

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4364316号
(P4364316)

(45) 発行日 平成21年11月18日(2009.11.18)

(24) 登録日 平成21年8月28日(2009.8.28)

(51) Int.Cl.		F I	
C O 7 C 7/10	(2006.01)	C O 7 C 7/10	
C O 7 C 15/04	(2006.01)	C O 7 C 15/04	
B O 1 J 29/40	(2006.01)	B O 1 J 29/40	M
B O 1 J 29/70	(2006.01)	B O 1 J 29/70	M
C O 7 C 15/06	(2006.01)	C O 7 C 15/06	

請求項の数 11 外国語出願 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-198666
 (22) 出願日 平成9年7月24日(1997.7.24)
 (65) 公開番号 特開平11-35496
 (43) 公開日 平成11年2月9日(1999.2.9)
 審査請求日 平成16年7月26日(2004.7.26)

(73) 特許権者 590001854
 エクソンモービル オイル コーポレイ
 ヲン
 アメリカ合衆国バージニア州22037フ
 エアファックス・ギヤローズロード322
 5
 (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 100075236
 弁理士 栗田 忠彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 FCCナフサからのベンゼン、トルエン及びキシレンの製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガソリン沸騰範囲で沸騰する、分解された硫黄含有ナフサ石油画分からBTXを製造し、同時に供給原料を品質向上してガソリン燃料ベースストックを製造するための方法であつて、

(a) 第1反応帯域において硫黄含有供給原料画分を脱硫触媒と、 $260^{\circ} \sim 427^{\circ}$ ($500^{\circ} \sim 800^{\circ} F$)の温度、 $446 \sim 10443 kPa$ ($50 \sim 1500 psig$)の圧力、 $0.5 \sim 10 \text{ 時}^{-1} LHSV$ の空間速度、及び供給原料1リットルあたり $0.0894 \sim 0.894 m^3$ (供給原料1バレルあたり $500 \sim 5000$ 標準立方フィート)の水素の水素-対-炭化水素比で接触させ、該供給原料と比較して減じられた硫黄含量及び減じられたオクタン価を有する、通常は液体画分から成る中間生成物を調製すること

(b) 第2反応帯域において中間生成物のガソリン沸騰範囲部分を、水素化官能価を有する金属成分を含む酸性官能価の触媒と、 $316^{\circ} \sim 454^{\circ}$ ($600^{\circ} \sim 850^{\circ} F$)の温度、 $446 \sim 10443 kPa$ ($50 \sim 1500 psig$)の圧力、 $0.5 \sim 10 \text{ 時}^{-1} LHSV$ の空間速度、及び供給原料1リットルあたり $0 \sim 0.894 m^3$ (供給原料1バレルあたり $0 \sim 5000$ 標準立方フィート)の水素の水素-対-炭化水素比で接触させて、これを該中間生成物のガソリン沸騰範囲画分のものよりも高いオクタン価を有する、ガソリン沸騰範囲内で沸騰する画分から成る流出液に転化すること、

(c) 該流出液を分画して $77^{\circ} \sim 149^{\circ}$ ($170^{\circ} \sim 300^{\circ} F$)の $C_6 \sim C_8$ 留分

を分離して副生物を形成すること

(d) 該留分からベンゼン、トルエン及びC₈芳香族化合物を抽出して、さらに副生物を形成すること、並びに

(e) 分画工程 (c) の副生物及び抽出工程 (d) の副生物を合わせて、少なくとも80のオクタン等級 (R + M) / 2を有するガソリン沸騰範囲の生成物を形成すること
を含んで成る前記の方法。

【請求項2】

供給源料画分が触媒的に分解された石油画分を含んで成る、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

供給源料画分が熱的に分解された石油画分を含んで成る、請求項1に記載の方法。

10

【請求項4】

熱的に分解された石油画分がコーカーナフサを含んで成る、請求項3に記載の方法。

【請求項5】

供給源料画分が77 ~ 166 (170 ~ 330 ° F) の範囲内の沸騰範囲を有するFCCナフサを含んで成る、請求項1 ~ 3のいずれかに記載の方法。

【請求項6】

供給源料画分が炭素数5の成分の沸点 ~ 216 (420 ° F) の範囲内の沸騰範囲のFCCナフサを含んで成る、請求項1 ~ 3のいずれかに記載の方法。

【請求項7】

供給源料画分が149 ~ 260 (300 ~ 500 ° F) の範囲内の沸騰範囲のFCCナフサを含んで成る、請求項1 ~ 3のいずれかに記載の方法。

20

【請求項8】

酸性官能価の触媒が中間気孔サイズのゼオライトを含んで成る、請求項1 ~ 7のいずれかに記載の方法。

【請求項9】

中間気孔サイズのゼオライトがZSM-5のトポロジーを有する、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

中間気孔サイズのゼオライトがアルミノシリケート形態である、請求項8又は9に記載の方法。

30

【請求項11】

工程 (b) が、343 ° ~ 427 (650 ° ~ 800 ° F) の温度、2170 ~ 6996 kPa (300 ~ 1000 psig) の圧力、1 ~ 3 h⁻¹ LHSV の空間速度、及び供給原料1リットルあたり0.0178 ~ 0.534 m³ (供給源料1バレルあたり10 ~ 3000標準立方フィート) の水素の水素 - 対 - 炭化水素比で実施される、請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本出願は現在米国特許第5,409,596号である、先の米国出願番号08/850,106号(1992年3月12日出願)、並びに現在米国特許第5,346,609号である、先の米国出願番号07/745,311号(1991年3月12日出願)に関連するものである。

40

【0002】

本発明は炭化水素流れを品質向上させるための方法に関する。本発明は特に、実質的な比率の硫黄不純物を含むナフサ沸騰範囲の石油画分を品質向上させて、化学グレードのベンゼン、トルエン及びキシレン(BTX)を製造する方法に関する。

【0003】

【従来の技術】

ベンゼン、トルエン及びキシレン(BTX)は、ポリマー及び他の石油化学合成のための

50

非常に重要な石油化学原料である。B T Xに対する世界的な需要は常に成長している。B T Xは多くの異なった方法、例えばC₂及びC₃オレフィンからの合成または精油所において精油所流れからの(典型的にはリフォーマーからの流れからの)蒸留及び抽出によって製造できる。多くの米国の製油所は現在、一部はクリーンな燃料のための最大ベンゼンレベルに見合い、そして一部はB T Xの需要に見合うB T X抽出能力を有している。

【0004】

F C Cナフサはかなりの量の、芳香族及び芳香族化合物の先駆物質であるナフテン類を含んでいる。F C Cナフサ中の芳香族化合物または芳香族先駆物質を品質向上させることによって、B T Xを製造することが可能である。しかし、問題はF C Cナフサ中のかなりのレベルの硫黄及び窒素不純物が石油化学用途のためのその使用を妨げてきたことである。この品質向上を容易にするために、硫黄及び窒素分を除去して、化学グレードの製品を製造することが必要であり、そしてそれに加えて、C₆～C₈留分は効率的な抽出機操作のために高い濃度のB T Xを含むべきである。副生物もガソリン用ブレンド成分として魅力的であるべきである。

10

【0005】

F C Cナフサはかなりの量のB T Xを含んでいるが、石油化学用途のためのB T Xの使用は、ナフサの高い硫黄及びオレフィン濃度のために容易ではない。例えば、F C Cナフサから直接B T Xを抽出することは原則的には可能であろうが、B T Xの収率がたとえ高くかつ副生物ガソリンが良好なオクタン価を有しているとしても硫黄の問題が残る。水添脱硫は硫黄及び窒素不純物を除去し、かつ化学グレードの生成物を得られるようにするが、水素化処理の間に高いオクタン価オレフィンを除去する結果としてのその低いオクタン価によって良好なブレンド成分をつくらない。

20

【0006】

この現象は典型的なF C Cナフサについてのケーススタディーによって示され得る。もし、B T Xが狭い留分のナフサである77～149(170～300°F)から直接抽出できれば、10 T B Dの典型的なナフサから1.34 T B DのB T X(エチルベンゼンE Bを含む)を製造でき、残りの8.7 T B Dは、典型的には84オクタン((R+M)/2)のガソリンブレンド用成分である。

【0007】

添付図面の図1に示すこの典型的なナフサの77(170°F)留分(10 T B Dからの7.8 T B D)の脱硫黄によって1.41 T B DのB T X(60パーレルのベンゼン、500パーレルのトルエン及び850パーレルのキシレン及びE B)となる。77(170°F)留分及び水添処理副生物(ハイドロトリーター流出物の画分及び抽出からの)を含む副生ガソリンは、8.7 T B Dの73オクタンガソリンを構成し、これは77(170°F)留分からの2.2 T B D及び及び低オクタン水添処理画分(68(R+M)/2)の6.5 T B Dから成る。これらの数字は供給原料に依存して変化するが、傾向は良好に保たれ、その結果、副生ガソリンにつての受容できるオクタン価を保持しつつB T Xを製造する問題は残る。

30

【0008】

【発明が解決使用とする課題】

F C CナフサのC₆～C₈留分をリフォーマープリトリーターを介してリフォーマーに送ることによって芳香族化合物を増すことができ、ナフサ中の硫黄がこの計画が実用的である前に除去されることが必要である。B T X収率は従来の加工計画によって達成されるものに匹敵する。

40

【0009】

従って、B T X製造のためにF C C及び他の硫黄含有ナフサを使用することにおける問題は、化学グレードのB T Xを製造するために硫黄の除去が必要であるが、好ましい脱硫技術である水添処理がオレフィンの飽和の結果としての副生ガソリンのオクタン価を下げることである。従って、オクタン価を保持しながら硫黄を除去できるナフサ改質方法を開発することが望ましい。

50

【 0 0 1 0 】

米国特許第 5, 3 4 6, 6 0 9 号及び 5, 4 0 9, 5 9 6 号において、我々は F C C ナフサのような接触分解ナフサを、高いオクタン価を保持しながら効率的に脱硫するための方法を記述している。要約すると、該方法はオクタン価を犠牲にして、硫黄を受容できるレベルに減じるが、該オクタン価は続く工程において米国特許第 5, 3 4 6, 6 0 9 号及び 5, 4 0 9, 5 9 6 号に記述される Z S M - 5 並びに米国特許出願番号 0 7 / 8 9 1, 1 2 4 (現米国特許第 5, 4 1 3, 6 9 6 号) に記述されるゼオライトベータ、または米国特許第 5, 3 5 2, 3 5 4 号に記述される M C M - 2 2 に基づくもののような酸性触媒上での処理によって回復される。モリブデン含有 Z S M - 5 触媒の使用が米国特許出願番号 0 8 / 1 3 3, 4 0 3 及び 0 8 / 1 3 3, 9 4 2 号に記述されている。これらの特許中に記述されている分解ナフサ脱硫並びにオクタン保持脱硫法の問題の詳細な記述についてのこれらの開示を参照する。

10

【 0 0 1 1 】

いくつかの精油所または石油化学プラントにおいて製造される、ガソリン沸騰範囲で沸騰する、他の高度に不飽和の画分は、熱分解ガソリン及びコーカー (c o k e r) ナフサを含む。コーカーナフサは、コーキング法 (遅延コーキング、流動コーキングまたは接触コーキングのいずれかであってこれらは石油精製産業において周知の方法である) によって製造される画分である。例えば Modern Petroleum Technology, Hobson and Pohl (Ed.), Applied Science Publ. Ltd., 1973, ISBN 085334 487 6, pages 283-288、及び Advances in Petroleum Chemistry and Refining, Kobe and Mcketta, Interscience, N.Y., 1959, Vol. II. pages 357-433 を参照。これらの方法の記載についてこれらの文献を参照する。

20

【 0 0 1 2 】

残留の仕込原料のコーキングによって製造されるコーカーナフサは高い硫黄含量、典型的に少なくとも 1 0 0 0 p p w (0 . 1 重量 %) またはそれ以上、例えば 5 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 p p w (0 . 5 ~ 1 . 0 %)、並びに低いオクタン価、典型的には 7 0 以下を有する。これはまた不安定であり、これらの熱分解生成物中に存在するジオレフィンまたは他の不飽和種の重合によってガムを形成する傾向がある。不飽和物の含量は高く、臭素数は典型的に 5 0 ~ 8 0 の範囲であるが、それらが低オクタン価の成分であるので不飽和物からのオクタン価への正の寄与はない。コーカーナフサは B T X へ品質向上され得る芳香族化合物の先駆物質を含む。高い硫黄含量と低いオクタン価の組み合わせは、特に副生ガソリンのオクタン価、高レベルの硫黄によって悪化される問題が考慮されるとき、コーカーナフサを上記特許中に記述される方法による処理のための見込みのない候補にする。

30

【 0 0 1 3 】

しかし、この度我々は米国特許第 5, 3 4 6, 6 0 9 号及び 5, 4 0 9, 5 9 6 号に記述される方法が、精油所のガソリンプールに送り得る副生ガソリンについての受容できるオクタン等級を保持しつつ B T X (E B を伴う) の製造のために使用できることを発見した。本発明は、最小限のガソリン収量損失でもって B T X 及びガソリン製造の望まれる目的を達成することができる。指定された酸素化物の添加によって過剰のオクタン価を有するガソリンを製造する精油所及び / または現行も B T X 抽出能力を有する精油所が本方法の採用によって最も利益を得るであろう。

40

【 0 0 1 4 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明は、精油所での完全に新しい B T X 源である F C C ナフサから有意の量の B T X を製造することができ、B T X 収率量を有意に増すことができる。場合によっては、本方法は精油所における B T X 収率量をほぼ倍にできる。ガソリンのハイドロフィニシング、酸性ゼオライト触媒での芳香族化 / オクタン価回復及び B T X 抽出の組合せは B T X の収率を最大化し、中または大の気孔サイズのゼオライト触媒によって二員環の芳香族が一員環の物質に転化されて B T X 収率を増す。また、ナフテン及びパラフィン脱水素して芳香族化合物とし、B T X 収率を増すことができる。本方法はまた、コーカーナフサ並びにコ

50

ーカーナフサ中のナフテン類のような芳香族及び芳香族先駆物質を含む他の供給原料のような熱分解原料にも適用できるが、これらの場合には副生ガソリンのオクタン等級はFCCナフサ原料ほど好ましくはない。

【0015】

本発明に従い、精油所ガソリンプール内にブレンドするために適したブレンドグレードのガソリンの製造を伴う、化学グレードのBTX(EBを含む)の製造方法は、ガソリン沸騰範囲の分解石油画分、特にFCCナフサ、コーカーナフサまたは熱分解ガソリンを接触水添脱硫して、受容できるレベルに硫黄を除去することを含む。水添処理された中間生成物は次に第2段階において、該水添処理された中間生成物画分をBTX〔ベンゼン、トルエン及びC₈芳香族化合物(キシレンを含む)〕並びにガソリン沸騰範囲内の副生画分へ転化する条件下に酸性官能価の触媒と接触させることによって処理される。この生成物はガソリンブレンド範囲の成分として適切である。好ましい条件下では、供給原料(または供給原料の同じ沸騰範囲画分)のものより低いオクタン等級を達成することが可能である。このガソリン副生物の硫黄含量を100ppw以下またはそれぞれより下の例えば50ppwに減じることができる。

10

【0016】

図1はナフサ水添脱硫法からのBTX及びガソリン収率を示す方法略図である。

【0017】

図2はナフサ水添脱硫/オクタン価回復工程からのBTX及びガソリン収率を示す方法略図である。

20

【0018】

図3は実施例において説明されている、ZSM-5及び及びゼオライトベータ触媒を使用するFCC軽ナフサの処理からの処理済生成物のオクタン価の一連のプロットである。

【0019】

図4及び5は、実施例に説明した、加工計画の第2段階における金属含有ゼオライト触媒を使用して得られたBTXの収率のプロットである。

【0020】

供給原料

本方法への供給原料は硫黄-含有分解ナフサから成る。この流れは米国特許第5,346,609号及び5,409,596号に記述される、FCCナフサのような接触分解されたオレフィン画分、または1995年4月24日出願の同時係属中の米国特許出願番号08/427,512号に記述される、熱分解ガソリン若しくはコーカーナフサのような熱分解ナフサであることができる。使用し得る精油所流れの詳細についてこれらの特許及び出願に対して参照を行う。

30

【0021】

FCCナフサは、FCC及び精油所の要求に応じて、典型的にC₆~166(330°F)までの沸騰範囲を有する軽質ナフサ、典型的にC₅~216(420°F)または例えば260(500°F)のようにそれより高い沸騰範囲を有する全範囲ナフサ、127°~260(260°~500°F)、例えば166°~260(330°~500°F)、好ましくは166°~211(330°~412°F)の範囲で沸騰する重質ナフサ画分であることができる。本方法はFCCUから得られる全ナフサ画分で、または替わりにその一部で操作し得る。

40

【0022】

好ましい熱分解石油画分はコーカーナフサであるが、他の熱的に分解された供給原料、例えば熱分解ガソリンも使用し得る。コーカーナフサはコーカー中の残留供給原料の熱分解によって得られる。上記したように、コーキング法は石油精製産業において十分に確立されており、そして残留仕込み原料をより高い価値の液体生成物へと転化するために使用される。遅延コーキング法が上述したように米国において広く使用されており、典型的な遅延コーキング法の変形は米国特許第5,200,061号、5,258,115号、4,853,106号、4,661,241号及び4,404,092号中に記述されている

50

。

【0023】

コーカーナフサはコーカー分画機（コンビネーションタワー）の操作モード及び精油所の要求に応じて典型的にC₆～166（330°F）の沸騰範囲を有する軽質ナフサ、典型的にC₅～216（420°F）または例えば260（500°F）のようにそれより高い沸騰範囲を有する全範囲ナフサ、127°～260（260°～500°F）、例えば166°～260（330°～500°F）、好ましくは166°～211（330°～412°F）の範囲で沸騰する重質ナフサ画分であることができる。本発明はコーカーから得られる全ナフサ画分またはその一部で操作できる。

【0024】

コーカーナフサの硫黄含量はコーカーに対する供給原料の硫黄含量、並びに該方法において供給原料として使用される選択された画分の沸騰範囲に依存する。例えば画分が軽い程、高い沸騰画分よりも低い硫黄含量を有する傾向がある。実際問題として、硫黄含量は通常500または1000ppmwを越え、通常2000ppmwを越え、そして殆どの場合に5000ppmwを越える。窒素含量は硫黄含量程供給原料に特徴的ではなく、好ましくは50ppmwを越えないがある種のナフサにおいてはこれより高い典型的には150ppmwまでの窒素レベルが見いだされ得る。上述したように、コーカーナフサはかなりの量のジオレフィンを経分解の結果として含む不飽和画分である。

【0025】

米国特許第5,346,609号及び5,409,596号に記述されるように、全ナフサまたはその画分が本方法によるBTXの製造のために使用できる。同じことがコーカーナフサのような熱分解供給原料にも当てはまる。化学グレードのBTXの製造のために、C₆+の供給原料留分を水添脱硫/芳香族化/オクタン回復のために使用することが好ましい。これは、77（170°F）のカットポイントに相当するが、65°～80（150°～180°F）の範囲のカットポイントが適切である。

【0026】

プロセスの形態

水添脱硫における供給原料及び酸性触媒の触媒による処理は米国特許第5,346,609号及び5,409,596号に記述されている方法で実施でき、使用し得る操作条件及び触媒のタイプである。触媒及び操作条件の詳細について米国特許第5,346,609号及び5,409,596号を参照する。要約すれば、最初に、水添処理条件下で供給原料と、アルミナのような適切な耐火性の担体上のVI族及びVII族金属の組合せのような適切な慣用の水添処理触媒である水添処理触媒との効率的接触によって供給原料を水素処理することによって、ナフサ供給原料を2工程において処理する。これらの条件下では、少なくともいくつかの硫黄は供給原料分子から分離され、そして硫化硫黄へと転化されて、供給原料と実質的に同じ沸騰範囲（ガソリン沸騰範囲）で沸騰するが供給原料よりも低い硫黄含量を有する、通常液体の画分から成る水添処理された中間生成物を生じる。

【0027】

このガソリン沸騰範囲で沸騰する（及び供給原料の沸騰範囲よりも実質的に高くない沸騰範囲を有する）水添処理された中間生成物は次に、この第2工程への水添処理された中間生成物の部分よりも高いオクタン価を有するガソリン沸騰範囲内で沸騰する画分から成る第2生成物を生じる条件下で、酸性触媒との接触によって処理される。この第2工程からの生成物は水添処理機への供給原料よりも低い硫黄含量のものであるが、第2工程処理の結果としてそれと匹敵するかまたはそれより高いオクタン等級さえ有する。BTX芳香族化合物の生産を伴うオクタン価の回復は、BTXの抽出後に精油所ガソリンプール内にブレンドされるままであることを許容する。

【0028】

化学グレードのBTX（EBを含む）の抽出は慣用の抽出技術によって実行され得るが、10TBDでの典型的な精油所FCC流れに基づいた図2のに示すように、流出液の初期分画はC₆～C₈留分、ほぼ77°～149（170°～300°F）を第2反応器か

10

20

30

40

50

らの流出液から分離して、その後BTX (EBを含む)を抽出して、他のガソリンとブレンドされる副生ガソリンのさらなる量を残すために実施できる。図2に示されるように、水添脱硫手順の前の初期分画は2.2TBDの高いオクタン価のガソリンを生じる((R+M)/2, オレフィンの存在を示す13の数字のスプレッドを伴う)。第2反応器流出液からの留分は3.3TBDの77°~149 (170°~300°F)留分を生じ、ここでBTXは濃縮されて、BTX抽出後に残るガソリン生成物(1.0TBD)は3.1TBDのガソリン副生物とブレンドされて86のオクタン等級((R+M)/2, R+Mスプレッド10.5)を有する他のガソリン4.1TBDを与える。初期分画及び最終の蒸留/抽出工程からの、合わせたガソリン副生物は、87オクタン((R+M)/2)ガソリンの6.3TBDに達する。

10

【0029】

第2反応器流出液の抽出は、芳香族選択性溶媒を使用した慣用の芳香族抽出技術によって実施し得る。Udex抽出またはスルホラン抽出のような抽出方法は周知であり、そして例えば"Chemicals from Petroleum", A.L.Waddams, 3rd. Ed., John Wiley, N.Y. 1973; "Petrochemicals", P.Wiseman, UMIST Series in Science and Technology, Ellis Horwood Ltd.(Publ.), 1986; "Trends in Petroleum Technology", A.M.Brownstein, Petroleum Publ. Co. 1976に記述されている。この抽出の後にベンゼン、トルエン及び抽出された芳香族の混合C₆成分を分離するために分画してもよく、これは慣用である。

【0030】

水添処理FCCナフサは典型的にはガソリン及びディーゼルブレンド用成分として精油所において使用される。本発明からの生成物は高オクタン価ガソリンブレンド用成分と同様に処理できる。しかし、リフォーマー流れのためのBTX抽出能力を有する製油所のために、この処理された生成物はさらなるBTXのためにより品質向上される。BTX抽出後に残る生成物はガソリンプールに送られ得る。典型的には、コーカーナフサは精油所においてプリトリーター及びリフォーマーで品質向上される。コーカーを組合せたHDS/ゼオライト触媒処理によって品質向上することによってリフォーマー装置の他の供給源料のための負担をなくし、そしてコーカーナフサの品質向上に関連する問題から割愛することができる。

20

【0031】

水添処理

水添処理工程の温度は適切には260°~454 (500°~850°F)、好ましくは260°~400 (500°~750°F)であり、与えられた供給源料及び触媒のために望まれる脱硫に依存して正確に選択される。この工程で起こる水素化反応は発熱的であるので、温度の上昇は反応器に沿って起こる。カスケードモードで操作されるときはこれは実際に全方法に対して好ましい。なぜならこの第2工程は分解、吸熱反応を含むものだからである。従ってこの場合に、第1段階における条件は、コーカーナフサ供給源料の望まれる脱硫度を得るためだけでなく、この工程における望まれる形態選択性分解反応を促進するような本方法の第2段階のための必要入口温度を生じるように調節するべきである。ほとんどの水添処理条件下では11°~111 (20°~200°F)の温度上昇が典型的であり、そして好ましい260°~427 (500°~800°F)範囲内の反応器入口温度が反応の第2工程へのカスケードイングのための必要な初期温度を通常与える。

30

40

【0032】

供給源料は容易に脱硫されるので、50~1500psig (445~10443kPa)、好ましくは300~1000psig (2170~7000kPa)の低~中程度の圧力が使用できる。圧力は全系の圧力、反応器入口である。圧力は通常、使用する触媒に望まれる老化速度を維持するために選択される。空間速度(水添脱硫工程)は典型的には0.5~10LHSV (時間⁻¹)、好ましくは1~6LHSV (時間⁻¹)である。供給源料内の水素対炭化水素比は典型的には500~5000SCF/パーレル(90~900n.l.l⁻¹)、通常は1000~3000SCF/パーレル(180~535n.l.

50

1⁻¹)である。脱硫の程度は供給源料の硫黄含量及びもちろん製品の硫黄規格に依存し、反応パラメーターが適宜選択される。非常に低い窒素レベルにすることは必要ではないが、低い窒素レベルは本方法の第2段階における触媒の活性を改善し得る。通常、脱硫を伴う脱窒素化は本方法の第2工程への供給源料中の受容できる有機窒素含量を生じる。第2工程における望まれるレベルの活性を得るために脱窒素化を増やすことが必要であるならば、第1工程における操作条件を適宜調節できる。

【0033】

水添脱硫工程において使用される触媒は適切には、米国特許第5,346,609号に記述される、適切な担体上のVI族及び/またはVII族金属から成る慣用の脱硫触媒である。VI族金属は好ましくはモリブデンまたはタングステンであり、VII族金属は通常ニッケルまたはコバルトである。

10

【0034】

オクタン価回復 - 第2工程処理

水添処理後、水添処理された中間生成物を本方法の第2工程に送り、そこで酸性機能触媒の存在下で分解が起こる。水添処理工程からの流出液は、無機硫黄及び窒素を硫化水素及びアンモニアとして、並びに軽質エンドを除去するために工程間分離に付することができるが、水添処理からの発熱を利用して吸熱第2段階処理のためにエンタルピーを供給するために第1段階生成物を直接第2工程にカスケードすることが好ましい。

【0035】

本方法の第2段階において使用される触媒は有意の程度の酸活性を有し、この目的のためにほとんどの好ましい材料は、中間有効気孔サイズ及びゼオライト様挙動物質のトポロジーを有する結晶質の耐火性固体であり、これはアルミノシリケート型では2~12の拘束 (constraint) インデックスを有する。本触媒中には、好ましくは穏やかな程度の水素化活性を有する金属成分が使用される。

20

【0036】

本方法の第2工程において使用される条件は芳香族がつくられ、そして第1工程からの脱硫された水添処理流出液の制御された程度の形状選択性分解を生じ、ガソリン副生物のオクタン価を改善するものである。第2工程中に起こる反応は主としてパラフィンのアルキルベンゼンへの脱水素環化/芳香族化であり、オレフィンの芳香族化を伴う。重質パラフィンの軽質パラフィンへの選択分解及び低オクタン価n-パラフィンの分解の両方による低級オクタン価パラフィンからより高いオクタン価生成物を形成する形状選択性分解も起こり、両場合ともオレフィンを生成する。n-パラフィンの、高オクタン価の分岐鎖パラフィンへのいくらかの異性化も起こり得、副生ガソリンのオクタン価へさらに寄与する。従って第2工程からの流出液のオクタン等級は、この工程における酸性触媒上で起こる反応の結果として中間生成物のものよりも高い。Mo/ZSM-5及びMo/ベータのような水素化官能価を有する触媒によるBTX製造のための機構は、パラフィンのアルキルベンゼンへの脱水素環化/芳香族化を含むと思われる。バック-エンド転化もBTXを生み出し、特にゼオラトベータ上のモリブデンによりオクタン価を改善する。軽質 FCC ナフサ及びコーカーナフサ供給源料は多くの重質成分を含まず、従ってMo/ベータによるBTX合成及びオクタン価改善はこれらの供給源料についてはそれほど有効ではないようにみえる。結果は、触媒活性及びBTX収率が供給源料の性質に感受性であることを示す。ゼオライトからのMo/ZMS-5及びMo/ベータ中のMoは分解された中間体中のオレフィンを飽和する。従って、水素化機能を示す他の金属が有用にちがいない。

30

40

【0037】

第2工程において使用される条件は分解と芳香族化反応のこの組合せを生じるために適切なものである。典型的には、第2工程の温度は260°~455 (500°~850°F)、好ましくは315°~425 (600°~800°F)である。第2反応帯域内の圧力は、この一連のうちのこの点においては水素化は望まれないので、重要ではないが、この段階における低い圧力は結果として生成物のオクタン価に好ましい影響を有するオレフィン生成に有利である傾向がある。従ってこの圧力はほとんど操作の便利さに依存

50

し、そして典型的には第1段階において使用されるものと同等である（特にカスケード操作が使用される場合）。従って、この圧力は典型的には、50～1500 psig（445～10443 kPa）、好ましくは300～1000 psig（2170～7000 kPa）、及び典型的に0.5～10 LHSV（時間⁻¹）、通常1～6 LHSV（時間⁻¹）の同等の空間速度が使用される。触媒の老化を最小化するために、典型的には0～5000 SCF/パーレル（0～890 n.l.l⁻¹）、好ましくは100～2500 SCF/パーレル（18～445 n.l.l⁻¹）の水素対炭化水素比が選択される。

【0038】

比較的低い水素圧の使用は、もしこのことが2種の触媒の老化への制約によって調節できるのであれば好ましい。カスケードモードにおいて、第2工程の圧力は、第1の要求によって制約され得るが、2段階モードにおいては再圧縮の可能性が圧力要求が個々に選択されることを許し、各段階における条件を最適化する可能性を与える。

10

【0039】

第2段階中のガソリン沸騰範囲（C₅～）未満で沸騰する生成物への転化は最小限に保持されるが、漸増的なBTX製造のための芳香族化反応に有利であり得る。

【0040】

本方法の第2段階において使用される触媒は水添処理工程において失われたオクタン価を回復するための望ましい分解条件にするために十分な酸性官能価を有する。この目的のために好ましい触媒は、中間サイズの気孔サイズのアルミノシリケートゼオライトのトポロジーを有するこれらの酸活動物質によって例示される、中間の気孔サイズのゼオライト様拳動触媒材料である。これらのゼオライト様触媒物質は、米国特許第5,346,609号に記述されるZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-21、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48、ZSM-50、またはMCM-22のような、それらのアルミノシリケート形態において2～12の拘束インデックスを有するものによって例示される。ただし、適切な酸性官能価を有する他の触媒材料も使用し得る。使用し得る特別の等級の触媒材料は、例えば2まで（そのアルミノシリケート形態において）の拘束インデックス（米国特許第4,016,218号を参照）を有する大気孔サイズのゼオライト材料である。このタイプのゼオライトは、ゼオライトY及びZSM-4のような、モルデナイト、ゼオライトベータ、ファウジャサイトを含み、コーカーナフサの処理にはゼオライトベータが好ましい。

20

30

【0041】

この触媒内に、出願番号08/133403号に記述される水素化成分を含むことが望ましい。モリブデン含有酸性触媒の詳細について該出願を参照する。モリブデンは好ましい水素化成分であって、以下の実施例に示すようにZSM-5及びゼオライトベータの両方で良好な結果を生じる。コーカーナフサを使用して、Mo/ZSM-5はオクタン回復のための良好な活性を示す。反応温度を上げることによって生成物のオクタン価は75ロード程度の高さまで増すことができる。しかし、オクタンあたりの収率損失はかなり高い。Mo/ベータはMo/ZSM-5よりも低いオクタン回復のための活性を有するが、ガソリン収率がより高いといふかなりの有利さを有する。

【0042】

40

ガソリン副生物は、供給原料よりも低くないオクタン価を有する低硫黄（100 ppm未満）のものである。通常、生成物のオクタン価は供給原料のものより高いが、BTXの抽出はこの数字をいくらか下げる。FCCナフサ供給原料（HDS反応器へのC₆+画分）を使用して、生成物のオクタン価は少なくとも80（R+M）/2、またはそれ以上であり得、この方法の生成物を価値あるブレンド成分にする。

【0043】

本発明を以下の実施例によって例示する。

【0044】

【実施例】

実施例 1

50

H - Z S M - 5 触媒の製造

65部のZ S M - 5及び35部のシュードボーマイト (p s e u d o b o e h m i t e) アルミナ粉末の物理混合物を磨砕して均一な混合物を形成した。全ての成分を100%固体基準で重量部基準でブレンドした。十分な脱イオン水を加えて押し出し可能なペーストとした。この混合物を1/16インチ (1 . 6 m m) 円筒形押出物へとオーガー式押し出しし、ベルトドライヤー上で127で乾燥した。押出物を次に480で3時間窒素が焼し、続いて538で6時間空気が焼した。次に触媒を480において100%水蒸気でほぼ4時間水蒸気処理した。

【0045】

最終の触媒の性質を表1に列挙する。これはまたこれらの実施例において使用した水添処理触媒の性質を報告する。

10

【0046】

実施例2

M o / Z S M - 5 触媒の製造

80部のZ S M - 5及び20部のシュードボーマイトアルミナ粉末の物理混合物 (重量、100%固体基準) を磨砕して均一な混合物を形成し、標準的なオーガー式押出機を使用して1/16インチ (1 . 6 m m) 円筒形押出物へと形成した。この押出物を、ベルトドライヤー上で127で乾燥し、次に480で3時間窒素が焼し、続いて538で6時間空気が焼した。次に触媒を480において100%水蒸気でほぼ5時間水蒸気処理した。

20

【0047】

水蒸気処理した押出物を、アンモニウムヘプタモリブデート及び燐酸の溶液で初期 (i n c i p i e n t) 湿潤法を使用して4重量%モリブデン及び2重量%リンで含浸した。含浸した押出物を次に120で一晩乾燥し、そして500で3時間か焼した。最終触媒の性質を以下の表1に示す。

【0048】

実施例3

M o / ゼオライトベータ触媒 (I) の製造

65部のゼオライトベータ及び35部のシュードボーマイトアルミナ粉末の物理混合物 (重量部、100%固体基準) を磨砕して均一な混合物を形成し、標準的なオーガー式押出機を使用して1/16インチ (1 . 6 m m) 円筒形押出物へと形成した。この押出物を、ベルトドライヤー上で127で乾燥し、次に480で3時間窒素が焼し、続いて538で6時間空気が焼した。次に触媒を480において100%水蒸気でほぼ5時間水蒸気処理した。

30

【0049】

水蒸気処理した押出物を、アンモニウムヘプタモリブデート及び燐酸の溶液で初期湿潤法を使用して4重量%モリブデン及び2重量%リンで含浸した。含浸した押出物を次に120で一晩乾燥し、そして500で3時間か焼した。最終触媒の性質を以下の表1に示す。

【0050】

40

実施例4

M o / ゼオライトベータ触媒 (I I) の製造

65部のゼオライトベータ及び35部のシュードボーマイトアルミナ粉末をアンモニウムヘプタモリブデート及び燐酸の溶液と共に使用して磨砕して (重量、金属酸化物を除き100%固体基準) 、均一な押し出し可能な混合物を形成した。仕上げ触媒上の4重量%M o及び2重量%Pを目標としてM o溶液を調製した。磨砕混合物を次に、標準的なオーガー式押出機を使用して1/16インチ (1 . 6 m m) 円筒形押出物へと形成した。この押出物を、ベルトドライヤー上で127で乾燥し、次に480で3時間窒素が焼し、続いて538で6時間空気が焼した。次に触媒を480において100%水蒸気でほぼ4時間水蒸気処理した。最終触媒の性質を以下の表1に示す。

50

【 0 0 5 1 】

【 表 1 】

表1
触媒の物理的性質

	CoMo HDS	H-ZSM-5	Mo/ZSM-5	Mo/ β - γ (I)	Mo/ β - γ (II)
ゼオライト	-	ZSM-5	ZSM-5	β - γ	β - γ
ゼオライト 重量%	-	65	80	65	65
アルファ 表面積	-	101	132*	141*	102
m^2/g	260	337	289	415	398
n-ヘキサン 収着/重量%	-	10.4	10.4	11.6	-
シクロヘキサン 収着/重量%	-	9.3	-	14.9	16.3
コバルト重量%	3.4	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
モリブデン重量%	10.2	N.A.	3.6	3.8	3.6
リン 重量%	-	N.A.	1.7	1.7	1.8

★ : 含漬前

NA : 適用できない

10

20

【 0 0 5 2 】

実施例 5

本実施例は水添脱硫、続いてゼオライト触媒上での処理による、軽質 FCC ナフサ品質向上による BTX 製造を例示する。触媒：H-ZSM-5（実施例 1）、Mo/ZSM-5（実施例 2）、及び Mo/ β - γ （実施例 4）。比較のため、HDS 触媒のみでの水添脱硫も行った。

供給原料の性質を表 2 に示す。

【 0 0 5 3 】

【 表 2 】

表2
ナフサ供給源料の性質

一般的性質	全FCCナフサ ¹	軽質FCCナフサ ¹	重質FCCナフサ ¹	
公称沸騰範囲°C	38 - 204	77 - 204	177 - 254	
比重 g/cc	0.7722	0.805	0.916	
全硫黄 重量%	0.14	0.23	2.0	
窒素 ppm	76	86	180	10
臭素数	68	54.3	10.4	
リサーチオクタン	93.2	92.3	96.4	
モーターオクタン	81.0	80.3	84.0	
ベンゼン 重量%	1.0	1.0	0.1	
トルエン 重量%	5.0	6.8	0.9	
キシレン+E B 重量%	9.0	11.1	2.7	
全量 重量%	15.0	18.9	3.7	
蒸留 ° F (D2287, 重量%)				
IBP	56	135	231	20
5%	99	163	323	
10%	125	191	360	
30%	197	237	408	
50%	261	287	442	
70%	323	336	456	
90%	397	404	491	
95%	418	422	510	
EP	448	474	536	
蒸留 ° F (D86, 体積%)				
IBP	95	166	194	30
5%	134	215	382	
10%	146	227	394	
30%	187	253	419	
50%	240	287	435	
70%	301	332	451	
90%	369	381	476	
95%	388	397	488	
EP	418	427	511	

注記：

1：全範囲FCCナフサ及び軽質FCCナフサ（170°F画分）は同じFCC源からのものである

2：異なるFCCナフサの360°F画分

【0054】

本試験は、商業的なCoMo/Al₂O₃水添脱硫(HDS)触媒(表1)及びゼオライト触媒を使用して、固定床パイロット装置内で行った。各触媒は14/28米国メッシュにサイズ決めされて反応器内に仕込まれた。パイロット装置はカスケードモードで操作され、ここで水添処理段階からの脱硫された流出液は、アンモニア、硫化水素及び軽質炭化水素ガスを除去することなくゼオライト含有触媒に直接カスケードされた。この試験のために使用した条件は、260°~427(500°~800°F)の温度、1.0LHSV(全触媒に対する新たな触媒を基準)、3000scf/バーレル(534n.l.l⁻¹)のonce-through水素循環、及び600psig(4240kPa)

の入口圧力を含む。水添処理触媒のゼオライト触媒（使用する場合）に対する比は1 / 1 体積 / 体積であった。使用した供給原料は170 ° F + 軽質 FCC ナフサであった。

【0055】

表3は結果を要約する。オクタン価における改善（BTX抽出なし）は図2に示される。Mo / ZSM - 5 及び Mo / ベータの BTX 収率は、反応器温度の関数として図3及び図4にプロットされる。

【0056】

【表3】

表3
BTX合成のための軽質 FCC ナフサのハイドロフィニッシング

	ナフサ供給原料	CoMo HDS only	CoMo HDS H-ZSM-5	CoMo HDS/ Mo/ZSM-5	CoMo HDS/ Mo/ベータ
工程1温度 ° F	-	700	698	698	700
工程2温度 ° F	-	-	749	752	737
流れ上の日数	-	9.0	19.8	6.1	12.0
生成物分析	0.23	0.02*	0.022*	0.004*	0.003*
硫黄 重量%	86	1*	<1*	<1*	<1*
窒素 ppm	92.3	76.5	88.0	90.9	93.4
C ₅ +リサチオオクタン	80.3	72.0	79.8	82.2	86.5
C ₅ +モーターオオクタン					83.8
ガソリン収率	100	101.3	92.6	92.7	81.5
体積%	100	100.0	92.8	92.7	83.6
重量%					81.4
方法収率 重量%					
C ₁ -C ₂	-	0	0.3	0.3	1.1
C ₃	-	0	2.7	2.3	7.1
C ₄	-	0.4	4.7	4.7	8.1
C ₅ -330°F	65.9	67.1	63.3	66.4	58.5
330°-390°F	19.1	19.8	17.3	15.8	13.8
390°F+	15.0	13.2	12.1	10.5	11.3
BTX収率 重量%					
ベンゼン	1.0	0.8	1.1	1.8	0.9
トルエン	6.8	6.9	5.7	9.7	13.0
キシレン+EB	11.1	11.8	10.4	3.8	15.4
全BTX+EB	18.9	19.5	17.2	25.3	31.3
水素消費 scf/h-h	-	360	300	350	100
					700

★ 硫化水素がストリップされた生成物で測定

【0057】

表4並びに図3及び4に含まれるこのデータは本方法によってガソリンの同時製造を伴うBTX製造の可能性を示す。HDS及びゼオライト触媒の組合せは非常に低い硫黄 (< 250 ppm) 及び窒素 (< 10 ppm) 含量のガソリンを製造する。水添脱硫の後、FCC ナフサのオクタン価は74ロードオクタンに低下した。ゼオライト触媒上で377 ° ~ 410 (710 ° ~ 770 ° F) 反応器温度で処理すると、90%のガソリン収率を伴

10

20

30

40

50

って、オクタン価は容易に供給源料オクタンレベル（86.3ロードオクタン）に改善される。

【0058】

低い反応器温度において、Mo/ベータはオクタン価改善においてより高い活性を示すが、Mo/ZSM-5は高い反応器温度においてより高いオクタン改善活性を示す（図2）。

【0059】

ガソリン生成物は有意の量のBTXを含む（表4、図3、4）。反応器温度が増すと、ベンゼン、トルエン及びキシレンの収率が増す。427（800°F）において、Mo/ZSM-5による全BTX収率は31%に達する。Mo/ZSM-5に比べて、Mo/ベータは低い反応器温度においてより高いBTX合成活性を示す。Mo/ベータについてのBTX収率は、評価した温度範囲全体でむしろ一定（20~25%）である。

10

【0060】

商業的なHDS触媒のみを使用した全BTX収率はナフサ供給源料中の18.9重量%に対して19.5重量%であり、第2段階においてHZSM-5触媒で得られた17.2重量%よりも高いが、第2段階においてモリブデン含有触媒で得られた収率よりも有意に低い。これらの収率によれば（HDSのみ）、公称10TBDの全ナフサは60バレルのベンゼン、500バレルのトルエン及び850バレルのキシレンとなる。

【0061】

水添脱硫またはゼオライト触媒上での処理なしでBTXがC₆~C₈FCCナフサ画分（10000バレル）から直接抽出されて90バレルのベンゼン、450バレルのトルエン及び800バレルのC₈を生じる類似の機構と比較して、本発明の処理機構は同じ量のFCCナフサから210バレルのベンゼン、940バレルのトルエン及び1100バレルのキシレン及びエチルベンゼンを生じる。さらに、FCCナフサ中の硫黄、窒素及びオレフィンレベルが抽出機操作に適したレベルに減じられる。

20

【0062】

実施例6

重質FCCナフサのBTX合成のためのハイドロフィニッシング

本実施例は、H-ZSM-5（実施例1）、Mo/ZSM-5（実施例2）、及びMo/ベータ（実施例3）触媒による、低硫黄ガソリンの副生を伴う、重質FCCナフサの品質向上性能を示す。

30

【0063】

本実施例において使用した重質FCCナフサの性質を表2に示す。上の実施例5に説明したように処理を行った。下の表4は結果を概括する。

【0064】

【表4】

表4
B T X合成のための重質F C Cナフサのハイドロフィニッシング

	ナフサ供給源料	CoMo HDS/ H-ZSM-5	CoMo HDS/ Mo/ZSM-5	CoMo HDS/ Mo/ベータ	
工程1温度 °F	-	725	702	697	696
工程2温度 °F	-	762	751	699	722
流れ上の日数	-	20.4	12.8	13.0	14.0
生成物分析					
硫黄 重量%	2.0	0.027*	0.006*	0.011*	0.0065*
窒素 ppm	180	<1*	<1*	5	3
C ₅ +リサーチオクタン	96.4	98.4	98.1	98.4	99.9
C ₅ +モーターオクタン	84.0	85.4	85.9	85.3	87.7
ガソリン収率					
体積%	-	97.9	93.7	99.3	95.8
重量%	-	94.5	90.2	94.0	90.2
方法収率 重量%					
C1 - C2	-	0.3	1.3	0.2	0.3
C3	-	1.8	3.3	1.2	2.3
C4	-	2.6	4.5	3.9	6.8
C5 - 390°F	17.7	35.3	37.9	43.4	50.5
390 - 420°F	21.1	18.8	16.8	17.5	13.4
420°F+	61.2	40.4	35.5	32.4	26.3
B T X収率 重量%					
ベンゼン	0.1	2.3	2.4	1.5	1.7
トルエン	0.9	4.1	6.1	3.9	5.7
キシレン+EB	2.7	5.8	6.1	6.9	7.9
全B T X+EB	3.7	12.2	14.6	12.3	15.3
水素消費 scf/バレル	-	730	870	900	1000

★ 硫化水素がストリップされた生成物で測定

【0065】

表4に含まれるデータは、本方法によってF C Cナフサ生成物の品質の改善を示す。H D S及びゼオライト触媒の組合せは非常に低い硫黄 (< 250 ppm) 及び窒素 (< 10 ppm) を有するガソリンを生成する。ゼオライト触媒の使用によって、高いガソリン収率 (> 95%) を伴って供給源料オクタン価レベル (90.2ロードオクタン) に、容易にオクタン価が改善される。Mo/ベータはこの供給源料を使用してオクタン改善にZ S M - 5よりも良好な活性を示す (表5)。

【0066】

重質のF C Cナフサ供給源料は非常に少ないB T X (< 4%) を含むが、かなりの量のB T Xを含む生成物に転化される (表4)。例えば、Mo/Z S M - 5は399 (750 °F) で~ 15重量%のB T Xを生じ、そしてMo/ベータは720 °Fにおいて15%のB T Xを生じる。B T X収率は反応器温度が上がる程増加すると予想される。

【0067】

実施例7

コーカーナフサからのB T Xの形成

本試験は低硫黄ガソリンを製造するための、Mo/Z S M - 5 (実施例2) 及びMo/ベータ (実施例4) 触媒によるコーカーナフサ品質向上性能を示す。供給源料の性質を下の表5に示す。処理は上の実施例4に説明したように行った。表6は結果を要約する。

【0068】

【表5】

10

20

30

40

表5
 コーカーナフサ供給源料の性質

公称沸騰範囲 ° F	170 - 330	
比重 g/cc	0.742	
全硫黄 重量%	0.7	
窒素 ppm	71	
臭素数	72.0	
リサーチオクタン	68.0	
モーターオクタン	60.6	
蒸留 ° F (D 2 8 8 7)		
IBP	70	10
5%	98	
10%	138	
30%	205	
50%	254	
70%	297	
90%	341	
95%	351	
EP	413	

【 0 0 6 9 】

【 表 6 】

20

表6
コーカーナフサでのBTX合成

	ナフサ供給源料	CoMo HDS/ Mo/ZSM-5		CoMo HDS/ Mo/ベータ
工程1温度 °F	-	701	702	707
工程2温度 °F	-	753	778	753
流れ上の日数		8.2	9.2	29.4
生成物分析				
硫黄 重量%	0.7	0.006*0.012*		0.019*
窒素 ppm	71	<1 7		2*
C ₅ +リサーチオクタン	68.0	68.7	78.4	59.6
C ₅ +モーターオクタン	60.6	66.0	75.0	59.3
ガソリン収率				
体積%	100	79.3	68.8	92.9
重量%	100	78.1	68.4	92.7
方法収率 重量%				
C ₁ - C ₂	-	1.1	1.2	0.2
C ₃	-	9.0	9.2	1.3
C ₄	-	12.4	12.3	5.7
C ₅ - 300°F	71.3	61.7	52.0	69.7
	28.7	16.4	16.4	23.0
BTX収率 重量%				
ベンゼン	0.6	0.3	0.5	0.2
トルエン	1.7	1.7	3.0	1.6
キシレン+EB	2.8	3.2	5.0	3.7
全BTX+EB	5.1	5.2	8.5	5.5
水素消費 scf/バレル	-	600	800	330

★ 硫化水素がストリップされた生成物で測定
条件: 600 psig, 3000 scf/バレル, 1.0全体LHSV

【0070】

表5中に含まれるデータは、本方法による、コーカーナフサ生成物の品質の改善を示す。HDS及びゼオライト触媒の組合せは非常に低い硫黄 (< 200 ppm) 及び窒素 (< 10 ppm) を有するガソリンを生じる。水添脱硫の後、コーカーナフサのオクタン価は45ロードオクタンに低下する。Mo/ZSM-5によって、供給源料オクタン価は399 (750 °F) の反応器温度で容易に改善される。反応器温度を増すことによって、Mo/ZSM-5はさらにコーカーナフサのオクタン価レベルを増す。例えば、Mo/ZSM-5は414 (778 °F) の反応器温度において77ロードオクタンの脱硫ガソリンを生じる。Mo/ベータによって、60ロードオクタンまでのオクタン価の損失が回復できる(表6)。Mo/ベータはMo/ZSM-5と比較して高いガソリン体積収率において利点を有する。オクタン-バレルの全体の数はMo/ベータによるものよりも高い。

【0071】

コーカーナフサ供給源料は5%のBTXを含み、これは処理によって増加した(表6)。例えば、Mo/ZSM-5は414 (778 °F) において8.5重量%のBTXを生じ、Mo/ベータは753 °Fにおいて5.5%のBTXを生じる。BTXの収率は、反応温度が増す程さらに増すと予想される。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【図1】 図1はナフサ水添脱硫法からのBTX及びガソリン収率を示す方法略図である。

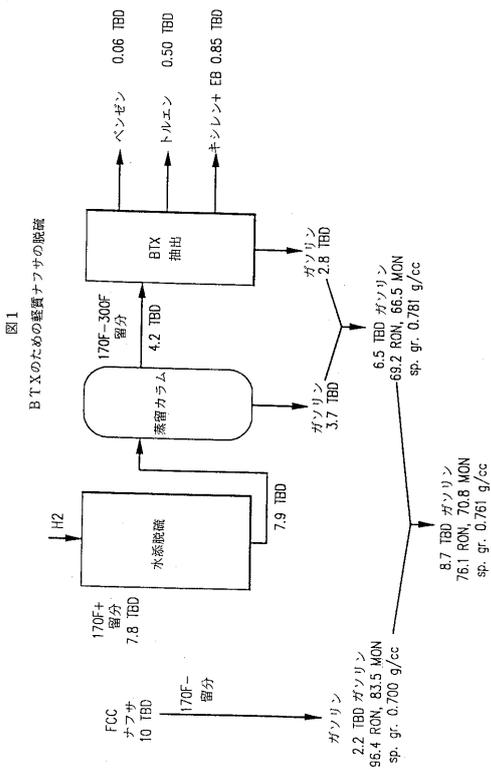
【図2】 図2はナフサ水添脱硫/オクタン価回復法からのBTX及びガソリン収率を示す方法略図である。

【図3】 図3は実施例において説明されている、ZSM-5及び及びゼオライトベータ触媒を使用したFCC軽ナフサの処理からの処理済生成物のオクタン価の一連のプロットである。

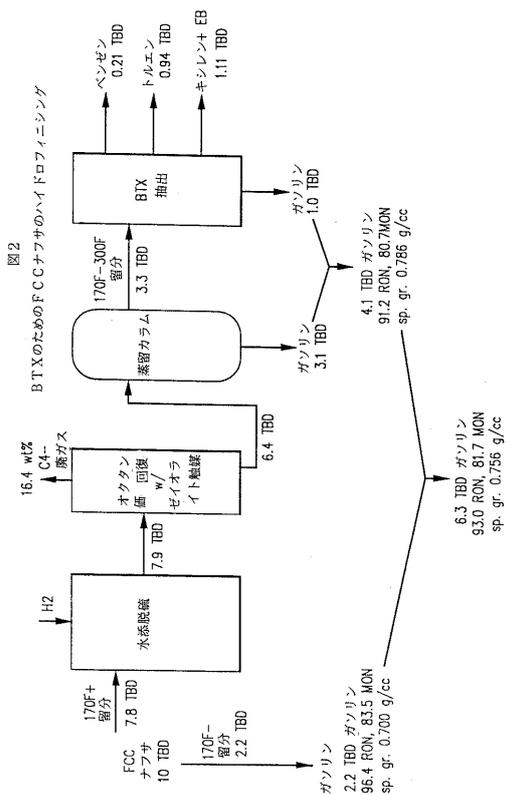
【図4】 図4は、実施例に説明した、加工計画の第2段階における金属含有ゼオライト触媒を使用して得られたBTXの収率のプロットである。

【図5】 図5は、実施例に説明した、加工計画の第2段階における金属含有ゼオライト触媒を使用して得られたBTXの収率のプロットである。

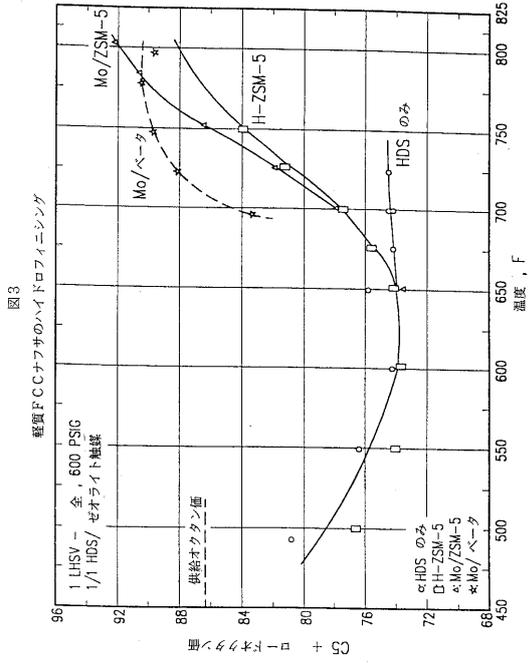
【図1】



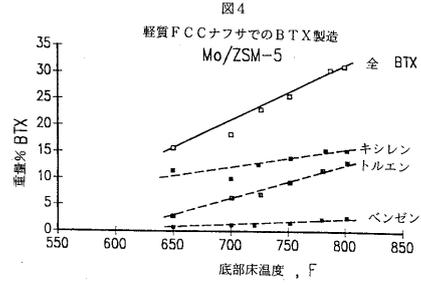
【図2】



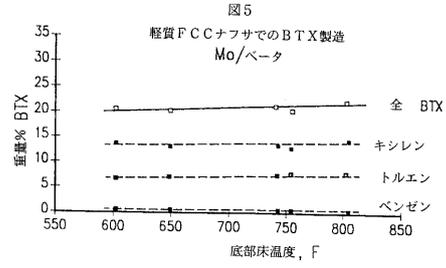
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>C 0 7 C</i>	<i>15/08</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 C</i> 15/08
<i>C 1 0 G</i>	<i>35/06</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 1 0 G</i> 35/06
<i>C 1 0 G</i>	<i>45/08</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 1 0 G</i> 45/08 Z
<i>C 1 0 G</i>	<i>69/08</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 1 0 G</i> 69/08

(74)代理人 100075270

弁理士 小林 泰

(72)発明者 フィリップ・ジェイ・アンジェヴィン

アメリカ合衆国ニュージャージー州08096-3142, ウッドバリー, メーガス・ドライブ
713

(72)発明者 ハイ・キュン・チョー・ティムケン

アメリカ合衆国ニュージャージー州08096-1506, ウッドバリー, ノース・ジラード・ス
トリート 44

審査官 品川 陽子

(56)参考文献 国際公開第96/007714 (WO, A1)

米国特許第04246094 (US, A)

国際公開第96/010066 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 7/10

B01J 29/40

B01J 29/70

C07C 15/04

C07C 15/06

C07C 15/08

C10G 35/06

C10G 45/08

C10G 69/08

C07C 4/06