

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4828762号
(P4828762)

(45) 発行日 平成23年11月30日 (2011.11.30)

(24) 登録日 平成23年9月22日 (2011.9.22)

(51) Int. Cl. F I
C 1 O G 67/04 (2006.01) C 1 O G 67/04
C 1 O G 7/08 (2006.01) C 1 O G 7/08
C 1 O G 45/02 (2006.01) C 1 O G 45/02

請求項の数 17 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2001-558173 (P2001-558173)	(73) 特許権者	502292787
(86) (22) 出願日	平成12年11月15日 (2000.11.15)		ジーティーシー テクノロジー コーポレ イション
(65) 公表番号	特表2003-531922 (P2003-531922A)		アメリカ合衆国 テキサス州 77077 ヒューストン エス デアリー アシュ フォード 2020
(43) 公表日	平成15年10月28日 (2003.10.28)	(74) 代理人	100073184
(86) 国際出願番号	PCT/US2000/031223		弁理士 柳田 征史
(87) 国際公開番号	W02001/059033	(74) 代理人	100090468
(87) 国際公開日	平成13年8月16日 (2001.8.16)		弁理士 佐久間 剛
審査請求日	平成19年11月15日 (2007.11.15)	(72) 発明者	リー, フーミン
(31) 優先権主張番号	60/182,022		アメリカ合衆国 テキサス州 ケイティー チャーリントン ドライヴ 2102
(32) 優先日	平成12年2月11日 (2000.2.11)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	09/686,889		
(32) 優先日	平成12年10月12日 (2000.10.12)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガソリンから硫黄化合物を除去する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オレフィンおよび硫黄化合物を含有するガソリンストリームから硫黄化合物を除去する方法であって、ガソリンストリームを、抽出蒸留溶媒を用いる液体単相の抽出蒸留によって、硫黄化合物が濃縮された抽出物ストリームと、オレフィンを含むラフィネートストリームとに分留し、前記抽出物ストリームのみを水素化脱硫に供して硫黄化合物を除去することを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記ガソリンストリームは、50 ~ 250 の範囲の沸点を有する単環芳香族化合物、多環芳香族化合物、単環ナフテン、多環ナフテン、オレフィン、パラフィン、チオフェン、ベンゾチオフェン、スルフィド、ジスルフィド、チオール、テトラヒドロチオフェンおよびジヒドロベンゾチオフェンを含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記沸点は 50 ~ 220 の間の範囲であり、前記ガソリンストリームからベンゾチオフェンおよび高分子量硫黄化合物を除去するためにプレ分留塔を使用することをさらに含むことを特徴とする請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記プレ分留塔からのオーバーヘッドストリームを前記抽出蒸留に供給する工程と、前記プレ分留塔からの塔底ストリームを水素化脱硫に供給する工程とをさらに含むことを特徴とする請求項 3 記載の方法。

10

20

【請求項 5】

前記抽出蒸留を抽出蒸留塔で行い、前記抽出蒸留溶媒として、スルホラン、共溶媒として $0.1 \sim 1.0$ 重量 % の水を用い、 $0.2 \sim 0.5$ の還流比および $1.5 \sim 1.7 \text{ Kg / cm}^2$ の塔頂圧力を用いて前記抽出蒸留塔を運転することを特徴とする請求項 1 から 4 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

前記抽出蒸留溶媒は、スルホラン、3 - メチルスルホラン、2 , 4 - ジメチルスルホラン、3 - エチルスルホラン、N - メチルピロリドン、2 - ピロリドン、N - エチルピロリドン、N - プロピルピロリドン、N - ホルミルモルホリン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、メチルエチルスルホン、ジプロピルスルホン、ジブチルスルホン、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジメチレングリコール、エチレングリコール、炭酸エチレン、炭酸プロピレンおよびそれらの混合物から成る群から選択されることを特徴とする請求項 1 から 4 いずれか 1 項記載の方法。

10

【請求項 7】

前記抽出蒸留溶媒は、
(i) スルホランと、
(i i) 共溶媒として、3 - メチルスルホラン、N - ホルミルモルホリン、2 - ピロリドン、ジプロピルスルホン、テトラエチレングリコール、水、FCC ガソリンからの重質硫黄残留物、またはそれらの混合物と
を含んでなることを特徴とする請求項 1 から 4 いずれか 1 項記載の方法。

20

【請求項 8】

前記抽出蒸留溶媒はストリッピングされ、重質硫黄残留物は溶媒選択性を強化するために有効な量でストリッピング後に前記抽出蒸留溶媒のリーン留分中に残ることを特徴とする請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

前記重質硫黄残留物の蓄積を防ぐために、前記抽出蒸留溶媒のリーン留分のスリップストリームを水で抽出する工程をさらに含むことを特徴とする請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

前記抽出物ストリームを水素化脱硫に供する工程後に前記抽出物ストリームをラフィネートストリームと組み合わせる工程をさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

30

【請求項 11】

ベンゼンまたは全範囲芳香族化合物を生成させるために、前記抽出蒸留から生じるストリームを芳香族精製装置または改質油精製装置に供給する工程をさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 12】

前記芳香族精製装置はエチレンプラントの一部であることを特徴とする請求項 11 記載の方法。

【請求項 13】

前記ガソリンストリームは流動接触分解反応器から提供されることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

40

【請求項 14】

前記ラフィネートストリームは前記流動接触分解反応器に再循環されることを特徴とする請求項 13 記載の方法。

【請求項 15】

前記ラフィネートストリームは、オレフィンを低分子量オレフィンに転化する装置に供給されることを特徴とする請求項 13 記載の方法。

【請求項 16】

前記オレフィンを低分子量オレフィンに転化する装置は、前記ラフィネートストリーム中のオレフィンを $C_2 \sim C_6$ オレフィンに転化することを特徴とする請求項 15 記載の方法。

50

【請求項 17】

前記ガソリンストリームは、流動接触分解装置、コーカーナフサ源または熱蒸気分解源から誘導されることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の背景

本出願は、2000年2月11日出願の米国仮特許出願第60/182,022号および2000年10月12日出願の米国特許出願第09/686,889号についての優先権を主張する。これらの特許出願は本明細書に全体的に引用して援用する。

【0002】

発明の分野

本発明は炭化水素の精製に関し、より詳しくは、ガソリンから硫黄化合物を除去する方法に関する。

【0003】

関連技術の説明

主たるガソリン硫黄源(98%以下)は、ガソリンプールの30~70%を構成する、流動接触分解(FCC)から生成されたガソリンからのものである。ガソリンから硫黄を除去する最も有効な方法の一つは、FCCガソリンを水素化処理することである。しかし、このストリームは、かなりの量のオレフィン系化合物を含有し、これらの化合物を水素化処理すると、ブレンドガソリンのオクタン価が低下する。

【0004】

代表的な現在のアプローチは、非チオフェン型硫黄化合物およびチオフェンの沸点(84)より低い温度で沸騰する炭化水素を含有する軽質留分と、すべてのチオフェン型硫黄化合物およびより重質の炭化水素を含有する重質留分とにFCCガソリンを分留することである。その後、軽質留分は、非チオフェン型の硫黄を除去するために、苛性洗浄装置(Merox装置など)内で処理される。重質留分は、チオフェン型の硫黄を除くために水素化脱硫(HDS)装置に供給される。チオフェンより高い沸点を有するすべてのオレフィンはHDS処理が施され、よってオクタン価の低下が生じる。

【0005】

米国特許第4,053,369号には、芳香族化合物と非芳香族化合物の分離のための2液相抽出蒸留プロセスが開示されており、そのプロセスにおいて硫黄化合物を抽出する。しかし、上の特許の開示は、抽出蒸留塔内で2液相を用いて運転される抽出蒸留に限定されている。

【0006】

発明の概要

本発明は、同時に、炭化水素ストリーム中の硫黄化合物を抽出するとともにオレフィンを排除するために、抽出プロセスを精製プロセスに組み込むことに関する。本発明と合わせて用いるために特に好ましいストリームは、例えば、コーカーナフサ源、熱蒸気分解源または流動接触分解(FCC)装置から誘導される。FCC装置からのガソリンは本発明と合わせて用いるために特に好ましい。

【0007】

本発明によると、硫黄濃縮物を伴った抽出物ストリームのみが従来のHDS(水素化脱硫)装置または改良されたHDS装置によって水素化脱硫される。このようにして、脱硫FCCガソリンのオクタン価を保存することができる。より高いオクタン価を有するオレフィン系化合物が、HDS装置内で処理される前記ストリームから抽出プロセスによって排除されるからである。

【0008】

本発明によるオレフィンおよび硫黄化合物を含有するガソリンストリームから硫黄化合物を除去する方法は、硫黄化合物を抽出物ストリーム中に濃縮するとともにオレフィンをラフィネートストリームに向けて排除するためにガソリンストリームを抽出プロセスに供す

10

20

30

40

50

る工程と、硫黄化合物を除去するために前記抽出物ストリームのみを水素化脱硫に供する工程とを含む。

【 0 0 0 9 】

特に好ましい実施形態において、本発明による方法は、2液相領域が実質的にない抽出蒸留塔内で行われる抽出蒸留プロセスを含む。

【 0 0 1 0 】

2相領域を避けるために、用いられる適切な圧力、温度、還流比および溶媒を含む抽出蒸留塔の運転パラメータの選択は当業者の技量内である。

【 0 0 1 1 】

好ましい実施形態の詳細な説明

本発明の範囲内の抽出プロセスは、抽出蒸留 (E D) または液 - 液抽出 (L L E) を含む。実施形態の一つの概略図を図 1 に示している。全範囲の F C C ガソリンを抽出プロセスに供給し、抽出プロセスにおいて硫黄化合物および芳香族化合物を抽出物ストリームに抽出するために、適切な抽出溶媒または混合溶媒を用いる。同時に、ガソリンストリーム中のオレフィン系化合物、ナフテン系化合物およびパラフィン系化合物を溶媒によってラフィネートストリーム中に排除する。硫黄化合物は、主として、メルカプタン、スルフィド、ジスルフィド、チオフエン、ベンゾチオフエンおよびジベンゾチオフエンを含む。その後、抽出物ストリーム (硫黄コンセントレートを伴った) を硫黄除去のために H D S 装置に供給する。脱硫された抽出物ストリームは、ガソリンブレンディングのためにラフィネートストリームと再混合することができ、あるいはベンゼン、トルエンおよびキシレンを精製するために芳香族化合物回収装置に送ることができる。好ましいプロセスは、同じ溶媒を用いる液 - 液抽出プロセスと比べて、F C C ガソリン中のすべての硫黄化合物を抽出するとともにオレフィンを排除する、より高い効率のゆえに抽出蒸留である。E D 塔からのラフィネート (オーバーヘッド) ストリームが僅少量の硫黄 (主として非チオフエン型) しか含有しないので、苛性洗浄 (M e r o x 装置) は不要である。これは、この技術の主たる利点の一つである。

【 0 0 1 2 】

本発明のもう一つの利点は、E D プロセスからの抽出物ストリームが 6 0 ~ 9 0 % の芳香族化合物を含有することである。任意に、このストリームをエチレンプラントの第二段水素化处理装置および芳香族抽出装置に、あるいは水素化脱硫後に、ベンゼンまたは全範囲芳香族化合物を回収するために改質油抽出装置に供給することができる。

【 0 0 1 3 】

図 1 に概略的に描いた一般化された実施形態を参照すると、重質ガスオイル原料 2 および残留物フラッシュトップ 4 を流動接触分解装置 6 に供給する。流動接触分解装置 6 からのライン 8 は接触分解装置分留器 9 に供給する。接触分解装置ガス 1 0 を含む接触分解装置分留器の軽質製品を塔頂から除去してよく、重質サイクル油 1 2 を塔底で除去してよく、軽質サイクル油 1 4 および重質ガスオイル 1 6 などの他の留分を後続の処理および / または再循環のために除去してよい。軽質ナフサ留分 1 8 を抽出プロセス装置 2 0 (例えば、液 - 液抽出塔または抽出蒸留塔) に供給する一方で、重質ナフサ留分 2 1 を水素化处理装置 2 8 に供給する。抽出装置 2 0 は、脱硫された軽質ナフサラフィネートストリーム 2 2 および硫黄化合物と芳香族化合物を含有する塔底抽出物ストリーム 2 4 を生じさせる。任意のベンゼンストリームまたはベンゼン濃縮物ストリームを 2 6 で抜き取ってよい。本発明によると、抽出プロセス装置 2 0 からの塔底抽出物ストリーム 2 4 のみが水素化处理装置 2 8 内で処理される。抽出装置 2 0 の脱硫された軽質ナフサガソリンラフィネートストリーム 2 2 および水素化处理装置 2 8 からの脱硫された重質ナフサ 3 2 を組み合わせて製品ストリーム 3 4 を製造してよい。水素を水素化处理装置 2 8 に添加する。水素化处理装置 2 8 は、脱硫された重質ナフサ 3 2 に加えて、軽質分 3 8 および硫化水素 (H ₂ S) 4 0 を生じさせ、それらを C l a u s 装置 (図示していない) 内でさらに処理してよい。分留器 9 は、本明細書において時には「プレ分留器塔」と呼ぶ。プレ分留器塔から抽出プロセス 2 0 に供給された軽質留分は、本明細書において時には「オーバーヘッドストリー

10

20

30

40

50

ム」と呼び、水素化処理装置に送られる重質留分は、時には「塔底ストリーム」と呼ぶ。

【0014】

米国特許第4,053,369号に含まれている提案に反して、本発明者らは、2液相領域がED塔内での溶媒性能を低下させるので、本発明による抽出蒸留において2液相領域を好ましくは避けるべきであることを見出した。

【0015】

この点を例示するために、実験を一段ED装置内で行った。一段ED装置において、反溶媒(水)を溶媒(スルホラン)に添加して、混合物中の第2の液相を確保するか、あるいは拡張(expand)した。ED装置内で、ED溶媒3部をn-ヘキサン34.4重量%、1-ヘキセン32.9重量%、ベンゼン32.4重量%およびチオフェン0.21重量%を含有する原料液1部と混合した。この混合物を全面還流下で約645 mmHg (85.993 kPa)の圧力で沸点に加熱した。平衡気相を表1にまとめている。

【0016】

【表1】

組成	表1		
	無溶媒	スルホラン	スルホラン+5%水
n-ヘキサン	36.1	45.1	44.8
1-ヘキセン	37.9	43.0	42.5
ベンゼン	25.8	11.9	13.5
チオフェン	0.17	0.06	0.08

表1から、水5%入りのスルホラン(拡張された2液相抽出蒸留の例)は、溶媒としてスルホラン単独の場合より、ベンゼンおよびチオフェンのより高い蒸気組成および1-ヘキセンのより低い蒸気組成を示している。これは、ED装置内の2液相領域の存在が、チオフェンをより少なく、1-ヘキセンをより多く溶媒によって抽出させることを実証している。換言すると、2液相系を用いると、より少ない硫黄含有化合物が抽出され、より少ないオレフィンが排除される。2液相溶媒は、ベンゼン(芳香族化合物)も、より少なく抽出した。従って、ED装置内の2液相は、硫黄抽出およびオレフィン排除の観点から全く利点を生み出さなかった。実際、それはこの用途において避けるか、あるいは最小にするべきである。

【0017】

本発明者らは、2液相領域の存在がガソリンの脱硫におけるED性能に悪影響を及ぼすことを示すために以前に公表されたデータ(F. M. Lee, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 25, No. 4, 1986, pp. 949-57、本明細書に全面的に引用して援用する)を用いた。

【0018】

2溶媒を比較のために選択した。炭化水素に関して高い溶解度を有するとともに2.0~8.0の溶媒対原料比(S/F)で液体单相を形成するジ-n-プロピルスルホン(DPS)と、炭化水素に関してより低い溶解度を有するとともに低いS/Fで2液相を形成する傾向があるスルホラン(SULF)。一段ED装置からの実験データの幾つかを表2および3に示している。

【0019】

【表2】

表 2

溶媒	S/F	液体中の n-C ₇ (重量%)	蒸気中の n-C ₇ (重量%)	α	液相
(無溶媒)	0	50.22	57.03	1.32	1
DPS	2.0	50.45	72.57	2.60	1
SULF	2.0	50.23	67.55	2.06	2
DPS	3.0	50.45	74.33	2.84	1
SULF	3.0	50.45	73.80	2.77	2
DPS	4.0	50.45	78.18	3.52	1
SULF	4.0	50.38	75.22	2.99	2

10

注：1. 炭化水素原料は、n-ヘプタンとトルエンの混合物であった。

2. DPSとSULF溶媒の両方は4.0重量%の水を含有していた。

3. α は、トルエンに対するn-ヘプタンの相対揮発度である。

$\alpha = (Y_1/X_2) / (Y_2/X_1)$ 。式中、 Y_1 および Y_2 は、それぞれ成分1および2の蒸気組成であり、 X_1 および X_2 は液組成である。

20

【表 3】

表 3

溶媒	H ₂ O	液体中の n-C ₇ (重量%)	蒸気中の n-C ₇ (重量%)	α	液相
DPS	0	30.49	58.23	3.18	1
SULF	0	30.45	72.64	6.06	1
DPS	2.0	30.49	56.18	2.92	1
SULF	2.0	30.45	72.85	6.13	1
DPS	4.0	30.49	58.55	3.22	1
SULF	4.0	30.45	72.90	6.14	1

30

注：1 : S/F=8.0

2. H₂Oは溶媒中の水の重量%である。

3. 炭化水素原料は、n-ヘプタンとトルエンの混合物であった。

4. α は、トルエンに対するn-ヘプタンの相対揮発度である。

$\alpha = (Y_1/X_2) / (Y_2/X_1)$ 。式中、 Y_1 および Y_2 は、それぞれ成分1および2の蒸気組成であり、 X_1 および X_2 は液組成である。

40

表 2 に示したように、DPS は、同じ実験条件下で SULF より良好な性能（より高い値）を実証した。ここで SULF との混合物は、DPS より SULF の低い溶解度のゆえに 2 液相（S/F = 2.0 ~ 4.0 で）をもっていた。しかし、表 3 のデータは、両方の溶媒が高 S/F（S/F = 8.0）で液体単相条件下であった時に、SULF が DPS よりずっと高い選択性を有することを示した。これらのデータは、2 液相運転が ED 溶媒の選択性およびプロセスの性能に有害であり、可能な時は常に避けるべきことを明確に示している。

【0020】

上の実験的実証に基づいて、本発明者らは、FCC ガソリンにおいて硫黄を抽出しオレフ

50

インを排除するE D塔内に液体単相を提供するE D溶媒を選択することを好む。また、E D溶媒の沸点は、溶媒ストリッパ内で回収されるとともに抽出製品を汚染しないために十分に高いのがよい。非限定的な溶媒の例には、スルホラン、3 - メチルスルホラン、2 , 4 - ジメチルスルホラン、3 - エチルスルホラン、N - メチルピロリドン、2 - ピロリドン、N - エチルピロリドン、N - プロピルピロリドン、N - ホルミルモルホリン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、メチルエチルスルホン、ジプロピルスルホン、ジブチルスルホン、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジメチレングリコール、エチレングリコール、炭酸エチレン、炭酸プロピレンおよびそれらの混合物が挙げられる。現在好ましい溶媒は、スルホラン、3 - メチルスルホラン、N - ホルミルモルホリン、2 - ピロリドン、ジプロピルスルホン、テトラエチレングリコールおよびそれらの混合物である。

10

【0021】

本発明の1つの実施形態によるプロセスにおいて、抽出蒸留溶媒は共溶媒を含む。例えば、好ましい溶媒は、共溶媒として3 - メチルスルホラン、N - ホルミルモルホリン、2 - ピロリドン、ジプロピルスルホン、テトラエチレングリコール、水、FCCガソリンからの重質硫黄残留物またはそれらの混合物と合わされた、スルホランを含む。

【0022】

FCCガソリンは、メルカプタン、スルフィド、ジスルフィド、チオフェンおよびベンゾチオフェンを制限なく含む硫黄化学種の多くの異なるタイプを含有する。主としてベンゾチオフェンである重質硫黄化学種は、溶媒選択性を強化することが以前に示されている。例えば、F . M . L e e & D . M . C o o m b s , I n d . E n g . C h e m . R e s . , V o l . 27 , N o . 1 , 1988 , p p . 118 - 23を参照すること。この文献は本明細書に引用して援用する。

20

【0023】

スルホランとFCCガソリンからの重質残留硫黄を含有するスルホランを溶媒として用いて実験を一段E D装置内で行った。炭化水素原料は、3 . 0のS / Fでn - ヘプタン30重量%およびトルエン70重量%であった。実験データの幾つかを表4に示している。

【0024】

【表4】

30

溶媒系	溶媒中の水、 重量%	表4		
		蒸気中の n-C ₇ (重量%)	蒸気中の トルエン (重量%)	α
スルホラン	1. 0	64. 7	35. 3	4. 27
	2. 0	64. 5	35. 5	4. 24
	3. 0	64. 0	36. 0	4. 15
	4. 0	62. 6	37. 4	3. 91
重質残留硫黄入 リスルホラン	1. 0	65. 9	34. 1	4. 51
	2. 0	65. 2	34. 8	4. 37
	3. 0	65. 0	35. 0	4. 33
	4. 0	64. 2	35. 8	4. 18

40

表4の 値(溶媒選択性)に基づいて、重質残留硫黄化合物がE D装置内のスルホラン溶媒の性能を改善したことは明らかである。従って、本発明の1つの態様は、選択性を改善するために抽出蒸留溶媒中に重質残留硫黄化合物を含めることである。

【0025】

ベンゾチオフェンなどの、より重質の硫黄化学種が、類似した沸点を有する炭化水素より、E D溶媒との強い結合を有するので、これらのより重質の化学種は、炭化水素が溶媒からストリッピングされた後にリーンE D溶媒中に留まる傾向がある。これによって、溶

50

媒ストリッパーの運転条件を調節することにより、リーン E D 溶媒中の硫黄の量を制御することが、より容易になる。この点を証明するために、本発明者らは、一段 E D 装置内でベンゾチオフエン 1.7 重量%とスルホラン 98.3 重量%を混合し、混合物を 370 mmHg (49.329 kPa) の圧力で 180 (予想された溶媒ストリッパー温度) に加熱した。ベンゾチオフエン濃度は、85 分後に 1.17 重量%、146 分後に 1.10 重量%および 326 分後に 0.82 重量%に低下した。より重質の硫黄化合物は、ベンゾチオフエンより遙かに強い溶媒との結合を有する。

【0026】

リーン溶媒中での重質硫黄および炭化水素の蓄積を防ぐために、リーン溶媒のスリップストリームを水で抽出して溶媒を除去し、重質硫黄および炭化水素を後に残した。この着想を実証するために、スルホラン 84%とベンゾチオフエン 16%を含有する混合物 1 部と水 20 部とを 50 で接触させることにより一段抽出試験を行った。一段抽出後に、水相はスルホラン (溶媒) 99%とベンゾチオフエン 1%を含有していた一方で、有機相はスルホラン 6%とベンゾチオフエン 94%を含有していた。本発明者らは、少しより多くの抽出段数を用いて成分を完全に分離できることを予想している。本発明者らは、重質硫黄と炭化水素の両方が 6 段水抽出後でさえ水に不溶であることも見出した。溶媒を回収するとともに少量のストリッピング蒸気を提供するために、水相を溶媒ストリッパーに再循環することが可能である。

【0027】

以下の実施例は、FCC ガソリン中の硫黄成分を抽出するとともにオレフィン成分を排除することに関する本発明 E D プロセスの有効性を実証している。

【0028】

実施例

実施例 1

実験を一段 E D 装置内で行った。この研究において、本発明者らは、それぞれ芳香族化合物、オレフィン、パラフィン、チオフエン、メルカプタンおよびスルフィドを代表させるためにベンゼン (B)、1-ヘキセン (1-H)、n-ヘキサン (n-H)、チオフエン (TH)、メチルプロパンチオール (MP) およびエチルメチルスルフィド (EMS) を用いた。混合物を E D 装置に供給し、全面還流下で泡立ち点に加熱した。気液平衡を達成した後、分析のために液相と気相の両方からサンプルを抜き取った。その後、3.0 の溶媒対原料比 (S/F) でスルホランを E D 装置内で混合物に添加し、新しい混合物をサンプリング前に再び泡立ち点に加熱した。実験結果を表 5 にまとめている。

【0029】

【表 5】

表 5

E D 装置のオーバーヘッド (ラフィネート) 組成

炭化水素原料組成	ベンゼン (B) 32.53 重量%、n-ヘキサン (n-H) 38.52 重量%、1-ヘキセン (1-H) 28.68 重量%、メチルプロパンチオール (MP) 0.083 重量%、エチルメチルスルフィド (EMS) 0.110 重量%およびチオフエン (TH) 0.073 重量%						
溶媒	スルホラン						
圧力	640 mmHg (85.326 kPa)						
温度	62.1°C						
組成 (重量%)	<u>S/F</u>	<u>B</u>	<u>n-H</u>	<u>1-H</u>	<u>MP</u>	<u>EMS</u>	<u>TH</u>
無溶媒	0	26.91	39.80	33.05	0.058	0.133	0.059
スルホラン	3.0	12.07	52.02	37.77	0.044	0.081	0.023
(S/F=3.0)/無溶媒		0.45	1.26	1.14	0.76	0.61	0.39

表 5 に示した組成はオーバーヘッド (ラフィネート) 組成であり、よって値が低ければ低

いほど溶媒抽出は良好である。3.0のS/Fでのすべての硫黄化学種の濃度の値は、「無溶媒」条件下で得られた値よりかなり低い。硫黄化学種に関する溶媒の親和性を定量的に表現するために、3.0のS/Fでのそれぞれの濃度値対、無溶媒での対応値の比を表5の底列に示している。表5に示したように、硫黄含有化合物に関するこれらの比はすべて1.00より十分に低い。これは、溶媒がED装置内ですべてのタイプの硫黄化学種を抽出することを意味している。従って、本発明者らは、硫黄化合物に対する溶媒の親和性を以下の順に格付けした。チオフェン(0.39) > エチルメチルスルフィド(0.61) > メチルプロパンチオール(0.76)。

【0030】

従って、すべてのタイプの硫黄化合物を合理的理論段数を有するED塔の塔底に完全に抽出することが可能である。もちろん、苛性洗浄の処理を伴わないガソリンブレンディングのためにED塔からのオーバーヘッドストリーム中で、ある量の硫黄は許容される。

【0031】

1-ヘキセンおよびn-ヘキサンに関しては、比は両方ともに1.00よりかなり大きく、これは溶媒が溶媒を伴わない蒸留と比べて両方の化合物の排除を強化することを示している。

【0032】

実施例2

実FCCガソリンをこの実施例のための原料油として用いた。FCCガソリンの組成を表6に示している。

【0033】

【表6】

成分	表6		
	重量%	模擬蒸留-D2887	
パラフィン	4.84	%オフIBP 21.4°C	
イソパラフィン	30.48	5	39.6
オレフィン	26.95	10	53.5
ナフテン	11.75	15	56.9
芳香族化合物	24.62	20	62.1
未知成分	1.37	25	69.4
		30	72.2
	ppm	35	78.6
		40	85.7
軽質硫黄ガス	5	45	90.4
チオール	59	50	98.6
スルフィド	8	55	105.6
チオフェン	584	60	111.4
テトラヒドロチオフェン	70	65	114.8
ベンゾチオフェン	216	70	124.9
ジヒドロベンゾチオフェン	12	75	137.4
ジスルフィド	1	80	139.7
		85	145.7
		90	163.2
		95	181.3
		FBP	220.6

表6に示した特性を有するFCCガソリンを3.0のS/Fで、ED溶媒として0.5重量%の水を含有するスルホランに加えて一段ED装置に供給した。その後、全面還流において638mmHg(85.060kPa)の圧力下で装置を沸点(70)に加熱した

。気 - 液平衡を達成した後、気相と液相の両方を分析のためにサンプリングした。分析の結果を表 7 にまとめている。

【 0 0 3 4 】

【表 7】

表 7

	硫黄 (ppm)	パラフィン (体積%)	イソパラフィン (体積%)	オレフィン (体積%)	ナフテン (体積%)	芳香族化合物 (体積%)
原料	923	5.52	30.10	29.99	11.42	22.97
ラフィネート	84	6.97	42.17	43.94	5.41	1.51
ラフィネート	0.09	1.26	1.40	1.47	0.47	0.07
／原料						

10

図 7 に示したように、3.0 の溶媒対原料比で、硫黄の 90 % より多くが一段 E D 装置内で溶媒によって抽出された（原料中で 923 p p m からラフィネート中で 84 p p m まで）。溶媒は、同時にオレフィン、パラフィンおよびイソパラフィンをラフィネートストリームに向けて排除した。予想されたように、芳香族化合物は溶媒によって実質的に抽出された。

【 0 0 3 5 】

实施例 3

EDプロセスのシミュレーションおよび設計を以下の条件に従って行った。

20

【 0 0 3 6 】

- | | |
|-------------------|--------------------------------|
| - E D 溶媒 | スルホラン |
| - 共溶媒 | 水：0.1～1.0 重量% |
| - 溶媒対原料比 | 3.3～3.7（重量） |
| - 抽出蒸留塔 | |
| - 塔頂圧力 | 1.5～1.7 K g / c m ² |
| - 理論段数 | 30～35 |
| - 還流比 | 0.2～0.5 |
| - 溶媒回収塔 | |
| - 塔頂圧力 | 0.3～0.7 K g / c m ² |
| - 理論段数 | 18～22 |
| - 還流比 | 0.3～0.5 |
| - ストリッピング蒸気 / H C | 0.1～0.4（重量） |

プロセス流れ図を図 2 に示している。表 6 に示された組成を有する FCC ガソリンを E - 201 内で予熱し、ED 塔 C - 201 の中間部分に供給する。気 - 液運転において、溶媒は、芳香族成分に加えて硫黄化合物を塔底に抽出する一方で、オレフィンおよび飽和物をラフィネートとしてオーバーヘッドに排除する。塔オーバーヘッド蒸気を E - 203 内で凝縮させ、この蒸気の一部を還流として塔に再循環して戻す。残りのラフィネートをガソリンブレンディングタンクに送る。ラフィネートは、オレフィンの大部分および僅少量のみの硫黄化合物（苛性処理は不要）を含有する。塔 C - 201 を E - 204 で再沸騰させ、若干のオーバーヘッド正圧下で塔を運転する。

30

40

【 0 0 3 7 】

溶媒、芳香族化合物および硫黄化合物を含有するリッチ溶媒をC - 201の塔底から抜き取り、溶媒回収塔C - 202に供給する。炭化水素を溶媒から分離し、ED塔C - 201に再循環させるために塔底内でリーン溶媒を生成させる。C - 202塔を中真空条件下で運転して、塔底温度を最小にする。さらに、系の水収支およびインベントリーから由来するストリップング蒸気を塔のベース (base) に注入してストリップング運転を助ける。塔オーバーヘッド蒸気はE - 206内で凝縮し、この一部を還流として用いる一方で、残りの抽出製品をHDS装置に送って脱硫ガソリンを生成させる。

【 0 0 3 8 】

50

塔 C - 2 0 1 および塔 C - 2 0 2 のオーバーヘッド内で集められた水を D - 2 0 1 および D - 2 0 2 から除去し、水洗浄塔（棚数が数個のみ）C - 2 0 4 に送る。C - 2 0 2 の塔底からのリーン溶媒の小部分を C - 2 0 4 に送って、水と向流で接触させて溶媒成分を抽出し、よってラフィネート相中に重質炭化水素および硫黄成分を残して、C - 2 0 4 の塔頂から周期的にパージする。水および少量の溶媒成分を含有する抽出物相を C - 2 0 4 の塔底からポンプで送る。通常は、このストリームを C - 2 0 2 の塔底に再循環してストリップング蒸気を発生させる。必要な時、このストリームの小部分を熱交換器 E - 2 0 9 を通して小溶媒発生装置 C - 2 0 3 に供給する。溶媒成分を適切な減圧および温度下で C - 2 0 3 内でストリップングし、C - 2 0 2 の塔底に再循環する。重質溶媒残留物を C - 2 0 3 の塔底から周期的にパージする。

10

【 0 0 3 9 】

溶媒回収塔からのリーン溶媒を一連の熱交換器に送って、抽出蒸留塔に送る前に熱を回収する。

【 0 0 4 0 】

任意に、塔圧力、リボイラー温度、蒸気ストリップングの量などの、塔 C - 2 0 2 の運転条件を調節して、特定量の重質硫黄がリーン溶媒中に留まることを可能にすることができる。リーン溶媒中の重質硫黄は、塔 C - 2 0 1 におけるリーン溶媒性能を強化するのがよい。

【 0 0 4 1 】

上の条件に基づく図 2 に示されたプロセスシミュレーションの結果を表 8 にまとめている。

20

【 0 0 4 2 】

【 表 8 】

	表 8					
	硫黄 (重量%)	パラフィン (重量%)	イソパラフィン (重量%)	オレフィン (重量%)	ナフテン (重量%)	芳香族化合物 (重量%)
原料(100%)	0.09	5.17	28.54	25.35	11.82	26.02
ラフィネート (64%)	0.01	5.92	42.03	42.43	9.59	0.02
エキストラクト (36%)	0.24	6.13	0.84	2.76	16.3	73.71
%抽出	96.0	42.68*	1.06	3.5	49.64*	100.0

30

*：原料中のかなりより高い沸点留分による、より高い%抽出。

表 8 に示したシミュレーション結果は、E D プロセスが 9 6 % より多い硫黄化合物および殆どすべての芳香族化合物を抽出するとともに、9 9 % 以下のオレフィンを排除することを確認している。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の実施形態によるガソリン脱硫を組み込んだプロセスを描いている

【 図 2 】 本発明の実施形態によるガソリン脱硫を組み込んだプロセス流れ図

【 図 1 】

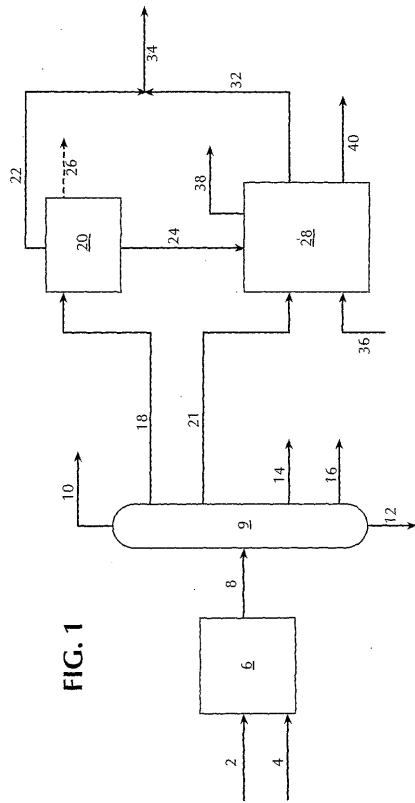


FIG. 1

【 図 2 】

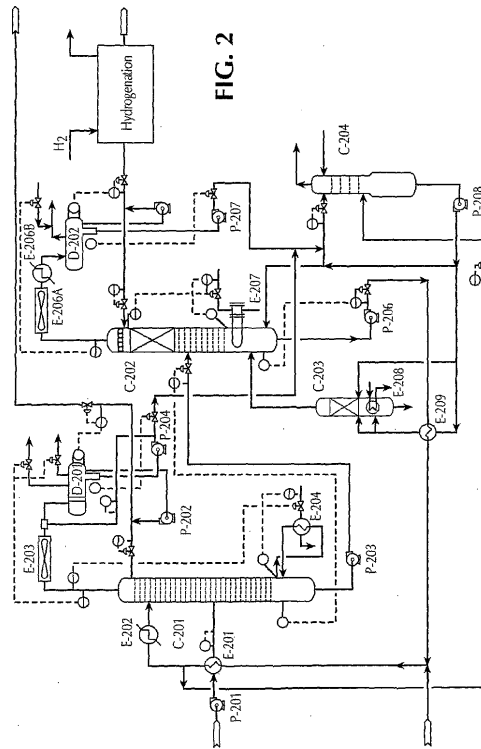


FIG. 2

フロントページの続き

- (72)発明者 ジェントリー, ジョセフ シー
アメリカ合衆国 テキサス州 ヒューストン ウィルチェスター 419
- (72)発明者 ウィットチャーリー, ランディ ライト
アメリカ合衆国 モンタナ州 ベルグレイド スプリングヒル コミュニティー ロード 693
3
- (72)発明者 クレトイウ, ルシア
アメリカ合衆国 テキサス州 ヒューストン ブライアーウエスト ブルヴァード 2300 ア
パートメント 3704
- (72)発明者 シュヤムクマー, カラムブール
アメリカ合衆国 テキサス州 ヒューストン ウェスターランド 2600 ナンバー924

審査官 藤代 亮

- (56)参考文献 特表平8-502533(JP, A)
米国特許第2455803(US, A)
米国特許第4053369(US, A)
米国特許第2285696(US, A)
米国特許第2634230(US, A)
米国特許第5582714(US, A)
Ind. Eng. Chem. Res., 1988年, Vol. 27, No. 1, p. 118-123

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

- ・IPC
 - C10G 67/04
 - C10G 7/08
 - C10G 45/02
- ・DB
 - JSTPlus/JST7580(JDreamII)