

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6144352号
(P6144352)

(45) 発行日 平成29年6月7日(2017.6.7)

(24) 登録日 平成29年5月19日(2017.5.19)

(51) Int.Cl. F I
C 1 O G 27/04 (2006.01) C 1 O G 27/04

請求項の数 16 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2015-541969 (P2015-541969)	(73) 特許権者	511304464
(86) (22) 出願日	平成25年11月9日 (2013.11.9)		サウジ アラビアン オイル カンパニー
(65) 公表番号	特表2015-533927 (P2015-533927A)		サウジアラビア王国 3 1 3 1 1 ダーラ
(43) 公表日	平成27年11月26日 (2015.11.26)		ン, ボックス 5 0 0 0
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/069353	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開番号	W02014/074958		弁理士 田中 光雄
(87) 国際公開日	平成26年5月15日 (2014.5.15)	(74) 代理人	100101454
審査請求日	平成28年5月16日 (2016.5.16)		弁理士 山田 卓二
(31) 優先権主張番号	61/724, 672	(74) 代理人	100104592
(32) 優先日	平成24年11月9日 (2012.11.9)		弁理士 森住 憲一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100197594
			弁理士 川添 雅史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化的脱硫方法および気体状酸化剤を高めた供給物を用いたシステム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a. 炭化水素原料中において一部の気体状酸化剤を溶解するための予め決められた温度および圧力の条件下で混合ゾーンにおいて、有機硫黄化合物を含む炭化水素原料および過剰の気体状酸化剤を混合し、未溶解の気体状酸化剤部分および気体状酸化剤の多い炭化水素原料の液相部分の混合物を製造すること；

b. 工程 (a) からの混合物をフラッシュゾーンに通すこと；

c. フラッシュゾーンにおいて、液相の気体状酸化剤の多い炭化水素原料から軽質炭化水素化合物および未溶解の気体状酸化剤をフラッシュすること；および

d. フラッシュゾーンから、液相の気体状酸化剤の多い炭化水素原料を酸化反応ゾーンに通し、有機硫黄化合物の酸化に効果的な条件下にて酸化反応ゾーンにおいて気体状酸化剤が多い炭化水素原料を保持すること

を含む、酸化的脱硫方法。

【請求項 2】

炭化水素および酸化された有機硫黄化合物の混合物を製造し、さらに、

e. 炭化水素および酸化された有機硫黄化合物の混合物から、酸化された有機硫黄化合物を分離すること；および

f. 有機硫黄化合物の濃度が低下した炭化水素生成物を回収することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

10

20

g. 一部の炭化水素生成物を工程（f）から工程（a）に希釈剤として循環させることをさらに含む、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

未溶解の気体状酸化剤を混合ゾーンに循環させる、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

工程（a）～（d）は1 bar～100 barの間の圧力において行われる、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

工程（a）～（d）は1 bar～50 barの間の圧力において行われる、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

工程（a）～（d）は1 bar～30 barの間の圧力において行われる、請求項1に記載の方法。

【請求項8】

a. 炭化水素原料中において一部の気体状酸化剤を溶解するための予め決められた温度および圧力の条件下で混合ゾーンにおいて、有機硫黄化合物を含む炭化水素原料、過酸化物前駆体、および過剰の気体状酸化剤を混合し、未溶解の気体状酸化剤部分および気体状酸化剤の多い炭化水素原料の液相部分の混合物を製造すること；

b. 工程（a）からの混合物をフラッシュゾーンに通すこと；

c. フラッシュゾーンにおいて、液相の過酸化物前駆体を含む気体状酸化剤の多い炭化水素原料から軽質炭化水素化合物および未溶解の気体状酸化剤をフラッシュすること；

d. フラッシュゾーンから、過酸化物前駆体を含む液相の気体状酸化剤の多い炭化水素原料を酸化反応ゾーンに通し、過酸化物酸化剤の生成に効果的な条件下において過酸化物前駆体を含む気体状酸化剤の多い炭化水素原料を保持すること；および

e. 有機硫黄化合物を酸化するための条件下において、工程（d）において生成した過酸化物酸化剤を、残る元の供給物および必要に応じて更なる供給物と共に保持することを含む、酸化的脱硫方法。

【請求項9】

炭化水素および酸化された有機硫黄化合物の混合物を製造し、さらに、

f. 炭化水素および酸化された有機硫黄化合物の混合物から、酸化された有機硫黄化合物を分離すること；および

g. 有機硫黄化合物の濃度が低下した炭化水素生成物を回収すること
をさらに含む、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

h. 一部の炭化水素生成物を工程（g）から工程（a）に希釈剤として循環させることをさらに含む、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

未溶解の気体状酸化剤を混合ゾーンに循環させる、請求項8に記載の方法。

【請求項12】

工程（a）～（e）は1 bar～100 barの間の圧力において行われる、請求項8に記載の方法。

【請求項13】

工程（a）～（e）は1 bar～50 barの間の圧力において行われる、請求項8に記載の方法。

【請求項14】

工程（a）～（e）は1 bar～30 barの間の圧力において行われる、請求項8に記載の方法。

【請求項15】

工程（d）は不均一触媒の存在下において行われ、酸化反応ゾーンは実質的な固相-液相において操作される、請求項1または8に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 16】

工程 (d) は均一触媒の存在下において行われ、酸化反応ゾーンは実質的な液相において操作される、請求項 1 または 8 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2012年11月9日に提出された米国仮特許出願番号61/724,672の優先権の利益を主張し、これは本出願に引用される。

【0002】

本発明は、炭化水素混合物の酸化的脱硫に関する。

10

【背景技術】

【0003】

硫黄含有サワー原油 (sour crude oil) 由来の石油製品の加工および最終使用中での硫黄化合物の大気中への排出は、健康および環境問題をもたらす。輸送および他の燃料製品に適用し得る厳しい硫黄削減仕様は精油産業に影響を与えており、精製業者は、ガスオイル中の硫黄含有量を10重量パーセント・パー・ミリオン (ppmw) 以下に大きく削減する投資を行う必要がある。米国、日本および欧州連合の国々等の先進工業国においては、輸送燃料用の精製所に、すでに環境的にクリーンな輸送燃料の製造が必要とされている。例えば、2007年に米国環境保護庁は、ハイウェイディーゼル燃料の硫黄含有量を500ppmw (低硫黄燃料) から15ppmw (超低硫黄燃料) に97%削減することを要求した。欧州連合は、2009年に販売されるディーゼルおよびガソリン燃料が10ppmw未満の硫黄を含むことを要求する、さらにより厳しい基準を制定した。他国は、米国および欧州連合を見習っており、精製所が超低硫黄レベルで輸送燃料を製造することを要求する規制を進めている。

20

【0004】

超低硫黄燃料の製造に向かう傾向に対応するため、精製業者は、多くの場合には既存の設備を利用することによって将来の仕様を最小限の追加投資で合わせることを確実にする柔軟性をもたらす方法または原油の中で選択しなければならない。水素化分解および2段階水素化処理等の技術は、クリーンな輸送燃料の製造に対して精製業者に解決法を提供する。これらの技術は利用可能であり、新しい根本的な製造設備を構築する際に適用することができる。

30

【0005】

500~3000ppmwの硫黄を含む輸送燃料を製造する、世界中に設置されている多くの水素化処理ユニットがある。このユニットは、比較的穏和な条件 (すなわち、180℃~370℃の範囲の沸点を有するストレートランガスオイルに対して、平方センチメートル当たり30キログラムの低い水素分圧) に対して設計され、操作されている。改修は、通常、上記した輸送燃料におけるより厳しい環境上の硫黄仕様に適合させるためにこの既存の設備をアップグレードすることが必要とされる。しかし、クリーンな燃料製造を得るための比較的厳しい操作上の要件 (すなわち、より高い温度および圧力) がゆえに、改修は大きなものであり得る。改修は、1以上の、新しい反応器の統合、水素分圧を高めるための気体精製システムの組込、反応器の内部構造および部品の再構築 (reengineering)、より活性な触媒組成物の利用、液-固接触を高めるための改良された反応器部品の設置、反応器容積の増加、および原料品質の向上を含み得る。

40

【0006】

通常、炭化水素燃料中に存在する硫黄含有化合物としては、脂肪族分子、例えば、スルフィド類、ジスルフィド類およびメルカプタン類、ならびにチオフェン、ベンゾチオフェンおよびその長鎖アルキル化由来物、およびジベンゾチオフェンおよび4,6-ジメチル-ジベンゾチオフェン等のそのアルキル由来物等の芳香族分子が挙げられる。芳香族硫黄含有分子は、脂肪族硫黄含有分子より高い沸点を有し、それ故に高沸点留分に、より富んでいる。

【0007】

50

さらに、ガスオイルの特定の留分は、異なる特性を有する。次の表は、アラビア軽質原油由来の軽質および重質ガスオイルの特性を説明する：

【0008】

【表1】

原料名		軽質	重質
混合比		-	-
API比重	°	37.5	30.5
炭素	W%	85.99	85.89
水素	W%	13.07	12.62
硫黄	W%	0.95	1.65
窒素	ppmw	42	225
ASTM D86蒸留			
IBP / 5 V%	°C	189/228	147/244
10 / 30 V%	°C	232/258	276/321
50 / 70 V%	°C	276/296	349/373
85 / 90V%	°C	319/330	392/398
95 V%	°C	347	
硫黄スペシエーション			
310°C未満の沸点の有機硫黄化合物	ppmw	4591	3923
ジベンゾチオフェン	ppmw	1041	2256
C ₁ -ジベンゾチオフェン	ppmw	1441	2239
C ₂ -ジベンゾチオフェン	ppmw	1325	2712
C ₃ -ジベンゾチオフェン	ppmw	1104	5370

【0009】

表1に記載されるように、軽質および重質ガスオイル留分はそれぞれ、319°Cおよび392°CのASTM（米国材料試験協会）D86 90V%ポイントを有する。さらに、軽質ガスオイル留分は、重質ガスオイル留分より少ない硫黄および窒素を含む（1.65W%の硫黄と比較して0.95W%の硫黄、および225ppmwの窒素と比較して42ppmwの窒素）。

【0010】

170°C～400°Cの範囲の沸点を有する中間留分カットは硫黄種を含むことが知られており、例えば、アルキル置換基を有する又は有しない、チオール類、スルフィド類、ジスルフィド類、チオフェン類、ベンゾチオフェン類、ジベンゾチオフェン類およびベンゾナフトチオフェン類である。（Huaら、「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年）、第101～109頁）。

【0011】

軽質および重質ガスオイルの硫黄の仕様および含有量は、従来2つの方法によって分析されている。1つ目の方法においては、硫黄種は構造群によって分類される。構造群には、ジベンゾチオフェンおよびそのアルキル化異性体等の、310°C未満の沸点の硫黄含有化合物を有する1つの群、ならびにC₁、C₂およびC₃とそれぞれ表される、1、2および3個のメチル置換されたジベンゾチオフェン類を含む別の群が含まれる。この方法に基づいて、重質ガスオイル留分は、軽質ガスオイルよりもアルキル化されたジベンゾチオフェン分子を含む。

【0012】

軽質および重質ガスオイルの硫黄含有量を分析する第2の方法においては、濃度変化お

よび傾向を観察するために、累積硫黄濃度が硫黄含有化合物の沸点に対して再度プロットされる。重質ガスオイル留分は、軽質ガスオイル留分と比較して、より高含有量のより重質の硫黄含有化合物を含み、より低含有量のより軽質の硫黄含有化合物を含む。例えば、軽質ガスオイル留分中における1104ppmwと比べて、5370ppmwのC₃-ジベンゾチオフェン、およびベンゾナフトチオフェン等のより嵩高い分子が重質ガスオイル留分中に存在することが見出されている。対照的に、軽質ガスオイル留分は、重質ガスオイルと比較して、より高含有量の軽質硫黄含有化合物を含む。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嵩高くない、310℃未満の沸点を有する。また、軽質ガスオイル留分と比較して重質ガスオイル留分中には、2倍のC₁およびC₂アルキル置換ジベンゾチオフェンが存在する。

10

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献1】Huaら、「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年）、第101～109頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

脂肪族硫黄含有化合物は、従来の水素化脱硫方法を用いることによって、より容易に脱硫される（不安定[labile]）。しかし、特定の高分岐状脂肪族分子は、硫黄原子除去の妨げになり得、従来の水素化脱硫方法を用いて脱硫するのはややより難しい（リフラクトリー[refractory]）。

20

【0015】

硫黄含有芳香族化合物の中で、チオフェン類およびベンゾチオフェン類は、水素化脱硫するのが比較的容易である。環式化合物へのアルキル基の付加は、水素化脱硫の難度を高める。ベンゾチオフェン族への別の環の付加から生じるジベンゾチオフェン類は、脱硫するのがさらに難しく、その難度はそのアルキル置換に応じて大きく異なり、ジ-β置換は脱硫するのが最も難しく、そのため、その「リフラクトリー」という名称が正当化される。このβ置換は、触媒における活性サイトへのヘテロ原子の露出の妨げになる。

30

【0016】

したがって、リフラクトリーな硫黄含有化合物の効率的な除去は、達成するのが非常に難しく、そのため、炭化水素燃料中の硫黄含有化合物の超低硫黄レベルへの除去は、現在の水素化処理技術によっては非常にコストが高い。以前の規制が硫黄レベルを500ppmw以下まで許可していた時には、従来の水素化脱硫の能力を超えて脱硫する必要または動機がほとんどなく、そのため、リフラクトリーな硫黄含有化合物はターゲットとされなかった。しかし、より厳しい硫黄仕様に適合させるために、このリフラクトリーな硫黄含有化合物を炭化水素燃料流から実質的に除去しなければならない。

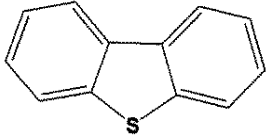
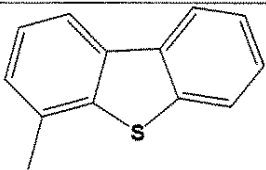
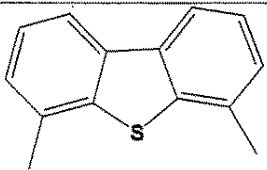
【0017】

250℃および300℃、40.7Kg/cm²の水素分圧での、Ni-Mo/アルミナ触媒を通じたその一次反応率に基づく硫黄含有化合物の相対反応性、および活性化エネルギーが、表2に記載されている（Steiner P.およびBlekkan E.A.、「Catalytic Hydrodesulfurization of a Light Gas Oil over a Nimo Catalyst: Kinetics of Selected Sulfur Components」、Fuel Processing Technology、79（2002年）、第1～12頁）。

40

【0018】

【表 2】

名称	ジベンゾチオフェン	4-メチル-ジベンゾチオフェン	4,6-ジメチル-ジベンゾチオフェン
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

10

【0019】

表2から明らかなように、ジベンゾチオフェンは、250℃において、リフラクトリーな4,6-ジメチルジベンゾチオフェンよりも57倍反応性が高い。その相対反応性は、操作の厳しさの増加につれて減少する。50℃の温度増加とともに、4,6-ジベンゾチオフェンと比較したジベンゾチオフェンの相対反応性は、57.7から7.3に減少する。

【0020】

20

石油蒸留物原料の非触媒的脱硫方法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き、例えば米国特許番号5,910,440；5,824,207；5,753,102；3,341,448および2,749,284に記載されている。

【0021】

一般に、酸化脱硫方法において、特定の硫黄含有炭化水素は非常に穏和な条件下で硫黄および酸素を含む化合物、例えばスルホキシド類またはスルホン類等に変換され、これらは異なる化学的および物理的特性を有し、これにより元の炭化水素流のバランス (balance) から硫黄含有化合物を除去することが可能となる。酸化された硫黄化合物の除去のための技術には、抽出、蒸留および吸着が含まれ得る。

【0022】

30

化石燃料留分を含むヘテロ原子の酸化はよく知られた技術である。酸化反応は、過酸化水素、t-ブチル-過酸化物もしくは他の有機過酸化物等の液体状過酸化物、または空気もしくは酸素もしくは窒素の酸化物等の気体状酸化剤のいずれかを用いて行われる。液相酸化反応は、単相（均一触媒）または二相の液相系（不均一触媒）であってよい。気相酸化反応は、気相（酸化剤）液相（反応物）および固相（触媒）が存在する三相反応器において行われることが報告されている。気相系は、比較的大きな反応器および循環ガスコンプレッサーの使用を必要とする。

【0023】

酸化的脱硫方法における持続した改良にも関わらず、従来の気相操作に関連する問題を克服する改良された酸化的脱硫方法に対する要求が依然として存在する。

40

【課題を解決するための手段】

【0024】

上記の目的および更なる利点が、ここに記載される酸化的脱硫システムおよび方法によって提供され、ここでは、反応器への充填前に気体状酸化剤が炭化水素原料中に溶解される。

【0025】

ここで提供される酸化的脱硫方法は：

a. 炭化水素原料中に一部の気体状酸化剤を溶解させるのに効果的な予め決められた温度および圧力の条件下で混合ゾーンにおいて、有機硫黄化合物を含む炭化水素原料および過剰の気体状酸化剤を混合し、気体状酸化剤の多い炭化水素原料を製造すること；

50

b. 気体状酸化剤の多い炭化水素原料から軽質炭化水素化合物および未溶解の気体状酸化剤をフラッシュ（flash）すること；および
c. 有機硫黄化合物を酸化するのに効果的な条件下において気体状酸化剤の多い炭化水素原料を保持することを含む。

【0026】

ここで提供される別の酸化的脱硫方法は：

a. 炭化水素原料中に一部の気体状酸化剤を溶解するための予め決められた温度および圧力の条件下で混合ゾーンにおいて、有機硫黄化合物を含む炭化水素原料、過酸化前駆体、過剰の気体状酸化剤を混合し、気体状酸化剤の多い炭化水素原料を製造すること；
b. 過酸化前駆体を含む気体状酸化剤の多い炭化水素原料から軽質炭化水素化合物および未溶解の気体状酸化剤をフラッシュすること；
c. 過酸化剤の生成に効果的な条件下において、気体状酸化剤の多い炭化水素原料および過酸化前駆体の混合物を保持すること；および
d. 有機硫黄化合物を酸化するための条件下において、工程（c）において生成した過酸化剤を、炭化水素原料と共に保持することを含む。

【0027】

本発明の方法の他の態様、実施態様および利点を以下で詳細に説明する。さらに、上述の情報および後述の詳細な説明のいずれも、単に、特許請求された発明の性質および特徴を理解するための概説または構成を提供しようとする種々の態様および実施態様の説明例であると理解すべきである。付随の図面は、本発明の種々の態様および実施態様の理解を容易にするための代表的な方法工程の概略図を提供する。図面は、残りの明細書と共に、記載されるものの原理および作用および本発明の特許請求された態様および実施態様を説明するのに役立つ。

【0028】

本発明は、添付の図面を参照してさらに詳細に説明される：

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】図1は、ここで酸化的脱硫方法の実施態様の工程系統図（プロセスフローダイアグラム）である；

【図2】図2は、ここで酸化的脱硫方法の別の実施態様の工程系統図である；

【図3A】図3Aは、図1および2の方法および装置に適合する気体状酸化剤溶解システムの概略図である；

【図3B】図3Bは、ここで気体状酸化剤溶解システムにおける使用に適当な気体分配器の略図である；および

【図4】図4は、ここでの一実施例において用いられるシステムの工程系統図である。

【発明を実施するための形態】

【0030】

本方法に対する特定の実施態様によれば、酸化的脱硫反応に必要な気体状酸化剤の少なくとも実質的に一部は、酸素混合ゾーンにおいて酸化的脱硫反応器の上流で原料中に溶解し、更なる実施態様においては、全ての気体状酸化剤は供給物流中に溶解する。

【0031】

本方法の更なる実施態様によれば、過酸化剤を発生するために用いられる気体状酸化剤の少なくとも実質的に一部は、インサイチュの過酸化剤発生および酸化的脱硫反応のための1以上の反応器の上流で供給物流中に溶解し、更なる実施態様においては、インサイチュの過酸化剤発生のための全ての必要な気体状酸化剤は供給物流中に溶解する。

【0032】

酸化的脱硫反応中において、供給物に含まれる有機硫黄化合物は、対応するスルホキンド類および／またはスルホン類に選択的に変換される。有機硫黄化合物は、その酸化生成

物スルホン類と比べて非常に非極性の分子である。したがって、精製流に通常含まれるベンゾチオフェン類およびジベンゾチオフェン類等のヘテロ芳香族スルフィド類を選択的に酸化することによって、高い極性特性がこれらのヘテロ芳香族化合物に付与される。硫黄化合物における極性の増加は、例えば抽出および／または吸着等の既知または今後開発される方法による、これらの化合物の除去を容易にする。同じく、有機窒素化合物は同一または類似のメカニズムによって酸化および分離される。

【0033】

気体状酸化剤は、液体原料中に気体状酸化剤を溶解するのに効果的な条件下で混合ゾーンにおいて、一般に液相の原料（および、特定の実施態様においては、過酸化前駆体）と混合される。反応器に充填する前に炭化水素原料中に溶解させた気体状酸化剤により、
10 実質的な液相操作が可能となる。この液相酸化反応は、均一触媒を用いる実施態様において、実質的に単相であってよく、または不均一触媒を用いる実施態様において実質的に二相（固-液）であってよい。

【0034】

一般に、原料をターゲットの反応ゾーン温度に加熱する。原料を、加熱前、加熱中および／または加熱後に酸素含有流と接触させてよい。

【0035】

特定の実施態様において、気体状酸化剤の多い供給物を用いた酸化方法は、気体状酸化剤および／または炭化水素供給物流の温度を上げるために、混合ゾーンの上流で予加熱工程から始める。
20

【0036】

ある実施態様において、酸化的脱硫システムが図1に示され、これは一般に混合ゾーン10、加熱ゾーン20、フラッシュゾーン30、酸化反応50および酸化副生成物分離ゾーン60を含む。ベンゾチオフェンおよびジベンゾチオフェン等の所望でないヘテロ芳香族スルフィド類を含む原料1ならびに気体状酸化剤流2を、混合ゾーン10において密に混合し、原料中において気体状酸化剤の少なくとも一部を溶解させ、ここで、その実質的に一部は液相中である。混合物を加熱ゾーン20、例えば1以上の加熱炉において、反応温度まで加熱し、加熱した混合物をフラッシュゾーン30、例えば1以上のフラッシュドラム容器（flash drum vessel）に通す。原料および気体状酸化剤を、加熱ゾーン20と共に、またはその代わりとして、例えば1以上の供給物/流出物熱交換器において、別個に加熱して（示されて
30 いない）、酸化反応ゾーンの流出物から熱を回収してもよい。飽和の気体状酸化剤を含む酸化剤の多い供給物流4は、底部流としてフラッシュゾーン30から移され、酸化反応ゾーン50に通される。過剰の酸化剤気体および原料の軽質成分を含み得る過剰気体3は、フラッシュゾーン30においてフラッシュされる。流3の全てまたは一部を、場合により原料と混合するために、混合ゾーン10に循環してよい（図1において破線により表される）。酸化反応ゾーン50からの、反応器流出物5、酸化された生成物は、分離ゾーン60に通され、スルホキシド類および／またはスルホン類を含む酸化副生成物流6を分離し、脱硫化された炭化水素流7を回収する。特定の任意的な実施態様において（図1において破線により表される）、例えば、溶解した気体状酸化剤の濃度を増加させるために、脱硫化された炭化水素流出物7の一部9を、希釈剤流として反応器に戻し循環させる。更なる任意的な実施
40 態様において（図1において破線により表される）、更なる原料11を、酸化的反応ゾーン50に導入してよい。

【0037】

別の実施態様において、酸化的脱硫システムが図2に示され、これは一般に混合ゾーン110、加熱ゾーン120、フラッシュゾーン130、インサイチュの過酸化物発生ゾーン140、酸化反応ゾーン150および酸化副生成物分離ゾーン160を含む。ベンゾチオフェン類およびジベンゾチオフェン類等の所望でないヘテロ芳香族スルフィド類を含む原料101、過酸化前駆体化合物を含む流112および気体状酸化剤流102を、混合ゾーン110において密に混合し、原料および過酸化前駆体において気体状酸化剤の少なくとも一部を溶解させ、ここで、その実質的に一部は液相である。この混合物を加熱ゾーン120、例えば1以上の加熱
50

炉において反応温度まで加熱し、加熱した混合物をフラッシュゾーン130に通す。原料流102、過酸化物前駆体化合物を含む流112および気体状酸化剤102を、加熱ゾーン120と共に、またはその代わりとして、例えば1以上の供給物/流出物熱交換器において、別個に加熱して（示されていない）、酸化反応ゾーンの流出物から熱を回収してもよい。飽和の気体状酸化剤および過酸化物前駆体を含む酸化剤の多い供給物流104は、底部流としてフラッシュゾーン130から移され、インサイチュの過酸化物発生ゾーン140に通される。過剰の酸化剤気体および原料の軽質成分を含み得る過剰気体103は、フラッシュゾーン130においてフラッシュされる。流103の全てまたは一部を、必要に応じて原料および過酸化物前駆体との混合のために、混合ゾーン110に循環してよい（図2において破線により表される）。ゾーン140内においてインサイチュで発生した過酸化物を含む流出物流114を酸化反応ゾーン150に通す。酸化反応ゾーン150からの、反応器流出物105、酸化された生成物は、分離ゾーン160に通され、スルホキシド類および／またはスルホン類を含む酸化副生成物流106を分離し、脱硫化された炭化水素流107を回収する。特定の任意的な実施態様において（図2において破線により表される）、例えば、溶解した気体状酸化剤の濃度を増加させるために、脱硫化された炭化水素流出物107の一部109を、希釈剤流として反応器に戻し循環させる。更なる任意的な実施態様において（図2において破線により表される）、更なる原料111を酸化的反応ゾーン150に導入してよい。

10

【0038】

インサイチュで発生する有機過酸化物は、一般式 $R'-OO-R$ 〔式中、 R は、酸化の影響を容易に受ける露出した第3級水素を有する1以上のアルキル基を用いて置換された1つの芳香族、多重環芳香族またはナフテノ芳香族を含む有機基を表し、 R' は好ましくは水素である〕を有する。

20

【0039】

図1および2の実施態様における反応器上流の混合ゾーンは、気体状酸化剤、新たな原料および、必要に応じて反応器を通った循環生成物を受ける。供給物は、必要な気体状酸化剤の少なくとも実質的に一部を原料中に溶解させるための予め決められた圧力、温度およびモル比率の条件下で、気体状酸化剤を用いて飽和させて、反応器流入物として組み合わせた供給物/溶解気体状酸化剤流を製造する。さらに、導管、ヒーターおよびフラッシュ容器を含む、混合ゾーンの下流での気体および液体成分の滞留時間は、気体と液体との更なる相互作用を促進し、液体原料中に気体を溶解させることができる。

30

【0040】

気相酸化剤は、炭化水素原料において必要な気体状酸化剤の少なくとも実質的に一部を溶解し、反応器に流入物として溶解した気体状酸化剤を含む実質的に単相の液体炭化水素原料を製造するために反応器の上流で予め決められた条件下において原料をフラッシュすることによって最小限にされ、取り除かれる。ある実施態様において、気体状酸化剤は、選択した温度および圧力において飽和レベル以上である。

【0041】

特定の高い圧力条件は、混合ゾーンから反応ゾーンを通じた一連のユニット操作を通して維持され、気体を液相中に飽和に溶解させて保持することができる。フラッシュゾーンからのフラッシュされた気体は、必要な圧力下において維持されてよく、または混合ゾーンに循環する前に圧縮してよい。循環される炭化水素（流9、109）および更なる炭化水素供給物（流11、111）を、混合ゾーンの操作圧力において混合ゾーンに導入してもよい。

40

【0042】

この簡素化された概略図および説明のために、精製操作において通常使用され、当業者によく知られた数多くのバルブ、ポンプ、温度センサー、電子制御装置等は示されていない。

【0043】

気体状酸化剤は、分子酸素 O_2 、空気等の O_2 を含む混合物、または酸化的脱硫反応において反応物として適当な他の気体状の酸素源を含んでよい。特定の実施態様において、酸素欠乏空気を、気体状酸化剤として用いることができ、すなわち、酸素の濃度が約21体積%

50

未満であり得る。酸素含有流は通常、少なくとも0.01体積%の酸素含有量を有する。その気体は、必要に応じて窒素等の不活性希釈剤と組み合わせて、空気から供給される。他の気体状酸化剤を用いてもよく、例えば窒素の酸化物である。

【0044】

本方法における混合ゾーンは、十分な気体状酸化剤を炭化水素原料中に溶解させるような、実質的に液体の原料および気体の必要な密な混合を達成する適当な装置であってよい。他の実施態様において、混合ゾーンは、気体状酸化剤および原料用の共同の入口を含んでよい。効果的なユニット操作は、1以上の気体-液体分配容器が含まれ、この装置は、スパージャー、噴出ノズル、または気体状酸化剤を液体炭化水素中に乱流混合して噴出し、それにより供給物への気体の飽和を促進する十分な速度をもたらす他の装置を含み得る。適当な装置は、図3Aおよび3Bに対して記載されている。

10

【0045】

特定の実施態様において、例えば図3Aに示されるが、カラムが気体分配容器270として用いられ、ここで、気体状酸化剤202は、複数の位置202a、202b、202c、202dおよび202eにおいて噴出される。気体状酸化剤は、原料中に気体状酸化剤を効率的に溶解するのに十分に混合するために、分配器を通してカラム中に噴出される。例えば、適当な噴出ノズルが、近接の複数のプレート（位置202a～202d）およびカラムの底部（位置202e）にも備えられてよい。原料201（または、図2の実施態様におけるように、原料および過酸化物前駆体の組み合わせ）が、カラムの底部または上部から供給されてよい。流出物272は、酸化剤の多い原料（または、図2の実施態様におけるように、原料および過酸化物前駆体の組み合わせ）である。

20

【0046】

種々のタイプの分配器装置を用いることができる。例えば、図3Bを参照すると、気体分配器には、混合ゾーンにおいて飽和状態を達成するためにカラムまたは容器において気体状酸化剤を流れる炭化水素原料中に均一に分配するように設計されたノズルおよび／またはジェットが備え付けられた管状噴出器が含まれる。

【0047】

酸化的脱硫を行う炭化水素流は、天然に存在する化石燃料、例えば原油、ピチューメン、バイオ燃料、シェールオイル、石炭液化油、中間精製品またはその蒸留留分、例えばナフサ、ガスオイル、真空ガスオイルまたは減圧残油またはその組み合わせ由来であり得る。当業者は特定の他の炭化水素流が本発明のシステムおよび方法の実施から利益となり得ると理解するだろうが、適当な原料は約36℃～約2000℃の範囲の沸点を有する任意の炭化水素混合物であってよい。

30

【0048】

ここに記載される混合ゾーンおよびフラッシュゾーンを用いて、機能上効果的な量の気体状酸化剤を、炭化水素原料（または、図2の実施態様におけるように、原料および過酸化物前駆体の組み合わせ）中に溶解してよい。原料中に溶解した気体状酸化剤の量は、混合ゾーンおよびフラッシュゾーンの操作条件、および供給物の沸点を含む種々の要因に依存する。

【0049】

一般に、ここに記載された方法における混合ゾーンに対する操作条件には、約1～100bar、特定の実施態様においては約1～50bar、更なる実施態様においては約1～30barの範囲の圧力；約20℃～400℃、特定の実施態様においては約20℃～300℃、更なる実施態様においては約20℃～200℃の範囲の温度；約0.1～30分、特定の実施態様においては約0.1～15分、更なる実施態様においては約0.1～5分の滞留時間；および約1：1～100：1、特定の実施態様においては約1：1～30：1、更なる実施態様においては約1：1～5：1の、硫黄に対する酸化剤（O₂）のモル比率が含まれる。

40

【0050】

不均一触媒を用いた特定の実施態様においては、酸化的脱硫反応ゾーンは、当業者に既知の適当な液体-固体反応ゾーンであってよい。例えば、反応ゾーンには、1以上の反応

50

器、例えば固定床反応器、沸騰床 (ebullated bed) 反応器、スラリー床 (slurry bed) 反応器、移動床反応器、連続攪拌槽反応器、および／または管状反応器が含まれ得る。固定床反応器は、多数の触媒床を含んでもよい。

【0051】

酸化触媒は、Mn、Co、Fe、CrおよびMoから選択されるものを含む、周期表のVB族～VIII B族からの金属を有する1以上の不均一触媒から選択され得る。適当な触媒材料は、上記のように一般式 M_xO_y の少なくとも1つの酸化物を含み、元素Mは、好ましくはチタン、ジルコニウム、バナジウム、クロム、モリブデンおよびタングステンからなる群から選択される。モリブデン酸化物 MoO_3 、バナジウム酸化物 V_2O_5 およびジルコニウム酸化物 ZrO_2 は、単独または混合物いずれにおいても、有用であり得る。触媒材料は、粉末状、球状または押出物の形状で提供されてよい。

10

【0052】

例えば不均一触媒系を用いたここに記載される特定の実施態様により、本方法に対する適用の範囲が可能となる。例えば、ここに記載される方法は、例えば末端 (terminal)、パイプライン (pipeline)、ガレージ (garage)、フォアコート (forecourt) におけるスキッド装着ユニット、または硫黄感应性炭化水素改質装置および燃料電池が用いられたボード燃料電池含有輸送機において行うことができる。

【0053】

特定の実施態様において、触媒は適当な均一酸化的脱硫触媒であってよく、これは、原料と混合され、例えば銅、亜鉛、セリウム、コバルト、タングステン、ニッケル、バナジウム、モリブデン、白金、パラジウム、鉄およびその混合物の酸化物および／または有機金属錯体等である。

20

【0054】

一般に、ここに記載される方法での酸化反応ゾーンにおける操作条件は、約1~100bar、特定の実施態様においては約1~50bar、更なる実施態様においては約1~30barの範囲の圧力；約20℃~400℃、特定の実施態様においては約20℃~300℃、更なる実施態様においては約20℃~200℃の範囲の温度；約5~180分、特定の実施態様においては約15~90分、更なる実施態様においては約15~30分の滞留時間；および約1:1~100:1、特定の実施態様においては約1:1~30:1、更なる実施態様においては約1:1~5:1の、硫黄に対する酸化剤 (O_2) のモル比率が含まれる。

30

【0055】

ここに記載される方法におけるフラッシュ容器に対する操作条件には、約1~100bar、特定の実施態様においては約1~50bar、更なる実施態様においては約1~30barの範囲の圧力；約20℃~400℃、特定の実施態様においては約20℃~150℃、更なる実施態様においては約20℃~200℃の範囲の温度；約5~180分、特定の実施態様においては約15~90分、更なる実施態様においては約30~30分の滞留時間；および約1:1~100:1、特定の実施態様においては約1:1~30:1、更なる実施態様においては約1:1~5:1の、硫黄に対する酸化剤のモル比率が含まれる。

【0056】

図2に対するここで記載される方法におけるインサイチュの過酸化物発生容器に対する操作条件には、約1~100bar、特定の実施態様においては約1~50bar、更なる実施態様においては約1~30barの範囲の圧力；約20℃~300℃、特定の実施態様においては約20℃~150℃、更なる実施態様においては約35℃~60℃の範囲の温度；約5~180分、特定の実施態様においては約15~90分、更なる実施態様においては約30~60分の滞留時間；および約1:1~100:1、特定の実施態様においては約1:1~30:1、更なる実施態様においては約1:1~4:1の、硫黄に対する酸化剤のモル比率が含まれる。

40

【0057】

スルホキシド類およびスルホン類の除去のための生成物分離ゾーンは、このために既知の適当なユニット操作 (operation) または一連のユニット操作、例えば1以上の抽出および／または吸着ユニット操作であってよい。

50

【0058】

本方法およびシステムによれば、酸素および液体炭化水素は、比較的高い圧力において容器内で接触させられ、その後、フラッシュドラムにおいて気体はフラッシュオフされ、それにより酸素含有液体が酸化的脱硫のために適当な反応器に送られ、ここで、重要なことは、気相の除去または最小化である。そのため、不均一触媒を用いた反応ゾーンにおいて、実質的に二相の系が提供され、これは、固体触媒相、および炭化水素および液体中に溶解した酸素の形状における液相を含む。

【0059】

これらのシステムおよび方法は、決められた圧力および温度で混合容器において気体状酸化剤を炭化水素液体と混合し、その後気相をフラッシュオフ（flashing off）することによって、酸化的脱硫における三相の反応器の使用を除外することができる。反応に十分な液相に溶解した酸素だけを、酸化反応器（または、図2の実施態様におけるインサイチュの過酸化物発生容器）に通す。

10

【0060】

気体溶解性は、炭化水素のタイプ、圧力および温度に依存する。炭化水素は、気体状酸化剤を吸収または溶解する特定の能力を有する。溶解した気体状酸化剤の濃度を上げるために、分離工程後の酸化反応器流出物または脱硫化された炭化水素を、希釈剤として反応器に戻し循環させてよい。

【0061】

したがって、本システムおよび方法において、三相の反応器の使用は除外され、酸化的脱硫に必要な気体状酸素（酸素、空気、窒素酸化物）が溶液中で利用可能である。オイル／酸素溶液（および、特定の実施態様においては、例えば生成物分離ゾーンからの脱硫化された炭化水素の形状での、希釈剤）は、その場合、オイルおよび酸素がその中で反応する適当な反応器に供給され得る。更なる気相の酸化剤は必要ではなく、それゆえ、酸素再循環が避けられる。したがって、従来的に大きな反応器を、非常により小さな又は単純な反応器に置き換えることができる。非常により小さな又は単純な反応器の使用に加えて、気相酸素循環コンプレッサーの使用を避けることができる。反応に必要な酸素の全ては反応器の前に溶液中で利用可能であるため、反応器内で酸素気体を循環する必要がなく、循環コンプレッサーに対する必要がない。循環コンプレッサーの除外、および例えばプラグフローまたは管状反応器の使用は、酸化方法の投資費用を大きく減少させる。

20

30

【実施例】

【0062】

炭化水素溶液における酸素

0.8346Kg/lの密度および500ppmwの硫黄含有量を有するディーゼルオイルの酸素溶解性を、Invensys System IncによりライセンスされたPROIIシミュレーションソフトを用いて算出した。フローダイヤグラムを図4に示す。ディーゼルオイルに対する蒸留データは、表3に与えられる。

【0063】

【表 3】

表 3 — ASTM D86蒸留

W% オフ (Off)	温度, °C
IBP	182
5%	198
10%	209
30%	236
50%	265
70%	295
90%	333
95%	341
EBP	352

10

【0064】

表 4 には、温度および圧力に応じたディーゼルオイルにおける酸素の溶解性（モル％）が示されている：

【0065】

【表 4】

表 4 — ディーゼルオイルにおける酸素の溶解性

20

圧力, bar	ディーゼルオイルにおける酸素のモル％ 温度			
	100°C	200°C	300°C	350°C
1	0.002	0.002	NA	NA
10	0.017	0.018	NA	NA
20	0.034	0.037	0.043	NA
30	0.050	0.055	0.065	NA
40	0.066	0.072	0.087	0.097
50	0.081	0.090	0.108	0.122
80	0.124	0.138	0.169	0.192
100	0.150	0.168	0.207	0.236
150	0.210	0.238	0.292	0.334
200	0.263	0.298	0.366	0.418

30

NAは全て蒸気相における。

【0066】

同じディーゼルに対して酸化的脱硫を行った。500ppmwの硫黄は、硫黄化合物の完全酸化のために溶液中に0.003モル％の酸素を必要とする。これは、2.35barの酸素分圧を必要とする。この反応は、10barで行われ、100°Cにおいて0.017モル％という過剰の酸化剤を反応に供給したとシミュレーションされた。

40

【0067】

表 5 には、例示的な方法における種々の流のモル分率および比率が示されている。

【0068】

【表 5】

流の名称 流の説明		VR	酸素	O2循環	VR+酸素
相		液体	蒸気	蒸気	液体
温度	C	400.000	90.000	200.000	200.000
圧力	KG/CM2	10.000	10.000	50.000	50.000
全モル比率	KG-MOL/HR	1.936	35.686	35.421	3.293
全質量比率	KG/HR	1000.001	1141.912	1134.374	1507.536
モル分率					
O2		0.000	1.000	1.000	0.122
HXDECANE		0.000	0.000	0.000	0.000
NBP 329		0.001	0.000	0.000	0.001
NBP 337		0.033	0.000	0.000	0.029
NBP 351		0.031	0.000	0.000	0.027
NBP 365		0.045	0.000	0.000	0.039
NBP 378		0.070	0.000	0.000	0.051
NBP 392		0.062	0.000	0.000	0.054
NBP 406		0.060	0.000	0.000	0.053
NBP 419		0.061	0.000	0.000	0.054
NBP 440		0.112	0.000	0.000	0.096
NBP 468		0.126	0.000	0.000	0.111
NBP 496		0.120	0.000	0.000	0.105
NBP 523		0.109	0.000	0.000	0.096
NBP 551		0.101	0.000	0.000	0.088
NBP 575		0.047	0.000	0.000	0.041
NBP 603		0.022	0.000	0.000	0.020
重量分率					
O2		0.0000	1.0000	0.9991	0.0086
HXDECANE		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
NBP 329		0.0006	0.0000	0.0000	0.0006
NBP 337		0.0200	0.0000	0.0002	0.0196
NBP 351		0.0202	0.0000	0.0001	0.0199
NBP 365		0.0307	0.0000	0.0001	0.0303
NBP 378		0.0499	0.0000	0.0002	0.0494
NBP 392		0.0466	0.0000	0.0001	0.0461
NBP 406		0.0483	0.0000	0.0001	0.0479
NBP 419		0.0516	0.0000	0.0000	0.0512
NBP 440		0.1032	0.0000	0.0000	0.1023
NBP 468		0.1285	0.0000	0.0000	0.1275
NBP 496		0.1338	0.0000	0.0000	0.1328
NBP 523		0.1330	0.0000	0.0000	0.1320
NBP 551		0.1330	0.0000	0.0000	0.1320
NBP 575		0.0665	0.0000	0.0000	0.0660
NBP 603		0.0342	0.0000	0.0000	0.0340
液体重量分率		1.0000	0.0000	0.0000	1.0000
全分子量		516.604	31.999	32.025	457.831

【0069】

本発明の方法およびシステムは、上記および添付の図面において記載されている；しかし、改良は当業者にとって明らかであろうし、本発明に対する保護の範囲は次の請求項によって規定されるべきである。

【図 1】

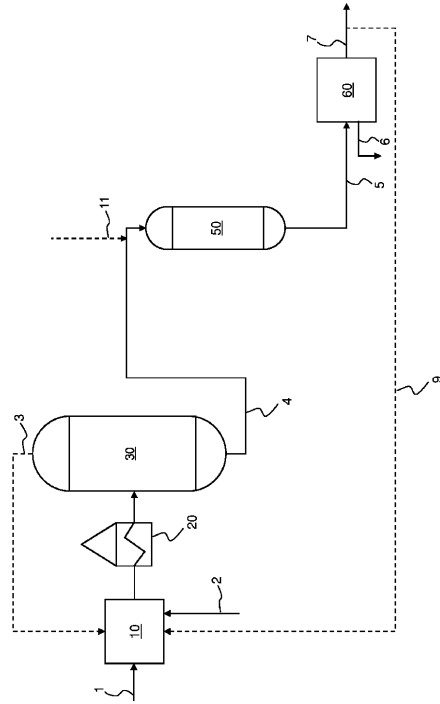


FIG. 1

【図 2】

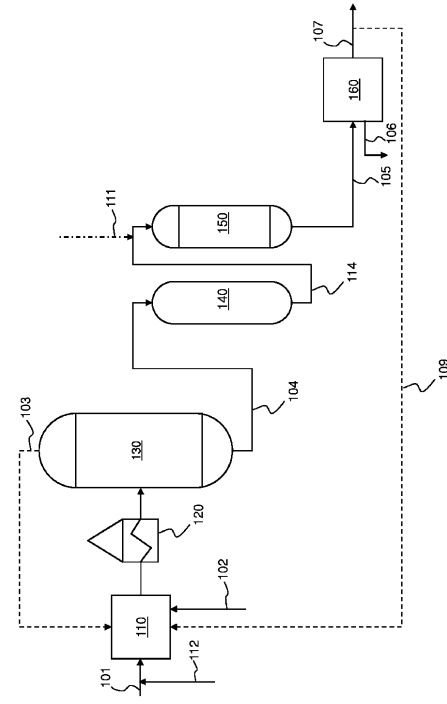


FIG. 2

【図 3 A】

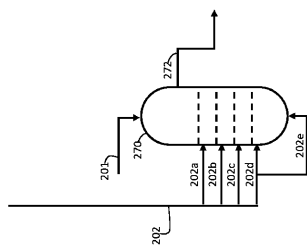


FIG. 3A

【図 3 B】

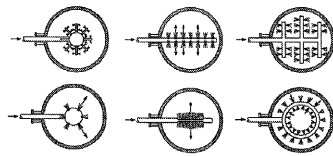


FIG. 3B

【図 4】

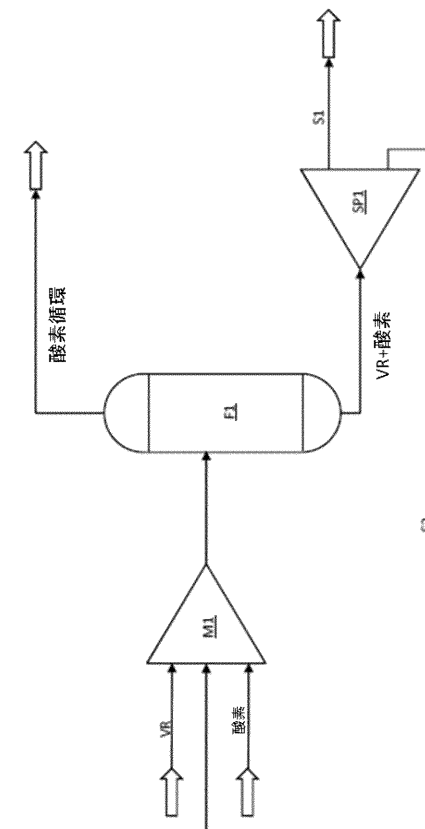


FIG. 4

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
- (72)発明者 アブデヌール・ブラヌ
サウジアラビア、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

審査官 森 健一

- (56)参考文献 米国特許第 7 2 9 7 2 5 3 (US, B1)
国際公開第 2 0 1 2 / 0 8 2 8 5 1 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 1 0 G 2 7 / 0 4