

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-44588

⑤ Int. Cl.⁴
C 10 G 49/12識別記号
庁内整理番号
6692-4H

⑬ 公開 昭和60年(1985)3月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 重質油の処理方法

⑰ 特 願 昭58-151634

⑱ 出 願 昭58(1983)8月22日

⑲ 発 明 者 伊 藤 俊 夫 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1720番地
 ⑳ 出 願 人 新燃料油開発技術研究 東京都千代田区内神田1丁目4番2号
 組 合
 ㉑ 代 理 人 弁理士 久保田 藤郎

明 細 書

1. 発明の名称

重質油の処理方法

2. 特許請求の範囲

1. 懸濁床で重質油を水素化処理し、触媒粒子と重質油をスラリーとして抜き出し、抜き出したスラリーを部分酸化槽に導入し、該部分酸化槽下部より酸素とスチームを供給して触媒と共存するコーク分および油分を部分酸化して触媒を再生し、再生した触媒は再び循環使用することを特徴とする重質油の処理方法。

2. 触媒がアルミン酸アルカリを含有するものである特許請求の範囲第1項記載の処理方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は重質油の処理方法に関し、さらに詳しくはアルミン酸アルカリを含有する触媒を用い懸濁床で重質油を水素化処理するとともに、触媒をスラリー状で抜き出し流動床で部分酸化することにより、触媒の再生と同時に水素と一酸化炭素に

富んだガスを回収しうる方法に関する。

従来、重質油を懸濁床で水素化処理し、触媒をスラリー状で抜き出し酸化再生することが知られている。しかしながら、この方法によると触媒は再生しうるものの、再利用しうるものはこの触媒のみであり、再生効率の点において必ずしも効率のよいものとは言えないものであつた。

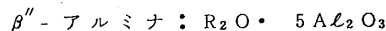
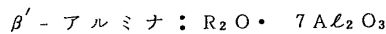
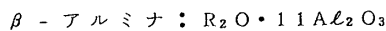
一方、アルミン酸アルカリを触媒として石油系炭化水素を熱分解することが知られている。

本発明者は重質油の水素化処理にあたり、より再生効率のよい方法を研究する過程において、上記アルミン酸アルカリを含有する触媒を用い懸濁床で重質油を水素化処理するとともに、触媒をスラリー状で抜き出し流動床で部分酸化することにより、触媒の再生と同時に水素と一酸化炭素に富んだガスを回収しうることを見出し、本発明を完成するに至つたものである。

すなわち本発明は、懸濁床で重質油を水素化処理し、触媒粒子と重質油をスラリーとして抜き出し、抜き出したスラリーを部分酸化槽に導入し、

該部分酸化槽下部より酸素とスチームを供給して触媒と共存するコーク分および油分を部分酸化して触媒を再生し、再生した触媒は再び循環使用することを特徴とする重質油の処理方法を提供するものである。

本発明においてはアルミン酸アルカリを含有する触媒を用いる。すなわち本発明においてはアルミン酸アルカリ単独でこれを触媒として用いてもよく、あるいはアルミン酸アルカリを担体としてこれにNi, Co, Moなどを担持させたものを用いてもよい。ここでアルミン酸アルカリとしてはアルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム等種々のものが挙げられるが、とりわけ下記のβ型のアルミナが好ましい。



上記式においてRはナトリウムまたはカリウムを示す。このアルミン酸アルカリは例えば以下の方法によつて調製することができる。

このスラリー中の触媒粒子を沈降させないために、スクリー式攪拌機で攪拌したり、ポンプを用いてスラリーを循環させることが好ましい。ここで原料重質油と触媒粒子とは前者100重量部に対し、通常後者1~20重量部、好ましくは2~5重量部の割合で混合される。

このようにして得られたスラリーをスラリー導入口3より懸濁床式の水素化反応槽1に導入する。ここでスラリー導入口3の位置は水素化反応槽1のどの位置に設けてもよいが、通常は第1図に示されるように水素化反応槽3の側部とすることが好ましい。

一方、水素化反応槽1には、上述のスラリーと共に、該槽の下部、特に底部に設けられたガス導入口4より水素含有ガスを導入する。このガス導入口4は水素化反応槽1内にガスを上方へ向けて導入しうるように装備することが好ましい。なお、この水素含有ガスはガス導入口4から導入するに先立ち、予熱器によつて所定温度に予熱しておくことが好ましい。

すなわち、水酸化アルミニウムと炭酸アルカリとを重量比で5~15:1の割合で混合し、密閉容器中で1300~1500°Cの温度に0.1~10時間保持することによりポリアルミン酸アルカリを得、さらに必要に応じて粉碎、成形などを行なえばよい。

この触媒の形状は球状あるいは破砕状であり、粒径分布は20μ~400μ、好ましくは40μ~150μである。

また、本発明で用いられる重質油としては様々なものが挙げられ、常圧蒸留残渣油、減圧蒸留残渣油、シエールオイル、タールサンド油など各種の重質炭化水素油が挙げられる。

以下、本発明の方法を図面に基いて説明する。第1図は本発明の方法に使用する装置の1例を示す説明図である。図中、符号1は水素化反応槽であり、符号2は部分酸化槽である。

原料重質油と上記触媒粒子はまずスラリー調製槽(図示せず)に導入し、ここで上記触媒粒子を重質油中に懸濁させ、スラリーを調製する。なお、

なお、この水素化処理を行なう場合の水素化反応槽内の操作条件は特に制限はなく、通常の水素化処理の条件と同様に定めればよい。具体的には温度370~480°C、圧力30~200kg/cm²G、液時空間速度(LHSV)0.1~2hr⁻¹、水素/重質油比600~2000とし、さらに必要に応じて触媒滞留時間5~100時間の範囲で適宜定めればよい。この水素化処理により原料重質油中に含まれるバナジウム、ニッケル等の金属が触媒粒子上に吸着あるいは沈着すると同時に、原料重質油中の硫黄分、窒素分、酸素分の水素化分解が起こる。

水素化反応槽1内を上方に移動したスラリーは、上部のガス分離領域5でガス状物が分離される。この分離されたガス状物はガス抜出し口6から系外へ抜き出される。

一方、ガス状物を分離したスラリー、すなわち重質油と触媒粒子の混合物は重力方向へ向う流れに従つて降下する。降下するスラリーはその途中において比重差分離区域7に入る。ここでスラリー

一の下降流は主として液状物のみの流れと濃厚スラリー流とに分かれ、主として液状物のみの流れは液状物抜出し口8を通して系外へ抜き出される。

一方、濃厚スラリー流となつて水素化反応槽1最下部へ向かつて降下するスラリーは、水素化反応槽1の比較的下部に設けられたスラリー抜出し口9から高濃度の触媒粒子を含むスラリーの一部が抜き出される。この濃厚スラリーの抜出し量は特に制限はないが、原料重質油100重量部に対して、3~20重量部とする。また、この濃厚スラリー中の触媒濃度は通常20~50重量%、好ましくは30~50重量%である。なお、抜き出した濃厚スラリーは軽質分をストリップングしてもよい。

なお、液状物抜出し口8を通して系外へ抜き出された液状物(中間留分)は蒸留して、ガス、ガソリン、灯油、軽油、減圧ガスオイル、減圧残渣油等を得ることができる。

さらにスラリー抜出し口9から抜き出された濃厚スラリーは部分酸化槽2に導入される。ここで

使用される。

なお、本発明においては上述の如く、触媒としてアルミン酸アルカリを用いているため、まず前段の水素化反応において有効に触媒として作用すると同時に、後段の水性ガス反応においてもそれ自体触媒として作用し、水素と一酸化炭素に富んだガスを得ることができる。

また、酸素とスチームの供給量は、導入される濃厚スラリー10重量部に対し、酸素2~10重量部、好ましくは4~8重量部であり、スチーム1~5重量部、好ましくは2~4重量部である。

本発明の方法によれば、触媒の再生と同時に水素と一酸化炭素に富んだガスを回収し、これを再利用することが可能となる。

次に本発明の方法の第2の態様を図面に基いて説明する。第2図は本発明の方法のうち、特に水素化処理に使用する装置の他の態様を示す説明図である。

まずスラリー調製槽(図示せず)に導入されて調製されたスラリーはスラリー導入口3より水素

部分酸化槽2の濃厚スラリー導入口10の位置は部分酸化槽2のどの位置に設けてもよいが、通常は第1図に示されるように部分酸化槽2の側部とすることが好ましい。

一方、部分酸化槽2には、上述の濃厚スラリーと共に、該槽の下部、特に底部に設けられた供給口11より酸素とスチームを供給する。なお、ここで反応温度は750~1200℃であり、反応圧力は20~100kg/cm²Gである。

この操作により触媒と共存するコーク分および油分は部分酸化され水素と一酸化炭素に富んだガスに変換される。この水性ガス反応により生じた水素と一酸化炭素に富んだガスは部分酸化槽2上部のガス抜出し口12より系外へ抜き出され、再利用に供せられる。

また、この操作により同時に触媒からコーク分および油分が除去され触媒が再生される。再生された触媒は部分酸化槽2下部に設けられている触媒抜出し口13より系外へ抜き出され、再び当初のスラリー調製槽(図示せず)に導入されて循環

化反応槽1内に導入される。

一方、水素化反応槽1内には、上述のスラリーと共に該槽の底部に設けられたガス導入口4より水素含有ガスを導入する。なお、この水素含有ガスはガス導入口4から導入するに先立つて、予熱器14によつて所定温度に予熱しておくことが好ましい。

上述の如く、本発明の方法では水素化反応槽1内に水素含有ガスおよびスラリーを導入するわけであるが、スラリーの導入初期の段階では液状物抜出し口8は閉じておき、スラリーの供給量が一定のレベルに達した段階で開くようにすべきである。ここでスラリーの液位は、水素化反応槽1の上部に十分な空間を残す程度に定めるべきであり、あまり上方まで液位を上げるとガスを分離する際に液状物あるいは触媒粒子を同伴するおそれがある。

なお、スラリーの供給レベルの調節は側管15を通してレベルコントローラー16により行なえばよい。

次に、スラリー導入口3より導入されたスラリーは、ガス導入口4から導入された水素含有ガスと共に相互に接触しながら上方へ移送される。ここで水素化反応槽1に上昇領域17を形成しておけば、上記スラリーは水素化反応槽1底部から上昇領域17に入り、上方へ移送されることとなる。

この上昇領域の形成は様々な手段によることができ、単に水素化反応槽1下部のガス導入口4から水素含有ガスを吹き上げるだけでもよいが、水素化反応槽1内に筒状体18を設置することにより形成することができる。

また本実施例の方法では、水素化反応槽1側部に該槽と連通する腕部19を設け、そのつけ根部分に比重差分離区域7を形成した装置を用いることが好ましい。

第2図に示されるような装置を用いると、スラリー導入口3より導入されたスラリーは、水素化反応槽1の底部と筒状体18下端との間隙より筒状体18内(上昇領域17)に入り、上昇するガス流につれて上方へ移動する。ここで筒状体18

る。上述のごとき筒状体18を所定位置に備えた水素化反応槽1を用いて、本発明の方法を行なえば、水素含有ガス流と共にスラリー中の触媒粒子は、筒状体18の内を上昇し、該筒状体18上端よりガス分離領域5に溢流することとなる。この際の固体触媒粒子を含むスラリーの上昇速度ならびに溢流速度は水素含有ガスの流速によつて変化し、調節が容易である。

なお、筒状体18は前述した如く一本だけでなく複数本設けることができるが、このばあい、筒状体18の設置本数に合わせてガス導入口4も複数設けることが必要である。

上昇領域17、すなわち筒状体18上端から溢流したスラリーは、上部のガス分離領域5でガス状物が分離される。この分離されたガス状物は、ガス抜出し口6から系外へ抜出される。

ここで、バツフルプレート21を筒状体18の上方に設ければ、溢流したスラリーは、このバツフルプレート21に衝突してながれ方向が上向きから水平方向へ変えられるため、ガス抜出し口6か

は長さが水素化反応槽1の長手方向の内寸よりも短い円筒あるいは角筒状のものであり、また一本のみならず複数本設けることもできる。一方、この筒状体18の内径は特に制限はないが、壁との間にスラリー下降領域20が生ずる程度とする。さらにこの筒状体18の設置位置は、水素化反応槽1の頂部および底部との間にそれぞれ間隙をもたせるような位置とすればよい。特に筒状体18の上端は、この上端から溢流したスラリーが、ガス抜出し口6より飛び出さないように、十分に水素化反応槽1頂部との間をあけ、上方にガス分離領域5を形成しうる程度の位置とする。また筒状体18の下端部は、水素化反応槽1の下部へ下降してくる固体粒子を含むスラリーが、水素化反応槽1頂部から吹き上げられるガス流に巻き込まれて、筒状体18内に流入しうる程度に、水素化反応槽1の底部との間に間隙をもたせるべきである。上記筒状体18はさらに、ガス導入口4からのガス流が筒状体18内を効果的に上昇しうるように、ガス導入口4の真上にほぼ垂直に設置すべきであ

らガスを排出する際に、液体および固体粒子が同伴するのを有効に防止できる。なお、このガスは必要に応じて精製装置(図示せず)を通した後、あるいはそのままリサイクルさせて再使用に供することもできる。

一方、ガス状物を分離したスラリーは重力方向へ向う流れにしたがつて降下させる。第2図に示される反応装置では、水素化反応槽1内に筒状体18が装備されていると共に、水素化反応槽1側部の該容器と連通する腕部19を設けてあり、そのつけ根部分に比重差分離区域があり、筒状体18の間に下降領域20が形成されており、ここを上記スラリーが下降する。腕部19のつけ根は筒状体18上端および液状物抜出し口8のいずれよりも下方位置まで伸びている。そのため、スラリーは筒状体18上端から溢流した後、直ちに液状物抜出し口8へは達せず、一旦下降流にそつて降下する。

つぎに下降するスラリーはその途中において比重差分離区域7に入る。この比重差分離区域9は

腕部19のつけ根近傍に形成されており、ここでスラリーの下降流は主として液状物のみの流れと濃厚スラリー流に分れ、主として液状物のみの流れは腕部19のつけ根を通つて液状物領域22に入り、ここから液状物液出口8を通して系外へ排出される。一方、濃厚スラリー流はそのまま下降をつづけ、水素化反応槽1の最下部へ降下する。この際、スラリー流がつけ根部19を通過する段階では、下降速度が横方向への速度よりもはるかに大きいため、スラリー流の中の固体粒子がつけ根部をとおつて比重差分離区域7からさらに液状物領域22へ浮上してくることはほとんどない。そのため、この液状物領域22において液の上昇線速度を触媒粒子の液中終末速度以下に調節しながら液体を液体液出口8から抜き出せば、抽出される液体中に混入する触媒粒子はほとんどなく、系外へ抽出した液体を蓄える液受槽(図示せず)には触媒粒子の混入はわずかしか認められない。この際の液体の抽出速度は特に制限はないが、前述した範囲以内とすることがこのましく、この

から、ガスの上昇流に巻きこまれるようにして再び筒状体18内の上昇領域に入り、上昇して上端より溢出される。

本発明の方法における前段の水素化処理を以上のような方法で行なえば、反応装置内をスラリーは上述のような流れで循環し、その過程において触媒粒子、液体ならびに気体が十分に混合されて接触し、また接触後の気体および液体は触媒粒子を混入することなく効率よく抽出され、長期間の連続運転が可能となる。また、生成油と触媒粒子の分離が容易であることから、比較的小粒径の触媒粒子を使用することが可能となり、その結果、反応性が高まると同時に流動化に必要な水素ガス量は少なくて済み、それ故、水素ガスの循環量は従来の方法に比べて大幅に節減でき、水素化分解の効率も向上する。しかも接触分解の廃触媒のような微細な粒子もそのまま用いることができるので、プロセスの運転コストを低減することができる。そのうえ、供給スラリー濃度が低濃度である場合でも、水素化反応槽内のスラリー濃度をそれ

範囲の速度で抽出せば、触媒粒子の混入は著しく少なくなる。なお、この液体の抽出速度は、液体液出口8のバルブの開度ならびにスラリー導入口3からのスラリー供給量あるいはスラリー液出口9からのスラリー抽出量等を調節することにより容易に定めることができる。

一方、濃厚スラリー流となつて水素化反応槽1最下部へ降下するスラリーは筒状体18の上端から溢流した近傍における激しい流動攪拌状態とは異なり、比較的ゆるやかに降下していくものである。

このように降下するスラリーは触媒粒子の濃度の比較的高い水素化反応槽1下部から抜き出せばよく、したがつて水素化反応槽1の比較的下部の適宜位置に設けられたスラリー液出口9から高濃度の触媒粒子を含むスラリーの一部を抜き出せばよい。

下降した触媒粒子はさらに底部へむかつて連続的に移行するが、底部に到達した触媒粒子は、筒状体18の下端と水素化反応槽1の底部との間隙

より高く維持できるため、反応装置として必要な接触面積を大きくとることができる。

叙上の如く、本発明の方法によれば、触媒から有効にコーク分および油分を除去しうるとともに、この触媒の再生と同時に水素と一酸化炭素に富んだガスを回収し、これを再利用することが可能となる。

しかも前段の水素化処理を第2図の如き装置を用いて行なうことにより、一層水素化分解の効率を向上させることもできる。

次に本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。

製造例(触媒の製造)

水酸化アルミニウムと炭酸カリウムを重量比で6:1の割合に混合し、この混合物を密閉容器中で1400℃に2時間保持することにより β - Al_2O_3 を得た。冷却後、粉碎したものを触媒として用いた。

実施例

第1表に示す性状のアラビアンヘビー減圧蒸留

残渣油(52.5℃⁺)100重量部に、上記製造例で得られたアルミン酸カリウム5重量部を懸濁させ第1図に示す水素化反応槽1を用いて水素含有ガス0.4重量部を導入し第2表に示す反応条件下で懸濁床式の水素化分解処理を行なった。さらに触媒粒子と重質油との濃厚スラリー10重量部(触媒濃度50重量%)をスラリー抜き口9より抜き出し、抜き出したスラリーを部分酸化槽2に導入し、該部分酸化槽下部に設けられた供給口11より酸素5.7重量部およびスチーム2.8重量部を供給して部分酸化を行なった。反応温度は900℃であり、反応圧力は50kg/cm²Gであつた。

その結果、水素0.8重量部、一酸化炭素6.4重量部、二酸化炭素6.2重量部、その他(CH₄, H₂S, N₂, Ar)0.1重量部よりなる水素と一酸化炭素に富んだガスが得られた。

また、この部分酸化により触媒を再生することができたので、再生した触媒を再び循環使用した。

なお、水素化分解処理の結果を第2表に示す。得られた中間留分を蒸留した結果、ガス13.2重

量部、ガソリン13重量部、灯油および軽油33重量部、減圧ガスオイル24.2重量部、減圧残渣油12重量部が得られた。



第1表 (原料重質油の性状)

比 重 (15/4℃)		1.0216
動 粘 度 (cst)	100℃	1400
	120℃	-
	150℃	-
流 動 点 (℃)		+45.0
硫 黄 分 (wt%)		4.85
窒 素 分 (wt%)		0.325
金 属 分 (ppm)	バナジウム	110
	ニッケル	34
	鉄	15
残 留 炭 素 (wt%)		20.5
全 炭 素 分 (wt%)		84.6
全 水 素 分 (wt%)		9.9
組 成 分 析	アスファルテン分 (wt%)	7.5
	レジン分 (wt%)	20.9
	芳香族分 (wt%)	52.9
	飽 和 分 (wt%)	18.7

第2表

項 目		No.	実施例1
触 媒 粒 子			アルミン酸 カリウム
反 応 条 件	温 度 (℃)		450
	圧 力 (kg/cm ² G)		58
	LHSV (hr ⁻¹)		0.5
	触 媒 濃 度 (wt%)		30
触 媒 滞 留 時 間 (時間)			10
反 応 成 績	水 素 消 費 量 (Nm ³ /Kℓ)		135
	生 成 油 の 性 状	525℃-分解率 (wt%)	88
		中間留分得率 (wt%)	33
		脱 硫 率 (%)	50

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の方法に使用する装置の1例を示す説明図、第2図は本発明の方法のうち、特に

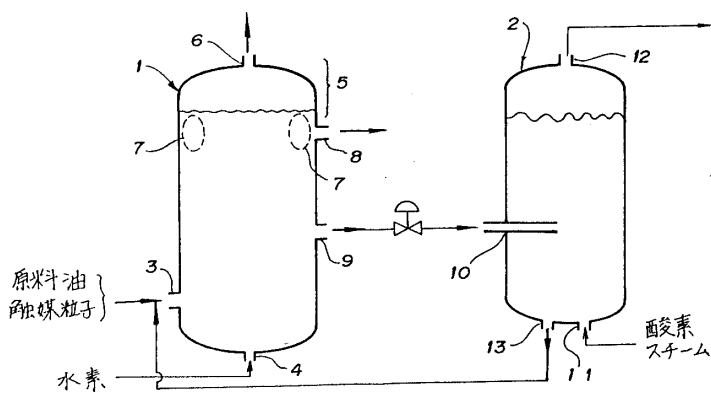
水素化処理に使用する装置の他の態様を示す説明
図である。

1 ……水素化反応槽、2 ……部分酸化槽、3…
…スラリー導入口、4 ……ガス導入口、6 ……ガ
ス抜出し口、9 ……スラリー抜出し口、10 ……
濃厚スラリー導入口、11 ……供給口、12 ……
ガス抜出し口、13 ……触媒抜出し口。

特許出願人 新燃料油開発技術研究組合
代理人 弁理士 久保田 藤 郎



第 1 図



第 2 図

