

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6133859号
(P6133859)

(45) 発行日 平成29年5月24日 (2017.5.24)

(24) 登録日 平成29年4月28日 (2017.4.28)

(51) Int. Cl.

F I

C 1 O G 67/06 (2006.01)

C 1 O G 67/06

C 1 O G 21/16 (2006.01)

C 1 O G 21/16

C 1 O G 25/00 (2006.01)

C 1 O G 25/00

C 1 O G 45/64 (2006.01)

C 1 O G 45/64

C 1 O G 45/08 (2006.01)

C 1 O G 45/08

Z

請求項の数 7 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2014-523042 (P2014-523042)
 (86) (22) 出願日 平成24年7月27日 (2012.7.27)
 (65) 公表番号 特表2014-524969 (P2014-524969A)
 (43) 公表日 平成26年9月25日 (2014.9.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/048463
 (87) 国際公開番号 W02013/019586
 (87) 国際公開日 平成25年2月7日 (2013.2.7)
 審査請求日 平成27年7月23日 (2015.7.23)
 (31) 優先権主張番号 61/513, 184
 (32) 優先日 平成23年7月29日 (2011.7.29)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 511304464
 サウジ アラビアン オイル カンパニー
 サウジアラビア王国 3 1 3 1 1 ダーラ
 ン, ボックス 5 0 0 0
 (74) 代理人 100081422
 弁理士 田中 光雄
 (74) 代理人 100101454
 弁理士 山田 卓二
 (74) 代理人 100104592
 弁理士 森住 憲一
 (74) 代理人 100172605
 弁理士 岩木 郁子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族抽出型炭化水素流の水素化処理

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

望ましくない有機硫黄化合物の濃度を下げるための炭化水素供給物の処理方法であって、以下：

芳香族抽出操作によって、炭化水素供給物を、易変性有機硫黄化合物を含有する芳香族リーチ留分および立体障害無反応性芳香族有機硫黄化合物を含有する芳香族リッチ留分に分離すること、ここで、芳香族リッチ留分は、ベンゾチオフェン、ベンゾチオフェンのアルキル誘導体、ジベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェンのアルキル誘導体、ベンゾナフテノチオフェン、およびベンゾナフテノチオフェンのアルキル誘導体を含むか、または、芳香族リッチ留分は、ピロール、キノリン、アクリジン、カルバゾールおよびそれらの誘導体を含む芳香族窒素化合物を含む；

前記芳香族リッチ留分を吸着材と接触させて窒素含量を低減させ、吸着流出物を生じさせること；

前記吸着流出物と異性化触媒とを 1 5 0 ～ 3 5 0 の範囲の温度で水素の存在下で接触させ、特定の化合物の立体障害性を取り除き、異性化物および残留未反応水素を含む異性化流出物を生じさせること、ここで、異性化触媒は、2 6 0 の温度での非晶質シリカ-アルミナ触媒の酸性度よりも少なくとも 1 5 倍の酸性度を有する；

前記芳香族リーチ留分および前記異性化流出物に穏やかな水素化処理プロセスを施し、それによって硫黄含量を低減すること、ここで、穏やかな水素化処理プロセスの操作条件は、2 0 バール～4 0 バールの範囲の水素分圧、3 2 0 ～ 3 8 0 の範囲の温度、およ

10

20

び、オイル１リットルあたり２００リットルの水素（標準化）～オイル１リットルあたり３００リットルの水素（標準化）の範囲の穏やかな水素化処理プロセスにおける水素供給量を含む；および

水素化処理炭化水素生成物を回収すること
を含み、ここで、炭化水素供給物は、０．０５重量％～２重量％の範囲の硫黄および１０ppmw～３，０００ppmwの範囲の窒素を含有する、１８０～４５０の範囲で沸騰する直留ガスオイルである、方法。

【請求項２】

炭化水素供給物を、芳香族リーン留分および芳香族リッチ留分に分離することは、以下：

10

炭化水素供給物および有効量の抽出溶媒を抽出ゾーンにさらし、
主な割合の炭化水素供給物の芳香族含分および抽出溶媒の一部を含有する抽出物、および
主な割合の炭化水素供給物の非芳香族含量および一部の抽出溶媒を含有するラフィネート
を生じさせること；

前記ラフィネートから少なくとも実質的に一部の抽出溶媒を分離し、芳香族リーン留分
を穏やかな水素化処理プロセスへ送ること；および

前記抽出物から少なくとも実質的に一部の抽出溶媒を分離し、芳香族リッチ留分を芳香
族リッチ留分と異性化触媒とを接触させるステップへ送ること
を含む、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

20

芳香族リーン留分は脂肪族有機硫黄化合物を含む、請求項１に記載の方法。

【請求項４】

脂肪族有機硫黄化合物は、スルフィド、ジスルフィドおよびメルカプタンを含む、請求
項３に記載の方法。

【請求項５】

芳香族リッチ留分と吸着材とを接触させるステップは、以下：

- a．２つの充填カラムの第１に芳香族リッチ留分を通過させ；
- b．第１カラムを通る流れを止めながら、芳香族リッチ留分を第１カラムから第２カラム
へと移動させ；
- c．第１カラム中の吸着材から、窒素含有化合物および／または多核芳香族化合物を脱着
および除去し、それによって該吸着材を再生し；
- d．第２カラムを通る流れを止めながら、芳香族リッチ留分を第２カラムから第１カラム
へと移動させ；
- e．第２カラム中の吸着材から、窒素含有化合物および／または多核芳香族化合物を脱着
および除去し、それによって該吸着材を再生し；
- f．ステップ（a）～（e）を繰り返すこと、それにより、芳香族リッチ留分の処理が連
続的であること

30

を含む、請求項１に記載の方法。

【請求項６】

望ましくない有機硫黄化合物を含有する炭化水素供給物の処理装置であって、以下：

40

炭化水素供給物から芳香族有機硫黄化合物を抽出可能な芳香族分離ゾーン、ここで、該
芳香族分離ゾーンは、炭化水素供給物を受入用の入口、芳香族リッチ出口および芳香族リ
ーン出口を含む；

２６０の温度での非晶質シリカ-アルミナ触媒の酸性度よりも少なくとも１５倍の酸
性度を有する異性化触媒を含有し、１５０～３５０の範囲の温度で操作され、前記芳
香族リッチ出口と流体連通する入口、および、異性化物排出用の異性化反応ゾーン出口を
有する、異性化反応ゾーン；および

２０バール～４０バールの範囲の水素分圧、３２０～３８０の範囲の温度、および
、オイル１リットルあたり２００リットルの水素（標準化）～オイル１リットルあたり３
００リットルの水素（標準化）の範囲の穏やかな水素化処理プロセスにおける水素供給量

50

で操作される水素化処理ゾーンであって、前記異性化反応ゾーン出口と流体連通し、前記芳香族リン出口と流体連通する入口を有する水素化処理ゾーン、ここで該水素化処理ゾーンは、水素化処理炭化水素生成物を排出するための水素化処理ゾーン出口を含むを含む、装置。

【請求項 7】

芳香族リッチ排出口と流体連通する入口、および、低減濃度の窒素含有化合物を有する抽出物を排出用の吸着ゾーン出口を有する、吸着ゾーンをさらに含み、ここで、前記異性化反応ゾーン入口は該吸着ゾーン出口と流体連通する、請求項 6 に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本出願は、2011年7月29日に出願された仮特許出願US N 61/513,184の優先権を主張するものであり、参照によりその内容を本明細書に組み込む。

【0002】

本発明は、炭化水素の硫黄含量を効率的に減らす水素化処理プロセスに関する。

【背景技術】

【0003】

硫黄含有サワー原油から誘導した石油製品の処理中および最終使用中における、硫黄化合物の大気中への排出は健康および環境的問題を引き起こす。運輸および他の石油製品に適用可能な厳格に低減された硫黄規格は、製油産業に影響を与え、精製業者にとって、ガスオイル中の硫黄含量を100万率で10重量部(ppmw)以下まで大幅に減らすために資本投資を行う必要がある。先進国(例えばアメリカ合衆国、日本および欧州連合の国々)において、精製業者は環境にクリーンな輸送燃料を製造することが既に求められている。例えば、2007年にアメリカ合衆国環境保護庁は、ハイウェイディーゼル燃料の硫黄含量を97%、500ppmw(低硫黄ディーゼル)~105ppmw(超低硫黄ディーゼル)まで低減することを要求した。欧州連合は、2009年に販売されたディーゼル燃料およびガソリン燃料に硫黄含量が10ppmw未満であることを要求するさらにより厳しい規格を成立させた。他の国は、アメリカ合衆国および欧州連合に追随し、精製業者に超低硫黄レベルを有する輸送燃料を製造することを要求する規制を進めつつある。

20

【0004】

30

超低硫黄燃料製造に対する最近の動向に対応するために、精製業者は、多くの場合に既存の設備を使用することにより最小限の追加の資本投資で将来的な規格が受入可能となるような、適応性を与えるプロセスまたは原油を選択せねばならない。従来技術(例えば水素化分解および2段階水素化処理)は、クリーン輸送燃料を製造するための解決策を精製業者にもたらす。新しい根本的な製造設備が建設されるため、これらの技術は使用可能であり適用可能である。しかしながら、多くの既存の水素化処理設備、例えば比較的低下の水素化処理装置を用いる設備は、実質的な先行投資を意味し、より厳しい硫黄低減要求が成立した以前に建設された。クリーン燃料製造を得るための操作要件(すなわち、より高い温度および圧力)は比較的より厳しいため、これらの設備において既存の水素化処理反応器をアップグレードすることは非常に難しい。精製業者が使用可能な改造の選択肢としては、再循環ガスの品質を高めることにより水素分圧を高めること、より活性な触媒組成物を使用すること、液体-固体接触を高めるための改善された反応器部品を設置すること、反応器容積を高めること、および、供給原料品質を高めることが挙げられる。

40

【0005】

硫黄500-3000ppmwを含有する輸送燃料を製造する、世界的に設置されたあらゆる水素化処理ユニットが存在する。かかるユニットは、比較的穏やかな条件(すなわち、30kg/1平方センチメートルの低水素分圧、180~370の範囲で沸騰する直留ガスオイル用)に設計され、この条件で使用されている。

【0006】

上記に述べた輸送燃料におけるより厳しい環境的硫黄規格の普及が高まるにつれて、共

50

可能な最大限の硫黄レベルは15 ppmw未満まで低減され、10 ppmw未満の場合もある。最終製品におけるこの超低レベルの硫黄は、通常、新しい高圧水素化処理ユニットの建設、または、例えばガス精製システムを導入すること、内部構造のリエンジニアリング、反応器の部材のリエンジニアリング、および/または、より活性な触媒組成物の配置による、既存設備の実質的な改良のいずれかを必要とする。

【0007】

炭化水素燃料中に通常存在する硫黄含有化合物としては以下が挙げられる：脂肪族分子、例えばスルフィド、ジスルフィドおよびメルカプタンならびに芳香族分子、例えばチオフエン、ベンゾチオフエンおよびその長鎖アルキル化誘導体、およびジベンゾチオフエンおよびそのアルキル化誘導体、例えば4,6-ジメチル-ジベンゾチオフエンである。

10

【0008】

脂肪族硫黄含有化合物は、穏やかな水素化脱硫法を用いてより簡単に脱硫される（易変性）。しかしながら、特定の高分枝状芳香族分子は立体的に硫黄原子除去を妨げ得、穏やかな水素化脱硫法を用いる脱硫がややより困難である（無反応性）。

【0009】

硫黄含有芳香族化合物の中で、チオフエンおよびベンゾチオフエンは比較的水素化脱硫しやすい。環化合物へのアルキル基の追加は、水素化脱硫の困難性を高める。ベンゾチオフエン群に別の環を追加して得られるジベンゾチオフエンは、脱硫がさらにより困難であり、困難性はそのアルキル置換によって大きく異なり、ジ-β置換を有するものは最も脱硫化しにくいいため、その「無反応性」の名称を正しいものとする。これらのβ置換基は、触媒上の活性サイトにヘテロ原子がさらされるのを防ぐ。

20

【0010】

したがって、無反応性硫黄含有化合物の経済的な除去を達成することは非常に困難であり、そのため、従来の水素化処理技術による、炭化水素燃料中の硫黄含有化合物の超低硫黄レベルまでの除去は非常に費用がかかる。以前の規制が500 ppmwまでの硫黄レベルを許していた際、従来の水素化脱硫の性能を超えて脱硫化を行う動機または必要性はほとんどなく、そのため、無反応性硫黄含有化合物は対象とされていなかった。しかしながら、より厳しい硫黄規格に合致するためには、これらの無反応性硫黄含有化合物を炭化水素燃料流から実質的に除去せねばならない。

【0011】

チオールおよびスルフィドの相対反応性は、Song、Chunshanにおいて出版された『An Overview of New Approaches to Deep Desulfurization for Ultra-Clean Gasoline, Diesel Fuel and Jet Fuel（超清浄ガソリン、ディーゼル燃料およびジェット燃料用の深度脱硫化に対する新しい試みの概要）』、Catalysis Today、86（2003）、第211～263頁の研究に示されるように、芳香族硫黄化合物の相対反応性よりもずっと高い。メルカプタン/チオールおよびスルフィドは、芳香族硫黄化合物よりもずっとより反応性である。図1に示す相対反応性チャートに見られるように、非チオフエン系スルフィド、例えばパラフィン系および/またはナフテン系のものが、ディーゼル範囲炭化水素中に存在することに留意すべきである。

30

【0012】

立体障害硫黄含有炭化水素の増大する相対反応性に関して研究を行った。特に、4,6-ジメチル-ジベンゾチオフエンのメチル移行異性体およびトリ-またはテトラメチル-ジベンゾチオフエンへの異性化を研究した。Isodaら著、『Hydrodesulfurization Pathway of 4,6-Dimethyldibenzothiophene through Isomerization over Y-Zeolite Containing CoMo/Al₂O₃ Catalyst（CoMo/Al₂O₃触媒含有Y-ゼオライト上での異性化による、4,6-ジメチルジベンゾチオフエンの水素化脱硫経路）』、Energy & Fuels、1996、10、第1078～1082頁、およびIsodaら著、『Changes in Desulfurization Reactivity of 4,6-Dimethyldibenzothiophene by Skeletal Isomerization Using a Ni-Supported Y-Type Zeolite（Ni支持型Y型ゼオライトを用いる骨格異性化による、4,6-ジメチルジベンゾチオフエンの脱硫化反応性における変化）』、Energy & Fuels、2000、14、第5

40

50

85～590頁を参照。

【0013】

McConnachieら著、米国特許第7,731,838号には、窒素含有化合物および立体障害ジベンゾチオフェンを含むディーゼル沸点範囲供給流を、硫酸溶液を備えた供給流と接触させ、該窒素流を固体酸触媒と接触させて、特定の硫黄含有分子を異性化し、該異性化流出物を水素化処理する、窒素含有化合物の除去を施すプロセスが記載されている。しかしながら、McConnachieらにより記載されたプロセスは、硫酸溶液を備えた供給流と接触させることによる窒素含有化合物の除去に全供給物が施され、コストに敏感な（すなわち、害を受けやすい）固体酸異性化触媒と接触させることをむしろ好む。このため、窒素除去装置が全供給流に適する容量を有すること、および、この異性化触媒およびその反応器容量への過剰な要求を与えることが要求される。

10

【0014】

McVickerら著、米国特許第5,897,768号には、全ての供給流を従来の触媒を用いて水素化処理する脱硫化プロセスが教示される。部分的に水素化処理した流出流は分留され、これによって立体障害硫黄含有炭化水素が塔底流で除去される。塔底流を、異性化触媒を含有する反応器に通過させる。異性化触媒含有反応器からの流出物は、水素化処理反応器へと戻される。しかしながら、McVickerらにおいて、水素化処理反応器を全初期供給が通過し、この初期通過中に簡単には脱硫化されない無反応性硫黄含有炭化水素を含むため、全体の処理効率が低下する。

20

【0015】

上記文献のいずれにも、種々の有機硫黄化合物を対象とする特別のサブプロセスおよび装置を含む脱硫化のための方法は記載されていない。超低硫黄レベルを有する炭化水素燃料に対する要求が着実に増加するに伴い、脱硫化のための効率的かつ効果的な方法および装置に対する要求が存在する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

【特許文献1】米国特許第7,731,838号明細書

【特許文献2】米国特許第5,897,768号明細書

【非特許文献】

30

【0017】

【非特許文献1】『An Overview of New Approaches to Deep Desulfurization for Ultra-Clean Gasoline, Diesel Fuel and Jet Fuel』、Catalysis Today、86(2003)、第211～263頁

【非特許文献2】『Hydrodesulfurization Pathway of 4,6-Dimethyldibenzothiophene through Isomerization over Y-Zeolite Containing CoMo/Al₂O₃ Catalyst』、Energy & Fuels、1996、10、第1078～1082頁

【非特許文献3】『Changes in Desulfurization Reactivity of 4,6-Dimethyldibenzothiophene by Skeletal Isomerization Using a Ni-Supported Y-Type Zeolite』、Energy & Fuels、2000、14、第585～590頁

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

したがって、異なる反応性を有する様々な種類の硫黄含有化合物を含有する炭化水素燃料流を脱硫化することが、本発明の主題である。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明は、1以上の態様による、硫黄含量を効率的に低減するための炭化水素供給原料の水素化処理システムおよび方法に関する。

【0020】

50

1以上の態様により、望ましくない有機硫黄化合物の濃度を低減するための供給原料を処理する統合型プロセスを提供する。本発明の方法は、以下を含む：

- a．初期炭化水素供給原料を、易変性有機硫黄化合物を含有する芳香族リーン留分および無反応性芳香族有機硫黄化合物を含有する芳香族リッチ留分に分離すること；
- b．水素の存在下で前記芳香族リッチ留分と異性化触媒とを接触させて、特定の化合物の立体障害性を取り除き、異性化物および任意の残留未反応水素を含む異性化流出物を生じさせること；
- c．前記芳香族リーン留分および前記異性化流出物に穏やかな水素化処理を施し、それによって硫黄含量を低減すること；および
- d．水素化処理された炭化水素生成物を回収するステップ。

10

【0021】

従来既知の方法と異なり、本発明のプロセスは、初期供給原料を水素化処理の条件に対して異なる反応性を有する異なる種類の化合物を含有する留分に分離する。従来的に多くの試みが全供給原料を同一の水素化処理反応ゾーンにさらし、転換に対する高い厳格さを必要とする、供給成分を収容せねばならない操作条件を必要とするか、あるいは所望のプロセス経済性を達成する全収率が犠牲となる。

【0022】

本明細書において使用するような、用語「水素化処理」および「水素化脱硫」ならびにこれらの用語の変種は、区別せずに使用され得る。

【0023】

20

本明細書において使用するような、用語「易変性有機硫黄化合物」は、比較的穏やかな水素化脱硫圧力および温度条件下で容易に脱硫化することができる有機硫黄化合物を意味し、用語「無反応性有機硫黄化合物」は、穏やかな水素化脱硫条件下で比較的より脱硫化されにくい有機硫黄化合物を意味する。

【0024】

さらに、本明細書において使用するような、用語「穏やかな水素化処理」、「穏やかな操作条件」および「穏やかな条件」は（水素化処理または水素化脱硫に関して使用する場合）、400以下の温度、40バール以下の水素分圧、および、オイル1リットルあたり500標準リットル以下の水素供給量で操作する水素化処理プロセスを意味する。

【0025】

30

芳香族抽出操作は、通常、芳香族および非芳香族間でのシャープな遮断を与えないため、芳香族リーン留分は主な割合の初期供給物の非芳香族含分および低い割合の初期供給物の芳香族含分（例えば、初期供給物中の所定の割合のチオフエンおよび短鎖アルキル誘導体）を含有し、芳香族リッチ留分は、主な割合の初期供給物の芳香族含分および低い割合の初期供給物の非芳香族含分を含有する。芳香族リッチ留分中の非芳香族の量、および芳香族リーン留分中の芳香族の量は、当業者に明らかなように、抽出の種類、抽出器における理論段数の数（適用可能な場合、抽出の種類）、溶媒の種類および溶媒比を含む種々の要因に依存する。

【0026】

40

芳香族リッチ留分へと抽出された供給物部分は、ヘテロ原子を含有する芳香族化合物およびヘテロ原子を含有しない芳香族化合物を含む。芳香族リッチ留分に移された芳香族化合物は、芳香族有機硫黄化合物、例えば供給物からの特定の割合のチオフエン含分、チオフエンの長鎖アルキル化誘導体、ベンゾチオフエン、ベンゾチオフエンのアルキル化誘導体、ジベンゾチオフエン、ジベンゾチオフエンのアルキル誘導体、例えば立体障害4,6-ジメチル-ジベンゾチオフエン、ベンゾナフテノチオフエン、およびベンゾナフテノチオフエンのアルキル誘導体を含む。芳香族リッチ留分へと移された芳香族化合物も、芳香族窒素化合物、例えばピロール、キノリン、アクリジン、カルバゾールおよびそれらの誘導体を含む。これらの窒素含有芳香族化合物および硫黄含有芳香族化合物は、通常、抽出溶媒中でのそれらの溶解性による芳香族分離ステップの対象である。特定の態様において、追加的工工程および/または選択的吸着材を用いることにより、窒素含有芳香族化合物およ

50

び硫黄含有芳香族化合物の選択性が高められる。初期供給物中に、すなわち水素化処理前に存在する種々の非芳香族有機硫黄化合物は、メルカプタン、スルフィドおよびジスルフィドを含む。芳香族抽出操作の種類および/または条件によって、好ましくは非常に低い割合の非芳香族窒素-および硫黄含有化合物を芳香族リッチ留分中に移動させることができる。

【0027】

本明細書で使用するように、用語「主な割合の非芳香族化合物」は、抽出ゾーンへの供給物の少なくとも50重量%より高い、特定の態様において少なくとも約85W%より高い、さらなる態様において約95W%より高い非芳香族含分を意味する。また、本明細書で使用するように、用語「低い割合の非芳香族化合物」は、抽出ゾーンへの供給物の50W%未満、特定の態様において約15W%未満、さらなる態様において約5W%未満の非芳香族含分を意味する。

10

【0028】

本明細書で使用するように、用語「主な割合の芳香族化合物」は、抽出ゾーンへの供給物の少なくとも50W%より高い、特定の態様において少なくとも約85W%より高い、さらなる態様において少なくとも約95W%より高い芳香族含分を意味する。また、本明細書で使用するように、用語「低い割合の芳香族化合物」は、抽出ゾーンへの供給物の50W%未満、特定の態様において約15W%未満、さらなる態様において約5W%未満の芳香族含分を意味する。

【0029】

20

これらの例示的側面および態様の、なお別の側面、態様および利点を、以下に詳細に述べる。さらに、上記の情報および以下の詳細な記載はいずれも、あらゆる側面および態様の単に例示的な例にすぎず、特許請求の範囲の側面および態様の性質および特徴を理解するための概要または構成を提供することを意図するものであることが理解される。添付の図は、本発明の種々の側面および態様を図示および更に理解するために含まれ、本明細書に組み込まれその一部を構成する。図面は、本明細書の残部と共に、説明される特許請求の範囲に記載される側面および態様の原理および操作の説明に役立つ。

【0030】

前述の概要ならびに以下の詳細な説明は、添付の図面と合わせて読む場合に最もよく理解されるであろう。しかしながら、本発明は示された具体的な配置および装置に限定されるものではないことを理解すべきである。図面中において、同一または類似の要素の識別に同一または類似の数値を使用する。

30

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】図1は、硫黄含有分子のサイズ増加に対する、水素化脱硫プロセスにおける種々の化合物の相対反応性を示す相対反応性チャートである。

【図2】図2は、統合型脱硫化システムおよびプロセスの概略図である。

【図3】図3は、芳香族分離ゾーンの概略図である。

【図4】図4は、芳香族抽出ゾーンとして使用するに適する装置の例を示す図である。

【図5】図5は、芳香族抽出ゾーンとして使用するに適する装置の例を示す図である。

40

【図6】図6は、芳香族抽出ゾーンとして使用するに適する装置の例を示す図である。

【図7】図7は、芳香族抽出ゾーンとして使用するに適する装置の例を示す図である。

【図8】図8は、芳香族抽出ゾーンとして使用するに適する装置の例を示す図である。

【図9】図9は、芳香族抽出ゾーンとして使用するに適する装置の例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0032】

上記の主題およびさらなる利点が、無反応性および易変性有機硫黄化合物の両方を含有する炭化水素供給物を脱硫化するための装置およびプロセスにより提供される。供給物を、芳香族分離ゾーンにおいて、芳香族リッチ留分および芳香族リーン留分に分離させる。芳香族リーン留分を、穏やかな操作条件化で水素化処理し、脱硫化された芳香族リーン留

50

分を得る。特定の態様において、窒素含有化合物を除去するための吸着後に、異性化触媒を含有する反応器中に芳香族リッチ留分を通過させる。さらなる水素化脱硫のために、異性化芳香族リッチ留分を水素化処理反応器へと戻す。

【0033】

本発明の統合型システムおよびプロセスは、炭化水素燃料の有機硫黄含量を低減することができる。炭化水素燃料の深度脱硫化は、穏やかな水素化処理、芳香族分離および触媒的異性化を組み合わせる統合型装置およびプロセスの使用を効果的に最適化する。精製業者は、既存の水素化処理精製ユニット操作を比較的穏やかな条件下で 사용할 ことができる。

【0034】

水素化脱硫および触媒的異性化を組み合わせる統合型システムおよびプロセス中に、芳香族分離ゾーンを包含するため、様々な種類の硫黄含有化合物を、それらの個々の反応性要因に従い分けることができ、それによって穏やかな水素化処理および触媒的異性化ユニット操作が最適化および経済化される。触媒的異性化ゾーンを通過する体積 / 質量流は、その流入液が初期供給物の芳香族リッチ留分に限定されるため、減少する。その結果、必要とされる機器能力、およびそれに伴う資本設備費用および操作費用の両方が最小化される。

【0035】

さらに、固体酸触媒を用いる易変性炭化水素を含む水素化処理流の非芳香族部分の触媒的異性化に付随する望ましくない副反応が避けられるため、統合型プロセスにより生成物品質が改善される。

【0036】

1つ以上の態様により、本発明は、超低レベルの硫黄を有するクリーン炭化水素燃料を製造するための、炭化水素供給原料の水素化処理システムおよび方法に関する。統合型水素化処理プロセスは、初期供給物の芳香族リッチ留分、および、異性化反応にさらされた芳香族リッチ留分の穏やかな水素化処理を含む。本発明の統合型脱硫化プロセスは、以下を含む：

a．初期炭化水素供給原料を芳香族抽出ゾーンにさらし、穏やかな水素化処理プロセスを施す際に異なる反応性を有する異なる種類の有機硫黄化合物を含有する、芳香族リッチ留分および芳香族リッチ留分を得ること；

b．前記芳香族リッチ留分中の有機硫黄化合物は、主に、脂肪族分子、例えばスルフィド、ジスルフィド、メルカプタンを含む易変性有機硫黄化合物であり、穏やかな条件下で動作する水素化処理ゾーンにこの留分を直接通過させて、有機硫黄化合物を除去すること；および

c．主に、芳香族分子、例えば特定のベンゾチオフェン（例えば、長鎖アルキル化ベンゾチオフェン）、ジベンゾチオフェンおよびアルキル誘導体、例えば立体障害4,6-ジメチルジベンゾチオフェンを含む無反応性有機硫黄化合物である有機硫黄化合物を含有する前記芳香族リッチ留分を異性化反応ゾーンに通過させ、立体障害無反応性有機硫黄化合物を穏やかな操作条件での水素化処理に対してより反応性の異性体へと変換し、異性化された流出物を穏やかな水素化処理プロセスに循環させる。

【0037】

好ましくなく高レベルの窒素含有化合物を含有する炭化水素供給物において、および、好ましくなく高レベルの多核芳香族化合物である特定の供給物において、異性化反応ゾーンに入る前に、芳香族リッチ留分を吸着材と接触させる。

【0038】

図2に関して、統合型脱硫化装置20が概略的に図で示されている。装置20は、芳香族分離ゾーン22、水素化処理または水素化脱硫反応ゾーン24、吸着ゾーン26および異性化反応ゾーン30を含む。芳香族分離ゾーン22は、供給口32、芳香族リッチ出口34および芳香族リッチ出口36を含む。芳香族分離ゾーン22に含まれるユニット操作の種々の態様を、図3～9と組み合わせて、以下にさらに述べる。

【 0 0 3 9 】

ここに記載された装置 2 0 の態様は吸着ゾーンを含むが、吸着ゾーンなしに装置 2 0 に類似する別の態様も実施してよいことに留意する。例えば、異性化反応ゾーン 3 0 中の異性化触媒を許容されない速度で害さないような、十分に低レベルの窒素および / または多核芳香族化合物を含有する特定の供給流を処理してよい。

【 0 0 4 0 】

水素化脱硫反応ゾーン 2 4 は、芳香族リン出口 3 4 と流体連通する入口 4 2、水素ガス導入口 4 4 および脱硫化生成物出口 4 6 を含む。

【 0 0 4 1 】

吸着ゾーン 2 6 は、例えばスイング型システムにおける 1 つ以上のバルブを介して芳香族リッチ出口 3 6 と選択的に流体連通する吸着ユニット 2 8 a および 2 8 b への入口、異性化反応ゾーン 3 0 への入口と流体連通する出口 3 8、および、排出流出口 3 7 を含む。

10

【 0 0 4 2 】

異性化反応ゾーン 3 0 は、吸着ゾーン 2 6 の出口 3 8 と流体連通する入口、水素ガス導入口 3 9、および、水素化脱硫反応ゾーン 2 4 の入口 4 2 と流体連通する異性化炭化水素出口 4 0 を含む。

【 0 0 4 3 】

炭化水素供給流は、芳香族分離ゾーン 2 2 の入口 3 2 を介して導入され、芳香族リン出口 3 4 を介して排出される芳香族リン流、および、芳香族リッチ出口 3 6 を介して排出される芳香族リッチ流に分離される。

20

【 0 0 4 4 】

芳香族リン留分は、主な割合の初期供給物の非芳香族含分を含有し、易変性有機硫黄および有機窒素化合物、および低い割合の初期供給物の芳香族含分を含有する。芳香族リン留分は、無反応性硫黄-および窒素含有化合物をほとんど含有せず、芳香族リッチ留分は、硫黄-および窒素含有芳香族化合物を含有する。芳香族リン留分を水素化処理反応ゾーン 2 4 の入口 4 2 に通過させ、水素化脱硫触媒および導入口 4 4 を介する水素と接触させる。

【 0 0 4 5 】

芳香族抽出ゾーン 2 2 からの芳香族リッチ留分は、主な割合の初期供給原料の芳香族含分および低い割合の初期供給原料の非芳香族含量を含む。芳香族リッチ留分へと抽出された芳香族窒素含有化合物は、ピロール、キノリン、アクリジン、カルバゾールおよびそれらの誘導体を含む。芳香族リッチ留分へと抽出された芳香族硫黄含有化合物は、チオフェン、ベンゾチオフェンおよびその長鎖アルキル化誘導体、およびジベンゾチオフェンおよびそのアルキル化誘導体例えば 4, 6 -ジメチル-ジベンゾチオフェンを含む。

30

【 0 0 4 6 】

芳香族リッチ留分が、吸着ゾーン 2 6 の入口へと運ばれ、窒素含有化合物および特定の態様において多核芳香族化合物を含む特定の汚染物質の濃度が低減される。代表的な吸着サイクル中で、1 つの吸着ユニット 2 8 a が供給物からの汚染物質を吸着し、出口 3 8 から排出される処理された芳香族リッチ流出物流を生じ、一方で他の吸着ユニット 2 8 b は、脱着サイクルにあり、出口 3 7 を介する排出流に除去するために、既に吸着された汚染物質を脱着する。この排出流は、既存の燃料オイルプールまたは既存のクラッキングユニット、例えば水素化分解ユニット、FCC ユニットまたはコーキングユニットへと移され得る。

40

【 0 0 4 7 】

出口 3 8 からの吸着処理された芳香族リッチ流出物は、異性化反応ゾーン 3 0 に導入され、導入口 3 9 を介する水素と共に、異性化反応のために異性化触媒、例えば酸触媒上を通過する。

【 0 0 4 8 】

異性化反応ゾーン 3 0 で形成された異性化物、未反応水素および任意の軽質ガスを含む出口 4 0 を介する異性化流出物は、芳香族リン留分と混ぜ合わされ、混合流が入口 4 2

50

を介して水素化処理反応ゾーン 2 4 を通過し、導入口 4 4 を介する水素供給と共に水素化処理触媒と接触する。

【 0 0 4 9 】

実質的に全ての脂肪族有機硫黄化合物およびチオフェンが穏やかな水素化処理条件下で易変性であり、立体障害多環芳香族有機硫黄化合物、例えば初期供給物中に存在していたベンゾチオフェンおよびそれらの誘導体は芳香族リッチ部分へと分離され、穏やかな水素化処理条件下で除去可能なより反応性の異性体に変換されたため、出口 4 6 を介して得られた炭化水素流は、超低レベル、すなわち 1 5 p p m w 未満、特定の態様において 1 0 p p m w 未満の有機硫黄化合物を供給し得る。この水素化処理炭化水素生成物はブレンド可能であり、燃料として使用可能であるか、または、さらなる下流の精製操作を施すことができる。

10

【 0 0 5 0 】

上記に述べた装置およびプロセスにおいて使用するための初期供給原料は、様々な供給源から得られた原油または部分的に精製された油であってよい。供給原料の供給源は、原油、合成原油、ピチューメン、オイルサンド、シェール油、石炭液化油、または前記供給源の 1 種を含む組合せであり得る。例えば、供給原料は、直留ガスオイルまたは他の精製中間体流、例えばバキュームガスオイル、溶剤脱れき法から得られた脱れき油および / または脱金属油、コーカー法から得られた軽質コーカーまたは重質コーカーガスオイル、F C C 法から得られた循環油、ビスブレーキング法から得られたガスオイル、または、前記生成物の任意の組合せであり得る。特定の態様において、適当な炭化水素供給原料は、約 1 8 0 ~ 約 4 5 0 、特定の態様において約 1 8 0 ~ 約 4 0 0 、さらなる態様において約 1 8 0 ~ 約 3 7 0 の範囲で沸騰し、通常約 2 W % 以下の硫黄および約 3 , 0 0 0 p p m w 以下の窒素を含有する、直留ガスオイル、中間蒸留留分またはディーゼル留分である。それでもなお、当業者は本明細書に記載のシステムおよび方法の実施に他の炭化水素流が有効であることを理解するだろう。

20

【 0 0 5 1 】

吸着ゾーン 2 6 は、吸着ユニット 2 8 a、2 8 b として、当業者に既知のスイングモード吸着が生じるような複数の充填カラムを含み得る。吸着サイクル中、1 つの吸着ユニットが、供給物からの汚染物質を吸着し、処理された芳香族リッチ流出物流を生じる一方で、他の吸着は脱着サイクルにあり、(出口 3 7 を介する) 排出流に除去するために既に吸着された汚染物質を脱着する。この排出流は、既存の燃料オイルプールまたは既存のクラッキングユニット、例えば水素化分解ユニット、F C C ユニットまたはコーキングユニットへと移され得る。カラム 2 8 a または 2 8 b 中の吸着材が吸着された汚染物質で飽和状態になる際、混ぜ合わせた供給流の流れは他のカラムへと向けられる。吸着された化合物は、熱または溶剤処理によって脱着される。

30

【 0 0 5 2 】

熱脱着の場合、例えば不活性窒素ガス流を用いて、脱着される吸着カラムへ熱を加える。脱着された化合物は、例えば出口 3 7 または他の適当な出口を介して、吸着カラム 2 8 a、2 8 b から除去される。

【 0 0 5 3 】

溶剤脱着の場合、新しい溶剤または再利用溶剤を吸着ゾーンに導入させる。除去された窒素含有化合物および / または多核芳香族化合物を含有する溶剤流は、出口 3 7 を介して吸着ゾーン 2 6 から排出され、フラッシュ分離または蒸留分離を用いて溶剤を回収することができる。

40

【 0 0 5 4 】

窒素含有化合物および特定の態様において多核芳香族化合物は、異性化触媒の使用寿命を高めるために、吸着ゾーン 2 6 において除去される。例えば、塩基性窒素含有化合物は、酸性異性化触媒を害する傾向があるため除去される。吸着ゾーン 2 6 で対象とされるかかる塩基性窒素含有化合物の例は、アクリジン類、キノリン類、アニリン類、キノリン、インドール、カルバゾール、キノリン-2 (1 H) -オン、および、前記のいずれかの誘導体

50

を含む。さらに、他の嵩高い窒素含有化合物および任意の多核芳香族化合物は、異性化反応中に特に比較的低温反応条件で、該吸着サイトを埋める傾向がある。

【 0 0 5 5 】

塩基性窒素化合物は、異性化触媒の表面上および細孔内に強く吸着する傾向を有する。異性化反応ゾーンにおいてこれらの化合物を脱着することは可能であるが、異性化反応中の反応条件（すなわち比較的低温）は、反応中に窒素化合物の脱着を促進するために必要な反応条件よりも低く、そのため、これらは異性化反応条件下で触媒を「害する」だろう。ディーゼル留分でのおおよその炭化水素流において、芳香族、例えば単環芳香族および2～4つの環を有する芳香族を含む多核芳香族は、異性化触媒表面上で吸着するが、同等の芳香族含有窒素化合物よりもより低吸着性である。すなわち、芳香族窒素含有化合物に

10

【 0 0 5 6 】

吸着条件は、約20～約400、特定の態様において約20～約300、さらなる態様において約20～約200の範囲の温度；約1バール～約50バール、特定の態様において約1バール～約30バール、さらなる態様において約1バール～約10バールの範囲の圧力；および、約0.1 h⁻¹～約20 h⁻¹、特定の態様において約0.5 h⁻¹～約10 h⁻¹、およびさらなる態様において約1.0 h⁻¹～約4 h⁻¹の範囲の液空間速度（LHSV）を含む。

20

【 0 0 5 7 】

適当な吸着材は、粘土、合成ゼオライト、使用済み精製触媒または再生精製触媒、活性炭、シリカ-アルミナ、チタニア、多孔質イオン交換樹脂または酸性サイトを含有する任意の材料を含む。特定の態様において、固体吸着材は、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、粘土または活性炭を含む。

【 0 0 5 8 】

脱硫化させる混合流中、立体障害硫黄含有化合物は、存在するとしても、通常比較的濃度で存在するため、水素化処理反応ゾーン24を穏やかな条件下で操作することができる。本明細書で使用するように、「穏やかな」操作条件は相対的であり、操作条件の範囲は処理される供給原料によって決定される。これらの条件は、通常、400以下の操作温度、40バール以下の水素分圧、およびオイル1リットルあたり500標準リットル以下の水素（SLt/Lt）の水素供給量である。本明細書に記載する処理の特定の態様において、中間蒸留物流、すなわち約180～約370の範囲で沸騰する中間蒸留物流を水素化処理すると共に用いられるような、これらの穏やかな操作条件は、以下を含む：約300～約400、特定の態様において約320～約380の範囲の温度；約20バール～約100バール、特定の態様において約30バール～約60バールの範囲の反応圧；約55バール未満、特定の態様において約20バール～約40バールの範囲の水素分圧；約0.5 h⁻¹～約10 h⁻¹、特定の態様において約1.0 h⁻¹～約4 h⁻¹の範囲の液空間速度（LHSV）供給量；および、約100 SLt/Lt～約500 SLt/Lt、特定の態様において約100 SLt/Lt～約300 SLt/Lt、さらなる態様において約100 SLt/Lt～約200 SLt/Ltの範囲の水素供給量。

30

40

【 0 0 5 9 】

水素化処理ゾーンで、元素群VI、VIIまたはVIIIBの周期表から選択される1種以上の活性金属成分を有する水素化処理触媒を使用する。特定の態様において、活性金属成分は、通常は支持体上、例えばアルミナ、シリカアルミナ、シリカまたはゼオライト上に沈着あるいは組み込まれた、コバルト、ニッケル、タングステンおよびモリブデンの1種以上である。特定の態様において、第一水素化処理ゾーンで使用される水素化処理触媒、すなわち穏やかな条件下で操作する水素化処理触媒は、アルミナ基材上に沈着したコバルトおよびモリブデンの組合せを含む。

50

【 0 0 6 0 】

異性化反応ゾーンの酸触媒は、量および強度に関して高酸性度を有する固体酸性成分を含有する。広範な酸性度レベルを使用して所望の異性化反応を達成することができるが、より高い酸性度を有する固体酸触媒を使用すると、特に異性化反応ゾーン 30 における高温下条件下で、炭化水素の望ましくないクラッキングが促進される。触媒の酸性度レベルについての定量的測定は様々であるが、使用可能な適当な特徴はHansfordら著『The Nature of Active Sites on Zeolites、VII、Relative Activities of Crystalline and Amorphous Alumino-Silicates (ゼオライト上の活性サイトの性質、VII、結晶質および非晶質アルミノシリケートの相対活性)』、Journal of Catalysis、1969、13、316-320に記載されていることに留意する(これを本明細書に参照により引用する)。簡単

10

には、Hansfordらの文献には、p-キシレン-およびキシレンへの260 °Cでのo-キシレン異性化の速度定数を測定する方法が記載されている。相対一次速度定数に基づく酸性度スケールが測定された。詳しい議論は本発明の記載の範囲を超えるが、ここで用いる異性化触媒は、Hansfordらにより詳しく述べられる異性化試験から測定される260 °Cの温度での非晶質シリカ-アルミナ触媒の酸性度よりも少なくとも15倍の酸性度を有する。例えば、260 °Cでのシリカ-アルミナ触媒上でのo-キシレンの異性化に対する速度定数は3.1であり、HYゼオライト上での速度定数は48.8であり、したがって、HYゼオライトの相対酸性度は、シリカアルミナと比較して、 $48.8 / 3.1$ 、または15.7である。

【 0 0 6 1 】

特別の固体酸触媒としては、1種以上のゼオライト、モレキュラーシーブ、結晶または非晶質アルミノシリケート、アルミノホスフェート、シリコアルミノホスフェート、タングステン酸ジルコニア、ニオブ酸、担持ヘテロポリ酸もしくはそれらの誘導体、またはバルクヘテロポリサッカリドもしくはそれらの誘導体が挙げられる。特定の態様において、効果的な固体酸性成分は、1種以上のゼオライトまたはモレキュラーシーブを含む。

20

【 0 0 6 2 】

また、例えば上記に述べたような1種以上の固体酸成分と、適当な多孔性バインダーまたはマトリックス材料とを、固体酸：バインダーが約15未満：1、特定の態様において約10未満：1、追加の態様において約5未満：1、さらなる態様において約2：1の割合で、組み合わせるとよい。バインダーまたはマトリックス材料は、1種以上の活性材料および不活性材料、例えば粘土(例えば、モンモリロナイトおよびカオリン)、シリカおよび/または金属酸化物、例えばアルミナから選択してよい。特定の態様において、多孔性材料またはバインダー材料は、シリカ、アルミナまたはカオリンクレーを含む。追加の態様において、アルミナバインダー材料を使用する。

30

【 0 0 6 3 】

異性化反応ゾーン 30 は、1つまたはそれ以上の同一または異なる異性化触媒の触媒床を備える1つまたはそれ以上の反応器または反応ゾーンを含み得る。特定の態様において、固定床反応器を用いる。別の態様において、流動床、沸騰床、スラリー床および移動床を使用することができる。

【 0 0 6 4 】

異性化反応ゾーン 30 を適当な条件下で操作し、立体障害硫黄含有化合物に存在するアルキル基の少なくとも一部を異性化し、より反応性の硫黄含有化合物を形成させる。目標硫黄含有化合物は、4,6-ジメチル-ジベンゾチオフエンを含む。これら立体障害化合物は、穏やかな条件下での水素化処理反応器中では、一般に脱硫化されない。異性化反応ゾーン条件は以下を含む：約100 ~ 約400 °C、特定の態様において約150 ~ 約350 °C、さらなる態様において約200 ~ 約300 °Cの範囲の温度；約1バール~約80バール、特定の態様において約1バール~約50バール、さらなる態様において約1バール~約30バールの範囲の圧力；約0.5 h⁻¹ ~ 約8 h⁻¹、特定の態様において約0.5 h⁻¹ ~ 約5 h⁻¹、さらなる態様において約0.5 h⁻¹ ~ 約2 h⁻¹の範囲の液空間速度；および、約100 S L t / L t ~ 約1000 S L t / L t、特定の態様において約1

40

50

00SLt/Lt～約500SLt/Lt、さらなる態様において約100SLt/Lt～約200SLt/Ltの範囲の水素供給量。

【0065】

芳香族分離装置は、通常、選択的芳香族抽出に基づく。例えば、芳香族分離装置は、供給物を概して芳香族リッチ流および概して芳香族リッチ流に分画することができる適当な溶媒抽出芳香族分離装置であってよい。種々の精製および他の石油関連事業で他の工程において使用される、あらゆる確立された芳香族抽出プロセスおよびユニット操作を含むシステムを、本明細書に記載する芳香族分離装置として用いてよい。ある種の既存プロセスにおいて、最終生成物、例えば潤滑油および特定の燃料（例えばディーゼル燃料）から芳香族を除去することが望ましい。他のプロセスにおいて、種々の化学的プロセスにおいて使用するため、および、ガソリン用のオクタン価向上剤として使用するために、芳香族を抽出して芳香族リッチ生成物を製造する。

10

【0066】

図3に示すように、芳香族分離装置122は、適当なユニット操作を含んでよく、芳香族の溶媒抽出を行い、プロセスにおいて再利用するために溶媒を回収することができる。供給物132は、芳香族抽出容器150へと運ばれ、ここで、芳香族リッチ留分はラフィネート流152として、抽出流154としての芳香族リッチ留分から分離される。溶媒供給156は、芳香族抽出容器150中に導入される。

【0067】

抽出溶媒の一部は、例えば（ストリーム152の総量に基づいて）約0W%～約15W%の範囲、特定の態様において約8W%未満の範囲で、ストリーム152中に存在してもよい。ストリーム152中に存在する溶媒が所望または所定の量を超える操作において、例えば、フラッシングユニットまたは除去（ストリップング）ユニット158または他の適当な装置を用いて、炭化水素生成物から溶媒を除去してよい。フラッシングユニット158からの溶媒160を、芳香族抽出容器150へ、例えばサージドラム162を介して再循環させることができる。初期溶媒供給物または補充溶媒を、ストリーム164を介して導入してよい。芳香族リッチ流136は、フラッシングユニット158から排出される。

20

【0068】

さらに、抽出溶媒の一部は、例えば（ストリーム154の総量に基づいて）約70W%～約98W%、好ましくは約85W%未満の範囲で、ストリーム154中に存在してもよい。ストリーム154中に存在する溶媒が所望または所定の量を超える態様において、フラッシングユニットまたは除去（ストリップング）ユニット166または他の適当な装置を用いて、炭化水素生成物から溶媒を除去してよい。フラッシングユニット166からの溶媒168を、芳香族抽出容器150へ、例えばサージドラム162を介して再循環させることができる。芳香族リッチ流138は、フラッシングユニット166から排出される。

30

【0069】

溶媒、操作条件、ならびに溶媒と供給物とを接触させる機構を選択することにより、芳香族抽出のレベルを制御することができる。例えば、適当な溶媒は、フルフラール、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、フェノール、ニトロベンゼン、スルホラン、アセトニトリル、フルフラールまたはグリコールを含み、約20：1、特定の態様において約4：1、およびさらなる態様において約1：1の溶媒：オイル比で行うことができる。適当なグリコールは、ジエチレングリコール、エチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールおよびジブロピレングリコールを含む。抽出溶媒は、純粋なグリコールまたは約2～10W%の水で希釈したグリコールであってよい。適当なスルホランは、炭化水素置換スルホラン（例えば、3-メチルスルホラン）、ヒドロキシスルホラン（例えば、3-スルホラノールおよび3-メチル-4-スルホラノール）、スルホラニルエーテル（例えば、メチル-3-スルホラニルエーテル）、およびスルホラニルエステル（例えば、3-スルホラニルアセテート）を含む。

40

50

【 0 0 7 0 】

芳香族分離装置は、約 2 0 ～ 約 2 0 0 、特定の態様において約 4 0 ～ 約 8 0 の範囲の温度で作動し得る。芳香族分離装置の操作圧は、約 1 バール～ 約 1 0 バール、特定の態様において約 1 バール～ 3 バールの範囲であってよい。本明細書に記載のシステムおよびプロセスの芳香族分離装置として有効な装置のタイプは、特定の態様において、ステージ型抽出器または異なる抽出器を含む。

【 0 0 7 1 】

ステージ型抽出器の例は、図 4 において図示するミキサセトラ装置 2 2 2 である。ミキサセトラ装置 2 2 2 は、タービンまたはプロペラ型攪拌機 2 8 2 および 1 つ以上のバッフル 2 8 4 を組み込んだ直立カラムタンク 2 8 0 を含む。タンク 2 8 0 の上部に挿入口 2 8 6、2 8 8 が配置され、タンク 2 8 0 の下部に出口 2 9 0 が配置される。抽出を行う供給原料は、入口 2 8 6 を介して容器 2 8 0 に充填され、適当な量の溶媒が入口 2 8 8 を介して添加される。攪拌機 2 8 2 は、溶媒および原料油の均質混合を生じるのに十分な時間作動し、混合サイクルの終わりに、攪拌を停止し、バルブ 2 9 2 の調整により、内容物の少なくとも一部が沈降タンク 2 9 4 に排出され移される。相は沈降タンク 2 9 4 中で分離し、芳香族リーナ炭化水素混合物を含有するラフィネート相および芳香族リッチ混合物を含有する抽出物相は、それぞれ、出口 2 9 6 および 2 9 8 から取り出される。一般に、ミキサセトラ装置をバッチ方式で使用してよく、または複数個のミキサセトラ装置を連続方式で作動するように行ってもよい。

【 0 0 7 2 】

別のステージ型抽出器は、遠心抽出機である。遠心抽出器は、比較的短い滞留時間で徴づけられる高速回転機である。遠心力装置におけるステージ数は、通常 1 つであるが、複数のステージを有する遠心抽出機も使用してよい。遠心抽出器は、機械装置を使用して混合物を攪拌し、界面面積を高め、物質移動抵抗を下げる。

【 0 0 7 3 】

ゾーン 2 2 において芳香族抽出装置として使用するのに適当なあらゆるタイプの様々な抽出器（「連続接触抽出器」としても知られる）は、限定されないが、遠心抽出機および接触カラム、例えばトレーカラム、スプレーカラム、充填塔、回転円盤接触器およびパルスカラムをも含む。

【 0 0 7 4 】

接触カラムは、種々の液-液抽出操作に適当である。充填、トレー、スプレーまたは他の液的形成機または他の装置が、2 つの液体相（すなわち、溶媒相および炭化水素相）が接触する表面積を高めるために使用され、これは流路の有効長さをも増加させる。カラム抽出器においては、通常、より低粘性を有する相が連続相として選択され、これは、芳香族抽出装置の場合には溶媒相である。特定の態様において、より高い流動度を有する相は分散し、界面面積および乱流をより生じ得る。これは、所望の湿潤特性を有する適当な構造材料を選択することにより達成される。概して、水相は金属表面を湿潤し有機相は非金属表面を湿潤する。抽出器の長さに沿った流量および物理的特性の変化も、抽出器の種類および/または具体的な形状、材料または構造の種類、および充填材料タイプならびに特性（すなわち、平均粒子径、形状、密度、表面積等）の選択において考慮され得る。

【 0 0 7 5 】

トレーカラム 3 2 2 を図 5 に図示する。カラム 3 2 2 の下部で軽質液入口 3 8 8 は液状炭化水素を受け、カラム 3 2 2 の上部で重質液入口 3 9 0 は液状溶媒を受ける。カラム 3 2 2 は複数のトレー 3 8 0 および関連する流下管 3 8 2 を含む。最上位のバッフル 3 8 4 は、カラム 3 2 2 において、入ってくる溶媒を前の抽出ステージにさらされた液体炭化水素から物理的に分離する。トレーカラム 3 2 2 は、多段階逆流接触器である。連続溶媒相の軸混合は、トレー 3 8 0 の間の領域 3 8 6 で起こり、分散はそれぞれのトレー 3 8 0 で起こり、溶媒相への溶質の有効な物質移動がもたらされる。トレー 3 8 0 は、直径で約 1 . 5 ～ 4 . 5 m m の範囲の穿孔を有する篩板であってよく、約 1 5 0 - 6 0 0 m m 離して配置されてよい。

【 0 0 7 6 】

軽質炭化水素液体は、それぞれのトレ－ 3 8 0 中の穿孔を通過し、微細液滴の形状で出てくる。該微細炭化水素液滴は、連続溶媒相を通り上昇し、界面層 3 9 6 中で合一し、再びトレ－ 3 8 0 上部を通り分散される。溶媒はそれぞれのプレートを横切って通り、トレ－ 3 8 0 上部からトレ－ 3 8 0 下部へと下降管 3 8 2 を介して下方へ流れる。基本境界面 3 9 8 は、カラム 3 2 2 の頂上に維持される。芳香族リーン炭化水素液体はカラム 3 2 2 の上部で出口 3 9 2 から除去され、芳香族リッチ溶媒液体はカラム 3 2 2 の下部で出口 3 9 4 を通り排出される。トレ－カラムは有効な溶媒移動装置であり、特に低界面張力の系に対して望ましい液体ハンドリング容量および抽出効率を有する。

【 0 0 7 7 】

炭化水素供給物からの芳香族の抽出に適当なさらなる種類のユニット操作は、充填層カラムである。図 6 は、炭化水素入口 4 9 0 および溶媒入口 4 9 2 を有する充填層カラム 4 2 2 の略図である。充填域 4 8 8 は支持プレート 4 8 6 上に備えられる。充填域 4 8 8 は適当な充填材を含み、限定されないが、ボールリング、ラシヒリング、カスケードリング (Kascade rings)、インタロックサドル、パールサドル、スーパーインタロックサドル、スーパーパールサドル、デミスターパッド、ミストエリミネータ、テラレット、カーボングラファイトランダム充填、他の種類のサドル等、これらの充填材の 1 つ以上の組合せが挙げられる。充填材は連続溶媒相で完全に湿潤されるように選択される。溶媒は、充填域 4 8 8 の上部の上のレベルで入口 4 9 2 を介して導入され、下方へ流れ、充填材を湿潤し、充填域 4 8 8 の空所の大部分を満たす。残る空所は、連続溶媒相を通り上昇し、液-液界面 4 9 8 を形成し、充填層カラム 4 2 2 の頂上で合一する炭化水素液体の液滴で満たされる。芳香族リーン炭化水素液体は、カラム 4 2 2 の頂上で出口 4 9 4 から除去され、芳香族リッチ溶媒液体は、カラム 4 2 2 の下部で出口 4 9 6 を通り排出される。充填材は、相接触のための大きな界面面積を与え、液滴の合一および再編成をもたらす。充填材は連続相の循環を低下させるため、充填塔における物質移動速度は比較的高くてよい。

【 0 0 7 8 】

本発明のシステムおよび方法における芳香族抽出に適当なさらなる種類の装置としては、回転円盤接触器が挙げられる。図 7 は、回転円盤接触器 5 2 2 の略図であり、これは、Koch Modular Process Systems、LLC of Paramus、New Jersey、USA から市販され入手可能な Scheibel (登録商標) カラムとしても知られる。当業者に認められる、本発明のシステムおよび方法に含まれる芳香族抽出ユニットとして実施してよい他の種類の回転円盤接触器は、限定されないが、Oldshue-Rushton カラムおよび Kuhni 抽出器を含む。該回転円盤接触器は、機械攪拌型逆流抽出器である。回転ディスク機構により攪拌が供され、これは通常、図 4 に関して記載するようなタービン式インペラよりもずっと速いスピードで作動する。

【 0 0 7 9 】

回転円盤接触器 5 2 2 は、カラムの下部へ向かう炭化水素入口 5 9 0 およびカラムの頂上に近い溶媒入口 5 9 2 を含み、一連の内部ステーターリング 5 8 2 および外部ステーターリング 5 8 4 により形成される数多くの区画に分けられる。それぞれの区画は、回転シャフト 5 8 8 に接続された中央に位置する垂直回転ディスク 5 8 6 を含み、カラム内に高度の乱流を生じる。回転ディスク 5 8 6 の直径は、内部ステーターリング 5 8 2 の開口よりもわずかに小さい。通常、ディスク直径はカラム直径の 33 - 66 % である。該ディスクは液体を分散し、液体を容器壁 5 9 8 の方への外側へと向かわせ、ここで、外部ステーターリング 5 8 4 が 2 つの相が分離し得るクワイエットゾーンを作ることができる。芳香族リーン炭化水素液体は、カラム 5 2 2 の上部の出口 5 9 4 から除去され、芳香族リッチ溶媒液体は、カラム 5 2 2 の下部で出口 5 9 6 を通り排出される。回転円盤接触器は、比較的高い効率および容量を有利に与え、比較的低い操作コストを有する。

【 0 0 8 0 】

本発明のシステムおよび方法において芳香族抽出用に適当なさらなる種類の装置は、パルスカラムである。図 8 は、パルスカラム系 6 2 2 の略図であり、これは複数の充填板ま

10

20

30

40

50

たは篩板 6 8 8、軽質相（すなわち溶媒）入口 6 9 0、重質相（すなわち炭化水素供給物）入口 6 9 2、軽質相出口 6 9 4 および重質相出口 6 9 6 を備えたカラムを含む。

【 0 0 8 1 】

概して、パルスカラム系 6 2 2 は、下降管を欠いた多数の篩板 6 8 8 を備えた直立カラムカラムである。篩板 6 8 8 の穿孔は通常、非パルスカラムの穿孔よりも小さく、例えば直径で約 1.5 mm ~ 3.0 mm である。

【 0 0 8 2 】

振動発生装置 6 9 8、例えばレシプロポンプは、カラムに頻繁にパルスを発する。比較的小さな振幅の往復運動が液相の通常の流れに重ね合わされる。（例えば、ポリテトラフルオロエチレンで被覆された）被覆スチールで形成された蛇腹または隔膜、または他の任意のレシプロ型、パルス型機構を使用してよい。5 ~ 25 mm のパルス振幅が、1 分あたり 100 ~ 260 の周波数で、通常、推奨される。パルセーションは、上へのストロークで軽質液体（溶媒）の重質液体（オイル）中への分散を引き起こし、下へのストロークで重質液体相の軽質相への噴出を引き起こす。カラムは、動かない部分、低い軸混合を有さず、高い抽出効率を有する。

【 0 0 8 3 】

パルスカラムは通常、非パルス型カラムと比較して、第 3 より少ない理論的ステージの数を有する。特定の種類のレシプロ装置は、図 9 に示す K a r r カラムにおいて使用される。

【 0 0 8 4 】

本明細書に記載した装置およびプロセスへの芳香族分離ゾーンの追加は、比較的低コストユニットを使用し、水素化脱硫ゾーンにおけるより好ましい操作条件、すなわち、より穏やかな圧力および温度、ならびに低減された水素消費を使用する。芳香族リッチ留分のみが異性化反応にさらされ、立体障害硫黄含有化合物が変換される。さらに、吸着ゾーンを使用する態様において、芳香族リッチ留分のみが吸着ゾーンへさらされる。この結果、炭化水素燃料のより費用効率的な脱硫化、特に無反応性、立体障害硫黄含有化合物の除去がもたらされるため、超低硫黄含量燃料製品の効率的かつ経済的な達成がもたらされる。

【 0 0 8 5 】

本明細書に記載の装置およびプロセスにより、炭化水素燃料を深度脱硫するための従来方法と比較して明確な利点をもたらされる。例えば、深度脱硫化についての従来のある種の試みにおいては、全炭化水素流が吸着、異性化および水素化脱硫を受け、全てのプロセスに全供給流に適した容量のユニット操作が必要とされる。さらに、初期供給物の一部について、ある種の所望される燃料特性に悪影響を及ぼし得る異性化反応中の望ましくない副反応が避けられる。さらに、吸着ゾーンが必要とされる態様において、初期供給物の芳香族リッチ部分のみが吸着にさらされるため、全供給流に由来の窒素含有化合物および多核芳香族化合物の吸着に関する操作コストが低減される。

【 0 0 8 6 】

本明細書に記載する例が実証するように、非常に低過酷水素化処理操作条件は、10 ppmw より少ない硫黄化合物をなお含有する生成物をさらに適用可能である。ガスオイルを芳香族リッチ留分および芳香族リーン留分に分け、無反応性硫黄化合物を含有する芳香族リッチ留分を吸着性ステップおよび異性化ステップで処理することにより、水素化処理ユニットを非常に穏やかな条件下、すなわち 30 バール未満の水素分圧、 1 h^{-1} の液空間速度および 300 SLt / Lt の水素供給量下で操作することができる。同じ気流を単一の水素化処理ユニットで処理する場合、本明細書に示すような脱硫化レベルを達成するのに圧力および/または触媒体積を増加させねばならない。例えば、アラブ軽質原油に由来するガスオイルを用いて 30 バールの水素分圧および 350 で行った水素化処理パイロットプラント研究は、500 ppmw および 10 ppmw の硫黄ガスオイル生成物に対して必要とされる相対触媒がそれぞれ、1 および 4.9であることを示した。

【実施例】

【 0 0 8 7 】

図 2 に関して記載した配置と似た配置で、種々のユニット操作およびストリームを含む装置を構成したため、対応する参照番号を使用する。

【 0 0 8 8 】

炭化水素流 3 2 を、抽出器 2 2 で抽出した。抽出器 2 2 は、逆流抽出法を用いるフルフラール抽出であり、6 0 、大気圧、1.1 : 1.0 の溶媒 : ディーゼル比で操作した。2 つの留分、芳香族リッチ留分 3 6 および芳香族リーン留分 3 4 をこの溶媒抽出プロセスにより得た。芳香族リーン留分 3 4 の収率は 6 8.5 W % であり、これは 2,734 p p m w の硫黄濃度、37 p p m w の窒素濃度および 11.3 W % の芳香族濃度の特徴を有した。芳香族リッチ留分 3 6 の収率は 31.5 W % であり、これは 80 W % の芳香族濃度、10,000 p p m w の硫黄濃度および 41 p p m w の窒素濃度の特徴を有した。

10

【 0 0 8 9 】

窒素化合物を除去するに有効な条件下、この場合、25 の温度、1 パールの圧力および 2 h^{-1} の液空間速度で作動する吸着カラム 2 6 へと芳香族リッチ留分 3 6 を運んだ。吸着材として、表面積 $108 \text{ m}^2 / \text{g}$ のおよび細孔容積 $0.392 \text{ cm}^3 / \text{g}$ を有するアタパルガスクレーを使用した。吸着プロセスは、24 p p m w の窒素濃度および 9984 p p m w の硫黄濃度を有する芳香族リッチ留分流 3 8 (脱窒素化ガスオイル) 98.6 W % および 1.29 W % の窒素濃度を有する吸着排出流 3 7 (廃棄留分) 1.4 W % を与えた。

【 0 0 9 0 】

脱窒素化ガスオイル 3 8 に異性化および水素化脱硫を施した。異性化ユニット 3 0、固定床反応器を、300 の温度、30 パールの圧力、 0.5 h^{-1} の液空間速度および 100 S L t / オイルの L t の水素供給 3 9 の速度で作動させた。異性化ユニット 3 0 は垂鉛含浸 Y-ゼオライト触媒を含有した。Y 型ゼオライトは、H 交換型 Y として得た。Z n は、通常のイオン交換法により Z n アセテートを用いて交換させた。脱窒素化重質ガスオイル中に存在する無反応性硫黄が異性化され、供給原料および生成物の硫黄規格により特徴づけられた。

20

【 0 0 9 1 】

清浄化および異性化された重質ガスオイル (異性化流 4 0) および芳香族リーン留分 3 4 は、ストリーム 4 2 へと混ぜ合わされ、水素化処理容器 2 4、プラグフロー運動を用いる固定床反応器中、コバルトおよびモリブデン金属で促進型のアルミナ触媒を用いて、反応器出口で約 $30 \text{ Kg} / \text{cm}^2$ の水素分圧、335 の加重平均床温度、 1.0 h^{-1} の液空間速度および 300 S L t / オイルの L t の水素ガス供給 4 4 で、水素化処理された。脱硫化および脱窒素化された生成物流 4 6 の硫黄含量は、10 p p m w まで低減された。

30

【 0 0 9 2 】

S R ガスオイル 3 2、芳香族リーン留分 3 4、芳香族リッチ留分 3 6 および脱硫化ガスオイル 4 6 の特性を表 1 に示す。

【表 1】

			SRガス オイル	芳香族 リーン	芳香族 リッチ	脱硫黄化ガ スオイル
ストリーム			3 2	3 4	3 6	4 6
収率			1 0 0	6 8 . 5	3 1 . 5	
密度 @15.6℃	K g / L t	ASTM D4052	0 . 8 5 0	0 . 8 4 4	0 . 9 1 7	0 . 8 4 7
硫黄	W % (ppmw)	ASTM D4294	1 . 3	0 . 2 7	1 . 0 3	(< 1 0)
窒素	ppmw		1 7 8	3 7	1 4 1	< 1
芳香族	W %		3 1 . 5	1 0 . 5		
パラフィン +ナフテン	W %		6 8 . 5	8 9 . 5		
I B P	℃	ASTM D2887	5 2	5 3	6 2	
5 %	℃	ASTM D2887	1 8 6	1 8 7	1 9 4	
1 0 %	℃	ASTM D2887	2 1 5	2 1 3	2 2 5	2 1 0
3 0 %	℃	ASTM D2887	2 6 7	2 6 2	2 7 9	2 6 0
5 0 %	℃	ASTM D2887	3 0 4	2 9 9	3 1 6	3 0 0
7 0 %	℃	ASTM D2887	3 4 4	3 3 8	3 6 0	3 4 0
9 0 %	℃	ASTM D2887	4 0 3	3 9 7	4 2 5	4 0 0
9 5 %	℃	ASTM D2887	4 2 6	4 2 0	4 5 2	4 3 0
1 0 0 %	℃	ASTM D2887	4 6 6	4 6 3	5 0 4	

【 0 0 9 3 】

全てのプロセスについての全物質収支を表 2 に示す。

【表 2】

ストリーム		フロー、 Kg/ h	硫黄、 ppmw	窒素、 ppmw
3 2	ガスオイル	1 0 0 0 . 0 0	1 0 2 6 6	1 7 8
3 4	芳香族リーンガスオイル	6 8 5 . 0 0	2 7 3 3	3 7
3 6	芳香族リッチガスオイル	3 1 5 . 0 0	1 0 2 6 7	1 4 0
3 8	脱窒素化ガスオイル	3 1 0 . 6 2	9 9 8 0	2 4
3 7	窒素リッチガスオイル	4 . 3 8	4 5 0 0 0	1 2 9 7 1
3 9	水素	2 . 6 4		
4 0	異性化物	3 1 3 . 2 6	9 9 8 0	2 4
4 2	混合ガスオイル	9 9 8 . 2 6	5 0 2 0	3 3
4 4	水素	2 5 . 4 6		
4 6	クリーンガスオイル	1 0 2 3 . 7 2	< 1 0	< 1

【 0 0 9 4 】

本明細書の方法およびシステムを上記および図面に述べたが、変法は当業者に明らかであり、本発明についての保護範囲は以下の請求項によって定められる。

【図 1】

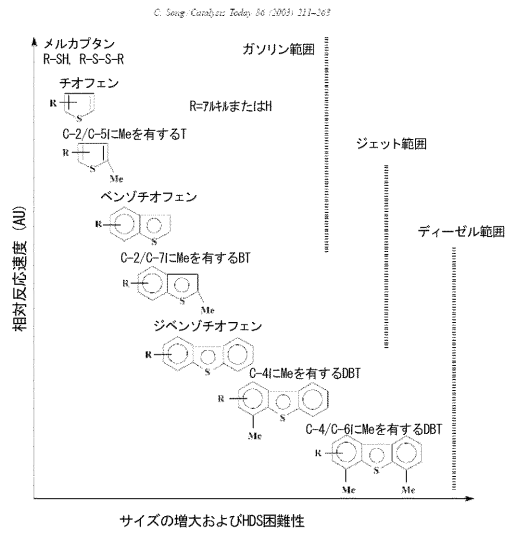
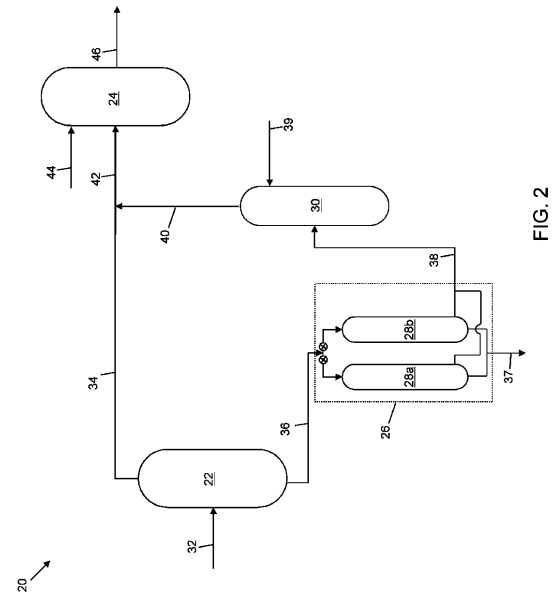
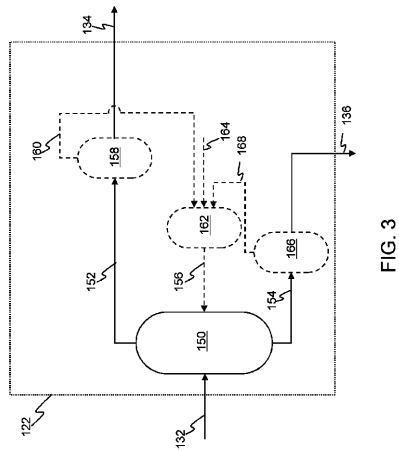


図 1
従来技術

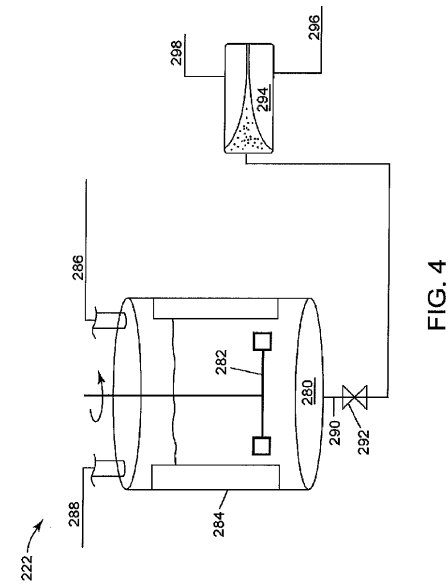
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【図 5】

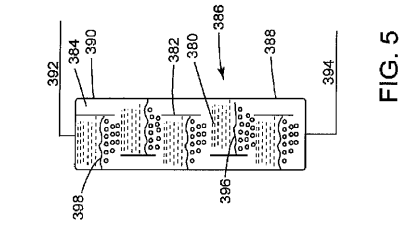


FIG. 5

【図 6】

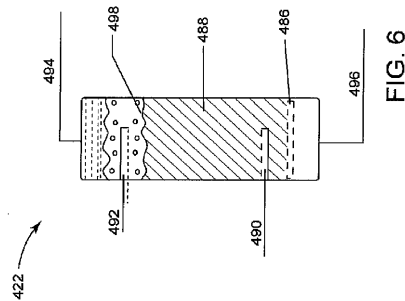


FIG. 6

【図 7】

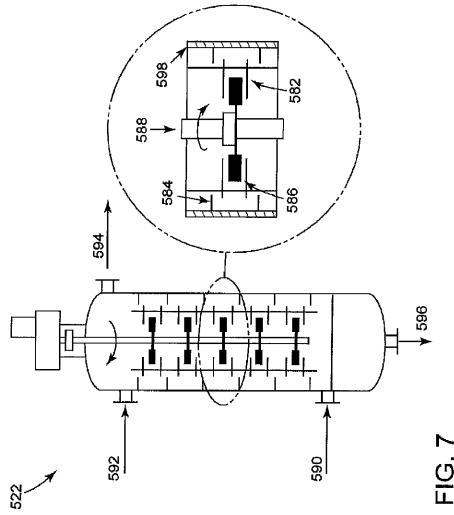


FIG. 7

【図 8】

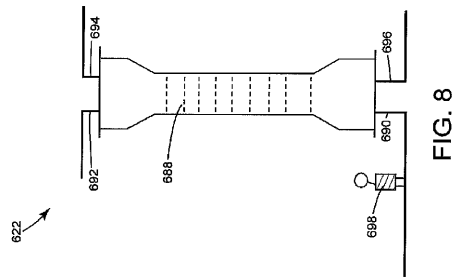


FIG. 8

【図 9】

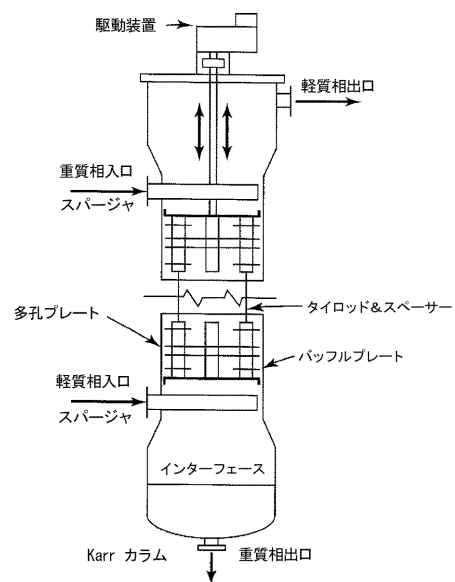


図9

フロントページの続き

(72)発明者 オメル・レファ・コセオグル

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

審査官 森 健一

(56)参考文献 特表 2 0 0 8 - 5 3 0 3 3 6 (J P , A)

特開平 0 7 - 2 4 2 8 8 4 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 2 1 8 0 3 9 (U S , A 1)

特表 2 0 0 1 - 5 1 3 8 3 5 (J P , A)

特開 2 0 1 0 - 1 8 9 5 9 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 1 0 G 1 / 0 0 - 9 9 / 0 0