

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—131093

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 10 G 65/04

識別記号

庁内整理番号  
6794—4H

④ 公開 昭和55年(1980)10月11日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 4 頁)

⑭ 炭化水素油の水素化処理方法

- ⑰ 特 願 昭54—37806
- ⑱ 出 願 昭54(1979)3月30日
- ⑲ 発 明 者 鈴木守夫  
東京都目黒区三田2丁目19番19  
号東京工業試験所目黒分室内
- ⑳ 発 明 者 島田和夫  
東京都目黒区三田2丁目19番19  
号東京工業試験所目黒分室内
- ㉑ 発 明 者 武松敏弌  
東京都目黒区三田2丁目19番19

- ⑲ 発 明 者 大嶋哲  
東京都目黒区三田2丁目19番19  
号東京工業試験所目黒分室内
- ㉒ 発 明 者 栗木安則  
東京都目黒区三田2丁目19番19  
号東京工業試験所目黒分室内
- ㉓ 発 明 者 加藤順  
東京都目黒区三田2丁目19番19  
号東京工業試験所目黒分室内
- ㉔ 出 願 人 工業技術院長
- ㉕ 指定代理人 工業技術院化学技術研究所長

明 細 書

1. 発明の名称

炭化水素油の水素化処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) 炭化水素油を水素化処理するに際し、該炭化水素油に粉末状の固体触媒を混合して第1次水素化処理を行うとともに、炭化水素油に含まれる触媒被毒成分を該粉末状固体触媒に吸着除去させた後、得られた第1次水素化生成物をその中に含まれる粉末状固体触媒を分離することなく、~~粒~~粉状固体触媒の存在下で第2次水素化処理を行うことを特徴とする炭化水素油の水素化処理方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は炭化水素油の水素化処理方法に関するものである。

原油や重質油などの石油系炭化水素油を、その中に含まれるイオウ分及び窒素分などの不純物を除去するために水素化処理することは行われてい

るが、この場合、触媒の活性劣化をいかにして防止するかが重要な問題になっている。この触媒劣化原因は、炭化水素油に含まれるバナジウムやニッケルなどの重金属分が触媒上に堆積して行くことによるものとされている。従来、このような重金属分による触媒劣化を防止するために、水素化処理の前段に、脱金属を行うための脱金属触媒を充填した反応器を設け、炭化水素油に含まれる重金属をあらかじめ除去することが提案されている。この場合、脱金属用の触媒は脱金属能にすぐれたものであることはもちろんであるが、炭化水素油中の金属により被毒劣化し、廃棄されることから、安価なものであることが要求される。さらに、このような2段水素化処理においては、第1段で用いる脱金属触媒は、第2段の水素化触媒に比べより多くの回数交換されることから、いかにして効率よく触媒交換を行うかが重要な問題になる。

本発明者らは、炭化水素油の水素化処理におけるこのような問題点を解決すべく鋭意研究を重ね

た結果、第1段の脱金属用触媒として安価な粉末状固体触媒を用い、これを原料炭化水素油に混合して第1次水素化処理を行うとともに、炭化水素油中に含まれるバナジウムやニッケルなどの触媒被毒成分をこの粉末状固体触媒に吸着させた後、得られた第1次水素化生成物をその中に含まれる粉末状固体触媒の存在下で第2次水素化処理を行い、次いで得られた第2次水素化生成物から粉末状固体触媒を分離し、生成油を回収することによって容易にその目的を達成し得ることを見出し本発明を完成するに至った。

本発明で用いる原料炭化水素油としては、バナジウムやニッケル及びその他の金属を含む種々の炭化水素油が適用されるが、一般には触媒の被毒成分である重金属を多量に含有する原油から得られる常圧蒸留残渣油及び減圧蒸留残渣油に適用すると最も有効である。

本発明の第1次水素化処理で用いる粉末状固体触媒としては、脱金属能を持つ安価な水素化触媒、たとえば、赤泥、黄土、活性炭などの外、シリカ、

アルミナ、シリカ・アルミナ等の担体に1~5%のNi, Co, Mo, W等を担持させたものなどが用いられ、さらに第2段の水素化処理に用いた磨触媒を微粉砕して形成したものも用いられる。この触媒の粒度は、原料炭化水素油中に容易に混合分散され、反応系を炭化水素油とともに容易に流通し得る程度の粒度であり、一般には、その粒径は0.3mm以下、通常、10~100μである。

本発明の第2次水素化処理で用いられる粒状触媒としては、通常の水素化触媒として用いられているもの、たとえば、アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナなどの担体に、Ni, Co, Mo, Wなどを担持させたもので、触媒の平均細孔径50~200Åのものが用いられる。この触媒の形状及び粒度も従来慣用されたものと同様で球状、円筒状などであり、その粒径は、一般に、0.5mm以上、通常、0.8~5.0mmである。

次に本発明を図面によりさらに詳細に説明する。

図面において、1は第1次水素反応器、2は第2次水素化反応器、3はガス分離器、4は混合器、

- 4 -

5は固液分離器を各示す。

原料炭化水素油はライン6から混合器4に導入され、ここでライン7からの粉末状固体触媒と混合され、粉末状固体触媒の炭化水素油スラリーが形成される。この場合、炭化水素油中の触媒濃度は、0.1~20重量%、好ましくは1~10重量%である。この炭化水素油中触媒スラリーをライン8から抜き出し、ライン9からの水素と混合したのちライン10より第1次水素化反応器1に導入する。

この第1次水素化処理は、反応温度300~600℃、好ましくは350~500℃、水素圧力50~300kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは100~200kg/cm<sup>2</sup>G及び空塔速度0.2~10vol/vol時の条件下で実施される。この第1次水素化処理により、原料油中に含まれるバナジウムやニッケルなどの触媒毒となる金属は粉末状固体触媒上に吸着又は沈着され、同時に、原料油中のイオウ、窒素及び酸素分の水素化分解が起こる。

本発明におけるこの第1次水素化処理において

は、触媒は原料油中に分散され、炭化水素油とともに反応器内を上方に移動し、炭化水素油との混合物(スラリー状)の形で、反応器上部からライン11により抜き出される。また水素ガスもこのライン11により抜き出される。

ライン11により抜き出された第1次水素化生成物は第2次水素化反応器2にその底部から導入され、ここで粒状固体触媒との接触下で、水素化処理される。この第2次水素化処理条件は、前記第1次水素化処理条件とほぼ同じで、反応温度は300~600℃、水素圧力は50~300kg/cm<sup>2</sup>Gであり、炭化水素油と粉末状触媒との混合物の空間速度SVは、0.1~20kg/l-cat.時である。

この第2次水素化処理は、固定床方式又は流動床方式で実施される。この場合、この反応器に充填された触媒は、粒状のもので炭化水素油に同伴されることなく、この反応器内に滞留する。一方、炭化水素油中に分散された粉末状触媒は、炭化水素油とともに、この第2次水素化触媒層を通過し、ライン12により抜き出される。

2字訂正

ライン12により抜き出された第2次水素化生成物は、ガス分離器3に導入され、ここでその中に含まれているガス分(水素、硫化水素など)がライン13を通過して分離され、一方、粉末触媒を含む生成油はライン14を通し、抜き出された後、重力沈降、遠心分離器等により粉末触媒と生成油とが分離され、生成油はライン15を通過して回収され、粉末触媒はライン16を通過して回収される。

本発明法によれば、前記から明らかなように、第1次水素化処理で脱金属用に用いた粉末触媒は、反応系から連続的に抜き出されることから、従来法に見られたように、その抜き出しのために、反応装置をしばしば停止する必要はなく、長時間の連続運転が可能となる。さらに、このようにして連続的に脱金属用の粉末触媒を抜き出す時には、第1次水素化反応器には常に活性の高い脱金属触媒が存在することとなり、その結果、原料油中の金属は効率よく脱金属され、第2次水素化処理における触媒の劣化が防止され、その触媒寿命は著しく延長される。

水素圧力：150 kg/cm<sup>2</sup>G

空塔速度：1.6 kg/ℓ・時

次に、前記のようにして得られた第1次水素化生成油の性状を示す。

第1次水素化生成油の性状

イオウ含有量：3.5%

窒素含有量：0.22%

次に、前記のようにして得た第1次水素化生成物は、これを第2次水素化反応器(内容積1ℓ、内部攪拌により液循環可能なオートクレーブ)にその底部から導入した。この反応器は従来慣用されている流動床方式のもので、その内部に粒径1.5mmの球状のコバルト・モリブデン・アルミナ触媒を500ml充填し、流動化させたものである。この第2次水素化条件は次の通りである。

第2次水素化処理条件

温度：380℃

水素圧力：150 kg/cm<sup>2</sup>G

原料混合物(重質油+粉末触媒)の空間速度(SV)：1 kg/ℓ-cat・時

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例

重質油に粉末状触媒を混合し、触媒2重量%を含む重質油中の触媒スラリーを調整し、このスラリーを図面に示すように、第1次水素化反応塔(内径2cm、高さ100cm)の底部から水素ガスとともに導入し、第1次水素化処理を行った。この場合、使用した重質油の性状及び触媒の性状は次のようであった。

重質油の性状

イオウ含有量：4.3%

窒素含有量：0.26%

触媒の性状

組成：3% MoO<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

粒度：40~300μ

また、この第1次水素化処理の条件は次の通りであった。

第1次水素化処理条件

温度：380℃

第2次水素化反応処理によって得た生成物は、その中に含まれるガス分を常温によって除去したのち、遠心処理してその中に含まれる粉末触媒を分離した。このようにして得られた生成油の性状は次の通りである。

生成油の性状

イオウ含有量：0.73%

窒素含有量：0.12%

#### 4. 図面の簡単な説明

図面は本発明を実施するための装置系統図である。

- 1 …… 第1次水素化反応器
- 2 …… 第2次水素化反応器
- 3 …… ガス分離器
- 4 …… 混合器
- 5 …… 固液分離器

指定代理人 東京工業試験所長 檜 崎 英 男

図面

