

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4227806号  
(P4227806)

(45) 発行日 平成21年2月18日(2009.2.18)

(24) 登録日 平成20年12月5日(2008.12.5)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 O G 67/02 (2006.01)

C 1 O G 67/02

C 1 O G 45/08 (2006.01)

C 1 O G 45/08

A

C 1 O G 65/14 (2006.01)

C 1 O G 65/14

C 1 O G 69/04 (2006.01)

C 1 O G 69/04

C 1 O G 69/14 (2006.01)

C 1 O G 69/14

請求項の数 4 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2002-539464 (P2002-539464)  
 (86) (22) 出願日 平成13年10月30日(2001.10.30)  
 (65) 公表番号 特表2004-513214 (P2004-513214A)  
 (43) 公表日 平成16年4月30日(2004.4.30)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/047318  
 (87) 国際公開番号 W02002/036718  
 (87) 国際公開日 平成14年5月10日(2002.5.10)  
 審査請求日 平成16年9月30日(2004.9.30)  
 (31) 優先権主張番号 60/245,281  
 (32) 優先日 平成12年11月2日(2000.11.2)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)  
 (31) 優先権主張番号 09/977,000  
 (32) 優先日 平成13年10月12日(2001.10.12)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 390023630  
 エクソンモービル リサーチ アンド エ  
 ンジニアリング カンパニー  
 EXXON RESEARCH AND  
 ENGINEERING COMPANY  
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州 O  
 8801-0900, アナンデイル, ルー  
 ト 22 イースト, 1545, ビー. オ  
 ー, ボックス 900  
 (74) 代理人 100106596  
 弁理士 河備 健二  
 (72) 発明者 スタンツ, ゴードン, フレデリック  
 アメリカ合衆国, ルイジアナ州 7081  
 6, バトン ルージュ, レイク リンガム  
 サークル 12217

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低硫黄燃料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガソリンをブレンドするのに適した低硫黄高オクタンナフサの形成方法であって、

(a) 接触分解ナフサを、少なくとも、 $65 \sim 165^{\circ}\text{F}$  ( $18 \sim 74$ ) の沸点を有する軽質留分と、 $165 \sim 430^{\circ}\text{F}$  ( $74 \sim 221$ ) の沸点を有し、 $\text{C}_5$  オレフィン、 $\text{C}_6$  オレフィンおよび  $\text{C}_6$  より高分子量のオレフィンを含むオレフィン部分を有する重質留分とに分離する工程；

(b) 前記軽質留分を、 $50\text{psig H}_2$  未満の水素分圧で、水素化の起こらない方法で処理して硫黄を除去し、硫黄含有量が  $150\text{ppm}$  未満の水素処理軽質留分を形成する工程；および

(c) 前記重質留分を、水素含有ガスおよび触媒有効量の水素処理触媒の存在下に接触転化条件で処理して、硫黄含有量が  $150\text{ppm}$  未満であり、前記重質留分中の  $\text{C}_6 +$  オレフィンの少なくとも  $10\%$  を含む水素処理重質留分を形成する工程を含むことを特徴とする低硫黄高オクタンナフサの形成方法。

【請求項 2】

前記水素処理軽質留分および水素処理重質留分の少なくとも一種に、軽質バージンナフサ、リホームイト、アルキレート、異性化油およびブタンよりなる群から選ばれる少なくとも一種を含む炭化水素を添加する工程を更に含むことを特徴とする請求項 1 に記載の低硫黄高オクタンナフサの形成方法。

【請求項 3】

( i ) 前記接触分解ナフサは、20～40重量%のオレフィンを含み；  
( i i ) 前記オレフィンの20～30%は、C<sub>5</sub>オレフィンであり；  
( i i i ) C<sub>5</sub> + オレフィンの45～65%は、C<sub>5</sub>およびC<sub>6</sub>オレフィンであり；  
( i v ) 前記接触分解ナフサは、65～430° F ( 18～221 ) の沸点を有することを特徴とする請求項2に記載の低硫黄高オクタンナフサの形成方法。

【請求項4】

前記重質留分の少なくとも一部の前記水素処理を、

( i ) 前記重質留分を、第二の軽質留分および第二の重質留分に分離する工程；  
( i i ) 前記第二の軽質留分を、水素含有ガスおよび触媒有効量の少なくとも一種の選択的水素処理触媒の存在下に、選択的水素処理条件で水素処理する工程；および  
( i i i ) 前記第二の重質留分を、水素含有ガスおよび触媒有効量の水素処理触媒の存在下に、非選択的水素処理条件で水素処理する工程  
を含む方法により行なうことを特徴とする請求項1に記載の低硫黄高オクタンナフサの形成方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

関連出願の相互参照

本件は、2000年11月2日に出願された米国仮特許出願第60/245,281号に基づく恩典を主張する。

【0002】

20

発明の分野

本発明は、低硫黄モーターガソリンの形成方法およびそれによって製造された生成物に関する。一実施形態においては、本方法は、接触分解ナフサを、少なくとも、約165° F未満で沸騰する軽質留分と、約165° F超で沸騰する重質留分とに分離する工程を含む。軽質留分は、水素化以外の方法によって処理されて硫黄が除去され、重質留分は、水素化によって硫黄が除去され約100 ppm未満のレベルとなる。

【0003】

発明の背景

ガソリン沸点範囲で沸騰する接触分解ナフサ(「キャットナフサ」)は、一般に、それに含まれるオレフィン種に起因してオクタン価が高い。キャットナフサには硫黄不純物が含まれ、その量は、例えば生成物規格および環境規制に対応するために、水素処理による除去を行うに値するものであることもある。

30

【0004】

水素処理は硫黄を除去するための従来の方法であるが、望ましいオレフィン種もまた飽和して、キャットナフサのオクタン価を減少する。

【0005】

いくつかの従来の方法では、ナフサを、少なくとも軽質留分と重質留分とに分離することによって、オクタン価を保持しながら、硫黄を除去することを試みている。このような方法は、オレフィンが軽質留分に濃縮され、硫黄が重質留分に濃縮されるという観察結果を利用するものである。従って、オレフィン含有量を保持するため軽質留分は水素処理せず、その後水素処理された重質留分と組み合わせて、オクタン価の多大な減少なしに、硫黄のより少ないナフサを提供する。軽質留分中には残念ながらしばしばある種の硫黄(メルカプタン硫黄やチオフエン硫黄)が存在するので、ナフサから更に硫黄を除去することが望ましい。

40

【0006】

少なくとも一つの従来の方法では、アルカリ媒体中コバルト族金属キレート触媒を用いて軽質留分を処理して、メルカプタンを二硫化物に酸化し、これを軽質留分から分離することによって、この困難を克服することを試みている。それでも、チオフエンはこれらの処理では軽質留分から除去されない。従って、更に硫黄を除去することが望ましい。

【0007】

50

従来の他の一方法においては、反応分離を用いて、比較的硫黄を含まない軽質留分と、反応転化で生じる一硫化物（転化一硫化物）を含む重質留分がもたらされる。従って軽質留分の硫黄はより少ないが、転化一硫化物を除去するためには重質留分の水素処理をより高い過酷度で行わなければならない、これがオレフィンの飽和によるオクタン価の望ましくない減少をもたらす。

#### 【 0 0 0 8 】

更に他の従来の一方法においては、水素処理した留分を引き続き Z S M - 5 などの酸性触媒を用いて分解することによって、水素処理重質留分におけるオクタン価を回復させようとしている。しかし、オクタン価は向上されるものの、重質留分における望ましいオレフィン種の量は依然として減少される。その上、酸性触媒が被毒されるのを防止するために、一般に、水素処理を高い過酷度で行って、窒素不純物を除去する。これは、更に多くのオレフィン飽和をもたらす。

#### 【 0 0 0 9 】

従って、ガソリンをブレンドするための低硫黄ナフサを、望ましくないオレフィン飽和を生じることなく、キャットナフサから形成する方法が必要である。

#### 【 0 0 1 0 】

##### 発明の概要

一実施形態においては、本発明は、ガソリンをブレンドするのに適した低硫黄高オクタンナフサの形成方法であって、

- ( a ) 接触分解ナフサを、少なくとも軽質留分と重質留分とに分離する工程；
- ( b ) 前記軽質留分を、50 p s i g H<sub>2</sub> 未満の水素分圧で処理して硫黄を除去し、硫黄含有量が150 p p m 未満の水素処理軽質留分を形成する工程；および
- ( c ) 前記重質留分を、触媒有効量の水素処理触媒の存在下に接触転化条件で処理して、硫黄含有量が前記重質留分の重量を基準として150 p p m 未満であり、前記重質留分中のC<sub>6</sub> + オレフィンの少なくとも10%を含む水素処理重質留分を形成する工程を含むことを特徴とする低硫黄高オクタンナフサの形成方法に関する。

#### 【 0 0 1 1 】

他の実施形態においては、本発明は、このような方法によって形成された生成物に関する。

#### 【 0 0 1 2 】

他の実施形態においては、本発明は、ガソリンをブレンドするのに適した、炭素数5以上のオレフィンを含むナフサ沸点範囲の炭化水素であって、

- ( i ) 前記炭化水素は、前記炭化水素の重量を基準として13重量%以下のオレフィンを含み；
  - ( i i ) 前記炭化水素におけるC<sub>5</sub>以上のオレフィンの割合は、C<sub>5</sub>およびC<sub>6</sub>オレフィンの割合として45 ~ 65%であり；
  - ( i i i ) 前記炭化水素の硫黄含有量は、前記炭化水素の全重量を基準として60 p p m 未満である
- ことを特徴とする炭化水素に関する。

#### 【 0 0 1 3 】

一実施形態においては、C<sub>5</sub>以上のオレフィンは、炭化水素の重量を基準として約13 ~ 約30重量%存在し、C<sub>5</sub>以上のオレフィンの約25 ~ 約45%はC<sub>5</sub>オレフィンである。

#### 【 0 0 1 4 】

##### 発明の詳細な説明

本発明は、部分的には、メルカプタン硫黄を含む軽質留分およびチオフエン硫黄を含む重質留分を提供するためのキャットナフサの分離において、カットポイントを調整することにより、低硫黄高オクタンキャットナフサが提供されることを見出したことに基づく。次いで、軽質留分を50 p s i g 以下の水素分圧を用いて処理し、メルカプタンおよび他の硫黄を、約150 p p m 未満のレベルにまで除去する。重質留分は、水素処理してチオフ

10

20

30

40

50

エンおよび他の硫黄を約 150 ppm 未満のレベルにまで除去するが、C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub> およびより高分子量のオレフィンの実質量が保持されるよう水素処理を調節して、オクタン価ロスを改善する。脱硫軽質および重質留分は、単独に、またブレンド材として組み合わせて、低硫黄高オクタンガソリンに用いることができる。

#### 【0015】

一実施形態においては、約 65 ~ 約 430 ° F の沸点範囲を有するキャットナフサ原料が用いられる。ナフサは、主としてナフサ沸点範囲で沸騰し、オレフィンを含むストリームであればいかなるものでもよく、例えば、熱分解ナフサまたは接触分解ナフサである。このようなストリームは、適切ないかなる源に由来するものであってもよく、例えば、軽油および残油（残油のディレードコーキングまたは流動コーキングによるもの）の流動接触分解（「FCC」）、スチーム分解並びに関連プロセスに由来するものである。用いるナフサストリームは、軽油および残油の流動接触分解に由来するものであってもよい。このようなナフサには、典型的には、パラフィン、オレフィン、ナフテンおよび芳香族などの炭化水素種が含まれる。また一般に、このようなナフサにはヘテロ原子（例えば硫黄および窒素）種も含まれることがある。ヘテロ原子種には、例えばメルカプタンおよびチオフェンが含まれる。残念ながら、このようなヘテロ原子種が相当量存在することもある。FCC キャットナフサには、典型的には、キャットナフサの重量を基準として 20 ~ 40 重量%のオレフィンが含まれる。これらのオレフィンのうち、C<sub>5</sub> オレフィンは、典型的には、オレフィンの全量の 20 ~ 約 30 % として存在し、C<sub>5</sub> および C<sub>6</sub> オレフィンの合計の含有量は、典型的には、存在する全 C<sub>5</sub> + オレフィンの約 45 ~ 約 65 % である。

#### 【0016】

少なくとも、軽質キャットナフサ留分および重質キャットナフサ留分を提供するためのキャットナフサ原料の分離は、スプリッティングおよび分留などの方法によって行うことができる。一実施形態においては、軽質留分および重質留分の間に分留カットポイントは、メルカプタンおよび炭素数 6 未満（「C<sub>6</sub><sup>-</sup>」）のオレフィンの実質量が軽質留分中に存在し、チオフェン、および炭素数 6 以上（「C<sub>6</sub><sup>+</sup>」）のオレフィンの実質量が重質留分中に存在するように調節される。従って、カットポイントは、軽質留分が約 65 ~ 約 165 ° F、好ましくは約 65 ~ 約 150 ° F、より好ましくは約 65 ~ 約 115 ° F で沸騰するように調整される。従って、重質留分は、約 165 ~ 約 430 ° F、好ましくは 150 ~ 約 430 ° F、より好ましくは約 115 ~ 約 430 ° F の沸点を有する。当業者には、炭化水素の分離は不完全であり、そのため軽質留分および重質留分における沸点のいくつかの重複が、カットポイント近くで生じることが知られる。それでも、軽質留分には、典型的には、キャットナフサ原料中に含まれる C<sub>5</sub> オレフィンの 50 % 超が含まれる。重質留分には、典型的には、キャットナフサ原料中に含まれる C<sub>6</sub> オレフィンの 50 % 超が含まれる。FCC キャットナフサでは、キャットナフサの全重量の約 10 ~ 約 40 重量%は軽質留分に含まれ、キャットナフサの全重量の約 90 ~ 約 60 重量%は重質留分に含まれる。

#### 【0017】

一実施形態においては、オクタン価が維持されるようにオレフィン含有量を保持しながら軽質留分を処理し、硫黄を除去する。従って、水素化の起こらない方法（即ち 50 psig 以下の水素分圧を用いる方法）により軽質留分を脱硫し、メルカプタンなどの硫黄種を除去する。好ましくは、脱硫軽質留分の硫黄含有量は、軽質留分の重量を基準として約 100 ppm 未満、より好ましくは 75 ppm 未満、更に好ましくは約 50 ppm 未満である。硫黄を除去する際に、軽質留分中のオレフィンの実質部分（大部分が C<sub>5</sub> オレフィンであるが、一般に C<sub>6</sub> オレフィンもいくらか含まれる）が保持されうる。一実施形態においては、硫黄の除去の後、軽質留分中の C<sub>5</sub> オレフィンの全重量を基準として、C<sub>5</sub> オレフィンの 75 % 以上、好ましくは 90 % 以上が保持される。MEROX（登録商標）および EXTRACTIVE MEROX（登録商標）（Universal Oil Products、Des Plaines、Illinois）は、例えば米国特許第 5,843,300 号に記載される硫黄吸着方法もそうであるように、オレフィン含有量を保持

10

20

30

40

50

しながら硫黄を除去するための適切な方法である。これらの方法は代表的なものであり、水素化の起こらない、硫黄を150ppm未満のレベルに除去することが可能であればいかなる方法でも用いいうることに留意されたい。

#### 【0018】

一実施形態においては、例えば接触水素処理により、50psig超の水素分圧で重質留分を水素化脱硫し、チオフェンなどの硫黄含有種を除去する。脱硫重質留分の硫黄含有量は、典型的には約100ppm未満、より好ましくは約75ppm未満、更に好ましくは約50ppm未満である。一実施形態においては、選択的水素処理条件下で水素処理を行い、オレフィン飽和を最小にしつつ硫黄含有種を除去する。モーターガソリンのオレフィン含有量が制限される規制環境においては、オクタン価に最も大きく寄与するこれらのオレフィン量を保持する動機がある。従って、モーター法オクタン価(MON)やリサーチ法オクタン価(RON)を最高の値とするためには、水素処理(例えば選択的水素処理によるもの)の際、重質留分中におけるC<sub>5</sub>およびC<sub>6</sub>オレフィンの量を保持すべきである。

10

#### 【0019】

用語「水素処理」は、本明細書において広い意味で用いられ、水素化精製、水素化および水素化分解などの方法が含まれる。当業者には知られているように、水素処理の程度は、運転条件を最適化することと共に、触媒を適切に選択することによって制御することができる。水素処理は、以下に詳細に述べる、オレフィンの実質部分がパラフィンに転化されることはないが、非炭化水素種を含む好ましくない種(硫黄、窒素、酸素、ハロゲン化物およびある種の金属を含んでもよい)が除去される条件下で行うことができる。本明細書では、このような条件を「選択的水素処理」条件と称する。

20

#### 【0020】

従って、選択的水素処理反応は、約200~約400、より好ましくは約250~約375の温度で、一段以上で行うことができる。反応圧力は、好ましくは約50~約1000psig、より好ましくは約50~約300psigである。空間速度は、好ましくは約0.1~約10V/V/Hr、より好ましくは約2~約7V/V/Hrである。ここで、V/V/Hrは、油の容量/時間/触媒の容量として定義される。水素含有ガスは、約500~約5000標準立法フィート/バレル(SCF/B)、より好ましくは約1000~約3000SCF/Bの範囲の水素供給比が得られるように添加することができる。一段より多い段を用いる場合には、硫黄(典型的にはH<sub>2</sub>Sの形態)は、連続する段の間での処理により除去することができる。連続する段は、類似の水素処理条件下で運転することができる。下流側の段において硫黄濃度がより低いことは、上流の選択的水素処理段において選択的に保持されたオレフィンの存在下でのメルカプタン戻りが低減された結果と解される。

30

#### 【0021】

選択的水素処理条件は、あらゆる形式の水素処理反応器を数種用いて維持することができる。細流床反応器は、石油精製用途で最も一般的に用いられ、液相および気相が触媒粒子の固定床上を並流で流下する。別の反応器技術を用いることが有利な場合もある。上昇する処理ガスに対し、触媒の固定床を通して液相が流下する向流反応器を用いて、反応速度をより高くし、並流の細流床反応器に固有の芳香族の水素添加平衡限界を緩和することもできる。移動床反応器を用いて、水素処理装置の原料ストリーム中の金属および微粒子に対する耐性を向上することもできる。一般に、移動床反応器の形式には、触媒粒子の捕捉床が、上向きに流れる液体および処理ガスと接触する反応器が含まれる。触媒床は、上昇流によってわずかに膨張したり、流量の増大(例えば、液体の再循環(膨張床または沸騰床)、より容易に流動されるより小さなサイズの触媒粒子の使用(スラリー床)、またはその両方によるもの)によって、実質的に膨張または流動化してもよい。いかなる場合においても、通油運転中においても移動床反応器から触媒を除去しうる。これにより、別の設計である固定床設計においては、そのようにしなければ原料中の金属の高いレベルのため運転時間が短縮されてしまうような場合でも、経済的適用が可能となる。更に、上向き

40

50

に流れる液相および気相を用いる膨張またはスラリー床反応器は、ファウリングによる運転停止の危険性なしに運転時間を長くすることが可能になるので、微粒子状固体をかなりのレベルで含む原料材を用いても、経済的な運転を可能とする。また、流下する液体およびガスを用いる移動床反応器もまた、通油中の触媒交換が可能なので適用することができる。

#### 【 0 0 2 2 】

一実施形態においては、水素処理触媒には、少なくとも一種の第ⅤⅡⅡ族金属および第ⅤⅠ族金属が、無機耐火性担体（好ましくはアルミナまたはアルミナ-シリカ）上に担持されて含まれる。第ⅤⅡⅡ族および第ⅤⅠ族化合物は当業者に周知であり、元素周期律表に明確に定義されている。例えば、CottonおよびWilkinsonによるAdvanced Inorganic Chemistry（第二版、1996年、Interscience Publishers）の最終頁にある周期律表に、これらの化合物が記載されている。第ⅤⅡⅡ族金属は、好ましくは0.5～20重量%、より好ましくは1～12重量%存在する。好ましい第ⅤⅡⅡ族金属には、Co、NiおよびFeが含まれ、CoおよびNiが最も好ましい。好ましい第ⅤⅠ族金属は、1～50重量%、好ましくは1.5～40重量%、より好ましくは2～30重量%存在するMoである。

#### 【 0 0 2 3 】

選択的水素処理、特に選択的水素化脱硫（以降「選択的HDS」と称する）を用いる場合、代表的な水素処理触媒には、1～10重量%の $\text{MoO}_3$ および0.1～5重量%のCoOが、アルミナ、シリカ-アルミナまたは他の通常の担体物質に担持されて含まれていてもよい。一般に、担体の表面積は約100～約400 $\text{m}^2/\text{g}$ とすることができる。触媒は、鉄および $\text{SO}_4$ を少量含んでいてもよい。触媒の全表面積は約150～約350 $\text{m}^2/\text{g}$ 、水銀貫入により測定した細孔容積は約0.5～約1.0 $\text{cm}^3/\text{g}$ とすることができる。担体中または担体上に金属が含浸される場合には、表1に記載の酸素化学吸着値を有する最終触媒組成物が提供されるように、含浸を行うべきである。触媒はまた、約0～約10重量%のリンを含んでいてもよく、これは触媒を調製する際のいかなる時点で添加してもよい。

#### 【 0 0 2 4 】

選択的水素化方法においては、触媒を酸化形態で水素化反応器中に充填し、分解ナフサを処理する前に、従来の方法によって硫化してもよい。

#### 【 0 0 2 5 】

#### 【表1】

酸素化学吸着試験\*による金属分散

	$\mu\text{mol 酸素/g MoO}_3$	
	最小	最大
広い範囲	800	2800
好ましい範囲	1000	2200
最も好ましい範囲	1200	2000

\* 硫化触媒について測定された酸素化学吸着

#### 【 0 0 2 6 】

一実施形態においては、選択的水素処理触媒には、活性、選択性、または活性および選択性の両方を向上するため、約0～約5重量%の第ⅠA族元素（特にカリウム）が含まれていてもよい。これらの元素は、触媒を調製する際のいかなる時点で添加してもよい。

#### 【 0 0 2 7 】

選択的水素処理触媒は、本明細書に述べられる選択的水素処理条件に従って用いられると、ナフサの選択的水素処理に対する高い活性および選択性の両方を提供する。触媒の高い

選択性により、記載されている硫黄除去レベルにおいて、従来の水素処理触媒に比べてオレフィンの水素添加が低減される。オレフィンの水素添加が低減されることにより、水素消費が低減され、水素化重質留分のオクタン損失が実質的に減少される。

#### 【0028】

記載されている金属および金属酸化物の重量％は、いずれも担体に基づくものである。用語「担体に基づく」とは、％が担体の重量を基準とすることを意味する。例えば、担体重量が100gである場合、20重量％の第ⅤⅠⅠⅠ族金属とは、担体上に20gの第ⅤⅠⅠⅠ族金属が存在することを意味する。

#### 【0029】

本発明の水素処理触媒（選択的水素処理触媒を含む）においては、あらゆる適切な無機酸化物担持物質を用いることができる。アルミナおよびシリカ-アルミナ（ゼオライトなどの結晶質アルミノシリケートを含む）は、代表的な担体である。一実施形態では、アルミナを用いる。シリカ-アルミナ担体のシリカ含有量は約2～約30重量％とすることができ、好ましくは約3～約20重量％、より好ましくは約5～約19重量％である。他の耐火性無機化合物を用いてもよい。その例にはジルコニア、チタニア、マグネシアなどが含まれるが、これらに限定されない。アルミナは、水素処理触媒に通常に用いられるいかなるアルミナであってもよい。このようなアルミナは一般に、平均細孔サイズ約50～約200、好ましくは約70～約150、表面積約50～約450m<sup>2</sup>/gの多孔性非晶質アルミナである。

#### 【0030】

一実施形態においては、水素処理重質留分は、約115～約430°Fの範囲の沸点を有し、水素処理前の重質留分中に存在するオレフィンの少なくとも約45％、より好ましくは少なくとも約75％を保持する。より好ましくは、水素処理の際、重質留分中に存在するオレフィンの少なくとも約50～約90％が保持されて、水素処理重質留分中に存在する。

#### 【0031】

水素処理重質留分を、例えば硫黄吸着および接触改質によって更に処理することは、本発明の範囲内である。

#### 【0032】

一実施形態においては、重質留分には、中間キャットナフサ部分（ICN）および重質キャットナフサ部分（HCN）が含まれる。HCN部分の初留点は約115～約165°F（好ましくは約115°F）であり、HCNについては約350～約380°F（好ましくは約365°F）である。終点は、ICNについては約350～約380°F（好ましくは約365°F）であり、HCNについては約410～約480°F（好ましくは約430°F）である。ICNおよびHCNを独立に処理して、硫黄を除去してもよい。従って、一実施形態においては、ICN部分は選択的に水素処理され、HCNは非選択的に水素処理される。水素処理ICNおよびHCNの全てまたは一部を組み合わせ、脱硫重質留分を形成することができる。

#### 【0033】

一実施形態においては、脱硫した軽質留分および重質留分の全てまたは一部を組み合わせるか、または独立に選択してブレンドし、モーターガソリンを形成する。好ましくは、本方法における軽質留分および重質留分を組み合わせ、生成物を形成する実施形態において、その生成物の全オレフィン中の、C<sub>5</sub>およびC<sub>6</sub>オレフィンより重質のオレフィンは、その生成物中のオレフィンの全量を基準として約20％以下である。好ましくは、水素処理重質留分のC<sub>5</sub>+オレフィンの少なくとも約10％は、C<sub>5</sub>およびC<sub>6</sub>オレフィンである。更に好ましくは、水素処理重質留分のC<sub>5</sub>+オレフィンの少なくとも約40～約70％は、C<sub>5</sub>およびC<sub>6</sub>オレフィンである。モーターガソリンをブレンドすることは、当業者には知られている。脱硫軽質留分、脱硫重質留分またはこれらのある種の組み合わせとブレンドする代表的な炭化水素には、アルキレート、ブタン、リホーメイト、軽質バージンナフサおよび異性化油が含まれる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 4 】

本発明の方法で形成されうる一生成物には、脱硫軽質留分の少なくとも一部および脱硫重質留分の少なくとも一部が含まれる。

## 【 0 0 3 5 】

本発明の方法で形成される他の生成物は、モーターガソリンのブレンドに用いるナフサである。これには、ナフサの重量を基準として約 3 0 ~ 約 5 0 重量%の、脱硫軽質留分および脱硫重質留分の組み合わせが含まれる。好ましくは、脱硫軽質留分は、両留分の組み合わせの重量を基準として約 5 ~ 約 3 0 重量%存在し、軽質生成物および重質生成物の組み合わせの残りは、脱硫重質留分である。好ましくは、このナフサの場合、両留分の組み合わせ中の  $C_5$  および  $C_6$  オレフィン、両留分の組み合わせの重量を基準として、それぞれ約 5 ~ 約 8 重量%および約 3 ~ 約 9 重量%である。ナフサの残りには、約 5 0 ~ 約 7 0 重量%の他のモーターガソリンブレンド材（軽質バージンナフサ、リホームイト、異性化油、アルキレートおよびブタンなどの従来のブレンド材を含む）が含まれていてもよい。このブレンド材は一般に、ナフサの重量を基準として、約 5 0 p p m 以下の硫黄および約 5 重量%のオレフィンを含む。従って、得られるナフサ生成物には約 5 ~ 約 1 5 重量%の全オレフィンが含まれ、ナフサ中の全オレフィン重量の 2 5 % 超、好ましくは 3 5 % 超、より好ましくは 4 0 % 超は  $C_5$  オレフィンであり、またナフサ中の全オレフィン重量の 5 0 % 超、好ましくは 6 0 % 超、より好ましくは 7 0 % 超は  $C_5 + C_6$  オレフィンである。

10

## 【 0 0 3 6 】

ナフサの硫黄含有量は、ナフサの重量を基準として、好ましくは 5 0 p p m 未満、より好ましくは 3 0 p p m 未満である。

20

## 【 0 0 3 7 】

実施例

実施例 1

従来の接触分解装置で、沸点範囲が名目上 6 5 ~ 4 3 0 ° F である 6 種の F C C ナフサ試料（実施例 1 ~ 6 ）を得た。オレフィン含有量、硫黄含有量および炭素数 5 および 6 のオレフィン（ $C_5$  オレフィンおよび  $C_6$  オレフィン）の量を測定し、これを下記表 2 に示す。全オレフィンに対する  $C_5$  オレフィンの%および  $C_5 + C_6$  オレフィンの%もまた示す。

30

## 【 0 0 3 8 】

## 【表 2】

試料番号	A	B	C	D	E	F
65-430°F						
全キヤットナフサの%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
全オレフィン重量%	28.5	25.4	33.6	30.5	21.5	21.9
$C_5$ オレフィン重量%	6.3	6.2	8.4	6.2	5.9	6.4
$C_6$ オレフィン重量%	8.6	7.5	9.9	8.8	6.8	7.2
$C_5$ オレフィンであるオレフィンの%	22.2%	24.3%	24.9%	20.1%	27.5%	29.4%
$C_5 + C_6$ オレフィンであるオレフィンの%	52.4%	53.8%	54.5%	48.8%	59.1%	62.3%
硫黄、ppm	860	540	1070	1300	220	1180

40

## 【 0 0 3 9 】

試料 A ~ F を、沸点範囲が名目上 6 5 ~ 1 1 5 ° F、1 1 5 ~ 3 6 5 ° F および 3 6 5 ~ 4 3 0 ° F である三つの留分に、それぞれ蒸留によって分離した。これらの留分を、上記と同じに分析した。結果を下記表 3 に示す。

## 【 0 0 4 0 】

## 【表 3】

50



試料番号	G	H	I	J	K	L	
<u>65-115°F</u>							
全キヤットナフサの%	8.8	11.4	11.6	6.9	12.9	9.4	
全オレフィン重量%	61.9	52.7	65.8	67.2	41.3	58.5	
C <sub>5</sub> オレフィン重量%	58.9	49.8	61.1	62.8	37.7	54.7	
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	1.4	0.9	2.9	3.4	0.6	1.1	
C <sub>5</sub> オレフィンであるオレフィンの%	95.2%	94.6%	92.9%	93.5%	91.3%	93.5%	
C <sub>5</sub> +C <sub>6</sub> オレフィンであるオレフィンの%	97.5%	96.3%	97.2%	98.6%	92.9%	95.4%	
硫黄, ppm	30	70	70	40	50	110	10
試料番号	M	N	O	P	Q	R	
<u>ICN 115-365°F</u>							
全キヤットナフサの%	74.3	74.0	72.0	75.7	71.9	72.1	
全オレフィン重量%	30.3	25.6	32.8	34.4	22.2	21.1	
C <sub>5</sub> オレフィン重量%	1.4	0.7	0.7	2.7	1.4	1.3	
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	11.0	9.5	12.7	11.5	9.2	9.6	
C <sub>5</sub> オレフィンであるオレフィンの%	4.6%	2.7%	2.2%	7.9%	6.2%	6.3%	
C <sub>5</sub> +C <sub>6</sub> オレフィンであるオレフィンの%	40.8%	40.0%	41.0%	41.4%	47.5%	51.7%	
硫黄, ppm	536	406	790	958	91	450	20
試料番号	S	T	U	V	W	X	
<u>HCN 365-430°F</u>							
全キヤットナフサの%	16.9	14.6	16.4	17.4	15.2	18.5	
全オレフィン重量%	1.5	1.3	1.2	2.0	0.4	0.6	
C <sub>5</sub> オレフィン重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
C <sub>5</sub> オレフィンであるオレフィンの%	0.0%	1.3%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	
C <sub>5</sub> +C <sub>6</sub> オレフィンであるオレフィンの%	0.5%	1.9%	0.6%	0.7%	0.0%	0.0%	
硫黄, ppm	2277	1404	2555	2684	921	4202	30

## 【 0 0 4 1 】

また、試料 A ~ F を、沸点範囲が名目上 65 ~ 165 ° F および 165 ~ 365 ° F である留分に、それぞれ蒸留によって分離した。これらの留分を、上記と同じに分析した。ICN / HCN のカットポイントは、表 3 におけるそれと同じであることに留意されたい。簡潔のために、HCN データは、繰返されない。結果を下記表 4 に示す。

## 【 0 0 4 2 】

## 【 表 4 】

試料番号	Y	Z	AA	AB	AC	AD
<u>65-165°F</u>						
全キヤットナフサの%	23.8	26.1	25.7	21.0	30.9	23.3
全オレフィン重量%	55.5	47.7	61.8	63.6	38.9	52.6
C <sub>5</sub> オレフィン重量%	26.0	23.7	29.6	30.0	19.0	26.0
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	27.8	22.4	30.6	30.3	18.0	24.6
C <sub>5</sub> オレフィンであるオレフィンの%	46.9%	49.8%	47.9%	47.3%	48.8%	49.5%
C <sub>5</sub> +C <sub>6</sub> オレフィンであるオレフィンの%	97.1%	96.7%	97.5%	95.0%	95.1%	96.2%
硫黄, ppm	106	104	147	175	44	170

10

試料番号	AE	AF	AG	AH	AI	AJ
<u>ICN 165-365°F</u>						
全キヤットナフサの%	59.3	59.4	57.9	61.6	54.0	58.2
全オレフィン重量%	24.9	21.1	26.5	28.1	17.2	14.5
C <sub>5</sub> オレフィン重量%	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	2.8	2.3	2.8	4.2	2.1	2.2
C <sub>5</sub> オレフィンであるオレフィンの%	0.0%	0.0%	0.0%	0.3%	0.0%	0.0%
C <sub>5</sub> +C <sub>6</sub> オレフィンであるオレフィンの%	11.3%	10.7%	10.6%	15.4%	12.2%	15.3%
硫黄, ppm	633	474	931	1122	108	508

## 【 0 0 4 3 】

20

## 比較例 2

従来のナフサ水素化脱硫技術では、典型的には、高レベルのオレフィン飽和がもたらされる。これを示すために、65～430°F ナフサ (A～F) の硫黄含有量を 30 ppm S に低減するのに必要な高レベルの HDS では、90% のオレフィン飽和が生じると (プロセスモデルに基づいて) 仮定した。この HDS 工程後の全オレフィン含有量並びに全オレフィンに対する C<sub>5</sub> オレフィンの % および C<sub>5</sub> + C<sub>6</sub> オレフィンの % を、試料 2 - A ～ 試料 2 - F として下記表 5 に示す。プロセスモデルによれば、オレフィン飽和はオレフィン分子量とは独立であることに留意されたい。本明細書で用いられるように、特定の分子量のオレフィンの % (例えば C<sub>5</sub> オレフィンの %) は、その分子量のオレフィンの重量 % を、オレフィンの全重量 % で除して計算される。

30

## 【 0 0 4 4 】

## 【 表 5 】

通常の水素化によって処理された 65-430°F	2-A	2-B	2-C	2-D	2-E	2F
全キヤットナフサの%	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
硫黄, ppm	30	30	30	30	30	30
HDS %	96.5%	94.4%	97.2%	97.7%	86.4%	97.5%
オレフィン飽和%	90.0%	90.0%	90.0%	90.0%	90.0%	90.0%
全オレフィン重量%	2.8	2.5	3.4	3.1	2.1	2.2
C <sub>5</sub> オレフィン重量%	0.6	0.6	0.8	0.6	0.6	0.6
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	0.9	0.8	1.0	0.9	0.7	0.7
C <sub>5</sub> オレフィンであるオレフィンの%	22.2%	24.3%	24.9%	20.1%	27.5%	29.4%
C <sub>5</sub> +C <sub>6</sub> オレフィンであるオレフィンの%	30.1%	29.5%	29.6%	28.7%	31.6%	32.8%

40

## 【 0 0 4 5 】

## 比較例 3

他の FCC ナフサ脱硫プロセスにより、市販アルカリ抽出技術を用いて軽質キヤットナフサストリームを処理し、中間および重質 FCC ナフサストリームを水素化した。アルカリ抽出により硫黄は約 90% 除去され、存在するオレフィンは 100% 保持された。このようなプロセスを示すシミュレーションにおいては、実施例 1 の 65～115°F ストリー

50

ム（G～L）中のオレフィンに100%保持しつつ、硫黄が90%除去された。シミュレーションでは、実施例1のICN/HCNストリーム（それぞれM～RおよびS～X）は、過酷な水素化により、硫黄含有量がそれぞれ30および10ppmSに低減され、オレフィンが完全にパラフィンに飽和された。これらのストリームの模擬ブレンドにより、下記表6に示される試料3-A～3-Fが提供された。

【0046】

【表6】

アルカリ抽出によって処理された 65-115°F

全キャットナフサの%	8.8	11.4	11.6	6.9	12.9	9.4	10
全オレフィン重量%	61.9	52.7	65.8	67.2	41.3	58.5	
C <sub>3</sub> オレフィン重量%	58.9	49.8	61.1	62.8	37.7	54.7	
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	1.4	0.9	2.9	3.4	0.6	1.1	
硫黄, ppm	3	7	7	4	5	11	

水素化によって処理された ICN 115-365°F

全キャットナフサの%	74.3	74.0	72.0	75.7	71.9	72.1	20
硫黄, ppm	30	30	30	30	30	30	
HDS %	94.4%	92.6%	96.2%	96.9%	67.0%	93.3%	
オレフィン飽和%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	
全オレフィン重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
C <sub>3</sub> オレフィン重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	

水素化によって処理された HCN 365-430°F

全キャットナフサの%	16.9	14.6	16.4	17.4	15.2	18.5
全オレフィン重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C <sub>3</sub> オレフィン重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
硫黄, ppm	10	10	10	10	10	10

ブレンドされたキャットナフサ生成物

全キャットナフサの%	3-A	3-B	3-C	3-D	3-E	3-F	30
全オレフィン重量%	5.4	6.0	7.6	4.6	5.3	5.5	
C <sub>3</sub> オレフィン重量%	5.2	5.7	7.1	4.3	4.9	5.1	
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	0.1	0.1	0.3	0.2	0.1	0.1	
硫黄, ppm	24.3	24.5	24.1	24.7	23.7	24.5	
C <sub>3</sub> オレフィンであるオレフィンの%	95.2%	94.6%	92.9%	93.5%	91.3%	93.5%	
C <sub>3</sub> +C <sub>6</sub> オレフィンであるオレフィンの%	97.5%	96.3%	97.2%	98.6%	92.9%	95.4%	

【0047】

比較例4

更に他のFCCナフサ脱硫プロセスにより、市販アルカリ抽出技術を用いて軽質キャットナフサストリームを処理し、従来の触媒を用いてICNを緩やかな条件で水素化し、比較的過酷な条件、即ち脱硫のみならず、実質的なオレフィン飽和が生じる条件でHCNを水素化した。このようなプロセスを示すシミュレーションにおいては、実施例1の65～115°Fストリーム（G～L）中のオレフィンに100%保持しつつ、硫黄が90%除去された。シミュレーションでは、実施例1のICNストリーム（M～R）は、従来の触媒を用いる緩やかな水素化により、硫黄含有量が30ppmSに低減され、80%のオレフィンが飽和された。実施例1のHCNストリーム（S～X）は、過酷な水素化により、10ppmSとなるまで水素化され、オレフィンが100%飽和された。ストリームの模擬ブレンドにより、下記表7に示される試料4-A～4-Fが提供された。

【0048】

【表7】

アルカリ抽出によって処理された ICN 65-115°F

全キヤットナフサの%	8.8	11.4	11.6	6.9	12.9	9.4
全オレフィン重量%	61.9	52.7	65.8	67.2	41.3	58.5
C <sub>3</sub> オレフィン重量%	58.9	49.8	61.1	62.8	37.7	54.7
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	1.4	0.9	2.9	3.4	0.6	1.1
硫黄, ppm	3	7	7	4	5	11

緩やかな水素化によって処理された ICN 115-365°F

全キヤットナフサの%	74.3	74.0	72.0	75.7	71.9	72.1
硫黄, ppm	30	30	30	30	30	30
HDS %	94.4%	92.6%	96.2%	96.9%	67.0%	93.3%
オレフィン飽和%	80.0%	80.0%	80.0%	80.0%	80.0%	80.0%
全オレフィン重量%	6.1	5.1	6.6	6.9	4.4	4.2
C <sub>3</sub> オレフィン重量%	0.3	0.1	0.1	0.5	0.3	0.3
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	2.2	1.9	2.5	2.3	1.8	1.9

10

過酷な水素化によって処理された HCN 365-430°F

全キヤットナフサの%	16.9	14.6	16.4	17.4	15.2	18.5
全オレフィン重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C <sub>3</sub> オレフィン重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
硫黄, ppm	10	10	10	10	10	10

ブレンドされたキヤットナフサ生成物

	4-A	4-B	4-C	4-D	4-E	4-F
全オレフィン重量%	9.9	9.8	12.4	9.8	8.5	8.5
C <sub>3</sub> オレフィン重量%	5.4	5.8	7.2	4.7	5.1	5.3
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	1.8	1.5	2.2	2.0	1.4	1.5
硫黄, ppm	24.3	24.5	24.1	24.7	23.7	24.5
C <sub>3</sub> オレフィンであるオレフィンの%	54.1%	59.1%	58.2%	48.1%	59.5%	62.3%
C <sub>3</sub> +C <sub>6</sub> オレフィンであるオレフィンの%	71.8%	74.5%	75.8%	68.2%	75.9%	79.8%

20

## 【 0 0 4 9 】

## 比較例 5

効率的な分留によって、LCNの終点を165°Fに高めることができる。次のシミュレーションは、LCNおよびICNの間のカットポイントがより高く、90%の硫黄が除去され、実施例1の65～165°Fストリーム(Y～AD)中のオレフィンが100%保持されるプロセスを示す。シミュレーションによれば、実施例1のICNストリーム(AE～AJ)は、従来の触媒を用いて緩やかに水素化されて、硫黄含有量が30ppmSに低減され、90%のオレフィンが飽和された。実施例1のHCN(S～X)は、過酷な水素化で100ppmSとなり、オレフィンが100%飽和された。ストリームの模擬ブレンドにより、下記表8に示される試料5-A～5-Fが提供された。

30

## 【 0 0 5 0 】

## 【 表 8 】

アルカリ抽出によって処理された 65-165°F

全キヤットナフサの%	23.8	26.1	25.7	21.0	30.9	23.3
全オレフィン重量%	55.5	47.7	61.8	63.6	38.9	52.6
C <sub>5</sub> オレフィン重量%	26.0	23.7	29.6	30.0	19.0	26.0
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	27.8	22.4	30.6	30.3	18.0	24.6
硫黄、ppm	11	10	15	17	4	17

緩やかな水素化によって処理された ICN165-365°F

全キヤットナフサの%	59.3	59.4	57.9	61.6	54.0	58.2
硫黄、ppm	30	30	30	30	30	30
HDS %	95.3%	93.7%	96.8%	97.3%	72.1%	94.1%
オレフィン飽和%	90.0%	90.0%	90.0%	90.0%	90.0%	90.0%
全オレフィン重量%	2.5	2.1	2.7	2.8	1.7	1.4
C <sub>5</sub> オレフィン重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	0.3	0.2	0.3	0.4	0.2	0.2

10

過酷な水素化によって処理された HCN 365-430°F

全キヤットナフサの%	16.9	14.6	16.4	17.4	15.2	18.5
全オレフィン重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C <sub>5</sub> オレフィン重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
硫黄、ppm	10	10	10	10	10	10

20

ブレンドされたキヤットナフサ生成物

	5-A	5-B	5-C	5-D	5-E	5-F
全オレフィン重量%	14.7	13.7	17.4	15.1	12.9	13.1
C <sub>5</sub> オレフィン重量%	6.2	6.2	7.6	6.3	5.9	6.1
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	6.8	6.0	8.0	6.6	5.7	5.9
硫黄、ppm	22.0	22.0	22.8	23.9	19.1	23.3
C <sub>5</sub> オレフィンであるオレフィンの%	42.2%	45.3%	43.7%	41.9%	45.3%	46.3%
C <sub>5</sub> +C <sub>6</sub> オレフィンであるオレフィンの%	88.5%	88.8%	89.8%	85.8%	89.1%	91.0%

## 【 0 0 5 1 】

30

## 実施例 6

オレフィン飽和を最少にしつつ硫黄を除去する選択的な触媒および H D S 条件を用いて、C<sub>5</sub> および C<sub>5</sub> + C<sub>6</sub> オレフィンの % を、実質的に変えることができる。このようなプロセスのシミュレーションにおいて、実施例 1 の 6 5 ~ 1 1 5 ° F ストリーム ( G ~ L ) 中のオレフィンを 1 0 0 % 保持しながら、硫黄の 9 0 % が除去された。実施例 1 の I C N ( M ~ R ) は、選択的触媒を用いて選択的に水素化されて、硫黄含有量が 3 0 p p m S に低減され、1 2 ~ 4 0 % のオレフィンが飽和された ( 選択的水素処理モデル予測に基づく ) 。実施例 1 の H C N ストリーム ( S ~ X ) は、過酷な水素化で 1 0 p p m S となり、オレフィンが 1 0 0 % 飽和された。これらのストリームの模擬ブレンドにより、下記表 9 に示される試料 6 - A ~ 6 - F が提供された。

40

## 【 0 0 5 2 】

## 【 表 9 】

アルカリ抽出によって処理された 65-115°F

全キヤットナフサの%	8.8	11.4	11.6	6.9	12.9	9.4
全オレフィン重量%	61.9	52.7	65.8	67.2	41.3	58.5
C <sub>3</sub> オレフィン重量%	58.9	49.8	61.1	62.8	37.7	54.7
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	1.4	0.9	2.9	3.4	0.6	1.1
硫黄, ppm	3	7	7	4	5	11

選択的な水素化によって処理された ICN115-365°F

全キヤットナフサの%	74.3	74.0	72.0	75.7	71.9	72.1
硫黄, ppm	30	30	30	30	30	30
HDS %	94.4%	92.6%	96.2%	96.9%	67.0%	93.3%
オレフィン飽和%	28.0%	25%	35%	40%	12%	26%
全オレフィン重量%	21.8	19.2	21.3	20.6	19.5	15.6
C <sub>3</sub> オレフィン重量%	1.0	0.5	0.5	1.6	1.2	1.0
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	7.9	7.2	8.3	6.9	8.1	7.1

10

過酷な水素化によって処理された HCN 365-430°F

全キヤットナフサの%	16.9	14.6	16.4	17.4	15.2	18.5
全オレフィン重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C <sub>3</sub> オレフィン重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
硫黄, ppm	10	10	10	10	10	10

20

ブレンドされたキヤットナフサ生成物

	6-A	6-B	6-C	6-D	6-E	6-F
全オレフィン重量%	21.7	20.2	23.0	20.2	19.4	16.7
C <sub>3</sub> オレフィン重量%	5.9	6.1	7.4	5.5	5.8	5.8
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	6.0	5.4	6.3	5.5	5.9	5.2
硫黄, ppm	24.3	24.5	24.1	24.7	23.7	24.5
C <sub>3</sub> オレフィンであるオレフィンの%	27.3%	30.0%	32.3%	27.4%	29.6%	34.8%
C <sub>3</sub> +C <sub>6</sub> オレフィンであるオレフィンの%	55.1%	56.7%	59.7%	54.4%	60.0%	66.0%

## 【 0 0 5 3 】

30

## 実施例 7

実施例 6 において、LCN の終点を 115°F から 165°F に高めることの効果を計算して、実施例 1 の 65 ~ 165°F ストリーム (Y ~ AA) 中のオレフィンを 100% 保持しつつ、90% の硫黄を除去することの効果を検討した。シミュレーションによれば、実施例 1 の ICN ストリーム (AE ~ AJ) が選択的触媒を用いて選択的に水素化され、硫黄含有量が 30 ppm S に低減され、15 ~ 43% のオレフィンが飽和された (選択的水素処理モデル予測に基づく)。実施例 1 の HCN ストリーム (S ~ X) は、過酷な水素化で 10 ppm S となり、オレフィンが 100% 飽和された。これらのストリームの模擬ブレンドにより、下記表 10 に示される試料 7 - A ~ 7 - F が提供された。

## 【 0 0 5 4 】

40

## 【表 10】

アルカリ抽出によって処理された 65-165°F

全キャットナフサの%	23.8	26.1	25.7	21.0	30.9	23.3
全オレフィン重量%	55.5	47.7	61.8	63.6	38.9	52.6
C <sub>5</sub> オレフィン重量%	26.0	23.7	29.6	30.0	19.0	26.0
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	27.8	22.4	30.6	30.3	18.0	24.6
硫黄, ppm	11	10	15	17	4	17

選択的な水素化によって処理された ICN165-365°F

全キャットナフサの%	59.3	59.4	57.9	61.6	54.0	58.2
硫黄, ppm	30	30	30	30	30	30
HDS %	95.3%	93.7%	96.8%	97.3%	72.1%	94.1%
オレフィン飽和%	32.0%	27%	40%	43%	15%	28%
全オレフィン重量%	16.9	15.4	15.9	16.0	14.7	10.4
C <sub>5</sub> オレフィン重量%	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	1.9	1.6	1.7	2.4	1.8	1.6

10

過酷な水素化によって処理された HCN 365-430°F

全キャットナフサの%	16.9	14.6	16.4	17.4	15.2	18.5
全オレフィン重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C <sub>5</sub> オレフィン重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
硫黄, ppm	10	10	10	10	10	10

20

ブレンドされたキャットナフサ生成物

	7-A	7-B	7-C	7-D	7-E	7-F
全オレフィン重量%	23.2	21.5	25.1	23.2	19.9	18.3
C <sub>5</sub> オレフィン重量%	6.2	6.2	7.6	6.3	5.9	6.1
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	7.8	6.8	8.8	7.8	6.5	6.7
硫黄, ppm	22.0	22.0	22.8	23.9	19.1	23.3
C <sub>5</sub> オレフィンであるオレフィンの%	26.7%	28.7%	30.3%	27.3%	29.5%	33.1%
C <sub>5</sub> +C <sub>6</sub> オレフィンであるオレフィンの%	60.1%	60.3%	65.6%	61.1%	62.2%	69.4%

## 【 0 0 5 5 】

30

## 実施例 8

ICN ストリームの選択的 HDS により、C<sub>5</sub> + C<sub>6</sub> オレフィンの高 % を保持しつつ、全硫黄含有量を更に低減することができる。この効果を示すために、実施例 1 の 65 ~ 115 ° F ストリーム ( G ~ L ) 中のオレフィンを 100 % 保持しつつ、硫黄の 90 % が除去するというシミュレーションを用いた。シミュレーションによれば、実施例 1 の ICN ストリーム ( M ~ R ) は、選択的触媒を用いて選択的に水素化されて、硫黄含有量が 10 ppm S に低減され、25 ~ 55 % のオレフィンが飽和された ( 選択的水素処理モデル予測に基づく ) 。実施例 1 の HCN ストリーム ( S ~ X ) は、過酷な水素化で 10 ppm S となり、オレフィンが 100 % 飽和された。これらのストリームの模擬ブレンドにより、下記表 11 に示される試料 8 - A ~ 8 - F が提供された。

40

## 【 0 0 5 6 】

## 【 表 11 】

アルカリ抽出によって処理された 65-115°F

全キヤットナフサの%	8.8	11.4	11.6	6.9	12.9	9.4
全オレフィン重量%	61.9	52.7	65.8	67.2	41.3	58.5
C <sub>3</sub> オレフィン重量%	58.9	49.8	61.1	62.8	37.7	54.7
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	1.4	0.9	2.9	3.4	0.6	1.1
硫黄、ppm	3	7	7	4	5	11

選択的な水素化によって処理された ICN115-365°F

全キヤットナフサの%	74.3	74.0	72.0	75.7	71.9	72.1
硫黄、ppm	10	10	10	10	10	10
HDS %	98.1%	97.5%	98.7%	99.0%	89.0%	97.8%
オレフィン飽和%	50.0%	45%	55%	60%	25%	47%
全オレフィン重量%	15.2	14.1	14.8	13.8	16.7	11.2
C <sub>3</sub> オレフィン重量%	0.7	0.4	0.3	1.1	1.0	0.7
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	5.5	5.2	5.7	4.6	6.9	5.1

10

過酷な水素化によって処理された HCN 365-430°F

全キヤットナフサの%	16.9	14.6	16.4	17.4	15.2	18.5
全オレフィン重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C <sub>3</sub> オレフィン重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
硫黄、ppm	10	10	10	10	10	10

20

ブレンドされたキヤットナフサ生成物

	8-A	8-B	8-C	8-D	8-E	8-F
全オレフィン重量%	16.7	16.4	18.3	15.0	17.3	13.5
C <sub>3</sub> オレフィン重量%	5.7	6.0	7.3	5.1	5.6	5.6
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	4.2	4.0	4.5	3.7	5.0	3.8
硫黄、ppm	9.4	9.7	9.7	9.6	9.4	10.1
C <sub>3</sub> オレフィンであるオレフィンの%	34.1%	36.3%	40.1%	34.1%	32.5%	41.5%
C <sub>3</sub> +C <sub>6</sub> オレフィンであるオレフィンの%	59.3%	60.6%	64.5%	59.0%	61.5%	69.4%

## 【 0 0 5 7 】

30

## 実施例 9

ICNの選択的な水素化は、オレフィン保持が更に向上される選択的二段水素処理によって更に向上されうる。このようなプロセスを示すシミュレーションによれば、実施例 1 の 65 ~ 115 ° F ストリーム ( G ~ L ) 中のオレフィンを 100 % 保持しつつ、硫黄が 90 % 除去された。シミュレーションによれば、実施例 1 の ICN ストリーム ( M ~ R ) は、選択的触媒を用いる二段プロセスで選択的に水素化されて、硫黄含有量が 30 ppm S に低減され、6 ~ 25 % のオレフィンが飽和された ( 選択的な水素処理モデル予測に基づく ) 。実施例 1 の HCN ストリーム ( S ~ X ) は、過酷な水素化で 10 ppm S となり、オレフィンが 100 % 飽和された。これらのストリームの模擬ブレンドにより、下記表 12 に示される試料 9 - A ~ 9 - F が提供された。

40

## 【 0 0 5 8 】

## 【 表 1 2 】



アルカリ抽出によって処理された 65-115°F

全キャットナフサの%	8.8	11.4	11.6	6.9	12.9	9.4
全オレフィン重量%	61.9	52.7	65.8	67.2	41.3	58.5
C <sub>5</sub> オレフィン重量%	58.9	49.8	61.1	62.8	37.7	54.7
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	1.4	0.9	2.9	3.4	0.6	1.1
硫黄、ppm	3	7	7	4	5	11

選択的な水素化によって処理された ICN115-365°F

全キャットナフサの%	74.3	74.0	72.0	75.7	71.9	72.1
硫黄、ppm	30	30	30	30	30	30
HDS %	94.4%	92.6%	96.2%	96.9%	67.0%	93.3%
オレフィン飽和%	20%	15%	22%	25%	6%	18%
全オレフィン重量%	24.2	21.7	25.6	25.8	20.9	17.3
C <sub>5</sub> オレフィン重量%	1.1	0.6	0.6	2.0	1.3	1.1
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	8.8	8.1	9.9	8.7	8.6	7.9

10

過酷な水素化によって処理された HCN 365-430°F

全キャットナフサの%	16.9	14.6	16.4	17.4	15.2	18.5
全オレフィン重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C <sub>5</sub> オレフィン重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
硫黄、ppm	10	10	10	10	10	10

20

ブレンドされたキャットナフサ生成物

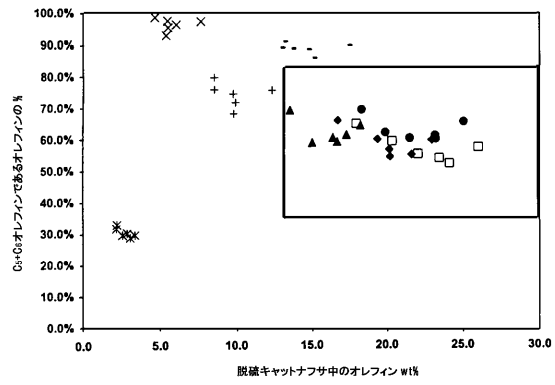
	9-A	9-B	9-C	9-D	9-E	9-F
全オレフィン重量%	23.5	22.1	26.0	24.1	20.4	18.0
C <sub>5</sub> オレフィン重量%	6.0	6.1	7.5	5.8	5.8	5.9
C <sub>6</sub> オレフィン重量%	6.7	6.1	7.5	6.8	6.3	5.8
硫黄、ppm	24.3	24.5	24.1	24.7	23.7	24.5
C <sub>5</sub> オレフィンであるオレフィンの%	25.6%	27.7%	28.8%	24.2%	28.5%	32.9%
C <sub>5</sub> +C <sub>6</sub> オレフィンであるオレフィンの%	54.0%	55.3%	57.5%	52.3%	59.4%	65.0%

30

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、本発明の方法の一実施形態および従来の方によって製造された代表的なナフサについて、オレフィンの含有量および分布を示す。横軸は、脱硫キャットナフサの全重量を基準として、脱硫キャットナフサに存在する全オレフィンの重量%である。縦軸は、全オレフィンのうち炭素数 5 以上の部分（C<sub>5</sub> および C<sub>6</sub> オレフィンとして）（%で表される）である。

【図 1】



- × 比較例 2 (表 5)
- × 比較例 3 (表 6)
- + 比較例 4 (表 7)
- 比較例 5 (表 8)
- ◆ 実施例 6 (表 9)
- 実施例 7 (表 10)
- ▲ 実施例 8 (表 11)
- 実施例 9 (表 12)

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ウェルチ, ロバート, チャールズ, ウィリアム  
アメリカ合衆国, ルイジアナ州 70808-5122, バトン ルージュ, ウッドラフ ドライ  
ブ 542
- (72)発明者 ハルバート, トーマス, リシャー  
アメリカ合衆国, ルイジアナ州 70816, バトンルージュ, セッションズ ドライブ 330  
3

審査官 森 健一

- (56)参考文献 米国特許第04062762(US, A)  
特開平10-102070(JP, A)  
特開平09-111259(JP, A)  
特開平10-316980(JP, A)  
特表平07-506389(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C10G