0101】

軽質留分Lは好ましくは気液分離のためにフラスコ(flask)に注入し、消費されなかった水素および工程a)および/またはb)および/またはc)の間に生成したH<sub>2</sub>Sを分離すると、それによってオレフィン通常炭素原子5～7のものとなる。

## 【0102】

いわゆる重質留分H1、すなわち、その温度が約100 より高い留分は、脱硫ゾーンの工程e)、好ましくは工程e)およびf)に送る。

## 【0103】

本発明による方法の第2の変形においては、ガソリンを分留して少なくとも3つの留分、すなわち軽質留分、重質留分および少なくとも1つの中間留分とする。

## 【0104】

その軽質留分は上に述べたものと同じである。中間留分I2は、その沸点が、例示すれば、少なくとも100、最大で約140、さらには約160 である。この留分は、本発明による方法の工程e)で処理し、次いで場合によっては工程f)で処理することができる。さらに、重質留分H2はその沸点が一般に、約160 または約140 より高いものである。この場合、中間留分プラス重質留分のユニットが、分留を2つの留分に限定した場合における重質留分H1と等価である。

## 【0105】

その沸点が一般に約160 または約140 より高い重質留分H2を、脱硫ゾーンに送る。

## 【0106】

本発明による方法のまた別の方法では、工程c)から発生した生成物を分留して少なくとも3つの留分、すなわち、上記の性質を示す、軽質留分(L)、少なくとも1つの中間留分(I2)および少なくとも1つの重質留分(H2)に分けることも可能である。

## 【0107】

沸点が、約100 から約120 または約160 の間であるような中間留分I2は、工程c)による硫黄含有化合物を転化させるためのユニットに送るか、またはこの工程c)にリサイクルすることができる。

## 【0108】

工程d)の後で、単一または複数の留分I2を再度分留して、中間留分I3と重質留分H3に分留することもできる。このようにして得られた留分H3を、場合によっては、好

10

20

30

40

50

ましくは脱硫前に留分H2と混合することができ、そして留分I3を工程c)の硫黄含有化合物を転化させるためのユニットに送るか、またはこの工程c)にリサイクルすることができる。

【0109】

以下の記述においては、工程e)のための条件には、単一の脱硫工程を実施する場合の条件と、水素化脱硫を2つの連続する工程e)およびf)で実施する場合の本発明の好ましい実施態様での条件とが含まれる。

【0110】

- 工程d)から発生した重質留分および/または中間留分の硫黄含有化合物の分解(工程e):

分留工程d)で最終的に得られた重質ガソリン(重質留分および/または中間留分)に適用されるこの工程は、硫黄含有化合物を少なくとも部分的に水素化分解してH<sub>2</sub>Sを形成させることからなる。このようにして変換される硫黄含有化合物の割合は、目的とする脱硫率の関数となる。

【0111】

この工程は、たとえば、水素の存在下に重質ガソリンを触媒上に流すことによって実施することができるが、その触媒には、少なくとも1種の第V I I I族元素および/または少なくとも部分的にスルフィドの形態とした少なくとも1種の第V I B族元素を含み、温度を約210 ~ 約350、好ましくは220 ~ 320、圧力を一般に約1 ~ 約4 MPa、好ましくは1.5 ~ 3 MPaとする。この場合の液の容積流量比は約0.5 ~ 約20 h<sup>-1</sup>(1時間あたり触媒の単位容積あたりの液の容積で表す)、好ましくは0.5 ~ 10 h<sup>-1</sup>、非常に好ましくは1 ~ 8 h<sup>-1</sup>である。H<sub>2</sub>/HC比は、100 ~ 600 リットル/リットル、好ましくは200 ~ 500 リットル/リットルである。

【0112】

本発明の方法によるガソリンの不飽和硫黄含有化合物を、少なくとも部分的に、水素化分解させるためには、一般に少なくとも1種の触媒を最適な担体の上で使用するが、その触媒には、少なくとも1種の第V I I I族元素(新周期律表の第8、9および10属の金属、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/または少なくとも1種の第V I B族元素(新周期律表の第6族金属、すなわち、クロム、モリブデンまたはタングステン)が含まれる。

【0113】

第V I I I族金属の含量(酸化物の形で表す)は一般に、0.5 ~ 15重量%、好ましくは1 ~ 10重量%である。第V I B族金属の含量は一般に、1.5 ~ 60重量%、好ましくは3 ~ 50重量%である。第V I I I族元素を存在させるならば、コバルトが好ましく、第V I b族元素を存在させるならば、通常モリブデンまたはタングステンである。コバルトとモリブデンのような組合せが好ましい。触媒の担体には通常多孔質固体を用いるが、たとえばアルミナ、シリカアルミナ、またはその他の多孔質固体たとえばマグネシア、シリカまたは酸化チタンの単独またはアルミナもしくはシリカアルミナとの混合物などである。重質ガソリン中に存在するオレフィンの水素化を抑制するためには、モリブデン密度(単位表面積あたりのM o O<sub>3</sub>の重量%)が0.07より大、好ましくは0.10より大であるような触媒を使用するのが有利である。本発明の触媒の比表面積は、好ましくは190 m<sup>2</sup>/g未満、より好ましくは180 m<sup>2</sup>/g未満、さらに好ましくは150 m<sup>2</sup>/g未満である。

【0114】

触媒は、少なくとも部分的にその硫化された形で使用するのが好ましい。この硫化の工程は、当業者公知のどのような技術を使用して実施してもよく、インサイチューであってもエクサイチューであってもよい。

【0115】

本発明による方法においては、硫黄含有化合物の転化率は、50%より高く、好ましくは90%より高い。

10

20

30

40

50

## 【0116】

工程 e) は、少なくとも一部の硫黄の不飽和化合物たとえばチオフェン系化合物の、飽和化合物たとえばチオファン（またはチアシクロペンタン）もしくはメルカプタンへの変換、またはそうでなければ、これらの不飽和硫黄含有化合物の少なくとも部分的な水素化分解による  $H_2S$  の形成が観察されるような条件で実施する。

## 【0117】

この本発明の好ましい実施態様による方法においては、不飽和硫黄含有化合物の転化率は 15% より大きく、好ましくは 50% より大きい。同一のステップの中でのオレフィンの、この工程の間における水素化率は、好ましくは 50% 未満、より好ましくは 40% 未満、そして非常に好ましくは 35% 未満である。この第 1 の水素化分解工程から得られた流出物は、次いで、好ましくは液ガスの分離をまったくすることなく、飽和硫黄含有化合物を  $H_2S$  に分解させることを可能とする工程 f) に送る。

10

## 【0118】

- - 工程 e) から発生した生成物に含まれる硫黄含有化合物の分解（工程 f）：

この工程においては、飽和硫黄化合物を適当な触媒のもとで水素の存在下で変換させる。工程 e) の間に水素化されなかった不飽和化合物の分解も同時に起こさせることができる。この変換はオレフィンを顕著に水素化することなく実施するもので、すなわち、この工程の間におけるオレフィンの水素化率は通常、出発ガソリンのオレフィン含量を基準にして 20 容積% まで、好ましくは出発ガソリンのオレフィン含量を基準にして 10 容積% までとする。

20

## 【0119】

本発明による方法のこの工程に好適な触媒は、第 V I I I 族および第 V I B 族の元素の中から選択され、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からなる群より選択される少なくとも 1 種の基本元素を一般的には含む触媒であるが、これらに限定される訳ではない。これらの金属は単独で使用してもよいし、組み合わせて使用してもよいが、好ましくは担持されていて、それらが硫化された形で使用される。工程 f) での触媒は、工程 e) で使用される触媒とは異なった性質および/または組成を有しているのが好ましい。本発明による触媒の基本金属含量は一般に、約 1 ~ 約 60 重量%、好ましくは 5 ~ 30 重量%、そして非常に好ましくは 10 ~ 25 重量% である。好ましくは触媒は通常成形されていて、球状、ペレット状、押し出し成形物、たとえば三葉状 ( *trilobes* ) の形状であるのが好ましい。金属はあらかじめ成形した担体の上に析出させることによって触媒に加えることができるが、成形前の工程で担体に混合しておくことも可能である。この金属は一般に、通常は水溶性のたとえば硝酸塩やヘプタモリブデン酸塩のような前駆体の塩の形態で導入される。このような導入法は、本発明に特有のものではない。当業者に公知のどのような導入方法を使用してもよい。少なくとも 1 種の第 V I I I 族元素、特にニッケルを含有する触媒が、非常に有効に使用できる。

30

## 【0120】

本発明による方法のこの工程において使用される触媒の担体は一般に多孔質固体であって、それらは耐火性酸化物、たとえば、アルミナ、シリカおよびシリカアルミナ、マグネシア、さらには酸化チタンおよび酸化亜鉛（ここでこれら後者の酸化物は単独またはアルミナまたはシリカアルミナと混合して使用することができる）などから選択することができる。好ましい担体は、その比表面積が  $25 \sim 350 \text{ m}^2 / \text{g}$  の遷移アルミナまたはシリカである。天然産の化合物の、たとえば珪藻土またはカオリンもまた、この方法の工程で使用される触媒の担体としては好適である。

40

## 【0121】

触媒は、少なくとも部分的にその硫化された形で使用するのが好ましい。こうすることによって、この開始段階において、オレフィンまたは芳香族化合物のような不飽和化合物が水素化される危険性が極力抑えられるというメリットが得られる。この硫化の工程は、当業者公知のどのような技術を使用してもよく、インサイチュー (*in situ*) であってもエクサイチュー (*ex situ*) であってもよい。

50

## 【 0 1 2 2 】

硫化をさせた後における触媒の硫黄含量は通常、0.5～25重量%、好ましくは4～20重量%、そして非常に好ましくは4～10重量%の間である。この工程の間に実施される水素化脱硫が目的としているのは、工程e)の間に少なくとも1回予備的に硫黄の不飽和化合物の水素化を既に受けているガソリン中の飽和硫黄含有化合物を、転化させて $H_2S$ とすることにある。これによって、硫黄含有化合物含量の面で目的の規格に適合するような留出物を得ることが可能となる。このようにして得られたガソリンでは、ほんの少しのオクタン価の低下しか認められない。この方法の工程e)から発生した飽和硫黄含有化合物を分解させることを目的とするこの処理は、水素の存在下に、ニッケル、コバルト、鉄、モリブデン、タングステンからなる群より選択される少なくとも1種の基本金属を含む触媒を用い、温度は約280～約400、好ましくは約290～約380、より好ましくは310～360、そして非常に好ましくは320～350とし、圧力は一般的には約0.5～約5MPa、好ましくは1～3MPa、より好ましくは1.5～3MPaで実施する。液の容積流量は(触媒の単位容積あたり時間あたりの液の容積で表して)約0.5～約10 $h^{-1}$ 、好ましくは1～8 $h^{-1}$ である。 $H_2/HC$ (炭化水素)比は、目的とする水素化脱硫率に基づいて調節するが、約100～約600リットル/リットル、好ましくは100～300リットル/リットルの範囲である。この水素の全部または一部は、場合によっては、工程e)から得るか(未転化水素)、または工程a)、b)またはc)において消費されなかった水素をリサイクルさせることにより得る。この工程におけるこの第2の触媒の実施態様によって、特定の操作条件下においては、工程c)から発生した留出物中に含まれる飽和化合物を分解させて $H_2S$ とすることが可能となることが見いだされた。この実施態様によって、本発明による方法工程が全部終了した時点で、全体として高い水素化脱硫レベルを達成し、しかもオレフィンの飽和が原因となるオクタン価の低下を最小限にとどめることが可能となるが、その理由は、工程e)の間におけるオレフィンの転化が通常は最高でもオレフィンの20容積%、好ましくは10容積%に抑えられるからである。

10

20

## 【 0 1 2 3 】

具体的な実施態様において、出発ガソリンのフィード原料の特性によっては、後者ではその塩基性含窒素化合物の大部分が存在しないが、このものは、工程b)から発生した生成物中に存在する硫黄含有化合物の少なくとも一部をアルキル化するための工程c)よりも前に、少なくとも部分的には除去されている。好ましい実施態様において、出発ガソリン中に含まれるこの塩基性含窒素化合物は、ポリ不飽和化合物を水素化させるための工程a)に導入されるより前に少なくとも部分的には除去されている。ほとんどの場合、塩基性含窒素化合物を除去するには、酸性の水溶液を用いた処理(洗浄)を実施する。したがって、出発ガソリンに塩基性含窒素化合物が含まれている場合には、後者は少なくとも部分的には酸性の水溶液を用いた処理によって除去され、この処理は、工程b)から発生した生成物中に存在する硫黄含有化合物の少なくとも一部をアルキル化するための工程c)よりも前に実施する。この洗浄は、出発ガソリン中に含まれるポリ不飽和化合物を選択的水素化処理する工程a)の前または後に通常実施される。

30

## 【 0 1 2 4 】

工程e)およびf)において使用される触媒は、ほとんどの場合、別々の硫化された触媒である。

40

## 【 0 1 2 5 】

図面の説明(これは、本発明の実施態様を図式的に示したもので、本発明を限定するものではない)

硫黄含有化合物、ジオレフィンおよびオレフィンを含むガソリン( )を配管(1)に注入する。水素を、水素/ジオレフィンのモル比が1より大きくなるような量で、配管(2)に注入する。このガソリンと水素とを、ジオレフィンを選択的に水素化するための反応器(A)の中で、オレフィンの飽和を抑制しながらジオレフィンの水素化を行うのに最適な条件下で、接触させる。

50

## 【 0 1 2 6 】

反応器 ( A ) からの流出物を、配管 ( 3 ) を経由して、硫黄含有化合物の重量を増加させるためのユニット ( B ) へ送る。この反応器 ( B ) の中で実施される反応は、実質的には、炭素原子数 1 ~ 6 のメルカプタンならびに炭素原子 2 ~ 6 のスルフィドの重量を増加させるための反応である。CS<sub>2</sub> および COS のような化合物の部分的な転化もまた観察される。製造されたガソリンを、配管 ( 4 ) を経由して、オレフィンに付加させることによって硫黄含有化合物の重量を増加させるための反応器 ( C ) に導入する。この反応器の中で重量が主として増加する硫黄含有化合物はチオフェン系化合物である。この反応器 ( C ) ではまた、オレフィンのオリゴマー化反応およびベンゼン化合物の部分アルキル化も観察される。したがって、この反応器 ( C ) 中で製造されたガソリンはガソリン ( ) よりも重質で、しかも、軽質硫黄含有化合物が除去されている。反応器 ( C ) 中で製造されたガソリンを、配管 ( 5 ) を経由して、ガソリンを少なくとも 2 つの留分に分留する分留塔 ( D ) の中へ注入する。

10

## 【 0 1 2 7 】

その終留点が 5 5 ~ 1 6 0 の軽質ガソリンを塔頂から回収する。このガソリンは脱硫されていて、追加の処理をする必要はない。この軽質ガソリンの最終温度は、許容される硫黄の最大量によって決まる。

## 【 0 1 2 8 】

塔底から回収される重質ガソリンを、配管 ( 7 ) を経由し、配管 ( 8 ) を経由して導入される水素と混合してから、脱硫セクション ( E + F ) に送る。このガソリンの蒸留開始点は 5 0 ~ 1 3 0 である。

20

## 【 0 1 2 9 】

水素化脱硫セクション ( E + F ) は、オクタン価の低下を抑制する目的でオレフィンの水素化を抑制しながら、ガソリンを脱硫できるように設計されている。これには直列に接続した少なくとも 2 基の反応器が含まれていて、その第 1 の反応器 ( E ) には、チオフェン系化合物を飽和させ、そして硫黄含有化合物を H<sub>2</sub>S に部分的に変換させるために最適化された触媒系が含まれる。第 2 の反応器には、ガソリン中に存在するオレフィンの水素化は抑制しながら、メルカプタンを H<sub>2</sub>S に変換させるために最適化された触媒が含まれている。この脱硫方式は、欧州特許出願公開第 1 0 7 7 2 4 7 号明細書に記載されている。

30

## 【 0 1 3 0 】

配管 ( 1 0 ) を経由して回収される重質ガソリンと、配管 ( 6 ) を経由して回収される軽質ガソリンとを混合して、完全に脱硫させたガソリンを製造することができ、それを配管 ( 1 1 ) から回収する。

## 【 実施例 】

## 【 0 1 3 1 】

( 実施例 1 ( 比較例 ) )

分解ガソリンを、フィード原料中に存在する飽和の硫黄含有軽質化合物を部分的により重質の化合物に転化させる条件下で、ジオレフィンの水素化処理にかける。

## 【 0 1 3 2 】

この処理は連続操作の反応器の中で実施する。この触媒はニッケルおよびモリブデン系のものである ( プロカタリーゼ社 ( Procatalyse Company ) から商品番号 H R 9 4 5 として市販されている触媒 ) 。この反応は、温度 1 8 0 、全圧 2 . 6 M P a 、容積流量 6 h<sup>-1</sup> で実施する。H<sub>2</sub> / フィード原料の比は、フィード原料リットルあたりの水素のリットルで表して 1 0 である。

40

## 【 0 1 3 3 】

接触分解ガソリンおよびジオレフィンを水素化し、軽質化合物を転化させた後の流出物の特性を、表 1 に示す。

【表 1】

表 1

	出発ガソリン	水素化後のガソリン (工程 a および b)
比重 (15/4)	0.7215	0.7237
臭素価 (g Br / 100 g)	78	74
オレフィン類 (GC) 重量%	43	40.5
MAV (mg/g)	10	0.2
リサーチ法オクタン価	93	92.5
モーター法オクタン価	79.6	79.4
メルカプタン (ppm)	26	4
全S (ppm)	350	350
分留点 (DS)		
0.5%	2	2
5%	23	24
10%	30	31
50%	86	87
90%	141	143
95%	152	151
99.5%	175	175

10

20

【0134】

表 1 中 MAV は無水マレイン酸価を示す。以下の各表中でも同じである。

【0135】

この処理が終了したら、そのガソリンを、その分留点が温度 100 に相当する蒸留ガソリンが 65 重量%に相当する軽質留分と、重質留分との 2 つの留分に分離する。この分離は、理論段数 30 段からなるバッチ式の蒸留塔で実施する。得られた 2 つの留分の特性を表 2 に示す。

【表 2】

表 2

	軽質留分	重質留分
	PI ~ 100	100 ~ 175
比重 (15/4)	0.6826	0.7712
臭素価 (g Br / 100 g)	91	48
MAV (mg/g)	< 0.2	< 0.2
リサーチ法オクタン価	93.4	91.8
モーター法オクタン価	79.9	79
メルカプタン (ppm)	3	4
全S (ppm)	62	885
分留点 (DS)		
0.5%	4	93
5%	20	99
10%	22	108
50%	60	128
90%	96	145
95%	99	152
99.5%	110	177

30

40

50

## 【 0 1 3 6 】

硫黄含量についての規格値が 6 0 p p m より大きいとすれば、この軽質留分が示したジオレフィン、メルカプタンおよび硫黄含量なら、そのまま使用することができる。

## 【 0 1 3 7 】

この重質ガソリンは脱硫してから使用すべきである。すべての場合において、この方式では、軽質ガソリンと重質ガソリンとを再び合流させることによって、硫黄を 4 0 p p m 未満しか含まない脱硫ガソリンを製造することはできない。

## 【 0 1 3 8 】

( 実施例 2 ( 比較例 ) )

実施例 1 の水素化処理の後で得られる接触分解ガソリンを、その分留点が温度 5 5 に相当する蒸留ガソリンが 2 0 重量%を占める軽質留分と、重質留分との 2 つの留分に分離する。この分離は、実施例 1 と同じ塔を使用することにより実施した。得られた 2 つの留分の特性を表 3 に示す。

## 【 表 3 】

表 3

	軽質留分	重質留分
	P 1 ~ 5 5	5 5 ~ 1 7 5
比重 ( 1 5 / 4 )	0 . 6 5	0 . 7 7
臭素価 ( g B r / 1 0 0 g )	1 3 0	6 5
オレフィン ( G C )	6 0	3 6
M A V ( m g / g )	< 0 . 2	< 0 . 2
リサーチ法オクタン価	9 5	9 0 . 5
モーター法オクタン価	8 1 . 5	8 0
メルカプタン ( p p m )	< 1	4
全 S ( p p m )	2	4 3 7
分留点 ( D S )		
0 . 5 %	4	5 2
5 %	2 0	5 4
1 0 %	2 2	6 7
5 0 %	3 6	1 0 2
9 0 %	4 1	1 3 8
9 5 %	5 4	1 5 1
9 9 . 5 %	7 2	1 7 6

## 【 0 1 3 9 】

蒸留によって製造したこの軽質ガソリンが示すメルカプタン、ジオレフィンおよび硫黄ならば、そのままそれを使用することが可能である。

## 【 0 1 4 0 】

この重質ガソリンは、追加の脱硫をする必要がある。

## 【 0 1 4 1 】

そのためこの重質ガソリンを、等温管式反応器中で触媒を使用する方式で水素化脱硫にかける。

## 【 0 1 4 2 】

その第 1 の触媒 ( 触媒 A ) は「過剰な溶液を用いない ( without excess solution ) 」乾式含浸法で得られるもので、比表面積が 1 3 0 m <sup>2</sup> / g、細孔容積が 0 . 9 m リットル / g の球状に成形した遷移アルミナに、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のモリブデンおよびコバルトを含む水溶液を用いている。その触媒を次いで乾燥させてから、空気雰囲気 5 0 0 で焼成する。この触媒のコバルトおよびモリブデン含量

は、 $\text{CoO}$ が3%、 $\text{MoO}_3$ が14%である。

【0143】

第2の触媒(触媒B)は、直径2mmの球状をした、 $140\text{ m}^2/\text{g}$ の遷移アルミナを用いて調製する。その担体の細孔容積は1mlリットル/gである。1kgの担体を、1リットルの硝酸ニッケル溶液に含浸させる。次いでその触媒を120℃で乾燥させてから、空気気流中で400℃で1時間かけて焼成する。この触媒のニッケル含量は20重量%である。100mlリットルの触媒Aおよび200mlリットルの触媒Bを、直列に接続した2つの反応器に入れ、処理すべきフィード原料(重質留分)がまず触媒Aに、次いで触媒Bに接触するようにする。工程e)から発生した留出物をサンプリングするためのゾーンを、触媒AとBとの間に設ける。これらの触媒をまず、n-ヘプタン中のジメチルジスルフィドの形態の硫黄を2重量%含むフィード原料と接触させて、圧力3.4MPa、温度350℃で4時間かけて硫化処理する。

10

【0144】

水素化脱硫の操作条件は以下のとおりである： $VVH = 1.33\text{ h}^{-1}$ (全触媒床に関して)、 $\text{H}_2/\text{炭化水素} = 300\text{ リットル/リットル}$ 、 $P = 2.0\text{ MPa}$ 。触媒Aを含む触媒ゾーンの温度は280℃であるのに対し、触媒Bを含む触媒ゾーンの温度は330℃である。

【0145】

こうして得られた流出物の特性を表4に示す。

【表4】

20

表4

	出発重質留分	脱硫重質留分	軽質ガソリンと 脱硫重質ガソリンとの混合物
	55~175	55~175	P1~175
比重(15/4)	0.7732	0.7696	0.7228
臭素価 (g Br/100g)	65	38.5	56.2
オレフィン類 (GC)重量%	36	25	32
MAV(mg/g)	<0.2	<0.2	<0.2
リサーチ法オクタン価	90.5	85.4	88.9
モーター法オクタン価	80	76	78.2
メルカプタン(ppm)	4	12	10.4
全S(ppm)	437	30	25
分留点(DS)			
0.5%	52		2
5%	54		23
10%	67		30
50%	102		86
90%	138		141
95%	151		152
99.5%	176		175

30

40

【0146】

欧州特許出願公開第1077247号明細書に記載されているこの方式によって、そのメルカプタンおよびジオレフィン含量がガソリンに要求されているレベルに適合するような脱硫ガソリンを製造することが可能となる。

【0147】

この実施例の具体的なケースでは、脱硫率が92.8%、残存硫黄含量が25ppm、そして $(RON + MON) / 2$ の式から計算されるオクタン価の低下は2.75ポイント

50

である。

【0148】

(実施例3(本発明による))

実施例1の水素化処理(本発明における工程a)およびb)の後で得られる接触分解ガソリンを、オレフィンによるアルキル化によって硫黄含有化合物の重量を増加させるための反応器(本発明における工程c)へ送る。この工程は、20重量%のリン酸を含むシリカに担持させたリン酸系触媒(触媒C)を含む管式反応器中で実施し、その条件は以下のとおりである： $VVH = 1 \text{ h}^{-1}$ 、圧力 = 2.0 MPa、温度 = 180。反応器に注入する前に、フィード原料にイソプロパノールを500 ppmのレベルで添加するが、これは反応器中の触媒を連続的に水和させるためである。

10

【0149】

このようにして製造した流出物を、実施例1に記載した蒸留塔を用いて2つの留分に分離する。蒸留の分留点を100とすると、軽質留分が出発ガソリンの50重量%に相当する。

【0150】

アルキル化工程c)および分留工程d)で製造されたガソリンの特性を表5に示す。

【表5】

表5

	アルキル化による 重量増加 (工程c) 後の ガソリン	軽質留分 (工程d)	重質留分 (工程d)
	P1~240	P1~100	100~240
比重(15/4)	0.7641	0.6921	0.8124
臭素価 (g Br / 100 g)	62	53	72
MAV (mg / g)	<0.2	<0.2	<0.2
リサーチ法オクタン価	91.4	86.2	93.6
モーター法オクタン価	80.7	79.5	81.7
メルカプタン (ppm)	5	4	
全S (ppm)	350	18	670
分留点 (DS)			
0.5%	6	6	94
5%	23	19	102
10%	30	24	108
50%	105	61	154
90%	206	97	210
95%	215	100	219
99.5%	240	111	238

20

30

40

【0151】

この分留工程の出口で回収される軽質ガソリンが示すジオレフィン、メルカプタンおよび硫黄の合計含量ならば、このガソリンは追加の処理をすることなく使用することができる。この重質ガソリンには脱硫工程が必要である。

【0152】

重質ガソリンの脱硫(本発明による方法の工程e)およびf)を、実施例2に記載した装置で実施する。操作条件は以下のとおりである： $VVH = 1.33 \text{ h}^{-1}$ (全触媒床に関して)、 $H_2$ /炭化水素 = 300リットル/リットル、 $P = 2.0 \text{ MPa}$ 。触媒Aを含む触媒ゾーンの温度は290であり、触媒Bを含む触媒ゾーンの温度は340であ

50

る。

【0153】

このようにして製造したガソリンでは、26ppm以下の硫黄含量しか示さない。このものは追加の処理をすることなく使用できる。このガソリンを工程d)で回収された軽質ガソリンと再び合流させる。

【0154】

脱硫重質ガソリンおよび再合流ガソリンの特性を表6に示す。

【表6】

表6

	出発ガソリン	軽質ガソリン (工程 d)	脱硫重質 ガソリン (工程 e) およびf)	軽質 ガソリンと 重質 ガソリンの 再合流物
	PI~175	PI~100	100~ 240	PI~240
比重 (15/4)	0.7215	0.6921	0.8134	0.7683
臭素価 (gBr/100g)	80	53	37	45
オレフィン類 (GC)重量%	44			
MAV (mg/g)	12	<0.2	<0.2	<0.2
リサーチ法 オクタン価	93	86.2	90.4	88.8
モーター法 オクタン価	79.8	79.5	80.2	79.7
メルカプタン (ppm)	20	4	12	9
メルカプタン以外の硫黄 (ppm)	330	14	24	17
全S(ppm)	350	18	36	26

【0155】

本発明に従って実施されたこの方式によって、オクタン価の低下を抑制しながらも、そのメルカプタンおよびジオレフィン含量がガソリンに要求されるレベルに適合するような脱硫ガソリンを製造することが可能となる。

【0156】

この実施例の具体的なケースでは、脱硫率が92.6%、残存硫黄含量が26ppm、そして(RON+MON)/2の式から計算されるオクタン価の低下は2.15ポイントである。

【図面の簡単な説明】

【0157】

【図1】本発明の実施態様を図式的に示すフローシートである。

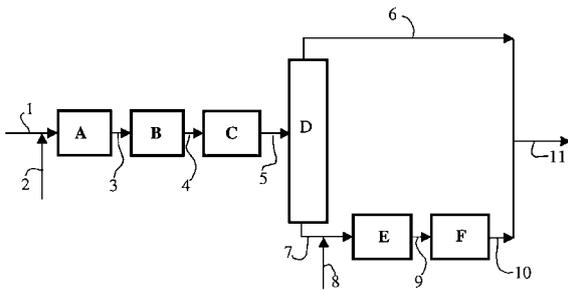
【符号の説明】

【0158】

- A 選択的水素化反応器
- B 硫黄化合物の増量反応器
- C 硫黄化合物の増量反応器
- D 分留塔
- E 水素化脱硫反応器

- F 水素化脱硫反応器
- 1 出発ガソリン配管
- 2 水素配管
- 3 流出物配管
- 4 流出物配管
- 5 流出物配管
- 6 軽質留分配管
- 7 重質留分配管
- 8 水素配管
- 9 流出物配管
- 10 流出物配管
- 11 脱硫ガソリン配管

【図1】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 デビュイシェール カンタン  
フランス国 リイル マルメゾン リュ ジュール パラン 7 - 3
- (72)発明者 ウジオ ドゥニ  
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 ノッカ ジャン リュック  
アメリカ合衆国 テキサス ヒューストン カティッジ ランディング 1714
- (72)発明者 ピカール フロラン  
フランス国 サン サンフォリアン ドゾン アヴニュー デュ シャン ドゥ マルス 30

審査官 澤村 茂実

- (56)参考文献 特開2001-055584(JP,A)  
特表2000-507303(JP,A)  
国際公開第99/09117(WO,A2)  
米国特許第599441(US,A)

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