

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5584699号
(P5584699)

(45) 発行日 平成26年9月3日(2014.9.3)

(24) 登録日 平成26年7月25日(2014.7.25)

(51) Int.Cl.

F 1

C 10 G 65/12	(2006.01)	C 10 G 65/12
C 10 G 47/16	(2006.01)	C 10 G 47/16
C 10 G 45/64	(2006.01)	C 10 G 45/64

請求項の数 17 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2011-542146 (P2011-542146)
(86) (22) 出願日	平成21年12月30日 (2009.12.30)
(65) 公表番号	特表2012-514052 (P2012-514052A)
(43) 公表日	平成24年6月21日 (2012.6.21)
(86) 國際出願番号	PCT/US2009/006738
(87) 國際公開番号	W02010/077352
(87) 國際公開日	平成22年7月8日 (2010.7.8)
審査請求日	平成24年12月6日 (2012.12.6)
(31) 優先権主張番号	61/204, 057
(32) 優先日	平成20年12月31日 (2008.12.31)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	12/655, 128
(32) 優先日	平成21年12月23日 (2009.12.23)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	390023630 エクソンモービル リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY アメリカ合衆国、ニュージャージー州 8801-0900, アナンデイル, ルート 22 イースト, 1545, ピー.オ.一. ボックス 900
(74) 代理人	100100158 弁理士 鮫島 瞳
(74) 代理人	100068526 弁理士 田村 恒生
(74) 代理人	100138885 弁理士 福政 充瞳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】炭化水素の統合された水素化分解及び脱口ウ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有効な水素化分解条件下、水素化処理された原料及び水素含有ガスを水素化分解触媒と接触させて、水素化分解流出物を生成する工程、

前記水素化分解流出物全体を、分離することなく、接触脱口ウ段階に流す工程、及び有効な接触脱口ウ条件下、前記水素化分解流出物全体を脱口ウする工程であって、

前記脱口ウ段階に供給される液体及び気体形態で組み合わされる全ての硫黄が、前記水素化処理された原料基準で 1000 重量 ppm を超える硫黄である工程を含む、ナフサ燃料、ディーゼル燃料、および潤滑油基油の製造方法であって、

前記水素化分解触媒は、ゼオライト Y 系触媒を含み、

前記脱口ウ触媒は、少なくとも 1 種の脱アルミナ処理されていない、一次元の 10 員環細孔ゼオライト、少なくとも 1 種の V III 族金属、及び少なくとも 1 種の 70 m² / g 以下の表面積を有する、低表面積、金属酸化物、耐熱性バインダーを含む方法。

【請求項 2】

前記接触工程の前に、前記水素化処理工程からの流出物を少なくとも 1 つの高圧セパレーターに供給して、前記水素化処理流出物のガス状部分を前記水素化処理流出物の液体部分から分離する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記接触工程の前に、前記水素化処理工程からの流出物を少なくとも 1 つの高圧セパレ

10

20

ーターに供給して、前記水素化処理流出物のガス状部分を前記水素化処理流出物の液体部分から分離する、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

分離後の前記水素化処理流出物は、溶解したH₂S及び場合により有機硫黄を含む請求項2又は3に記載の方法。

【請求項5】

有効な水素化処理条件下、前記水素化処理され、水素化分解され、脱口ウされた流出物全体を水素化処理する工程を更に含む請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項6】

前記水素化処理された、水素化処理され、水素化分解され、脱口ウされた流出物全体を分留して、少なくとも1種の潤滑油基油部分を製造する工程；及び、前記潤滑油基油部分を脱口ウする工程を更に含む請求項5に記載の方法。

【請求項7】

前記潤滑油基油部分を更に脱口ウする工程は、前記潤滑油基油部分の溶媒脱口ウ及び前記潤滑油基油部分の接触脱口ウの少なくとも1種を含む請求項6に記載の方法。

【請求項8】

有効な水素化精製条件下、前記脱口ウ潤滑油基油を、水素化精製し、減圧ストリッピングする請求項6に記載の方法。

【請求項9】

前記水素ガスは、水素化処理ガス流出物、クリーン水素ガス、リサイクルガス及びそれらの組み合わせから選ばれる請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項10】

前記水素化処理された原料は、分離することなく、水素化分解工程に転送される請求項1に記載の方法。

【請求項11】

前記脱口ウ触媒は、200：1～30：1のSiO₂：Al₂O₃比を有するモレキュラーシーブを含み、0.1重量%～3.33重量%フレームワークAl₂O₃含量を含む請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項12】

前記モレキュラーシーブは、EU-1、ZSM-35、ZSM-11、ZSM-57、NU-87、ZSM-22、EU-2、EU-11、ZBM-30、ZSM-48、ZSM-23、又はそれらの組み合わせである請求項11に記載の方法。

【請求項13】

前記脱口ウ触媒は、全表面積に対して25%以上の細孔表面積を含み、前記全表面積は、前記外部ゼオライトの表面積プラス前記バインダーの表面積に等しい請求項1に記載の方法。

【請求項14】

前記脱口ウ処理触媒は、全表面積に対して25%以上の細孔表面積を含み、前記全表面積は、外部ゼオライトの表面積に等しい請求項11に記載の方法。

【請求項15】

前記金属酸化物耐熱性バインダーは、チタニアである請求項1に記載の方法。

【請求項16】

前記脱口ウ触媒は、0.1～5重量%白金を含む請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項17】

前記モレキュラーシーブは、ZSM-48である請求項12に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒、及び硫黄及び/又は窒素含量原料を処理して、ナフサ燃料、ディーゼ

10

20

30

40

50

ル燃料及び潤滑油基油を製造するための触媒の使用方法を提供する。

【背景技術】

【0002】

ディーゼル燃料および潤滑油への減圧軽油（VGO）原料の転化などの、炭化水素原料の水素化分解は多くの場合、より低価値の炭化水素留分をより高価値の生成物へ転化するために用いられる。典型的な水素化分解反応スキームは、最初の水素化処理工程、水素化分解工程、および後水素化処理工程を含むことができる。これらの工程の後に、流出物は、所望のディーゼル燃料および/または潤滑油基油を分離するために分留することができる。

【0003】

10

潤滑油基油を分類する一方法は、American Petroleum Institute (米国石油協会) (API) によって用いられるものである。APIグループI基油は、90重量%以上の飽和物含量、0.03重量%以下の硫黄含量、および80超であるが120未満のVIを有する。APIグループII基油は、VIが少なくとも120であることを除いてグループII基油と同じものである。上に詳述されたものなどのプロセススキームは、適切な供給原料からのグループIIおよびグループIII基油の製造のために典型的に好適である。

【0004】

20

所望の生成物の収率を向上させるための一方法は、より重い分子を変性するための接触脱口ウ処理を用いることである。不幸にも、低い流動点または低い曇り点のディーゼル燃料および/または潤滑油基油を製造するための従来法は、様々な段階に関与する触媒に対する異なる感受性のために妨げられる。これは、脱口ウ処理ディーゼルおよび/またはグループIIもしくは高級基油の形成で使用するのに潜在的に好適である供給原料の選択を制限する。従来の処理では、油留分の水素処理および水素化分解のために使用される触媒は多くの場合、硫黄または窒素などの汚染物質に対する比較的高い耐性を有する。それとは対照的に、接触脱口ウ処理用の触媒は通常、汚染物質に対する低い耐性に悩まされる。具体的には、高収率のディーゼルおよび高収率かつ高VIの潤滑油をもたらすために選択的であり、かつ、主として異性化により機能することを意図される脱口ウ処理触媒は、典型的には、供給原料中に存在する硫黄および/または窒素の量に非常に敏感である。汚染物質が存在する場合、脱口ウ処理触媒の活性、留出物選択性および潤滑油収率は低下するであろう。

30

【0005】

触媒の異なる耐性に対応するために、接触脱口ウ処理工程は多くの場合、他の水素処理工程から分離される。接触脱口ウ処理用の別個の反応器を必要とすることに加えて、この分離は、コストのかかる施設を必要とし、それが水素処理シーケンスでの工程の順番を決定づけるので不都合である。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

40

一の実施形態では、水素化処理された原料および水素含有ガスを、有効な水素化分解条件下に、水素化分解触媒と接触させて、水素化分解流出物を生成する工程と、水素化分解流出物全体を、分離することなく、接触脱口ウ処理段階に流す（送る又は流し落とす）工程と、水素化分解流出物全体を、有効な接触脱口ウ処理条件下で、脱口ウ処理する工程であって、脱口ウ処理段階に供給される液体および気体形態で組み合わせた全硫黄が、水素化処理された原料基準で1000重量ppmを超える硫黄である工程を含む、ナフサ燃料、ディーゼル燃料、および潤滑油基油（又は潤滑油原料油）の製造方法であって、水素化分解触媒がゼオライトYベースの（又はゼオライトY系）触媒を含み、そして脱口ウ処理触媒が、少なくとも1つの脱アルミナ処理されていない、一次元の10員環細孔ゼオライト、少なくとも1つのVII族金属、および少なくとも1つの低表面積の金属酸化物耐熱性（又は耐火性）バインダーを含む方法が提供される。

50

【0007】

別の実施形態では、水素化処理された原料および水素含有ガスを、有効な水素化分解条件下に、水素化分解触媒と接触させて、水素化分解流出物を生成する工程であって、接触工程の前に、水素化処理流出物のガス状部分を水素化処理流出物の液体部分から分離するために水素化処理工程からの流出物が少なくとも1つの高圧セパレーターに供給され、水素化分解流出物全体を、分離することなく、接触脱口ウ処理段階に流される工程と、水素化分解流出物全体を有効な脱口ウ処理条件下に脱口ウ処理する工程であって、脱口ウ処理段階に供給される液体および気体形態での組み合わせた全硫黄が水素化処理された原料基準で1000重量ppmを超える硫黄である工程を含む、ナフサ燃料、ディーゼル燃料、および潤滑油基油の製造方法であって、水素化分解触媒がゼオライトYベースの触媒を含み、そして脱口ウ処理触媒が、少なくとも1つの脱アルミナ処理されていない、一次元の10員環細孔ゼオライト、少なくとも1つのVII族金属、および少なくとも1つの低表面積の金属酸化物耐熱性バインダーを含む方法が提供される。

【0008】

更に別の実施形態では、水素化処理された原料および水素含有ガスを、有効な水素化分解条件下に、水素化分解触媒と接触させる工程と、水素化分解流出物全体を、分離することなく、接触脱口ウ処理段階に流す工程と、水素化分解流出物全体を、有効な接触脱口ウ処理条件下に、脱口ウ処理する工程を含む、ナフサ燃料、ディーゼル燃料、および潤滑油基油（又は原料油）の製造方法であって、脱口ウ処理段階に供給される液体および気体形態での組み合わせた全硫黄が水素化処理された原料基準で1000重量ppmを超える硫黄であり、水素化分解触媒がゼオライトYベースの触媒を含み、そして脱口ウ処理触媒が、少なくとも1つの脱アルミナ処理されていない、一次元の10員環細孔ゼオライトおよび少なくとも1つのVII族金属を含む方法が提供される。

【0009】

さらにその上別の実施形態では、水素化分解流出物を生成するために水素化処理された原料および水素含有ガスを、有効な水素化分解条件下、水素化分解触媒と接触させる工程であって、接触工程の前に、水素化処理流出物のガス状部分を水素化処理流出物の液体部分から分離するために、水素化処理工程からの流出物が少なくとも1つの高圧セパレーターに供給され、水素化分解流出物全体が、分離することなく、接触脱口ウ処理段階に流される工程と、水素化分解流出物全体を有効な脱口ウ処理条件下に脱口ウ処理する工程であって、脱口ウ処理段階に供給される液体および気体形態での組み合わせた全硫黄が水素化処理された原料基準で1000重量ppmを超える硫黄である工程を含む、ナフサ燃料、ディーゼル燃料、および潤滑油基油の製造方法であって、水素化分解触媒がゼオライトYベースの触媒を含み、そして脱口ウ処理触媒が、少なくとも1つの脱アルミナ処理されていない、一次元の10員環細孔ゼオライト、および少なくとも1つのVII族金属を含む方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】全液体生成物（TLP）流動点対650°F + 転化率のプロットである。

【図2】留出物収率対650°F + 転化率のプロットである。

【図3】ナフサ収率対650°F + 転化率のプロットである。

【図4】潤滑油流動点対700°F + 転化率のプロットである。

【図5】（a）は、脱口ウ処理留出物／ディーゼル燃料および潤滑油基油を製造するための先行技術システムを示す。（b）は、脱口ウ処理留出物／ディーゼル燃料および潤滑油基油を生成するための本開示の「直接カスケード」プロセスを示す。

【図6】脱口ウ処理留出物／ディーゼル燃料および潤滑油基油を製造するための本開示の「段間高圧分離」プロセス実施形態を示す。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本明細書での詳細な説明および特許請求の範囲内の全ての数値は、示された値が「約」

10

20

30

40

50

または「おおよそ」で修飾され、実験誤差および当業者によって予期されるであろう変動を考慮している。

【0012】

概観

様々な実施形態で、サワー環境（又は酸性環境）での供給原料の接触脱口ウ処理を含む潤滑油基油および／または低い曇り点および低い流動点留出物燃料の製造プロセスが提供される。サワー環境は、液体および気体形態での全総合硫黄レベルが被水素化処理原料基準で、1000重量ppm超であるものである。本開示での接触脱口ウ処理は水素異性化とも言われる。サワー環境で接触脱口ウ処理／水素異性化を行う能力は、幾つかの利点を提供する。処理のために利用可能な最初の油留分の数および種類は、脱口ウ処理工程での汚染物質に対する耐性のために拡大することができる。サワー環境で脱口ウ処理を行う能力は、処理のために必要とされる設備を減らすであろうことから、本プロセスの全体コストはより低いはずである。汚染物質への脱口ウ処理触媒の暴露を回避するための条件を選択することとは対照的に、処理条件が所望の規格を満たすために選択されるであろうことから、潤滑油および／または留出物燃料製造についての収率は、改善される可能性がある。潤滑油留分のVIはまた増加するかもしれない。最後に、ディーゼル生成物に対する流動および／または曇り制約は取り除かれたので、ディーゼル収率は、ディーゼル終点を上げることによってさらに増加する可能性がある。

【0013】

本発明プロセスは、ナフサおよび他のより少ない価値の化学種へのより高沸点分子の転化を最小限にしながらサワー環境での使用に好適な脱口ウ処理触媒の使用を含む。脱口ウ処理触媒は、供給原料の最初の水素化処理、水素化処理供給原料の水素化分解、水素化分解からの流出物の脱口ウ処理、および任意の最終水素化処理を含む統合プロセスの一部として使用される。脱口ウ処理触媒はサワー環境に耐えることができるので、上記工程の全てを単一反応器に含めることができ、こうしてこの統合プロセスを行うためのコストのかかる追加の反応器および他の設備の必要性を回避する。

【0014】

本発明に従って使用される脱口ウ処理触媒は、硫黄供給原料の存在下に従来の脱口ウ処理触媒と比べて活性利点を提供する。脱口ウ処理との関連で、硫黄供給原料は、少なくとも100重量ppmの硫黄、または少なくとも1000重量ppmの硫黄、または少なくとも2000重量ppmの硫黄、または少なくとも4000重量ppmの硫黄、または少なくとも40,000重量ppmの硫黄を含有する供給原料を表すことができる。供給原料および水素ガス混合物は、1,000重量ppm以上の硫黄、または5,000重量ppm以上の硫黄、または15,000重量ppm以上の硫黄を含むことができる。その上別の実施形態では、硫黄は、気体中だけ、液体中だけまたは両方に存在してもよい。本開示のためには、これらの硫黄レベルは、水素化処理された原料基準の重量で百万当たりの部(ppm)単位で脱口ウ処理段階に供給される液体および気体形態での全総合硫黄と定義される。

【0015】

この利点は、それらの両方がミクロ細孔表面積対全表面積の高い比を得るために選択される、低表面積の金属酸化物耐熱性バインダーと組み合わせた10員環の細孔、一次元のゼオライトを含む触媒の使用によって達成される。あるいはまた、ゼオライトは、低いシリカ対アルミナ比を有する。本脱口ウ処理触媒は、VII族金属、好ましくはVII族貴金属などの、金属水素化機能をさらに含む。好ましくは、本脱口ウ処理触媒は、ZSM-48またはZSM-23などの、一次元の10員環細孔触媒である。

【0016】

外部表面積および細孔（又はミクロ細孔）表面積は、触媒の全表面積を特徴づける一方法に関する。これらの表面積は、表面積測定のためにBET法を用いる窒素多孔度測定データの解析に基づいて計算される（例えば、Johnson, M.F.L., Jour. Catal., 52, 425(1978)を参照されたい）。ミクロ細孔表面積は、脱口ウ処理触媒中のゼオライトの一次元細

10

20

30

40

50

孔による表面積を意味する。触媒中のゼオライトのみが、表面積のこの部分に寄与する。外部表面積は、触媒内のゼオライトまたはバインダーのどちらかによることができる。

【0017】

原料

広範囲の石油および化学原料は、本発明に従って水素処理することができる。好適な原料には、全および還元石油残渣、常圧および減圧残渣、プロパン脱アスファルト処理残渣、例えば、ブライストック、サイクルオイル、FCC塔底物、常圧および減圧軽油およびコーカー軽油を含む、軽油、生バージン留出物を含む軽質から重質留出物、水素化分解物、水素化処理油、脱口ウ処理油、スラックワックス、Fischer-Tropschワックス、ラフィネート、およびこれらの材料の混合物が含まれる。典型的な供給原料には、例えば、約593（約1100°F）までに、通常約350～約500（約660°F～約935°F）の範囲で沸騰する減圧軽油が含まれるであろうし、この場合には、生成するディーゼル燃料の割合は相応してより大きい。

【0018】

供給原料の最初の水素化処理

水素化処理の第一の目的は典型的には、供給原料の硫黄、窒素、および芳香族含量を下げる事であり、供給原料の沸点転化に第一に関係しているわけではない。水素化処理条件には、200～450またはより好ましくは315～425の温度、250～5000psig（1.8MPa～34.6MPa）またはより好ましくは300～3000psig（2.1MPa～20.8MPa）の圧力、0.2～10h⁻¹の液空間速度（LHSV）および200～10,000scf/B（35.6m³/m³～1781m³/m³）またはより好ましくは500～10,000scf/B（89m³/m³～1781m³/m³）の水素処理速度（又は比率）が含まれる。水素化処理触媒は、通常、VIB族金属（Fisher Scientificによって発表された周期表に基づいて）、およびVIII族非金属、すなわち、鉄、コバルトおよびニッケルならびにそれらの混合物を含有するものである。これらの金属または金属の混合物は典型的には、耐熱性金属酸化物担体上に酸化物または硫化物として存在する。好適な金属酸化物担体には、シリカ、アルミナまたはチタニア、好ましくはアルミナなどの低酸性酸化物が含まれる。好ましいアルミナは、50～200、好ましくは75～150の平均細孔サイズ、100～300m²/g、好ましくは150～250m²/gの表面積、および0.25～1.0cm³/g、好ましくは0.35～0.8cm³/gの細孔容積を有するガンマまたはエータなどの多孔性アルミナである。担体は、担体の酸性度を一般に増大させるフッ素などのハロゲンで好ましくは活性化されない。

【0019】

好ましい金属触媒には、アルミナ上のコバルト/モリブデン（酸化物として1～10%C、酸化物として10～40%M）、ニッケル/モリブデン（酸化物として1～10%Ni、酸化物として10～40%Co）またはニッケル/タンクステン（酸化物として1～10%Ni、酸化物として10～40%W）が含まれる。KF-840、KF-848またはKF-848もしくはKF-840とNebula-20との積み重ね床などのニッケル/モリブデン触媒がとりわけ好ましい。

【0020】

あるいはまた、水素化処理触媒は、バルク金属触媒、または担持触媒およびバルク金属触媒の積み重ね床の組み合わせであることができる。バルク金属とは、触媒が担持されていないことを意味し、ここで、バルク触媒粒子は、金属酸化物として計算されて、バルク触媒粒子の総重量を基準として、30～100重量%の少なくとも1つのVIII族非貴金属および少なくとも1つのVIB族金属を含み、かつ、バルク触媒粒子は少なくとも10m²/gの表面積を有する。本明細書で使用されるバルク金属水素化処理触媒は、金属酸化物として計算されて、粒子の総重量を基準として、約50～約100重量%、さらにより好ましくは約70～約100重量%の少なくとも1つのVIII族非貴金属および少なくとも1つのVIB族金属を含むことがさらに好ましい。VIB族およびVIII族非

10

20

30

40

50

貴金属の量は、VIB TEM-EDXで容易に測定することができる。

【0021】

1つのVIII族非貴金属および2つのVIB族金属を含むバルク触媒組成物が好ましい。この場合には、バルク触媒粒子は耐焼結性であることが分かった。こうしてバルク触媒粒子の活性表面積は使用中に維持される。VIB族対VIII族非貴金属のモル比は一般に、10:1~1:10、好ましくは3:1~1:3である。コア-シェル構造化粒子の場合には、これらの比は勿論、シェル中に含有される金属に適用される。2つ以上のVIB族金属がバルク触媒粒子中に含有される場合には、異なるVIB族金属の比は一般に、決定的に重要であるわけではない。2つ以上のVIII族非貴金属が適用されるときに同じことが言える。モリブデンおよびタンゲステンがVIB族金属として存在する場合には、モリブデン:タンゲステン比は好ましくは9:1~1:9の範囲にある。好ましくは、VIII族非貴金属は、ニッケルおよび/またはコバルトを含む。VIB族金属がモリブデンとタンゲステンとの組み合わせを含むことがさらに好ましい。好ましくは、ニッケル/モリブデン/タンゲステンおよびコバルト/モリブデン/タンゲステンおよびニッケル/コバルト/モリブデン/タンゲステンの組み合わせが使用される。これらのタイプの沈澱物は耐焼結性であるように見える。こうして、沈澱物の活性表面積は使用中に維持される。金属は、相当する金属の酸化化合物、または触媒組成物が硫化された場合には、相当する金属の硫化化合物として好ましくは存在する。

【0022】

本明細書で使用されるバルク金属水素化処理触媒は、少なくとも $50\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは少なくとも $100\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有することがまた好ましい。バルク金属水素化処理触媒の粒度分布は、従来の水素化処理触媒の1つとおおよそ同じものであることがまた望ましい。より特に、これらのバルク金属水素化処理触媒は、窒素吸着によって測定される好ましくは $0.05\text{~}5\text{ m}1/\text{g}$ 、より好ましくは $0.1\text{~}4\text{ m}1/\text{g}$ 、さらにより好ましくは $0.1\text{~}3\text{ m}1/\text{g}$ 、最も好ましくは $0.1\text{~}2\text{ m}1/\text{g}$ の細孔容積を有する。好ましくは、 1 nm より小さい細孔は存在しない。さらにこれらのバルク金属水素化処理触媒は、好ましくは少なくとも 50 nm 、より好ましくは少なくとも 100 nm の、好ましくは $5000\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $3000\text{ }\mu\text{m}$ 以下の中央径を有する。さらにより好ましくは、中央粒径は、 $0.1\text{~}50\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に、最も好ましくは $0.5\text{~}50\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある。

【0023】

水素化分解処理

水素化分解触媒は、非晶性シリカアルミナ、USYなどの分解性ゼオライト、酸性化アルミナなどの、酸性担体上の硫化卑金属を典型的には含有する。多くの場合これらの酸性担体は、アルミナ、チタニアまたはシリカなどの他の金属酸化物と混合されるかまたは結合させられる。

【0024】

水素化分解プロセスは、約200~約450の温度、約250psig~約5000psig(1.8MPa~34.6MPa)の水素圧力、約 0.2 h^{-1} ~約 10 h^{-1} の液空間速度および約 $35.6\text{ m}^3/\text{m}^3$ ~約 $1781\text{ m}^3/\text{m}^3$ (約200SCF/B~約10,000SCF/B)の水素処理ガス速度(又は比率)で実施することができる。典型的には、ほとんどの場合に、この条件は、約300~約450の範囲の温度、約500psig~約2000psig(3.5MPa~13.9MPa)の水素圧力、約 0.5 h^{-1} ~約 2 h^{-1} の液空間速度および約 $213\text{ m}^3/\text{m}^3$ ~約 $1068\text{ m}^3/\text{m}^3$ (約1200SCF/B~約6000SCF/B)の水素処理ガス速度を有するであろう。

【0025】

脱口ウ処理プロセス

水素化分解からの生成物は次に、接触脱口ウ処理反応域へ直接流される(又は流し落とされる)。従来プロセスと違って、水素化分解段階と接触脱口ウ処理段階との間で分離は

10

20

30

40

50

全く必要とされない。分離工程の排除は様々な結果を有する。分離それ自体に関して、追加の設備は全く必要とされない。一形態では、接触脱口ウ処理段階および水素化分解処理段階は、同じ反応器中に置かれる。あるいはまた、水素化分解および接触脱口ウ処理プロセスは、別個の反応器で行われてもよい。分離工程の排除は、また供給原料を再加圧するいかなる必要性も回避する。代わりに、水素化分解処理段階からの流出物は、流出物が脱口ウ処理段階に配送されるときに処理圧力に維持することができる。

【0026】

水素化分解と接触脱口ウ処理との間の分離工程の排除はまた、水素化分解工程への供給原料中のいかなる硫黄も、水素化分解工程から接触脱口ウ処理工程に通過する流出物中に依然として存在するであろうことを意味する。水素化分解工程への供給原料中の有機硫黄の一部は、水素化処理中に H_2S に転化されるであろう。同様に、供給原料中の有機窒素はアンモニアに転化されるであろう。しかしながら、分離工程なしでは、水素化処理中に形成された H_2S および NH_3 は、流出物と一緒に接触脱口ウ処理段階に行くであろう。分離工程の欠如はまた、水素化分解中に形成されたいかなる軽質ガス ($C_1 \sim C_4$) も依然として流出物中に存在するであろうことを意味する。有機液体形態および気相 (硫化水素) の両方での水素化処理プロセスからの全総合硫黄は、1,000 重量 ppm 超、または少なくとも 2,000 重量 ppm、または少なくとも 5,000 重量 ppm、または少なくとも 10,000 重量 ppm、または少なくとも 20,000 重量 ppm、または少なくとも 40,000 重量 ppm である可能性がある。本開示のためには、これらの硫黄レベルは、被水素化処理原料を基準として重量で百万当たりの部 (ppm) 単位で脱口ウ処理段階に供給される、液体および気体形態での全総合硫黄の観点から定義される。

10

【0027】

水素化分解と接触脱口ウ処理との間の分離工程の排除は、高められたレベルの窒素および硫黄の存在下に触媒活性を維持する脱口ウ処理触媒の能力によってある程度可能にされる。従来の触媒は多くの場合、硫黄含量を 200 ~ 300 ppm 未満まで下げるために原料油流れの前処理を必要とする。それとは対照的に、4.0 重量 % 以下の硫黄またはそれ以上を含有する炭化水素原料油流れは、本発明の触媒を使用して効果的に処理することができる。ある実施形態では、水素含有ガスおよび被水素化処理原料の液体および気体形態での全総合硫黄含量は、少なくとも 0.1 重量 %、または少なくとも 0.2 重量 %、または少なくとも 0.4 重量 %、または少なくとも 0.5 重量 %、または少なくとも 1 重量 %、または少なくとも 2 重量 %、または少なくとも 4 重量 % であることができる。硫黄含量は、標準 ASTM 方法 D 2622 によって測定されてもよい。

20

【0028】

代わりの実施形態では、ストリッピングなしの簡単なフラッシュ高圧分離工程が、供給原料を脱圧することなく水素化処理反応器からの流出物について行われてもよい。かかる実施形態では、高圧分離工程は、ガス流出物中のいかなる気相硫黄および / または窒素汚染物質の除去も可能にする。しかしながら、この分離が水素化処理または水素化分解処理工程のためのプロセス圧力に匹敵する圧力で行われるので、流出物は依然として、かなりの量の溶解硫黄を含有するであろう。例えば、 H_2S の形態での溶解硫黄の量は、少なくとも 100 v ppm、または少なくとも 500 v ppm、または少なくとも 1000 v ppm、または少なくとも 2000 v ppm、または少なくとも 5000 v ppm、または少なくとも 7000 v ppm であり得る。

30

【0029】

水素処理ガス循環ループおよびメイクアップガスは、任意の方法で配置構成し、制御することができる。直接カスケードでは、処理ガスは水素化処理反応器に入り、ワンススルーレーであることができるか、または装置の水素化分解処理および / または脱口ウ処理セクションの後端にある高圧フラッシュドラムから圧縮機によって循環させることができる。簡単なフラッシュ配置では、処理ガスは、ワンススルーモードまたは循環モードの両方で水素化処理反応器および水素化分解処理および / または脱口ウ処理反応器の両方に平行して供給することができる。循環モードでは、メイクアップガスは、高圧回路での任意の場所

40

50

で装置へ、好ましくは水素が分解処理 / 脱口ウ処理反応器域へ入れることができる。循環モードでは、処理ガスは、H₂S および NH₃ を除去するために、アミン、または任意の他の好適な溶液で洗浄されてもよい。別の形態では、処理ガスは、清浄化または洗浄することなしにリサイクルすることができる。あるいはまた、液体流出物は、H₂S 含有ガスを含むがそれに限定されない、任意の水素含有ガスと組み合わせられてもよい。

【0030】

好ましくは、本発明による脱口ウ処理触媒は、炭化水素原料を異性化させることによって主として脱口ウ処理を行うゼオライトである。より好ましくは、触媒は、一次元細孔構造のゼオライトである。好適な触媒には、EU-1、ZSM-35（またはフェリエライト）、ZSM-11、ZSM-57、NU-87、SAPO-11、およびZSM-22などの、10員環細孔ゼオライトが含まれる。好ましい材料は、EU-2、EU-11、ZBM-30、ZSM-48、またはZSM-23である。ZSM-48が最も好ましい。約20:1～約40:1のシリカ対アルミナ比のZSM-23構造を有するゼオライトが時々SSZ-32と呼ばれることに留意されたい。上記の材料と等構造である他のモレキュラーシーブには、Theta-1、NU-10、EU-13、KZ-1、およびNU-23が含まれる。

【0031】

様々な実施形態において、本発明による触媒は金属水素化成分をさらに含む。金属水素化成分は典型的にはV I族および/またはV I I I族金属である。好ましくは、金属水素化成分はV I I I族貴金属である。より好ましくは、金属水素化成分はPt、Pd、またはそれらの混合物である。

【0032】

金属水素化成分は、任意の便利な方法で触媒に添加されてもよい。金属水素化成分を添加するための一技法は、インシピアントウェットネス（i n c i p i e n t w e t n e s s）法による。例えば、ゼオライトとバインダーとを組み合わせた後に、組み合わせたゼオライトおよびバインダーを触媒粒子へ押し出すことができる。これらの触媒粒子は次に、好適な金属前駆体を含有する溶液に曝すことができる。あるいはまた、金属は、金属前駆体が押出前にゼオライト（またはゼオライトおよびバインダー）の混合物に添加される、イオン交換によって触媒に添加することができる。

【0033】

触媒中の金属の量は、触媒を基準として少なくとも0.1重量%、または少なくとも0.15重量%、または少なくとも0.2重量%、または少なくとも0.25重量%、または少なくとも0.3重量%、または少なくとも0.5重量%であることができる。触媒中の金属の量は、触媒を基準として5重量%以下、または2.5重量%以下、または1重量%以下、または0.75重量%以下であることができる。金属がPt、Pd、別のV I I I族貴金属、またはそれらの組み合わせである実施形態については、金属の量は、好ましくは0.1～2重量%、より好ましくは0.25～1.8重量%、さらにより好ましくは0.4～1.5重量%である。

【0034】

好ましくは、本発明によるプロセスに使用される脱口ウ処理触媒は、シリカ対アルミナの比が低い触媒である。例えば、ZSM-48については、ゼオライト中のシリカ対アルミナの比は、200:1未満、または110:1未満、または100:1未満、または90:1未満、または80:1未満であることができる。好ましい実施形態では、シリカ対アルミナの比は、30:1～200:1、60:1～110:1、または70:1～100:1であることができる。

【0035】

本発明によるプロセスに有用な脱口ウ処理触媒はまた、バインダーを含むことができる。幾つかの実施形態では、本発明によるプロセスに使用される脱口ウ処理触媒は、低表面積バインダーを使用して調合され、低表面積バインダーは、100m²/g以下、または80m²/g以下、または70m²/g以下の表面積のバインダーを表す。

10

20

30

40

50

【0036】

あるいはまた、バインダーおよびゼオライト粒径は、ミクロ細孔表面積対全表面積の所望の比を触媒に提供するために選択される。本発明に従って使用される脱口ウ処理触媒では、ミクロ細孔表面積は、脱口ウ処理触媒中のゼオライトの一次元細孔からの表面積に相当する。全表面積は、ミクロ細孔表面積プラス外部表面積に相当する。触媒に使用されるいかなるバインダーもミクロ細孔表面積に関与せず、触媒の全表面積を有意に増加させないであろう。外部表面積は、全触媒の表面積マイナスミクロ細孔表面積の残りを表す。バインダーおよびゼオライトの両方が外部表面積の値に関与し得る。好ましくは、脱口ウ処理触媒についてのミクロ細孔表面積対全表面積の比は25%以上であろう。

【0037】

10

ゼオライトは、任意の好都合な方法でバインダーと組み合わせることができる。例えば、結合触媒は、ゼオライトおよびバインダーの両方の粉末から出発し、粉末を添加水と組み合わせ、混練して混合物を形成し、次に混合物を押し出して所望のサイズの結合触媒を生成することによって製造することができる。押出助剤をまた、ゼオライトおよびバインダー混合物の押出フロー特性を修正するために使用することができる。触媒中のフレームワークアルミナの量は、0.1~3.33重量%、または0.2~2重量%、または0.3~1重量%の範囲であってもよい。

【0038】

さらに別の実施形態では、2つ以上の金属酸化物からなるバインダーをまた使用することができる。かかる実施形態では、低表面積バインダーの重量百分率は好ましくは、より高い表面積バインダーの重量百分率より大きい。

20

【0039】

あるいはまた、混合金属酸化物バインダーを形成するために使用される両金属酸化物が十分に低い表面積を有する場合、バインダー中の各金属酸化物の割合はそれほど重要ではない。2つ以上の金属酸化物がバインダーを形成するために使用されるとき、2つの金属酸化物は任意の好都合な方法によって触媒中へ組み込むことができる。例えば、バインダーは、噴霧乾燥中などの、ゼオライト粉末の形成中にゼオライトと混合することができる。噴霧乾燥ゼオライト/バインダー粉末は次に、押出前に第2金属酸化物バインダーと混合することができる。

【0040】

30

その上別の実施形態では、脱口ウ処理触媒は自己結合であり、バインダーを含有しない。

【0041】

接触脱口ウ処理域でのプロセス条件には、200~450、好ましくは270~400の温度、1.8~34.6 MPa (250~5000 psi)、好ましくは4.8~20.8 MPaの水素分圧、0.2~10 v/v/時、好ましくは0.5~3.0の液空間速度、および35.6~1781 m³/m³ (200~10,000 scf/B)、好ましくは178~890.6 m³/m³ (1000~5000 scf/B)の水素循環速度が含まれる。

【0042】

40

後の水素化処理

脱口ウ処理段階からの流出物は次に、場合により最終水素化処理工程に導かれてもよい。この水素化処理工程での触媒は、第1水素化処理について上に記載されたものと同じものであってもよい。第2水素化処理工程についての反応条件はまた、第1水素化処理についての条件と似ていることができる。

【0043】

後の水素化処理後に、流出物の様々な留分がディーゼル燃料または潤滑油基油（又は原料油）としての使用に好適であるかもしれない。しかしながら、幾つかの実施形態では、生じた潤滑油基油は、部分的にのみ脱口ウ処理されてもよい。かかる実施形態では、さらなる処理が、潤滑油基油としての使用が望まれる留分のために必要であるかもしれない。

50

例えば、後水素化処理工程後に、流出物は、ディーゼル燃料部分および潤滑油基油部分を生成するために分留することができる。潤滑油基油部分は次に、潤滑油基油向けの所望の特性を達成するために、溶媒脱口ウ処理工程または別の接触脱口ウ処理工程にかけることができる。潤滑油基油部分は次に、水素化精製するおよび減圧ストリッピングすることができる。

【0044】

プロセス例 1

一実施形態では、水素化処理工程からの流出物は、水素化分解工程に直接流すことができる。水素化処理および水素化分解触媒は、単一反応器に置かれてもよい。これは、本明細書では直接カスケード実施形態と言われるかもしれない（図5（b）を参照されたい）。他の触媒および反応条件の選択に依存して、本プロセスの生成物は、改善された粘度、粘度指数、飽和物含量、低温特性、揮発度および脱分極を示すかもしれない。固定床、並流下降流が普通は利用されるが、反応器はまた、任意の好適な触媒床配置モード、例えば、固定床、スラリー床、またはエビュレート（ebulating）床で操作することができる。水素化処理工程からの流出物が水素化分解工程に直接流される実施形態では、水素化処理工程での条件は、水素化分解工程での条件にマッチするように選択することができる。

【0045】

図5は、従来の反応系（図5（a））と本発明を実施するために好適な一反応系（図5（b））との比較を概略的に示す。図5（a）は、水素化分解反応を行うための従来の反応器を備えた先行技術反応系を示す。

【0046】

図5（b）は、直接カスケードプロセスを行うための発明反応系の一実施形態を示す。反応器の最初の床は、ヘテロ原子汚染物質を供給原料から除去するための水素化処理触媒を含む。供給原料は次に、好ましくは中間分離なしに、水素化分解触媒に曝される。水素化分解後に、水素化分解工程からの流出物は、中間分離なしに、脱口ウ処理触媒に曝される。脱口ウ処理後に、脱口ウ処理工程からの流出物は、ヘテロ原子の追加除去のためにおよび望ましくないオレフィン種を飽和させるために第2水素化処理触媒に曝される。

【0047】

従来の先行技術スキームでは、任意の接触脱口ウ処理および/または接触異性化は別個の反応器で行われる。これは、従来の触媒が水素化分解装置流出物中に典型的に存在する（H₂S、NH₃、有機硫黄および/または有機窒素などの）ヘテロ原子汚染物質で被毒されるという事実のためである。従って、従来のスキームでは、ヘテロ原子汚染物質の量を先ず低減するために分離工程が用いられる。水素化分解装置流出物から様々なカットを分離するために蒸留がまた行われる必要があるので、この分離は蒸留と同時に、それ故脱口ウ処理前に行われてもよい。これは、ディーゼルまたは潤滑油基油カットに使用することができるであろう幾らかの価値ある炭化水素分子が除外されることを意味する。

【0048】

図5（b）の直接カスケード実施形態で、脱口ウ処理触媒の層は、水素化分解工程と最終水素化処理との間に含められてきた。汚染物質耐性触媒を使用することによって、穏和な脱口ウ処理工程を、水素化分解工程からの流出物全体について行うことができる。これは、水素化分解流出物中に存在する全ての分子が穏和な脱口ウ処理に曝されることを意味する。この穏和な脱口ウ処理は、より長鎖の分子の沸点を修正し、こうして塔底物として蒸留工程を普通は出る分子が潤滑油基油向けに好適な分子に転化されるのを可能にするであろう。同様に、潤滑油基油向けに好適な幾らかの分子は、ディーゼル範囲分子に転化されるであろう。正味の効果は、ガソリン向けに分解される可能性が高い塔底物へ分離されることとは対照的に、いっそう多くの水素化分解装置流出物が高価値生成物へ組み込まれることである。ディーゼルおよび/または潤滑油基油の量はまた、原料の特質に依存して、増加するはずである。

【0049】

図5（b）で、第1水素化処理工程、水素化分解工程、サワーサービス脱口ウ処理工程

10

20

30

40

50

および第2水素化処理工程は同じ反応器で行われる。反応器の数を最小にすることは有利である。あるいはまた、これらの工程のそれぞれは別個の反応器で行うことができよう。例えば、水素化分解工程は一反応器で、その後のサワーサービス脱口ウ処理工程は、2つの反応器の間でいかなる分離もなしに別個の反応器で行うことができよう。

【0050】

プロセス例2

代わりの実施形態では、水素化処理工程からの流出物は、その後の水素化分解工程前に H_2S および NH_3 をフラッシュ除去するために高圧セパレーターに通すことができる。これは、本明細書では「段間高圧分離」実施形態と言われるかもしれない（図6を参照されたい）。段間高圧分離実施形態は、下流の水素化分解 / 水素化処理反応器でより高い転化率をもたらす可能性がある。図6は、段間高圧分離プロセスを行うための発明反応系の一実施形態を概略的に示す。図6は、水素化処理反応器720およびその後の高圧分離装置についての配置を概略的に描写する。図6では、水素化処理反応器720からの流出物全体は、ペアの高圧セパレーター722および723などの、少なくとも1つの高圧分離装置へ通される。高圧分離装置は、流出物の気相部分を液相部分から分離する。溶解 H_2S および恐らく有機硫黄を含有する、生じた流出物734は次に、水素含有ガスと再び組み合わせられる。水素含有ガスは H_2S を含有してもよい。組み合わせられた混合物は次に、水素化分解触媒を含む別の反応器に移される。水素化分解後に、水素化分解工程からの流出物は、中間分離なしに異性化のためのサワーサービス脱口ウ処理触媒に曝される。一形態では、水素化分解触媒および脱口ウ処理触媒は、同じ反応器に置かれる。脱口ウ処理段階からの流出物は次に、場合により最終水素化処理工程に導かれ、次に分留器によって様々なカットへ分離されてもよい。これらのカットには、例えば、ナフサカットなどのより軽質の燃料タイプ生成物、ディーゼルカットなどのより軽質の燃料タイプ生成物、およびより重質の潤滑油基油カットが含まれ得る。潤滑油基油部分は次に、潤滑油基油向けの所望の特性を達成するために、溶媒脱口ウ処理工程または別の接触脱口ウ工程にかけることができる。潤滑油基油部分は次に、水素化精製し、減圧ストリッピングすることができる。高圧分離は、さらなる処理のためにサワーガス流れ732として除去される、幾らかのガス状硫黄および窒素を流出物から除去するであろう。しかしながら、脱口ウ処理段階に通される分離された流出物734は、例えば、水素化処理された原料基準で1000重量 ppm超の、液体および気体形態での全総合硫黄を依然として含有し得る。流出物の硫黄および窒素含量のこの部分低下は、脱口ウ処理触媒が苛酷さのより少ないサワー環境に曝されるであろうから、脱口ウ処理触媒の活性および / または寿命を向上させることができる。

【0051】

別の形態では、水素化分解触媒および脱口ウ処理触媒は、中間分離が全くなしに2つの別個の反応器に置かれる。サワーサービス脱口ウ処理触媒後に、脱口ウ処理された水素化分解流出物は、ヘテロ原子の追加除去のためにおよび望ましくないオレフィン種を飽和させるために第2水素化処理触媒に運ばれてもよい。第2水素化処理工程は、水素化分解および脱口ウ処理工程と同じ反応器内に置かれててもよいし、または別個の下流反応器中にあってもよい。最終水素化処理工程後に、流出物は次に、分留器によって様々なカットへ分離される。これらのカットには、例えば、ナフサカットなどのより軽質の燃料タイプ生成物、ディーゼルカットなどのより軽質の燃料タイプ生成物、およびより重質の潤滑油基油カットが含まれ得る。潤滑油基油部分は次に、潤滑油基油向けの所望の特性を達成するために、溶媒脱口ウ処理工程または別の接触脱口ウ工程にかけることができる。潤滑油基油部分は次に、水素化精製し、減圧ストリッピングすることができる。

【0052】

脱口ウ処理触媒合成

本開示の一形態では、接触脱口ウ処理触媒は、0.1重量% ~ 3.33重量% フレームワークアルミナ、0.1重量% ~ 5重量% Pt、100m² / g 以下の表面積の、200 : 1 ~ 30 : 1 の SiO_2 : Al_2O_3 比および少なくとも1つの低表面積の、耐熱性金

10

20

30

40

50

属酸化物バインダーを含む。

【0053】

特許請求される本発明での使用に好適なモレキュラーシープの一例は、110未満の、好ましくは約70～約110の $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 比のZSM-48である。以下の実施形態では、ZSM-48結晶は、(200:1以下の $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 比)有機テンプレート；Na形ZSM-48結晶などの、力焼した結晶；またはH形ZSM-48結晶などの、力焼したおよびイオン交換した結晶を依然として含有する「合成されたままの」結晶の観点から様々に記載されるであろう。

【0054】

構造指向剤の除去後のZSM-48結晶は、特定のモルフォロジおよび一般式：



(式中、nは70～110、好ましくは80～100、より好ましくは85～95である)

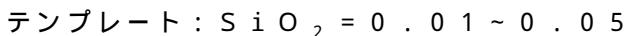
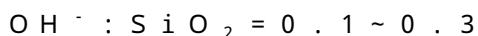
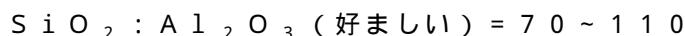
に従ったモル組成を有する。別の実施形態では、nは少なくとも70、または少なくとも80、または少なくとも85である。その上別の実施形態では、nは110以下、または100以下、または95以下である。さらに他の実施形態では、SiはGeで置換されてもよく、AlはGa、B、Fe、Ti、V、およびZrで置換されてもよい。

【0055】

合成されたままの形態のZSM-48結晶は、シリカ、アルミナ、塩基およびヘキサメトニウム塩指向剤を有する混合物から調製される。ある実施形態では、混合物中の構造指向剤：シリカのモル比は、0.05未満、または0.025未満、または0.022未満である。別の実施形態では、混合物中の構造指向剤：シリカのモル比は、少なくとも0.01、または少なくとも0.015、または少なくとも0.016である。さらに別の実施形態では、混合物中の構造指向剤：シリカのモル比は、0.015～0.025、好ましくは0.016～0.022である。ある実施形態では、合成されたままの形態のZSM-48結晶は、70～110のシリカ：アルミナモル比を有する。さらに別の実施形態では、合成されたままの形態のZSM-48結晶は、少なくとも70、または少なくとも80、または少なくとも85のシリカ：アルミナモル比を有する。その上別の実施形態では、合成されたままの形態のZSM-48結晶は、110以下、または100以下、または95以下のシリカ：アルミナモル比を有する。合成されたままの形態のZSM-48結晶の任意の所与の調製のためには、モル組成は、シリカ、アルミナおよび指向剤を含有するであろう。合成されたままの形態のZSM-48結晶は、合成されたままの形態を調製するために使用された反応混合物の反応剤のモル比と若干異なるモル比を有する可能性があることが留意されるべきである。この結果は、(反応混合物からの)形成される結晶への反応混合物の反応剤の100%の不完全取り込みのために起こり得る。

【0056】

ZSM-48組成物は、シリカまたはシリケート塩、アルミナまたは可溶性アルミニ酸塩、塩基および指向剤を含む水性反応混合物から調製される。所望の結晶モルフォロジを達成するために、反応混合物中の反応剤は次のモル比を有する：



【0057】

上記の比において、2つの範囲が塩基：シリカ比および構造指向剤：シリカ比の両方にについて提供されている。これらの比についてのより広い範囲には、幾らかの量のケニヤイト(Kenyaite)および/または針様のモルフォロジのZSM-48結晶の形成をもたらす混合物が含まれる。ケニヤイトおよび/または針様モルフォロジが望ましくない状況

10

20

30

30

40

50

については、好ましい範囲が用いられるべきである。

【0058】

シリカ源は好ましくは沈澱シリカであり、Degussaから商業的に入手可能である。他のシリカ源には、Zeosil（登録商標）およびシリカゲルなどの沈澱シリカ、Ludox（登録商標）または溶解シリカなどのケイ酸コロイド状シリカを含む粉末シリカが含まれる。塩基の存在下で、これらの他のシリカ源はシリケートを形成することができる。アルミナは、可溶性塩、好ましくはナトリウム塩の形態にあってもよく、US Aluminat^eから商業的に入手可能である。他の好適なアルミニウム源には、塩化物などの他のアルミニウム塩、アルミニウムアルコレートまたはガンマアルミナ、シュードベーマイト(pseudobohemite)およびコロイド状アルミナなどの水和アルミナが含まれる。金属酸化物を溶解させるために使用される塩基は、任意のアルカリ金属水酸化物、好ましくは水酸化ナトリウムまたはカリウム、水酸化アンモニウム、二第四級水酸化物などであることができる。指向剤は、ヘキサメトニウムジクロリドまたは水酸化ヘキサメトニウムなどのヘキサメトニウム塩である。アニオン(クロリド以外の)は、ヒドロキシド、ナイトレート、スルフェート、他のハライドなどの他のアニオンであることができよう。ヘキサメトニウムジクロリドは、N₆N₅N₄N₃N₂N₁ヘキサメチル-1,6-ヘキサンジアンモニウムジクロリドである。

10

【0059】

ある実施形態では、本発明による合成から得られた結晶は、纖維状モルフォロジを含まないモルフォロジを有する。纖維状モルフォロジは、この結晶モルフォロジがZSM-48の接触脱口ウ活性を阻害するので望ましくない。別の実施形態では、本発明による合成から得られた結晶は、低い百分率の針様モルフォロジを含有するモルフォロジを有する。ZSM-48結晶中に存在する針様モルフォロジの量は、10%以下、または5%以下、または1%以下であることができる。代わりの実施形態では、ZSM-48結晶は、針様モルフォロジを含まないものであることができる。針様結晶は幾つかのタイプの反応に対するZSM-48の活性を低下させると考えられるので、針様結晶の低い量が幾つかの用途向けには好ましい。所望のモルフォロジを高純度で得るために、本発明の実施形態に従った反応混合物中のシリカ：アルミナ、塩基：シリカおよび指向剤：シリカの比が用いられるべきである。さらに、ケニヤイトを含まないおよび/または針様モルフォロジを含まない組成物が望ましい場合には、好ましい範囲が用いられるべきである。

20

【0060】

合成されたままのZSM-48結晶は、使用またはさらなる処理の前に、少なくとも部分的に乾燥されるべきである。乾燥は、100~400、好ましくは100~250の温度で加熱することによって成し遂げられてもよい。圧力は、大気圧であっても大気圧よりも低くてもよい。乾燥が部分減圧条件下に行われる場合、温度は、大気圧でのものよりも低くてもよい。

30

【0061】

触媒は典型的には、使用前にバインダーまたはマトリックス材料で結び付けられる。バインダーは、所望の使用温度に耐え、耐摩耗性である。バインダーは触媒活性であってもまたは不活性であってもよく、他のゼオライト、粘土ならびにアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、およびシリカ-アルミナなどの金属酸化物などの他の無機材料を含む。粘土は、カオリン、ベントナイトおよびモンモリロナイトであってもよく、商業的に入手可能である。それらは、シリケートなどの他の材料とブレンドされてもよい。シリカ-アルミナに加えて他の多孔性マトリックス材料には、シリカ-マグネシア、シリカ-トリア、シリカ-ジルコニア、シリカ-ベリリアおよびシリカ-チタニアなどの他の二成分材料ならびにシリカ-アルミナ-マグネシア、シリカ-アルミナ-トリアおよびシリカ-アルミナ-ジルコニアなどの三成分材料が含まれる。マトリックスはコゲルの形態にあることができる。結び付けられるZSM-48フレームワークアルミナは、0.1重量%~3.3重量%フレームワークアルミナの範囲であろう。

40

【0062】

50

触媒の一部としてのZSM-48結晶は、金属水素化成分と共に使用されてもよい。金属水素化成分は、1~18族を有するIUPACシステムに基づく周期表の6~12族、好ましくは6および8~10族からであってもよい。かかる金属の例には、Ni、Mo、Co、W、Mn、Cu、Zn、Ru、PtまたはPd、好ましくはPtまたはPdが挙げられる。Co/Mo、Ni/Mo、Ni/WおよびPt/Pd、好ましくはPt/Pdなどの水素化金属の混合物がまた使用されてもよい。水素化金属の量は、触媒を基準として、0.1~5重量%の範囲であってもよい。ある実施形態では、金属の量は、少なくとも0.1重量%、または少なくとも0.25重量%、または少なくとも0.5重量%、または少なくとも0.6重量%、または少なくとも0.75重量%、または少なくとも0.9重量%である。別の実施形態では、金属の量は、5重量%以下、または4重量%以下、または3重量%以下、または2重量%以下、または1重量%以下である。ZSM-48触媒上へ金属をロードする方法はよく知られており、例えば、水素化成分の金属塩でのZSM-48触媒の含浸および加熱を含む。水素化金属を含有するZSM-48触媒はまた、使用前に硫化されてもよい。

【0063】

上記の実施形態に従って製造された高純度ZSM-48結晶は、比較的低いシリカ：アルミナ比を有する。このより低いシリカ：アルミナ比は、本触媒がより酸性であることを意味する。この増加した酸性にもかかわらず、それらは、優れた収率だけでなく秀でた活性および選択性を有する。それらはまた、結晶形からの健康影響の観点から環境上の利益を有し、小さい結晶サイズはまた触媒活性に有益である。

【0064】

ZSM-23を組み込んでいる本発明による触媒については、低いSiO₂ : Al₂O₃比のZSM-23を製造するための任意の好適な方法が用いられてもよい。米国特許第5,332,566号明細書は、SiO₂ : Al₂O₃の低い比のZSM-23を製造するために好適な合成方法の例を提供している。例えば、ZSM-23を調製するために好適な指向剤は、イミノビスプロピルアミンを過剰のヨードメタンでメチル化することによって形成することができる。メチル化は、無水エタノール中に溶媒和されているイミノビスプロピルアミンにヨードメタンを滴加することによって達成される。混合物は、77の還流温度に18時間加熱される。生じた固体生成物は濾過され、無水エタノールで洗浄される。

【0065】

上記の方法で製造された指向剤は次に、ハイドロゲルを形成するためにコロイド状シリカゾル(30% SiO₂)、アルミナ源、アルカリカチオン源(NaまたはKなどの)、および脱イオン水と混合することができる。アルミナ源は、硫酸アルミナまたはアルミニ酸ナトリウムなどの、任意の好都合な源であることができる。溶液は次に、170などの、結晶化温度に加熱され、生じたZSM-23結晶は乾燥される。ZSM-23結晶は次に、本発明による触媒を形成するために低表面積バインダーと組み合わせることができる。

以下に本発明の主な態様を記載する。

1. 有効な水素化分解条件下、水素化処理された原料及び水素含有ガスを水素化分解触媒と接触させて、水素化分解流出物を生成する工程、

前記水素化分解流出物全体を、分離することなく、接触脱口ウ段階に流す工程、及び有効な接触脱口ウ条件下、前記水素化分解流出物全体を脱口ウする工程であって、

前記脱口ウ段階に供給される液体及び気体形態で組み合わされる全ての硫黄が、前記水素化処理された原料基準で1000重量ppmを超える硫黄である工程

を含む、ナフサ燃料、ディーゼル燃料、および潤滑油基油の製造方法であって、

前記水素化分解触媒は、ゼオライトY系触媒を含み、

前記脱口ウ触媒は、少なくとも1種の脱アルミナ処理されていない、一次元の10員環細孔ゼオライト、少なくとも1種のVII族金属、及び少なくとも1種の低表面積、金

10

20

30

40

50

属酸化物、耐熱性バインダーを含む
方法。

2. 有効な水素化処理条件下、前記水素化処理され、水素化分解され、脱口ウされた流出物全体を水素化処理する工程を更に含む上記1に記載の方法。

3. 前記水素化処理された、水素化処理され、水素化分解され、脱口ウされた流出物全体を分留して、少なくとも1種の潤滑油基油部分を製造する工程；及び、前記潤滑油基油部分を脱口ウする工程を更に含む上記2に記載の方法。

4. 前記潤滑油基油部分を更に脱口ウする工程は、前記潤滑油基油部分の溶媒脱口ウ及び前記潤滑油基油部分の接触脱口ウの少なくとも1種を含む上記3に記載の方法。

5. 有効な水素化精製条件下、前記脱口ウ潤滑油基油を、水素化精製し、減圧ストリッピングする上記3に記載の方法。 10

6. 前記水素ガスは、水素化処理ガス流出物、クリーン水素ガス、リサイクルガス及びそれらの組み合わせから選ばれる上記1に記載の方法。

7. 前記水素化処理された原料は、分離することなく、水素化分解工程に転送される上記1に記載の方法。

8. 前記脱口ウ触媒は、200:1~30:1のSiO₂:Al₂O₃比を有するモレキュラーシーブを含み、0.1重量%~3.33重量%フレームワークAl₂O₃含量を含む上記1に記載の方法。

9. 前記モレキュラーシーブは、EU-1、ZSM-35、ZSM-11、ZSM-57、NU-87、ZSM-22、EU-2、EU-11、ZBM-30、ZSM-48、ZSM-23、又はそれらの組み合わせである上記8に記載の方法。 20

10. 前記モレキュラーシーブは、EU-2、EU-11、ZBM-30、ZSM-48、ZSM-23、又はそれらの組み合わせである上記8に記載の方法。

11. 前記モレキュラーシーブは、ZSM-48、ZSM-23、又はそれらの組み合
わせである上記8に記載の方法。

12. 前記モレキュラーシーブは、ZSM-48である上記8に記載の方法。

13. 前記金属酸化物耐熱性バインダーは、100m²/g以下の表面積を有する上記1に記載の方法。

14. 前記金属酸化物耐熱性バインダーは、80m²/g以下の表面積を有する上記1に記載の方法。 30

15. 前記金属酸化物耐熱性バインダーは、70m²/g以下の表面積を有する上記1に記載の方法。

16. 前記脱口ウ触媒は、全表面積に対して25%以上の細孔表面積を含み、前記全表面積は、前記外部ゼオライトの表面積プラス前記バインダーの表面積に等しい上記1に記載の方法。

17. 前記金属酸化物耐熱性バインダーは、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、又はシリカ-アルミナである上記1に記載の方法。

18. 前記金属酸化物耐熱性バインダーは、前記第1金属酸化物耐熱性バインダーと異なる第2金属酸化物耐熱性バインダーを更に含む上記1に記載の方法。

19. 前記第2金属酸化物は、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、又はシリカ-アルミナである上記18に記載の方法。 40

20. 前記脱口ウ触媒は、0.1~5重量%白金を含む上記1に記載の方法。

21. 前記水素化分解及び脱口ウ工程は、单一反応器で起こる上記1に記載の方法。

22. 前記水素化分解及び脱口ウ工程は、直列の2つ以上の反応器で起こる上記1に記載の方法。

23. 前記水素化分解、脱口ウ及び第2水素化処理工程は、单一反応器で起こる上記2に記載の方法。

24. 前記水素化分解、脱口ウ及び第2水素化処理工程は、直列の2つ以上の反応器で起こる上記2に記載の方法。

25. 前記第1水素化処理、水素化分解、脱口ウ、及び第2水素化処理工程は、单一反 50

応器で起こる上記 2 に記載の方法。

26. 前記第 1 水素化処理、水素化分解、脱口ウ、及び第 2 水素化処理工程は、直列の 2 つ以上の反応器で起こる上記 2 に記載の方法。

27. 有効な水素化分解条件下、水素化処理された原料と水素含有ガスを、水素化分解触媒と接触させて、水素化分解流出物を生成する工程であって、

前記接触工程の前に、前記水素化処理工程からの流出物を、少なくとも 1 つの高圧セパレーターに供給して、前記水素化処理流出物のガス状部分を、前記水素化処理流出物の液体部分から分離し、

前記水素化分解流出物全体を、分離することなく、接触脱口ウ段階に流す工程、及び 10 有効な脱口ウ処理条件下、前記水素化分解流出物全体を脱口ウする工程であって、

脱口ウ処理段階に供給される液体および気体形態を組み合わせた硫黄全体は、前記水素化処理された原料基準で 1000 重量 ppm 硫黄を超える工程

を含む、ナフサ燃料、ディーゼル燃料、および潤滑油基油の製造方法であって、

前記水素化分解触媒は、ゼオライト Y 系触媒を含み、

前記脱口ウ処理触媒は、少なくとも 1 種の脱アルミナ処理されていない、一次元の 10 員環細孔ゼオライト、少なくとも 1 種の V III 族金属、及び少なくとも 1 種の低表面積の金属酸化物耐熱性バインダーを含む方法。

28. 分離後の前記水素化処理流出物は、溶解した H₂S 及び場合により有機硫黄を含む上記 27 に記載の方法。

29. 分離後の前記水素化処理流出物は、水素含有ガスと再び組み合わせられる上記 27 に記載の方法。

30. 前記水素含有ガスは、H₂S を含む上記 29 に記載の方法。

31. 前記水素ガスは、水素化処理ガス流出物、クリーン水素ガス、リサイクルガス及びそれらの組み合わせから選ばれる上記 27 に記載の方法。

32. 有効な水素化処理条件下、前記水素化処理され、水素化分解され、脱口ウされた流出物全体を、水素化処理する工程を更に含む上記 27 に記載の方法。

33. 前記水素化処理され、水素化分解され、脱口ウされ、更に水素化処理された流出物全体を分留して、少なくとも 1 つの潤滑油基油部分を生成する工程；及び前記潤滑油基油部分を更に脱口ウ工程を更に含む上記 32 に記載の方法。

34. 前記潤滑油基油部分を更に脱口ウする工程は、前記潤滑油基油部分の溶媒脱口ウ及び / 又は前記潤滑油基油部分の接触脱口ウの少なくとも 1 つを含む上記 33 に記載の方法。

35. 有効な水素化精製条件下、さらに脱口ウ処理された潤滑油基油を水素化精製し、次に減圧ストリッピングする上記 33 に記載の方法。

36. 前記脱口ウ処理触媒は、200 : 1 ~ 30 : 1 の SiO₂ : Al₂O₃ 比を有するモレキュラーシーブを含み、0.1 重量 % ~ 3.33 重量 % フレームワーク Al₂O₃ 含量を含む上記 27 に記載の方法。

37. 前記モレキュラーシーブは、EU-1、ZSM-35、ZSM-11、ZSM-57、NU-87、ZSM-22、EU-2、EU-11、ZBM-30、ZSM-48、ZSM-23、又はそれらの組み合わせである上記 36 に記載の方法。

38. 前記モレキュラーシーブは、EU-2、EU-11、ZBM-30、ZSM-48、ZSM-23、又はそれらの組み合わせである上記 36 に記載の方法。

39. 前記モレキュラーシーブは、ZSM-48、ZSM-23、又はそれらの組み合わせである上記 36 に記載の方法。

40. 前記モレキュラーシーブは、ZSM-48 である上記 36 に記載の方法。

41. 前記金属酸化物耐熱性バインダーは、100 m² / g 以下の表面積を有する上記 27 に記載の方法。

42. 前記金属酸化物耐熱性バインダーは、80 m² / g 以下の表面積を有する上記 27 に記載の方法。

10

20

30

40

50

4 3 . 前記金属酸化物耐熱性バインダーは、 $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の表面積を有する上記 2 7 に記載の方法。

4 4 . 前記脱口ウ触媒は、全表面積に対して 25 % 以上の細孔表面積を含み、前記全表面積は、前記外部ゼオライトの表面積プラス前記金属酸化物耐熱性バインダーの表面積に等しい上記 2 7 に記載の方法。

4 5 . 前記金属酸化物耐熱性バインダーは、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、又はシリカ - アルミナである上記 2 7 に記載の方法。

4 6 . 前記金属酸化物耐熱性バインダーは、前記第 1 金属酸化物耐熱性バインダーと異なる第 2 金属酸化物耐熱性バインダーを更に含む上記 2 7 に記載の方法。

4 7 . 前記第 2 金属酸化物耐熱性バインダーは、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、又はシリカ - アルミナである上記 4 6 に記載の方法。 10

4 8 . 前記脱口ウ処理触媒は、0.1 ~ 5 重量 % 白金を含む上記 2 7 に記載の方法。

4 9 . 前記水素化分解及び脱口ウ工程は、单一反応器で起こる上記 2 7 に記載の方法。

5 0 . 前記水素化分解及び脱口ウ工程は、直列の 2 つ以上の反応器で起こる上記 2 7 に記載の方法。

5 1 . 前記水素化分解、脱口ウ及び第 2 水素化処理工程は、单一反応器で起こる上記 3 2 に記載の方法。

5 2 . 前記水素化分解、脱口ウ及び第 2 水素化処理工程は、直列の 2 つ以上の反応器で起こる上記 3 2 に記載の方法。

5 3 . 前記第 1 水素化処理、水素化分解、脱口ウ、及び第 2 水素化処理工程は、直列の 2 つ以上の反応器で起こる、上記 3 2 に記載の方法。 20

5 4 . 有効な水素化分解条件下、水素化処理された原料と水素含有ガスを、水素化分解触媒と接触させて、水素化分解流出物を生成する工程、

前記水素化分解流出物全体を、分離することなく、接触脱口ウ段階に流す工程、
有効な接触脱口ウ処理条件下、前記水素化分解流出物全体を脱口ウする工程
を含む、ナフサ燃料、ディーゼル燃料、及び潤滑油基油の製造方法であって、

脱口ウ段階に供給される液体及び気体形態で、組み合わせられる硫黄全体は、前記水素化処理された原料基準で 1000 重量 ppmwpp 超える硫黄であり、

前記水素化分解触媒は、ゼオライト Y 系触媒を含み、
前記脱口ウ触媒は、少なくとも 1 種の脱アルミナ処理されていない、一次元の 10 員環
細孔ゼオライト及び少なくとも 1 種の V I I I 族金属を含む方法。 30

5 5 . 有効な水素化処理条件下、前記水素化処理され、水素化分解され、脱口ウされた流出物全体を水素化処理する工程を更に含む上記 5 4 に記載の方法。

5 6 . 前記水素化処理され、水素化分解され、脱口ウされ、水素化処理された流出物全体を分留して、少なくとも 1 種の潤滑油基油部分を生成する工程と；前記潤滑油基油部分を更に脱口ウする工程を更に含む上記 5 5 に記載の方法。

5 7 . 前記潤滑油基油部分を更に脱口ウ処理する工程は、前記潤滑油基油部分の溶媒脱口ウ及び / 又は前記潤滑油基油部分の接触脱口ウの少なくとも 1 種を含む上記 5 6 に記載の方法。 40

5 8 . 有効な水素化精製条件下、前記脱口ウ潤滑油基油を水素化精製し、次に減圧ストリッピングする上記 5 6 に記載の方法。

5 9 . 前記水素ガスは、水素化処理ガス流出物、クリーン水素ガス、リサイクルガス及びそれらの組み合わせから選ばれる上記 5 4 に記載の方法。

6 0 . 前記水素化処理された原料は、分離することなく水素化分解工程に送られる上記 5 4 に記載の方法。

6 1 . 前記脱口ウ触媒は、200 : 1 ~ 30 : 1 の $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 比を有するモレキュラーシーブを含み、0.1 重量 % ~ 3.33 重量 % フレームワーク Al_2O_3 含量を含む上記 5 4 に記載の方法。

6 2 . 前記モレキュラーシーブは、EU - 1、ZSM - 35、ZSM - 11、ZSM -

57、NU-87、ZSM-22、EU-2、EU-11、ZBM-30、ZSM-48
、ZSM-23、又はそれらの組み合わせである上記61に記載の方法。

63. 前記モレキュラーシーブは、EU-2、EU-11、ZBM-30、ZSM-48、ZSM-23、又はそれらの組み合わせである、上記61に記載の方法。

64. 前記モレキュラーシーブは、ZSM-48、ZSM-23、又はそれらの組み合わせである上記61に記載の方法。

65. 前記モレキュラーシーブは、ZSM-48である上記61に記載の方法。

66. 前記脱口ウ触媒は、自己結合であり、バインダーを含まない上記54に記載の方法。

67. 前記脱口ウ処理触媒は、全表面積に対して25%以上の細孔表面積を含み、前記全表面積は、外部ゼオライトの表面積に等しい上記54に記載の方法。 10

68. 前記脱口ウ触媒は、0.1~5重量%白金を含む上記54に記載の方法。

69. 前記水素化分解及び脱口ウ処理工程は、单一反応器で起こる上記54に記載の方法。

70. 前記水素化分解及び脱口ウ工程は、直列の2つ以上の反応器で起こる上記54に記載の方法。

71. 前記水素化分解、脱口ウ及び第2水素化処理工程は、单一反応器で起こる上記55に記載の方法。

72. 前記水素化分解、脱口ウ及び第2水素化処理工程は、直列の2つ以上の反応器で起こる上記55に記載の方法。 20

73. 前記第1水素化処理、水素化分解、脱口ウ、及び第2水素化処理工程は、单一反応器で起こる上記55に記載の方法。

74. 前記第1水素化処理、水素化分解、脱口ウ、及び第2水素化処理工程は、直列の2つ以上の反応器で起こる上記55に記載の方法。

75. 有効な水素化分解条件下、水素化処理された原料と水素含有ガスを、水素化分解触媒と接触させて、水素化分解流出物を生成する工程であって、

前記接触工程の前に、前記水素化処理工程からの流出物を少なくとも1つの高圧セパレーターに供給して、前記水素化処理流出物のガス状部分を前記水素化処理流出物の液体部分から分離し、

前記水素化分解流出物全体を、分離することなく、接触脱口ウ段階に流す工程と、
有効な脱口ウ処理条件下、前記水素化分解流出物全体を脱口ウする工程であって、脱口ウ段階に供給される液体および気体形態での組み合わされた硫黄全体は、前記水素化処理された原料基準で1000重量ppmを超える硫黄である工程 30

を含む、ナフサ燃料、ディーゼル燃料、および潤滑油基油の製造方法であって、

前記水素化分解触媒がゼオライトY系触媒を含み、そして

前記脱口ウ触媒は、少なくとも1種の脱アルミナ処理されていない、一次元の10員環細孔ゼオライト、及び少なくとも1種のVII族金属を含む方法。

76. 分離後の前記水素化処理流出物は、溶解したH₂S及び場合により有機硫黄を含む上記75に記載の方法。 40

77. 分離後の前記水素化処理流出物は、水素含有ガスと再び組み合わせられる上記75に記載の方法。

78. 前記水素含有ガスは、H₂Sを含む上記77に記載の方法。

79. 前記水素ガスは、水素化処理ガス流出物、クリーン水素ガス、リサイクルガス及びそれらの組み合わせから選ばれる上記75に記載の方法。

80. 有効な水素化処理条件下、前記水素化処理され、水素化分解され、脱口ウされた流出物全体を水素化処理する工程を更に含む上記75に記載の方法。

81. 前記水素化処理され、水素化分解され、脱口ウされ及び水素化処理された流出物全体を分留して、少なくとも1種の潤滑油基油部分を生成する工程と；前記潤滑油基油部分を更に脱口ウする工程を更に含む上記80に記載の方法。 50

8 2 . 前記潤滑油基油部分を更に脱口ウする工程は、前記潤滑油基油部分の溶媒脱口ウ及び／又は前記潤滑油基油部分の接触脱口ウの少なくとも1つを含む上記8 1に記載の方法。

8 3 . 有効な水素化精製条件下、前記更に脱口ウされた潤滑油基油を水素化精製し、次に減圧ストリッピングする上記8 1に記載の方法。

8 4 . 前記脱口ウ触媒は、200:1~30:1のSiO₂:Al₂O₃比を有するモレキュラーシーブを含み、0.1重量%~3.33重量%フレームワークAl₂O₃含量を含む上記7 5に記載の方法。

8 5 . 前記モレキュラーシーブは、EU-1、ZSM-35、ZSM-11、ZSM-57、NU-87、ZSM-22、EU-2、EU-11、ZBM-30、ZSM-48、ZSM-23、又はそれらの組み合わせである上記8 4に記載の方法。 10

8 6 . 前記モレキュラーシーブは、EU-2、EU-11、ZBM-30、ZSM-48、ZSM-23、又はそれらの組み合わせである上記8 4に記載の方法。

8 7 . 前記モレキュラーシーブは、ZSM-48、ZSM-23、又はそれらの組み合 15
わせである上記8 4に記載の方法。

8 8 . 前記モレキュラーシーブは、ZSM-48である上記8 4に記載の方法。

8 9 . 前記脱口ウ触媒は、全表面積に対して25%以上の細孔表面積を含み、前記全表面積は、外部ゼオライトの表面積に等しい上記7 5に記載の方法。 20

9 0 . 前記脱口ウ触媒は、0.1~5重量%白金を含む上記7 5に記載の方法。

9 1 . 前記水素化分解及び脱口ウ工程は、单一反応器で起こる上記7 5に記載の方法。 20

9 2 . 前記水素化分解及び脱口ウ工程は、直列の2つ以上の反応器で起こる上記7 5に記載の方法。

9 3 . 前記水素化分解、脱口ウ及び第2水素化処理工程は、单一反応器で起こる上記8 0に記載の方法。 25

9 4 . 前記水素化分解、脱口ウ及び第2水素化処理工程は、直列の2つ以上の反応器で起こる上記8 0に記載の方法。

9 5 . 前記第1水素化処理、水素化分解、脱口ウ、及び第2水素化処理工程は、直列の2つ以上の反応器で起こる上記8 0に記載の方法。

【0066】

下記は、本開示の実施例であり、限定的なものと解釈されるべきではない。 30

【実施例】

【0067】

実施例1A: 約70/1のSiO₂/Al₂O₃比および好ましいモルフォロジのZSM-48結晶の合成

混合物を、DI水、ヘキサメトニウムクロリド(56%溶液)、Ultrasilシリカ、アルミニン酸ナトリウム溶液(45%)、および50%水酸化ナトリウム溶液の混合物、ならびに約0.15%(反応混合物に対して)のZSM-48種結晶から調製した。この混合物は、次のモル組成:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	約80
H ₂ O/SiO ₂	約15
OH ⁻ /SiO ₂	約0.15
Na ⁺ /SiO ₂	約0.15
テンプレート/SiO ₂	約0.02

を有した。

【0068】

混合物を、48時間250RPMで攪拌しながら5ガロンのオートクレーブ中320°F(160)で反応させた。生成物を濾過し、脱イオン(DI)水で洗浄し、250°F(120)で乾燥させた。合成されたままの材料のXRDパターンは、ZSM-48 50

トポロジの典型的な純粋相を示した。合成されたままの材料のSEMは、(約0.05ミクロンの平均結晶サイズの)小さい不規則形状結晶の塊からなったことを示す。生じたZSM-48結晶は、約71のSiO₂/Al₂O₃モル比を有した。合成されたままの結晶を、室温での硝酸アンモニウム溶液での3つのイオン交換によって水素形態へ転化し、250°F(120°C)での乾燥および1000°F(540°C)で4時間の力焼がこれに続いた。生じたZSM-48(70:1 SiO₂:Al₂O₃)結晶は、約290m²/gの全表面積(約130m²/gの外部表面積)、および現在のZSM-48(90:1 SiO₂:Al₂O₃)Alumina結晶より約40%高い、約100のAlph值を有した。H-形態結晶を次に、活性増強のために700°F、750°F、800°F、900°F、および1000°Fで4時間スチーム処理した。これらの処理生成物のAlph值を下に示す：

170(700°F)、150(750°F)、140(800°F)、97(900°F)、および25(1000°F)。

【0069】

実施例1B：サワーサービス脱口ウ触媒の調製

サワーサービス(又は酸性で有用な)水素異性化触媒を、65重量%ZSM-48(約70:1 SiO₂:Al₂O₃、実施例1Aを参照されたい)を35重量%P25-TiO₂バインダーと混合し、1/20インチ四つ葉状形状に押し出すことによって調製した。この触媒を次に、1000°Fで窒素中予備力焼し、硝酸アンモニウムでアンモニウム交換し、完全空气中1000°Fで力焼した。押出物を次に、完全スチーム中750°Fで3時間スチーム処理した。スチーム処理触媒に、硝酸テトラアンミン白金を使用するインシピアントウエットネスによって0.6重量%白金を含浸させ、乾燥させ、次に空气中680°Fで3時間力焼した。ミクロ細孔表面積対全表面積の比は約45%である。

【0070】

実施例2：サワーサービス水素化分解/水素異性化のプロセス評価

本実施例は、水素化分解(HDC)触媒の一部をサワーサービス水素異性化(HI)触媒で置き換えることについての利益を評価する。本研究で使用される水素化分解触媒はZeolite Z-3723触媒であった。

【0071】

表1に示されて例示されるように、反応器、直列の2つの反応器を、水素化分解(HDC)触媒のおおよそ50%を実施例1に記載されたサワーサービス水素異性化(HI)触媒で置き換えることについての利益を評価するために装填した。MVGの供給原料特性を下の表2に示す。

【0072】

【表1】

表1:反応器装填スキーム

反応器#1	ベース HDT/HDC/HDT	サワーサービス HDT/HDC/HI/HDT
- KF-848(水素化処理)	40%	40%
反応器#2		
- KF-848(水素化処理)	30%	30%
- Zeolite Z-3723(水素化分解)	25%	12.5%
- 35/65 TiO ₂ /ZSM-48上の0.6重量%Pt (水素異性化)	-	12.5%
- KF-848(水素化処理)	5%	5%

【0073】

【表2】

表2: MVGO供給原料特性

供給原料特性	MVGO 供給原料
供給原料中の700°F+ (重量%)	90
供給原料流動点、°C	30
溶媒脱口ウ処理油供給原料流動点、°C	-19
溶媒脱口ウ処理油供給原料 100°C粘度、cSt	7.55
溶媒脱口ウ処理油供給原料 VI	57.8
供給原料中の有機硫黄 (重量ppm)	25,800
供給原料中の有機窒素 (重量ppm)	809

【0074】

触媒を先ず、800 psig で 25°F / 時で加熱することによって 225°F まで水素中で乾燥させた。反応器温度が 225°F に達するとすぐに、化学薬品を加えた供給原料 (2.3 重量% S に LGO と混合した DMD5) を、800 psig で 1 LHSV および 1000 scf / B 水素ガス対供給原料比で導入した。触媒を 3 時間浸した後、反応器を 40°F / 時で 450°F まで加熱した。温度を次に、450°F でおおよそ 10 時間保持した。第 2 の化学薬品を加えた供給原料 (2.5 重量% S に MVGO と混合した DMD5) を、800 psig および 450°F で 1 LHSV および 1,500 scf / B 水素ガス対供給原料比で導入した。1 時間後に、反応器温度を 40°F / 時で 610°F まで上げた。温度を次に、610°F でおおよそ 5 時間保持した。反応器を次に、40°F / 時で 664°F まで加熱し、664°F で 15 時間保持した。15 時間後に、硫化が完了し、MVGO 供給原料を装置に導入し、条件を、約 40% 転化率を達成するように調節した。評価の間ずっと、商業的な温度分布をシミュレートするために反応器 #2 を反応器 #1 より約 25°F 高い温度で運転した。サワーサービス水素異性化触媒は、特有のドライダウンまたは反応器へ装填される前の前還元を受けず、上に記載されたような水素化処理および水素化分解触媒と同じ活性化手順にかけられた。

【0075】

プロセス条件、転化率、収率および全液体生成物特性を表 3 にまとめる。ベースケースは、水素化分解触媒のみを含むが、HDC / H1 ケースは、水素化分解触媒および水素異性化触媒を单一反応器に含む。

【0076】

10

20

30

【表3】

表3:パイロットプラント評価

	条件1		条件2		条件3		条件4
	ベース	HDC/HI	ベース	HDC/HI	ベース	HDC/HI	HDC/HI
同等の供給速度、KBD	35		35		35		35
反応器#1温度、°F	680		690		705		720
反応器#2温度、°F	705		715		730		740
処理ガス速度、SCF/B	約4000		約4000		約4000		約4000
全体LHSV、1/時	0.75		0.75		0.75		0.75
圧力、psig	約1250		約1250		約1250		約1250
650°F+転化率、重量%	26	14	26.5	17.0	39.7	29.0	43
収率、容積%							
-ガス(C ₄ -)、重量%	0.4	0.6	0.9	1.0	1.2	NA	2.0
-ナフサ(C ₅ ~350°F)	6.8	2.2	6.8	3.3	11.8	5.0	11.9
-留出物(350~700°F)	28.0	23.5	29.0	24.4	32.0	33.0	39.4
-塔底物(700°F+)	63.8	74.2	63.3	71.5	57.9	62.0	47.6
全液体生成物							
-API比重	31.5	28.0	31.6	28.6	34	31.3	34.3
-硫黄、ppm	486	800	302	400	108	60	50
-窒素、ppm	37	85	24	35	13	10	8
-流動点、°C	-	-	13	7	15	5	-8

【0077】

示されるように、水素化分解触媒の50%をサワーサービス水素異性化触媒で置き換えると、一定の条件で650°F+転化率を低下させるように見える。しかしながら、一定の転化率で、留出物収率は著しく増加し、全液体生成物流動点は著しく低下する。それに応じて、ナフサ収率は低下し、留出物および塔底物生成物の流動点は低下する可能性が高い。塔底物収率は、より低い転化率については似ているが、より高いレベルの転化率についてはより低い。収率を図1、2および3に示す。

【0078】

実施例3：サワーサービス水素化分解／水素異性化のプロセス評価

実施例2からの全液体生成物を集め、蒸留し、燃料および潤滑油収率ならびに特性について分析した。表4~6、および図4を参照されたい。

【0079】

10

20

30

40

【表4】

表4:比較ケースー水素化処理(R1)引き続く水素化分解(R2)

潤滑油特性	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
700°F+転化率、重量%	35	40	43	63	73
潤滑油流動点、℃	41	37	45	37	39
700°F+収率、重量%	65	60	57	37	27

【0080】

10

【表5】

表5:発明ケースー水素化処理(R1)引き続くHDC/脱ロウ処理(R2)についての潤滑油特性

潤滑油特性	HDT/ HDC/ HI						
700°F+転化率、重量%	26	38	39	50	51	63	79
潤滑油流動点、℃	21	12	7	-3	4	-7	-12
100°Cでの潤滑油粘度、cSt		7.2					4.9
潤滑油 V.I.		105					112
700°F+収率、重量%	74	62	61	50	49	37	21
潤滑油%飽和物*		70					84

*%飽和物(重量%)=[1-(700°F+潤滑油の全芳香族化合物(モル/グラム)*計算分子量)]*100

ここで、分子量は、700°F+潤滑油の100°Cおよび40°Cでの動粘性率に基づき計算される

20

【0081】

【表6】

30

表6:発明ケース:比較ケース(HT/HDC)と一緒に水素化処理(R1)引き続くHDC/脱ロウ処理(R2)についてのディーゼル燃料特性

ディーゼル特性	HDT/HDC/HI	比較例
ディーゼル雲り点、℃	-30.3	3.1
ディーゼル計算セタン指数*	51.7	50.4
ディーゼルAPI	34	32
ディーゼル収率、重量%	45	32
700°F+転化率、重量%	50	40

* セタン指数は、ASTM D976に従って計算された

40

【0082】

統合水素化処理 (HDT) 引き続く水素化分解 (HDC) および水素異性化 (HI) は、比較例のそれよりも向上したディーゼル収率およびディーゼル低温特性をもたらした。加えて、計算セタン指数によって示されるように統合プロセスについてのディーゼル品質は、比較例のそれと同等であった。

【0083】

50

実施例 4：高圧でのセミスイートサービス水素化分解のプロセス評価

水素化処理域後の NH_3 および H_2S の中間除去についての利益を評価するために、R1 からの水素化処理 M V G O を、R2 へ送る前に NH_3 を除去するためにストリッピングした。一定の T および LHSV で、転化率および収率のかなりの増加が観察された。

【0084】

【表7】

表7

R1-R2直接力スケード					10
650°F+転化率	重量%	50	54	60	
LPG	重量%	3	3	4	4
ナフサ	重量%	11	13	16	20
留出物	重量%	44	46	46	47
塔底物	重量%	42	38	34	29
R1-ストリップ NH_3 -R2					20
650°F+転化率	重量%	53	63	78	
LPG	重量%	3	3	4	4
ナフサ	重量%	11	15	21	26
留出物	重量%	49	51	52	52
塔底物	重量%	37	31	23	18

【0085】

本明細書に引用される全ての特許および特許申請、試験手順（例えば、ASTM 試験法、UL 法等）、および他の文書は、かかる開示が本発明と矛盾しない程度におよびかかる援用が許される全ての管轄内で参照により完全に援用される。

【0086】

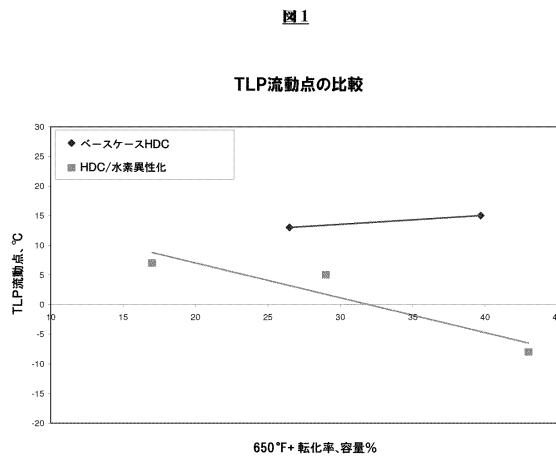
数値下限および数値上限が本明細書にリストされるとき、任意の下限から任意の上限までの範囲が考慮される。本発明の例示的実施形態が詳細に記載されてきたが、様々な他の修正が当業者に明らかであり、本発明の精神および範囲から逸脱することなく当業者によって容易に行われ得ることが理解されるであろう。従って、本明細書に添付された特許請求の範囲が実施例および本明細書に述べられる説明に限定されることは意図されず、むしろ本発明が関係する技術分野の当業者によってその等価物として扱われるであろう全ての特徴を含めて、本発明に存在する特許性のある新規性の特徴を全て本特許請求が包含すると解釈されることが意図される。

30

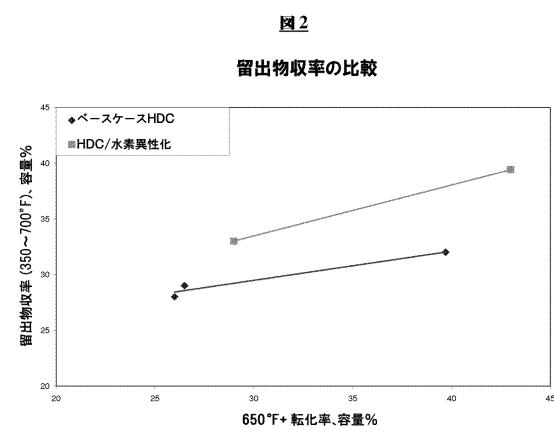
【0087】

本発明は、多数の実施形態および具体的な例に関連して上に記載されてきた。上に詳述された説明を踏まえて多くの変形が当業者に浮かぶであろう。全てのかかる明らかな変形は、添付の特許請求の完全に意図される範囲内である。

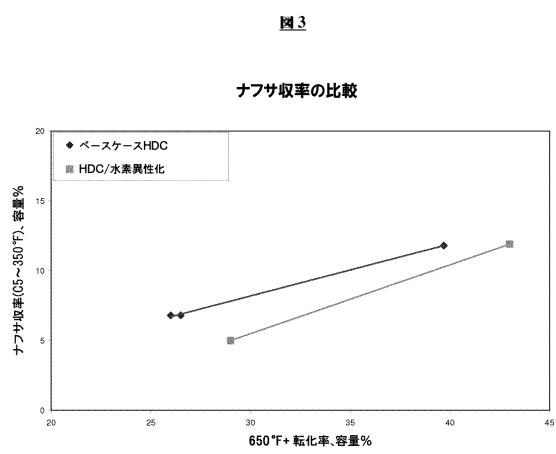
【図1】



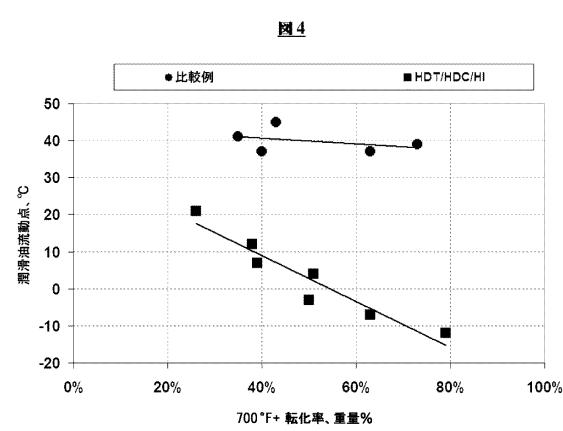
【図2】



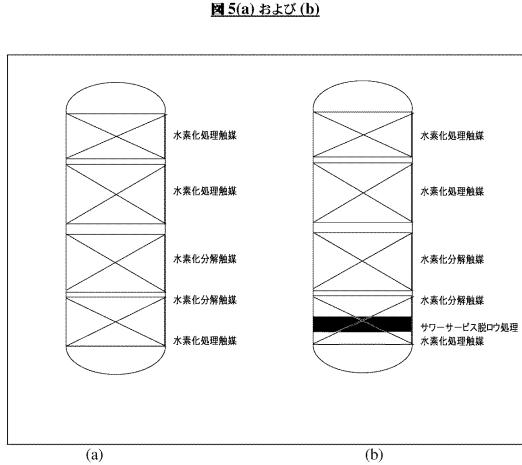
【図3】



【図4】

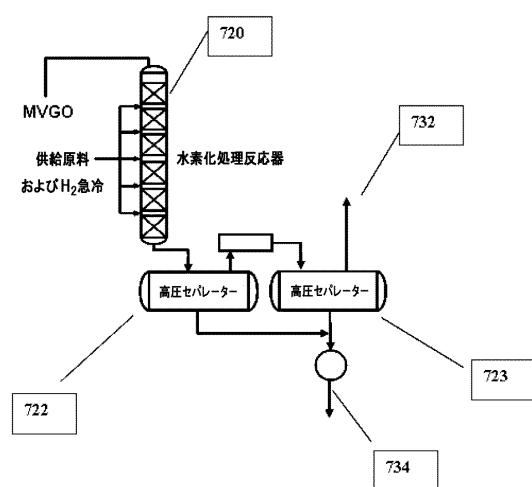


【図5】



【図6】

図6



フロントページの続き

- (72)発明者 ゲイリー・ピー・スクレイチャー
アメリカ合衆国 0 8 8 4 8 ニュージャージー州ミルフォード、メドウ・ラン・ロード 7 番
- (72)発明者 スティーブン・ジェイ・マッカーシー
アメリカ合衆国 1 8 0 3 4 ペンシルベニア州センター・バレー、デボンシャー・ドライブ 4 4 4 0 番
- (72)発明者 クリストファ・エム・ブレンティス
アメリカ合衆国 1 8 0 2 0 ペンシルベニア州ベスレヘム、フランクリン・コート 1 0 2 番
- (72)発明者 ミシェル・ダージュ
アメリカ合衆国 1 8 0 5 5 ペンシルベニア州ヘラータウン、ビオラ・レイン 1 8 4 7 番
- (72)発明者 クリストファー・ジー・オリベリ
アメリカ合衆国 0 8 8 0 1 ニュージャージー州アンデール、ロイス・ブルック・コート 1 6 番
- (72)発明者 トーマス・エフ・デグナン
アメリカ合衆国 0 8 0 5 7 ニュージャージー州ムーアズタウン、パドック・パス 7 3 6 番
- (72)発明者 ジョーズ・ジー・サンティーステバン
アメリカ合衆国 1 8 0 5 5 ペンシルベニア州ヘラータウン、ビオラ・レイン 1 8 4 7 番
- (72)発明者 アジト・ピー・ダンデカー
アメリカ合衆国 0 8 8 0 7 ニュージャージー州ブリッジウォーター、ハナー・ウェイ 3 1 5 番
- (72)発明者 ウィリアム・ジェイ・ノバク
アメリカ合衆国 0 7 9 2 1 ニュージャージー州ベドミンスター、オールド・ファーム・ロード 2 3 0 番
- (72)発明者 ウェニー・エフ・ライ
アメリカ合衆国 0 8 8 0 7 ニュージャージー州ブリッジウォーター、ベルリーブ・コート 6 5 6 番

審査官 澤村 茂実

- (56)参考文献 特表 2 0 0 4 - 5 3 5 4 7 9 (JP, A)
特表 2 0 0 3 - 5 3 1 7 1 2 (JP, A)
特表 2 0 0 2 - 5 3 9 2 7 7 (JP, A)
国際公開第 2 0 0 7 / 0 7 0 5 2 2 (WO, A 1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 1 0 G 1 / 0 0 - 9 9 / 0 0