

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3805375号  
(P3805375)

(45) 発行日 平成18年8月2日(2006.8.2)

(24) 登録日 平成18年5月19日(2006.5.19)

(51) Int. Cl.

C10G 47/26 (2006.01)

F I

C10G 47/26

請求項の数 11 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平9-523175	(73) 特許権者	ペトロローカナダ
(86) (22) 出願日	平成8年12月19日(1996.12.19)		カナダ、ティ2ピー・3イー3、アルバータ、カルガリー、ポスト・オフィス・ボックス2844
(65) 公表番号	特表2000-502146(P2000-502146A)		
(43) 公表日	平成12年2月22日(2000.2.22)	(74) 代理人	弁理士 青山 稔
(86) 国際出願番号	PCT/CA1996/000862		
(87) 国際公開番号	W01997/023582	(74) 代理人	弁理士 柴田 康夫
(87) 国際公開日	平成9年7月3日(1997.7.3)		
審査請求日	平成15年12月10日(2003.12.10)	(72) 発明者	ビーナム、エヌ・ケリー
(31) 優先権主張番号	08/576,334		カナダ、ティ2ブイ・2シー6、アルバータ、カルガリー、ビバリー・ブレイス・サウス・ウエスト 1408番
(32) 優先日	平成7年12月21日(1995.12.21)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 極性芳香族炭化水素のコントロールによる重質炭化水素の水素化分解

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

主成分として524 を越える沸点の物質を含む重質炭化水素油供給原料を水素化分解する方法であって、

(a) 重質炭化水素油供給原料と、粒径45 $\mu$ m未満の鉄化合物粒子を含むコーキング抑制用添加剤粒子約0.01~4.0重量%(新鮮な供給原料を基準)との混合物からなるスラリー供給原料を、水素存在下の閉じた垂直水素化分解域を通して、この水素化分解域を約350~600 の温度、少なくとも3.5MPaの圧力および炭化水素油4容量/時/水素化分解域容量までの空間速度に維持しながら、上方に送り、

(b) 水素化分解域の頂部から、水素と炭化水素蒸気とを含んでなるガス相および重質炭化水素を含んでなる液相を含む流出混合物を取り出し、

(c) 取り出した流出混合物を高温分離器に送り、

(d) 高温分離器の頂部から、水素と炭化水素蒸気とを含んでなるガス流を回収し、

(e) 高温分離器の底部から、液体炭化水素とコーキング抑制用添加剤粒子とを含んでなる液流を回収し、

(f) 分離した液流を分別して、前記添加剤粒子を含んでなる495 を越える沸点のピッチ底部流を得、

(g) 添加剤粒子を含んでなるピッチ底部流の少なくとも一部を再循環して、水素化分解域への供給原料の一部を形成すること、

並びに

前記水素化分解を、活性水素化触媒の不存在下を実施し、かつ高温分離器からの液体底部流を分別して得られた芳香族炭化水素重質ガス油留分を、再循環して、水素化分解域への供給原料の一部を形成する

ことを特徴とする方法。

【請求項 2】

芳香族炭化水素重質ガス油は、約400 を越える沸点を有する請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記鉄化合物は、硫酸鉄である請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

硫酸鉄の少なくとも50重量%は、粒径10 $\mu$ m未満である請求項 3 記載の方法。

10

【請求項 5】

再循環重質ガス油流は、水素化分解域への供給原料の約15～50重量%を構成する請求項 3 記載の方法。

【請求項 6】

硫酸鉄粒子を含むピッチ再循環流は、水素化分解域への供給原料の約5～15重量%を構成する請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

重質炭化水素油供給原料は、ビスブレーキング真空蒸留残渣である請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

重質炭化水素油供給原料は、脱アスファルテン処理からのアスファルテン富生成物である請求項 6 記載の方法。

20

【請求項 9】

重質炭化水素油供給原料を、水素化分解前に処理して高沸点パラフィン系物質を除去する請求項 6 記載の方法。

【請求項 10】

ピッチ底部流は、524 を越える沸点を有する請求項 6 記載の方法。

【請求項 11】

495 を越える沸点の分別重質炭化水素流は、プロセスのピッチ生成物であり、このピッチ生成物を熱分解プロセスに供給する請求項 6 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

30

発明の属する技術分野

本発明は、炭化水素油の処理、特に鉄や石炭のような添加剤の存在下での重質炭化水素油の水素化転化に関する。

従来の技術

供給原料や燃料油やガス油の改質のため、重質炭化水素油を良好な品質を有する軽質ナフサ中間生成物に転化する水素化転化法は、よく知られている。この重質炭化水素油は、石油系原油、常圧蒸留かま残タール、真空蒸留かま残タール、重質サイクル油、オイルシェール、石炭由来の液体、原油残渣、トッピング処理原油、オイルサンドから抽出した重質ピチューメン系油などの材料であってよい。特に重要なものは、オイルサンドから抽出した油であり、これは、ナフサからケロシンやガス油やピッチなどに至る広範な沸点範囲の材料を含み、その主成分は、常圧蒸留の沸点に等しい524 を越える沸点を有する材料である。

40

通常原油の埋蔵量が減少しているため、種々の用途のために、このような重油の品質を向上させる必要がある。この品質向上処理において、より重質な材料は、より軽質の留分に転化され、硫黄、窒素および金属の大半を除去しなければならない。

これは、ディレードコーキング法のようなコーキング法または熱式もしくは接触式水素化分解法のような水添法によって行うことができる。コーキング法による留出物の収率は、代表的には約80重量%である。またこの方法によってかなりの量のコークスが副産物として形成される。

高温/高圧での水添を伴う代替え処理法について研究がなされ、これは、非常に有望な方

50

法であることがわかってきている。この方法では、水素および重油を、触媒の不存在的下に空の管状反応器内を上方にポンプ輸送している。高分子量化合物は、低沸点範囲の化合物に水素添加および/または水素化分解することがわかっている。同時に、脱硫、脱金属化および脱硝反応が起こる。24MPaまでの反応圧および490 °Cまでの温度を用いている。

コーキング反応を抑制する添加剤や、コークスを反応器から除去する添加剤の開発について研究がなされている。これは、次のような文献に示されている：カナダ特許第1,073,389号（Ternanら、1980年3月10日発行）および米国特許第4,214,977号（Ranganathanら、1980年7月29日発行）。これらの文献によれば、石炭または石炭系添加剤の添加によって、水素化分解の間にコークスの堆積が減少する。石炭添加剤は、コークス前駆体堆積の部位として作用するため、このメカニズムによって、コークスは系から除去される。カナダ特許第1,077,917号（Ternanら）は、油溶性の金属化合物として重質炭化水素系油に添加した痕跡量の金属から系内で調製した触媒の存在下に、この重質炭化水素系油を水素化転化する方法を開示する。

米国特許第3,775,286号において、石炭を水和酸化鉄に含浸させるか、または水和酸化鉄の乾燥粉末を粉末石炭に物理的に混合させる、石炭の水添法が開示される。カナダ特許第1,202,588号は、硫酸鉄のような鉄塩と石炭との乾燥混合物の形態で添加剤を存在させながら重油を水素化分解する方法を開示する。

このような添加剤の開発によって、コーキング反応を伴わずに反応器操作圧の低下が可能となる。しかしながら、多量の微粒子添加剤の注入は、コスト高となり、またその適用は、プレ-コークス材料としてのメソ段階（メソフェーズ）物質が多量に形成されるコーキング開始温度によって制限される。

さらに、Jainらの米国特許第4,969,988号は、泡形成抑制剤を、好適には反応器の頂部セクション内に注入してホールドアップガス量を減少し、これにより転化率をさらに増加できることを開示する。

Searsらの米国特許第5,374,348号は、真空蒸留分別器重質かま残を反応器に再循環して添加剤総消費量を40重量%以上も減少したことを開示する。

本発明の目的は、添加剤粒子を供給原料中に用いてコークスの形成を抑制する、重質炭化水素油の水素化分解法を提供することであり、この方法によれば、反応器中の（低極性芳香族炭化水素）対（アスファルテン）の比率をコントロールしてコークスの形成を抑制し、これにより改善された収率を達成することができる。

#### 発明の詳細な説明

本発明によれば、コーキング抑制用の添加剤粒子を含む重質炭化水素油の水素化処理法は、芳香族炭化水素油を、好適には再循環プロセスで得られた重質ガス油の形態で水素化処理用供給原料に添加して水素化処理の間に（低極性芳香族炭化水素）対（アスファルテン）の比率を高く維持すること、および下流で分別した重質生成物（ピッチ）を水素化処理用供給原料に再循環させることで、さらに改善できることが判明した。

すなわち、本発明の1つの要旨は、主成分として524 °Cを越える沸点の物質を含む重質炭化水素油供給原料を水素化分解する方法を提供し、この方法は、重質炭化水素油供給原料と、粒径45 μm未満の鉄化合物粒子を含んでなるコーキング抑制用添加剤粒子約0.01～4.0重量%（新鮮な供給原料を基準）との混合物からなるスラリー供給原料を、閉じた垂直水素化分解域を通して、この水素化分解域を約350～600 °Cの温度、少なくとも3.5MPaの圧力および炭化水素油4容量/時/水素化分解域容量までの空間速度に維持しながら、上方に送る工程を含む。水素化分解域の頂部から、水素と炭化水素蒸気とを含んでなるガス相および重質炭化水素を含んでなる液相を含む流出混合物を取り出し、この流出混合物を高温分離器に送る。分離器の頂部から、水素と炭化水素蒸気とを含んでなるガス流を回収する一方、分離器の底部から、重質炭化水素とコーキング抑制用添加剤粒子とを含んでなる液流を回収する。本発明の新規な技術的特徴によれば、重質炭化水素油供給原料に芳香族炭化水素油を添加して、水素化分解処理の間に（低極性芳香族炭化水素）対（アスファルテン）の比率を高く維持する。この芳香族炭化水素油は、高温分離器からの液体底部流の分別の間に得られた重質ガス油留分である。また、鉄化合物粒子は、活性水素化触媒の不存

10

20

30

40

50

在下に使用される。

好適には、高温分離器の底部から回収した液流を分別して、添加剤粒子を含む450℃、好適には495℃を越える沸点の重質炭化水素（ピッチ）流および軽油生成物を得る。分別した450℃を越える沸点のピッチ流の少なくとも一部を再循環させて、重質炭化水素油供給原料の一部を形成する。

本発明の方法は、広範な重質炭化水素油供給原料を処理することができる。すなわち本発明は、芳香族炭化水素供給原料を処理できると共に、従来法では水素化処理が非常に困難であるような供給原料、例えばビスブレーキング真空蒸留残渣、脱アスファルト化かま残、規格外アスファルト、油貯蔵タンクの底部から得られるグランジ(grunge)などである。このような処理が困難な供給原料は、ビスブレーキング処理での反応性が低いこと、コーキングの傾向が高いこと、水素化分解反応での転化が乏しいこと、および蒸留が困難であることを特徴とする。この供給原料は、一般に、（極性芳香族炭化水素）対（アスファルテン）の比率が低く、また芳香族炭化水素供給原料に対する水素化分解の反応性も乏しい。

10

大半の供給原料は、多少ともアスファルテンを含む。アスファルテンは、極性を付与するヘテロ原子を含む高分子量化合物である。そのモデルは、文献〔Pfeiffer and Sal, Phys. Chem. 44巻、139頁、1940年〕に示されており、この文献によれば、アスファルテンは、樹脂層または極性芳香族炭化水素によって囲まれ、これは、アスファルテンをコロイド状態懸濁液中に安定化させている。極性芳香族炭化水素が存在しない場合や、極性芳香族炭化水素がパラフィン系分子で希釈された場合には、アスファルテンは、自己会合または凝集して大きな分子を形成し、溶液から析出する。これは、コーキングの第1工程である。通常の水素化分解法では、アスファルテンは、パラフィン系炭化水素や芳香族炭化水素のような軽質物質に転化する傾向を示す。芳香族炭化水素も、軽質物質に転化されるが、これは、アスファルテンよりも速い速度で生じる。その結果、反応の進行につれて（極性芳香族炭化水素）対（アスファルテン）の比率が減少すると共に、（パラフィン系炭化水素）対（芳香族炭化水素）の比率は、増加する。これらは、結局、アスファルテンの凝集やメソ段階物質の形成やコーキングにつながる。このコーキングは、添加剤の使用によって最小化することができる。またコーキングは、コーキング開始温度によってコントロールすることができ、この温度は、所定の添加剤濃度についてコーキングが開始する温度である。この温度は、低品質の供給原料では非常に低く、転化率も低くなる。

20

30

本発明の方法では、従来法では処理が非常に困難であるような供給原料を非常に良好に処理することができる。これは、第1に添加剤粒子を含む分別した450℃を越える沸点のピッチ流を再循環させること、および第2に低極性の芳香族炭化水素油を供給原料に添加させることで達成される。この芳香族炭化水素油は、水素化分解器自体からの重質ガス油の再循環物の形態である。

前記したように、供給原料中のアスファルテンは、高極性の芳香族炭化水素からなるシェルによって囲まれており、これは、コーキングに関し問題となる。転化が進行するにつれて、アスファルテン周囲の芳香族シェルの極性は増加する。しかしながら本発明によれば、低極性の芳香族炭化水素を反応系に導入することによって、この低極性の芳香族炭化水素は、高極性芳香族炭化水素を包囲でき、希釈でき、また高極性芳香族炭化水素に混合することができる。これはまた、極性勾配を減少させ、これにより、水素のシェル内への通過を可能にさせると共にオレフィン系断片を拡散させて再結合を防止する傾向を示す。これにより、プロセスにおいてアスファルテンが分解するのに要する時間が確保される。本明細書に用いられる「低極性の芳香族炭化水素または低極性芳香族炭化水素」なる語は、重質炭化水素供給原料中のアスファルテンのような成分の極性よりも低い極性を有する芳香族炭化水素油を意味する。

40

すなわち本発明によれば、反応系において高極性の芳香族炭化水素をコントロールすることによって、アスファルテンが、低極性の芳香族炭化水素を含め、いずれの芳香族炭化水素をも「見まもる」ようなバランスに維持される。形成したパラフィン系炭化水素は、希釈され、この連続体中に迅速に拡散することができる。また前記したように、これまで高

50

極性芳香族炭化水素シェルを原因とする物質移動の制限も、最小化され、また低極性芳香族炭化水素中へのオレフィン系炭化水素の分散によって、再結合反応が減少すると共にアスファルテンとの再結合の可能性が少なくなる。アスファルテンから形成された非芳香族断片は、アスファルテンコアから拡散して、再結合による分子量の成長が防止される。付加的な芳香族炭化水素の添加により極性芳香族炭化水素をコントロールすることによって、ピッチの反応性を維持すると共に、コーキング傾向を減少させる。ピッチは、このような条件下に再循環することができ、その結果転化率が増加する。これにより、ピッチの分子量は減少して、操作は、高い総転化率に安定化される。この広範な再循環によって、反応器の生産性に大きな効果が得られることが期待されたが、この生産性に対する効果は、可能となる高い反応器温度によってより多く相殺されることがわかった。本質的にコークスを形成する化合物は、存在しないようであり、系内での物質移動およびコロイド系によって課される制限のみが存在するようである。さらに、各供給原料について固有のコーキング開始温度は、存在しないようであり、添加剤を懸濁する必要性およびアスファルテンを懸濁／担持する必要性は、それらが転化されて反応器から排出されるまでで足りる。直ちに明らかにならないが、高い転化の付加的な利点が存在する。反応器中の液体流路は、ピッチおよび低極性芳香族炭化水素油から構築されるが、この流路は、多数減少する。これは、再循環によってコントロールすることができ、これにより単流操作当たりの反応器添加剤を増加させることができる。この増加により、プロセスはより安定になる。なぜなら、添加剤表面積の増分が水素の形成オレフィン／芳香族炭化水素への移動に利用できるからである。

10

20

#### 発明を実施するための最も好適な態様

本発明の方法は、水素化分解域においてコークスを形成せずに非常に穏やかな圧力、好適には3.5～24MPaで操作することができる。反応器温度は、代表的には350～600 であり、400～500 の温度が好適である。LHSVは、代表的には新鮮な供給原料を基準に4（1/時）よりも小さく、0.1～3（1/時）が好適であり、0.3～1（1/時）が特に好適である。本発明の重要な利点は、重油分解のための従来法よりもより高い温度およびより低い水素分圧でプロセスを実施できることである。この高温によって、アスファルテンの熱分解と芳香族炭化水素の飽和／熱分解との間で、良好なバランスが得られる。低い水素分圧は、水素管理の効率化並びに原料コストおよび装置の操作コストの減少につながる。

水素化分解は、上昇式または下降式の種々の既知反応器によって実施することができるが、供給原料およびガスを上方に流動させる管状反応器が特に適している。頂部からの流出物は、高温分離器で分離され、高温分離器からのガス流は、低温-高圧分離器に供給することができ、ここで、水素と少量の炭化水素ガスとを含むガス流、および軽油生成物を含む液体生成物流に分離される。

30

添加される粒子は、水素分解工程に使用できまた再循環物の一部として有効性を保持できる限り、いずれも、本発明に使用することができる。特に有用な添加剤粒子は、Belinkoらの米国特許第4,963,247号（1990年10月16日発行）に記載のものである。すなわち粒子は、代表的には鉄化合物、好適には硫酸第一鉄（主要部分、即ち少なくとも50重量％は45 μm未満、好適には10 μm未満の粒径）である。

好適な具体例によれば、硫酸鉄の粒子は、重質炭化水素油供給原料に混合され、垂直反応器を介して水素と共にポンプ輸送される。水素化分解域頂部からの気液混合物は、数種の異なる方法によって分離することができる。1つの可能な方法は、温度約200～470 および水素化分解反応の圧力に維持した高温分離器によって気液混合物を分離することである。高温分離器からの重質炭化水素油生成物の一部は、二次処理後に本発明の再循環流を形成するのに使用される。即ち、再循環に用いられる高温分離器からの重質炭化水素油生成物の一部は、蒸留塔によって分別され、重質液体またはピッチ流が得られる。このピッチ流は、495 を越える沸点を有し、524 を越える沸点のピッチが特に好適である。次いでピッチ流を再循環して、水素化分解域への供給原料スラリーの一部を形成する。このピッチ流の一部は、ピッチ生成物を含んでもよく、また熱分解プロセスに供給することができる。好適には400 を越える沸点の芳香族系ガス油留分を、（極性炭化水素）対（アスフ

40

50

アルテン)の比率をコントロールするため、蒸留塔から取り出し、再循環して、水素化分解域への供給原料の一部を形成する。

好適には、再循環重油流は、水素化分解域への供給原料の約5～15重量%を構成する一方、芳香族炭化水素油、例えば再循環芳香族系ガス油は、供給原料の組成に応じて、供給原料の15～50重量%を構成する。

炭化水素ガスと水素の混合物を含む高温分離器からのガス流は、さらに冷却し、低温-高圧分離器で分離する。この種の分離器を用いることによって得られた出口ガス流は、その大半が水素であり、少量の不純物として、例えば硫化水素、軽質炭化水素ガスなどを含む。出口ガス流は、スクラパー内に通して、スクラビングした水素を、水素化分解域への水素供給原料の一部として再循環させることができる。水素ガスの純度は、スクラビング条件の調節や補給水素の添加によって維持することができる。

10

低温-高圧分離器からの液流は、本発明の軽質炭化水素油生成物であり、二次処理に供給することができる。

本発明の別の具体例によれば、高温分離器からの重油生成物は、軽油塔頂流と、ピッチおよび重質ガス油を含む底部流とに分別される。この底部混合流の一部は、水素化分解器への供給原料の一部として再循環する一方、底部流の残部は、さらに、ガス油流とピッチ生成物に分離される。ガス油流は、次いで、反応系の極性芳香族炭化水素コントロール用の付加的な低極性芳香族炭化水素原料として水素化分解器への供給原料中に再循環する。

本発明の方法は、重質ガス油をなくなるまで転化することができ、また非常に高い割合の重質炭化水素供給原料を沸点400 未満の液体生成物に転化することができる。これらの特徴によって、本発明の方法は、過剰な製油所芳香族炭化水素流の処理法として有用となる。また本発明の方法は、廃棄原料の処理法としても非常に有用である。さらに、本発明の方法は、水素化分解への供給原料の一部として供給されるピッチ流および芳香族炭化水素流の量および組成をコントロールすることによって重質炭化水素油の水素化分解をコントロールする、特異的な方法である。

20

ある種の供給原料については、水素化分解前に処理して高沸点パラフィン系物質を除去することが有利であることが、判明した。

#### 【図面の簡単な説明】

次に添付の図面を参照しながら、本発明を更に詳しく説明する。

図1は、本発明に適用可能な代表的な水素化分解プロセスを示すフローチャートである。

30

図2は、ピッチの水素割合-転化率のグラフである。

図3は、ピッチの窒素割合-転化率のグラフである。

図4は、ピッチのアスファルテン割合-転化率のグラフである。

図5は、反応器生成物中のアスファルテン割合-転化率のグラフである。

図6は、ピッチ品質-真空蒸留ガス油(VGO)再循環率のグラフである。

図7は、VGO再循環率による収率の変動を示すグラフである。

図8は、ピッチ転化率-ピッチのLHSVのグラフである。

図9は、TiOR/添加剤-反応器添加剤濃度のグラフである。

図10は、コークスの収率-HVGO再循環率のグラフである。

図11は、コークスの割合-ピッチ分子量のグラフである。

40

図12は、四級炭素-極性芳香族相/総芳香族相のグラフである。

#### 好適な具体例の説明

図1に示すような水素化分解プロセスにおいて、鉄塩添加剤を重質炭化水素油供給原料に、供給タンク10中で混合してスラリーを形成する。このスラリーは、再循環重油またはピッチ39を含み、供給ポンプ11によって、入口ライン12を介し、空の反応器13の底部にポンプ輸送する。ライン30から、再循環水素および補給水素を同時に、ライン12を介し、反応器に供給する。気液混合物を、反応器頂部からライン14を介して回収し、次いで高温分離器15内に導入する。高温分離器15において、反応塔13からの流出物をガス流18と、液流16とに分離する。液流16は重油の形態であって、これは、17に集める。

高温分離器15からのガス流は、ライン18を介し、高圧-低温分離器19に輸送する。この分

50

離器19において、生成物を、水素富ガス流（これは、ライン22を介し回収）と、油生成物（これは、ライン20を介し回収して、21に集める）とに分離する。

水素富ガス流22を充填スクラビング塔23内を通過させ、この塔23で、ガス流22をスクラビング液体24でスクラビングする。液体24は、ポンプ25および再循環ループ26によって塔23に再循環する。スクラビングした水素富ガス流を、ライン27を介し放出して、ライン28から添加される新鮮な補給水素に混合し、次いで再循環ガス用ポンプ29およびライン30によって再循環し、反応器13に戻す。

17に集めた重油は、本発明の重油再循環のために用い、スラリー供給原料への再循環の前に、その一部をライン35を介して引き抜いて分別器36に供給し、450℃、好適には524℃を越える沸点の重油底部流をライン39を介して引き抜く。このライン39は、供給ポンプ11に接続して、反応器13へのスラリー供給原料の一部を供給する。分別器36の底部から回収した重油の一部は、またピッチ生成物40として集めることができる。

分別器36は、また反応器13への供給原料中に含まれる芳香族炭化水素油の供給源として利用することができる。すなわち、芳香族系重質ガス油留分37を分別器36から取り出して、反応器13底部への入口ライン12内に供給する。この重質ガス油流37は、好適には400℃を越える温度で沸騰する。軽油流38は、また分別器36の頂部から引き抜いて、本発明の軽油生成物21の一部を形成する。

#### 実施例および比較例

次に、実施例および比較例を挙げて、本発明の好適な具体例を説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

#### 比較例 1

図1に示した種類の水素化分解器パイロットプラントにより、供給原料としてCold Lake Vacuum Bottoms (CLVB)（硫黄分5.6%、524℃物質75重量%、API 5°）を用いてテストを行った。まず、CLVBを、単流法により、この操作および条件範囲について開発したモデルに従い、テストした。次に、パイロットプラントを、ピッチを再循環させながら操作すると、再循環原料の速度定数は、以下のとおりであることが判明した：

$$K = 0.953 - 0.0083 \times (524 - \text{転化率})$$

ここで、転化率は、重量%である。即ち、新鮮な供給原料の速度定数は、 $K = 0.953$ で、524℃転化操作の80%でのピッチ生成物についての速度定数は、 $K = 0.953 - 0.0083 \times (80) = 0.289$ である。これは、以下の代表的パイロットプラント条件に関し、著しい反応性の低下を意味する：

温度：447℃                      供給原料：新鮮原料80% / 再循環原料20%

圧力：13.8MPa                      再循環カットポイント：480

ガス速度：28l/分                      新鮮な供給原料のLHSV：0.48

ガス純度：水素85%                      添加剤\*：総供給原料の1.2%

反応器：ID2.54cm × 高さ222cm

\*用いた添加剤は、粒径45μm未満の硫酸第一鉄（米国特許第4,963,247号記載の物質）である。

これにより、再循環ピッチは、新鮮な供給原料よりも反応性が低く、その反応性は、ピッチが付される転化（反応の激しさ）に依存することがわかった。このデータによれば、転化のためにピッチを再循環することは好ましくなく、また供給原料の一部は、本質的に転化されないか、転化が非常に困難のようである。

しかしながらこれらのテスト結果が示すように、再循環硫酸鉄添加剤は、その活性を保持し、ピッチ再循環に対し強力な作用を示す（この実験では、新鮮な添加剤の再循環の必要性は、40%も減少した）。

#### 比較例 2

商業的規模のビスブレーカー（Petro-CanadaのMontreal製油所）（Shellソーカー（soaker）型）からのビスブレーキング真空蒸留残渣を、比較例1と同様なパイロットプラントでテストした。サンプルテストの条件は、次のとおりである：

温度：449℃

圧力：13.8MPa

ガス速度：28l/分

ガス純度：水素85%

新鮮な供給原料のLHSV:0.5、供給原料源：Venezuelan Blend 24

添加剤<sup>\*</sup>：総供給原料の3%

\*：用いた添加剤は、粒径45 $\mu$ m未満の硫酸第一鉄（米国特許第4,963,247号記載の物質）である。

ピッチの転化率は、83%であることがわかった。これは、同様な条件下にBlend 24真空蒸留底部供給原料から得られた85%に匹敵する。この実験によれば、ピスブレーキングした材料は、同じ沸点範囲の未処理材料に匹敵する転化率で実施できることがわかった。しかしながら、ピッチの品質は、水素および窒素含量に関し劣化し（図2および3）、ピッチ中のアスファルテン含量は、転化率の増加につれて増大すること（図4）がわかった。図2、3および4において、供給原料Aは、Cold Lake残渣であり、供給原料Bは、Venezuelan Blend 24から得られたピスブレーキング真空蒸留残渣である。Cold Lake残渣の曲線から、未処理材料の水素化分解時と同様なピッチ特性の変化が生じたことがわかった。両方の供給原料について、供給アスファルテンの均一な分解（図5）および前記したピッチ特性の劣化が生じた。ピッチ水素含量の減少は、縮合芳香族環状構造を意味し、窒素の増加は、この環状構造がより極性になることを意味する。この変化は、非常に重要であり、前記系において不可逆的のようである。

### 実施例 3

比較例1および2は、両者とも過剰の芳香族炭化水素油の水素化分解器への供給を行わずに実験したものである。この実施例は、真空ガス油（VGO）形態の過剰の芳香族炭化水素油の添加効果を示す。

この場合の供給原料は、Cold Lake残渣（API 5.5°、硫黄分5.0%、窒素分0.6%、沸点524 未満の留分15%）である。この原料は、製油所実験から得たもので、Western Canadian blendを20%まで含有する。この供給原料から転化率86%で単流実験によって得られたガス油は、API 14.9°、硫黄分2.2%および窒素分0.53%で、カットポイント330、417

および497のその留分は、それぞれ10%、50%および90%である。新鮮な供給原料8.5、14.1、19.5および24.5重量%に相当する、単流法で製造したガス油の30、50、75および100%再循環をシュミレーションしてテストを行った（図6～8）。全ての実験は、供給原料の真空蒸留塔底部分について比較例2記載の硫酸鉄3.6%の添加剤を用いて行った。図6から、一定の転化率ではガス油の再循環率の増大につれてピッチの品質が増大することがわかる。水素含量は、ガス油を、それがなくなるまで再循環させると、8%まで、まる1%増大した。さらに窒素含量は、新鮮な供給原料に対しピッチ中で240%から200%に減少した。

図7に示すように、ガス油は、より軽質な生成物に転化するが、これは、ガス油がほぼなくなるまで転化できるためであり、この操作の付加的特徴である。全てのテストは、新鮮な供給原料について添加剤3.6%で行ったが、これは、恐らくコークスの収率に対するVGO再循環の作用を妨害するであろう。これは、さらに実施例4で検討した。図8に示すように、新鮮な供給原料基準に8.8、14.5、20.1および25.2重量%の量でVGO再循環物を添加しても、その作用は殆ど損なわれなかった。これは、反応器中である種のVGO堆積が生じ、この堆積は、VGO再循環の条件下に増加すると共に転化率を減少させる傾向を示すことからみて、驚くべき結果である。パイロットプラントのテストによって、VGOの転化率は、温度増加につれて著しく増大することが確認された。

以上の結果から、次のことがわかる。

1. 真空蒸留ガス油を反応器に再循環させると、一定の転化率でピッチ品質の改善が得られる。
2. 真空蒸留ガス油は、再循環させると、著しい分解によってより軽質な生成物を形成する。

### 実施例 4



この実施例では、公称通油量5000BPDの水素化分解装置の商業的規模での操作によって以下のデータを得た。この場合の反応器は、直径2mで、高さは21.3mである。芳香族炭化水素の添加およびピッチの再循環についての実験条件は、次の通りである。

液体充填：

新鮮な供給原料*	3218 BPD、API 8.5°	
添加芳香族炭化水素	823 BPD	
ピッチの再循環	652 BPD	
総供給原料	4693BPD	10
装置温度	464°C	
装置圧力	13.9 MPa (2024 psi)	
再循環ガスの純度	75%	
524°C <sup>+</sup> の転化率	92 重量%	
水素吸収	907 SCFB	20
添加剤比率	(重量%、供給原料基準)	
	新鮮材料 2.3 重量% (FeSO <sub>4</sub> ・H <sub>2</sub> O として)	
	再循環材料 2.6 重量% (FeSO <sub>4</sub> ・H <sub>2</sub> O として)	
反応器中添加剤	9.5 重量%	
反応器中 TIOR	1.86 重量% (FeS として)	

\*新鮮な供給原料は、Flotta 原油からのビスブレーカー真空蒸留塔かま残である。 30

生成物の成分は次の通りである。

燃料ガス：14.2容量% (新鮮な供給原料基準)

初留点 (IBP) 204 : 23.9容量% (新鮮な供給原料基準)

204 ~ 343 : 37.9容量% (新鮮な供給原料基準)

343 ~ 524 : 36.9容量% (新鮮な供給原料基準)

524<sup>+</sup> : 5.2容量% (新鮮な供給原料基準)

以上は、系中の極性芳香族炭化水素をコントロールして効率を増大させるためのピッチ再循環および芳香族炭化水素添加の代表的な条件である。ピッチの再循環および芳香族炭化水素の添加を行わない場合、この新鮮な供給原料充填速度における予想転化率は、65 ~ 70 % であり、この供給原料のコーキング開始温度約440 によって制限される。本発明は、単流操作よりも明白な改善が得られ、また補給極性芳香族炭化水素の添加を行わずにピッチを再循環する方法よりも明白な改善が得られる。この改善は、転化率に関して得られるだけでなく、(反応器中のコークス/添加剤の比率) - (反応器中の添加剤濃度) のグラフである図9に示されるように、添加剤の利用性に関しても得られる。反応器添加剤について、従来からの「単流」による数値は、1 ~ 2 重量%の範囲である。これに対し、ピッチの再循環および芳香族炭化水素の添加を用いれば、転化率の増加、向流生成物蒸発量の増加およびピッチによる添加剤の戻しによって、5 ~ 9 重量%の範囲に増加した。反応器添加剤の濃度の増加は、添加剤によるコークス量の減少および転化率改善のための条件(ピッチ品質の傾斜を減少させ、全てのピッチを転化可能にさせるようなピッチへの 50

水素添加の増大を含む)をもたらす。コークス(TIOR)の収率は、また、コークス収率に対するVG0再循環(新鮮な供給原料に基づく割合(%))の効果を示す図10に示すように、使用装置自体で調製したVG0を再循環させることで減少することができる。添加剤は、新鮮な供給原料基準に1.2、2.3および3.0重量%の量で用いた。添加剤を多量に用いると、その効果は小さくなり、供給原料添加剤レベルが低いと、より大きくなり、新鮮な供給原料の1.2重量%の添加剤で非常に良好になる。

#### 実施例 5

この実施例では、高い変換率および添加剤消費量の低下によって、極性芳香族炭化水素のコントロールが重要であることを支持するような、選択した流れについての芳香族炭化水素の分析を説明する。

10

図11は、ピッチの平均分子量-反応器中のコークス(TIOR)の関係を示す。図示するように、反応器内容物中の平均芳香族系炭素含量を増加させると、反応器において高温でコークスを処理することができる。図11における全ての商業規模での実施例では、メソ段階コークスの粒径は、5  $\mu\text{m}$ よりもかなり小さい芳香族炭化水素油によって安定性を増加させると、より高い反応器操作温度が可能になり、これにより、供給原料の転化が非常に困難な場合にもコーキングのコントロールのために十分に低くなるように、ピッチの平均分子量を維持することができる。

表1は、芳香族炭化水素油(この場合、流動接触分解器からのスラリーオイルまたはデカントオイル)並びに前記実施例/比較例の他の供給原料および生成物について、炭化水素の種類を示す。プロセスで形成したVG0と、デカントオイルは、明らかに同じである。これらのサンプルは、実験の間に採取し、この実験では、実施例4の商業規模のプラントをビスプレーカー真空蒸留塔底供給原料で操作し、ピッチの再循環およびスラリーオイルの添加は、実施例4と同様である。

20

表1に示すように、(芳香族炭化水素+極性芳香族炭化水素)対( $\text{nC}_7$ 不溶性アスファルテン)の比率は、供給原料に対し、反応器内容物および未転化ピッチの両方において減少した。VVR供給原料中の(芳香族炭化水素+極性芳香族炭化水素)対(アスファルテン)の比率は、約3.86である。この比率は、供給原料の転化につれて低下し、未転化ピッチの比率は、2.07に低下した。

VG0および芳香族炭化水素油については、ジ、トリおよびテトラ芳香族炭化水素が主成分であり、これらの流れは、互換性を示すようである。種々の供給原料および生成物について分解した芳香族炭化水素を表2に示す。

30

表3は、反応器供給原料、反応器サンプルおよび未転化ピッチの元素分析を示す。ビスプレーカー真空蒸留塔底物質(極性相)は、水素含量が非常に低く、約8.2重量%であり、またその窒素含量は非常に高く、1.1重量%である。飽和相の水素含量は、著しく高く、13.8重量%である。VVR供給原料中の $\text{nC}_7$ 溶媒部分は、水素含量が約10.2重量%で、窒素含量が約0.43重量%である。

反応器内容物と未転化ピッチは、同様な組成を有することが判明した。極性芳香族炭化水素相の窒素含量は、新鮮な供給原料に対し、反応器内容物および未転化ピッチの両方において増加したことがわかった。反応器内容物および未転化ピッチの芳香族炭化水素留分中窒素含量は、新鮮な供給原料とほぼ同じであることが判明した。表1および表3のデータを組み合わせると、極性芳香族炭化水素の窒素分が濃縮されると同時に、アスファルテンに対する極性芳香族炭化水素の相対量は減少することがわかった。

40

表4は、供給原料、反応器内容物および未転化ピッチについての極性芳香族炭化水素留分、芳香族炭化水素留分および飽和留分における芳香族系炭素の分布を示す。芳香族炭化水素相および極性芳香族炭化水素相についての芳香族性は、供給原料に比し著しく増加した。しかしながら、総芳香族系炭素に対する比率としての四級炭素は、減少した。新鮮なVVR供給原料中の四級炭素は、芳香族炭化水素相および極性芳香族炭化水素相中の芳香族系炭素の49%を構成する。これは、未転化ピッチ、芳香族炭化水素相および極性芳香族炭化水素相中の芳香族系炭素の43%に減少した。

図12は、芳香族炭化水素相および極性芳香族炭化水素相中に存在する四級炭素の量と、

50

(極性芳香族炭化水素相) 対 (極性芳香族炭化水素相 + 芳香族炭化水素相) の比率との関係を示すグラフである。

以上の実施例および比較例に示したデータからわかるように、アスファルテン周囲の芳香族炭化水素は、アスファルテンに比しより急速に転化される。芳香族炭化水素相とアスファルテンとのバランスを維持すると共に、極性芳香族炭化水素相の極性強度を極性が低い芳香族炭化水素による希釈によって制限すれば、メソ段階物質形成の傾向をコントロールでき、かつ処理が非常に困難な供給原料について高い転化率を達成することができる。

表 1

石油留分について、炭化水素の種類の分析

サンプル アスファルテン (C <sub>1</sub> )	方法	留分		
		飽和成分	芳香族系成分	極性成分
ナフサ	低分解MS	84.73	15.26	---
留出物	低分解MS	54.35	45.65	---
軽質VGO	低分解MS	32.37	67.63	---
芳香族系油	低分解MS	14.72	81.60	---
	クロマトグラフイー	15.54	80.81	3.65
VGO	低分解MS	18.74	77.74	---
	クロマトグラフイー	20.52	75.98	3.50
供給原料* (VVR)	低分解MS	22.69	52.95	---
	クロマトグラフイー	23.28	51.40	25.32
ピッチ*	低分解MS	14.20	62.78	---
	クロマトグラフイー	14.23	64.48	21.29
反応器* 中間部 (R/A)	低分解MS	14.89	71.35	---
	クロマトグラフイー	15.24	70.04	14.72
*脱アスファルテンサンプルに基づく結果				
				24.96

表2  
(重量%)

	モノ 芳香族	ジ 芳香族	トリ 芳香族	テトラ 芳香族	ペンタ 芳香族	
ナフサ	15	—	—	—	—	
留出物	27	16	—	—	—	
軽質VGO	20	37	5	—	—	10
VGO	4	22	25	10	—	
芳香族系油	2	23	30	9	—	
供給原料*VVR	9	8	7	3	12*	
ピッチ*	2	8	5	6	12*	

\*脱アスファルテン

20

表3  
石油留分の元素分析

留分	サンプル	元素 (重量%)			
		炭素	水素	窒素	
極性成分	供給原料 VVR	85.0	8.2	1.1	30
	反応器中間部	87.0	6.5	2.0	
	ピッチ	86.8	6.5	1.8	
芳香族系成分	供給原料 VVR	86.4	9.5	0.3	
	反応器中間部	89.6	6.8	0.3	
	ピッチ	89.3	6.8	0.2	
飽和成分	供給原料 VVR	86.0	13.8	0.0	40
	反応器中間部	86.0	14.0	0.0	
	ピッチ	86.0	13.8	0.0	

表 4

石油留分について、芳香族系炭素のNMR分析

留分	サンプル	四級炭素 (モル%)			プロトン化炭素 (モル%)			芳香族性
		置換 (Q1)	ポリ (Q2)	合計量	モノ (Hb)	ポリ (Ha)	合計量	
極性成分	供給原料 VVR	10.0	12.3	22.3	7.8	15.7	23.5	0.46
	反応器中間部	10.7	19.6	30.3	8.5	31.9	40.4	0.71
	ピッチ	9.7	23.3	33.0	8.1	31.6	39.8	0.73
芳香族系成分	供給原料 VVR	9.2	11.9	21.1	7.6	11.2	18.8	0.40
	反応器中間部	12.3	17.9	29.3	10.2	35.1	45.3	0.75
	ピッチ	12.7	15.5	28.2	8.7	31.8	40.5	0.67
飽和成分	供給原料 VVR	0.6	1.8	2.3	1.9	0.6	2.5	0.05
	反応器中間部	0.4	1.0	1.4	1.3	0.5	1.7	0.03
	ピッチ	0.5	2.3	2.8	1.1	0.4	1.5	0.04

仮想分子における炭素の例

【図 1】

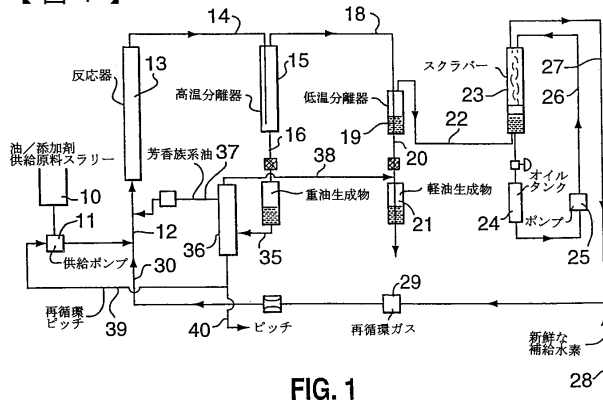


FIG. 1

【図 2】

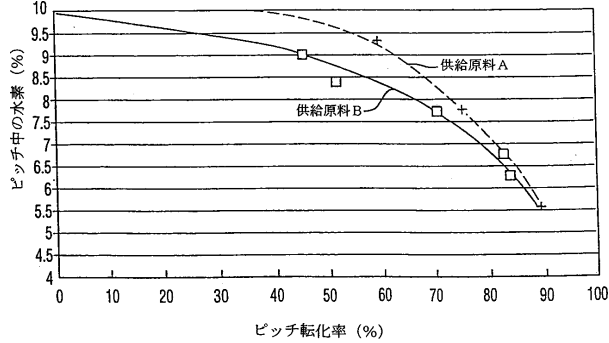


FIG. 2

【図 3】

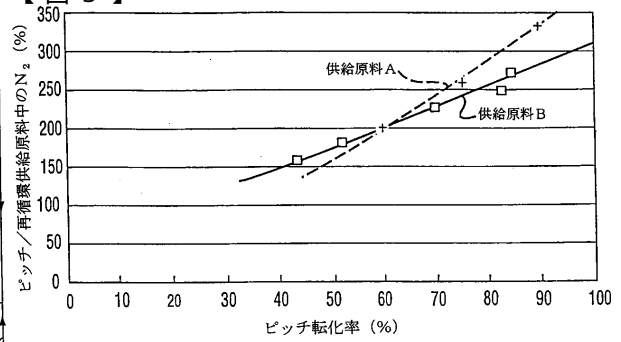


FIG. 3

【図 4】

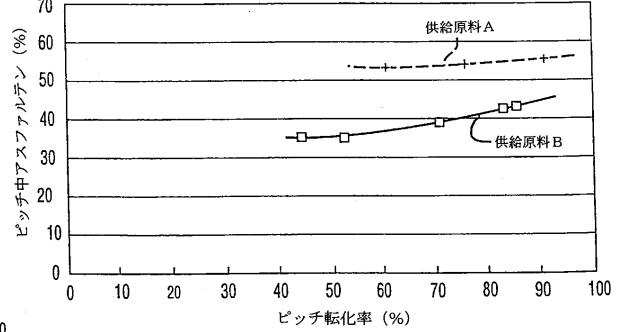


FIG. 4

【図 5】

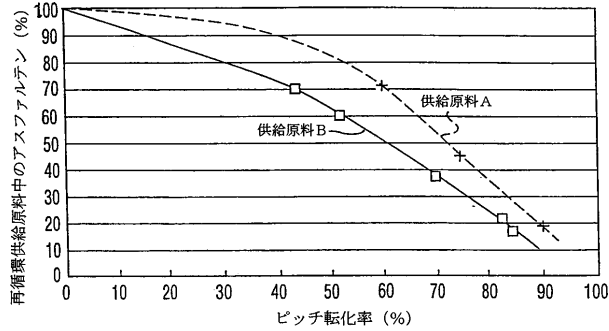


FIG. 5

【図 7】

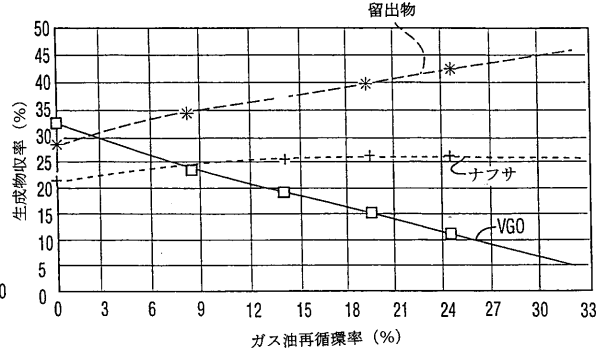


FIG. 7

【図 6】

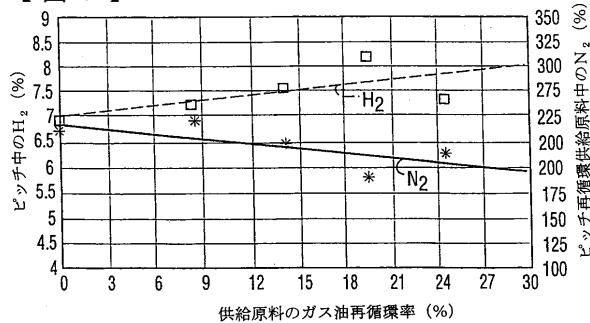


FIG. 6

【図 8】

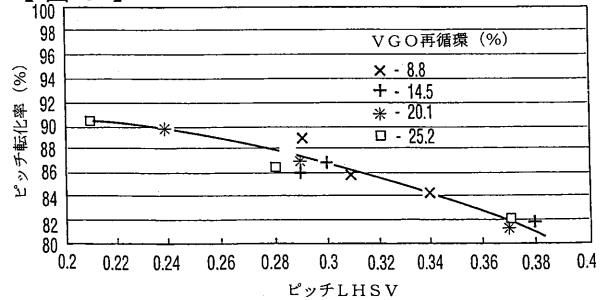


FIG. 8

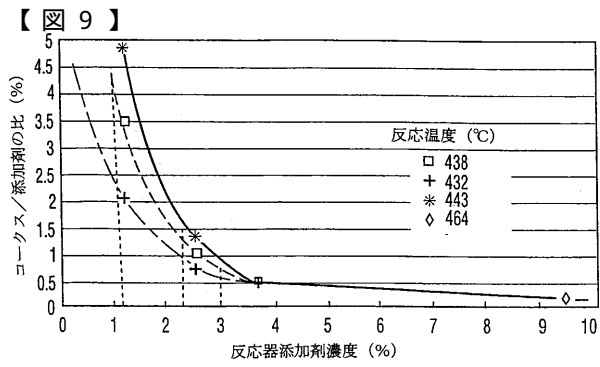


FIG. 9

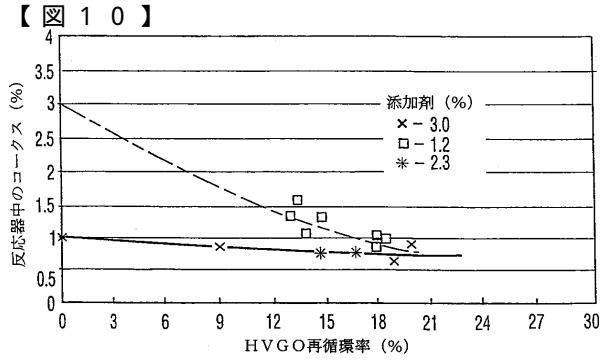


FIG.10

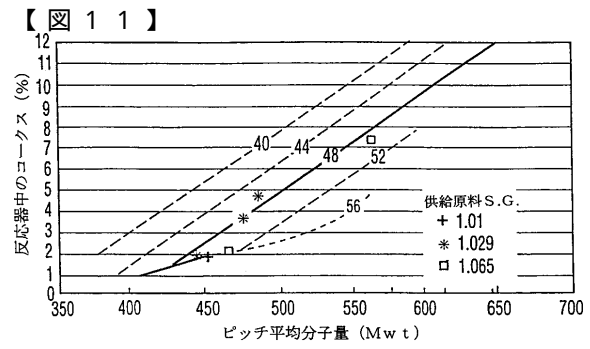


FIG. 11

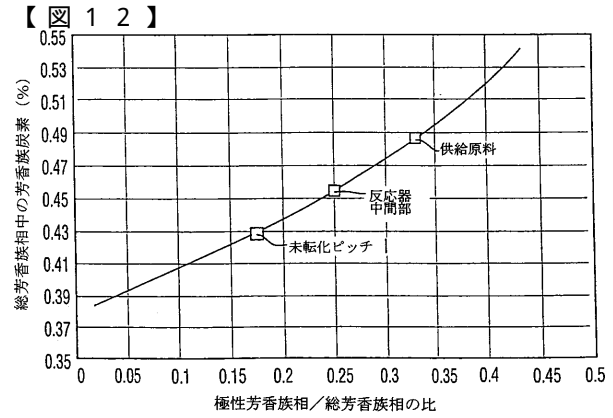


FIG. 12



---

フロントページの続き

(72)発明者 ブルデン, バリー・ビー  
カナダ、ティ２イー・０ジェイ３、アルバータ、カルガリー、ナンバー１０６、フォース・アベニ  
ュー・ノース・イースト３５０番

(72)発明者 ロワ, ミシェル  
カナダ、ジェイ６エイ・７エックス５、ケベック、ルバンティニー、ドウ・ブリュッセル２５７番

審査官 渡辺 陽子

(56)参考文献 特開平２－１８７４９５（ＪＰ，Ａ）  
特開昭６０－２３４８２（ＪＰ，Ａ）  
特開昭６３－２７０５４２（ＪＰ，Ａ）  
特開平６－９９６６（ＪＰ，Ａ）  
特開昭６１－８９２９０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

C10G 47

C10G 49

C10G 1