

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6526179号
(P6526179)

(45) 発行日 令和1年6月5日 (2019. 6. 5)

(24) 登録日 令和1年5月17日 (2019. 5. 17)

(51) Int. Cl.

F I

C 1 O G 53/12 (2006. 01)

C 1 O G 19/02 (2006. 01)

C 1 O G 27/06 (2006. 01)

B O 1 J 23/86 (2006. 01)

C 1 O G 53/12

C 1 O G 19/02

C 1 O G 27/06

B O 1 J 23/86

Z

請求項の数 27 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2017-514307 (P2017-514307)	(73) 特許権者	511304464
(86) (22) 出願日	平成27年11月2日 (2015. 11. 2)		サウジ アラビアン オイル カンパニー
(65) 公表番号	特表2018-502932 (P2018-502932A)		サウジアラビア王国 3 1 3 1 1 ダーラ
(43) 公表日	平成30年2月1日 (2018. 2. 1)		ン, ボックス 5 0 0 0
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/058547	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開番号	W02016/085619		弁理士 田中 光雄
(87) 国際公開日	平成28年6月2日 (2016. 6. 2)	(74) 代理人	100101454
審査請求日	平成30年11月1日 (2018. 11. 1)		弁理士 山田 卓二
(31) 優先権主張番号	14/552, 222	(74) 代理人	100104592
(32) 優先日	平成26年11月24日 (2014. 11. 24)		弁理士 森住 憲一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	オメル・レファ・コセオグル
早期審査対象出願			サウジアラビア 3 1 3 1 1 ダーラン、サウ
			ディ・アラムコ、ピー・オー・ボックス 8
			5 6 0
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジスルフィドの酸化およびSO₂の元素硫黄への変換を伴う統合された炭化水素脱硫

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の工程：

- a．メルカプタン含有炭化水素供給流を水性苛性溶液と接触させてメルカプタンを酸化し、使用済み苛性溶液およびメルカプタンを含まない炭化水素を生成する工程；
- b．使用済み苛性アルカリおよび炭化水素を湿潤空気酸化工程に供して使用済み苛性アルカリを再生し、液体炭化水素ジスルフィド生成物を生成する工程；
- c．再生水性苛性溶液を炭化水素ジスルフィドから分離し、苛性アルカリを工程（a）へ再循環させる工程；
- により液体炭化水素供給流を処理して該流れ中に存在するメルカプタンを除去するための方法であって、
- d．炭化水素ジスルフィド生成物を二酸化硫黄および実質的に硫黄を含まない炭化水素生成物流へ酸化する工程；
- e．炭化水素生成物流を分離および回収する工程；
- f．二酸化硫黄とH₂Sとを所定の化学量論比で反応させて元素硫黄生成物及び水を生成する工程；および
- g．硫黄を回収する工程を含む方法。

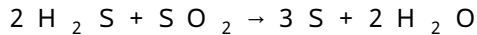
【請求項 2】

苛性アルカリが、水酸化ナトリウム、アンモニア、水酸化カリウム、およびそれらの組

み合わせの水溶液からなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

硫黄生成反応：



を完了させる $2\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$ の化学量論比を得るために、 H_2S を酸化反応へ供して H_2S の所定の部分を二酸化硫黄に変換することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

炭化水素ジスルフィドを触媒の存在下で酸化する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

触媒が、酸化銅を 10 重量% (wt%) ~ 50 wt% の範囲の量で、酸化亜鉛を 5 wt% ~ 20 wt% 未満の範囲の量で、および酸化アルミニウムを 20 wt% ~ 70 wt% の範囲の量で含む触媒組成物、およびこれらの組合わせからなる群から選択され、前記触媒組成物は、X 線アモルファス酸化物相、および式 $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ (式中、 x は 0 ~ 1 の範囲である)、高度に分散した結晶性 ZnO および CuO 単独を有し、および前記組成物は、前記触媒組成物の 0.1 wt% ~ 10 wt% の範囲の量で直径が 5 nm ~ 10 nm の範囲内の粒子の形態での CeO_2 をさらに含む、請求項 4 に記載の方法。

10

【請求項 6】

触媒組成物は、 CuO 20 wt% ~ 45 wt%、 ZnO 10 wt% ~ 20 wt% 未満、および Al_2O_3 20 wt% ~ 70 wt% を含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

20

触媒組成物は、 CuO 30 wt% ~ 45 wt%、 ZnO 12 wt% ~ 20 wt% 未満、および Al_2O_3 20 wt% ~ 40 wt% を含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

酸化触媒は、 $\text{CuCr}_2\text{O}_4 / \text{CeO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ である、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 9】

液体炭化水素ジスルフィド生成物は、10 ~ 60 wt% の範囲の硫黄含量を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

炭化水素ジスルフィドを 200 ~ 600 の範囲の温度で酸化触媒と接触させる請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 11】

炭化水素ジスルフィドを、1 : 100 ~ 1 : 10 の範囲での $\text{O}_2 : \text{C}$ のモル比を含み、および $\text{O}_2 : \text{S}$ のモル比は、1 : 1 ~ 約 150 : 1 である条件下で酸化触媒と接触させる、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 12】

炭化水素ジスルフィドを、 1h^{-1} ~ 100h^{-1} の範囲である重量時間空間速度 (WHSV) を含む条件下で酸化触媒と接触させる、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 13】

炭化水素ジスルフィドを、 1000h^{-1} ~ $25,000\text{h}^{-1}$ の範囲であるガス時間空間速度 (GHSV) を含む条件下で酸化触媒と接触させる、請求項 4 に記載の方法。

40

【請求項 14】

炭化水素ジスルフィドを、1 パール ~ 30 パールの範囲の操作圧力を含む条件下で酸化触媒と接触させる、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 15】

炭化水素ジスルフィドを、1 パール ~ 5 パールの範囲の操作圧力、 10h^{-1} ~ 30h^{-1} の範囲の重量時間空間速度 (WHSV)、および $5,000\text{h}^{-1}$ ~ $10,000\text{h}^{-1}$ の範囲のガス時間空間速度 (GHSV) を含む条件下で酸化触媒と接触させる、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 16】

炭化水素ジスルフィドを、約 250 ~ 約 550 の範囲の温度で酸化触媒と接触させ

50

る、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

炭化水素ジスルフィドを、約 300 ～ 約 500 の範囲の温度で酸化触媒と接触させる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 18】

炭化水素ジスルフィドを、1 : 50 ～ 1 : 10 の範囲での O_2 : C のモル比および 1 : 1 ～ 約 150 : 1 の範囲での O_2 : S のモル比を含む条件下で酸化触媒と接触させる、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 19】

炭化水素ジスルフィドを、1 : 20 ～ 1 : 10 の範囲での O_2 : C のモル比および 1 : 1 ～ 約 150 : 1 の範囲での O_2 : S のモル比を含む条件下で酸化触媒と接触させる、請求項 4 に記載の方法。

10

【請求項 20】

炭化水素ジスルフィドを、1 : 100 ～ 1 : 10 の範囲での O_2 : C のモル比および 10 : 1 ～ 100 : 1 の範囲での O_2 : S のモル比を含む条件下で酸化触媒と接触させる、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 21】

炭化水素ジスルフィドを、1 : 100 ～ 1 : 10 の範囲での O_2 : C のモル比および 20 : 1 ～ 50 : 1 の範囲での O_2 : S のモル比を含む条件下で酸化触媒と接触させる、請求項 4 に記載の方法。

20

【請求項 22】

炭化水素ジスルフィドを、 5 h^{-1} ～ 50 h^{-1} の範囲である重量時間空間速度 (WHSV) を含む条件下で酸化触媒と接触させる、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 23】

炭化水素ジスルフィドを、 10 h^{-1} ～ 30 h^{-1} の範囲である重量時間空間速度 (WHSV) を含む条件下で酸化触媒と接触させる、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 24】

炭化水素ジスルフィドを、 $5,000\text{ h}^{-1}$ ～ $15,000\text{ h}^{-1}$ の範囲のガス時間空間速度 (GHSV) を含む条件下で酸化触媒と接触させる、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 25】

30

炭化水素ジスルフィドを、 $5,000\text{ h}^{-1}$ ～ $10,000\text{ h}^{-1}$ の範囲のガス時間空間速度 (GHSV) を含む条件下で酸化触媒と接触させる、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 26】

炭化水素ジスルフィドを、1 バール ～ 10 バールの範囲の操作圧力を含む条件下で酸化触媒と接触させる、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 27】

炭化水素ジスルフィドを、1 バール ～ 5 バールの範囲の操作圧力を含む条件下で酸化触媒と接触させる、請求項 4 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、炭化水素ジスルフィドを処理して清浄な炭化水素燃料および元素状硫黄を製造する統合された方法に関する。

【背景技術】

【0002】

メルカプタンは、その不快な臭気および腐食性のために望ましくなく、最終生成物燃料の安定性も低下させるので望ましくない。メルカプタンの転化によって生成された液体ジスルフィドは、これらの望ましくない特徴を有さず、メロックス処理燃料中に保持され得るか、または石油精製所の他の場所で除去され、使用され得る。メロックスプロセスは一般に、接触水素化脱硫プロセスより経済的であり、多くの同じ結果を達成する。水素化脱

50

硫プロセスに関する経済的かつ実用的な欠点としては、ジスルフィド化合物を移送しなければならない追加の専用設備、高価で敏感な触媒の使用、および副生成物の硫黄含有化合物の処理および処分が挙げられる。

【 0 0 0 3 】

メルカプタンおよび/または硫化水素 (H_2S) を除去する石油精製および天然ガス処理プラントにおけるプロセスは、もはやメルカプタンおよび硫化水素の酸っぱい悪臭をもたない製品をもたらすので、一般に甘味プロセスと呼ばれる。液体炭化水素ジスルフィドは、甘味を帯びた最終生成物中に残存することができるか、またはそれらは石油精製または天然ガス処理プラント燃料の一部として使用することができるか、またはさらに下流の処理に供されてもよい。

10

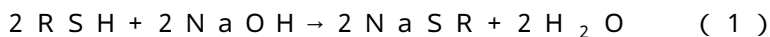
【 0 0 0 4 】

LPG、プロパン、ブタン、軽質ナフサ、灯油およびジェット燃料のような最終生成物に含まれるメルカプタンを液体炭化水素ジスルフィドに変換して除去するために、石油精製および天然ガス処理プラントで広く使用されている独自の触媒メルカプタン酸化プロセスは、メロックスプロセスとして知られている。これは、メルカプタンが触媒の存在下で苛性アルカリ水溶液と反応してナトリウムアルキルチオレートを形成するメルカプタン抽出工程を含む統合された方法であり、その後湿式空気酸化工程で酸化されてジスルフィドおよび抽出工程に戻して再循環させる再生苛性溶液を生成する。メロックスプロセスは、プロセスの幾つかのバージョンでは、水酸化ナトリウム (NaOH)、一般に苛性アルカリと呼ばれる強塩基の水溶液によって提供されるアルカリ性環境を必要とする。この方法の他のバージョンでは、アルカリ度は水酸化ナトリウムよりも相対的に弱い塩基であるアンモニアによってもたらされ、その刺激性および毒性のために特別な注意を払って取り扱わなければならない。

20

【 0 0 0 5 】

メルカプタンの処理から始まるメロックスプロセスのための段階的反応スキームは以下の通りである：



【 0 0 0 6 】

上記反応において、RSHはメルカプタンであり、Rは有機基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基または他の炭化水素基である。例えば、エチルメルカプタン（エタンチオール）は、式 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ を有する。

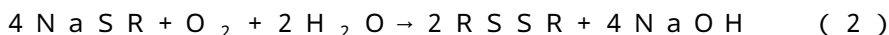
30

【 0 0 0 7 】

メロックスプロセスの幾つかのバージョンで使用される触媒は水溶性液体であり、他のバージョンでは触媒は木炭顆粒に含浸される。

【 0 0 0 8 】

第2工程は再生と呼ばれ、抽出器から出る苛性溶液を加熱して酸化する工程を含む。酸化により、抽出されたメルカプタンは有機ジスルフィド (RSSR) に変換される。これらのジスルフィドは水不溶性液体であり、それは水性苛性溶液から分離され、デカントされる。再生反応スキームは以下の通りである。



40

【 0 0 0 9 】

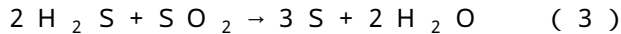
全般的に、メロックスメルカプタン酸化ユニットは精製所で一般的に見られ、生成されたジスルフィドは燃料油と混合され、典型的にはストリームとして生成されるかまたは他のユーティリティを提供するために燃料として燃焼される。この使用は、硫黄含有成分を含む燃焼ガスが製油所で排出される環境問題を引き起こす可能性がある。幾つかの場合、ジスルフィドは自動車用燃料に添加されるか、または燃料ブレンドの一部として保持されるが、ますます厳しくなっている燃料硫黄の仕様では、この使用が完全に排除されることが予期される。

【 0 0 1 0 】

クラウスプロセスは、石油精製所、天然ガス処理プラントおよび他の工業施設で見られ

50

る気体硫化水素から元素状硫黄を回収するための確立された商業的プロセスである。クラウスプロセスは、熱的ステップおよび触媒的ステップを含む。制御された熱工程では、約 1000 の温度で動作する炉内で H_2S の 1/3 が SO_2 に酸化される。これは、 H_2S と SO_2 との 2:1 の混合物が 200 ~ 350 の範囲の温度に維持された活性アルミナまたはチタニア系触媒の固定床を通過して元素硫黄および水を生成する次の触媒工程のための化学量論的反応を確実にする。



【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

10

本発明によって解決される課題は、液体ジスルフィド、特にメルカプタン含有炭化水素生成物流の苛性プロセス、特にメロックスプロセスで生成された炭化水素ジスルフィドから清浄な硫黄を含まない炭化水素燃料を回収するための経済的かつ効果的な方法の必要性である。

【課題を解決するための手段】

【0012】

メロックスプロセスの液体炭化水素ジスルフィド生成物を処理して清浄な硫黄を含まない炭化水素生成物流を形成する残存する脱硫炭化水素から分離された SO_2 を生成するための触媒酸化工程を統合する本発明の方法により、上記の必要性が満たされ、他の優位性がもたらされる。 SO_2 は、要求される化学量論量の硫化水素 (H_2S) ガスと共にクラウス処理ユニットに導入され、元素硫黄を生成する。

20

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は、本発明の方法の簡略化した概略図である。

【図2】図2は、 O_2/S の比が12に等しい2つの異なる触媒系に対するジメチルジスルフィド (DMDS) の転化率の比較プロットである。

【図3】図3は、図2に示された2つの触媒系についての O_2/S 比の変化に対する DMDS の転化率の比較プロットである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

30

触媒酸化工程の実施のために、本出願と共通に所有されている US 2013/0026072 および US 2013/0028822 に開示されている触媒は、本発明の方法における炭化水素ジスルフィドの気体状酸化の実施に特に有用である。気体状硫黄含有炭化水素の酸化的脱硫に有用な触媒組成物は、特定量および範囲の酸化銅、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、および場合によりセリウムを含む触媒組成物である。US 2013/0026072 および US 2013/0028822 の開示は、参照により本明細書に組み込まれる。

【0015】

酸化工程で発生する二酸化硫黄を変換する1つの特別な利点は、従来のクラウスプロセスにおける硫化水素熱分解工程の完全または部分的な除去である。

40

【0016】

本発明は、添付の図面を参照して以下により詳細に説明される。

【0017】

図1は、本発明の方法の簡略化した概略図である。

【0018】

図2は、 O_2/S の比が12に等しい2つの異なる触媒系に対するジメチルジスルフィド (DMDS) の転化率の比較プロットである。

【0019】

図3は、図2に示された2つの触媒系についての O_2/S 比の変化に対する DMDS の転化率の比較プロットである。

50

【 0 0 2 0 】

ここで概略図 1 を参照すれば、液体炭化水素ジスルフィド生成物、例えばメロックスプロセスの副生成物を処理するための本発明の統合された方法は、以下の工程を含む：

(a) 使用済みの苛性溶液およびメルカプタンを含まない炭化水素を製造するためのメルカプタン酸化工程；

(b) 使用済みの苛性溶液を再生し、副生成物の液体炭化水素ジスルフィドを生成するための湿潤空気酸化工程；

(c) 炭化水素ジスルフィドを酸化して二酸化硫黄 (SO_2) および炭化水素を生成させ、硫黄を含まない液体炭化水素生成物流を得るための酸化工程；および

(d) SO_2 を硫化水素と反応させて元素硫黄を生成させる気体脱硫工程。

10

【 0 0 2 1 】

工程 (a) および (b) は従来のメロックスプロセスに対応し、工程 (d) は従来のクラウスプロセスに対応することは、当業者には理解されるであろう。液体メルカプタン炭化水素流は、約 1 0 ～ 約 6 0 重量 % の硫黄含有量を有することができる。

【 0 0 2 2 】

メロックスプロセスとクラウスプロセスとの間に酸化工程 (c) を追加することにより、炭化水素ジスルフィドを効率的に二酸化硫黄および軽質炭化水素ガスおよび / または精油所でクリーン燃料として使用することができる液体に変換する。生成された二酸化硫黄はクラウスプロセスユニットに送られ、従来のクラウスプロセスの通り H_2S の一部から二酸化硫黄を生成して元素硫黄の製造において残存する硫化水素と反応させる必要がないため、従来の熱硫化水素変換工程の必要性を完全にまたは部分的に排除する。

20

【 実施例 】

【 0 0 2 3 】

ジメチルジスルフィドの酸化

代表的な条件下でジメチルジスルフィド (D M D S) として 0 . 5 W % の S を含有するオクタンの酸化脱硫において、触媒系 $\text{MoO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{CuCr}_2\text{O}_4 / 12\% \text{CeO}_2$ の活性を比較研究した。反応は、同じ $\text{GHSV} = 10000 \text{ h}^{-1}$ および 300 ± 30 の範囲の温度を含む条件下で行った。触媒投入量は 2 cm^3 であり、 O_2 / S 比は以下に示すように 12 ～ 60、 $\text{WHSV} \text{ h}^{-1}$ の範囲で変化させた。結果を表 1 に集約し、そのデータを図 2 および図 3 に示す。このデータによって示される通り、100 W % の D M D S の転化率が、 $\text{CuCr}_2\text{O}_4 / \text{CeO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒に対して 26 の O_2 / S 比および示した他の条件において得られた。

30

【 0 0 2 4 】

【 表 1 】

#	触媒	温度, °C	O_2/S	$\text{GHSV}, \text{h}^{-1}$	$\text{WHSV}, \text{h}^{-1}$	DMDS変換, W%	液中DS, W%
1	$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	300	60	10000	16	51	
2	$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	330	12	10000	41	36	46
3	$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	300	28	10000	27	35	
4	$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	300	57	10000	15	51	
5	$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	270	14	10000	30	49	46
6	$\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	291	26	10000	26	100	85
7	$\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	315	13	10000	19	88	
8	$\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	310	13	10000	30	70	70

40

【 0 0 2 5 】

上記の説明および実施例から、本発明は、液体ジスルフィド、特にメルカプタン含有炭化水素生成物流の苛性処理で生成された液体炭化水素ジスルフィドから清浄な硫黄を含まない炭化水素燃料を回収するための経済的かつ有効な方法を提供することは明らかである。

開示された方法は、ジスルフィドを処理してその硫黄成分を除去し、環境的に許容可能なクリーン燃焼炭化水素燃料を提供することができる製油所およびガス処理プラントのような大規模運転に広く適用可能である。

50

【 0 0 2 6 】

プロセスの変更および変形は上記の説明からなされ得、本発明の範囲は以下の請求項によって決定される。

【 図 1 】

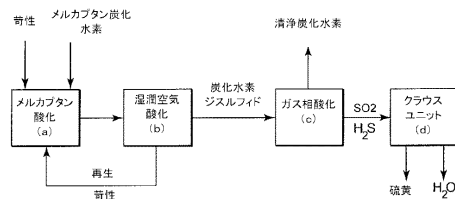


図1

【 図 3 】

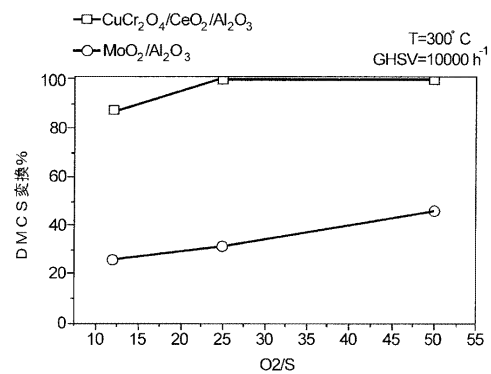


図3

【 図 2 】

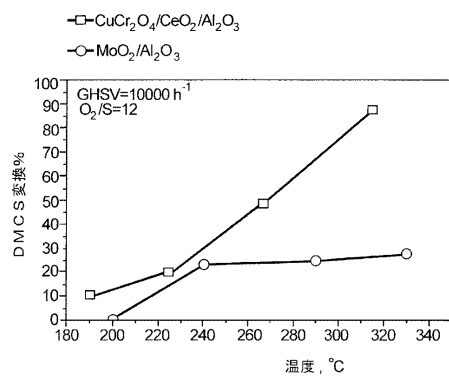


図2

フロントページの続き

審査官 森 健一

(56)参考文献 特表昭63-503547(JP,A)
特表2006-509880(JP,A)
特表2014-524836(JP,A)

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