

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6105630号
(P6105630)

(45) 発行日 平成29年3月29日 (2017.3.29)

(24) 登録日 平成29年3月10日 (2017.3.10)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 O G 67/12 (2006.01)

C 1 O G 67/12

C 1 O G 27/04 (2006.01)

C 1 O G 27/04

B O 1 J 23/83 (2006.01)

B O 1 J 23/83 M

B O 1 J 23/882 (2006.01)

B O 1 J 23/882 M

B O 1 J 35/10 (2006.01)

B O 1 J 35/10 3 O 1 G

請求項の数 33 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2014-555671 (P2014-555671)
 (86) (22) 出願日 平成25年1月30日 (2013.1.30)
 (65) 公表番号 特表2015-511255 (P2015-511255A)
 (43) 公表日 平成27年4月16日 (2015.4.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/023848
 (87) 国際公開番号 W02013/116338
 (87) 国際公開日 平成25年8月8日 (2013.8.8)
 審査請求日 平成27年12月21日 (2015.12.21)
 (31) 優先権主張番号 61/594,174
 (32) 優先日 平成24年2月2日 (2012.2.2)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(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
 (73) 特許権者 514022372
 ボレスコフ・インスティテュート・オブ・
 カタリシス
 BORESKOV INSTITUTE
 OF CATALYSIS
 ロシア630090ノヴォシビルスク、ラ
 ヴレンティエヴァ5番
 (74) 代理人 100081422
 弁理士 田中 光雄
 (74) 代理人 100101454
 弁理士 山田 卓二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超低レベルの有機硫黄化合物を有する燃料を生成するための、穏やかな水素化脱硫の統合気相接触酸化

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a. 水素化処理された排出物を生成するために、炭化水素原料を水素化脱硫プロセスへ供すること、

b. 低減されたレベルの有機硫黄化合物を含む低沸点画分及び、不応性有機硫黄化合物を有する高沸点画分を提供するために、水素化処理した排出物をフラッシングすること、

c. 高沸点画分及び低沸点画分を分離すること、および

d. C - S 結合を切断することにより、高沸点画分の範囲の沸点を有する、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及びベンゾチオフェンの長鎖アルキル誘導体を含む不応性有機硫黄化合物を、 SO_x へ変換するために、前記高沸点画分を、ガス

状酸化剤及び、式中 x は 0 ~ 1 の範囲である式 $Cu_x Zn_{1-x} Al_2 O_4$ を有する酸化触媒と接触させること、
 を含む、所望ではない有機硫黄化合物を除去するための炭化水素原料を処理する方法であって、前記酸化触媒が、30重量% (wt%) ~ 45wt%の範囲の量で酸化銅を、12wt% ~ 20wt%未満の範囲の量で酸化亜鉛を、及び20wt% ~ 40wt%の範囲の量で酸化アルミニウムを含み、前記酸化触媒が X - 線アモルファス酸化物相、及び高度に分散した結晶性 ZnO 及び CuO を有する、方法。

【請求項 2】

ステップ (b) における温度カット点が 340 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記低沸点画分が、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】

前記脂肪族有機硫黄化合物が、スルフィド、ジスルフィド及びメルカプタンを含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記低沸点画分が更に、チオフェン及びチオフェンのアルキル誘導体を含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 6】

前記高沸点画分が、高沸点画分の範囲の沸点を有する、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及びベンゾチオフェンの長鎖アルキル化誘導体を含む、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 7】

前記炭化水素原料が、180 ~ 450 の範囲で沸騰する直留ガス油である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記水素化脱硫プロセスが、穏やかな操作条件で操作される、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

水素分圧が 5.5 bar 未満である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

水素分圧が 2.5 bar ~ 4.0 bar である、請求項 8 に記載の方法。

20

【請求項 11】

操作温度が 300 ~ 400 である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 12】

操作温度が 320 ~ 380 である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 13】

水素化脱硫プロセスステップにおける水素供給速度が、油のリットル当たり 100 リットルの水素 ~ 油のリットル当たり 1000 リットルの水素である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 14】

水素化脱硫プロセスステップにおける水素供給速度が、油のリットル当たり 200 リットルの水素 ~ 油のリットル当たり 300 リットルの水素である、請求項 8 に記載の方法。

30

【請求項 15】

前記酸化剤が、窒素酸化物、酸素及び空気から成る群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

ステップ (a) の水素化処理された排出物を回収することを更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

ステップ (d) において使用される前記酸化触媒が更に Ce_2O_3 を含む、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 18】

ステップ (d) において使用される前記酸化触媒が、顆粒状である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 19】

ステップ (d) において使用される前記酸化触媒が、円柱、球体、三葉として形成されているか、又は四葉形状を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 20】

前記酸化触媒の粒子が、1 mm ~ 4 mm の有効径を有する、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

前記酸化触媒の粒子が、 $10\text{ m}^2/\text{g} \sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する、請求項 1

50

9 に記載の方法。

【請求項 2 2】

前記酸化触媒の粒子が、 $50 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有する、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 3】

前記酸化触媒の粒子が、 $8 \text{ nm} \sim 12 \text{ nm}$ の有効径の孔を有する、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 4】

前記酸化触媒の粒子が、 $8 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$ の有効径の孔を有する、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 5】

前記酸化触媒の粒子が、 $0.1 \text{ cm}^3 / \text{g} \sim 0.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の体積の孔を有する、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 6】

ステップ (d) において使用される前記酸化触媒中の x が、 $0.1 \sim 0.6$ である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 7】

ステップ (d) において使用される前記酸化触媒中の x が、 $0.2 \sim 0.5$ である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 8】

炭化水素原料と流体連通する入口及び水素化处理した排出物を排出するための出口を有する水素化脱硫領域、

$320 \sim 360$ の温度カット点で水素化处理した排出物をフラッシュするために操作可能なフラッシングカラムであって、前記フラッシングカラムが、

前記水素化处理された排出物を受け取るための入口、

低沸点画分を排出するための低沸点出口、及び

不応性有機硫黄化合物を含有する高沸点画分を排出するための、高沸点出口を含むフラッシングカラム、

式中 x は $0 \sim 1$ の範囲である式 $\text{Cu}_x \text{Zn}_{1-x} \text{Al}_2 \text{O}_4$ を有する酸化触媒及びガス状酸化剤を含有する気相接触酸化脱硫領域、前記高沸点出口と流体連通する入口を有する

気相接触酸化脱硫領域、並びに、低硫黄炭化水素及び SO_x の排出用出口を含む、所望ではない有機硫黄化合物を含有する炭化水素原料を処理するための装置であって、前記酸化触媒が、 $30 \text{ 重量} \% (\text{wt} \%) \sim 45 \text{ wt} \%$ の範囲の量で酸化銅を、 $12 \text{ wt} \% \sim 20 \text{ wt} \%$ 未満の範囲の量で酸化亜鉛を、及び $20 \text{ wt} \% \sim 40 \text{ wt} \%$ の範囲の量で酸化アルミニウムを含み、前記酸化触媒が X - 線アモルファス酸化物相、及び高度に分散した結晶性 ZnO 及び CuO を有する、装置。

【請求項 2 9】

ステップ (d) を気相中で行う、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 3 0】

e . 硫黄を含まない炭化水素から、分離領域において副生成物の SO_x を除去すること ; 及び

f . 超低硫黄レベルの炭化水素生成物を回収すること
を更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3 1】

ステップ (a) の排出物及びステップ (f) の排出物を組み合わせることを更に含む、請求項 3 0 に記載の方法。

【請求項 3 2】

$\text{Ce}_2 \text{O}_3$ は、前記酸化触媒の $0.1 \text{ wt} \% \sim 10 \text{ wt} \%$ の範囲の量で、 $5 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$ の直径の範囲の粒子形態で存在する、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 3 3】

10

20

30

40

50

気相接触酸化脱硫領域操作を気相中で行う、請求項 28 に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願

本出願は、2012年2月2日に出願された、米国仮特許出願番号第61/594,174号の利益を主張し、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【背景技術】

【0002】

発明の分野

本発明は、効率的に炭化水素の硫黄含有量を減少させるために、統合された気相接触酸化脱硫プロセスに関する。

【0003】

関連技術の説明

処理中の硫黄化合物の大気中への排出及び、硫黄含有原油由来の石油製品の最終用途は、健康及び環境問題を提起する。輸送用及び他の燃料製品に適用可能な厳しく減少された硫黄仕様は、精製産業へ影響を及ぼし、100万分の10重量部(ppmw)以下へ経路中の硫黄分を大幅に低減するために、精製業者は設備投資をする必要がある。米国、日本、欧州連合諸国などの先進国では、輸送用燃料のための製油所は、既に、環境的にクリーンな輸送用燃料を製造することが求められている。例えば、2007年に米国環境保護庁は、高速道路のディーゼル燃料の硫黄含有量を、500ppmw(低硫黄ディーゼル)から15ppmw(超低硫黄ディーゼル)へ、97%減少させることを必要とした。欧州連合(EU)は更に厳しい基準を制定しており、2009年に販売されたディーゼル及びガソリン燃料は、10ppmw未満の硫黄を含有することが求められている。他の国々は、米国及び欧州連合(EU)の足跡を追いかけており、超低硫黄レベルの輸送用燃料を生産する製油所を必要とする規制を進めている。

【0004】

超低硫黄燃料の生産に向けた最近の動向と歩調を合わせるために、精製業者は、既存の設備を利用することにより、多くの場合、最小の追加的な設備投資で、確かに将来的な仕様を満たすように、柔軟性を提供するプロセス又は原油を選択する必要がある。水素化分解及び二段水素化処理などの技術は、精製業者へクリーンな輸送用燃料の生産のためのソリューションを提供している。これらの技術を利用することが可能であり、新しい一般的な生産設備を構築する際に用いることができる。

【0005】

500~3000ppmwの硫黄を含有する世界的に生産されている輸送用燃料に導入されている多くの水素化処理ユニットが存在している。これらのユニットは、比較的穏やかな条件(即ち、180~370の範囲で沸騰する、直留軽油について、平方センチメートル当たり30キロの低水素分圧)のために設計され、そのような条件で操作されていた。上述した輸送用燃料におけるより厳しい環境硫黄仕様を満たすようにこれらの既存の設備をアップグレードするために、改良工事が一般的に必要とされる。しかしながら、クリーンな燃料生産を得るための比較的より厳しい操作要件(即ち、より高い温度及び圧力)のために、改良工事は相当なものになる可能性がある。改良工事は、新しい反応器の統合、水素分圧を上昇させるためのガス浄化システムの組み合わせ、反応器の内部構成及び構成要素の再設計、より活性な触媒組成物の利用、液体-固体接触を高めるための改良された反応器構成要素の設置、反応器容積の増加、及び原料の品質の向上の内の一つ以上を含むことができる。

【0006】

炭化水素燃料中に存在する硫黄含有化合物は、スルフィド、ジスルフィドなどの脂肪族分子、並びにメルカプタン、並びにチオフエン、ベンゾチオフエン及びその長鎖アルキル化誘導体などの芳香族分子、並びにベンゾチオフエン、並びに4,6-ジメチル-ジベン

10

20

30

40

50

ゾチオフエンなどのそのアルキル誘導体を含む。芳香族硫黄含有分子は、脂肪族硫黄含有分子よりも高い沸点を有し、且つ、結果として高沸点画分においてより豊富である。

【 0 0 0 7 】

更に、ガス油の特定の画分は、異なる特性を有する。以下の表は、アラビアンライト原油由来の軽質及び重質ガス油の特性を示す。

【表 1】

表 1

原料名		軽質	重質
配合比率		—	—
A P I 比重	°	3 7 . 5	3 0 . 5
炭素	W %	8 5 . 9 9	8 5 . 8 9
水素	W %	1 3 . 0 7	1 2 . 6 2
硫黄	W %	0 . 9 5	1 . 6 5
窒素	p p mw	4 2	2 2 5
ASTM D 8 6 蒸留			
表 1 (続き)			
I B P / 5 体積 %	° C	1 8 9 / 2 2 8	1 4 7 / 2 4 4
1 0 / 3 0 体積 %	° C	2 3 2 / 2 5 8	2 7 6 / 3 2 1
5 0 / 7 0 体積 %	° C	2 7 6 / 2 9 6	3 4 9 / 3 7 3
8 5 / 9 0 体積 %	° C	3 1 9 / 3 3 0	3 9 2 / 3 9 8
9 5 体積 %	° C	3 4 7	
硫黄化学種決定			
有機硫黄化合物 沸点 3 1 0 ° C 未満	p p mw	4 5 9 1	3 9 2 3
ジベンゾチオフェン	p p mw	1 0 4 1	2 2 5 6
C ₁ -ジベンゾチオフェン	p p mw	1 4 4 1	2 2 3 9
C ₂ -ジベンゾチオフェン	p p mw	1 3 2 5	2 7 1 2
C ₃ -ジベンゾチオフェン	p p mw	1 1 0 4	5 3 7 0

上記の表 1 に記載されるように、軽質及び重質ガス油画分は、それぞれ、319 及び 392 の ASTM (米国材料試験協会) D 86 85 体積%点を有する。更に、軽質ガス油画分は、重質ガス油画分よりもより少ない硫黄及び窒素を含む (1.65 重量%硫黄に対して 0.95 重量%硫黄、及び 225 ppmw 窒素に対して 42 ppmw 窒素)。

【0009】

170 ~ 400 の範囲で沸騰する中間留分のカットは、アルキル基を含む及び含まない、チオール、スルフィド、ジスルフィド、チオフェン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン及びベンゾナフトチオフェンを含む硫黄種を含む (Hua らによる「Determination of Sulfur-containing Compounds in Diesel Oils by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography with a Sulfur Chemiluminescence Detector」、Journal of Chromatography A, 1019 (2003) pp. 101-109)。

【0010】

硫黄仕様並びに軽質及び重質ガス油の含有量は、従来、二つの方法によって分析されている。第一の方法において、硫黄種は、構造群に基づいて分類される。構造群は、ジベンゾチオフェン及びそのアルキル化異性体を含む 310 未満で沸騰する硫黄含有化合物を有する一つの群、それぞれ C₁、C₂ 及び C₃ として示される 1、2 及び 3 メチル置換ジベンゾチオフェンを含むもう一つの群を含む。この方法に基づいて、重質ガス油画分は、軽質ガス油画分よりも多くのアルキル化ジベンゾチオフェンを含む。

【0011】

軽質及び重質ガス油の硫黄含有量を分析する第二の方法において、図 1 を参照すると、濃度変化及び傾向を観察するために、硫黄含有化合物の沸点に対して、累積硫黄濃度がプロットされている。尚、図示した沸点は、総炭化水素混合物の沸点よりもむしろ、検出された硫黄含有化合物のものである。ジベンゾチオフェン、4-メチルジベンゾチオフェン、及び 4,6-ジメチルジベンゾチオフェンから成る主要な硫黄含有化合物の沸点もまた、便宜上図 1 に示されている。累積硫黄仕様曲線は、軽質ガス油画分と比較して重質ガス油画分が、より高い含有量の重質硫黄含有化合物及びより低い含有量の軽質硫黄含有化合物を含むことを示している。例えば、軽質ガス油画分中の 1104 ppmw と比較して、5370 ppmw の C₃-ジベンゾチオフェン及び、ベンゾナフトリオフェンなどの嵩高い分子が重質ガス油画分中に存在していることが分かった。対照的に、軽質ガス油画分は、重質ガス油と比較して、より高い量の軽質硫黄含有化合物を含んでいる。軽質硫黄含有化合物は、ジベンゾチオフェンよりも構造的にあまり嵩張らず、310 未満で沸騰する。また、軽質ガス油画分と比較して、重質ガス油画分中に 2 倍の量の C₁ 及び C₂ アルキル置換ベンゾチオフェンが存在する。

【0012】

脂肪族硫黄含有化合物は、従来の水素化脱硫方法を使用して、比較的容易に脱硫される (不安定)。しかしながら、特定の高度に分岐した脂肪族分子は、硫黄原子の除去を妨げる可能性があり、従来の水素化脱硫方法を使用して脱硫することが中程度に比較的困難である (不応性)。

【0013】

硫黄含有芳香族化合物のうち、チオフェン及びベンゾチオフェンが比較的水素化脱硫するのが容易である。環状化合物へのアルキル基の付加は、水素化脱硫の難易度を上昇させる。ベンゾチオフェンファミリーへ別の環を付加することにより得られるジベンゾチオフェンは、脱硫するのが更に困難であり、その困難さは、それらのアルキル置換に大幅に依存して変化し、ジ-置換の脱硫が最も困難であり、従って、それらの「不応性」の呼称を正当化している。これらの置換基は、触媒上の活性部位へのヘテロ原子の露出を妨げる。

【0014】

10

20

30

40

50

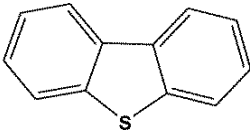
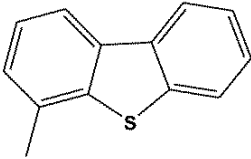
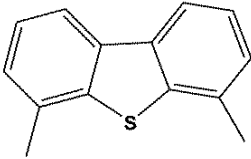
不応性硫黄含有化合物の経済的な除去は、従って、達成することが極めて困難であり、従って、超低硫黄レベルへの炭化水素燃料中の硫黄含有化合物の除去は、現在の水素化処理技術を用いると非常に高価である。以前の規制が最大500ppmwまでの硫黄レベルを許可する場合、従来の水素化脱硫の能力を超えて脱硫する必要性も動機も無く、従って、不応性硫黄含有化合物は標的とされなかった。しかしながら、より厳しい硫黄仕様を満たすために、これらの不応性硫黄含有化合物を、実質的に炭化水素燃料流から除去しなければならない。

【0015】

250 及び300 でのそれらの一次反応速度、並びにNi-Mo/アルミナ触媒上の40.7Kg/cm²の水素分圧に基づく硫黄含有化合物の相対的反応性、並びに活性化エネルギーを表2に示す(Steiner P. 及びBlekkann E. A., 「Catalytic Hydrodesulfurization of a Light Gas Oil over a NiMo Catalyst: Kinetics of Selected Sulfur Components」 Fuel Processing Technology, 79 (2002) pp. 1-12)。

【表2】

表2

名称	ジベンゾチオフエン	4-メチル-ジベンゾチオフエン	4,6-ジメチル-ジベンゾチオフエン
構造			
反応性 k_{250}, s^{-1}	57.7	10.4	1.0
反応性 k_{300}, s^{-1}	7.3	2.5	1.0
活性化エネルギー $E_a, Kcal/mol$	28.7	36.1	53.0

【0016】

表2から明らかなように、250 で、ジベンゾチオフエンは、4,6-ジメチルジベンゾチオフエンの不応性よりも57倍以上の反応性である。総体的な反応性は、操作重大性の増加とともに減少する。50 温度が上昇すると、4,6-ジベンゾチオフエンに対するジ-ベンゾチオフエンの総体的反応性は、57.7から7.3へ低下する。

【0017】

石油蒸留物原料の脱硫のための非触媒プロセスの開発は、広く研究されており、特定の従来のアプローチは、硫黄含有化合物の酸化に基づいており、例えば、米国特許番号第5,910,440号、5,824,207号、5,753,102号、3,341,448号及び2,749,284号に記載されている。

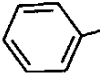
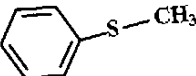
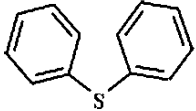
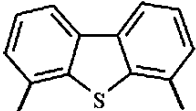
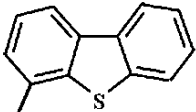
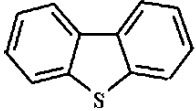
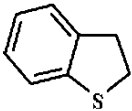
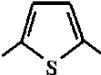


【0018】

中間蒸留物に適用されているような酸化的脱硫(ODS)は、いくつかの理由により魅力的である。第一に、例えば、室温~最大200 の温度及び1~最大15気圧の圧力などの穏やかな反応条件が通常使用され、それにより、特に通常は高価である水素の消費について合理的な投資及び運用コストをもたらす。他の魅力的な態様は、高芳香族硫黄含有種の反応に関する。これは、表3に示すように、取り付けられた電子の豊富な芳香環に起因する硫黄原子での光電子密度のためであり、芳香環状の更なるアルキル基の存在により増加し、その電子攻撃を支持することは明らかである(Otsukiら、「Oxidat

ive Desulfurization of Light Gas Oil and Vacuum Gas Oil by Oxidation and Solvent Extraction」Energy & Fuels, 14 (2000) p. 1232-1239)。しかしながら、4,6-DMDBTなどの分子の固有の反応性は、ジベンゾチオフエン(DBT)のものよりも実質的に高いはずである。

【表3】

表3

表3：選択された硫黄種の電子密度			
硫黄化合物	式	電子密度	K (L/(mol・分))
チオフエノール		5.902	0.270
メチルフェニル硫化物		5.915	0.295
ジフェニル硫化物		5.860	0.156
4,6-DMDBT		5.760	0.0767
4-MDBT		5.759	0.0627
表3：選択された硫黄種の電子密度 (続き)			
ジベンゾチオフエン		5.758	0.0460
ベンゾチオフエン		5.739	0.00574
2,5-ジメチルチオフエン		5.716	—
2-メチルチオフエン		5.706	—
チオフエン		5.696	—

【0019】

最近、極性スルホン及び／又はスルホキシドへのDBT型芳香族硫黄化合物の酸化に基

10

20

30

40

50

づく、空気中のコバルト及びマンガン系触媒の使用が記載されている。 MnO_2 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 NiO 、 MoO_3 及び Co_3O_4 又は同様に、クロム酸塩、バナジン、マンガン酸塩、レニウム酸塩、モリブデン及びニオブなどの遷移金属含有化合物が記載されているが、より活性且つ選択的な化合物は、マンガン及びコバルト酸化物であった。触媒を含有するマンガン又はコバルト酸化物が、120 で80%のDBT酸化変換率をもたらすことが示された。これらの触媒の利点の一つは、燃料の処理が液相で行われることである。提案されたODSプロセスのための一般的な反応スキームは以下の通りである：利用することができる有用な炭化水素化合物を残しながら、硫黄化合物 $\text{R}-\text{S}-\text{R}'$ を、 $\text{R}-\text{SO}_2-\text{R}'$ へ酸化し、 SO_2 及び $\text{R}-\text{R}'$ を開放するために後者を加熱分解することができる。推奨温度は、90 ~ 250 である。PCT出願番号WO2005/116169号を参照されたい。

10

【0020】

130 ~ 200 及び大気圧での硫黄化合物の酸化における Al_2O_3 上に担持されたマンガン及びコバルト酸化物の高触媒活性が、Smpantharらによる「A Novel Oxidative Desulfurization Process to Remove Refractory Sulfur Compounds from Diesel Fuel」Applied Catalysis B: Environmental, 63(1-2), 2006, pp. 85-93に記載されている。著者らは、極性溶媒を用いた酸化生成物のその後の抽出の後の、燃料中の硫黄含有量が40 ~ 60 ppmwまで低下したことを示している。チオフェンの変換率は、時間とともに増加し、8時間以内に80 ~ 90%の最大変換率に達した。トリ置換ジベンゾチオフェン化合物は、モノ置換ジベンゾチオフェンよりもより容易に酸化されることが示された。ディーゼル中のS化合物の酸化反応性は、以下の順番に従う：トリアルキル置換ジベンゾチオフェン > ジアルキル置換ジベンゾチオフェン > モノアルキル置換ジベンゾチオフェン > ジベンゾチオフェン。これらの結果は、ディーゼル水素化脱硫における最も不応性の硫黄化合物は、燃料の酸化脱硫における場合よりもより反応性であることを示した。

20

【0021】

米国特許第5,969,191号は、触媒熱化学プロセスを記載している。熱化学プロセススキーム中の主要な触媒反応ステップは、特定の担持された（単層の）金属酸化物触媒上の、貴重な化学的中間物質への有機硫黄化合物（例えば、メルカプタン）の選択的触媒酸化（例えば、 $\text{CH}_3\text{SH} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ）である。本プロセスに用いられる好ましい触媒は、熱の悪影響を最小限に抑える特別に設計された $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 触媒、並びに、所望の H_2CO から CO_x 及び H_2O への過酸化をもたらすことができる物質移動の制限から構成されている。

30

【0022】

PCT出願番号WO2003/051798号において発明者らが後述するプロセスは、例えば、石油原料又は石油製品中で、担持金属酸化物触媒を含む酸素の存在下における気相中で、又は、バルク金属酸化物触媒を用いて、二酸化硫黄又は有用な酸素化生成物及び硫黄欠乏炭化水素へ少なくとも複素環硫黄化合物の一部を変換するために、炭化水素流中の複素環硫黄化合物と接触すること、又は、実質的に減少した硫黄を含む炭化水素流とは別に酸素が生成物を回収することを含む。金属酸化物担体により担持された触媒金属酸化物層は、Ti、Zr、Mo、Re、V、Cr、W、Mn、Nb、Ta及びそれらの混合物から成る群から選択された金属に基づく。一般に、チタニア、ジルコニア、セリア、ニオブ、酸化スズ又はそれらの内の二つ以上の混合物の担持が好ましい。モリブデン、クロム及びバナジウムに基づくバルク金属酸化物触媒も用いることができる。燃料中の硫黄含有量は、約30 ~ 100 ppmw未満である可能性があった。最適な空間速度は、4800 V/V/時以下に維持され、温度は50 ~ 200 になる。

40

【0023】

異なる担持体上の硫黄トラント V_2O_5 含有触媒の使用による、様々な硫黄化合物（例えば、COS又は CS_2 、 CH_3SH 、 CH_3SCH_3 、 CH_3SSCH_3 、チオフェ

50

ン及び2,5-ジメチルチオフェン)の気相酸化的脱硫は、Choi S.らの「Selective Oxidation of C1-Organosulfur Compounds over Supported Metal Oxide Catalysts,」Preprints of Symposia - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 47(1):138-139 (2002)」及びChoi S.らの「Vapor-phase Oxidation of Organosulfur Compounds: Carbonyl Sulfide, Methyl Mercaptans and Thiophene」Preprints of Symposia - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 49(2):514-515 (2004)により教示されている。これらの論文において、供給ガスは、1000 ppmwのCOS又はCS₂、CH₃SH、CH₃SCH₃、CH₃SSCH₃、チオフェン及び2,5-ジメチルチオフェン、Heバランス中の18%のO₂を含んでいた。形成された生成物(ホルマリン、CO、H₂、無水マレイン酸及びSO₂)を、温度プログラムされた表面反応質量分析により監視した。CeO₂>ZrO₂>TiO₂>Nb₂O₅>Al₂O₃-SiO₂の順番で、担持に応じて約一桁程度、COS及びCS₂についての酸化のターンオーバー頻度が変化することが示された。

【0024】

酸化的脱硫のための一般的な触媒は活性炭である(Yuら、「Oxidative Desulfurization of Diesel Fuels with Hydrogen Peroxide in the Presence of Activated Carbon and Formic Acid」Energy & Fuels, 19(2) pp. 447-452 (2005); Wuらによる「Desulfurization of gaseous fuels using activated carbons as catalysts for the selective oxidation of hydrogen sulfide」Energy and Fuels, 19(5) pp. 1774-1782 (2005))。この方法の適用により、空気を用いた酸化により150 で期待燃料から硫化水素を除去することができ(Wu、2005年)、また過酸化水素を用いてディーゼル燃料から硫黄を除去することができる(Yu、2005年)。炭素の吸着容量が高ければ高いほど、ジベンゾチオフェンの酸化活性が高い。

【0025】

様々な触媒的な脱硫プロセスが知られており。例えば、米国特許番号第7,749,376号、第4,596,782号、第3,945,914号及び第2,640,010号などである。

【0026】

それにもかかわらず、炭化水素燃料の超低硫黄レベルへの脱硫のための更なる効率的且つ効果的なプロセス及び装置への需要が残っている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0027】

発明の概要

不安定な有機硫黄化合物を除去するための燃料流の穏やかな水素化脱硫、及び不応性有機硫黄化合物を除去するための標的画分の気相酸化的脱硫による、不応性の及び不安定な有機硫黄化合物の両方を含む炭化水素原料の脱硫のための装置及びプロセスにより、上記の目的及び他の利点が提供されている。

【0028】

上記の参考文献はいずれも、異なる有機硫黄化合物を標的化するための特定のサブプロセス及び装置を用いた、炭化水素燃料画分の脱硫に適した費用対効果の高い方法を記載し

10

20

30

40

50

ていない。特に、従来の方法は、水素化脱硫及び酸化脱硫の条件と比較して異なる反応性を有する硫黄含有化合物の異なるクラスを含む画分へ、炭化水素系燃料流を分画しない。従来、ほとんどのアプローチは、全体のガス油流を、酸化反応へ供し、完全なプロセス流へ対応するために適切にディメンション化する必要があるユニット操作を必要とする。

【0029】

更に、これらの参考文献のいずれも、酸化プロセスにおける気相炭化水素おから硫黄含有化合物を効果的に除去するための、本明細書に記載の触媒組成物の使用を、教示も示唆もしていない。

【0030】

従って、超低硫黄レベルを含む炭化水素燃料を生成するために、異なる反応性を有する硫黄含有化合物の別のクラスを含む炭化水素燃料流の脱硫が可能な、新しい一般的な統合されたシステム又は後付けされるシステムを、本明細書に提供する。不応性有機硫黄化合物の水素化脱硫及び気相酸化的脱硫を穏やかに統合し、硫黄含有化合物の不安定性の及び不応性のクラスを別々に対象とする反応を利用することにより、その目的は達成される。これらのシステムは、硫黄含有化合物の不安定性及び不応性のクラスへ別々に向けられた反応を利用することにより、この機能を提供する。これらの新しい又は後付けされるシステムは、不応性有機硫黄化合物の穏やかな水素化脱硫及び気相酸化的脱硫を統合する。

【0031】

本発明の装置及びプロセスに関して本明細書で使用される、用語「不安定性有機硫黄化合物」は、比較的穏やかな水素脱硫圧力及び温度条件下で、容易に脱硫することができる有機硫黄化合物を意味し、用語「不応性有機硫黄化合物」は、穏やかな水素化脱硫条件下で、脱硫することが比較的困難である有機硫黄化合物を意味する。

【0032】

更に、本発明の装置及びプロセスに関して本明細書で使用される、用語「穏やかな水素化脱硫」及び「穏やかな操作条件」は、半蒸留物流の水素化脱硫に関して使用される場合、即ち、約180～約370の範囲で沸騰する場合、約300～約400、好ましくは約320～約380の温度；約20bar～約100bar、好ましくは約30bar～約60barの反応圧力；約55bar以下、好ましくは約25bar～約40barの水素分圧；約0.5/時～約10/時、好ましくは約1.0/時～約4/時の供給速度で；及び約100リットルの水素/1リットルの油(L/L)～約1000L/L、好ましくは約200L/L～約300L/Lの水素供給速度での、水素化脱硫プロセスを一般的に意味する。

【0033】

比較的穏やかな温度及び圧力条件で操作することにより、水素処理の費用を最小化する。本発明による炭化水素燃料の深度脱硫は、効果的に、統合された装置及びプロセスの使用を最適化し、穏やかな水素化脱硫及び気相触媒酸化的脱硫を組み合わせる。精製業者は、容易に既存の水素化脱硫装置を適応させ、穏やかな操作条件の下でそのような機器を実行することができる。従って、炭化水素燃料は、経済的に超低レベルへ脱硫される。

【0034】

不安定な有機硫黄化合物を除去するために、水素化脱硫反応領域において穏やかな条件で操作する水素化脱硫触媒と、まず、燃料流全体を接触させることによって、炭化水素供給流の深度脱硫が達成される。水素化脱硫反応領域のフラッシングカラム下流は、標的カット点温度で水素化処理排出物を分画し、二つの炭化水素燃料画分を得た。標的カット点温度で又はそれ以上で沸騰する、第一の画分中の有機硫黄化合物は、4,6-ジメチルジベンゾチオフェン及びその誘導体を含む、残存不応性有機硫黄化合物を含む。この画分の範囲で沸騰する有機硫黄化合物は、穏やかな水素化脱硫ステップにおいて除去された不安定な有機硫黄化合物であったので、標的カット点温度以下で沸騰する第二の画分は、実質的に有機硫黄化合物を含まない。不応性有機硫黄化合物を、炭化水素及びSO_xへ変換するために、気相触媒酸化反応領域において、酸化触媒上で、第一の画分をガス状酸化剤と接触させる。気液分離及び/又はストリッパ及び/又は蒸留カラム及び/又は膜を含む

10

20

30

40

50

分離システムにより、副生成物の SO_x を液体から除去する。プロセスは、超低レベルの有機硫黄化合物を含む炭化水素生成物を生成する。

【0035】

水素化脱硫及び気相触媒酸化的脱硫を組み合わせる統合されたシステム及びプロセスに、フラッシングカラムを含めることにより、それぞれの反応性係数に従って、硫黄含有化合物の異なるクラスの分割を可能にし、それによって、脱硫プロセスの異なるタイプの利用を最適化し、従って、より費用対効果的なプロセスをもたらす。不応性硫黄含有化合物を含む元の供給流の一部のみが気相触媒酸化処理へ供されるため、気相触媒酸化反応ゾーンを通過する体積/質量流が減少する。結果として、必要な設備能力及びそれに応じて資本設備費用及び運転費用の両方が最小化される。また、総炭化水素流は、気相触媒酸化反

10

【0036】

一般的に過酷な条件の下での全体供給流の酸化に伴う所望ではない副反応が回避されるため、更に、生成物の品質は、本発明の統合されたプロセスにより改善される。

【課題を解決するための手段】

【0037】

前述の要旨及び以下の本発明の好ましい実施形態の詳細な説明は、添付の図面と組み合わせて読むと最も良く理解できるであろう。本発明を説明する目的のために、現在好ましい態様を図面に示している。しかしながら、本発明は示された正確な配置及び装置に限定

20

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】図1は、3つのチオフェン化合物の沸点に対してプロットした累積硫黄濃度を表すグラフである。

【図2】図2は、統合された脱硫システム及びプロセスの概略図である。

【図3】図3A及び図3Bは、気相触媒酸化的脱硫反応機構を想定している。

【発明を実施するための形態】

【0039】

本発明の詳細な説明

30

有機硫黄化合物の超低レベルの炭化水素燃料を生成するために、統合された脱硫プロセスが設けられている。プロセスは以下のステップを含む：

a．穏やかな操作条件下で、水素化脱硫反応領域において、炭化水素流の全体を、水素化処理触媒と接触させるステップ。

b．二つの画分を得るために、約320 ~ 約360、特定の実施形態において、約340の標的カット点温度で、排出物水素化処理流をフラッシングする(F l a s h i n g)ステップ。

c．不安定な有機硫黄化合物は、水素化脱硫工程の間に変換されるため、標的カット点温度より下で沸騰する画分は、有機硫黄化合物を実質的に含まない。

d．標的カット点温度以上で沸騰する画分中の有機硫黄化合物は、主に不応性有機硫黄化合物であり、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及びアルキル誘導体、例えば、4,6-ジメチルジベンゾチオフェンなどの芳香族分子を含む。硫黄を含まない炭化水素及び SO_x へ有機硫黄化合物を変換するために、気相触媒酸化反応領域において、この画分を酸化触媒上でガス状の酸化剤と接触させる。

40

e．気液分離器及び/又はストリッパ及び/又は蒸留カラム及び/又は膜を含む装置により、副生成物の SO_x は、その後、液体生成物から分離領域において除去される。

f．超低硫黄レベルの炭化水素生成物、例えば、フルレンジディーゼル燃料などを生成するために、標的カット点温度未満で沸騰するフラッシングカラム溶出画分、及び分離領域からの流を、再結合することができる。

50

【0040】

ここで図2を参照すると、統合された脱硫システム26が概略的に示されている。システム26は、水素化脱硫反応領域31、フラッシングカラム33、気相触媒酸化的脱硫反応領域36及び分離領域38を含む。炭化水素流30を、水素化脱硫反応領域31へ導入し、穏やかな操作条件で、水素化脱硫触媒及び水素供給流28と接触させる。

【0041】

得られた水素化脱硫された単価水素流32は、実質的に、脂肪族硫黄含有化合物及びチオフェン、ベンゾチオフェン及びそれらの誘導体を含む、不安定な有機硫黄化合物を含まない。約300～約360の、特定の実施形態において約340の標的カット点温度で、二つの流34及び35へ分画するために、流32を次に、フラッシングカラム33へ通過させる。標的カット点温度以下で沸騰する流34は、超低レベルの有機硫黄化合物を有する。領域36において気相接触酸化脱硫反応へ供された、標的カット点温度で又はそれ以上で沸騰する部分と別個に又は組み合わせで、流34を回収することができる。ガス状の酸化剤及び一つ以上の触媒活性金属と接触させるために、気相触媒酸化的脱硫反応領域へ、標的カット点温度以上で沸騰する流35を通過させる。ガス状の酸化剤は、窒素酸化物、酸素若しくは空気、又は、これらの酸化剤の組み合わせなどの酸化剤とすることができる。高沸点画分、ガス状酸化剤及び酸化触媒を、C-S結合が反応物を破壊するのに十分な一定期間接触させて維持する。気相接触酸化脱硫領域36において、標的カット点で又はそれ以上で沸騰する、芳香族硫黄含有化合物及びそれらの誘導体の少なくとも実質的な一部が、 SO_x へ変換される。

【0042】

排出ガス流39として SO_x を除去するために、気相接触酸化脱硫領域36からの流37を、分離領域38へ通過させ、超低レベル硫黄、即ち、15ppmw未満を含む炭化水素流40を得る。

【0043】

超低レベルの硫黄を含む炭化水素生成物41を提供するために、流34及び40を組み合わせることができる。代替的な実施形態において、生成物を別々に回収することができる。

【0044】

一般に、Cu、Ce、Zn及びAlから成る群から選択されるものを含む、周期表のI B、I I B、I I I B及びI I I A由来の金属を有する、一つ以上の均一又は不均一触媒から、酸化触媒を選択することができる。

【0045】

Cu、Zn、及びAl、及び必要に応じてCeの硝酸塩の水溶液を調製し、次に、NaOH、及び/又は一つ以上の $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 Na_2CO_3 及び NH_4CO_3 を含む水性アルカリ性溶液をこの溶液と組み合わせることにより、本明細書に記載の気相触媒組成物を作る。

【0046】

これらの溶液を、約50～約65の範囲であり得る温度、及び約6.5～約14の範囲のpHで組み合わせる。得られた水酸化物、炭酸塩、及び/又はヒドロキシ炭酸塩沈殿物を濾過し、洗浄し、少なくとも100の温度で、少なくとも10時間乾燥させる。得られた乾燥材料を次に、実施例2～12に記載した組成物を形成するために、少なくとも450の温度で約2～4時間焼成する。実施例に詳述されているように、濾過及び洗浄の前に、沈殿物を熟成させてもよい。

【0047】

触媒組成物は、重量パーセントの範囲で画定されるCu、Zn、及びAl及び必要に応じてCeの酸化物を含む。重量百分率は、5～20重量% ZnO 、10～50重量% CuO 、及び20～70重量%の Al_2O_3 の範囲である。Ce₂O₃が存在する場合、その量は組成物の0.1～10重量%の範囲である。組成物は、Zn、Cu及び必要に応じてCeの高分散酸化物を含むX線アモルファス相を示す。

【0048】

前述の構造は、化学式 $Cu_x Zn_{1-x} Al_2 O_4$ を有し、スピネルについての標準的な式に従い、即ち、「 $MA_2 O_4$ 」であり、ここで「M」は金属又は金属の組み合わせを意味する。スピネル内では、 ZnO 及び CuO が高分散結晶として存在している。 $Ce_2 O_3$ が存在する場合、それは粒子状であり、 $5\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ の直径の範囲の粒子を有する。特定の実施形態において、 x は $0.1 \sim 0.6$ の範囲であり、更なる実施形態において $0.2 \sim 0.5$ である。

【0049】

本明細書に記載の組成物は、本質的に粒状であり、円柱、球体、三葉状、又は四葉状などの様々な形状へ形成することができる。組成物の顆粒は、好ましくは $1\text{ mm} \sim 4\text{ mm}$ の範囲の直径を有する。

10

【0050】

組成物は、 $8\text{ nm} \sim 12\text{ nm}$ 、特定の実施形態において約 $8\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ の範囲の細孔を有する、 $10\text{ m}^2/\text{g} \sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ 、特定の実施形態において $50\text{ m}^2/\text{g} \sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の比表面積を有する。重量パーセントは、 CuO について $20 \sim 45$ 、 ZnO について $10 \sim 20$ 、 $Al_2 O_3$ について $20 \sim 70$ であり、特定の実施形態において、 CuO について $30 \sim 45$ 、 ZnO について $12 \sim 20$ 、 $Al_2 O_3$ について $20 \sim 40$ である。固定床、沸騰床、移動床又は流動床などの反応器内で、触媒組成物を使用している。

【0051】

20

触媒組成物の複合体を形成することがしばしば望ましく、これは、好ましくは、焼成の前に組成物へ結合剤を添加することにより行われる。結合剤は、例えば、ポリエチレン酸化物、ポリビニルアルコール、アルミニウム擬似ペーナイト、シリカゲル又はそれらの混合物であり得る。結合剤は、沈殿物の約 1 重量%～約 20 重量%の範囲で添加することができる。得られた混合物を押し出すことができ、例えば色素形成、次に好ましくは 24 時間室温で乾燥させ、その後 $2 \sim 4$ 時間で約 100 で乾燥させる。温度が 500 に達するまで、例えば毎分 $2 \sim 5$ の温度上昇により、ゆっくりと加熱して、その後、 $2 \sim 4$ 時間で約 500 で焼成させる。

【0052】

特定の実施形態において、供給試料、即ち、硫黄含有炭化水素は変化するが、好ましくは、 36 以上、特定の実施形態において 565 以上の沸点を有するものである。更なる実施形態において、炭化水素供給流は、約 180 ～約 450 の範囲で沸騰する直流ガス油であり、典型的には約 2 重量%の硫黄を含んでいるが、当業者は、他の炭化水素流は、本明細書のシステム及び方法の実施から利益を得ることができることを理解するであろう。

30

【0053】

気相接触酸化脱硫領域 36 についての操作条件は、 $1\text{ h}^{-1} \sim 20\text{ h}^{-1}$ 、特定の実施形態において、 $5\text{ h}^{-1} \sim 15\text{ h}^{-1}$ 、及び更なる実施形態において、 $8\text{ h}^{-1} \sim 10\text{ h}^{-1}$ の範囲の重量空間速度 (WHSV)、 $1,000\text{ h}^{-1} \sim 20,000\text{ h}^{-1}$ 、特定の実施形態において、 $5,000\text{ h}^{-1} \sim 15,000\text{ h}^{-1}$ 、更なる実施形態において $5,000\text{ h}^{-1} \sim 10,000\text{ h}^{-1}$ の範囲のガス空間速度 (GHSV)、約 $1\text{ bar} \sim 30\text{ bar}$ 、特定の実施形態において約 $1\text{ bar} \sim 10\text{ bar}$ 、更なる実施形態において約 $1\text{ bar} \sim 5\text{ bar}$ の範囲の操作圧力、約 $200 \sim 600$ 、特定の実施形態において約 $250 \sim 550$ 、更なる実施形態において約 $300 \sim 500$ の範囲の操作温度を含む。 $O_2 : C$ のモル比は、一般的に約 $1 : 100 \sim 1 : 10$ であり、特定の実施形態において約 $1 : 50 \sim 1 : 10$ であり、更なる実施形態において、約 $1 : 20 \sim 1 : 10$ である。 $O_2 : S$ のモル比は、一般的に、約 $1 : 1 \sim 150 : 1$ であり、特定の実施形態において約 $10 : 1 \sim 100 : 1$ であり、更なる実施形態において約 $20 : 1 \sim 50 : 1$ である。

40

【0054】

50

水素化脱硫反応領域は、穏やかな条件下で操作される。当業者によって理解されるように、「穏やかな」操作条件は総体的であり、操作条件の範囲は、処理される原料に依存する。本明細書に記載されるシステムによると、中間蒸留物流、即ち約180 ~ 約370の範囲で沸騰する蒸留物流の水素化処理と組み合わせて使用される、これらの穏やかな操作条件は、約300 ~ 約400、特定の実施形態において約320 ~ 約380の範囲の温度、約20 bar ~ 約100 bar、特定の実施形態において約30 bar ~ 約60 barの範囲の反応圧力、約55 bar以下、特定の実施形態において約25 bar ~ 約40 barの水素分圧、約0.5 h⁻¹ ~ 約10 h⁻¹、特定の実施形態において0.1 h⁻¹ ~ 約4 h⁻¹の範囲の供給速度、及び、100リットルの水素/1リットルの油(L/L) ~ 約1000 L/L、特定の実施形態において約200 L/L ~ 約300 L/Lの範囲の水素供給速度を含む。

10

【0055】

水素化脱硫触媒は、例えば、コバルト及びモリブデン又はニッケル及びモリブデンを含むアルミナ系とすることができる。

【0056】

理論に縛られたくないが、本明細書に記載の炭化水素流の硫黄レベルを低減するための装置及びプロセスは、気相触媒酸化反応領域と穏やかな水素化脱硫の統合を含み、図3A及び/又は図3Bに示されるように、C-S結合を切断することにより、不応性有機硫黄化合物が脱硫される。炭化水素分子中の硫黄は硫黄酸化物へ変換され、フラッシングにより気相中の系からパージされる。

20

【0057】

本発明の方法及びシステムは、炭化水素燃料の深度脱硫のための従来の方法と比較した場合、明確な利点を提供している。水素化脱硫領域及び気相接触酸化脱硫領域を統合する、本発明の装置及びプロセスへのフラッシュカラムの付加は、両方の領域における低コストのユニットのみならず、水素化脱硫領域、即ち、穏やかな圧力及び温度並びに低減された水素消費量においてより有利な条件を使用している。不応性硫黄含有化合物をSO_xへ変換するために、標的カット点温度で又はそれ以上で沸騰する画分のみを、気相中で酸化する。従来の方法は、最初にスルホキシド及びスルホンへ有機硫黄化合物を酸化し、次に、炭化水素混合物から除去する。低硫黄炭化水素及びSO_xを生成するために、本発明は、有機硫黄化合物中のC-S結合を選択的に切断する。これは、炭化水素燃料のより費用対効果的な脱硫、特に不応性硫黄含有化合物の除去をもたらす、それにより、効果的且つ経済的に、超低硫黄含有量の燃料生成物を得ることができる。更に、高い運転コスト及び、特定の所望の燃料特性に悪影響を与える可能性がある望ましくない副反応は、本発明のプロセス及び装置を使用して回避される。

30

【0058】

実施例

実施例1

【0059】

その特性を表4に示している、ガス油の画分を、水素化処理触媒としてコバルト及びモリブデンを含むアルミナベースを使用して、水素化処理容器内で水素化へ供した。水素化処理容器を、反応器出口で、42 Kg/cm²の水素分圧、332の加重平均床温度、3.2 h⁻¹の液時空間速度、及び300 L/Lの水素対油比で操作した。ガス油の硫黄含有量は、11,500 ppmwから1,100 ppmwへ減少した。

40

【表 4】

表4

特性	ユニット	値
API 重力	°	35.2
炭素	重量%	85.83
水素	重量%	12.85
硫黄	重量%	1.15
窒素	ppmw	100
ASTM D86 蒸留		
IBP / 5 体積%	°C	149/207
10 / 30 体積%	°C	234/269
50 / 70 体積%	°C	293/325
85 / 90 体積%	°C	361/379

【0060】

ガス油を二つの画分：340 以下で沸騰する軽質ガス油画分（LGO）及び、340 以上で沸騰する重質ガス油画分（HGO）へ分割するために、水素化処理原料を常圧蒸留カラムで分割した。LGO画分の硫黄含有量は、10ppmw未満であった。

【0061】

Cu-Zn-Al 触媒上で、450、1気圧の圧力、6h⁻¹のWHSV及び2084h⁻¹のGHSVでガス状の酸化剤を使用して、340 以上で沸騰し、1100ppmwの硫黄を含む水素化処理HGO画分を気相酸化的脱硫へ供した。油層の硫黄含有量は、1,100ppmwから209ppmwへ減少した。24ppmwの硫黄を含むディーゼル生成物を得るために、水素化脱硫LGO流及びガス状酸化HGO流を組み合わせた。

【0062】

実施例2～13

気相酸化的脱硫触媒材料を作るための方法（2～12）及び、それらの触媒を用いた試験（13）を記載する実施例2～13を提供する。

【0063】

実施例2

37.5gのCu(NO₃)₂（0.2モル）、13.3gのZn(NO₃)₂（0.07モル）及び50.1gのAl(NO₃)₃（0.235モル）を、500mLの蒸留水中に溶かし、以下で「溶液A」と呼ばれるものを形成した。溶液のpHは2.3であった。

【0064】

同様に、19.08gのNa₂CO₃（0.18モル）及び36gのNaOH（0.9モル）を、600mLの蒸留水中に溶かし、13.7のpHを有する「溶液B」を生成した。

【0065】

溶液Aを65 へ加熱し、溶液Bを全て加えるまで、一定に攪拌しながら、約5mL/分の速度で溶液Bを溶液Aへ加えた。得られた混合物は11.0のpHを有していた。沈

殿物が形成し、これを65で6時間熟成させた。溶液を室温まで冷却し、ブフナー漏斗を用いて濾過した。沈殿物を蒸留水で洗浄した。沈殿物の分析は、Cu、Zn及びAlのほぼ全て(約99%)が溶液から析出したことを示した。

【0066】

沈殿物を次に、12時間110で乾燥させた。乾燥させた材料は暗茶色であった。乾燥後、それを2時間500で焼成した。

【0067】

焼成した生成物は、36重量%の元素Cu、12.1重量%の元素Zn、14.2重量%の元素Al及び0.02重量%の元素Naを含有していた。(以下の実施例の全てにおいて、重量%は、酸化物ではなく、純粋な元素換算で与えられる)。組成物中の酸化物の重量%を決定するために、一方を、その分子量により要素の量を割り、酸化物の分子量により乗算し、その後、100%へ正規化する。例として、本明細書に記載の組成物について、Cu(36)の重量%を、Cuの分子量により割り、その値は63.54であり収率は0.567。これをCuOの分子量で乗算し、その値は79.54であり、収率45.07。同様の操作をZn及びAl送料へ行った場合、それぞれ、15.56及び53.66の値を得て、これは、39.43重量%CuO、13.61%ZnO、及び46.95重量%Al₂O₃へ正規化する。

【0068】

Cu:Zn:Alの原子比は、3:1:2.8であった。生成物は、94m²/gの比表面積、0.24cm³/gの細孔容積、及び9.5nmの平均細孔径を有していた。それは、X線アモルファス相を含む、光度に分散したCuO及びZnOを示した。本明細書で用いられる「アモルファス酸化物相」は、高分解能透過型電子顕微鏡(「HRTEM」)を用いて観察した場合、2~10nm、通常2~5nmの範囲の結晶粒子が観察されたことを意味している。格子パラメータは、スピネルのものと非常に類似しており、EDXから見出された化学組成は、式Cu_{0.3}Zn_{0.7}Al₂O₄に対応していた。

【0069】

実施例3

溶液Aの500mLのサンプルを、実施例2の手順に従って調製した。

【0070】

96.1gの(NH₄)₂CO₃(1モル)を600mLの蒸留水へ溶かし、「溶液C」を生成し、その溶液は8.7のpHを有している。

【0071】

溶液Aを65へ加熱し、溶液Cを一定に攪拌しながら、溶液Aへ徐々に添加した。組み合わせた溶液は7.6のpHを有していた。

【0072】

溶液A及びCを組み合わせた後、沈殿が形成し、それを65で1時間熟成させた。沈殿物を、実施例2の沈殿物を濾過したのと同じ方法で濾過し、次に、室温の蒸留水を用いて洗浄した。分析は、溶液からの約99%のZn及びAl並びに80~85%のCuが沈殿物へ渡されたことを示していた。

【0073】

沈殿物を実施例のように乾燥させ、次に4時間500で焼成した。

【0074】

得られた化合物は、26.3重量%の元素Cu、15.8重量%の元素Zn、22.3重量%の元素Alを含み、Cu:Zn:Alの原子比は、1.7:1:3.5であった。化合物は、82m²/gの比表面積、0.29cm³/gの細孔容積、及び12nmの平均細孔径を有していた。それは、X線アモルファス酸化物相(Cu_{0.45}Zn_{0.55}Al₂O₄)及び光度に分散したCuOを示し、これは全銅の50%未満を含有していた。

【0075】

実施例4

10

20

30

40

50

500 mL の溶液 A のサンプルを、実施例 2 の手順に従って調製した。

【0076】

47.7 g (0.45 モル) の Na_2CO_3 及び、18 g (0.45 モル) の NaOH を、600 mL の蒸留水を溶かし、13.4 の pH を有する溶液 B を生成した。

【0077】

溶液 A を 50 まで加熱し、溶液 B を一定で攪拌しながら、4 mL / 分の速度で徐々に加えた。得られた溶液は 10.0 の pH を有していた。

【0078】

形成した沈殿物を 50 で 2 時間熟成した。沈殿物を濾過し、室温の蒸留水を用いて洗浄した。洗浄後、沈殿物を分析し、溶液中に最初に含まれている Cu、Zn 及び Al の量の約 99% 及び高い量の Na を含んでいることが分かった。

10

【0079】

12 時間室温で乾燥させ、次に 110 度で 12 時間乾燥させた後、暗茶色沈殿物を 2 時間 500 度で焼成した。

【0080】

得られた生成物は、40.5 重量% の元素 Cu、13.3 重量% の元素 Zn、13.8 重量% の元素 Al、及び 0.47 重量% の元素 Na を含んでいた。Cu : Zn : Al の化合物の原子比は、3.1 : 1 : 2.5 であった。組成物は、 $62 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積、 $0.15 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の細孔容積、8.7 nm の平均孔径を有していた。上記の実施例と同様に、組成物は、X 線アモルファス酸化物相 ($\text{Cu}_{0.2} \text{Zn}_{0.8} \text{Al}_2 \text{O}_4$) 及び、Cu のほとんどを含む高分散結晶相を示した。

20

【0081】

実施例 5

実施例 2 のステップに従ったが、沈殿物を熱濾過し、熟成しなかった。詳細された組成物は、40.2 重量% の元素 Cu、9.7 重量% の元素 Zn、17.2 重量% の元素 Al、及び 0.22 重量% の元素 Na を含んでいた。Cu : Zn : Al の原子比は、4.2 : 1 : 4.3 であった。比表面積は $75 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、細孔容積は $0.29 \text{ cm}^3 / \text{g}$ であった。平均孔直径は、12.5 nm であった。相組成物は高度に分散した、 CuO 、 ZnO 及び Al_2O_3 の結晶相であった。

【0082】

30

実施例 6

本実施例において、0.18 g の $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (5.5×10^{-4} モル) も溶液 A の調製の際に加えることを除き、実施例 3 に従った。沈殿が形成した後、55 で 6 時間熟成させた。焼成した組成物の分析は、20.9 重量% の元素 Cu、17.1 重量% の元素 Zn、23.9 重量% の元素 Al 及び 0.5 重量% の元素 Ce を示した。Cu : Zn : Ce : Al の原子比は、3.0 : 1 : 0.01 : 3.8 であった。組成物は、 $83 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積、 $0.20 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の細孔容積、及び 10.0 nm の平均孔直径を有していた。それは、 $\text{Cu}_{0.5} \text{Zn}_{0.5} \text{Al}_2 \text{O}_4$ の組成を有する X - 線アモルファス酸化物相及び高度に分散された結晶相を示し、これは、60% 未満の Cu 及び、また 5 nm を超えない粒径を有する Ce 相を含んでいた。

40

【0083】

実施例 7

本実施例は、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ の量を、3.1 g (9.5×10^{-3} モル) へ増加させることを除き、実施例 6 に従った。沈殿物形成及び濾過を、6 時間 65 で行った。

【0084】

得られた焼成組成物は、20.2 重量% の元素 Cu、15.1 重量% の元素 Zn、20.2 重量% の元素 Al 及び 8.5 重量% の元素 Ce を含んでいた。Cu : Zn : Ce : Al の原子比は、1 : 35 : 1 : 0.25 : 3.2 であった。比表面積は、 $125 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積は $0.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ であった。平均孔径は、8.0 nm であった。他の組成物と同じように、それは X 線アモルファス酸化物相及び $\text{Cu}_{0.5} \text{Zn}_{0.5} \text{Al}_2 \text{O}_4$ の

50

式を示した。また、粒径が10nmよりも大きい粒子を含むCe相を示した。

【0085】

実施例8

本実施例において「溶液A」は、9.4gの $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0.05モル)、13.3gの $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0.07モル)及び27.7gの $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (0.13モル)を、500mLの蒸留水中に含んでいた。溶液Aは、2.6のpHを有していた。溶液Bは、53.0gの Na_2CO_3 (0.5モル)及び18gの NaOH (0.45モル)を600mLの水の中に含んでいた。溶液Bは、13.7のpHを有していた。

【0086】

実施例2のように、溶液を混合し、得られた沈殿を分離した。焼成した組成物は、10 10
 従量の元素Cu、20.0従量%の元素Zn、21.3従量%の元素Al及び0.65
 従量%の元素Naを含んでいた。Cu:Zn:Alの原子比は、0.5:1:2.5であり、
 比表面積は $112\text{m}^2/\text{g}$ であり、細孔容積は $0.30\text{cm}^3/\text{g}$ であり、平均孔径は
 10.8nmであった。組成物は、X線アモルファス酸化物相である式 $\text{Cu}_{0.33}\text{Zn}_{0.67}\text{Al}_2\text{O}_4$
 を示し、高度に分散した結晶性ZnO相を含んでいた。

【0087】

実施例9

本実施例において、実施例3における溶液と同じ方法で、溶液A及びCを調製した。

【0088】

実施例3のように1時間ではなく、沈殿物の熟成は、65、pH6.5で6時間以上 20
 行った。

【0089】

得られた焼成生成物は、10.0重量%の元素Cu、12.1重量%の元素Zn、33
 .8重量%の元素Al及び0.05重量%の元素Naを含んでいた。Cu:Zn:Alの
 原子比は、0.84:1:6.7であった。比表面積は、 $100\text{m}^2/\text{g}$ であり、細孔容
 積は $0.35\text{cm}^3/\text{g}$ であり、平均孔径は11.0nmであった。組成物は、同じX線
 アモルファス酸化物相である、式 $\text{Cu}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Al}_2\text{O}_4$ を示し、 $-\text{Al}_2\text{O}_3$
 相も存在していた。

【0090】

実施例10

本実施例において、溶液Aは、9.4gの $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0.05モル)、3.8
 gの $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0.02モル)及び95.8gの $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (0.45モル)を、500mLの蒸留水中に溶かした。溶液Aは、2.25のpHを有していた。

【0091】

溶液Cは、53.0gの $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (0.55モル)を600mLの蒸留水中
 に溶かした。溶液CのpHは8.0であった。

【0092】

沈殿、沈殿物の分離を、65及びpH6.5で4時間以上行い、13.0重量%の元
 素Cu、4.3重量%の元素Zn及び36.5重量%の元素Alを含む組成物を得た。C
 u:Zn:Alの原子比は、3.1:1:21であった。比表面積は、 $150\text{m}^2/\text{g}$ で 40
 あり、細孔容積は $0.45\text{cm}^3/\text{g}$ であり、平均孔径は9.5nmであった。観察され
 た組成物の式は、CuOの形態でCuにより修飾された、 ZnAl_2O_4 及び Al_2O_3
 であった。

【0093】

実施例11

本実施例において、溶液Aは46.9gの $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0.25モル)、13.
 3gの $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0.07モル)及び42.6gの $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (0.20
 モル)を、500mLの蒸留水中に溶かした。溶液Aは、2.3のpHを有していた。溶
 液Bは、53.0gの Na_2CO_3 (0.5モル)及び12gの NaOH (0.3モル)
 を、600mLの蒸留水中に含んでいた。溶液Bは、13.3のpHを有していた。 50

【0094】

沈殿条件は、実施例2のものと同じであり、Alの相沈殿量を許容していなかった。実際、Cu及びZnの沈殿は99%であったが、Alの沈殿は80%を超えていなかった。得られた組成物は、50重量%の元素Cu、25.2重量%の元素Zn、7.4重量%の元素Al及び0.85重量%の元素Naを含んでいた。Cu：Zn：Alの原子比は、2.0：1.0：0.7であった。比表面積は、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔容積は $0.20\text{ cm}^3/\text{g}$ であり、平均孔径は、 15.2 nm であった。組成物の式は、 $\text{Cu}_{0.33}\text{Zn}_{0.67}\text{Al}_2\text{O}_4$ であり、高度に分散した結晶性CuO及びZnO相を含んでいた。

【0095】

実施例12

本実施例において、溶液Aは、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を含まないが、7.5gの $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0.04モル)、3.8gの $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0.02モル)及び45.7gの $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (0.14モル)のみが500mLの蒸留水中に溶けていた。溶液Aは4.2のpHを有していた。

【0096】

溶液Dは、15.0gの $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (0.16モル)及び18.0gの NH_4CO_3 (0.23モル)を600mLの蒸留水中に含んでいた。溶液Dは8.0のpHを有していた。

【0097】

焼成後、組成物は、6.5重量%の元素Cu、3.85重量%の元素Zn及び7.8重量%の元素Ceを含んでいた。Cu：Zn：Ceの原子比は、1.7：1：9.5であり、比表面積は $85\text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔容積は $0.23\text{ cm}^3/\text{g}$ であり、平均孔径は 10.9 nm であった。XRDにより観察された組成物は、高度に分散した結晶性 CeO_2 相であった。Cu及びZnの結晶性相は、検出されなかった。

【0098】

実施例13

実施例2～12において調製された触媒を、酸化硫黄含有化合物を含む燃料油を脱硫するそれらの能力について試験した。チオフェン、DBT(ジベンゾチオフェン)及び4,6-DMDBTを含有する燃料を調製した。燃料を気体状態へ加熱し、触媒化合物全体を通過させた。以下の表において、触媒(「Cu-Zn-Al」、「Cu-Zn-Al-Ce」又は「Cu-Zn-Ce」)の式は、(1)又は(2)に続く。これは、実施例2～12の溶液B、C及びDの性質を指し、(1)は、Na含有溶液(溶液B中)を指し、(2)は、アンモニウム含有溶液(溶液C及びD中)を指す。最終的な数は、触媒を製造するためにどの実施例を使用したかを示す。

【0099】

チオフェン及びDBTを含有するディーゼル燃料は、以下の特性を有していた：264のT50、351のT95、20で 0.841 Kg/L の密度、及び1.93重量%の硫黄。チオフェンを、実施例2の方法により調製した触媒を用いて酸化した。同様に、4,6DMDBTを、実施例2、3及び6の方法により調製した触媒を用いて酸化した。表5、6及び7は、これらの結果を示す。

【表5】

表5 オクタン溶液中のチオフェンの酸化

触媒	T °C	S 含有量 Ppmw	O ₂ /S	GHSV h ⁻¹	WHSV h ⁻¹	S 除去率 W%	HC 変換率 W%
Cu-Zn-Al (1)-2	329	1000	59	22500	28	90	1.2

10

20

30

40

【表 6】

表6 トルエン溶液中のDBTの酸化

触媒	T ℃	S 含有量 Ppmw	O ₂ /S	GHSV h ⁻¹	WHSV h ⁻¹	S 除去率 %	HC 変換率 %
Cu-Zn-Al (1)-2	300	800	80	2600	6	87	2.1
Cu-Zn-Al (2)-3	360	900	139	2900	6	53	3.5
Cu-Zn-Al (1)-4	385	900	120	3700	8	69	3.9
Cu-Zn-Al (1)-5	370	900	95	3200	8	31	2.9
Cu-Zn-Al-Ce (2)-6	350	900	140	2900	6	55	3.1
Cu-Zn-Al-Ce (2)-7	400	900	140	3100	6	26	3.0
Cu-Zn-Al (1)-8	350	1100	100	1700	6	33	1.3
Cu-Zn-Al (1)-9	340	1000	120	3900	6	48	3.7
Cu-Zn-Al (1)-10	400	1500	40	27000	28	66	1.7
Cu-Zn-Al (1)-11	340	1100	60	1500	6	24	3.3
Cu-Zn-Ce (2)-12	310	800	70	2600	6	22	1.9
Cu-Zn-Ce (2)-12	330	4100	30	4100	6	14	4.2

10

20

【表 7】

表7 トルエン溶液中の4, 6-DMDBTの酸化

触媒	T ℃	S 含有量 Ppmw	O ₂ /S	GHSV h ⁻¹	WHSV h ⁻¹	S 除去率 %	HC 変換 率 %
Cu-Zn-Al (1)-2	312	900	140	2085	6	81	3.8
Cu-Zn-Al (2)-3	350	1000	140	2100	6	78	3.5
Cu-Zn-Al-Ce (2)-6	350	1000	140	2100	6	37	4.1

【0100】

約0.16体積%のH₂S、0.118体積%のSO₂、及び5体積%のCO₂が、ディーゼル燃料の酸化の際に反応器の出口で検出された。

【0101】

これらの表において、「GHSV」は、ガス体積率（触媒のリットル当たりの、リットル/時として）を指し、「WHSV」は、重量空間速度：触媒の重量に対する供給速度（Kg/時）を意味する。「O₂/S」は、酸素が試験される材料へ導入された速度をさす。「S」及び「HC」は、「硫黄」及び「炭化水素」をそれぞれ指す。

【0102】

前述の実施例は、例えば、ガス状の硫黄含有炭化水素からの硫黄の酸化除去、及び組成物を生成する方法並びにそれらの使用において、有用な触媒組成物を含む、本発明の特徴を記載している。

40

【0103】

上記のように、上掲の組成物は、金属酸化物の画定された量を含む。本発明により許容される重量百分率は、5～20重量%未満の酸化亜鉛、10～50重量%の酸化銅、及び20～70重量%の酸化アルミニウムである。酸化セリウムが存在する場合、その量は、組成物の0.1～10重量%の範囲であり得る。

【0104】

前述の構造は、HRTMデータによるスピネルに対応する格子定数、及びEDX分析から求めた化学式Cu_xZn_{1-x}Al₂O₄を有する。スピネルについての標準的な式はMAl₂O₄であり、式中「M」は、金属又は金属の組み合わせを意味する。スピネル

50

内において、 ZnO 及び CuO は、高度に分散された結晶として存在している。 Ce_2O_3 が存在する場合、それは、 $5\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ の直径の範囲の粒子を有する、粒子形態である。特定の実施形態において、 x は $0.1 \sim 0.6$ の範囲、更なる実施形態において、 $0.2 \sim 0.5$ の範囲である。

【0105】

本発明の方法及びシステムを上述及び添付の図面に記載してきたが、変化形も当業者には明らかであり、本発明の保護の範囲は、以下の特許請求の範囲により画定される。

【図1】

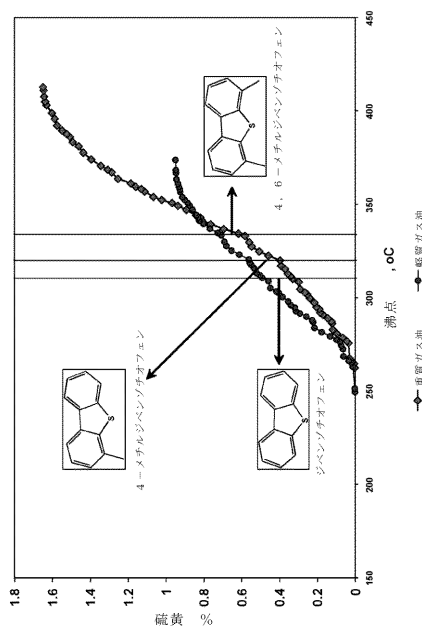


図1
先行技術

【図2】

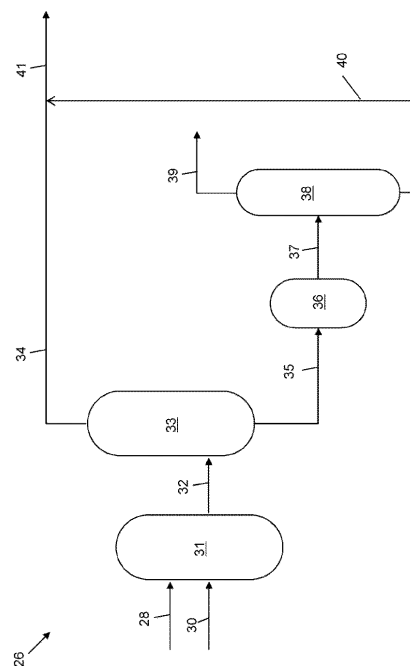


図2

【図 3】

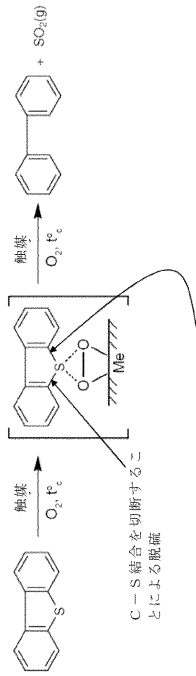


図 3 A

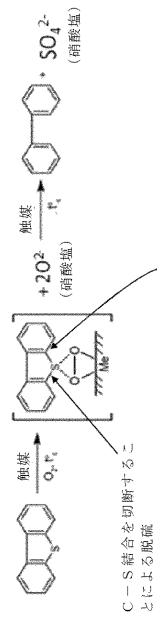


図 3 B

フロントページの続き

- (74)代理人 100104592
弁理士 森住 憲一
- (74)代理人 100197572
弁理士 尼崎 匡
- (72)発明者 アブデヌール・ブラヌ
サウジアラビア 3 1 3 1 1 ラス・タヌラ、サウディ・アラムコ、ピー・オー・ボックス 1 6 3 4
- (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
- (72)発明者 ジンフェル・イスマギロフ
ロシア 6 3 0 0 9 0 ノヴォシビルスク、ウーリツァ・ブラヴディ 1 番、アパートメント 3
- (72)発明者 スヴェトラナ・ヤシュニク
ロシア 6 3 0 0 9 0 ノヴォシビルスク、ウーリツァ・ウチェンニク 8 番、アパートメント 1 1 6
- (72)発明者 ミハイル・ケルジェンツェフ
ロシア 6 3 0 1 2 8 ノヴォシビルスク、ウーリツァ・ポレヴァヤ 1 4 番、アパートメント 1 2 8
- (72)発明者 ヴァレンティン・パルモン
ロシア 6 3 0 1 2 8 ノヴォシビルスク、ウーリツァ・ヴォイエヴォズコゴ 4 番

審査官 大島 彰公

- (56)参考文献 米国特許出願公開第 2 0 1 1 / 0 2 2 0 5 5 0 (U S , A 1)
Lida Gao et al. , Hydrotalcite-like Compounds Derived CuZnAl Oxide Catalysts for Aerobic Oxidative Removal of Gasoline-Range Organosulfur Compounds , Energy & Fuels , 米国 , American Chemical Society , 2 0 0 9 年 , vol. 23 , 624-630

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4、
C 1 0 G 1 / 0 0 - 9 9 / 0 0