

⑫ 公開特許公報(A) 平3-139595

⑤Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成3年(1991)6月13日
 C 10 G 45/08 A 2115-4H
 B 01 J 27/047 M 6750-4G
 C 10 G 45/16 2115-4H※
 審査請求 未請求 請求項の数 16 (全10頁)

⑭発明の名称 スラリー式水素化処理方法
 ⑰特 願 平2-253994
 ⑱出 願 平2(1990)9月21日
 優先権主張 ⑳1989年9月22日㉑米国(US)㉒411149
 ⑳発 明 者 ウイラード ホール アメリカ合衆国 テキサス州 ダラス ストーン キャニ
 ソイヤー オン ロード 10702 アパートメント 154
 ㉑発 明 者 ロビー ベアーデン アメリカ合衆国 ルイジアナ州 ベイトン ルージュ ス
 ジュニア タンフォード アベニュー 505
 ㉒出 願 人 エクソン リサーチ アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07932 フローラ
 アンド エンジニアリ ム パーク パーク アベニュー 180番
 ㉓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) 中間蒸留物を水素含有ガスと混合した形で、水素化処理触媒のスラリーと接触させながら、水素化処理ゾーンを通過させて、脱窒素反応、水素化脱硫反応及び芳香族成分の水素化反応を行なうこと、ここで触媒粒子の平均直径が1μ〜3.18mm(1μ〜1/8インチ)であること、及び、式

$$ECI = \frac{W_s M_c}{W_f N_c}$$

(式中、Wf は1bs/hrを単位とする中間蒸留物の供給速度を表し、Nc はppmを単位とする中間蒸留物の窒素分の濃度を表し、Ws は1bs/hrを単位とする水素化処理ゾーンへの触媒添加速度を表し、Mc は重量%を単位とする触媒中の金属の濃度を表す)で示される過剰触媒指数(ECI)として定義された指数の値が約5〜125の範囲であることを特徴としているこ

とを含む、炭化水素系原料の中間蒸留物の水素化処理方法。

- (2) ECI指数が約30〜60の範囲の値であることを特徴とする、請求項(1)記載の方法。
 (3) 中間蒸留物が石油、合成燃料、石炭、シエル油、ピチューメン又はタールサンドの転化工程の生成物であることを特徴とする、請求項(1)記載の方法。
 (4) 中間蒸留物が接触分解循環軽油であることを特徴とする、請求項(1)記載の方法。
 (5) 中間蒸留物が176.7〜398.9℃(350〜750°F)の範囲で沸騰する留分であることを特徴とする、請求項(1)記載の方法。
 (6) 触媒が硫化モリブデンを含んでなることを特徴とする、請求項(1)記載の方法。
 (7) 触媒がニッケル及び/又はコバルトを含んで成ることを特徴とする、請求項(1)記載の方法。
 (8) 触媒が無機の酸化物に担持されていることを特徴とする、請求項(1)記載の方法。
 (9) 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ことを特徴とする、請求項(8)記載の方法。

- (10) モリブデンが触媒中に5~30重量%の量で存在していることを特徴とする、請求項(1)記載の方法。
- (11) ニッケル及びコバルトが触媒中に1~7重量%の量で存在していることを特徴とする、請求項(7)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)であることを特徴とする、請求項(1)記載の方法。
- (13) 触媒の平均直径が $10\mu\sim 400\mu$ であることを特徴とする、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) 中間蒸留物を水素含有ガスと混合した形で、水素化処理触媒のスラリーと接触させながら、水素化処理ゾーンを通過させて、脱窒素反応、水素化脱硫反応及び芳香族成分の水素化反応を

行なうこと、ここで触媒粒子の平均直径が $1\mu\sim 3.18\text{mm}$ ($1\mu\sim 1/8$ インチ)であること、及び式

$$ECI = \frac{W_s M_c}{W_f N_c}$$

(式中、 W_f は 1bs/hr を単位とする中間蒸留物の供給速度を表し、 N_c は ppm を単位とする中間蒸留物中の窒素分の濃度を表し、 W_s は 1bs/hr を単位とする水素化処理ゾーンへの触媒添加速度を表し、 M_c は重量%を単位とする触媒中の金属の濃度を表す)で示される過剰触媒指数 (ECI) として定義された指数の値が約5~125の範囲であることを特徴として、高温での脱窒素反応によって触媒を再生すること、そして再生した触媒を水素化処理ゾーンで再処理することを含む、炭化水素系原料の中間蒸留物の水素化処理方法。

- (16) ECI指数が約30~90の範囲の値であることを特徴とする、請求項(15)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、石油中間蒸留物(mid-distillate)等の軽化石燃料中に存在する硫黄化合物、及び窒素化合物の除去、並びに芳香族化合物の水素化に用いられるスラリー式水素化処理方法における、特定の微粒子触媒の使用方法に関する。

〔従来の技術〕

製油所における水素化処理方法において、よく知られている技術は、接触分解装置から産生する接触分解循環軽油(LCCO)の処理技術である。LCCOという語は、ガソリン、一連のガス生成物、及び一連の重質燃料油という典型的な接触分解における主生成物から区別されているので、ファーネス油、ジーゼル油、又はそれらの混合物を言うものであろう。

LCCOは、比較的芳香族成分が多いが、より多くのガソリンを得るためにより高温で接触分解を行えば、このLCCOは更に増加する。換言すれば、接触分解においては、ガソリンへの転化率

の向上は、より多くのLCCOの生成と引き替えに達成されるのである。しかしながら、LCCOは一般に需要が少なく、そのためガソリンよりも価値が少ないのでLCCOの処理が問題となっている。その一解決策として、LCCO中の芳香族成分を水素化して熱媒体油として商品化することが考えられる。しかしながら、この解決策は、熱媒体油の市場が狭い場合は有効ではない。第2の解決策として、LCCOをジーゼル油原料として適したものにすることが考えられる。しかしながら、既にジーゼル用燃料に関して硫黄含有量の厳しい制限があり、また、同じく芳香族成分についても、煤煙発生を防止する上での厳しい制限がある。LCCOに関する第3の解決策としては、接触分解の転化率を更に向上させるためにLCCOを再利用することが考えられるが、コークスの副生を避けるため、再利用の前にLCCOを水素化することが必要である。

それ故、石油産業においては、最終生産物を得るのであれば接触分解に再利用するのであれば、ファ

ーナス油やジーゼル油のようなLCCO類を水素化処理しているのである。

水素化処理は、水素化触媒の存在下に水素ガスで石油原料を処理して、その品質を向上させる工程である。水素化処理中には多様な反応が起こっている。その一つとして、メルカプタン類、ジスルフィド類、チオフェン類、ベンゾチオフェン類、及びジベンゾチオフェン類の脱硫反応が挙げられる。チオフェン類、メルカプタン類、及びジスルフィド類は、軽ナフサ中の総硫黄成分に占める割合が高い代表的な物質である。ベンゾチオフェン類及びジベンゾチオフェン類は、LCCOやVGOのような高沸点原料中における主要な硫黄含有物質であろう。また、水素化処理は、カルバゾール類、ピリジン類、及びアクリジン類等の種々の窒素化合物を脱窒素する。更に、水素化処理は、ベンゼン、アルキルベンゼン、ナフタレン、及びフェナントレン等の1~3又はそれ以上の芳香環が縮合した縮合芳香族成分として存在する芳香族化合物をも水素化する。

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。

このようなスラリー式を採用した従来の水素化処理方法は固定床式の限界のいくつかを回避したものである。スラリー式においては大きな圧力低下を来すことなく微粒子触媒を使用することが可能である。更に、スラリー式においては反応器を運転しながら、活性の低下した触媒を新たな活性触媒に交換することが可能である。

〔発明が解決すべき課題〕

しかしながら、これまでのスラリー式水素化処理方法では、未だ高温での芳香族成分の総体的な水素化度に関して限界がある。即ち、低温反応では熱交換及び熱拡散が良好に行われ、いかなる昇温も制御できるので好ましい平衡を維持することが可能であるが、低温では全体の反応速度が比較

水素化処理方法で最も一般的に採用されている方式は、固定床式水素化処理法である。しかしながら、この方式にはいくつかの欠点又は本質的な限界がある。固定床式は比較的低温で行われ、かつ、従来の触媒が用いられているので、原料中の多環系芳香族成分の水素化や脱窒素の反応速度が比較的低いという特徴を有する。一方、比較的高温で行った場合には芳香族成分の水素化度に関して平衡限界が生ずるという難点がある。

また、固定床式は触媒床層おける温度管理という面で困難を有している。結果として、過熱反応が不都合にも触媒層下流方向を高温にし、その結果、好ましくない平衡が成立するのである。更に、拡散限界を低くするため微粒子触媒を使用した場合に大きな圧力低下を来すという限界がある。最後に、固定床式では活性が低下した触媒を交換するため反応器の運転を一時停止しなければならないのである。

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

的低く、そのような低速度反応では、原料中の有機窒素成分により触媒が被毒すると考えられており、有機窒素成分は触媒に吸着して水素化反応を引き起こす活性点を覆ってしまうのである。

本発明は、微粒子化された特定の水素化触媒を、原料と接触できるスラリー状態で用いることにより、そのような限界や欠点を克服するものである。〔課題を解決するための手段〕

本発明によれば、十分な触媒活性点がスラリーに覆われるので、大半の有機窒素成分は水素化処理に不利な影響を与えることなく、スラリー触媒に中和、即ち、吸着される。過剰の触媒活性点が存在するので、有機窒素成分に吸着されない触媒活性点が残る、これが、スラリー触媒への吸着により有機窒素成分が少なくなった、又は実質的に含有しなくなった原料中の芳香族成分を水素化するのである。

本発明の水素化処理方法は、例えば、343.3~371.1℃(650~700°F)という低温でも行うことができ、この場合好ましい平衡が

得られる。本発明は、更に、新しい原料を処理する前に触媒を再活性化するための高温処理において、いかなる有機窒素成分も次々に触媒から除かれるという一面を有している。

本発明は、水素化処理方法において反応平衡限界を避けつつ、軽化石燃料の水素化反応速度を最高に高める方法を教示するものである。本発明により、これら及びその他の目的が達成されるが、本発明は、原料を水素含有ガスと混合物した形で、しかもスラリー状の水素化触媒と接触させながら、水素化処理ゾーンを通過させて、実質的な脱窒素反応、水素脱硫反応、及び芳香族成分の水素化を実施することを含むものである。本発明の触媒粒子は平均直径が $1\mu\sim 3.18\text{mm}$ ($1\mu\sim 1/8$ インチ)であり、かつ、過剰触媒指数(E C I)として以下の関係式によって示される指数によって特徴付けられており、その値は約 $5\sim 125$ 、好ましくは、 $30\sim 90$ の範囲内である。

$$E C I = \frac{W_s M_c}{W_f N_c}$$

L C C O等の化石燃料から得られる中間蒸留物を含む多様な原料を処理できるものである。石油、石炭、ピチューメン、タールサンド、又はシェール油も同じく適した原料である。一方、本発明の方法は、接触分解循環重油(H C C O)、コークス炉ガス油(coker gas oils)、真空ガス油(V G O)及び高沸点残留油の処理には適していない。これらは数%の3環系以上の芳香族成分を含有しており、特にアスファルテン成分を含有するものである。高沸点残留油を処理すると、過剰の触媒活性点が存在できず、また、高温脱窒素処理による触媒の再生が実施不可能になるのである。

本発明の処理方法には、 $176.7\sim 398.9^\circ\text{C}$ ($350\sim 750^\circ\text{F}$)の温度範囲で蒸留された蒸留物、好ましくは $204.4\sim 371.1^\circ\text{C}$ ($400\sim 700^\circ\text{F}$)、より好ましくは $221.1\sim 343.3^\circ\text{C}$ ($430\sim 650^\circ\text{F}$)の温度範囲で蒸留された蒸留物が原料として適している。

398.9°C (750°F)以上の蒸留物では一般に高沸点過ぎ、 144.4°C (300°F)以下の

(式中、 W_f は lbs/hr を単位とする原料の供給速度を表し、 N_c は ppm を単位とする原料中の窒素分の濃度を表し、 W_s は lbs/hr を単位とする触媒添加速度を表し、 M_c は重量%を単位とする触媒中の金属濃度を表す。)

本発明は、触媒が、石油又は合成燃料と接触した時に、原料中に存在する窒素化合物の全てとは言わないまでもその殆どと反応及び/又は吸着するのに必要な活性点よりも過剰の活性点を有する量の微粒子水素化触媒を使用する水素化処理方法に関する。実際は、原料中の窒素成分は低いか又は殆どゼロに近いであろうから、原料は過剰の触媒活性点と接触でき、好ましい平衡状態を維持しつつ、低温でも速い速度で芳香族成分の水素化が進行する。本発明は、更に、触媒が窒素化合物を含有する新たな原料に接触する前に、それを高温処理することによって、水素化処理工程で吸着した触媒上の窒素化合物を脱窒素し再生するという特徴を有している。

本発明のスラリー式水素化処理方法は、例えば

蒸留物では低沸点過ぎて相当量の蒸気が存在するからである。一般的に、原料中の窒素分の濃度は $350\sim 1000\text{ppm}$ 、好ましくは $350\sim 750\text{ppm}$ が適している。極性芳香族化合物の濃度は、H P L Cで測定して、2%以下が適しており、コンカーボン(concarbon)の濃度は1.5%以下が適している。総芳香族成分に関しては、より高い方が適しており、50重量%以下又はややこれを上回る程度である。

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、Ni, Mo, 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の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%

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 γ -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号にみることができる。

本発明方法で使用される触媒は、相当数の活性点を有することが必要である。本願発明者は、この触媒活性点の数は、実際問題として、「過剰触媒指数」、即ちECIとして定義されたパラメーターと相関していることを見出した。この指数の値は約5~125、好ましくは約30~90の範

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 200μ 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、押出し法が通常採用されている。平均直径が 200μ から 0.794mm ($1/32$ インチ)の範囲の触媒粒子を調製するには、油滴法 (oil

drop method)でなければならない。ECIパラメーターは、使用する触媒の作用限界と原料供給方式を決定付けるものであり、次式により定義される。

$$ECI = \frac{W_s M_c}{W_f N_c}$$

(式中、 W_f は lbs/hr を単位とする原料の供給速度を表し、 N_c は ppm を単位とする原料中の窒素分の濃度を表し、 W_s は lbs/hr を単位とする触媒添加速度を表し、 M_c は重量%を単位とする触媒中の金属濃度を表す。)

触媒は、水素化処理工程において、スラリーの形で使用される。触媒濃度は約10~40重量%、好ましくは約15~30重量%が適している。

本水素化処理方法において、水素化脱硫反応、水素化脱窒素反応及び芳香族化合物の水素化反応は、触媒上の活性点の総数如何による。担持触媒において、活性点の数は活性金属の濃度及び担体上への分散の程度に比例している。水素化反応が起こるためには、原料中に存在する硫黄化合物、窒素化合物及び芳香族化合物は、これら活性点上

に吸着しなければならない。窒素化合物は、L C C O やこれに匹敵する原料中に存在する他の成分よりもこの活性点に強く吸着し、その結果、その窒素化合物が最も水素化反応を受け難い。過剰の活性点を有する触媒を使用することにより、原料中の窒素化合物は触媒により中和され、又は原料から除かれ、なお残存する活性触媒が水素化脱硫及び芳香族化合物の水素化に利用される。窒素化合物に吸着されていない触媒活性点は、芳香族化合物の水素化反応を特に速やかに進行させる。E C I 指数における (W s M c) の項は、有効に作用する総活性点数の尺度であり、(W f N c) の項は、原料中の有機窒素化合物量の尺度である。これら2つの項の割合が、目的とする反応に有効な過剰活性点の数を評価する指数を与えているのである。本発明の方法によれば、触媒に吸着した有機窒素化合物は、触媒を水素化処理を終えた液から分離したのち、苛酷な条件に、特に高温に曝すことによって、水素化脱窒素反応に付して触媒上から除去することができる。

psig) であるのが適している。水素化処理ガス速度は、約 200 ~ 2000 SCF/B (標準立法フィート/バーレル)、好ましくは約 500 ~ 1500 SCF/B である。空間速度又は滞留時間 (WR/Wf : WR は lbs で示される、水素化反応器内に滞留する触媒量を表し、Wf は lbs/hr で示される原料の供給速度を表す) は、約 0.5 ~ 4 時間、好ましくは約 1 ~ 2 時間が適している。

水素化反応器 2 から出た流体物は、ストリーム 4 を経て冷却器 5 を通過し、気液分離装置又は気液遊離装置 7 に導入され、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、液体流体物から分離される。そして、ストリーム 8 及びコンプレッサー 9 を経て、水素ガス含有ストリーム 6 に戻り再利用される。再利用ガスは、通常、硫化水素及びアンモニアを除去するためスクラバー 10 を通過する。この処理は、硫化水素及びアンモニアによる水素化処理速度に対する悪影響を抑制し、また、それによる設備の腐食を軽減するので、通常、奨励すべきものであ

第 1 図において、例えば L C C O の如き原料ストリーム 1 は、R-1 と表示された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、水素ガス含有ストリーム 6 と混合され、加熱炉又は予熱器 3 により反応温度まで加熱される。なお、ストリーム 6 中の水素ガスは、直接に水素化反応器 2 に導入してもよい。水素化反応器 2 の中には、例えば粒子の直径が 10 ~ 200 μ の触媒がスラリーの状態で入っている。ポンプで水素化反応器 2 内の流体物を循環して混合するのは任意である。或いは原料を水素化反応器 2 の底から導入し、沸騰床 (ebulating) 又は流動床を通して泡立ててもよい。

水素化反応器 2 の運転条件は、特に処理されるべき原料に依存している。通常、本水素化反応は、反応温度が約 287.8 ~ 371.1 °C (550 ~ 700 °F)、好ましくは約 315.6 ~ 343.3 °C (600 ~ 650 °F) であり、圧力が約 21.1 ~ 84.4 kg/cm² (300 ~ 1200 psig)、好ましくは約 35.2 ~ 56.2 kg/cm² (500 ~ 800

る。新しい水素ガスがストリーム 11 を経て適宜再利用循環系に導入される。気液分離装置 7 で分離された液体流体物は、ストリーム 12 を経て、濾過器、フラッシュ真空蒸留器 (vacuum 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 及び生成物ストリーム 16 に分割される。ストリーム 16 中の生成物は、ジーゼルプールで混合するのに適しており、5 ppm 以下の窒素分と 20 重量%以下の芳香族成分しか含んでいない。生成物中の硫化物は、通常、十分に減少している。多くの場合、生成物は H₂S 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。例え少量の H₂S 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る傾向にあり、また、環境汚染防止の基準を越えたり、予測以上の装置の腐食の原因となるであろう。

本発明は、更に、触媒が高温脱窒素反応によって再生されるという特徴を有している。再び、第 1 図を参照すると、固体分離装置 14 で分離され

た触媒ストリーム15は、通常、約50重量%の触媒を含んでいる。適度な範囲は、約30~60重量%である。この触媒物質はストリーム15を経て、運搬され、予熱されたあと、R-2と表示した再生器20に導入され、触媒の活性点を覆っている窒素化合物の殆どを水素化して発散してしまうのである。再利用水素ガス6は、触媒物質と共に再生器20に導入される。再生器20は、再生触媒ストリーム21を生成し、これは水素化反応器2に戻って再利用される。新しく調製した触媒が適宜ストリーム22を経て再生触媒ストリーム21に導入され、触媒ストリーム15中の活性を失った触媒が一部ストリーム17を経て除去される。

再生器20は、約371.1~426.7℃(700~800°F)、好ましくは約385.0~412.8℃(725~775°F)の温度に維持するのが適しており、圧力は約35.2~105.5 kg/cm²(500~1500 psig)、好ましくは約49.2~70.3 kg/cm²(700~1000 psig)に維持

NiO, 重量%	3.8
MoO ₃ , 重量%	19.4
表面積, m ² /g	175
気孔容積, cc/g	0.38

まず、触媒を65~100メッシュに粉碎し、350℃で、10%の硫化水素ガスを含む水素ガスを1時間当たり1.5ℓの流速で定期的に流してスルフィド化し、その触媒(5g)を次の品質のLCCO原料少量でスラリーにした。

硫黄分, 重量%	1.27
窒素分, ppm	772
飽和成分, 重量%	19.7
単環系芳香族成分, 重量%	22.2
2環系芳香族成分, 重量%	42.2
3環系芳香族成分, 重量%	16.1

このスラリーを触媒添加ホッパーに充填し、オートクレーブ反応器内で、このスラリーと混合したときに、触媒濃度が6重量%となるよう、更に多量のLCCO原料をオートクレーブ反応器に加えた。そして、該反応器を窒素ガスで置換したあと、

するのが適している。水素化処理ガス速度は、約200~1500 SCF/B、好ましくは約500~1000 SCF/Bが適している。滞留時間は、約0.5~2時間、好ましくは約1~1.5時間(WR'/Wf': WR'はlbsで示される、水素化反応器内に滞留する触媒量を表し、Wf'はlbs/hrで示される原料の供給速度を表す)が適している。

〔実施例〕

実施例1

バッチ式オートクレーブを使用して、連続スラリー式水素化処理方法の実験を行なった。そのオートクレーブは、容量が300 ccであり、450 RPMの回転数に設定され、かつ、良好な混合を確実にするのに十分なバッフルを有する空気駆動式攪拌器を備えたものである。その装置は、また、(1)触媒をオートクレーブの内部に圧搾する系と(2)ガスを連続的に加え、又は除去するための管と(3)サンプリング用のガラス濾板を有する内部管を装備したものである。本実験では、次の特性を有する市販の水素化触媒を使用した。

水素ガスを1時間当たり1.5~2.0ℓの流速で定期的に流して、反応器の圧力を52.7 kg/cm²(750 psig)に上昇させた。この水素ガスを定期的に流すことによって、水素化処理工程で発生する硫化水素を反応器から除去し、反応器から出てきたガスは、その中に含まれる全ての液体蒸気が凝集するように冷却したあと、反応器に戻すのである。オートクレーブの温度は、343℃まで加熱され、攪拌器の回転数を450 RPMにした。反応器の条件がこのような条件に達したとき、触媒添加ホッパー中の触媒をオートクレーブ中に圧搾した。反応器から一定の間隔でサンプルを取り出し、硫黄分、窒素分の含有量及び芳香族成分/飽和成分の比率を分析した。

%を単位とした硫黄分及び窒素分の値を、反応器内に滞留する触媒量を考慮して補正した滞留時間との関数としてプロットした。第3図は、硫黄分の値をプロットしたものであり、第4図は、窒素分の値をプロットしたものである。第3図及び第4図において用いられている記号は、次の意味

で使用した。即ち、 θ' は補正後のバッチ式オートクレーブの滞留時間 (単位、時間) であり、 θ は現実のバッチ式オートクレーブの滞留時間 (単位、時間) であり、WR は反応器内の触媒量 (単位、lbs) であり、そして、FW は反応器内の原料の量 (単位、lbs) である。% で表示した窒素残存量は、生成物中の窒素分 (重量%) を原料中の窒素分 (重量%) で割った値を100倍したものであり、硫黄除去率についても同様である。第2図は、生成物中の飽和成分をプロットしたものである。第2図において使用した記号 θ' 、 θ 、WR 及び FW は、先に定義した通りであり、更に、 S_e は熱力学的平衡飽和成分濃度 (単位、重量%) を表し、 S_p は生成物の飽和成分濃度 (単位、重量%) を表し、そして S_f は原料中の飽和成分濃度 (単位、重量%) を表す。この場合、飽和成分を生成する水素化反応の速度は、触媒に硫化モリブデン類を使用した水素化処理において最も低く、この点に、本発明の新規な触媒又は方法によって得られる全ての進歩が最も反映されているのであ

第4図に20重量%スラリーの場合として示した。この実施例においても、実施例1で決めた平衡飽和成分濃度 (S_e) を使用した。3種の反応の速度定数を実施例1で示したと同様に計算し、その結果を以下にまとめた。

脱硫反応 (HDS)	4.6
脱窒素反応 (HDN)	12.4
飽和化反応	1.6

これから、スラリー中の触媒濃度を6重量%から20重量%に増加すると、HDS速度は30%増加し、HDN速度は、2.3倍となり、飽和化反応速度は4.6倍になることが明らかである。HDN速度の場合には、窒素が窒素含有分子から除去されようと、単に過剰量の触媒上に吸着されようと理論的である。

実施例3

窒素含有化合物の全てではないがいくつかの化合物は、実施例1及び2でのスラリー式水素化処理で行なわれた低温 (343°C) での反応でも脱窒素されるであろうことは期待できるが、以下の

この反応は熱力学的理由によって制限されるので、第2図のような直線関係を与えるのに最適な平衡飽和成分濃度 (S_e) を相関によって決める必要がある。このような各々の場合において、直線の傾きは観察された反応速度の尺度である。この解析から推論される速度定数を次に示した。

脱硫反応 (HDS)	3.5
脱窒素反応 (HDN)	5.4
飽和化反応	0.35

HDN及び飽和化反応における反応速度の計算には1次速度式が適用されたが、HDSには1.5次速度式が適用された。

実施例2

反応器内の原料に触媒を加えたときに、触媒濃度が20重量%となるように、触媒添加ホッパーに十分スルフィド化された触媒 (10g) を充填した以外は、実施例1と同様に操作した。この実験においても一定時間毎にサンプルを取り出し、硫黄分、窒素分の含有量及び芳香族成分/飽和成分の比率を分析した。得られたデータを第2図～

工程の実験が必要であろう。即ち、触媒をまず生成物から分離してそれを高温に加熱し、触媒に吸着した窒素含有化合物を完全に水素化脱窒素し、そして、再生した触媒をスラリー反応器に戻して更に新たな原料の水素化処理を行なうという実験である。

実施例1及び2と同様の市販水素化触媒を使用した連続運転実験を固定床式で行ない、実施例1及び2と極めて類似した品質のLCCO (硫黄分1.35重量%、窒素分718ppm) を処理した脱窒素反応のデータを得た。実施例1及び2と類似の条件で、10%の硫化水素ガスを含む水素ガスで触媒をスルフィド化したのち、この触媒を圧力35.2 kg/cm² (500 psig)、温度329.4°C (625°F)、水素化処理ガス速度2200 SCF/B及び滞留時間0.5時間 (LHSV) でのLCCO原料の水素化処理に使用した。この実験データから計算した一次HDN反応の速度定数は0.85であった。HDN反応の活性化エネルギーは、30 kcal/mol であるから、373.9°C

(705°C)でのHDN反応の反応速度定数が4.0になるということは知られている。このようなデータから、たとえば、圧力52.7 kg/cm² (750 psig)、温度373.9°C (705°F)、水素化処理ガス速度500 SCF/B及び滞留時間(WR/WF) 1.3時間で、低温でのスラリー式水素化処理において除去された全ての窒素成分だけが吸着したとしても、触媒からの窒素成分の完全な除去は達成されたということがわかる。

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。ここに開示した方法および材料を種々変更しても、それは本発明の思想及び範囲から逸脱するものではないことは、本技術分野の熟練者にとって、前述した事項から明らかであろう。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明による水素化処理方法の一具体例の概要図を表したものである。

第2図は、本発明によるスラリー式水素化処理

方法における芳香族成分の水素化を図示したものである。

第3図は、本発明によるスラリー式水素化処理方法における脱硫反応を図示したものである。

第4図は、本発明によるスラリー式水素化処理方法における脱窒素反応を図示したものである。

第2図～第4図における-●-は触媒濃度を6重量%とした場合の曲線であり、-○-は20重量%とした場合の曲線である。

FIG. 1

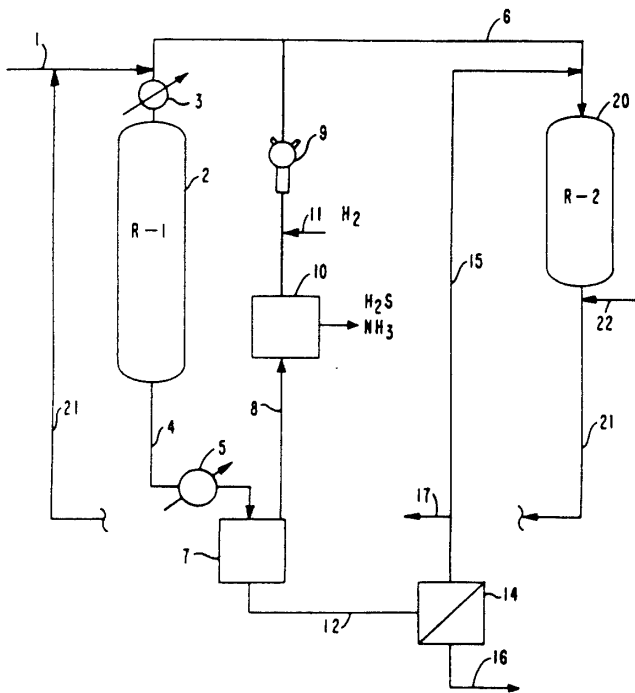
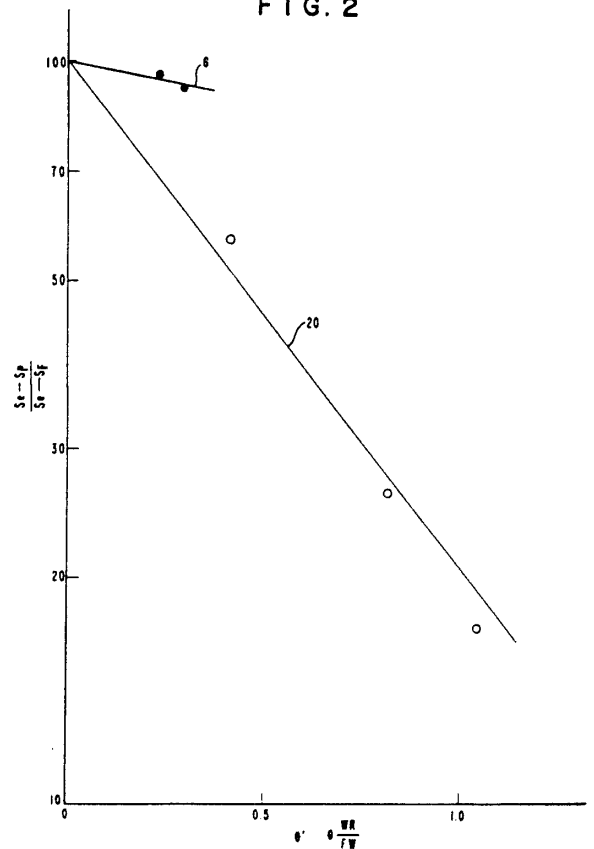
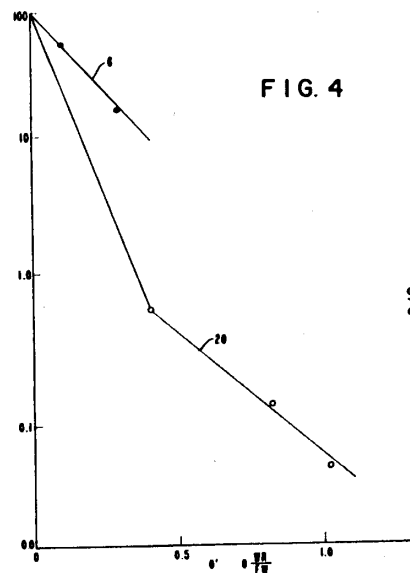
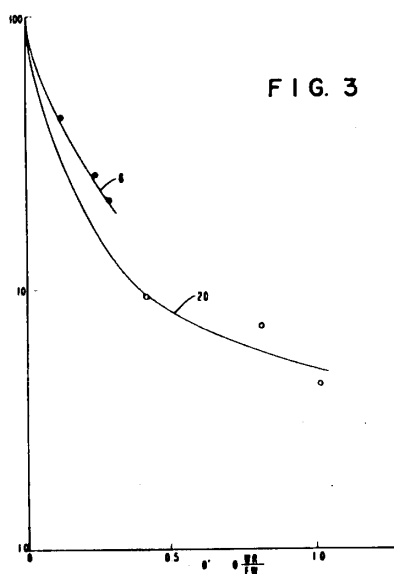


FIG. 2





第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁵

C 10 G 45/50
45/56

識別記号

庁内整理番号

2115-4H
2115-4H

- | | | |
|------|--------------------------------|---|
| ⑦発明者 | ラツセル ロバート
チャネリー | アメリカ合衆国 ニュージャージー州 サマーヴィル ス
テーション ロード 151 |
| ⑦発明者 | ウィリアム エドワー
ド ウインター 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 アントニー ドライブ 11026 |