

⑫ 公開特許公報 (A)

平3-131685

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 10 G 45/56  
B 01 J 27/049  
27/051

識別記号

庁内整理番号

2115-4H

⑭ 公開 平成3年(1991)6月5日

※

審査請求 未請求 請求項の数 20 (全10頁)

⑮ 発明の名称 スラリー式水素化処理方法

⑯ 特 願 平2-260310

⑰ 出 願 平2(1990)9月28日

優先権主張 ⑱1989年9月28日 ⑲米国(U S) ⑳414166

㉑ 発 明 者 ウィリアム エドワード ウィンター ジュニア  
アメリカ合衆国 ルイジアナ州 ベイトン ルージュ マーク アンソニー ドライヴ 1026

㉒ 発 明 者 ウィラード ホール ソーイアー  
アメリカ合衆国 テキサス州 ダラス ストーン キヤニオン ロード 10702 アパートメント 154

㉓ 出 願 人 エクソン リサーチ アンド エンジニアリング コムパニー  
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07932 フローラム パーク パーク アベニュー 180番

㉔ 代 理 人 弁理士 中村 稔 外8名  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 スラリー式水素化処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) 高沸点芳香族化合物の水素化及び硫黄成分の脱硫を行なうための重化石燃料の水素化処理方法であって、

非貴金属を含有する水素化処理触媒の存在下、水素化処理ゾーンで重化石燃料を水素と反応させること；

水素化処理ゾーンの水素化生成物から該触媒を分離すること；

水素化処理ゾーンから分離した触媒再生ゾーンで触媒を水素ストリッピングすることにより再生すること；及び

再生した触媒を水素化処理ゾーンに再循環すること、

を含む方法。

(2) 触媒再生ゾーンの温度が約343.3℃～

415.6℃(650～780°F)であり、圧力が約56.2～281.3 kg/cm<sup>2</sup>(800～4000

psig)である請求項(1)記載の方法。

(3) 水素化処理ゾーンの温度が約343.3～415.6℃(650～780°F)であり、圧力が約56.2～281.3 kg/cm<sup>2</sup>(800～4000 psig)である請求項(1)記載の方法。

(4) 重化石燃料が石油、石炭、シェール油、ピチューメン、タールサンド、又は合成燃料、の転化工程の生成物である請求項(1)記載の方法。

(5) 重化石燃料が接触分解循環重油、コークス炉ガス油、又は真空ガス油である請求項(1)記載の方法。

(6) 重化石燃料が260～648.9℃(500～1200°F)の範囲で蒸留された原料油である請求項(1)記載の方法。

(7) 多段階の水素化処理ゾーンを包含する請求項(1)記載の方法。

(8) 触媒が硫化モリブデンを含んでなる請求項(1)記載の方法。

(9) 触媒がニッケル及び/又はコバルトを含む請求項(8)記載の方法。

- (10) 触媒が無機の酸化物に担持されている請求項(9)記載の方法。
- (11) 無機の酸化物がアルミナ、シリカ、チタニア、シリカアルミナ、シリカマグネシア、及びそれらの混合物からなる群から選ばれた物質である請求項(10)記載の方法。
- (12) 触媒の平均直径が $10\mu\sim 3.18\text{mm}$  ( $10\mu\sim 1/8$ インチ)である請求項(1)記載の方法。
- (13) 触媒の平均直径が $10\mu\sim 400\mu$ である請求項(1)記載の方法。
- (14) 触媒の表面積が $80\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ である請求項(1)記載の方法。
- (15) 触媒再生ゾーンの圧力が $105.5\sim 175.8\text{kg}/\text{cm}^2$  ( $1500\sim 2500\text{psig}$ )である請求項(1)記載の方法。
- (16) 水素ストリッピング速度が触媒 $453.6\text{g}$  ( $1\text{lb}$ ) 当り $4.25\times 10^{-3}\sim 1.98\times 10^{-1}\text{m}^3/\text{hr}$  ( $0.15\sim 7\text{SCF}/\text{lb cat-hr}$ )である請求項(1)記載の方法。
- (17) 原料 $453.6\text{g}$  ( $1\text{lb}$ ) 当り再生触媒を $45.4\sim 136.1\text{g}$  ( $0.1\sim 0.3\text{lbs}$ ) の速さで循環させる請求項(1)記載の方法。
- (18) 重化石燃料の水素化処理方法であって、水素化処理触媒の存在下、水素化処理ゾーンで重化石燃料を水素と反応させること；水素化処理ゾーンの水素化生成物から該触媒を分離すること；水素化処理ゾーンにおいて、温度約 $343.3\sim 415.6^\circ\text{C}$  ( $650\sim 780^\circ\text{F}$ )、圧力約 $56.2\sim 281.3\text{kg}/\text{cm}^2$  ( $800\sim 4000\text{psig}$ )下において、触媒 $453.6\text{g}$  ( $1\text{lb}$ ) 当り $4.25\times 10^{-3}\sim 1.98\times 10^{-1}\text{m}^3/\text{hr}$  ( $0.15\sim 7\text{SCF}/\text{lb cat-hr}$ )の水素ガス速度でストリッピングして触媒を再生し；及び原料 $453.6\text{g}$  ( $1\text{lb}$ ) 当り再生触媒を $45.4\sim 136.1\text{g}$  ( $0.1\sim 0.3\text{lbs}$ ) の速さで水素化処理ゾーンに再循環させること、を含む方法。
- (19) 循環連続工程で水素ストリッピングを行なうことによって触媒を再生する請求項(1)記載の方法。

法。

- (20) 循環連続工程で水素ストリッピングを行なうことによって触媒を再生する請求項(18)記載の方法。

### 3.発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、真空ガス油 (vacuum gas oils) 及び重質ガス油 (heavy gas oils) 等の重化石燃料原料の水素化処理に使う触媒スラリーの使用方法に関する。更に詳しくは、触媒を水素化処理ゾーンと水素ストリッピングゾーンを循環させることにより、高い触媒活性を維持する方法に関する。

〔従来技術〕

石油産業においては、重真空ガス油、特にコークス炉ガス油 (coker gas oils) の品質を液体接触分解 (FCC) 原料として適したものにするため、水素化処理が行なわれている。水素化処理は、多環系芳香族化合物を飽和化して、単環系芳香族化合物又は、完全に飽和のナフテン系化合物を生成する。接触分解において、コークス化の程度を低く、かつ、ガソリンの生成率を高く維持する技術を確率するのは重要である。部分的に水素化された芳香族化合物やナフテン系化合物が相応する生成物に分解されるのに反して、多環系芳香族化

合物は、モーガス (mogas) や加熱油等の生成物に効果的に分解されない。水素化処理は、更に、分解工程に抑制的に作用する硫黄や窒素を除去することができる。

水素化処理で使用する触媒は原料中の有機窒素化合物によって被毒する傾向がある。この化合物は触媒上に吸着して水素化反応に必要な活性点を覆ってしまい、水素化脱窒素反応の反応速度を低下させ、又は停止させてしまうのである。この問題はより高温にすることにより解決することができるが、高温では多環系芳香族化合物が、未反応のまま残り易く、望ましくない熱力学的平衡が成立する傾向にある。

本発明は、固定床式触媒を使用する従来の水素化処理方法において遭遇する、反応速度及び平衡限界の問題を回避することを目的とする。本発明は、更に、スラリー状触媒を使用する改善された水素化処理方法を提供することを目的とする。本発明は、更にまた、本発明方法で使用する触媒を、実質的に連続的な循環方式において、水素ストリ

ッピングによって再生する方法を提供することを目的とする。

本発明方法に比較し、従来の固定床式反応器での触媒の水素ストリッピングは、単に一時的に触媒を活性化するに過ぎないということが明らかになっており、その活性は僅か2、3日のうちに急速に消失してしまうのである。それ故、固定床式水素化処理方法においては、効果的な水素ストリッピングを行うために反応器の運転を頻繁に停止することが必要であり、これは経費の浪費になるのである。

これに対して、触媒を炭化水素油と混合した分散触媒のスラリーを用いる水素化処理方法が知られている。例えば、米国特許第4,557,821号 (ロペスら (lopez et al)) は、循環スラリー触媒を用いた重油の水素化処理方法を開示しており、他にも米国特許第3,297,563号、2,912,375号及び2,700,015号がスラリー式水素化処理方法を開示している。

〔発明が解決すべき課題〕

先行文献に開示されているスラリー式水素化処理方法には種々の問題が存在しており、これは明らかに商業化を阻害する。例えば、米国特許第4,557,821号、第2,912,375号及び2,700,015号に開示された方法によれば、触媒を空気酸化により再生する必要があるが、空気酸化は、触媒上の汚染物質を燃焼除去する前に、高価な錠付ホッパーを要し、水素化処理反応器と再生器との間の触媒存在空間の除圧が必要なので経費が掛かる。その上、空気による不純物の生成及び爆発の危険性を回避するために高価な装置が必要である。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、重化石燃料のスラリー式水素化処理方法において高い触媒活性を維持する方法の提供を企図したものであり、高沸点芳香族化合物の水素化並びに脱窒素及び脱硫を行うために、高沸点石油又は合成燃料を微粒子の水素化処理触媒と接触させるものである。触媒は水素化処理反応ゾーンと水素ストリッピング触媒再生ゾーンとの間を循環する。

上述の目的のほか種々の目的が、本発明により達成される。本発明は、

- (1) 水素化処理触媒の存在下、水素化処理ゾーンで重化石燃料を水素と反応させ;
- (2) 水素化処理ゾーンの水素化生成物から該触媒を分離し;
- (3) 触媒再生ゾーンで水素ストリッピングすることによって該触媒を再生し;
- (4) 再生した触媒を水素化処理ゾーンに再循環すること、

を含むものである。

本発明は、水素化処理ゾーンで使用した触媒を、循環、好ましくは連続工程において、水素ストリッピングすることによって再生するスラリー式水素化処理方法の提供を企図するものである。

触媒は、水素化処理ゾーンから分離した触媒再生ゾーンで再生され、水素化処理ゾーンに再循環される。更に、活性が衰え又は失活した触媒を系外に除去し又は再生しながら、新触媒又は再生 (再活性化) した触媒を連続的に添加することが

できる。触媒は、本発明方法に従って常に再生されているので、スラリー式水素化処理方法においては従来の固定床式水素化におけるよりも、より過酷な条件（そのような条件は触媒を失活させる傾向にあるが）で水素化処理を実施できるのである。従来の固定床式水素化処理では、触媒を交換するために、通常、約1又は2年間の運転で水素化処理装置を停止することになる。触媒の再生を組み入れた本発明のスラリー式水素化処理方法では、固定床式水素化に比し、触媒の活性が向上するのである。

水素をストリップングすることによって触媒を再生する本発明の水素化処理方法では、従来の固定床式水素化方法において生じる触媒の永久的な失活が軽減されることは、注目すべである。この触媒の永久的な失活は、重合反応の結果として生じるコーキングや、原料中に存在する有機金属化合物の存在によって引き起こされる金属失活が原因であると考えられている。このような重合反応は、触媒上に吸着した原料を水素で周期的に除去

失活する。本発明に使用する原料油は、 $565.6^{\circ}\text{C}$  ( $1050^{\circ}\text{F}$ )以上でその10%以上が沸騰するものであるべきではない。原料中の窒素分は、通常、1500 ppmより大きい。3環系以上の芳香族成分は、通常、25重量%又はそれ以上存在するであろう。極性芳香族化合物は、通常、5重量%又はそれ以上存在し、コンカーボンは、1重量%又はそれ以上含まれる。

本発明の方法に使用する触媒は、この技術分野ではよく知られており、硫化モリブデン、及びNi, Mo, Co, Fe, W, Mn等の遷移金属の硫化物の混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。典型的な触媒の組み合わせとしては、NiMo、CoMo、又はCoNiMoが挙げられ、一般的には、第VII族の金属の硫化物が適している（ここで引用している周期率表は、オハイオ州クリーブランドのケミカル・ラバー・パブリッシング・カンパニーが1964年に発行した「化学と物理のハンドブック (Handbook of Chemistry and Physics) 第45版に掲載された

して触媒を再生することによって防ぐことができる。

本発明のスラリー式水素化処理方法は、多環系芳香族化合物及び極性芳香族化合物、特に高分子量のアスファルテン化合物を相当濃度で含有する、接触分解循環重油 (HCCO)、コークス炉ガス油、及び真空ガス油 (VGO) 等の化石燃料類を含む多様な原料を処理することができるものである。石油、石炭、ピチューメン、タールサンド、又はシェール油から分留される類似のガス油は、本発明の方法に適した原料である。

本発明による処理方法に適した原料は、 $260\sim 648.9^{\circ}\text{C}$  ( $500\sim 1200^{\circ}\text{F}$ )の範囲、好ましくは $343.3\sim 593.3^{\circ}\text{C}$  ( $650\sim 1100^{\circ}\text{F}$ )の範囲の温度で蒸留される留分のガス油を包含する。 $648.9^{\circ}\text{C}$  ( $1200^{\circ}\text{F}$ )以上の温度の留分では、触媒に吸着した全ての原料を水素で除去するのは困難か、又は不可能であり、また、触媒がコークスに覆われてしまう。また、コンカーボン (concarbon)及びアスファルテン類が触媒を

ものである)。これら触媒原料は、単独で、又はアルミナ、シリカ、チタニア、シリカアルミナ、シリカマグネシア及びそれらの混合物等の無機酸化物を担体として使用することができる。USY等のゼオライトや、アルミナ化したCAB-O-SIL (aluminated CAB-O-SIL)等の酸マイクロ担体 (acid micro supports) は、これら担体と適宜混合して使用することができる。NiやMoのナフテン酸塩、又はリンモリブデン酸塩等の溶解性前駆体から現場で調製した触媒が適している。

一般に触媒粒子は直径が $1\mu\sim 3.18\text{mm}$  ( $1\mu\sim 1/8$ インチ)の範囲である。好ましくは、触媒粒子の直径は、水素化処理中、粒子内拡散限界を最小に又は無視できるようにするため、 $1\sim 400\mu$ の範囲内がよい。

担持触媒を使用する場合、Mo等の遷移金属は、5~30重量%の割合で存在させるのが適しており、好ましくは10~20重量%である。Ni及び/又はCo等の活性金属は、一般に1~15重量%

の割合で存在させる。触媒粒子の表面積は、約  $80 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは  $150 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$  が適している。

触媒は公知の方法で調製することができる。典型的には、アルミナ担体は、アルミン酸のアルカリ水溶液に酸性試薬を混合して、アルミナを含む物の形で沈澱させ、この含水アルミナの沈澱でスラリーをつくり、これを濃縮し、通常、触媒担体を得るために噴霧乾燥に付す。続いて、担体に触媒金属を含浸させたのち焼成するのである。担体を調製するための適切な試薬及び条件は、例えば、米国特許第3,770,617号及び第3,531,398号に開示されている。平均直径が  $200 \mu$  以下の触媒を調製するには、一般に、噴霧乾燥法が、触媒粒子の最終的な形状を得る最適の方法とされている。例えば、平均直径約  $0.794 \sim 3.18 \text{ mm}$  ( $1/32 \sim 1/8$  インチ) の大きい直径の触媒を調製するには、押出法が通常採用されている。平均直径が  $200 \mu$  から  $0.794 \text{ mm}$  ( $1/32$  インチ) の範囲の触媒粒子を調製するには、油滴法 (oil drop

method) が好ましい。よく知られている油滴法は、先行技術のどのような教示によっても、アルミナヒドロゾルの調製を含んでいおり、例えば、アルミニウムを塩酸と反応させてヒドロゾルを得、これを相応しいゲル化剤と化合させたのち、その混合物をヒドロゲルの球体が形成されるまで油浴中に落下するものである。その後、生成した球体は継続的に油浴から回収され、洗浄及び乾燥を経て焼成される。この処理はアルミナヒドロゲルを対応する結晶  $\gamma$ -アルミナに変化せしめる。これら粒子は、次いで金属触媒を含浸し、噴霧乾燥粒子となるのである。これらの処理は、例えば、米国特許第3,745,112号及び第2,620,314号にみることが出来る。

第1図において、例えばガス油原料からなる原料ストリーム1はスラリー式水素化反応器2に導入されるが、その前に原料ストリーム1は、通常、ストリーム3の水素含有ガスと混合され、加熱炉又は予熱器4により反応温度まで加熱される。新しい水素ガスのストリーム30を水素ストリーム

3に導入することができるが、他方、その水素ストリーム30を原料ストリーム1と混合しても、また、水素化処理反応器2の中で混合してもよい。水素化処理反応器2の中には、約  $10 \sim 70$  重量%、好ましくは  $40 \sim 60$  重量%のスラリー状の触媒が入っている。第1図に示した具体例において、原料は、水素化反応器2の底から導入され、沸騰床 (ebulating) 又は流動床を通して該反応器内で泡立たされる。

触媒によっては、反応器内におけるその粒子の大きさを一定に維持するため、水素化処理反応器の入口及び/又は出口にフィルターを設けてもよい。反応器が最小流速で運転された場合に触媒粒子が出口の上から漏れるのを防止するためフレアー (直径を徐々に大きくした形状) を設けてもよい。

本発明方法は、単一のスラリー式水素化処理反応器だけでも実施することができるが、より効率的に実施するため、米国特許出願第414,175号に記載されているように、2又はそれ以上の反応器

を使用して行われる。従って、1種又はそれ以上の段階の低温で処理したあと高温で処理することができる。例えば、 $404.4^\circ\text{C}$  ( $760^\circ\text{F}$ ) で新しい原料を処理し、第1段階の生成物を  $382.2^\circ\text{C}$  ( $720^\circ\text{F}$ ) で処理することができる。まず、第1段階で  $371.1^\circ\text{C}$  ( $700^\circ\text{F}$ ) で処理し、その生成物を第2段階で  $393.3^\circ\text{C}$  ( $740^\circ\text{F}$ ) で処理し、更にその生成物を第3段階で  $415.6^\circ\text{C}$  ( $780^\circ\text{F}$ ) で処理するというように、より低温で数段階の処理を連続的に行うことができる。このような改良は、第1段階の反応速度を上昇させ、最終段階における多環系芳香族化合物の平衡水準を低下させる (これによりより大きな速度論的推進力が得られる)。段階的処理は、固定床式水素化処理方法に比較して、本発明方法に特に有利である。というのは、スラリー式では、熱交換がよく、かつ、熱拡散が反応速度を制限しないので、第1段階を高温で処理することが可能となるからである。

再び第1図を参照すると、水素化処理反応器2

から出る、液体及びガスを含み実質的に触媒固形物を含まない流体物は、ストリーム5を経て冷却器6を通過し、気液分離装置又は気液遊離装置7に導入される。そこで水素化反応の副生成物であるアンモニア及び硫化水素を伴った水素ガスが、ストリーム8の液体生成物から分離される。分離されたストリーム11のガスは、コンプレッサー10を経て、水素ガス含有ストリーム3に戻り再利用される。硫化水素及びアンモニアの水素化処理速度に対する悪影響を抑制し、また、それによる腐食を軽減するため、再利用ガスは、通常、スクラバーを通過して硫化水素及びアンモニアを除去される。

多くの場合、ストリーム8の液体生成物は硫化水素の完全な除去を保証するため、薄いアルカリで洗浄される。例えば少量の硫化水素でも、生成物中に残存していると、空気に曝されて単体の硫黄に酸化され、また、環境汚染防止の基準を越えたり、設計予測以上の装置の腐食の原因となるだろうからである。

化処理反応器2に戻って再利用される。活性を失なった触媒は、ライン24を経てストリーム23から除去され、代りに新しく調製された触媒がライン18を経て原料ストリームに導入される。再生器20で生成した再生触媒は、453.6g(1lb)のガス油原料に対し、再生触媒22.7~22.6.8g(0.05~0.5lbs)の速度で水素化処理反応器2に適宜戻される。

再生器20は、ガスストリーム25を生成し、これは、再生器20を出てから冷却器26、気液分離装置27と通過し、ストリーム13を経て水素再利用ストリーム11と混合される。ライン29を経てオフガスを放出することもできる。気液分離装置27で分離された液体は、ストリーム28を経て水素化処理反応器2に戻すことができる。

本発明方法の運転条件は、ある程度までは特に処理されるべき原料に依存している。水素化処理反応器の水素化処理ゾーンの温度は、約343.3~415.6℃(650~780°F)、好ましくは

水素化処理反応器2の触媒を再生するために、触媒固形物を含む出口ストリームは、ストリーム12として反応器から、濾過器、フラッシュ真空蒸留器(vacume flash)、遠心分離機、或いはそれに類した固体分離装置14に入り、触媒ストリーム15及び液体ストリーム16に分割され、液体ストリーム16はポンプ17を経て水素化処理反応器2へ再循環される。

固体分離装置14で分離された触媒ストリーム15は、約30~60重量%の触媒を含んでいる。触媒に流動性を付与し、又は触媒の運搬を容易にするため、この触媒ストリームをナフサ等の低沸点液体で希釈するのは任意である。尚、ナフサ等の低沸点液体は、蒸留で容易に分離でき、再利用が可能である。いかなる場合においても、触媒物質は除去反応器又は再生器20へ運搬される。水素ストリーム22は、好ましくは加熱器21で加熱されたあと、再生器20に導入され、ここで触媒は、水素ストリップングに付される。再生器は、再生触媒ストリーム23を生成し、これは、水素

357.2~398.9℃(675~750°F)であり、圧力は56.3~281.3kg/cm<sup>2</sup>(800~4000psig)、好ましくは105.5~175.8kg/cm<sup>2</sup>(1500~2500psig)である。水素処理ガス速度は、1500~10,000SCF/B(標準立方フィート/バーレル)、好ましくは2500~5000SCF/Bである。空間速度又は滞留時間(WHSV, 原料(lb)/触媒(lb)-hr)は、0.2~0.5、好ましくは0.5~2.0である。

再生ゾーンの温度は、約343.3~415.6℃(650~780°F)、好ましくは357.2~398.9℃(675~750°F)であり、圧力は、約56.3~281.3kg/cm<sup>2</sup>(800~4000psig)、好ましくは105.5~175.8kg/cm<sup>2</sup>(1500~2500psig)である。触媒453.6g(1lb)を処理するストリップング速度は8.50×10<sup>-1</sup>~1.98×10<sup>-1</sup>m<sup>3</sup>/hr(0.03~7SCF/lb cat-hr)、好ましくは4.25×10<sup>-3</sup>~4.25×10<sup>-2</sup>m<sup>3</sup>/hr(0.15~1.5SCF/lb cat-hr)である。

〔実施例〕

## 実施例 1

本発明の第1段階であるスラリー式水素化処理方法を説明するため、以下の実験を行なった。市販の水素化処理触媒であるKF-840を粉碎し、32/42メッシュのふるいにかけた。触媒の特性を表1に示した。この粉碎した触媒を、10%の硫化水素ガスを含む水素ガスで一夜反応させてスルフィド化し、その10.3gを重真空ガス油、重コークス炉ガス油、コークス炉残渣(coker bottoms)及び接触分解循環重油からなる重質原料ブレンド100mlと共に、300ml容量のオートクレーブに攪拌下に添加した。原料の品質を表2に掲げた。

表 1

## 触媒の特性

NiO, 重量%	3.8
MoO <sub>3</sub> , 重量%	19.1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 重量%	6.4
表面積, m <sup>2</sup> /g	175
細孔容積, cm <sup>3</sup> /g	0.38

表 2

## 原料の品質

硫黄含量, 重量%	1.63
窒素含量, 重量%	0.39
炭素含量, 重量%	87.63
水素含量, 重量%	9.60
比重, °API	9.2

## HPLCで測定した成分, 重量%

飽和化合物	2.6
単環系芳香族化合物	9
2環系芳香族化合物	1.0
3環系以上の芳香族化合物	4.3
極性芳香族化合物	1.2

## GC留分, °C ( ( ) 内 °F)

5%	351.7 (665)
20%	400.6 (753)
50%	472.2 (882)
80%	540.0 (1004)
95%	621.1 (1150)

8.4.4 kg/cm<sup>2</sup> (1200 psig) の水素圧下、オートクレーブを382.2°C (720°F) に加熱した。ガス状の生成物を放出させながら水素処理ガスを連続的に導入するため、ガスが流通する状態でオートクレーブを運転した。水素ガスを装置の行程全体に行き亘らせ、初期導入水素ガスと新水素ガスの和がオートクレーブに装入された液体に対し3500SCF/Bと等しくなるようにした。この条件下で2時間反応させたあと、オートクレーブを素早く冷却して反応を停止させた。圧を抜いたあと反応液を濾過して液体生成物を得、HDS(水素化脱硫反応)、HDN(水素化脱窒素反応)、及び芳香族水素化反応の程度を測定するため、分析した。

一方、上記実験で使用した触媒と同じ触媒30.9gを、上記実験に使用した原料100mlと共に上記オートクレーブに添加し、上記実験と同条件で処理した。この結果を上記実験の結果と併せて表3に示した。

表 3

## 触媒添加量と生成物の品質の関係

## 触媒添加量

重量% (対原料)	0.0	10.5	31.5
-----------	-----	------	------

## 生成物の品質, 重量%

硫黄	1.63	0.32	0.10
窒素	0.39	0.22	0.093
S + 1 R	34	55	66
< 3 R + P	55	28	18
P	12	4.1	1.2

S: 飽和化合物 1 R: 単環系芳香族化合物

&lt; 3 R: 3環系以上の芳香族化合物

P: 極性芳香族化合物

これらの結果から、新鮮な触媒スラリーは、重質原料ブレンドから有機硫黄化合物及び有機窒素化

化合物を除去するのに非常に効果があると結論することができる。触媒の添加量が新原料の10%に過ぎなくても、未反応の原料が残存している状態で、有機硫黄化合物は20%に、有機窒素化合物は55%に、そして3環系以上の芳香族化合物は半分に減少している。最も高沸点の極性芳香族化合物でも1/3に減少している。触媒の添加量を新原料の31%に増加した場合、高水準で不純物が除去された。即ち、有機硫黄化合物は6%に減少し、有機窒素化合物は1/4に減少し、そして高沸点芳香族化合物は1/3に減少している。極性芳香族化合物も使用原料の10%に減少している。

#### 実施例 2

水素による触媒再生工程を含む本発明の第2段階を説明するため、以下の実験を行った。実施例1の本発明第1段階の2実験と同条件で水素化実験を行い、反応後のオートクレーブから取り出した触媒をH<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>混合ガスで343.3℃(650°F)にて18時間ストリッピングした。

表 4

#### 触媒の種類と生成物の品質の関係

触媒の種類	ストリップ処理	同未処理
触媒添加量		
重量% (対原料)	31.5	31.5
生成物の品質, 重量%		
硫黄	0.10	0.12
窒素	0.093	0.18
S + 1 R	6.4	6.1
< 3 R + P	1.8	2.3
P	1.2	2.7

上記結果から、繰り返し再利用した触媒は、依然、芳香族化合物の水素化反応と同様に脱硫反応及び脱窒素反応に対して高い活性を有していると結論することができる。脱窒素反応及び高沸点芳香族成分の水素化反応に対する触媒活性は、幾分低下しているとはいえ、水素ストリッピングは、新たに調製した触媒に近い水準にまで触媒活性を回復させる。

#### 実施例 3

オートクレーブ中での第1回目のガス処理を終えた触媒は、水素ストリップ終了後その3.6%量に相当する「コークス」又は炭化水素類を堆積していた。実質は30.9gのNiMo/アルミナ触媒であるこの触媒32.0gを実施例1で使用したのと同じ原料100mlと共に300mlのオートクレーブに充填し、実施例1と同条件で運転した。終了後、触媒を生成物から濾別し、その後も続けて使用するために、再び水素でストリッピングした。この操作は、この触媒による水素化生成物の分析値が一定の水準を外れるまで繰り返した。

実施例1と同条件でオートクレーブを操作し、そこから取り出した触媒を濾取し、そして、実施例1で使用したのと同じ原料と共に再度オートクレーブに充填し、水素化反応を行った。このようにして、水素ストリッピングをしない触媒の性能の概要を知るために、濾取した触媒をそのまま繰り返し使用した。以上の実験結果を表4に示した。

水素ストリッピング触媒再生法を更に説明するために、以下の実験を行った。実施例1~3で使用したのと同じ市販の触媒を多量に使用して、固定床式の反応器で原料を数百時間処理した。取り出しに先立ち、触媒を371.7℃(700°F)で数時間水素ガスでストリッピングした。固定床式反応器から触媒を取り出したあと、その一部を粉碎し、32/42メッシュのふるいに通した。この触媒は21.2%のコークス又は炭化水素類を堆積していた。実質は30.9gのNiMo/アルミナ触媒であるこの触媒39.2gをこれまでの実施例で使用したのと同じ原料と共にオートクレーブに充填した。反応終了後、触媒を濾取し、この触媒の性能の概略を知るために、数回再利用した。水素ストリッピングしながら再利用を繰り返した触媒と単に濾過しただけで再利用を繰り返した触媒についてのこれら実験の結果を表5に示した。



表 5

触媒の種類と生成物の品質の関係

触媒の種類	ストリップ処理	同未処理
触媒添加量		
重量% (対原料)	3 1. 5	3 1. 5
生成物の品質, 重量%		
硫黄含量	0. 2 0	0. 2 5
窒素含量	0. 1 4	0. 2 7
S + 1 R	6 2	5 6
< 3 R + P	2 5	2 9
P 含量	3. 6	5. 2

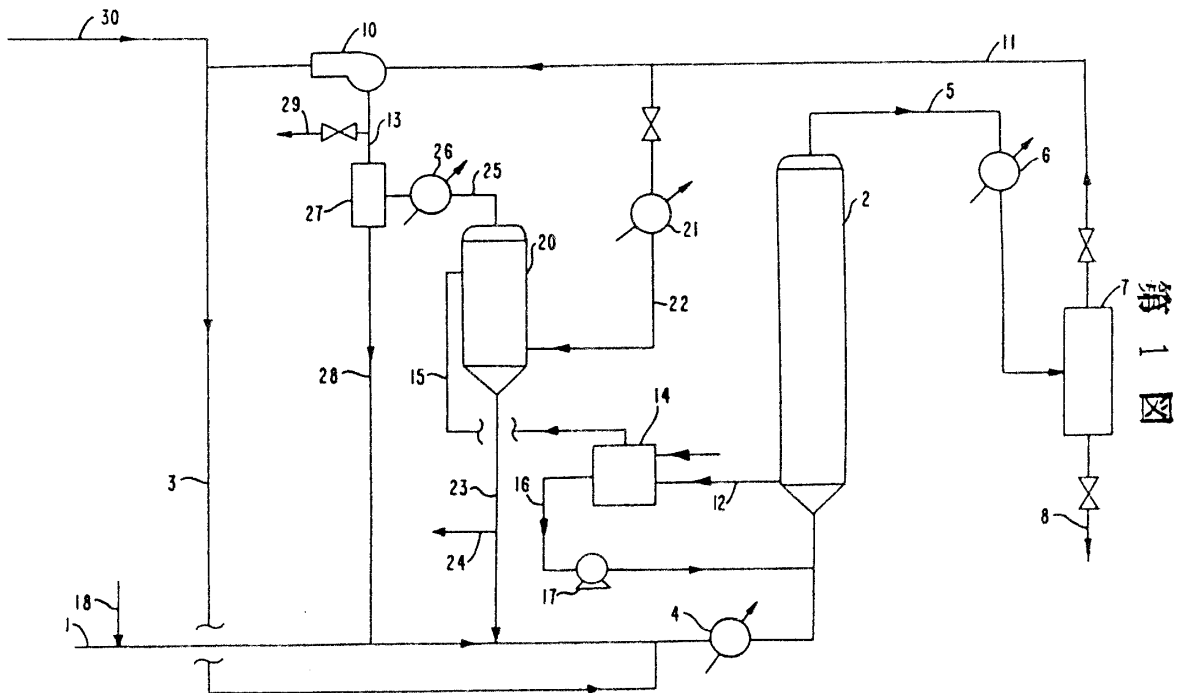
以上の結果から、水素ストリップした触媒は新しい触媒よりも活性が劣るが、水素ストリップをしない触媒よりは実質的により活性が高いと結論付けることができる。一方、水素ストリップをせずに再利用を繰り返した触媒は多くの活性を失っている。

以上のように、本発明を明らかにし、かつ、説明することだけを目的に、一般的に、かつ、主要な具体例を挙げて本発明の方法を開示した。ここ

に説明した方法を種々変更しても、それは本発明の思想及び範囲から逸脱するものでないことは、本技術分野の熟練者にとって、前述の内容から明らかであろう。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、スラリー式水素化処理工程、及び水素ストリップによる触媒の再生工程を含む本発明の方法を図解した工程図の一例を示したものである。



第1図

第1頁の続き

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>

C 10 G 45/50  
65/08

識別記号

庁内整理番号

2115-4H  
2115-4H