

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-218791

⑮ Int. Cl. 4

C 10 G 47/26
B 01 J 21/12
21/16
23/74
29/14

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

8519-4H
Z-8618-4G
Z-8618-4G
Z-7918-4G
Z-6750-4G

⑬ 公開 昭和63年(1988)9月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 重質油の水素化処理方法

⑯ 特 願 昭62-52143

⑰ 出 願 昭62(1987)3月9日

⑱ 発 明 者 伊 藤 俊 夫 千葉県君津郡袖ヶ浦町蔵波台6丁目31の3
⑲ 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
⑳ 代 理 人 弁理士 久保田 藤郎

明 細 書

1. 発明の名称

重質油の水素化処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) 重質油を懸濁床にて固体触媒を使用し水素化処理する方法において、固体触媒として鉄担持平衡FCC触媒を使用することを特徴とする重質油の水素化処理方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は重質油の水素化処理方法に関し、詳しくは触媒として鉄を担持させた平衡FCC触媒を使用する重質油の水素化処理方法に関する。

[従来の技術、発明が解決しようとする問題点]

重質油の水素化処理を経済的に行う方法の1つとして触媒の選択が着目されている。一方、商業的にガソリン、軽油等を生産するために使用される接触分解装置(FCC)や残油接触分解装置(RFCC)において用いられるFCC触媒は、ガソリン、軽油

等の製品収率および性状等を定常に保つため、操業中の装置から連続的に一定量抜き出され、装置内で平衡状態に保たれている。この抜き出されるFCC触媒は平衡FCC触媒あるいは廃FCC触媒と呼ばれている。

FCC装置から強制的に抜き出されている平衡FCC触媒は現在のところ特別の用途もなく廃棄されている。

FCC触媒は平均粒径50~70μの球状体であり、その組成としてはシリカ、アルミナ、シリカ・アルミナなどの非晶質物質あるいはカオリン等の粘土鉱物から成っているもの、または上記組成物40~95重量%にアンモニアY型ゼオライト、安定HY型ゼオライト、希土類交換Y型ゼオライト、ZSM-5型ゼオライト等を60~5重量%添加したものがある。FCC装置から抜き出される平衡FCC触媒には通常、原料油中に含まれているバナジウム、ニッケル等が500~10,000ppm程度蓄積されている。

平衡FCC触媒の活用法として該触媒を用いて重

質油を水素化処理する方法が米国特許第4,048,057号明細書に記載されている。しかし、この方法では平衡FCC触媒は脱金属、脱硫を目的として使用されており、条件を厳しくしても軽質油の収率が十分でない等の問題があった。

そこで本発明者は、平衡FCC触媒をさらに有効に利用すべく鋭意検討を重ねた結果、該触媒に鉄を担持させたものを用いれば、上記の問題点を解消して効率よく重質油の水素化処理を行うことができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[問題点を解決するための手段]

本発明は、重質油を懸濁床にて固体触媒を使用し水素化処理する方法において、固体触媒として鉄担持平衡FCC触媒を使用することを特徴とする重質油の水素化処理方法を提供するものである。

重質油の水素化処理は、触媒として特定のものを使用すること以外は常法にしたがって行えばよい。重質油としては、たとえば常圧残油、減圧残油、オイルサンド、オイルシェール油などがある。

件で行うことが望ましい。

なお、使用済みの触媒の再生方法としては、再生塔において温度550～800℃、圧力1～10kg/cm²・Gでコークの燃焼に必要な酸素量を供給して行えばよい。

[実施例]

次に、本発明を実施例により詳しく説明する。

実施例1

触媒の調製

平衡FCC触媒(新触媒名:MRZ-204,触媒化成工業製)1gを取り、イオン交換水にて吸水量を測定した結果0.5mlであった。平衡触媒100重量部の吸水量に相当する50重量部のイオン交換水に、触媒焼成基準で2.6重量%になるように硝酸第2鉄を溶解し含浸液を調製した。含浸液を100重量部の平衡触媒に含浸し、80℃で3時間乾燥後、550℃で3時間焼成した。なお、平衡FCC触媒MRZ-204の物性および組成を第1表に示す。

り、重質油を懸濁床装置にて固体触媒を用いて水素化処理する。

本発明では固体触媒として鉄担持平衡FCC触媒を使用する。この触媒は、前記した平衡FCC触媒を、たとえば硝酸第2鉄、硫酸第2鉄、硫酸第2鉄等の水溶液に含浸することにより製造できる。なお、鉄を含浸させるにあたり、第1図に示したように、再生塔への配管に鉄含有溶液と平衡FCC触媒を送り、配管内で所定量の鉄を含浸させたのち該触媒を再生塔内へ供給することもできる。この場合、鉄の担持量は1.0～10.0重量%が好ましく、1.0重量%未満では、コーク収率が高く、また目的とする中間留分の収率も低くなり、10.0重量%を超えると、触媒の比表面積が減少し、やはりコーク収率が高く、中間留分収率が低くなり好ましくない。

重質油の水素化処理の条件としては、懸濁床装置を用いて350～450℃、圧力50～150kg/cm²・G、液時空間速度(LHSV)0.2～1hr⁻¹、水素分圧35～100kg/cm²・G、水素消費量50～300m³/kl-oilの条

第1表

比表面積	90m ² /g
見掛嵩密度	0.87g/ml
Al ₂ O ₃	37.0重量%
コーク	0.4重量%
Fe	300ppm
Ni	1200ppm
V	2000ppm

水素化処理

第2表に示す性状のアラビアンヘビー減圧蒸留残渣油(525℃^{*})100重量部に上記で得られた鉄担持平衡FCC触媒5重量部を懸濁させ、第1図に示す水素化反応塔を用いて水素含有ガス0.4重量部を導入し、温度450℃、圧力58kg/cm²・G、LHSV0.5hr⁻¹、触媒濃度30重量%、触媒滞留時間10時間の反応条件下で懸濁床式の水素化処理を行なった。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%)をスラリー抜き出し口より抜き出し、抜き出したスラリーを本プロセスで得られた生成LGO留分で洗浄後、固液分離ストリッパーによる油分除去を行ない、触媒お

よび触媒に付着しているコーク，析出アスファルテン，残留油分を再生塔へ送給して触媒を再生した。

触媒の循環中の損失およびバナジウム，ニッケル蓄積による触媒の強制抜き出しのため，反応塔での原料油処理量当り0.86g/lの鉄担持平衡FCC触媒を補給した。触媒補給は再生塔に付属した配管中で触媒に相当量の硝酸第2鉄水溶液を含浸し，再生塔に供給し，再生塔内で触媒の混合，乾燥および焼成を行なった。再生塔の反応条件は600℃，2kg/cm²・Gで酸素濃度を5容量%に制御した。この結果を第3表に示す。

第2表(原料重質油の性状)

比重 (15/4℃)	1.0216
動粘度 100℃	1400 cSt
流動点	+45.0℃
硫黄分	4.85 重量%
窒素分	0.325 重量%
金属分	
バナジウム	110 ppm
ニッケル	34 ppm
鉄	15 ppm

第2表(つづき)

残留炭素	20.5 重量%
全炭素分	84.6 重量%
全水素分	9.9 重量%
組成分析	
アスファルテン	7.5 重量%
レジン分	20.9 重量%
芳香族分	52.9 重量%
飽和分	18.7 重量%

実施例2

実施例1において，FCC触媒に担持させる鉄の量を5.2重量%としたこと以外は同様の操作を行なった。この結果を第3表に示す。

実施例3

実施例1において，FCC触媒に担持させる鉄の量を1.0重量%としたこと以外は同様の操作を行なった。この結果を第3表に示す。

比較例1

実施例1において，触媒としてFCC触媒を未処理で用いたこと以外は同様の操作を行なった。この結果を第3表に示す。

第3表

	触媒	ガス (重量%)	ナフサ (重量%)	中間留分 ^{*1} (重量%)	減圧軽油 ^{*2} (重量%)	減圧残油 (重量%)	析出アス ファルテン (重量%)	コーク (重量%)	脱メタル率 (重量%)	脱硫率 (重量%)	転化率 ^{*3} (重量%)
実施例1	Fe 2.6%	5.7	19.4	28.2	16.5	8.2	10.3	11.7	99	76	81.5
実施例2	Fe 5.2%	4.0	18.2	27.8	18.2	13.0	9.8	9.0	99	71	77.2
実施例3	Fe 1.0%	5.5	19.3	28.8	13.7	8.2	9.0	17.5	98	65	82.8
比較例1	—	6.1	17.4	23.3	12.5	9.4	11.1	20.2	92	62	79.5

*1:171~343℃

*2:344~525℃

*3:転化率=100-減圧残油-析出アスファルテン

表より明らかなように触媒に担持させた鉄の効果は、熱分解で生成した炭化水素ラジカルを水素化し、分解生成物を中間留分等の有用な物質で止め、コーク、析出アスファルテンまでの分解を抑制することが判る。

[発明の効果]

平衡FCC触媒を有効に用いることにより、重質油から灯・軽油、減圧軽油等の軽質油を安価に、かつ効率よく得ることができる。また、平衡FCC触媒に鉄を担持させることにより、分解生成物を有用な物質で止めることが可能である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は重質油の水素化処理工程図である。

1…反応塔, 2…再生塔, 3…ストリッパ

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

