

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4289885号  
(P4289885)

(45) 発行日 平成21年7月1日(2009.7.1)

(24) 登録日 平成21年4月10日(2009.4.10)

(51) Int.Cl. F I  
**C 1 O G 65/12 (2006.01)** C 1 O G 65/12  
**C 1 O G 45/64 (2006.01)** C 1 O G 45/64  
**C 1 O G 47/16 (2006.01)** C 1 O G 47/16

請求項の数 17 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2002-579965 (P2002-579965)	(73) 特許権者	503148834
(86) (22) 出願日	平成14年3月15日 (2002.3.15)		シェブロン ユー. エス. エー. インコ
(65) 公表番号	特表2004-526034 (P2004-526034A)		ーボレイテッド
(43) 公表日	平成16年8月26日 (2004.8.26)		アメリカ合衆国 カリフォルニア、サンラ
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/007690		モン、 ボリンガー キャニオン ロード
(87) 国際公開番号	W02002/081598		6001、 ビルディング ティ、サー
(87) 国際公開日	平成14年10月17日 (2002.10.17)		ド フロアー
審査請求日	平成17年3月7日 (2005.3.7)	(74) 代理人	100066692
(31) 優先権主張番号	09/826, 476		弁理士 浅村 皓
(32) 優先日	平成13年4月4日 (2001.4.4)	(74) 代理人	100072040
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 浅村 肇
		(74) 代理人	100107504
			弁理士 安藤 克則

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分割フィード水素化分解／水素化処理のための粒度勾配触媒床

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フィッシャー - トロプシュ合成由来である炭化水素ストリームから可燃性液体燃料を製造する方法であって、

a) 少なくとも 1 層の水素化分解用触媒床、及び少なくとも 1 層の水素化処理及び / 又は水素異性化用触媒床を有する水素化精製反応槽を提供すること ;

b) フィッシャー - トロプシュ合成由来である炭化水素ストリームから、相対的に高沸点の留分と相対的に低沸点の留分とを分離すること ;

c) 相対的に高沸点の留分を、水素化分解にかけること ;

d) 水素化分解からの流出物を、相対的に低沸点の留分と組み合わせて、組み合わせられたストリームを形成すること ; 及び

e) 組み合わせられたストリームを、水素化処理及び / 又は水素異性化にかけること、を含み、

フィッシャー - トロプシュ合成由来である炭化水素ストリームから微粒子の汚染物質を除去するために、前記水素化精製反応槽の水素化分解用触媒床、及び水素化処理及び / 又は水素異性化用触媒床のうち少なくとも 1 層は、複数の床を包含する方式を用いており、前記複数の床における複数の最初の床は保護床として用いられ、前記複数の床における後続の床は触媒床として用いられ、

さらに保護床として用いられる前記最初の床が、

( i ) フィッシャー - トロプシュ合成由来である炭化水素ストリームと液体の流通がある

10

20

最初の粒子充填床であって、該最初の粒子充填床は炭化水素ストリームの流れ方向に 3 インチを超え 18 インチまで (76 ~ 457 mm) の厚さを有し、該最初の粒子充填床中の粒子は少なくとも 3 / 8 インチ (9.5 mm) の直径を有する、該最初の粒子充填床と、( i i ) 前記最初の粒子充填床と液体の流通がある 2 番目の粒子充填床であって、該 2 番目の粒子充填床は炭化水素ストリームの流れ方向に少なくとも 12 インチから 48 インチまで (305 ~ 1219 mm) の厚さを有し、該 2 番目の粒子充填床中の粒子は 3 / 16 ~ 5 / 16 インチ (4.8 ~ 7.9 mm) の範囲内の直径を有し、該 2 番目の粒子充填床中の粒子の直径は前記最初の粒子充填床中の粒子の平均径より小さい、該 2 番目の粒子充填床とを含む、前記方法。

【請求項 2】

10

水素化分解が複数層の水素化分解用触媒床で行われる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

水素化処理及び / 又は水素異性化が複数層の水素化処理及び / 又は水素異性化触媒床で行われる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

フィッシャー - トロプシュ合成由来である炭化水素ストリームからの相対的に高沸点の留分が主として  $C_{20}$  + 炭化水素ストリームを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

フィッシャー - トロプシュ合成由来である炭化水素ストリームからの相対的に低沸点の留分が主として  $C_{5-20}$  炭化水素ストリームを含む、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 6】

相対的に低沸点の留分が少なくとも 0.5 重量 % のアルコール類を包含する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

相対的に高沸点の留分が少なくとも 80 重量 % のパラフィン類を包含する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

水素化処理及び / 又は水素異性化から生成物ストリームを回収し、回収された生成物ストリームを少なくとも主として  $C_{5-20}$  留分および残油留分に分離する工程を更に含む、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 9】

残油留分を水素化分解のために前記水素化精製反応槽にリサイクルすることを更に含む、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

残油留分を潤滑基油原料フィード調製のために使用することを更に含む、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 11】

残油留分を、残油留分の流動点より低い流動点の生成物を製造するための脱ろう条件で処理することを更に含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

40

残油留分が、SSZ - 32、ZSM - 5、SAPO - 11、SAPO - 31 又は SAPO - 41 を含む触媒系を用いて脱ろうされる、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

水素化分解を実施するための触媒系が、SSZ - 32、ゼオライト Y、ゼオライト超安定 Y、SAPO - 11、SAPO - 31、SAPO - 37、SAPO - 41、ZSM - 5、ZSM - 11 又は ZSM - 48 を含む、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

前記方式が、更に、2 番目の粒子充填床と液体の流通がある 3 番目の粒子充填床を含んでおり、3 番目の粒子充填床は 2 番目の粒子充填床の下流である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 15】

50

3 番目の粒子充填床中の粒子の直径が 1 / 8 インチ ( 3 . 2 m m ) 未満である、請求項 1 4 記載の方法。

【請求項 1 6】

最初の粒子充填床及び 2 番目の粒子充填床がフィッシャー - トロプシュ合成由来である炭化水素ストリームから固体微粒子を除去する保護床であり、3 番目の粒子充填床の粒子が水素化分解を行うことが可能な触媒を含む、請求項 1 4 又は 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

最初の粒子充填床及び 2 番目の粒子充填床がフィッシャー - トロプシュ合成由来である炭化水素ストリームから固体微粒子を除去する保護床であり、3 番目の粒子充填床の粒子が水素化処理及び / 又は水素異性化を行うことが可能な触媒を含む、請求項 1 4 又は 1 5 に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

世界で今日使用されている大部分の可燃性液体燃料は、原油から作られる。しかし、燃料資源として原油を使うには限界がいくつかある。例えば、原油は供給が限られているし、原油は、癌を惹起すと信じられている芳香族化合物を含有しており、環境に悪影響を及ぼす硫黄および窒素を含有する化合物を含んでいる。

【0002】

可燃性液体燃料油を開発するための代替となる原料があることが望ましい。天然ガスは豊富な資源である。天然ガスの可燃性液体燃料油への転化には、殆どがメタンである天然ガスの、一酸化炭素と水素の混合物である合成ガスへの転化が、通常包含されている。合成ガスから調製された燃料を使用する利点は、この中には通常、問題となるような量の窒素および硫黄を含まず、また、一般に芳香族化合物も含まないことである。従って、従来の石油ベースの燃料に比べ、合成ガスベースの燃料は健康および環境に及ぼす影響が少ない。フィッシャー - トロプシュ合成は、合成ガスを、より分子量の大きい炭化水素製品に転化する好ましい手段である。

20

【0003】

フィッシャー - トロプシュ合成は大量の  $C_{20}$  + ワックスを生成する条件でしばしば実施されるが、このワックスを、留出燃料油や他の有用な製品とするには、水素化精製をしなければならない。しばしば、ワックスは鎖長を減少させるために水素化分解され、酸素化合物とオレフィンを還元しパラフィンにするために水素化処理される。いくつかの触媒は、長い鎖長の炭化水素に対する選択性を有するように開発されて来たとは言うものの、水素化分解は、フィード中のすべての炭化水素の鎖長を短くする傾向がある。フィードが、例えば留出燃料油の範囲のような望ましい範囲にすでに入っている炭化水素類を含んでいるとき、これらの炭化水素類の水素化分解は望ましくない。同様な制約は、原油由来のフィードのような他のフィードの水素化精製についても観察される。

30

【0004】

多床流下式反応槽を用いるプロセスが開発されてきたが、これは最初の床あるいは数床には水素化分解触媒があり、水素化分解触媒床の下流に配置する一つ以上の床には、より穏やかな触媒がある。フィードは、少なくとも、相対的に高沸点の留分と、相対的に低沸点の留分に分けられる。相対的に高沸点の留分は、水素化分解触媒床を通過させ、相対的に低沸点の留分は、反応槽の一箇所以上の別の位置に導入され、より穏やかな触媒床を通過させる。この型の処理を、ここでは「分割フィード」( “split-feed” ) 処理と呼ぶ。このような処理の一例は、K y a n 等の米国特許 5 , 6 0 3 , 8 2 4 号明細書に記述されており、ワックス分の多い、硫黄を含む炭化水素フィード混合物を改質するプロセスを開示しているが、その内容は参照により本明細書の一部とする。

40

【0005】

水素化分解、水素化処理、脱ロウおよび他の関係するプロセスに用いられる固定床水素化精製反応槽では、固体触媒ペレットの固定床中で圧力降下の増大が起こることがしばしば

50

ばある。この圧力降下の増大はフィード流中の汚染物質（微粒子、配管およびその他の機器から発生する錆、スケール、等）、原油由来の可溶性金属類、または、例えば、FeとSが反応してFeSを生成するような望ましくない副反応による生成物、もしくはオレフィン系炭化水素分子の重合物によって惹起されることが有り得る。この圧力降下はほとんどいつでも、反応槽の搭頂、通常、直列の多床式の最初の触媒床で最も顕著であるが、そこで触媒粒子は、しばしば、これら物質の粗いフィルターとして働く。最もひどい場合には、汚染物質が最初の触媒床の最上部近くに硬い層状に形成され、結局は、反応槽内部および関連装置の恒久的な機械損傷を避けるために、プラントを停止することが必要になる。

#### 【0006】

10

この問題は、汚染物質を水素化精製反応槽に入る前に除去（例、ろ過）するかまたは最上部触媒床の「粒度勾配」（“grading”）の多くの方式を用いることによって、しばしば緩和される。触媒の粒度勾配の一つの方法は、Kramerに与えられた米国特許4,615,796号明細書に記載されており、その内容は参照により本明細書の一部とする。分割フィード水素化精製に用いた時のこの方法の限界は、比較的高沸点の留分中の汚染物質しか除去されないことである。より低沸点の留分にある固体、微粒状の汚染物質が低い位置の触媒床を汚染する可能性がある。

#### 【0007】

固体微粒状汚染物質による圧力降下の増大を最小化する、分割フィード水素化精製を用いる炭化水素原料の水素化精製の反応槽と方法を提供することには利点があるであろう。本発明はこのような反応槽と方法を提供する。

20

#### 【発明の開示】

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

本発明は、炭化水素製品、好ましくはフィッシャー-トロプシュ製品の、水素化精製（hydroprocessing）の方法およびこの方法を実施するのに有用な反応槽を志向している。この反応槽は一つ以上の、相対的に過酷な水素化精製（好ましくは水素化分解（hydrocracking））を進めるのに有用な触媒を含む最初の種類の触媒床および、一つ以上の、相対的に穏やかな水素化精製（好ましくは水素化处理（hydrotreatment）および（または）水素異性化（hydroisomerization））を進めるのに有用な触媒を含む2番目の種類の触媒床を含む。2番目の種類の触媒床は、反応槽中において、最初の種類の触媒床からの生成物を受入れることの出来る位置にあり、最初の種類の1層以上の触媒床および2番目の種類の1層以上の触媒床のうちの少なくとも1層は、触媒粒度勾配方式（catalyst grading scheme）を具備し、反応槽は、炭化水素フィード（feed；供給物）を、最初の種類の触媒床の上方または内部および2番目の種類の触媒床の上方又は内部の位置で受入れるように設定される。

30

#### 【0009】

相対的に高沸点の最初の炭化水素フィードは、相対的に過酷な水素化精製を受ける。1）最初の炭化水素フィードの水素化精製からの生成物、および2）最初の炭化水素フィードより相対的に低沸点で、また微粒子状汚染物質を含む、2番目の炭化水素フィードが2番目の種類の触媒床に導入され、比較的に穏やかな水素化精製を受ける。触媒粒度勾配方式により、触媒床を通過するときの圧力降下の増大は最小化される。

40

#### 【0010】

本発明では、下記の項目を包含する炭化水素フィードの水素化精製の方法が提供される：

- （a）次の2項を具備する反応槽システムを設定すること：
- （b）相対的に過酷な水素化精製を炭化水素フィードに行うのに有用な触媒を含む、1層以上の、最初の種類の触媒床、および
- （c）相対的に穏やかな水素化精製を炭化水素フィードに行うのに有用な触媒を含む、1層以上の、2番目の種類の触媒床であって、この2番目の触媒床は、反応槽において最初

50

の種類触媒床からの生成物を受入れることの出来る位置にあり、最初の種類の1層以上の触媒床および2番目の種類の1層以上の触媒床のうちの少なくとも1層は、触媒粒度勾配方式を具備し、反応槽は、水素化精製される炭化水素フィードを最初の種類の触媒床の上方または内部および2番目の種類の触媒床の上方又は内部の位置で受入れるように設定される、上記2番目の種類の触媒床、

(d) 相対的に高沸点を有し、微粒子状の汚染物質を含む最初の炭化水素フィードを、最初の種類の触媒床に導入すること、

(e) 最初の炭化水素フィードに、相対的に過酷な水素化精製を受けさせること、

(f) 最初の炭化水素フィードを水素化精製した生成物、および最初の炭化水素フィードに比べて相対的に低沸点の2番目の炭化水素フィードを含むフィード混合物を通過させること、ならびに

(g) このフィード混合物を相対的に穏やかな水素化精製を受けさせること。

#### 【0011】

この炭化水素フィードは、石油精製製品か、または他の適当な原料を包含していてもよいが、全部かまたは一部がフィッシャー・トロプシュ合成によるものであることが好ましい。一つの実施態様では、相対的に高沸点の留分は、一般に、 $650^{\circ}\text{F}$ を超える沸点および主として $\text{C}_{20}+$ 成分から成り、相対的に低沸点の留分は通常約 $700^{\circ}\text{F}$ 未満の沸点を有し、および主として $\text{C}_{5-20}$ 成分から成る。

(発明の詳細な記述)

#### 【0012】

本発明は、炭化水素製品、好ましくはフィッシャー・トロプシュ製品の、水素化精製の方法およびこの方法を実施するのに適当な反応槽を志向している。この方法は炭化水素フィードを少なくとも2つの留分、すなわち、相対的に低沸点の留分と相対的に高沸点の留分に分割することを包含している。相対的に高沸点の留分は相対的に過酷な水素化精製工程を経る。相対的に過酷な水素化精製工程の生成物は、相対的に低沸点の留分と組み合わせられて、この組み合わせられたフィードは、相対的に穏やかな水素化精製工程を経る。相対的に過酷な水素化精製工程は好ましくは水素化分解工程であり、相対的に穏やかな水素化精製工程は好ましくは水素化处理工程である。この二つの水素化精製工程は、単一の水素化精製反応槽で実施されるが、好ましくは流下式反応槽であり、多層の触媒床を具備し、あるいは、これに代えて、2つの閉じた形で直列に連結した反応槽で、反応槽間で2番目のフィード流を加えるが、生成物の取出しはない。相対的に過酷な水素化精製工程(代表的には水素化分解)は最上部の数層の触媒床で実施される。比較的穏やかな水素化精製工程(代表的には水素化处理)は1層以上の触媒床で、相対的に過酷な水素化精製工程の生成物および相対的に低沸点の留分の両方に対して実施される。

#### 【0013】

反応槽は、相対的に過酷な水素化精製工程を実施する、1層以上の触媒床および、最初の種類の触媒床の下(下流側)に、相対的に穏やかな水素化精製工程を実施する、1層以上の触媒床を具備している。相対的に過酷な水素化精製工程および相対的に穏やかな水素化精製工程の最上部の1層または複数層の触媒床はそれぞれ、例えば、触媒床へのフィードを予熱したり、取り除かないと触媒を汚染する高分子量物質を除去したり、個々のフィード原料から固体微粒子を除いたりするための粒度勾配を持つ触媒充填方式(graded catalyst layering scheme)を具備している。

#### 【0014】

このフィード原料は、石油精製製品か、または他の適当な原料であってもよいが、全部かまたは一部がフィッシャー・トロプシュ合成によるものであることが好ましい。一つの実施態様では、相対的に高沸点の留分は、主として $\text{C}_{20}+$ 留分であり、相対的に低沸点の留分は、主として $\text{C}_{5-20}$ 留分である。

#### 【0015】

この方法および反応槽は多くの理由で利点を有する。この反応槽は、最上部の触媒床だけでなく、すべての触媒床の汚染を最小化するのに有利なように、設定されている。この

10

20

30

40

50

方法で、相対的に低沸点の留分（好ましくは主として  $C_{5-20}$  留分）が、過酷な水素化精製（好ましくは水素化分解）工程からの高温の生成物を急冷することができる。相対的に低沸点の留分は、相対的に高沸点の留分と同じような過酷な水素化精製条件で処理されることはない。所望の  $C_{5-20}$  範囲の生成物、例えば中間留分の分離は、 $C_{5-20}$  範囲の生成物に対する過酷な水素化精製を最小化することにより最大化できる。さらに、水素化分解反応槽へのフィードから、主として  $C_{5-20}$  である留分を除去することにより、主として  $C_{20+}$  である炭化水素の反応槽への流量が増大する。

#### 【0016】

一面では、本方法により、汚染された触媒床の置換に費やされる停止時間が削減されるとともに、製油所における水素化精製のために必要とされる反応槽の数が削減される。また、本方法では、相対的に低沸点の留分と水素化分解触媒の接触を最小化することにより、水素化分解触媒の寿命を延ばすことができる。

10

#### 【0017】

##### 定義

水素化分解は、一般に、炭化水素フィードの高分子量成分を、他の低分子量生成物を形成するように分解することを意味する。水素化処理により、二重結合を水素化し、酸素化物をパラフィンに還元し、炭化水素フィードを脱硫、脱窒素する。水素異性化により、少なくとも一部の線状パラフィン類をイソパラフィン類に転化する。用語「相対的に過酷な水素化精製」および「水素化分解」は、互換的に使用され、水素化分解に代わり、または水素化分解に加えて他の過酷な水素化精製工程を包含することを意味している。「相対的に穏やかな水素化精製」および「水素化処理」は、互換的に使用され、水素化処理に代わり、または水素化処理に加えて他の穏やかな水素化精製工程を包含することを意味している。

20

#### 【0018】

軽質炭化水素フィード原料：これらのフィード原料はメタン、エタン、プロパン、ブタンおよびこれらの混合物を含むことができる。加えて、二酸化炭素、一酸化炭素、エチレン、プロピレンおよびブテンが存在する可能性がある。

#### 【0019】

「相対的に低沸点」および「相対的に高沸点」留分という用語は相対的な用語である。これらの用語は、殆どすべての炭化水素供給原料に広く適用することが意図されているが、好ましくは、全体としてまたは部分的にフィッシャー・トロプシュ合成由来のストリームに関連している。さらに好ましくは、これらの用語は、標準の沸点が  $700^{\circ}F$  未満のある留分に関し、ここで、成分中の少なくとも  $80$  重量%、さらに好ましくは  $85$  重量%、最も好ましくは少なくとも  $90$  重量%の成分が、 $50 \sim 700^{\circ}F$  の沸点の範囲にあり、主として  $5 \sim 20$  の炭素数を持つ成分、すなわち  $C_{5-20}$  から成っており、また、少なくとも  $80$  重量%、さらに好ましくは  $85$  重量%、最も好ましくは少なくとも  $90$  重量%の成分が、 $650^{\circ}F$  を超える沸点を有し、主として  $C_{20+}$  成分から成るある留分に関する。本明細書でこのような用語を用いるときは、他の製品のストリームを含んでいることが意図されている。

30

#### 【0020】

$650^{\circ}F$  + 含有製品ストリームとは、ASTM D2887または他の適当な方法による測定で、 $75$  重量%、好ましくは、 $85$  重量%、最も好ましくは、 $90$  重量%を超える  $650^{\circ}F$  + 物質を含む製品ストリームである。 $650^{\circ}F$  - 含有製品ストリームは同様に定義される。

40

#### 【0021】

パラフィン：式  $C_n H_{2n+2}$  の炭化水素。

オレフィン：少なくとも1個の炭素-炭素二重結合を有する炭化水素。

酸素化物：少なくとも1個の酸素原子を有する炭化水素化合物。

#### 【0022】

留出燃料油 (distillate fuel)：沸点約  $60^{\circ} \sim 800^{\circ}F$  の炭化水素を含む物質

50

。広範な中間留出燃料油の範疇には、具体的には、ナフサ、ジェット燃料、ディーゼル燃料、灯油、航空機用ガソリン、燃料油およびこれらの混合物が含まれる。中間留出燃料油は、一般に、ナフサ（すなわちガソリン）製品の標準の沸点を超える沸点を有し、常圧蒸留塔および好ましくは減圧蒸留塔からの留出分として回収できる。

【0023】

ディーゼル燃料： ディーゼルエンジンに使用するのに適しており、下記の規格の一つに適合している物質。

ASTM D 975 - 「ディーゼル燃料油の標準規格」

ヨーロッパ品質等級 CEN 90

日本燃料規格 JIS K 2204

10

米国度量衡全国会議（The United States National Conference on Weights and Measurements）（NCWM）プレミアムディーゼル燃料に関する1997年ガイドライン

米国エンジン工業会（The United States Engine Manufacturers Association）、プレミアムディーゼル燃料（FQP - 1A）に関する推奨ガイドライン

【0024】

ジェット燃料： 航空機または他の用途のためのタービンエンジンに用いるに適した、下記の規格の一つに適合している物質：

ASTM D 1655

DEF STAN 91 - 91 / 3（DERD 2494），タービン燃料、航空機用、ケロシン型、JET A - 1，NATO CODE： F - 35

20

国際航空運送協会（International Air Transportation Association）（IATA）、飛行指導資料、4版、2000年3月

【0025】

天然ガス

天然ガスは軽質炭化水素フィード原料の一例である。天然ガスは、メタンの他に、数種のより重質の炭化水素（大部分はC<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>パラフィン類）ならびに、例えば、メルカプタンおよび他の硫黄含有化合物、二酸化炭素、窒素、ヘリウム、水および非炭化水素酸性ガスのような他の不純物を含む。天然ガス田にはまた、通常相当量のC<sub>5</sub> + 物質が含まれるが、これは通常、周囲条件では、液状である。

【0026】

30

メタンおよび任意であるが、エタンおよび（または）他の炭化水素類は分離して、合成ガスの生成に用いることができる。種々のほかの不純物は容易に分離できる。窒素およびヘリウムのような不活性の不純物は許容できる。天然ガス中のメタンは、例えば、脱メタン塔で分離でき、次いで脱硫され、合成ガス発生器に送られる。

【0027】

合成ガス

メタン（および（または）エタンおよびより重質の炭化水素）は従来型の合成ガス発生器に送りこまれ、合成ガスを発生させることができる。合成ガスは、通常水素および一酸化炭素を含み、少量の二酸化炭素、水、未転化の軽質炭化水素フィード原料、および種々の他の不純物を含んでいる可能性がある。硫黄、窒素、ハロゲン、セレン、リンおよびヒ素の汚染物質の合成ガス中の存在は望ましくない。この理由で、硫黄および他の汚染物質を、フィードからフィッシャー - トロプシュ化学または他の炭化水素合成の実施前に除去することが好ましい。これらの汚染物質の除去手段は、当業者にはよく知られている。たとえば、ZnO保護床が硫黄不純物を除去するのに好まれる。他の汚染物質の除去手段は、当業者にはよく知られている。

40

【0028】

フィッシャー - トロプシュ合成

フィッシャー - トロプシュ合成を実施する触媒および条件は、当業者にはよく知られており、例えば、EP 0 921 184 A1号明細書に記載されており、その内容は、それ自体、参照により本明細書の一部とする。フィッシャー - トロプシュ合成プロセス

50

では、 $H_2$  および  $CO$  の混合物を含む合成ガスを、適当な温度および圧力の反応条件下でフィッシャー - トロプシュ触媒に接触させることにより、液状あるいはガス状炭化水素が生成する。フィッシャー - トロプシュ反応は、概して、約  $300^\circ \sim 700^\circ F$  ( $149 \sim 371$ )、好ましくは約  $400^\circ \sim 550^\circ F$  ( $204^\circ \sim 228$ ) の温度；約  $10 \sim 600$  psia ( $0.7 \sim 41$  バール)、好ましくは  $30 \sim 300$  psia ( $2 \sim 21$  バール) の圧力、および約  $100 \sim 10,000$  cc / g / hr、好ましくは  $300 \sim 3,000$  cc / g / hr の触媒空間速度 (catalyst space velocity) で進められる。

#### 【0029】

生成物は、大部分が  $C_5 \sim C_{1000} +$  の範囲の  $C_1 - C_{200} +$  の範囲にあつてよい。この反応は、例えば、一つか、それを超える触媒床を有する固定床反応槽、スラリー反応槽、流動床反応槽、または異なる型の反応槽の組み合わせのような種々の反応槽で実施できる。このような反応プロセスおよび反応槽はよく知られており、文献に記載されている。本発明の実施にとって好ましいプロセスの一つであるスラリーフィッシャー - トロプシュプロセスは、強度に発熱性の合成反応において優れている熱（および質量）移動の特性を利用しており、コバルト触媒を用いたときに、相対的に高分子量のパラフィン系炭化水素を生成することができる。スラリープロセスでは、この反応条件で液状である合成反応の炭化水素生成物を含むスラリー液中に、分散、懸濁させた微粒状フィッシャー - トロプシュ型炭化水素合成触媒を含む反応槽内のスラリー中を、 $H_2$  および  $CO$  の混合物を含む合成ガスが、第三の相として、泡状で上昇する。一酸化炭素に対する水素のモル比は、約  $0.5 \sim 4$  まで広い範囲にすることができるが、より一般的には約  $0.7 \sim 2.75$ 、好ましくは  $0.7 \sim 2.5$  の範囲にある。特に好ましいフィッシャー - トロプシュプロセスが、EP0609079号明細書に開示されており、すべての目的のために、参照により、完全に本明細書の一部とする。

#### 【0030】

適当なフィッシャー - トロプシュ触媒は、1種以上の、Fe, Ni, Co, Ru および Re のようなVII族の触媒金属を含む。加えて、適当な触媒には、促進剤 (promoter) を含有してもよい。従って、好ましいフィッシャー - トロプシュ触媒は、適当な、好ましくは1種以上の耐火性金属酸化物を含む無機担体物質に担持させた、効果的な量のコバルトならびに1種以上のRe, Ru, Pt, Fe, Ni, Th, Zr, Hf, U, Mg およびLaを含む。一般には、触媒中に存在するコバルトの量は、全触媒組成の約1～約50重量%である。触媒はまた、 $ThO_2$ ,  $La_2O_3$ ,  $MgO$ , および  $TiO_2$  のような塩基性酸化物促進剤、 $ZrO_2$ 、貴金属 (Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir)、貨幣用金属 (Cu, Ag, Au) ならびに例えばFe, Mn, Ni およびReといった他の遷移金属のような促進剤を含有できる。アルミナ、シリカ、マグネシア、およびチタニアまたはこれらの混合物を含む担体を使用することができる。コバルト含有触媒に好ましい担体にはチタニアが含まれる。有用な触媒とその調製法は知られており、説明のための、しかし限定するものではない例を、例えば米国特許第4,568,663号明細書に見出すことができる。

#### 【0031】

#### フィッシャー - トロプシュ合成からの生成物の単離

スラリー床反応槽で実施されたフィッシャー - トロプシュ反応の生成物には、一般に、軽質反応生成物および、ろう分の多い反応生成物が含まれる。軽質反応生成物（主として  $C_5 - C_{20}$  留分で、一般に「凝縮留分」(“condensate fraction”)と呼ばれている)は  $700^\circ F$  未満（例えば、テールガスから中間留分まで）の沸点の炭化水素を含み、量は減少していくが、最大  $C_{30}$  までのものを伴う。ろう分の多い反応生成物（主として  $C_{20} +$  留分で、一般に「ろう留分」(“wax fraction”)と呼ばれている)は沸点が  $600^\circ F$  を超える（例えば、減圧軽油から重質パラフィンまで）炭化水素を含み、量は減少していくが、最小  $C_{10}$  までのものを伴う。軽質反応生成物およびろう分の多い反応生成物ともに、実質的にはパラフィン系である。ろう分の多い反応生成物は、一般に70%を超えるノルマルパラフィン類、多くは80%を超えるノルマルパラフィン類を含む。



軽質反応生成物はかなりの比率のアルコール類およびオレフィン類を伴うパラフィン系生成物を含む。時としては、軽質反応生成物が50%かそれ以上に達するアルコール類およびオレフィン類を含有することもありうる。

#### 【0032】

##### 追加的な炭化水素ストリーム

上述の、主として $C_{5-20}$ 留分および主として $C_{20+}$ 留分を、例えば石油精製からのストリームのような、他のストリームからの炭化水素と任意であるが、組み合わせることができる。 $C_{5-20}$ 留分は、例えば、原油の分別蒸留により得られる類似の留分と組み合わせることが出来る。 $C_{20+}$ 留分は、例えば、含ろう原油、原油および（または）、脱油および脱ろう工程からのスラックワックス（slack waxes）と組み合わせることが出来る。

10

#### 【0033】

主として $C_{5-20}$ からなる留分は、一般に、モノオレフィン類およびアルコール類を含む炭化水素混合物を含む。モノオレフィン類は、一般に軽質留分の少なくとも約5%の量存在する。アルコール類は通常、少なくとも約0.5重量%以上存在するのが典型的である。

#### 【0034】

その留分は、触媒床の内部でほぼ所望の反応温度まで高められた温度で、水素化処理床の上方または内部の水素化精製反応槽内のある位置に送りこむことができる。しかし、主として $C_{5-20}$ からなる留分は、望ましくは、最初の（すなわち、水素化分解）反応領域からの反応流出物を冷却してその温度を下げるために用いることができる。従って、主として $C_{5-20}$ からなる留分は、100°F以下程度の低温で反応容器に送りこまれる可能性がある。

20

#### 【0035】

加圧された留分は、反応に先だって、好ましくは水素を含むガス流と混合される。留分が水素化分解生成物によって加熱される前に、少量でも水素含有ガス（すなわち、約500SCFB未満）を加えておくことによって、望ましくない高分子量の生成物の生成を防げるか、最小にできる。

#### 【0036】

水素源は、水素化処理触媒に悪影響があるような不純物を有意の量を含んでいなければ、実質的には水素を含むどのようなガスであってもよい。特に、水素含有ガスは、望みの効果をあげられる十分な量の水素を含み、所望の最終製品の生成に有害でなく、下流の触媒および水素化処理装置のファウリングを加速したり、助けたりしないほかのガスを含んでも良い。可能性の有る、水素を含有するガスの例には、水素ガスおよび合成ガスが含まれる。水素は、水素プラント、水素化精製工程からのリサイクルガス等から得られる。これに代えて、水素含有ガスは、高沸点留分の水素化分解に用いられる水素の一部であってもよい。

30

#### 【0037】

その留分は、水素含有ガスが導入された後に、必要ならば、熱交換器で予備加熱される。この留分を、熱交換器で加熱する方法には、当業者に知られている方法がすべて含まれる。例えば、多管式（シェル及びチューブ（管）型）熱交換器が使用できるが、スチームあるいは別なプラントからの反応生成物のような加熱された物質が外側のシェルに供給され、内側のチューブの留分に熱を与え、その結果留分は加熱され、シェルでの加熱された物質は冷却される。これに代えては、留分は、加熱されたチューブを通過して、直接加熱されることもでき、その熱は電気、燃焼または他の当業者に知られた方法で供給されうる。

40

#### 【0038】

##### 水素化精製反応槽

好ましくは反応槽は、流下式反応槽で、少なくとも2つの触媒床を持ち、触媒床間に再配分器があるものである。水素化精製反応槽は、相対的に過酷な水素化精製（水素化分解

50

）工程を実施するための、少なくとも１個の触媒床、および相対的に穏やかな水素化精製（水素化処理）工程を実施するための、相対的に過酷な水素化精製を実施するために用いられる触媒床の下にある、少なくとも１個の触媒床を含む。相対的に過酷な水素化精製を実施するために用いられる触媒床の温度および（または）圧力は、相対的に穏やかな水素化精製のための触媒床のものと同じであってよく、また一般に同じである。

#### 【 0 0 3 9 】

上述の二つの水素化精製法のための最上部の１層以上の触媒床は、触媒床の微粒による汚染を最小化するための、触媒粒度勾配方式を具備している。触媒床間には好ましくは中間の冷却段階があり、冷却液体を用いるが、好ましくは加熱された水素化精製生成物を冷却用の液体と混合するための手段が含まれる。反応槽には、相対的に低沸点の留分を、相対的に過酷な水素化精製触媒の最後の触媒床の下で、相対的に穏やかな水素化精製触媒の最初の種類の触媒床の上方または内部に挿入する手段が含まれている。好ましくは、この留分は、過酷な水素化精製段階からの過熱された生成物から熱をよく吸収するために、ガスでなくむしろ液体で供給される。任意であるが、反応槽にはそれぞれの触媒床の間から生成物を抜き出す手段を備えていてもよい。この水素化精製反応槽の構成部品については、後により詳細に議論する。

#### 【 0 0 4 0 】

##### 触媒粒度勾配方式

上述のように、反応槽には複数の触媒床が含まれていて、そのうちの少なくとも一つは、相対的に過酷な水素化精製を実施するための触媒を含んでおり、そして、そのうちの少なくとも一つは、相対的に穏やかな水素化精製を実施するための触媒を含んでいる。これらの触媒床の少なくとも一つには、当業者によく知られている、例えば、米国特許 4, 6 1 5, 7 9 6 号明細書に記載されており、その内容を参照により本明細書の一部とする、触媒粒度勾配方式が含まれている。また、この反応槽はまた、触媒床のそれぞれにフィード口を持っている。適当な触媒粒度勾配方式の例は詳細を後述する。

#### 【 0 0 4 1 】

触媒粒度勾配方式の一つの方式には、最初の１層以上の床は保護床として用いられ、後続の床は触媒床として用いられる複数の床を用いることが包含されている。従って、この方式は、相対的に過酷な水素化精製法および相対的に穏やかな水素化精製法のそれぞれについて、複数の床を用いることを包含する。

#### 【 0 0 4 2 】

この型の場合、相対的に過酷な水素化精製法および相対的に穏やかな水素化精製法のそれぞれのための最初の粒子充填床は、反応槽へのフィード口との間に液体の流通がある。このような最初の充填床は、それぞれ３インチを超え１８インチまでの厚さを流れ方向に有し、主として、少なくとも直径約 3 / 8 インチの粒子を含む。２番目の粒子充填床は、好ましくは、最初の充填床およびこれらの最初の充填床下流と液体の流通がある。２番目の充填床は少なくとも、１２～４８インチの厚さが流れ方向にあり、主として、直径 3 / 1 6 ~ 5 / 1 6 インチの粒子を含み、最初の充填床の粒子の平均径より小さい。直径 3 / 1 6 ~ 5 / 1 6 インチの粒子の床の厚さが不十分ならば、限界と成る大きさ、すなわち 1 0 ミクロンを超える限界サイズの固体が通過し、この充填床と近接する床の間の界面で凝集する傾向となるであろう。三番目の粒子充填床は、２番目の充填床および２番目の充填床下流と液体の流通があってよく、主として、直径 1 / 8 インチ未満の粒子を含む。

#### 【 0 0 4 3 】

３番目の充填床は触媒床であり、他方、他の床は固体微粒子を捕らえるために用いる保護床である。保護床の粒子は、それ自体、遷移金属等のような活性な触媒物質を含んでいてもよい。保護床の粒子は、実際、主触媒と同じ組成または接触粒子であってもよく、また、その組成の使用済み触媒であってもよい。

#### 【 0 0 4 4 】

充填床反応槽は、約 3, 5 0 0 p s i g までの圧力と 1 5 0 0 ° F までの温度にまで上げて保つことができる。好ましくは、少なくとも一つの最初および２番目の充填床は実質

10

20

30

40

50

的に球形の粒子を含む。懸濁している固体は、しばしば硫化鉄または硫化鉄類似の密度を持つ物質を含んでおり、概して  $25 \sim 250 \mu\text{m}$  の範囲の平均直径を有する。理想的には、液体フィードに含まれる固体は  $0.1$  重量%未満である。

#### 【0045】

上述の床の設計は、深床であり、高温、高圧の炭化水素フィード原料の処理のための保護床の設計法で、ガス - 液体 - 固体の混合相フィードから直径  $10$  ミクロンを超える懸濁固体を除くのに有用である。保護床により目詰まりから保護されている充填床は、好ましくは、約  $1/8$  インチ直径未満の触媒粒子を含有する。直径約  $10$  ミクロンを超える懸濁固体は、 $1/8$  インチ直径未満の触媒粒子を含む充填床へのフィードからは除かれるべき限界の大きさである。

10

#### 【0046】

直径  $1/8$  インチ未満の触媒粒子を含む充填床は、その粒子充填床の上流に保護床を配置することにより目詰まりから保護される。保護床には流れの方向に粒子径が減少する粒度勾配が設けてある。保護床の最大径は、一般には  $3/8 \sim 1 1/2$  インチであるが、より大きな粒子も所望ならば使用できる。最小の粒径は、保護される充填床中の、主たる接触用粒子、いいかえれば触媒の平均粒径より僅かに大きい。

#### 【0047】

本発明で使用する「粒子」とは、保護床、反応槽およびフィルター中で、反応性物質、触媒物質または不活性物質として使用される粒状の物質を意味する。本発明で使用されるこのような物質は、好ましくは、主として、アルミナ、チタニアおよび（または）クレーのような多孔質の無機酸化物を構成成分とし、合成および天然の無機物を含む。このような物質は石油精製工程の条件、すなわち、最高、約  $1500^\circ\text{F}$  までの温度および約  $3500 \text{ psig}$  までの圧力に適していなければならない。関心をもたれる石油精製条件は、しばしば水素ガスを含んでいる、高い温度および一般に減圧という条件で特徴付けられるので、本発明で使用されるに適した物質は「熱水的に安定」(“hydrothermally stable”) で有る必要がある。このような石油精製工程には、熱による処理と触媒による処理の両方、例えば、ビスプレーキング、水素化分解、改質水素化処理、硫黄吸着、ハイドロフアイニングなどが包含されており、一般に直径  $1/8$  インチ以下の粒子の充填床が、フィードストリーム中の硫化鉄のような固体の存在による圧力降下の増大をもたらしたかもしれないような他の石油精製プロセスのいずれもが含まれる。「石油精製」および「石油精製条件」が本明細書では言及されているが、充填床設計はどのような炭化水素供給原料についても適用でき、特に、フィッシャー - トロプシュ合成、および任意であるが、頁岩油、石炭およびオイルサンド由来のものを含む。さらに供給原料中に懸濁している固体は、硫化鉄以外である可能性があり、頁岩からの固体、オイルサンドからの固体またはコールタールの微粒子および灰を含有しているかもしれない。保護床として好ましい粒状物質は、同じ精製設備からの使用済み触媒粒子である。

20

30

#### 【0048】

本明細書では、粒子は平均粒径で記述される。保護床での使用のためには、球形の粒子は非常に好ましいが、保護床の粒子は他の形状であってもよい。球状でない粒子では、直径は最小の直径として定義され、すなわち、粒子の形状にかかわらず、その粒子の中心または軸を通る表面から表面の最小寸法である。

40

#### 【0049】

保護床は好ましくは流下式充填床で用いられる。充填床は、どの重力充填床配置 (gravity-packed bed configuration) でもよく、例えば、固定床、移動床または新しい粒子を段階的に追加できる床である。

#### 【0050】

本明細書で使用される用語「流体」は、液体およびガス相を共に包含する。フィードは液体 - 固体、ガス - 固体、またはガス - 液体 - 固体でありうるが、一般に約  $0.1$  重量パーセントを超える懸濁固体を含有しない。本発明の最も好ましい用途は、 $10$  重量 ppm 未満の固体を含有する流体の処理であって、これは石油精製ストリームおよびフィッシャ

50

ー・トロプシュ合成生成物では典型的である。最適の保護床の設計はフィードストリーム中の固体の粒度分布に依存するであろう。興味を惹く代表的な固体粒度分布は、平均直径が $5 \sim 1,000$ ミクロンである。約 $10$ ミクロンより小さい固体は通常、流下式充填床では、目詰まり問題を起こさない。直径 $1,000$ ミクロンを超える固体は通常、在来の方法で充填床反応槽中での処理の前に容易にろ過される。 $10 \sim 1,000$ ミクロンの粒径の固体は、例えば、フィッシャー・トロプシュ合成生成物、ナフサ類、減圧および常圧蒸留残油類、減圧軽油類、ジゼルおよび中間留分ストリームならびに石炭、油母頁岩およびタールサンド等由来の、固形分の少ないある種の合成油が含まれている種々の他の供給原料のような、炭化水素処理工業の種々のフィード中に見出せる。石油由来のストリーム中の懸濁固体は、主として、上流の装置および配管のスケールからの硫化鉄であるが、他の固体をも同様に存在し得る。

10

#### 【0051】

保護床は、部分的には、Jackson等による、AIChE Journal, November 1966, 1075-1078 ページ「充填床における連行粒子の捕集」(“Entrained Particle Collection in Packed Beds”)に記載されている充填床の詰めこみ(impaction)理論を採用しているが、これを参照により本明細書の一部とする。

#### 【0052】

流体の1時間あたりの空間速度は、流体の相および保護床の長さに依って、好ましくは、約 $1 \sim 10 \text{ hr}^{-1}$ で変わる。

#### 【0053】

理想的には、保護床は、 $3/16 \sim 5/16$ インチの直径範囲の粒子の、 $12 \sim 48$ インチまたはそれより深い領域を含む、連続的に減少する粒径を有する。しかし、実際には、このような連続的に大きさを減少させることは達成が難しい。互いに主として同一粒径の粒子を持つ、別々の複数の保護床により満足な結果を得ることができる。その結果、ここで使用される「床」という用語は、その床について定義された粒径の限界内で変化する粒径の粒子の領域を含むものとなるであろう。

20

#### 【0054】

一つ以上の保護床の間に薄い中間床または網を配置することができることは考えられる。反応槽は、好ましくは、粒子の径が流れ方向に本質的に連続的に減少する粒子を含むべきであるが、薄い中間床は、一つまたはそれ以上上流の床の粒子よりも大きい粒子を含んでよい。しかし、薄い中間床は、下流の床のものよりも小さい粒子を含むべきではない。これは不均一な固体の捕捉を促進し、圧力降下の蓄積が早くなりすぎるからである。

30

保護床の数およびその粒子の大きさは、フィードの性質に依存するであろう。

#### 【0055】

##### 床間冷却

中間に冷却段階を有する多段触媒床は、典型的に、極端な発熱をする水素化精製反応の制御に用いられる。水素化精製(すなわち、水素化処理および水素化分解)反応はフィードが触媒に接触するとすぐ開始する。反応は発熱反応であるから、反応混合物の温度は上昇し、触媒床は、混合物が触媒床を通過し反応が進むにつれて、加熱される。温度上昇を制限し、反応速度を制御するために、冷却のための流体が、通常触媒床の間に導入される。

40

#### 【0056】

理想的には、それぞれの触媒床での温度上昇は $100^\circ\text{F}$ 未満、好ましくは約 $50^\circ\text{F}$ 未満であり、温度を扱いやすい水準に戻すための冷却段階を有する。それぞれの触媒床からの加熱された流出物は、冷却流体と、適当な混合装置(時には床間再配分器または混合器/配分器と呼ばれる)で混合され、流出物は、次の触媒床に送ることができるに十分になるように冷却される。

#### 【0057】

##### 冷却流体

一般に、水素ガスが冷却流体として用いられる。水素ガスは、一般に、 $150^\circ\text{F}$ 付近

50

かそれより高い温度で導入されるが、この温度は、反応物の温度（一般に  $650^{\circ}\sim 750^{\circ}\text{F}$ ）に比べて極端に低い。多段触媒床が用いられるときには、水素および（または）他の冷却流体は、中間の冷却段階で用いることができる。最終の過酷な水素化分解触媒床の後では、生成物は相対的に低沸点の留分と組み合わせられるので、水素ガスによる冷却は必要としない可能性がある。

【0058】

#### 混合

触媒床の間の反応槽内部は、反応物と冷却流体との完全な混合および、次の触媒床へ流入する気体と液体の分配の両方が確実にするように設計されている。反応物の分配をよくすることにより、ホットスポット及び過剰のナフサとガスの生成が防がれ、触媒寿命が最大化される。これは、相対的に高沸点の留分が相当量のオレフィンを含んでいる場合、オレフィンによりこの留分が高い反応性を持つようになるので、特に重要である。分配と混合がうまくいかないと、ワックスの軽質ガスへの選択的でない分解が起こる可能性がある。適当な混合装置の例は、例えば、米国特許 5,837,208 号、米国特許 5,690,896 号、米国特許 5,462,719 号および米国特許 5,484,578 号明細書に記載されており、これらの内容は参照により本明細書の一部とする。好ましい混合装置は米国特許 5,690,896 号明細書に記載されている。

【0059】

#### 相対的に低沸点の留分の導入

反応槽には、好ましくは主として  $\text{C}_{5-20}$  留分の相対的に低沸点の留分を、最後の過酷な水素化精製触媒床の下、最初の穏やかな水素化精製触媒床の上方または内部に導入する手段が具備されている。この留分は、過酷な水素化精製段階での加熱された生成物から熱をよく吸収するために、ガスでなくむしろ液体として導入される。

水素化分解、水素異性化および水素化処理反応に用いる触媒および条件の詳細は以下に議論される。

【0060】

#### 水素化分解

上述の重質留分は、当業者によく知られた条件を用いて、水素化分解できる。好ましい実施態様では、水素化分解の条件には、重質留分のようなフィードストリームを、複数の水素化分解触媒床に、昇温および（または）昇圧条件下で通すことが含まれている。複数の触媒床は、存在するかもしれない金属および金属以外の固体のどれもがそうであるような不純物を除き、および（または）フィード原料を分解し、転化するように機能することができる。水素化分解はより長い炭素鎖の分子をより短い炭素鎖の分子に切断するプロセスである。特定の留分あるいは留分の組み合わせを、適当な水素化分解触媒の存在下で、炭化水素フィード原料を基にして約  $0.1\sim 10\text{ hr}^{-1}$ 、好ましくは、 $0.25\sim 5\text{ hr}^{-1}$  の空間速度を用いて、約  $600\sim 900^{\circ}\text{F}$  ( $316\sim 482$ )、好ましくは、 $650\sim 850^{\circ}\text{F}$  ( $343\sim 454$ ) の範囲の温度、および約  $200\sim 4000\text{ psia}$  ( $13\sim 272$  気圧)、好ましくは  $500\sim 3000\text{ psia}$  ( $34\sim 204$  気圧) の範囲の圧力を含む水素化分解条件下で、水素と接触させることにより達成されうる。一般に、水素化分解触媒は、酸化物担体物質または結合材上に、分解成分と水素化成分を含んでいる。分解成分は、アモルファス分解成分および（または）、Y 型ゼオライト、超安定 Y 型ゼオライトまたは脱アルミ処理ゼオライトのようなゼオライトを含んでよい。適当なアモルファス分解成分の一つは、シリカ - アルミナである。

【0061】

前述の主として  $\text{C}_{20+}$  留分は当業者によく知られた条件を用いて水素化分解できる。一般に、水素化分解触媒は、酸化物担体物質または結合材上に、分解成分と水素化成分を含んでいる。分解成分は、アモルファス分解成分および（または）、Y 型ゼオライト、超安定 Y 型ゼオライトまたは脱アルミ処理ゼオライトのようなゼオライトを含んでよい。適当なアモルファス分解成分の一つは、シリカ - アルミナである。

【0062】

10

20

30

40

50

触媒粒子の水素化成分は、触媒水素化活性を示すことが知られている元素類から選ばれる。V I I I 族 ( I U P A C 命名法 ) 元素および ( または ) V I 族 ( I U P A C 命名法 ) 元素から選ばれた少なくとも 1 種の金属成分が通常選択される。V I 族の元素には、クロム、モリブデンおよびタングステンが含まれる。V I I I 族の元素には、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムおよび白金が含まれる。水素化成分の触媒中の量は、全触媒 1 0 0 部中の金属酸化物として計算して、約 0 . 5 ~ 約 1 0 重量 % の V I I I 族の金属成分および約 5 ~ 約 2 5 重量 % の V I 族の金属成分が適当な範囲であるが、ここで、重量パーセントは硫化前の触媒重量を基礎にしている。触媒中の水素化成分は酸化物及び ( 又は ) 硫化物の形であってよい。少なくとも V I 族および V I I I 族金属成分の組み合わせが ( 混合された ) 酸化物として存在するならば、水素化分解に適切に使用するに先だって硫化処理されるであろう。使用に適している触媒は、1 種以上のニッケルおよび ( または ) コバルト成分、1 種以上のモリブデンおよび ( または ) タングステン成分ならびに 1 種以上の白金および ( または ) パラジウム成分を含む。ニッケルおよびモリブデン、ニッケルおよびタングステン、白金および ( または ) パラジウムを含有する触媒は特に好ましい。

10

#### 【 0 0 6 3 】

本発明で用いられる水素化分解粒子は、例えば、結合材とともに、水素化金属の活性な原料を混合または共粉碎 ( co-mulling ) して調製できる。適当な結合材の例にはシリカ、アルミナ、クレー類、ジルコニア、チタニア、マグネシアおよびシリカ - アルミナが含まれる。アルミナを結合材として使用することは好ましい。リンのような他の成分も、所望により、望まれる用途に適したように触媒粒子を調整するために加えることができる。混合された成分は次いで押出し法のような方法で成形され、乾燥され、1 2 0 0 ° F ( 6 4 9 ) までの温度で焼かれ、完成した触媒粒子となる。これに代えて、アモルファス触媒粒子を調製する同様に適当な方法は、例えば、押出し、乾燥および焼成により、酸化物結合材粒子を調製し、次いで水素化金属を酸化物粒子上に含浸のような方法を用いて付着させることを包含している。この水素化金属を含有する触媒粒子は、好ましくは、水素化分解触媒として使用される前に、さらに乾燥され、か焼される。

20

好ましい触媒系には、ゼオライト Y , ゼオライト超安定 Y , S A P O - 1 1 , S A P O - 3 1 , S A P O - 3 7 , S A P O - 4 1 , Z S M - 5 , Z S M - 1 1 , Z S M - 4 8 , および S S Z - 3 2 の 1 種以上が含まれる。

30

#### 【 0 0 6 4 】

##### 水素異性化

一つの実施態様では、水素化分解された生成物および主として C<sub>5</sub> - C<sub>20</sub> 留分は、分岐を形成し、流動点を下げるために水素異性化される。水素異性化には、ろう分の多い炭化水素ストリームおよび水素の混合物を、酸性成分を含む触媒上を通し、フィード中のノルマルパラフィン類および僅かに分岐したイソパラフィン類を別のろう分のない種に転化し、それにより許容できる曇り点および ( または ) 流動点を持つ生成物を生成することが包含される。すべてのクラスに一般的な条件には、約 4 0 0 ° ~ 8 0 0 ° F の温度、約 2 0 0 ~ 3 0 0 0 p s i g の圧力、および約 0 . 2 ~ 5 h r<sup>-1</sup> の空間速度が含まれている。

#### 【 0 0 6 5 】

40

水素異性化のための触媒は、通常、酸性成分および金属成分から成る 2 機能の触媒である。異性化反応を進めるために両成分が必要である。代表的な金属成分は、白金またはパラジウムで、白金が最も普通に使用される。触媒中の金属の選択及び量は、米国特許 5 , 2 8 2 , 9 5 8 号明細書記載の試験で、1 0 % を超える異性化ヘキサデカン生成物が達成できれば十分である。水素異性化に有用な酸性触媒成分には、アモルファスシリカアルミナ、フッ化アルミナ、Z S M - 1 2 , Z S M - 2 1 , Z S M - 2 2 , Z S M - 2 3 , Z S M - 3 5 , Z S M - 3 8 , Z S M - 4 8 , Z S M - 5 7 , S S Z - 3 2 , 苦土沸石、S A P O - 1 1 , S A P O - 3 1 , S A P O - 4 1 , M A P O - 1 1 , M A P O - 3 1 , Y ゼオライト、L ゼオライトおよびベータゼオライトが含まれる。代表的なプロセス条件、収率および生成物の性質は、例えば、Miller の米国特許 5 , 1 3 5 , 6 3 8 号、Miller の米

50

国特許 5, 246, 566 号、Santilli 等の米国特許 5, 282, 958 号、Miller の米国特許 5, 082, 986 号、Brandes 等の米国特許 5, 723, 716 号明細書に記載されており、それぞれの内容は、全体として参照により本明細書の一部とする。水素異性化はさらに Belussi 等の米国特許 5, 049, 536 号、Hamner 等の米国特許 4, 943, 672 号、ならびに Perego 等の E P 0 582 347 号、Eilers 等の E P 0 668 342 号、Apelian 等による P C T W O 96 / 26993 号、Apelian 等による P C T W O 96 / 13563 号明細書に記載されており、それぞれの内容は、全体として参照により本明細書の一部とする。

#### 【0066】

#### 水素化処理

水素化処理の間、フィード中に存在する、酸素ならびに硫黄および窒素はいずれも還元されて低水準になる。芳香族およびオレフィン類も還元される。水素化処理触媒および反応条件は、ほとんどの脱硫燃料製品の収率を低下させる分解反応を最小化するように選ばれる。

#### 【0067】

水素化処理条件には、 $400^{\circ}\text{F} \sim 900^{\circ}\text{F}$  ( $204 \sim 482$ )、好ましくは  $500^{\circ}\text{F} \sim 850^{\circ}\text{F}$  ( $343 \sim 454$ ) の反応温度； $500 \sim 5000 \text{ psig}$  (ポンド/平方インチ、ゲージ圧) ( $3.5 \sim 34.6 \text{ MPa}$ )、好ましくは  $1000 \sim 3000 \text{ psig}$  ( $7.0 \sim 20.8 \text{ MPa}$ ) の圧力；フィード速度 ( $\text{LHSV}$ )  $0.5 \text{ hr}^{-1} \sim 20 \text{ hr}^{-1}$  ( $\text{v/v}$ )；および 1 バレルの液体炭化水素フィードあたり全水素消費量  $300 \sim 2000 \text{ scf}$  ( $53.4 \sim 356 \text{ m}^3 \text{ H}_2 / \text{m}^3 \text{ フィード}$ ) が含まれる。触媒床のための水素化処理触媒は、主として、アルミナのような多孔質の耐火物基材に担持された V I 族金属またはその化合物および、V I I 族金属またはその化合物の複合体となるであろう。水素化処理触媒の例は、アルミナ担体のコバルト - モリブデン、硫化ニッケル、ニッケル - タングステン、コバルト - タングステンおよびニッケル - モリブデンである。このような水素化処理触媒は、通常、前硫化される。

#### 【0068】

上述の、主として  $\text{C}_{20} +$  留分の水素化分解からの生成物は、主に  $\text{C}_{5-20}$  留分である少なくとも一部と組み合わせられ、この組み合わせられた留分は水素化処理条件で処理される。

#### 【0069】

一つの実施態様では、主として  $\text{C}_{5-20}$  留分は、最後の水素化分解触媒床の下で、水素化処理床の上方か内部のある位置で、反応槽に導入される。この実施態様では、水素化処理床の温度および（または）圧力は、水素化分解床のものと同じでよく、また一般に同じである。他の実施態様では、水素化分解反応槽からの生成物が別の水素化処理反応槽にポンプ輸送され、ここで主に  $\text{C}_{5-20}$  である留分と組み合わせられる。この実施態様では、水素化処理の反応槽の温度および（または）圧力は、水素化分解反応槽のものとは異なっていてよく、また、好ましくは異なっている。

#### 【0070】

組み合わせられた留分の水素化処理に有用な触媒は、当業者にはよく知られている。水素化処理の触媒および条件の一般的記述は、例えば、米国特許 4, 347, 121 号および 4, 810, 357 号明細書を参照されたい。適当な触媒は、アルミナまたはケイ素質母材に担持された、白金またはパラジウムのような V I I A 族の貴金属、ならびにアルミナまたはケイ素質母材に担持されたニッケル - モリブデンまたはニッケル - 錫のような V I I A 族および V I B 族金属を含んでいる。米国特許 3, 852, 207 号明細書は適当な貴金属触媒および穏やかな水素化処理条件について記載している。他の適当な触媒は、例えば、米国特許 4, 157, 294 号および 3, 904, 513 号明細書に記載されている。これら特許の内容は参照により本明細書の一部とする。

#### 【0071】

(ニッケル - モリブデンのような) 貴金属でない水素化金属は、通常、酸化物および硫

10

20

30

40

50

化物が、取り入れられた特定の金属から容易に生成されるときには、最終の触媒組成物においては、酸化物または、より好ましくは、硫化物として存在する。貴金属でない好ましい金属触媒組成物は、5重量%を超える、好ましくは約5～約40重量パーセントのモリブデンおよび（または）タングステンならびに、少なくとも約0.5、好ましくは約1～約15重量パーセントのニッケルおよび（または）コバルトを、相当する酸化物として定量して含有する。貴金属（白金のような）触媒は約0.01パーセントを超える金属、好ましくは約0.1～約1.0パーセントの金属を含有する。白金とパラジウムのような貴金属の組み合わせも使用できる。

#### 【0072】

一つの好ましい実施態様では、水素化処理反応槽は複数の触媒床を有し、一つ以上の床は存在する可能性のある金属および他の固体のいずれかのような不純物を除く機能を持つことができ、別の一つ以上の床は、フィード原料を分解または転化する機能を持つことができ、他の一つ以上の床は、コンデンセートおよび（または）ろう分留分中の酸素化物およびオレフィン類を、水素化処理する機能を持つことができる。

#### 【0073】

##### プロセスの手順

相対的に高沸点の留分は、床間に冷却をする、相対的に過酷な水素化精製触媒床を通して、水素化精製される。過酷な水素化精製が完了した後、最後の過酷な水素化精製床からの流出物は、相対的に低沸点の留分と組み合わせられ、相対的に穏やかな水素化精製条件で処理される。過酷な水素化精製床からの流出物と組み合わせられる温度においては、加熱された流出物からより多くの熱を吸収できるように、低沸点留分は、好ましくは、ガスでなく液体である。

#### 【0074】

水素化処理反応の生成物は、好ましくは、 $C_{5-20}$  留分および残油留分の少なくとも2つの留分に分離される。 $C_{5-20}$  留分は、当業者に知られているように、蒸留、触媒異性化、および（または）種々の付加的方法により、ガソリン、ディーゼル燃料、ジェット燃料等にすることができる。

#### 【0075】

残油成分は、任意であるが、さらに $C_{5-20}$  留分を作るために、水素化精製反応槽の水素化分解触媒床に戻してもよい。あるいは、当業者に知られているように、この留分を、蒸留、触媒異性化、脱ろうおよび（または）種々の付加的方法により、潤滑油基油原料にすることができる。

#### 【0076】

好ましい脱ろう触媒には、SAPO-11, SAPO-31, SAPO-41, SSZ-32, およびZSM-5が含まれる。当業者に知られているように、これに代えてあるいは、加えて、この留分を溶媒脱ろう条件で処理することもできる。このような条件には、通常、適当な温度で添加することにより、この残油留分からワックスの沈殿をもたらすメチルエチルケトン、およびトルエンのような溶媒または混合溶媒を用いることが含まれている。沈殿したワックスは、当業者に良く知られた方法で容易に除くことができる。

#### 【0077】

本明細書に記載した方法は、添付の図のフローダイアグラムの特に好ましい実施態様を参照することにより容易に理解されるであろう。図において、合成ガスフィード(5)はフィッシャー-トロプシュ反応槽(10)に送られ、フィッシャー-トロプシュ合成の生成物は、主として $C_{5-20}$  の留分(15)および主として $C_{20+}$  留分(20)に最低限分離される。主として $C_{20+}$  の留分は、再分配器(35)に支持されている複数の水素化分解触媒床(30)を持つ水素化分解反応槽(25)に送られる。この留分が最後の水素化分解触媒床を通過した後、主として $C_{5-20}$  の留分(15)と組み合わせられて、一つ以上の水素化処理床(45)を通される。一つの好ましい実施態様では、床30および45はそれぞれ触媒粒度勾配方式(70)および(75)を使用する。水素化処理反応の生成物は、主として $C_{5-20}$  の留分(55)および残油留分(60)を含む種々の留



分に分離される。残油留分は水素化精製反応槽にリサイクル（６５）してもよい。

【００７８】

当業者は、日常的な実験の域内で、本明細書で述べた本発明の特定の実施態様と等価の例を認識したり、確認したりするであろう。このような等価の例は以下の請求項に包含されるよう意図されている。

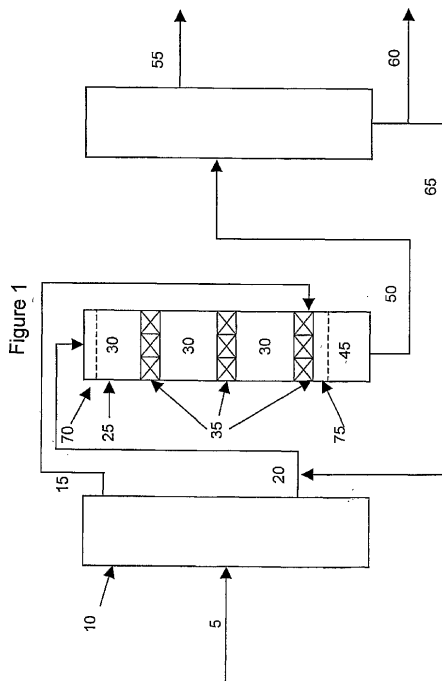
【図面の簡単な説明】

【００７９】

図は、本発明の一つの好ましい実施態様を表す説明のための概略フローダイアグラムであるが、本発明はすべての適当な石油精製設備および（または）化学プロセスに適用できる。

10

【図１】



---

フロントページの続き

(72)発明者 スミス、ベン、ディー

アメリカ合衆国 カリフォルニア、ヴァカヴィル、 ホワイトスタッグウェイ 648

(72)発明者 ムーア、リチャード、オー、ジュニア

アメリカ合衆国 カリフォルニア、サン ラファエル、 マウント パロマー コート 6

審査官 澤村 茂実

(56)参考文献 米国特許第5378348(US,A)

国際公開第00/60029(WO,A1)

特開平11-513729(JP,A)

特開平1-301748(JP,A)

特開平6-158058(JP,A)

特開昭58-76137(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C10G 1/00-75/04