

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4074668号
(P4074668)

(45) 発行日 平成20年4月9日(2008.4.9)

(24) 登録日 平成20年2月1日(2008.2.1)

(51) Int.Cl.		F I
C 1 O G 65/02	(2006.01)	C 1 O G 65/02
C 1 O G 45/00	(2006.01)	C 1 O G 45/00
C 1 O G 47/00	(2006.01)	C 1 O G 47/00

請求項の数 16 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平10-530160
(86) (22) 出願日	平成9年12月30日(1997.12.30)
(65) 公表番号	特表2001-507740(P2001-507740A)
(43) 公表日	平成13年6月12日(2001.6.12)
(86) 国際出願番号	PCT/US1997/023746
(87) 国際公開番号	W01998/029520
(87) 国際公開日	平成10年7月9日(1998.7.9)
審査請求日	平成16年12月1日(2004.12.1)
(31) 優先権主張番号	08/775,638
(32) 優先日	平成8年12月31日(1996.12.31)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	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 アメリカ合衆国, ニュージャージー州 O 8801-0900, アナンデイル, ルート 22 イースト, 1545, ピー.オー. ボックス 900
(74) 代理人	弁理士 河備 健二
(72) 発明者	グプタ, ラメシュ アメリカ合衆国, ニュージャージー州 O 7922 パークレイ ハイツ, ローレンス ドライブ 57

審査官 澤村 茂実

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単一ストリッパー槽における多段ストリッピングを伴う多段水素処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

それぞれ水素処理触媒(hydroprocessing catalyst)を含有する2段以上の反応段で、水素含有処理ガスの存在下に炭化水素系供給原料を水素処理する方法であって、該方法において

(1) 供給原料の流れについての第1の反応段は、処理ガスの流れについては最後であり、(2) 供給原料の流れについての各連続する下流反応段は、処理ガスの流れについては次の上流段であり、(3) 供給原料と処理ガスは両者とも、各反応段において並流して流れ(flow co-currently)、(4) 各反応段からの液体生成物は、そのストリッピング段において溶解気体をストリッピングされ、(5) 2段以上のストリッピング段が単一のストリッピング槽に収納されており、

さらに該方法は、下記工程(a)~(g)を含むことを特徴とする水素処理方法。

(a) 該炭化水素系供給原料を、第1の反応段において、貫流水素含有処理ガスおよび下流反応段からの循環処理ガスを含む処理ガスの存在下で反応させる工程であって、該反応段は、水素処理触媒を含有し、水素処理条件で運転されて、液体成分と蒸気成分とからなる反応生成物を生成する工程

(b) 該蒸気成分と液体成分とを分離する工程

(c) 該液体成分についてのみのストリッピング域において、該液体成分の流れに対して向流である水蒸気流をストリッピングガス流として用いて、該液体成分から溶解した気体状物質をストリッピングする工程

10

20

(d) 工程(c)の該ストリッピングされた液体成分を、供給原料の流れについての次の下流反応段において反応させる工程であって、該反応段は、水素処理触媒を含有し、水素処理条件で運転されて、液体成分と蒸気成分とからなる反応生成物を生成する工程

(e) 該蒸気成分と該液体成分とを分離する工程

(f) 該液体成分についてのみのストリッピング域において、該液体成分の流れに対して向流である水蒸気流をストリッピングガス流として用いて、該液体成分から溶解した気体状物質をストリッピングする工程

(g) 該液体流が、供給原料についての最後の下流反応段で処理されるまで、(d)、(e)および(f)を繰り返す工程

【請求項2】

供給原料の流れについての少なくとも第1の反応段は、供給流からヘテロ原子を除去するための水素化処理触媒(hydrotreating catalyst)を収納し、0.446~20.790MPa(50~3,000psig)の圧力で100~400の温度の水素化処理条件下で運転されることを特徴とする請求項1に記載の水素処理方法。

10

【請求項3】

すべての反応段は、供給流からヘテロ原子を除去するための水素化処理触媒を含有し、0.446~20.790MPa(50~3,000psig)の圧力で100~400の温度の水素化処理条件下で運転されることを特徴とする請求項2に記載の水素処理方法。

20

【請求項4】

供給原料の流れについての下流の反応段の少なくとも一つは、水素化分解触媒(hydrocracking catalyst)を含有し、200~425の温度および液体の1時間当たりの空間速度0.5~10V/V/Hrの水素化分解条件下で運転されることを特徴とする請求項1に記載の水素処理方法。

【請求項5】

供給原料の流れについての下流反応段の少なくとも一つは、芳香族化合物の水素添加のための水素添加触媒(hydrogenation catalyst)を含有し、40~400の温度、0.790~20.790MPa(100~3,000psig)の圧力の水素添加条件下で運転されることを特徴とする請求項1に記載の水素処理方法。

30

【請求項6】

該水素化処理触媒は、元素周期率表の第V I I I族から選ばれる少なくとも1種類の金属と、第V I族から選ばれる少なくとも1種類の金属とを含み、該金属は無機耐火性担体に担持されていることを特徴とする請求項2に記載の水素処理方法。

【請求項7】

該第V I I I族金属は貴金属、Fe、CoおよびNiからなる群より選択され、該第V I族金属はMoおよびWから選択されることを特徴とする請求項6に記載の水素処理方法。

【請求項8】

少なくとも該第1の反応段は、適切な担体に担持されたCoおよびMoを含む触媒を含有し、少なくとも一つの下流反応段は、適切な担体に担持されたNiおよびMoを含む触媒を含有することを特徴とする請求項7に記載の水素処理方法。

40

【請求項9】

該貴金属は、PtおよびPdから選択されることを特徴とする請求項7に記載の水素処理方法。

【請求項10】

該芳香族水素添加触媒は、無機耐火性担体に担持されたニッケルまたはPtおよびPdから選択される貴金属を含むことを特徴とする請求項5に記載の水素処理方法。

【請求項11】

該水素化分解触媒は、ゼオライト担体に担持された第V I I I族金属を含み、該第V I I I族金属は鉄、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、

50

イリジウムおよび白金からなる群より選択され、さらに該ゼオライト物質は4～12オングストロームの比較的均一な直径を有する結晶孔を有し、かつシリカ/アルミナモル比が3を超えるゼオライトであることを特徴とする請求項4に記載の水素処理方法。

【請求項12】

該第VII族の金属の量は該触媒の全重量に基づいて0.05～30重量%であり、該ゼオライトはモルデン沸石、クリノプチロル沸石、フェリエライト、ダチアルダイト、菱沸石、エリオナイトおよびホージャサイトからなる群より選択されることを特徴とする請求項11に記載の水素処理方法。

【請求項13】

水素化処理反応段である第1の反応段と、水素化分解段である第2の反応段と、芳香族飽和段である第3の反応段の3つの反応段が存在することを特徴とする請求項1に記載の水素処理方法。

10

【請求項14】

少なくとも一つのストリッピング域は、液体からのH₂S、NH₃および他の溶解気体の除去を促すストリッピングメジアン(stripping median)を有することを特徴とする請求項1に記載の水素処理方法。

【請求項15】

ヘテロ原子を除去するための水素化処理段である第1の段と、供給流を低沸点生成物に転化するための水素化分解段である第2の段の2つの反応段があることを特徴とする請求項1に記載の水素処理方法。

20

【請求項16】

少なくとも一つ、ただし全てではない反応段からの液体反応生成物は、溶解した気体状物質をストリッピングすることなく、次の下流反応段へ通されることを特徴とする請求項1に記載の水素処理方法。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は、2段以上の水素処理段で液体石油および化学流を水素処理する方法であって、水素処理段は、別個の反応槽に収納され、また各反応段は水素処理触媒床を含む水素処理方法に関する。第1の反応段からの液体生成物はストリッピング段へ送られ、H₂S、NH₃およびその他溶解気体がストリッピングされる。次いで、ストリッピングされた生成物流は、次の下流反応段へ送られ、その生成物の溶解気体がまたストリッピングされて、生成物は最後の反応段まで次の下流反応段へと送られ、最後の反応段の液体生成物は溶解気体がストリッピングされて、生成物は集められるかまたはさらなる処理のために通過していく。各ストリッピング段は別個の段であるが、すべての段は同一のストリッピング槽に含まれている。

30

発明の背景

より軽くより清浄な供給原料の供給が減少するに従い、石油業界は、石炭、タールサンド、油母頁岩および重質原油のような物質から誘導される比較的高沸点の供給原料に頼らざるを得なくなっている。こういった供給原料は、通常特に環境の観点から非常に望ましくない成分を含有している。望ましくない成分としては、ハロゲン化物、金属ならびに硫黄、窒素および酸素のようなヘテロ原子が挙げられる。さらに、このような望ましくない成分に関して、燃料、潤滑油および化学生成物の規格は常に厳しくなっている。従って、かかる供給原料および生成物流には、望ましくない成分の含量を減じるためにより厳しい品質向上が必要とされている。当然のことながら、より厳しい品質向上をすると、これらの石油流の処理にかなりの費用が加算されてしまう。

40

水素転化(hydroconversion)、水素化分解(hydrocracking)、水素化処理(hydrotreating)および水素異性化(hydroisomerization)をはじめとする水素処理(hydroprocessing)は、より厳しい品質要件に適合するための石油流の改善に重要な役割を担う。例えば、ヘテロ原子の除去、芳香族飽和(aromatic saturation)および沸点の低減に対する要求が高まっている。ヘテロ原子、特に硫黄を輸送燃料流および加熱燃料流から除去するこ

50

とに対する要求が増えてきているため、現在、水素化処理において多くの改善が試みられている。水素化処理（硫黄の除去の場合は水素化脱硫）は、業界によく知られており、通常水素化処理条件で、担持触媒の存在下、石油流を水素で処理するものである。その触媒は、一般的には第ⅤⅠ族金属と、促進物質としての１種類またはそれ以上の第ⅤⅠⅠⅠ族金属とを耐火性担体に担持したものである。水素化脱硫および水素化脱窒に特に適した水素化処理触媒は、通常コバルト、ニッケル、鉄またはこれらの組み合わせのような金属で促進されたアルミナ担持のモリブデンまたはタングステンを含有している。水素化脱硫には、アルミナ担持のコバルト促進モリブデン触媒が最もよく用いられている。一方、水素化脱窒および芳香族飽和には、アルミナ担持のニッケル促進モリブデン触媒が最もよく用いられている。

10

より効果的な水素処理方法に対する要求に適合にあたっては、より活性な触媒の開発と反応槽の設計の改善に主眼が向けられており、様々なハードウェアの構成における改善が提案されてきた。そうした一つに向流設計がある。これは、供給原料を、連続触媒床を通じて、上昇流処理ガス（一般に、水素を含有する処理ガス）とは逆に下流方向に流すものである。供給原料の流れについての下流触媒床は、高性能で、硫黄に敏感な触媒を含有することができる。上昇流処理ガスが硫黄に敏感な触媒を劣化させる H_2S および NH_3 のようなヘテロ原子成分を取り去るためである。かかる向流反応器は商業的な可能性を持っているものの、フラッキングを起こしやすい。すなわち、ここでは上昇流処理ガスおよび気体状生成物が、供給原料の下流方向への流れを妨害する。

その他のプロセス構成としては、単一の反応槽か、別個の複数の反応槽のいずれかにおける複数の反応段を利用するものが挙げられる。ヘテロ原子成分のレベルが逐次低くなるので、より硫黄に敏感な触媒を下流段で用いることができる。欧州特許出願93200165.4号には、単一の反応槽における２段の水素化処理が教示されているが、各反応段からの液体反応流に対する独特のストリッピング配置については示唆されていない。

20

水素処理触媒ならびにプロセス設計に関しては相当数の技術があるが、それでも業界では、さらに改良されたプロセス設計が必要とされている。

発明の概要

本発明によれば、それぞれ水素処理触媒（hydroprocessing catalyst）を含有する２段以上の反応段で、水素含有処理ガスの存在下に炭化水素系供給原料を水素処理する方法であって、該方法において（１）供給原料の流れについての第１の反応段は、処理ガスの流れについては最後であり、（２）供給原料の流れについての各連続する下流反応段は、処理ガスの流れについては次の上流段であり、（３）供給原料と処理ガスは両者とも、各反応段において同時に流れ（flow co-currently）、（４）各反応段からの液体生成物は、そのストリッピング段において溶解気体をストリッピングされ、（５）２段以上のストリッピング段が単一のストリッピング槽に収納されており、さらに該方法は、下記工程（a）～（g）を含むことを特徴とする水素処理方法が提供される。

30

（a）該炭化水素系供給原料を、第１の反応段において、貫流水素含有処理ガスおよび下流反応段からの循環処理ガスを含む処理ガスの存在下で反応させる工程であって、該反応段は、水素処理触媒を含有し、水素処理条件で運転されて、液体成分と蒸気成分とからなる反応生成物を生成する工程

40

（b）該蒸気成分と液体成分とを分離する工程

（c）該液体成分についてのみのストリッピング域において、該液体成分から溶解した気体状物質をストリッピングする工程

（d）工程（c）の該ストリッピングされた液体成分を、供給原料の流れについての次の下流反応段において反応させる工程であって、該反応段は、水素処理触媒を含有し、水素処理条件で運転されて、液体成分と蒸気成分とからなる反応生成物を生成する工程

（e）該蒸気成分と該液体成分とを分離する工程

（f）該液体成分についてのみのストリッピング域において、該液体成分から溶解した気体状物質をストリッピングする工程

（g）該液体流が、供給原料についての最後の下流反応段で処理されるまで、（d）、（

50

e) および (f) を繰り返す工程

本発明の好ましい実施形態において、溶解した気体状物質は H_2S および NH_3 を含有している。

【図面の簡単な説明】

図1は、2段の反応段および2つのストリッピング域を有するストリッピング槽を示す本発明の反応槽である。

図2は、3段の反応段および3つのストリッピング域を有するストリッピング槽を示す本発明の反応槽である。

発明の詳細な説明

本発明における水素処理方法としては、重質石油供給原料の低沸点生成物への水素転化；流出液および高沸点範囲の供給原料の水素化分解；硫黄、窒素および酸素のようなヘテロ原子を除去するための様々な石油供給原料の水素化処理；芳香族化合物の水素添加；ろう（特にフィッシャー・トロプシュろう）の水素異性化および/または接触脱ろう；ならびに重質流の脱メタルが挙げられるがこれに限られるものではない。開環（特にナフタレン環の）もまた水素処理方法と考えられる。

本発明の方法をよりよく理解するために、図1に示した好ましい実施形態を説明する。説明にあたっては、反応段は水素化処理段と仮定する。もちろん、その他上述の水素処理段とすることもできる。種々の反応槽内部構造物、弁、ポンプ、熱電対および熱伝達装置等は簡略化のために図示していない。図1に、水素処理触媒を含む反応段10aを具備する反応槽1aを示す。各反応段の下流は、気/液分離手段12aおよび12bである。各反応段の上流には、また流れ分配手段14aおよび14bがある。ストリッピング槽2には2つのストリッピング域16aおよび16bならびに気/液分離手段18が含まれる。ストリッピング域は単一槽にある必要はない。各ストリッピング域が、特定の反応段からの液体反応生成物について個別のものでありさえすれば、複数の別個の槽を各ストリッピング段で用いることができる。すなわち、各反応段は、固有または個別のストリッピング域と連携している。ストリッピング槽は向流モードで運転される。すなわち、上昇流ストリッピングガス、好ましくは水蒸気を、ライン20経由でストリッピング槽へ導入し、液体反応生成物が各ストリッピング域を通じて下方へ流れていくに従い、両ストリッピング域を通じて上方へ通過する。向流ストリッピングガスは、たいていの燃料生成物において望ましくないと考えられる H_2S および NH_3 のような溶解した気体状不純物を下流液体からストリッピングするのを支援するものである。ストリッピング域は、ストリッピング域のストリッピング能力を高めるのに適したストリッピングメジアン(stripping median)を有しているのが好ましい。好ましいストリッピングメジアンは、溶解した気体を液体から分離するのを促すのに十分な広い表面積を有するようなものである。適したストリッピングメジアンとしては、水素処理技術の当業者によく知られた従来の構造パッキングのような物質のトレイおよび充填床が挙げられるがこれに限られるものではない。

本発明の方法は、図1に関しては、炭化水素系供給原料を反応段10aの触媒床の上方にライン11経由で供給することにより実施される。反応器中の触媒は固定床とするのが好ましい。ただし、これ以外の、例えばスラリーまたは沸騰床のような触媒配置を用いることもできる。供給原料が反応槽に導入され、処理ガスと共に反応段10aの触媒床の上部に沿って分配手段14aにより分配される。分配手段14aでは、水素処理触媒床を通過して、目的の反応が行われる。液体分配手段の種類は、本発明の実施を制限するものではないと考えられるが、シーブトレイ(sieve tray)、泡鐘段(bubble cap tray)またはスプレーノズル、排気筒、管等の付いたトレイのような配置が好ましい。

反応生成物および下降流処理ガスは、ライン13経由で反応槽から気/液分離器12aへと出ていき、そこで蒸気相流出留分がライン15経由で引かれる。蒸気相流出留分を集めることもできるが、少なくともその一部を反応段10bへ進める方が好ましい。蒸気相流を洗浄して H_2S および NH_3 のような汚染物質を除去し、再循環する前に圧縮する(図示せず)のが好ましい。液体反応生成物をライン17経由でストリッピング段16aへ供給し、上昇流ストリッピングガス、好ましくは水蒸気と接触させる。ストリッピング段は上

10

20

30

40

50

述したようにパッキングまたはトレイを有して、液体とストリッピングガスとを接触させる大きな表面積を与えるのが好ましい。ストリッピングされた液体は、気/液分離手段18に集められ、ライン19経由で引かれて、ライン21からの適切な水素含有処理ガスと共に反応段10bの反応槽1へ供給され、そこで分配手段14bを通過する。このとき、供給流が含有する硫黄や窒素のような望ましくない種の量は実質的に少ない。第1の反応段から下降流処理ガスおよび下降流ストリッピングされた液体は、ストリッピングされた反応生成物が目的の反応を行う反応段10bにおいて触媒床を通過する。この触媒床における触媒は、第1反応段における触媒と同一であっても異なってもよい。この第2の反応段における触媒は、処理済み供給流中のヘテロ原子が少なく、処理ガス中のヘテロ種である H_2S および NH_3 が少ないため、高性能触媒であるが、ヘテロ原子による被毒に対してより感度が高い触媒であってもよい。第2の反応段10bからの液体および蒸気反応生成物は、ライン27経由で気/液分離手段12bへ進み、そこで液体留分が第2のストリッピング域16bに進んで、上昇流ストリッピングガスに対して、下方へ流れる。ストリッピング域16bからのストリッピングされた液体がライン23経由でストリッピング槽を出る。両ストリッピング域からの液体反応生成物からストリッピングされた気体状成分は、ライン25経由でストリッピング槽を出る。蒸気流出液の流出ライン25の一部を復水してストリッピング槽(図示せず)に戻すこともできる。第2の反応段10bからの蒸気生成物留分がライン29経由で第1の反応段10aへ進む。

ヘテロ原子のレベルがやや高くても下流反応段で許容される場合もある。例えば、下流反応段の触媒は、その反応段で処理される供給流中の比較的少量のヘテロ原子種 H_2S および NH_3 に比較的耐性がある。このような場合、生成物流がフラッシュされ、蒸気留分が塔頂に引かれ、液体留分が下に集められるストリッパーの代わりに、分離器またはフラッシュドラムを用いるのが望ましい。この液体留分は、ストリッパーから誘導された留分よりもやや高いレベルの H_2S および NH_3 を含有している。単一のストリッピング段の代わりに複数の分離段または装置を用いることも本発明の範囲内である。

上述した通り、反応段は、供給原料および目的の最終生成物に応じていかなる組み合わせの触媒も含むことができる。例えば、供給原料からできる限りのヘテロ原子を除去するのが望ましい場合、両反応段は水素化処理触媒を含む。その段に入った液体流は、元の供給流よりも少量のヘテロ原子を含有し、また H_2S および NH_3 のような反応抑制物が減少されているため、下流反応段の触媒はヘテロ原子により敏感でもよい。ほぼすべてのヘテロ原子を供給流から除去するための水素化処理に本発明を用いるときは、第1の反応段は耐火性担体に担持されたCo-Mo触媒を含有し、下流反応域は耐火性担体に担持されたNi-Mo触媒を含有しているのが好ましい。

本明細書において用いる「水素化処理」という用語は、硫黄や窒素のようなヘテロ原子の除去や芳香族化合物の若干の水素添加に対して、主に活性を有する適した触媒の存在下で水素含有処理ガスを用いる方法のことを言う。本発明に用いるのに適した水素化処理触媒は、従来の水素化処理触媒であれば何でもよく、表面積の広い担体物質、好ましくはアルミナに担持された第V I I I族金属のうち少なくとも1種、好ましくはFe、CoおよびNi、より好ましくはCoおよび/またはNi、最も好ましくはCo、ならびに第V I族金属のうち少なくとも1種、好ましくはMoおよびW、より好ましくはMoからなるようなものを含む。その他の適した水素化処理触媒としては、ゼオライト触媒ならびにPdおよびPtから選ばれる貴金属触媒が挙げられる。2種類以上の水素化処理触媒を同一の反応槽で用いるのも本発明の範囲内である。第V I I I族の金属は、通常約2~20重量%、好ましくは約4~12%の量で存在する。第V I族の金属は、通常約5~50重量%、好ましくは約10~40重量%、より好ましくは約20~30重量%の量で存在する。金属の重量パーセントはすべて担体上である。「担体上」とは、パーセントが担体の重量に基づくことを意味している。例えば、担体が100gの場合、第V I I I族の金属20重量%とは、20gの第V I I I族金属が担体上にあることを意味している。通常の水素化処理温度は、約50~約3,000psig、好ましくは約50~約2,500psigの圧力で、約100~約400の範囲である。供給原料の含有するヘテロ原子が比較的

10

20

30

40

50

少ない場合は、水素化処理方法を排除して、供給原料を芳香族飽和、水素化分解および/または開環反応段へ直接進めてもよい。

図2に、3つの反応段を有する本発明の多段水素処理方法を示す。本発明の一般プロセススキームが供給原料の流れについての第1の反応段が処理ガスの流れについての最後の反応段であるということに従う限りは、いくつの反応段を用いてもよいものと理解される。反応段のいずれかが2個以上の触媒床を有していることも本発明の範囲内である。また、処理ガスはどの反応段でも導入することができる。すなわち、液体の流れについての最後の段に導入する必要はない。追加の処理ガスを各反応段で導入することもできる。処理ガスについての各連続した上流段は、供給原料についての次の連続下流段であるのが好ましい。図2の反応槽100aは反応段110aを、反応槽100bは反応段110bを、反応槽100cは反応段110cを示している。各反応段の下流は、気/液分離手段120a、120bおよび120cである。また、各反応段の上流に流れ分配手段140a、140bおよび140cもある。ストリッピング槽200には、3つのストリッピング域160a、160bおよび160cならびに気/液分離手段180aおよび180bが含まれる。ストリッピング槽は向流モードで運転され、上昇流ストリッピングガス、好ましくは水蒸気はストリッピング域を通過する。ストリッピング域は、下方へ流れる液体と上方へ流れるストリッピングガスの間の物質移動を促進するために、接触トレイまたはパッキングのようなストリッピングメジアンを有しているのが好ましい。ストリッピングメジアンおよび材料は図1で述べたものと同じである。

図2の3段の反応槽にある第1の反応段110aの触媒床の上にライン111経由で供給原料を供給することによって、本発明の方法を実施する。分離手段120bからの処理ガスもライン124経由で反応段110aに進む。供給原料が反応槽に入り、分配手段140aを通過して触媒床の上に分配され、目的の反応を行う触媒床を通過する。反応生成物および下降流処理ガスがライン113経由で気/液分離器120aへ流出され、そこで気体がライン115経由で引かれて他の反応段へと再循環するために送ることができる。気体状流は好ましくは H_2S 、 NH_3 等のような不純物を除去するために洗浄し、再循環する前に圧縮(図示せず)する。液体反応生成物をライン117経由でストリッピング域160aに供給し、 H_2S および NH_3 をはじめとする溶解気体状成分をストリッピングさせる。ストリッピングされた液体を気/液分離手段180aに集め、ライン123経由で引いて反応段110bの上流および流れ分配手段140bの上流にある反応槽100bに供給する。ライン122経由の分離手段120cからの下降流処理ガスと下降流のストリッピングされた液体反応生成物の両方が、反応段110bの触媒床を通過する。第2の反応段110bからの液体反応生成物を、気/液分離手段120b経由で分離し、第2のストリッピング域160bへライン121経由で進ませ、そこでそのストリッピング域を下方へ、ライン127経由でストリッピング槽200に導入される上昇流の水蒸気と向流に流す。ストリッピング域160bからストリッピングされた液体は、気/液分離器180b経由で分離され、ライン119経由で第3の反応段110cへ進み、そこで、流れ分配手段140cの上流、第3の反応段の触媒床を通過して反応槽100cに入る。液体反応物質は気/液分離手段120c経由で分離され、ライン125経由でその他の2つのストリッピング域と同様の、好ましくはストリッピング材料床または適したトレイを有するストリッピング域160cに進み、そこで液体反応物質が上昇流の水蒸気と向流に流れる。清浄なストリッピングされた液体生成物は、ライン129経由でストリッピング槽から引かれる。反応生成物からストリッピングされた気体状成分は、ライン131経由でストリッピング槽から出る。その一部を液化して、ストリッピング槽へと再循環することができる(図示せず)。

本発明の実施に用いる反応段は、所望の反応に適した温度および圧力で運転される。例えば、一般的な水素処理温度は、約50~約3,000psig、好ましくは50~2,500psigの圧力で約40~約450である。

かかる系に用いるのに適した供給原料としては、ナフサ沸点範囲からガスオイルや残油のような重質供給原料にわたるものが挙げられる。通常、沸点範囲は約40~約1000

10

20

30

40

50

である。本発明の実施に用いることのできるかかる供給原料としては、減圧残油、常圧残油、減圧ガスオイル（VGO）、常圧ガスオイル（AGO）、重質常圧ガスオイル（HAGO）、水蒸気分解ガスオイル（SCGO）、脱アスファルト油（DAO）および軽質接触分解サイクル油（LCCO）が挙げられるがこれに限られるものではない。

水素処理において、「水素含有処理ガス」という用語は、目的の反応に少なくとも有効量の水素を含有する処理ガス流のことを言う。反応槽に導入される処理ガス流は、好ましくは少なくとも約50容積%、より好ましくは少なくとも約75容積%の水素を含有している。水素含有処理ガスは、水素に富む気体、好ましくは水素で構成されているのが好ましい。

供給原料の性質および品質向上の所望レベルに応じて、3段以上の反応段が好ましいこともある。例えば、所望の生成物が留出燃料であるときは、硫黄および窒素の含有量は少量であるのが好ましい。さらに、パラフィン、特に直鎖パラフィンを含有する留出液は、芳香族化合物類よりも好ましいとされるナフテンよりも好ましい。これを行うには、少なくとも1種類の下流触媒を水素化処理触媒、水素化分解触媒、芳香族飽和触媒および開環触媒からなる群より選ぶ。高レベルのパラフィンを含む生成物流を生成するのが経済的に実行可能であれば、下流反応段に、芳香族飽和域および開環域を設けるのが好ましい。

下流反応段の一つが水素化分解段である場合には、触媒は、一般的な水素化分解条件で作用する適した従来の水素化分解触媒とすることができる。一般的な水素化分解触媒については、ここにリファレンスとして組み込まれる米国特許第4,921,595号（UPO）に記載されている。かかる触媒は、通常ゼオライトクラッキングベース上に第V I I I族金属水素添加成分を含む。ゼオライトクラッキングベースは、業界ではモレキュラーシーブと呼ばれることもあり、通常シリカ、アルミナならびにナトリウム、マグネシウム、カルシウム、希土類金属等のような交換可能なカチオンを1種類またはそれ以上を含む。さらに、結晶孔は約4~12オングストロームの比較的均一な直径を有しているという特徴がある。約3を超える、好ましくは約6を超える比較的高いシリカ/アルミナモル比を有するゼオライトを用いるのが好ましい。自然界に存在する適したゼオライトとしては、モルデン沸石、クリノプチロル沸石、フェリエライト、ダチアルダイト、菱沸石、エリオナイトおよびホージャサイトが挙げられる。適した合成ゼオライトとしては、ベータ、X、YおよびL結晶型、例えば、合成ホージャサイト、モルデン沸石、ZSM-5、MCM-22ならびに種々の大きな孔を有するZSMおよびMCMシリーズが挙げられる。特に好ましいゼオライトは、ホージャサイト系列のものである。PROC. OF THE ROYAL SOC., 1996年VOL. 452, 813頁（TRACYら）を参照のこと。これらのゼオライトは、メソポア範囲、すなわち20~500オングストロームの、大きな細孔容積を有するものと考えられる脱メタルゼオライトを含んでいてもよいものと考えられる。水素化分解触媒に用いる第V I I I族金属としては、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例示されるがこれに限られるものではない。好ましいのは白金とパラジウムであり、特に好ましいのは白金である。第V I I I族金属の量は、触媒の全重量に基づいて約0.05~30重量%である。金属が第V I I I族の貴金属の場合には、約0.05~約2重量%用いるのが好ましい。水素化分解条件は、温度約200~425、好ましくは約220~330、より好ましくは約245~315、圧力約200~約3,000 psi gおよび時間当たり液空間速度約0.5~10 V/V/Hr、好ましくは約1~5 V/V/Hrである。

芳香族化合物水素添加触媒としては、ニッケル、コバルト-モリブデン、ニッケル-モリブデンおよびニッケル-タングステンが例示されるがこれに限られるものではない。貴金属含有触媒もまた用いることができる。貴金属触媒としては、白金および/またはパラジウムに基づくようなものが例示されるがこれに限られるものではなく、これらは、通常アルミナ、シリカ、アルミナ-シリカ、キースラガー、ケイソウ土、珪藻土マグネシアおよびジルコニアのような耐火性酸化物物質のような適した担体物質に好ましくは担持されている。ゼオライト担体もまた用いることができる。かかる触媒は、通常硫黄および窒素に

10

20

30

40

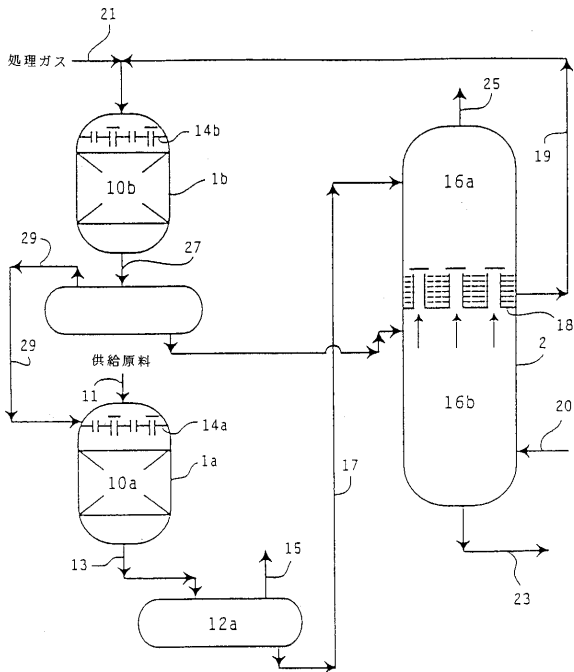
50

より被毒されやすい。芳香族飽和域は、温度約40～約400、より好ましくは約260～約350、圧力約100～約3,000psig、好ましくは約200～約1,200psig、時間当たり液空間速度(LHSV)約0.3～約2V/V/Hrで運転されるのが好ましい。

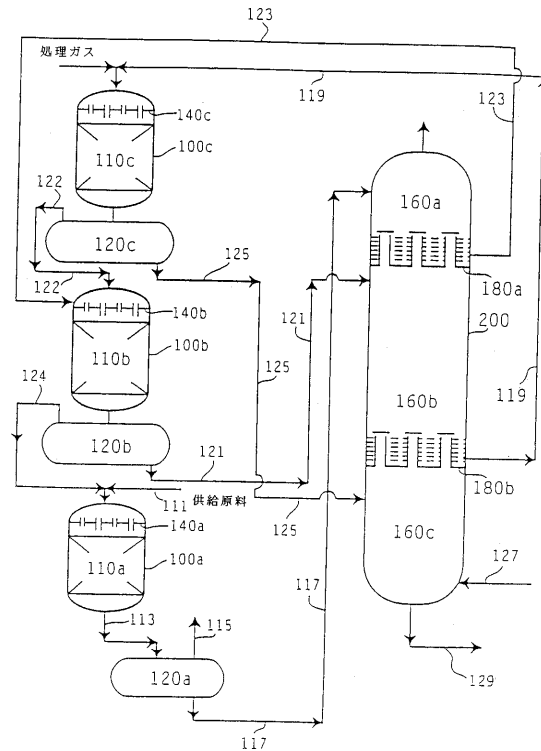
本発明において用いる反応槽の液相は、通常供給原料の高沸点成分である。蒸気相は、通常水素含有処理ガス、H₂SおよびNH₃のようなヘテロ原子不純物および未処理の供給原料中の気化した低沸点成分、ならびに水素処理反応の軽質生成物の混合物である。蒸気相流出液にさらに水素処理が必要な場合には、追加の水素処理触媒を含有する蒸気相反応段へ進み、さらなる反応のために適した水素処理条件に晒すことができる。適度に低レベルのヘテロ原子を既に含有している供給原料を、芳香族飽和および/または分解のための反応段に直接供給することも本発明の範囲内である。ヘテロ原子のレベルを減じるために前処理方法を行う場合には、蒸気と液体を分けて、液体の流出液を適した反応段へ送る。前処理工程からの蒸気は、個別に処理するか、または本発明の反応槽からの蒸気相生成物と組み合わせることができる。ヘテロ原子および芳香族化合物種を大幅に減らすのが望ましい、または回収系へ直接送る場合には、蒸気相生成物にさらに蒸気相水素処理を行ってもよい。

10

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平05 - 271668 (JP, A)
特開平06 - 299168 (JP, A)
特開平06 - 269633 (JP, A)
特開昭55 - 111807 (JP, A)
特開昭61 - 093808 (JP, A)
特開平02 - 153992 (JP, A)
特開平01 - 275693 (JP, A)
特開平03 - 056591 (JP, A)
特表平03 - 504866 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10G 1/00 - 75/04