

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4186157号
(P4186157)

(45) 発行日 平成20年11月26日(2008.11.26)

(24) 登録日 平成20年9月19日(2008.9.19)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 O G 67/14 (2006.01)

C 1 O G 67/14

請求項の数 11 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2002-571794 (P2002-571794)	(73) 特許権者	500393413
(86) (22) 出願日	平成14年1月29日(2002.1.29)		アンスティテュ フランセ デュ ペトロ
(65) 公表番号	特表2004-523628 (P2004-523628A)		ール
(43) 公表日	平成16年8月5日(2004.8.5)		フランス国 セデクス リール マルメゾ
(86) 国際出願番号	PCT/FR2002/000349		ン アブニュー ド ボアブレオ 1 エ
(87) 国際公開番号	W02002/072738		4
(87) 国際公開日	平成14年9月19日(2002.9.19)	(74) 代理人	100083149
審査請求日	平成17年1月26日(2005.1.26)		弁理士 日比 紀彦
(31) 優先権主張番号	01/03358	(74) 代理人	100060874
(32) 優先日	平成13年3月12日(2001.3.12)		弁理士 岸本 瑛之助
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100079038
			弁理士 渡邊 彰
		(74) 代理人	100069338
			弁理士 清末 康子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素化、分留、硫黄含有化合物の変換工程および脱硫を含む、低硫黄含量のガソリンを製造するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

低硫黄含量のガソリンを製造するための方法であって、少なくとも以下の、

- －出発ガソリン中に存在するジオレフィンを選択的に水素化する少なくとも1段の工程（工程 a）、
- －前記ガソリン中に存在する軽質硫黄含有化合物を変換させるための少なくとも1段の工程（工程 b）、
- －工程 b で得られたガソリンを少なくとも1つの軽質留分、少なくとも1つの中間留分および重質留分に分留する少なくとも1段の工程（工程 c）
- －工程 c における分留から得られた少なくとも1つの中間留分中に存在するチオフェンおよびチオフェン系誘導体からなる群から選択される硫黄含有化合物のアルキル化によって、該化合物を変換させるための工程（工程 d）、
- －工程 c における分留から得られた重質留分の少なくとも一部を脱硫処理する1段の工程（工程 f）

の各工程を含み、

工程 d の流出物は、工程 c における分留から得られた重質留分と少なくとも部分的に混合されるか、または、新しい分留ユニットに送られて、処理を施さないかまたは脱硫される、混合されない中間留分、および工程 f で脱硫される前に工程 c から得られた前記重質留分と混合される重質留分の2つの留分に分離される、方法。

【請求項 2】

10

20

工程 a および b を同一の反応器の中で同時に実施する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

工程 b で、前記硫黄含有化合物の分子量を増大させることを可能とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

工程 c における分留または硫黄含有化合物を変換させるための工程 d から得られた少なくとも 1 つの中間留分を少なくとも部分的に脱硫させるための工程 e をさらに含む、請求項 1 から 3 の 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

水素化脱硫触媒または吸着剤の存在下に、前記重質ガソリンを工程 f で脱硫させる、請求項 1 から 4 の 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

工程 f で前記脱硫させた重質ガソリンをカバーガスを用いてストリップングする、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

工程 c から得られた前記軽質留分および工程 d または e から得られた少なくとも 1 つの前記中間留分を、工程 f から得られた前記脱硫した重質留分と混合する工程 g をさらに含む、請求項 4 から 6 の 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

少なくとも 1 つの反応セクションが前記分留工程 c) の分留塔の内部にあり、その反応セクションが、水素化（工程 a）、軽質硫黄含有化合物の変換（工程 b）、チオフェン、チオフェン系化合物およびメルカプタンからなる群より選択される硫黄含有化合物の変換（工程 d）、中間留分の脱硫（任意の工程 e）、および重質留分の脱硫（工程 f）からなる群より選択される、請求項 1 から 7 の 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

少なくとも 1 つの反応セクションが前記分留工程 c) の分留塔と結合されていて、その反応セクションが、水素化（工程 a）、軽質硫黄含有化合物の変換（工程 b）、チオフェン、チオフェン系化合物およびメルカプタンからなる群より選択される硫黄含有化合物の変換（工程 d）、中間留分の脱硫（任意の工程 e）および重質留分の脱硫（工程 f）からなる群より選択される、請求項 1 から 7 の 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

硫黄含有化合物を変換させるための工程 d から得られた前記流出物を、工程 c における前記分留により得られた重質留分と混合する、請求項 1 から 9 の 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

硫黄含有化合物を変換させるための工程 d から得られた前記流出物を、新しい分留ユニットに送って、処理を施さないかまたは脱硫する、混合されない中間留分、および工程 f で脱硫される前に工程 c から得られた前記重質留分と混合される重質留分の 2 つの留分に分離する、請求項 1 から 9 の 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素化、分留、硫黄含有化合物を変換させるための工程および脱硫を含む、低硫黄含量のガソリンを製造するための方法に関する。この方法を用いれば、場合によっては炭素原子数 2、3 または 4 の炭化水素を含むガソリン留分の全硫黄含量を現行および将来の規制にも適合可能な非常に低いレベルに下げることによって、前記留分の品質を向上させることが可能となる。さらに、この脱硫を実施しても、ガソリンの収量を顕著に低下させることはなく、またオクタン価の低下も最小限に抑えられる。

【背景技術】

【0002】

新しい環境基準に適合する改質ガソリンを製造しようとする、そのオレフィン濃度の

10

20

30

40

50

減少はわずかにとどめながらも、芳香族化合物（主としてベンゼン）および硫黄の濃度を大幅に低下させることが特に必要とされる。接触分解ガソリンは、ガソリンプールの30～50%を占めているが、オレフィンおよび硫黄の含量が高い。改質ガソリン中に存在している硫黄の90%近くは、接触分解ガソリン（FCC、「流動接触分解（Fluid Catalytic Cracking）」または流動床接触分解）に起因している。したがって、ガソリンおよび主としてFCCガソリンを脱硫（水素化脱硫）することが、規制値を達成するためには極めて重要である。

【0003】

接触分解に送られるフィード原料を水素化处理（水素化脱硫）すると、典型的には100ppmの硫黄を含むガソリンが得られる。しかしながら、フィード原料を接触分解させる水素化处理ユニットは、苛酷な温度と圧力条件下で運転されるので、大量の水素を消費し、設備費が高い。それに加えて、フィード原料の全部を脱硫しなければならないので、極めて大量のフィード原料を処理することが必要となる。

10

【0004】

当業者公知の標準的な条件で実施すれば、接触分解ガソリンの水素化处理（または水素化脱硫）によってその留分の硫黄含量を低下させることは可能である。しかしながらこの方法には大きな難点があり、水素化处理の間に全部のオレフィンが飽和されるために、留分のオクタン価が極めて顕著に低下してしまう。

【0005】

これとは対照的に、特許文献1では、ガソリンを分留してその沸点によっていくつかの、好ましくは3つの留分に分け、それらを異なってもよい条件下で、第VIB族および／または第VII族の少なくとも1種の金属を含む触媒の存在下に脱硫するのが有利であると教示している。この特許の示すところでは、ガソリンを3つの留分に分留し、中間の沸点を有する留分を穏やかな条件下で処理すると、最大の効果が得られる。

20

【0006】

特許文献2には、少なくとも2段の工程を含む、FCCガソリンを脱硫するための方法が記載されている。その第1段は、200～350℃の温度で実施し脱硫率が60～90%の接触水素化脱硫で、0.1容積%未満の硫化水素（ H_2S ）を含むフィード原料の存在下に実施する。その第2段、さらに場合によってはそれに続く段も、やはり接触水素化脱硫工程で、200～300℃の間、0.05容積%未満の硫化水素を含むフィード原料の存在下で実施する。この工程における脱硫率は、60～90%である。この方法においては、硫化水素濃度は非常に低いレベルに保たねばならない。したがって、過剰の水素をリサイクルさせるとなると、一般には、第2段の工程およびそれに続く工程の後で、たとえばアミンを用いた吸着工程などで硫化水素を除去して、リサイクルさせるガスでの硫化水素含量を0.1容積%未満とする必要がある。さらに、第1段と第2段の工程の間で硫化水素を除去して、第2工程の入口での最大硫化水素含量（0.05容積%）を維持するのが好ましい。硫黄分の高いガソリンでは、第1段工程での脱硫率が60%を超えることを考えに入れると、そのような除去は必要である。

30

【0007】

特許文献3には、分解ガソリンを水素化脱硫するための方法が記載されているが、ここではガソリンを、脱硫が容易な化合物に富んだ第1の留分と脱硫が困難な化合物に富んだ第2の留分とを少なくとも含む、いくつかの留分に分離している。この分離をする前に、分析を行って硫黄含有化合物の分布を前もって定量しておく必要がある。これらの分析は、装置と分離条件を選択するために必要なものである。

40

【0008】

そのためこの出願では、分留せずに留分を脱硫すると、軽質分解ガソリン留分のオレフィン含量とオクタン価が著しく低下することを示している。対照的に、前記軽質留分を7～20の留分に分留し、それらの留分の硫黄およびオレフィン含量を分析することで、硫黄含有化合物が最も多い単一または複数の留分が判り、次いでそれらを同時または別途に脱硫してから、他の留分（脱硫したものでも脱硫していないものでもよい）に混合するこ

50

とができる。このような手順は複雑であり、また処理すべきガソリンの組成が変動する度に手順を変更しなければならない。

【0009】

特許文献4には、ガソリンを軽質留分と重質留分とに分留し、軽質ガソリンをニッケル系触媒上で個別に水素化処理し、また重質ガソリンを少なくとも1種の第V I I I族金属および／または少なくとも1種の第V I b族金属を含む触媒上で水素化処理することに利点が述べられている。

【0010】

ガソリンを分留し、次いでそれらの留分を異なったレベルの水素化脱硫反応器に導入し、さらにその脱硫させた留分をZ S M-5ゼオライト上で変換させてオクタン価の低下を補償する（異性化を伴うと記載されている）ことからなる、ガソリンを水素化処理するための方法も、提案されている（たとえば、特許文献5参照）。この異性化には、ガソリンをクラッキングしてより軽質の化合物にすることが含まれている。

【0011】

これらの方法においては、処理対象のガソリンの開始点（starting point）は一般に70℃より高く、ここでもまた、軽質ガソリン（炭素原子数5のC5炭化水素から70℃までの間の沸点を有する化合物に相当する留分）を別途にたとえば軟化（softening）によって処理する必要がある。

【0012】

特許文献6には、ガソリンの分留および軽質ガソリンの軟化、一方では重質ガソリンを脱硫させてからZ S M-5ゼオライト上で変換させ再び穏やかな条件下でもう一度脱硫させることを含む、方法が提案されている。この方法は、粗製ガソリンを分離して、メルカプタン以外の硫黄含有化合物を実質的に含まない軽質留分を得ることを前提にしている。これによって前記の留分を、軟化によって処理するだけでメルカプタンを除去することが可能となる。

【0013】

その結果として、重質留分中に比較的大量に存在しているオレフィンがこの水素化処理の間に部分的に飽和される。オレフィンの水素化に伴って起きるオクタン価の低下を埋め合わせるために、前記の特許では、ゼオライトZ S M-5上でクラッキングを行ってオレフィンを発生させることを推奨しているが、収率は犠牲になる。その上、これらのオレフィンは媒体中に存在する硫化水素と再結合することが可能で、それによってメルカプタンが再び形成される。そのため、軟化または追加の水素化脱硫を実施する必要性が生じる。

【0014】

特許文献7には、分留と軽質ナフサの処理を同時に実施することを可能とする方法が記載されている。この方法においては、軽質留分にはメチルメルカプタンからヘキシルメルカプタンまでのメルカプタンが一般に含まれる。これらの硫黄含有化合物が軽質留分から除去できるのは、分留塔がその塔頂部に水素化脱硫セクションを有している場合に限られる。したがってこのセクションがない場合には、メルカプタンを除去することができず、メルカプタンはこの軽質留分を、脱硫させた重質留分に再度組み合わせたときに脱硫ガソリン中に見出されるか、または軽質留分全体とともに除去することもできるが、その場合には脱硫後でのガソリン収量の低下を伴う。

【0015】

特許文献8には、脱硫のための方法とガソリンのオクタン価の改良についての記載があるが、それには、ガソリンの少なくとも2つの留分への分留、ゼオライトの存在下での軽質留分の処理、そのように処理した軽質留分の分留、2つの分留工程の際に得られた重質留分の混合、およびこれらの留分を混合したものの水素化脱硫が含まれる。

【0016】

特許文献9には、ガソリンを脱硫するための方法が記載されており、それには、2つの留分への分留が含まれ、最も重質の留分を水素化脱硫反応器で脱硫させ、次いで酸触媒の存在下で処理してオクタン価の低下を補償することを可能としている。最も軽質の留分も

10

20

30

40

50

、メルカプタンを非水素化的な抽出をすることにより脱硫させる。

【0017】

特許文献10には、炭化水素含有フィード原料を水素化変換させるための方法が記載されていて、それによりヘテロ原子を含む化合物のような不純物が除去することが可能となる。この方法には、全部のフィード原料を水素化変換させるための第1の工程と、その後、この第1の工程からの流出物中に存在する液とガスを分離し、ガスを液と接触させることが含まれる。次いで、それらを接触させ分留させることによって得られる2つの液状留分の混合物を、触媒の存在下で第2の水素化変換する工程で処理する。

【特許文献1】米国特許A第4 131 537号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開A第0 755 995号明細書

10

【特許文献3】欧州特許出願公開A第0 725 126号明細書

【特許文献4】仏国特許第2 785 908号明細書

【特許文献5】米国特許A第5 290 427号明細書

【特許文献6】米国特許A第5 318 690号明細書

【特許文献7】国際公開第00/15319号パンフレット

【特許文献8】米国特許第6, 083, 379号明細書

【特許文献9】国際公開第94/22980号パンフレット

【特許文献10】米国特許第5, 968, 346号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0018】

本発明は、水素化、分留、硫黄含有化合物の変換工程および脱硫を含む、低硫黄含量のガソリンを製造するための方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明は、低硫黄含量のガソリンを製造するための方法に関し、その方法によって、硫黄を含むガソリン留分、好ましくは、接触分解またはコーキング（英語における用語では、コーキング）、または熱分解、またはビスプレーキング（英語における用語）からのガソリン留分全体の品質向上が可能となり、そして、前記ガソリン留分中の硫黄含量を極めて低いレベルに抑えながらも、ガソリン収量に大きな低下はなく、しかも、オレフィンの水素化が原因のオクタン価の低下も最小限に抑えることができる。本発明による方法フィード原料には、任意にガソリン留分をさらに含むこともでき、ここでC₄-留分には、炭素原子数2、3または4の炭化水素が含まれる。

30

【0020】

本発明による方法は、硫黄を含むガソリン留分（出発ガソリン（starting gasoline））から、低硫黄含量のガソリンを製造するための方法である。この方法には、少なくとも以下の工程が含まれる：

a) 出発ガソリン中に存在するジオレフィンを選択的に水素化する少なくとも1段の工程。

【0021】

40

b) ガソリン中に存在する軽質硫黄含有化合物を化学的に変換させるための少なくとも1段の工程；この化学的な変換は、前記硫黄含有化合物、好ましくはチオフェンよりも低い沸点を有する硫黄含有化合物の重量を増加させる、すなわち分子量を増やす目的であるのが好ましい。この工程は場合によっては、出発ガソリンの全部または一部に対して、工程aと同時に実施することができ、その際に反応器は同一であっても異なってもよい。またこの工程は、工程aで水素化されたガソリンの全部または一部に対して、別途に実施することもできる。さらには、この工程を以下に記す分留工程cと同時に実行することも可能である。この工程においては、チオフェンおよびチオフェン系化合物はほとんど変換されない。

【0022】

50

c) 工程bで得られたガソリンを分離して3つ以上の留分、すなわちたとえば、軽質留分、少なくとも1つの中間留分、および重質留分とする。

【0023】

d) 硫黄含有化合物を変換させるための工程であるが、工程bとは異なっている。この工程は、硫黄含有化合物をアルキル化または吸着させるための工程であるのが好ましく、それらの硫黄含有化合物は、工程c)で得られた少なくとも1つの留分中、好ましくは軽質留分中および／または少なくとも1つの中間留分中に存在する、チオフェン、チオフェン系化合物およびメルカプタン、好ましくは炭素原子数1～6のメルカプタンからなる群より選択される。任意に存在するこのメルカプタンは、工程aおよび／またはbで生成したか、または出発ガソリン中に存在していてしかも工程aおよび／またはbで変換されなかったものの、いずれかである。

10

【0024】

e) 任意の少なくとも1つの工程で、工程cでの分留または工程dによって得られた少なくとも1つの中間留分の少なくとも一部を脱硫処理することを含み、少なくとも1種の水素化脱硫触媒または吸着剤の存在下で硫黄含有化合物を変換させる、工程。

【0025】

f) 工程cにおける分留または工程dにより得られた重質留分の少なくとも一部を、チオフェン系化合物および任意にメルカプタンを少なくとも1種の水素化脱硫触媒または吸着剤の存在下で変換させて、1段で脱硫処理する工程。

【0026】

20

g) 任意の工程で、工程cまたはdで得られた軽質留分および任意に工程cまたはdまたはeで得られた少なくとも1つの中間留分を、工程fから得られた脱硫した重質留分とを混合する工程。

【0027】

工程fから得られた脱硫させた重質ガソリンの全部を、脱硫後の重質ガソリン中に含まれる液とガスの分離をすることなく、場合によってはカバーガスによる単純なストリッピングを行って、完全に脱硫させた重質ガソリンから硫化水素を除去して、工程cまたはdから得られた軽質ガソリンと混合するのが好ましい。いくつかの特定のケースでは、軽質ガソリン、脱硫させた重質ガソリン、および場合によっては少なくとも1種の中間ガソリンの品質向上を個別に実施する。その場合には、工程gを実施する必要はない。

30

【0028】

本発明による方法のフィード原料は、硫黄を含むガソリン留分、好ましくは接触分解ユニットから得られたガソリン留分であって、典型的にはその沸点範囲が炭素原子数2または3の炭化水素(C₂またはC₃)のおよその沸点から約250℃まで、好ましくは炭素原子数2または3の炭化水素(C₂またはC₃)のおよその沸点から約220℃まで、より好ましくは炭素原子数5の炭化水素のおよその沸点から約220℃までのものである。ガソリン留分の終留点は、それが得られた製油プラントと市場の制約によって決まってくるが、一般には上記の範囲内におさまっている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

40

本発明が述べているのは、好ましくは接触分解、コーキングまたはビスブレーキングのためのユニット(装置)から得られ、限定された硫黄含量を有するガソリンを得ることを可能とする方法であるが、そこでは、ガソリンをまずジオレフィンの選択的水素化処理にかけ、次いで任意の工程で、分留後には軽質ガソリン中に見出されるはずのガソリン中の最も軽質な硫黄含有化合物を変換させて、本発明による方法における分留工程の後では、それらが基本的には重質留分の中に見出されるようにする。このような処理をしたガソリンを次いで、分留して少なくとも3つの留分に分ける。分留工程で得られた少なくとも1つの留分、好ましくは軽質留分または中間留分を、チオフェン、チオフェン系化合物およびメルカプタンからなる群より選択される硫黄含有化合物を変換させる工程で処理する。前記の工程は、アルキル化または吸着工程であるのが好ましい。

50

【0030】

重質ガソリンは、脱硫セクションにおいて好ましくは水素化脱硫触媒または吸着剤の存在下に処理する。本発明による方法においては、軽質留分を脱硫する必要はない。その理由は、水素化のための工程、軽質硫黄含有化合物を変換させるための工程（工程b）、分留工程（工程c）、および硫黄含有化合物、特にチオフェン系化合物および場合によってはメルカプタン、具体的には工程aおよびbで未変換および／または生成した残存しているメルカプタンを変換させるための工程（工程d）の後では、最初にガソリン中に存在していた硫黄含有化合物の大部分は、重質留分中または場合によっては単一または複数の中間留分中に見出されるようになってきているからである。

【0031】

10

この方式によって、高い脱硫率でありながら、オレフィン含量またはオクタン価が顕著に減少していない脱硫ガソリンを得ることが可能となる；しかもこのことを達成するために、軽質ガソリンを水素化脱硫セクションまたは軟化セクションの手段によって処理する必要もなく、また、ガソリンのオクタン価を回復させるための方法に依存する必要もない。この方法によって、無理のない操作条件下で高い水素化脱硫率を達成することができるが、これについては後に説明する。

【0032】

ガソリンの分留点（fractionation point）を限定して、軽質ガソリン中にチオフェンが存在するのを防ぐのが好ましい。後者はいくつかの炭化水素とは共沸物を形成するので、留分中に大量のチオフェン留分が混入しないように、軽質ガソリン中でC5オレフィンと少量のC6オレフィンだけを分離することができる。本発明による方法に、チオフェン、より一般的にはチオフェン系化合物を変換させる工程dを加え、たとえば、吸着セクションまたはアルキル化反応器の手段を用いるが、それらは分留セクションと組み合わせるかまたは以下の説明での詳細な実施態様に従って前記のセクション中に組み入れる。

20

【0033】

軽質ガソリン中に存在するオレフィンの大部分を回復し、しかも他の処理をすることなくこの留分での硫黄含量を抑えることを可能とするためには、工程bおよび／または工程dにおけるフィード原料を、硫黄含有化合物、好ましくは軽質硫黄含有化合物を変換させて、より沸点が高く、分離後には場合によっては少なくとも1つの中間留分または重質ガソリン中に見出されるような硫黄含有化合物とすることが可能な条件と触媒の下で、処理することが望ましい。これらの中間留分および／または重質留分を次いで脱硫させることができる。

30

【0034】

接触分解（FCC）によって製造されるガソリン留分の硫黄含量は、FCCで処理されるフィード原料の硫黄含量、FCCのフィード原料に対する前処理の有無、さらには留分の終留点などの影響を受ける。一般的には、全体的なガソリン留分、特にFCCで得られたガソリン留分の硫黄含量は、100重量ppmより大、より多くの場合、500重量ppmを超える。200℃より上の終留点を有するガソリンでは、その硫黄含量が1,000重量ppmを超えることが多く、場合によってはさらに、4,000～5,000重量ppmのオーダーの数値に達することもあり得る。

40

【0035】

本発明による方法は特にガソリンの高い脱硫率が必要とされる場合に使用されるが、それは、脱硫後のガソリンが、出発ガソリンの硫黄の最高でも10%、場合によっては最高で5%、さらには出発ガソリンの硫黄の最高でも2%の硫黄しか含んではないという場合で、これは脱硫率にすれば、90%を超える、さらには95%または98%を超えることに相当する。

【0036】

本発明による方法には、少なくとも以下の工程を含む：

a) フィード原料、好ましくは完全にガソリン留分からなるフィード原料を、オレフィンは水素化させずにガソリン中のジオレフィンを選択的に水素化させることを可能とする

50

触媒上に通すことにより実施する少なくとも1段の工程。

【0037】

b) 工程aで水素化されたガソリンの全部または一部、好ましくは出発ガソリンまたは工程aで水素化されたガソリンの全部を、軽質硫黄含有化合物（たとえば、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン）の少なくとも一部をオレフィンの全部または一部と反応させて、より重質の硫黄含有化合物に変換させることが可能な触媒の上に、通すことからなる、少なくとも1段の工程。この工程は、たとえば出発ガソリンを、ジオレフィンを水素化させることと軽質硫黄含有化合物を好ましくはオレフィンと反応させてより重質の硫黄含有化合物へ変換させることの両方が可能な触媒上か、または別の触媒ではあるが工程aと同一の反応器の中でこの変換を起こさせることが可能な触媒の上に、流すことによって、工程aと同時に実施するのが好ましい。場合によっては、ある種のフィード原料の場合には、工程aまたはbが終了したところである種のメルカプタンが生成しているのが見出されることがあり得るが、これはおそらく、高分子量のジスルフィドが水素化分解されたことが原因だと考えられる。

10

【0038】

c) 出発ガソリンを少なくとも1つの軽質留分、少なくとも1つの中間留分および重質留分に分離することを目的とする少なくとも1段の工程。軽質ガソリンの分留点は、軽質ガソリンの硫黄含量に限度を設け好ましくは追加の後処理を必要とせずにガソリンプールに使用できるように、設定する。

【0039】

d) 工程cで得られた少なくとも1つの留分中、好ましくは、少なくとも1つの中間留分中に存在する、チオフェン、チオフェン系化合物および場合によってはメルカプタンからなる群より選択される化合物を、好ましくはアルキル化または吸着させて硫黄含有化合物に変換させるための工程。

20

【0040】

e) 任意の少なくとも1つの工程で、工程cでの分留または工程dから得られた少なくとも1つの中間留分の少なくとも一部を、少なくとも1種の水素化脱硫触媒または吸着剤の存在下で硫黄含有化合物、特にチオフェン、チオフェン系化合物および場合によってはメルカプタンを変換させることによって、脱硫処理することを含む工程。場合によっては、前記の中間留分を脱硫するために任意に使用される、水素化脱硫の2つのゾーンまたは反応器の間で、ストリッピングを実施することもできる。

30

【0041】

f) 工程cにおける分留または工程dにより得られた重質留分の少なくとも一部を、硫黄含有化合物、特にチオフェン系化合物を少なくとも1種の水素化脱硫触媒または吸着剤の存在下に変換させるために工程中で脱硫処理する工程。重質ガソリンおよび／または少なくとも1種のこのように脱硫させた中間ガソリンは次いで任意にストリッピングして（すなわち、好ましくは1種または複数のカバーガスを含むガス流れを、このガソリン中を通過させて）、この脱硫の間に場合によっては生成した硫化水素を除去する。

【0042】

g) 任意の工程で、工程cまたはdで得られた軽質留分を任意に、工程c、dまたはeで得られた少なくとも1つの中間留分と、そして工程fで得られた脱硫した重質留分と、混合する工程。これらの留分を混合せずに、個別に品質向上させることも可能である。

40

【0043】

本発明による方法の変形として、少なくとも1つの反応セクションを分留塔と組み合わせることも可能である。そこでは、前記の単一または複数の反応セクションは、分留塔の内部で取り出した少なくとも1つの留分に作用し、そしてこの反応セクションの流出物を分留塔に送る。工程cの分留塔とこのように組み合わせたこの単一または複数の反応セクションは、以下の工程の反応セクションからなる群より選択することができる：

—ジオレフィンの水素化（工程a）：工程aを工程bと同時に実施して、軽質硫黄含有化合物を変換させる場合。

50

【0044】

－軽質硫黄含有化合物の変換（工程b）。

【0045】

－チオフェン、チオフェン系化合物および任意にメルカプタンのような硫黄含有化合物の変換（工程d）。

【0046】

－任意の中間留分の脱硫（任意の工程e）。

【0047】

－重質留分の脱硫（工程f）。

【0048】

本発明による方法で使用する事が可能な、外部反応器と組み合わせた分留塔を含むそのような装置の、たとえば石油精製および石油化学の分野における応用は、米国特許第5, 177, 283号明細書、同第5, 817, 227号明細書、および同第5, 888, 355号明細書に記載されている。

【0049】

本発明による方法のその他の変形では、分留塔の代わりに反応塔を使用することも可能であり、すなわちこの場合、前記の反応セクションの少なくとも1つを分留塔の中に（反応セクションが塔の内部に存在）、好ましくは反応剤の濃度が最高に達するゾーンに設けるのである。したがって、たとえば工程dでチオフェン系化合物を変換させる場合、それらの化合物の濃度が最大となるゾーンに反応セクションを設けるのが好ましい。したがってガソリンの軽質留分は脱硫処理する必要がないので、脱硫セクションを分留塔の内部に設置する場合、通常は前記の反応セクションを塔の上部に設置しなくてよい。

【0050】

本発明による方法の好ましい変形例では、塔の内部に設ける反応セクションは、以下の反応セクションからなる群より選択される；水素化（工程a）、軽質硫黄含有化合物の変換（工程b）、チオフェン、チオフェン系化合物および任意にメルカプタンのような硫黄含有化合物の変換（工程d）、中間留分の脱硫（任意の工程e）および重質留分の脱硫（工程f）。

【0051】

本発明による方法の非常に好ましい実施態様では、反応セクションを分留塔の中央に設け、中間の沸点を有する化合物、すなわち中間留分を構成し分留工程の最後には単独または重質留分と共に塔底から回収される化合物を処理する。次いで重質留分を外部反応器で処理するが、それは分留塔と連携していてもいなくてもよい。

【0052】

そのような反応塔は当業者には公知で、たとえば米国特許第5, 368, 691号明細書、米国特許第5, 523, 062号明細書、仏国特許第2, 737, 131号明細書、仏国特許第2, 737, 132号明細書および欧州特許出願公開A第0 461 855号明細書などに記載されている。

【0053】

本発明による方法のその他の変形には、少なくとも1つの反応セクションを含む反応塔と、外部反応器（前記の塔と結合されていても結合されていなくてもよい）との両方を使用するものも含まれる。そのような変形例は、たとえば、国際公開第00/15319号パンフレットに記載されている。

【0054】

上に記した変形は、本発明による方法における可能な変形を単に説明しただけのものである。実際には本発明による方法は、反応セクション（工程a、b、d、eまたはf）を、工程cの分留塔に連携させるか、前記の塔の内部に置くか、外部に置いて前記の塔とは結合しないかのいずれかの方法で組合せ、前記の単一または複数の反応セクションからの流出物が分留塔にはリサイクルしないようにして使用することができる。

【0055】

本発明による方法の利点の1つは、分留から得られたガソリンの軽質留分を脱硫する必要がないというところにある。硫黄含有化合物および／またはチオフェン系化合物を変換させることによって（工程bおよび／またはd）、実際のところ、軽質留分および場合によっては少なくとも1つの中間留分中の硫黄含有化合物の含量をかなり低下させ、そして一般的には、それらの化合物の大部分を重質留分、および場合によっては単一または複数の中間留分中に回収することが可能となるのである。

【0056】

工程bとdとが相互に異なっているのは次の点においてである。すなわち、工程bではチオフェン系化合物の変換率が一般に60重量%未満、さらには40重量%未満であるのに対し、工程dでは前記の化合物の変換または吸着が、しばしば80重量%より大、好ましくは90重量%より大、非常に好ましくは95重量%より大である。実際のところ工程bは本質的には、軽質メルカプタン類を重質化しているのである。

10

【0057】

この操作を実施しても、軽質留分中、場合によっては、強力な脱硫を必要としない少なくとも1つの中間留分中のオレフィンの大部分は維持されている。このようにして得られた軽質留分中の硫黄含有化合物の含量は一般に、50ppm未満、好ましくは20ppm未満、より好ましくは10ppm未満、非常に好ましくは5ppm未満である。

【0058】

その他の利点としては、本発明による方法を使用して脱硫させたガソリンでは、残存している硫黄含有化合物の含量が特に低く、しかもオクタン価が高いレベルに維持されているところにある。

20

【0059】

本発明による方法の各工程について、以下でさらに詳しく説明する。

【0060】

ージオレフィンの水素化（工程a）：

ジエン類の水素化は、水素化脱硫の前に、処理すべき硫黄を含むガソリン留分中に存在するほとんどすべてのジエン類の除去を可能とする工程である。これは、本発明による方法における第1の工程（工程a）で、好ましくは白金、パラジウムおよびニッケルからなる群より選択される少なくとも1種の第V I I I族金属ならびに担体を含む触媒の存在下に、実施するのが好ましい。たとえば、不活性な担体、たとえばアルミナ、シリカ、または少なくとも50%のアルミナを含む担体の上に析出させた、ニッケル系またはパラジウム系触媒が使用される。

30

【0061】

使用する圧力は、反応器中で、処理対象のガソリンの60%、好ましくは80%を超える、より好ましくは95重量%を超える部分を液状に維持できるような圧力とするが、最も一般的には、約0.4～約5MPa、好ましくは1MPaより大、より好ましくは1～4MPaである。処理すべき液体の1時間あたりの容積流量は、約1～約20h⁻¹（1時間あたり触媒容積あたりのフィード原料容積）、好ましくは2～10h⁻¹、非常に好ましくは3～8h⁻¹である。

【0062】

温度は最も一般的には、約50～約250℃、好ましくは80～220℃、より好ましくは100～200℃で、ジオレフィンを充分に変換させ得る温度とする。非常に好ましくは、温度の上限は180℃である。リットルで表したフィード原料に対する水素の比は、一般的には、1～50リットル／リットル、好ましくは3～30リットル／リットル、より好ましくは8～25リットル／リットルである。

40

【0063】

操作条件の選定は特に重要である。最も一般的には、圧力下に、ジオレフィンを水素化させるのに必要な化学量論的量よりはわずかに過剰の水素の存在下で、操作を実施する。水素および処理すべきフィード原料は、好ましくは触媒固定床を備えた反応器の中に、上向きまたは下向きに注入する。

50

【0064】

主となる金属に他の金属、たとえばモリブデンまたはタングステンなどを組み合わせて、二元金属触媒としてもよい。そのような触媒の使用に関しては、仏国特許第2 764 299号明細書において特許請求されている。

【0065】

接触分解ガソリンには、数重量%ものジオレフィンが含まれていることがある。水素化後には、ジオレフィン含量は一般的には3000ppm未満、さらには2500ppm未満、より好ましくは1500ppm未満となっている。場合によっては、500ppm未満にすることもできる。選択的水素化の後のジエン含量は、必要ならば、250ppm未満とすることさえ可能である。

10

【0066】

本発明による方法の具体的な実施態様においては、ジエンを水素化する工程は接触水素化反応器中で行われ、この反応器には、全部のフィード原料と所望の反応を行わせるのに必要な量の水素とが通過する、触媒反応ゾーンが存在している。

【0067】

—軽質硫黄化合物の変換（工程b）：

この工程は、軽質硫黄化合物、すなわち分離工程cの最後に軽質ガソリン中に見出され得るような化合物を変換させて、重質ガソリンに同伴されるようなより重質な硫黄含有化合物とするものである。変換される軽質化合物は、チオフェンの沸点よりも低い沸点を有しているものであるのが好ましい。この変換反応は、少なくとも1種の第V I I I族（新周期律表での第8、9および10族）の元素を含む触媒、または樹脂を含む触媒を用いて実施するのが好ましい。この触媒は、軽質メルカプタン類とオレフィン類から、より重質なメルカプタンを生成させるような反応を特に促進するようなものから選択する。

20

【0068】

この工程は、場合によっては、工程aと同時に実施することもできる。たとえば、ジオレフィンを水素化させている間に、メルカプタンの形態の化合物の少なくとも一部を変換させるような条件下で、運転できれば特に有利となる。このようにして、メルカプタン含量をある程度低下させることができる。これを実施するためには、パラジウム系触媒を好適に使用している欧州特許出願公開A第0 832 958号明細書に記載されているジエンの水素化法、または仏国特許第2 720 754号明細書に記載されている方法を使用することができる。

30

【0069】

他の可能性としては、ニッケル系触媒を使用することもでき、これは工程aの触媒と同一であっても異なってもよいが、たとえば、米国特許A第3 691 066号明細書の方法で推奨されている触媒で、その触媒によって、メルカプタン（ブチルメルカプタン）をより重質の硫黄含有化合物（スルフィド）に変換することができる。

【0070】

この工程を実施するためのもう1つの可能性としては、少なくとも部分的にチオフェンを水素化して、チオフェン（沸点121℃）よりも沸点が高いチオフェンにする方法もある。この工程は、ニッケル、白金またはパラジウム系の触媒で実施することができる。この場合温度は、一般には100～300℃、好ましくは150～250℃である。水素／フィード原料の比は、1～20リットル／リットル、好ましくは3～15リットル／リットルに調整して、可能ならばさらにチオフェン系化合物の水素化を促進し、フィード原料中に存在するオレフィンの水素化を抑制する。容積流量は一般的には1～10h⁻¹、好ましくは2～4h⁻¹であり、圧力は0.5～5MPa、好ましくは1～3MPaである。

40

【0071】

—ガソリンの少なくとも3つの留分への分離（工程c）；

【0076】

本発明による方法の第1の変形においては、ガソリンを分留して少なくとも3つの留分

50

、すなわち軽質留分、重質留分および少なくとも1つの中間留分とする。

【0083】

本発明による方法では、ガソリンを分留して直接少なくとも3つの留分、すなわち、軽質留分（L）、少なくとも1つの中間留分（I2）および上記の性質を示す少なくとも1つの重質留分（H2）に分ける。

【0084】

沸点が、例示として約60℃から約120℃または約160℃の間であるような中間留分I2は、工程dの硫黄含有化合物を変換させるユニットに送ることができる。

【0085】

特に工程dがチオフェン系化合物をアルキル化させるための工程である場合には、工程dの後に、留分I2をもう一度分留して中間留分I3と重質留分H3とすることも可能である。そのようにして得られた留分H3は、場合によっては、好ましくは脱硫にかけるより前に、留分H2と混合することもできる。

【0086】

一硫黄含有化合物、特にチオフェン系化合物の、好ましくはアルキル化または吸着による変換（工程d）：

工程dは、軽質留分中および／または少なくとも1つの中間留分中に存在するチオフェン、チオフェン系化合物およびメルカプタンからなる群より選択される硫黄含有化合物を変換させるための工程である。

【0087】

好ましくはこの工程は、分留（工程c）から得られた軽質留分および／または場合によっては少なくとも1つの中間留分を、吸着剤上または触媒上に流すことからなり、その触媒は酸機能を有していて、メルカプタンの形態の硫黄含有化合物をオレフィンに付加させたり、チオフェンおよびチオフェン系誘導体を同様のそれらオレフィンによってアルキル化反応させたりすることができるものである。操作条件を調節して、チオフェンおよび／またはチオフェン系化合物および／または軽質メルカプタン類、好ましくは炭素原子数1～6のメルカプタンの変換率または吸着率が、80重量%より大、好ましくは90重量%より大、非常に好ましくは95重量%より大となるような、所望の変換反応を実施する。その他の化合物、たとえばCOSやCS₂も場合によっては吸着または変換させることができる。

【0088】

任意に使用される酸触媒のオリゴマー化活性を抑制する目的で、酸触媒のオリゴマー化活性を抑制することが知られている化合物、たとえばアルコール、エーテルまたは水をガソリンに加えてもよい。

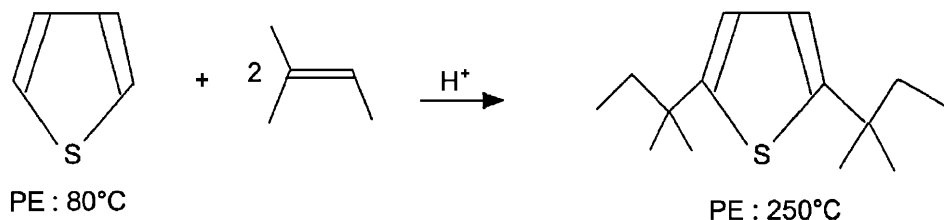
【0089】

本発明による方法の工程a～d、または本発明による方法の工程a～cと以下で詳細に説明する工程dとを組み合わせたものでは、たとえば、仏国特許出願第00／08113号明細書および同第00／10233号明細書に記載された手順に従い流れ図を使用することにより、この変換反応を実施することができる。

【0090】

この任意の工程が本発明による方法に存在する場合には、工程cで得られた軽質留分または中間留分を、好ましくはチオフェン、チオフェン系化合物およびメルカプタンからなる群より選択される化合物のアルキル化または吸着によって変換させることができるセクションで処理する。アルキル化の場合には、60℃～160℃での留分中に含まれるチオフェン系化合物は、80重量%より高い、好ましくは90重量%より高い変換率でオレフィンと反応して、チオフェンについての下記の反応にしたがって、チオフェンアルキル類が生成する。

【化 1】



【0091】

10

ベンゼンの一部または全部も、オレフィンとのアルキル化によって除去することができる。これらの分子量が大きくなった化合物の大きな特徴は、アルキル化前のものの沸点よりは沸点が高くなることである。したがって、80℃の理論沸点が、チオフェンアルキルでは250℃にまで上がるので、そのため、ガソリン留分および／または出発ガソリンが軽質な場合には特に、この反応によってほとんどの場合ガソリンが重質化される結果となる。

【0092】

このアルキル化の工程は、酸触媒の存在下で実施する。この触媒としては、樹脂、ゼオライト、クレー、官能化された各種シリカまたは酸性度を有する各種シリコアルミネート、または酸性官能基を有する各種グラフト化基材 (substrate) などが同等に使用できる。注入するフィード原料容積の触媒容積に対する比は、0.1～10リットル／リットル／時、好ましくは0.5～4リットル／リットル／時である。さらに詳しくは、このアルキル化の工程は下記のものからなる群より選択される少なくとも1種の酸触媒の存在下を実施する；すなわち、シリコアルミネート、チタノシリケート、混合アルミナチタン化合物、クレー、樹脂、有機溶媒可溶性または水可溶性の少なくとも1種の有機金属化合物（チタン、ジルコニウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、タンタル、ニオブなどの少なくとも1種の元素のアルキルおよび／またはアルコキシ金属からなる群より選択される）を少なくとも1種の酸化物たとえば、アルミナ（ガンマ、デルタ、エータ形、単独または混合）、シリカ、アルミナシリカ、チタンシリカ、ジルコニウムシリカまたは各種の酸性度を有する各種固体にグラフトさせた混合酸化物などである。本発明の具体的な実施態様では、上記の触媒の少なくとも2種を、その比を95／5から5／95まで、好ましくは85／15から15／85まで、そして非常に好ましくは70／30から30／70までの範囲で変化させて物理的に混合したものを使用することもできる。

20

30

【0093】

この工程での温度は一般に、触媒のタイプおよび酸性度の強さに応じて10～350℃の間である。したがって、イオン交換タイプの酸性樹脂では、温度は50～150℃、好ましくは50～120℃の間とする。

【0094】

オレフィンのチオフェン系化合物に対するモル比は、0.1～1000モル／モル、好ましくは0.5～500モル／モルの間である。

40

【0095】

この工程での操作圧は一般に0.1～3MPaであるが、好ましくはその温度と圧力の条件下でフィード原料が液状であるような圧力とするか、0.5MPaより高い圧力とする。

【0096】

好ましくはアルキル化または吸着により硫黄含有化合物を変換させる工程dから得られた流出物は、場合によっては、工程cにおける分留により得られた重質留分と少なくとも部分的に混合することもできる。

【0097】

硫黄含有化合物を変換させる工程dから得られた流出物はまた、場合によっては新しい

50

分留ユニットに送って2つの留分に分離することもできるが、それらの留分とは、処理を施さないかまたは場合によっては混合せずに脱硫させる中間留分と、工程dで得られた重質留分と好ましくは混合してから工程fで脱硫させる重質留分である。

【0098】

たとえば、アルキル化でえられる流出物D1は次の留分に分離することができる：

一分取しチオフェン系化合物を一切含まない、60℃～180℃または60℃～100℃の留分（留分D2）

一沸点が180℃または100℃より高い留分（留分D3）。

【0099】

アルキル化の場合には、場合によっては工程dを、工程cから得られた軽質留分について実施するのが好適である。実際のところ、この留分中に存在する軽質メルカプタン類をアルキル化すると、硫黄含有化合物を望み通りに除去できるだけでなく、最終の脱硫ガソリンの蒸気圧（英語における用語では、RVP指数またはリード蒸気圧）を低下させることも可能である。

【0100】

前記アルキル化ユニット（工程d）から得られた流出物D1のすべて、またはアルキル化の後の分留で得られた留分D3を、重質留分（たとえばH2留分）と少なくとも部分的に混合して、工程fの脱硫セクションに送ることができれば好ましい。

【0101】

一重質留分の脱硫（工程f）および任意に少なくとも1つの中間留分の脱硫（工程e）：

この工程は、たとえば水素化脱硫工程とすることができ、それを実施するには重質ガソリンまたは中間ガソリンを、水素の存在下に、少なくとも部分的にスルフィドの形態にした少なくとも1種の第V I I I族元素および／または少なくとも1種の第V I b族元素を含む触媒の上に、温度約210℃～約350℃、好ましくは220℃～320℃で、圧力は一般に約1～約4MPa、好ましくは1.5～3MPaの条件で流す。この場合の液の容積流量は約1～約20h⁻¹（1時間あたり触媒の単位容積あたりの液の容積で表す）、好ましくは1～10h⁻¹、非常に好ましくは3～8h⁻¹である。H₂/HC（炭化水素）比は、100～600リットル／リットル、好ましくは300～600リットル／リットルである。

【0102】

第V I I I族金属の含量（酸化物の形で表す）は一般に、0.5～15重量%、好ましくは1～10重量%である。第V I b族金属の含量は一般に、1.5～60重量%、好ましくは3～50重量%である。

【0103】

第V I I I族元素を存在させるならば、コバルトが好ましく、第V I b族元素を存在させるならば、通常モリブデンまたはタングステンである。コバルトとモリブデンのような組合せが好ましい。触媒の担体には通常多孔質固体を用いるが、たとえばアルミナ、シリカアルミナ、またはその他の多孔質固体たとえばマグネシア、シリカまたは酸化チタンの単独またはアルミナもしくはシリカアルミナとの混合物などである。重質ガソリン中に存在するオレフィンの水素化を抑制するためには、モリブデン密度（単位表面積あたりのMoO₃の重量%）が0.07より大、好ましくは0.10より大であるような触媒を使用するのが有利である。本発明の触媒の比表面積は、好ましくは190m²/g未満、より好ましくは180m²/g未満、さらに好ましくは150m²/g未満である。

【0104】

単一または複数の元素を導入した後、および場合によっては触媒の成形後（既に基本元素を含む混合物にこの工程を実施する場合）に、触媒を第1の活性化工程におく。この活性化は、酸化をしてから還元するか、直接還元するか、または焼成だけするかのいずれかに相当する。この焼成工程は一般に空気気流中で、温度約100～約600℃、好ましくは200～450℃で実施する。還元工程は、基本金属の酸化形の少なくとも一部を金属に変換させることが可能な条件下で実施する。この場合一般には、水素気流中、温度を好

10

20

30

40

50

ましくは少なくとも300℃以上として、触媒を処理する。化学還元剤を用いて部分的に還元させることもできる。

【0105】

触媒は、少なくとも部分的にその硫化された形で使用するのが好ましい。硫黄を導入するのは、各活性化工程、すなわち焼成または還元工程の前でも後でもよい。硫黄または硫黄含有化合物を触媒に導入した後では、触媒の酸化を行う工程は実施しないのが好ましい。硫黄または硫黄含有化合物はエクサイチュー(ex situ)で、すなわち、本発明による方法を実施する反応器とは別な場所で導入してもよいし、またインサイチュー(in situ)で、すなわち、本発明による方法に使用される反応器の中で導入してもよい。後者の場合、触媒を前記の条件下で還元し、次いで少なくとも1種の硫黄含有化合物を含むフィード原料を通して硫化させるのが好ましく、この硫黄含有化合物が分解することで触媒に硫黄を加えることになる。このフィード原料はガス状でも液状でもよく、たとえば、硫化水素を含有する水素や、少なくとも1種の硫黄含有化合物を含む液体などでよい。

10

【0106】

好ましい方法としては、硫黄含有化合物をエクサイチューに触媒に添加する。たとえば焼成工程の終了後に、場合によっては他の化合物の存在下に硫黄含有化合物を触媒に導入することができる。次いでその触媒を乾燥させてから、本発明による方法を実施するのに使用する反応器の中に移す。この反応器の中で、触媒を水素雰囲気下でさらに処理して、その主金属を少なくとも部分的にスルフィドに変化させる。本発明に特に好適な手順については、仏国特許B第2 708 596号明細書および同B第2 708 597号明細書に記載がある。

20

【0107】

重質ガソリンおよび／または少なくとも1つの中間ガソリンの脱硫はまた、吸着剤物質、たとえば酸化亜鉛系のものを含む吸着器を使用して実施することもできる。前記の脱硫は、水素化脱硫セクションと、水素化脱硫セクションの後に好ましくは位置させた吸着器とを組み合わせる手段によっても実施することができる。

【0108】

重質ガソリンに関するかぎり、脱硫セクションには単一の吸着器および／または単一の反応器が含まれているのが好ましい。前記の反応器には、(化学式として)単一のタイプの水素化脱硫触媒を用い、場合によっては数段の触媒床に分けておく。前記の触媒は好ましくはコバルト系のもので、コバルトと、モリブデンまたはタングステンを含む触媒であるのが好ましい。このセクションで使用される触媒は、硫化されているものが好ましい。

30

【0109】

これとは対照的に、少なくとも1つの中間留分を処理するための任意のセクションでは、複数の反応器と、場合によってはそれらに、1基または複数の吸着器を伴っていてもよい。前記のセクションには2基の反応器を直列に配置して、任意に、その2基の反応器の間で硫化水素を含むガスと液状物を分離してもよい。2種類の異なった触媒を前記の反応器の内部の少なくとも2段の触媒床に充填し、場合によっては中間に水素を添加(英語における用語では、クエンチ)することも可能である。たとえば、コバルトとモリブデンまたはタングステンを含む触媒と、ニッケルを含む触媒とを併用することも可能である。前記の触媒類は硫化されているのが好ましい。

40

【0110】

図1に本発明による方法の好適な各種変形例を示す。それらの変形例のいずれにおいても、フィード原料を配管1を経由して入れ、配管2を経由して入ってくる水素と混合する。混合流3をジオレフィンの選択的水素化触媒を含む反応器4に導入する(工程a)。反応器から得られた流出物を、これに任意に配管6を経由して水素を添加してから、反応器7に導入する。反応器7には、軽質硫黄含有化合物、たとえば軽質メルカプタンをオレフィンと反応させてその重量を増加させることが可能な触媒が含まれている(工程b)。反応器7から得られた流出物8を、ガソリンを以下の少なくとも2つの留分へ分離させることが可能な分留塔9に導入するが、1つは軽質留分10で、これは処理を必要とせず、も

50

う 1 つは重質留分 13 で、これは配管 19 を経由して導入される水素と混合してから、水素化脱硫触媒を含む反応器 20 で脱硫させる。脱硫させた重質留分 21 を軽質留分 10 と混合して、脱硫ガソリン 22 とする。

【0111】

図 1 に記載されているその他の変形としては、反応器 7 からの流出物 8 をつぎの分留塔 9 で 4 つの留分に分離するようにもできる：処理を施さない軽質留分 10；第 1 の中間留分 11 で、チオフェン、チオフェン系化合物および任意にメルカプタンをアルキル化することが可能なアルキル化反応器 14 に導入し、その流出物を配管 15 を経由して分留塔 9 に戻す；第 2 の中間留分 12 で、配管 16 で送られてくる水素の存在下で、水素化脱硫触媒を含む反応器 17 で処理する；および重質留分 13 で、配管 19 で送られてくる水素の存在下で、水素化脱硫触媒を含む反応器 20 で処理する。脱硫させた重質留分 21 および脱硫させた中間留分 18 を軽質留分 10 と混合して脱硫ガソリン 22 を生産する。

10

【0112】

まとめると、1 つの変形によれば、本発明による方法は、低硫黄含量のガソリンを製造するための方法であって、それには少なくとも以下の工程が含まれる：出発ガソリン中に存在するジオレフィンの選択的水素化する少なくとも 1 段の工程（工程 a）；ガソリン中に存在する軽質硫黄含有化合物を変換させるための少なくとも 1 段の工程（工程 b）；工程 a または b で得られたガソリンを少なくとも 2 つの留分（軽質留分および重質留分）に分留するための少なくとも 1 段の工程（工程 c）、工程 c の分留から得られた重質留分の少なくとも一部を脱硫処理する 1 段の工程（工程 f）。

20

【0113】

また別の変形においては、本発明による方法は、低硫黄含量のガソリンを製造するための方法であって、それには少なくとも以下の工程が含まれる：出発ガソリン中に存在するジオレフィンの選択的水素化する少なくとも 1 段の工程（工程 a）；工程 a で得られたガソリンを少なくとも 2 つの留分（軽質留分および重質留分）に分留するための少なくとも 1 段の工程（工程 c）、工程 c で得られた少なくとも 1 つの留分中に存在するチオフェン、チオフェン系化合物およびメルカプタンからなる群より選択される硫黄含有化合物を変換させるための工程（工程 d）；工程 c の分留から得られた重質留分の少なくとも一部を脱硫処理する 1 段の工程（工程 f）。この場合、ガソリン中に存在する軽質硫黄含有化合物を変換させるための少なくとも 1 段の工程（工程 b）が含まれていてもよい。

30

【0114】

本発明による方法の好適な変形例では、工程 a および b は、同一の反応器の中で同時に実施する。

【0115】

工程 b および／または d では、硫黄含有化合物の分子量を増大させて、それらのほとんどを工程 c の重質留分中へと分離できるようにするのが好ましい。

【0116】

1 つの変形法では、工程 a または b から得られたガソリンを分留して、軽質留分、少なくとも 1 つの中間留分および重質留分とすることもできる。この場合、本発明による方法には、軽質留分中および／または少なくとも 1 つの中間留分中に存在するチオフェン、チオフェン系化合物およびメルカプタンからなる群より選択される硫黄含有化合物を変換させるための少なくとも 1 段の工程 d をさらに加えることもできる。

40

【0117】

硫黄含有化合物を変換させるための工程 d では、アルキル化または吸着を行うのが好ましい。

【0118】

本発明による方法には、工程 c における分留から得られた少なくとも 1 つの中間留分を少なくとも部分的に脱硫させるための工程 e、または硫黄含有化合物を変換させるための工程 d をさらに加えてもよい。

【0119】

50

重質ガソリンは工程 f で、水素化脱硫触媒または吸着剤の存在下に脱硫させるのが好ましく、工程 f で脱硫させた重質ガソリンをカバーガスでストリッピングすればより好ましい。

【0120】

本発明による方法にはさらに、工程 c または d から得られた軽質留分と任意に工程 c または d または e から得られた少なくとも 1 つの中間留分とを、工程 f から得られた脱硫させた重質留分と混合するための工程 g を備えていてもよい。

【0121】

好ましい変形例においては、本発明による方法には、塔の内部にあって以下の反応セクションから選択される少なくとも 1 つの反応セクションを含む：水素化（工程 a）、軽質硫黄含有化合物の変換（工程 b）、チオフエン、チオフエン系化合物およびメルカプタンからなる群より選択される硫黄含有化合物の変換（工程 d）、中間留分の脱硫（任意の工程 e）および重質留分の脱硫（工程 f）。

10

【0122】

好ましいまた別の変形例においては、本発明による方法の以下の反応セクションから選択される少なくとも 1 つの反応セクションが、塔と組み合わせられる：水素化（工程 a）、軽質硫黄含有化合物の変換（工程 b）、チオフエン、チオフエン系化合物およびメルカプタンからなる群より選択される硫黄含有化合物の変換（工程 d）、中間留分の脱硫（任意の工程 e）、および重質留分の脱硫（工程 f）。

【0123】

20

硫黄含有化合物を変換させる工程 d から得られた流出物は、場合によっては、少なくとも部分的に工程 c における分留により得られた重質留分と混合することもできる。前記の流出物は、新しい分留ユニットに送って、以下の 2 つの留分に分離することもできる：1 つの中間留分で処理をしないか、または場合によっては混合せずに脱硫するもの；および 1 つの重質留分で、これは、工程 c から得られ工程 f における脱硫をさせる前の重質留分と混合するのが好ましい。

【0124】

以下の実施例によって本発明を説明する。

【0125】

実施例 1（比較例）

30

表 1 に示した特性を有する接触分解ガソリンを、分離して（工程 c）2 つの留分すなわち、分留点が温度 63℃ に相当する軽質留分と、重質留分とする。この軽質留分は出発ガソリンの 25 重量％を占めていて、出発ガソリン中に存在していた炭素数 5 のオレフィン系化合物の 88％と、炭素数 6 のオレフィンの 23％を組み合わせたものである。

【0126】

この分離塔の特性は次の通りである：理論段数 30 段、還流フラスコ（reflux flask）内の圧力 5 MPa、原料流の温度 100℃。

【0127】

軽質留分および重質留分の特性を表 1 に示す。

【表 1】

表 1

	接触分解ガソリン		
		軽質留分	重質留分
	全ガソリン	初留点～63	63～220℃
屈折率（20℃）	1.43	1.38	1.45
比重（15/4）	0.76	0.67	0.79
臭素価（g/100g）	78	166	48
MAV（mg/g）	6.4	5.2	6.8
全窒素（mg/L）	40	2.7	50
RON	93.0	95.8	92.0
MON	80.3	84.1	78.9
メルカプタン以外の硫黄（mg/Kg）	1509	37	2000
メルカプタン（mg/Kg）	58	158	24
全硫黄（mg/Kg）	1567	195	2024

10

【0128】

表1中MAVは無水マレイン酸価を示す。以下の各表中でも同じである。

【0129】

20

この分離が終了した時点では、この軽質留分における硫黄、メルカプタンおよびジオレフィンの含量は、この留分を使用する前にさらに処理する必要はないレベルになっている。

【0130】

この重質留分を、等温管式反応器中の触媒上で水素化脱硫させる。この触媒は「過剰な溶液を用いない（without excess solution）」含浸法で得たもので、比表面積が130 m²/g、細孔容積が0.9 mリットル/gの球状に成形した遷移アルミナに、ヘプタモリブデン酸アンモニウムおよび硝酸コバルトの形のモリブデンおよびコバルトを含む水溶液を用いている。その触媒を次いで乾燥させてから、空気雰囲気500℃で焼成する。この触媒A試料中のコバルトおよびモリブデンの含量は、CoOが3%、MoO₃が14%である。この触媒をまずn-ヘプタンにジメチルジスルフィドを希釈した形で、Sを2重量%含むフィード原料と接触させて、圧力3.4 MPa、350℃で4時間かけて硫化処理する。

30

【0131】

脱硫における操作条件は以下のとおりである：VVH=4 h⁻¹、H₂/HC（炭化水素）=300リットル/リットル、P=2 MPa。反応ゾーンの温度は280℃である。こうして得られた流出物の特性を表2に示す。

【表 2】

表 2：水素化脱硫後の重質ガソリンの特性

40

	重質ガソリン	脱硫させた重質ガソリン
全S（ppm）	2024	182
S RSH（ppm）	24	80
臭素価（g Br/100g）	48	33
RON	92.0	86.5
MON	78.9	75.8
硫化水素（容積%）		0.2

【0132】

この脱硫させた重質ガソリンを次いで、表1に示した組成を有する軽質ガソリンと混合

50

する。このようにして構成したガソリンには、185ppmの硫黄（内、メルカプタンが100ppm）を含んでいる。したがってこのようなガソリンは、使用する前にさらなる処理が必要である。

【0133】

実施例2（本発明による）

実施例1に記載した特性を有するガソリンを、フィード原料中に存在する軽質硫黄含有化合物を部分的に、より重質な化合物に変換させる条件下で、ジオレフィンの水素化処理（工程a）にかける（工程bを工程aと同時に実施する）。

【0134】

この処理は、連続運転の上向き流反応器の中で実施する。この触媒は、プロカタリーゼ社（Procatalyse Company）から市販されている触媒HR945である。この反応は、温度160℃、全圧13バール、容積流量6h⁻¹で実施する。H₂/フィード原料の比は、フィード原料リットルあたりの水素のリットルで表して、10である。

【0135】

ジオレフィンの水素化およびガソリン中に存在する軽質化合物を変換させた後の流出物の特性を表3に示す。

【表3】

表3

	接触分解ガソリン	
	全ガソリン	処理後のガソリン
屈折率（20℃）	1.44	1.43
比重（15/4）	0.78	0.77
臭素価（g/100g）	78	75.5
MAV（mg/g）	6.4	0.2
全窒素（mg/L）	40	40
RON	93.0	92.2
MON	80.3	79.9
メルカプタン以外の硫黄（mg/Kg）	1509	1561
メルカプタン（mg/Kg）	58	6
全硫黄（mg/Kg）	1567	1567

【0136】

この処理の終了時点で、実施例1に記載した条件下で、このガソリンを2つの留分に分離する（工程c）。得られた2つの留分の特性を表4に示す。

【表 4】

表 4 : 分留 (工程 c) 後の軽質留分および重質留分の特性

	接触分解ガソリン		
		軽質留分	重質留分
	全ガソリン	初留点～63	63～220℃
屈折率 (20℃)	1.44	1.38	1.45
比重 (15/4)	0.78	0.67	0.79
臭素価 (g/100g)	75.51	58	48
MAV (mg/g)	0.2	0.0	0.3
全窒素 (mg/L)	40	2.7	50
RON	92.2	92.8	92.0
MON	79.9	82.9	78.9
メルカプタン以外の硫黄 (mg/Kg)	1561	31	2071
メルカプタン (mg/Kg)	6	2	7
全硫黄 (mg/Kg)	1567	33	2078

10

【0137】

この分離が終了した時点では、この軽質留分における硫黄、メルカプタンおよびジオレフィンの含量は、この留分を使用する前にさらに処理する必要はもはやないレベルになっている。

20

【0138】

この重質留分を等温管式反応器中で、実施例 1 の触媒 A の上で、水素化脱硫にかける。この触媒を、まず n-ヘプタンにジメチルスルフィドを希釈した形で S を 2 重量% 含むフィード原料と接触させて、圧力 3.4 MPa、350℃ で 4 時間かけて硫化処理する。

【0139】

脱硫における操作条件は以下のとおりである； $VVH = 4h^{-1}$ 、 H_2/HC (炭化水素) = 300 リットル / リットル、 $P = 2 MPa$ 。反応ゾーンの温度は 280℃ である。こうして得られた流出物の特性を表 5 に示す。

30

【表 5】

表 5 : 水素化脱硫後の重質ガソリンの特性

	重質ガソリン	脱硫させた重質ガソリン
全 S (ppm)	2078	185
S RSH (ppm)	7	90
臭素価 (g Br/100g)	48	33
RON	92.0	86.5
MON	78.9	75.8
硫化水素 (容積%)		0.2

40

【0140】

この脱硫させた重質ガソリンを次いで、表 4 に示した組成を有する未処理の軽質ガソリンと混合する。このようにして構成した脱硫させたガソリンには、147 ppm の硫黄 (内、メルカプタンが 68 ppm) を含んでいる。

【図面の簡単な説明】

【0141】

【図 1】本発明による方法の好適な例を示すフローシートである。

【符号の説明】

【0142】

50

- 20

The diagram illustrates a chemical process system with the following components and flow streams:

- Units:** Four vertical cylindrical units are shown. Unit 2 is the largest and is centrally located. Units 4 and 7 are on the left side, with unit 4 positioned above unit 7. Units 14 and 17 are on the right side, with unit 14 positioned above unit 17. Unit 20 is located at the bottom right of the diagram.
- Streams:**
 - Stream 1:** An input stream at the bottom left entering unit 7.
 - Stream 2:** A stream exiting the side of unit 7 and entering unit 4.
 - Stream 3:** An input stream at the bottom left entering unit 4.
 - Stream 4:** A stream exiting the top of unit 4 and entering unit 2.
 - Stream 5:** A stream exiting the top of unit 2 and entering unit 7.
 - Stream 6:** A stream exiting the bottom of unit 7 and entering unit 4.
 - Stream 8:** A stream exiting the top of unit 2 and entering unit 7.
 - Stream 10:** A stream exiting the top of unit 2 and entering unit 14.
 - Stream 11:** A stream exiting the side of unit 14 and entering unit 2.
 - Stream 12:** A stream exiting the bottom of unit 17 and entering unit 2.
 - Stream 13:** A stream exiting the bottom of unit 2 and entering unit 20.
 - Stream 15:** A stream exiting the side of unit 14 and entering unit 2.
 - Stream 16:** A stream exiting the bottom of unit 17 and entering unit 14.
 - Stream 17:** A stream exiting the side of unit 17 and entering unit 2.
 - Stream 18:** A stream exiting the top of unit 20 and entering unit 14.
 - Stream 19:** An input stream at the bottom right entering unit 20.
 - Stream 21:** A stream exiting the side of unit 20 and entering unit 17.
 - Stream 22:** An output stream exiting the top of unit 20.

フロントページの続き

- (72)発明者 デビュイシェール カンタン
フランス国 リイル マルメゾン リュ ジュール パラン 7-3
- (72)発明者 ウジオ ドゥニ
フランス国 マルリ ル ロワ スクワール サン ジェルマン 4
- (72)発明者 ノッカ ジャン リュック
アメリカ合衆国 テキサス ヒューストン カティッジ ランディング 1714
- (72)発明者 ピカール フロラン
フランス国 サン サンフォリアン ドゾン アヴニュー デュ シャン ドゥ マルス 30

審査官 吉住 和之

- (56)参考文献 特開2001-055584 (JP, A)
特表2000-507303 (JP, A)
特開昭54-088903 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C10G 67/14