

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6042328号
(P6042328)

(45) 発行日 平成28年12月14日 (2016. 12. 14)

(24) 登録日 平成28年11月18日 (2016. 11. 18)

(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
C 1 O G 45/02	(2006. 01)	C 1 O G	45/02
C 1 O G 45/44	(2006. 01)	C 1 O G	45/44

請求項の数 20 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2013-518548 (P2013-518548)	(73) 特許権者	390023630
(86) (22) 出願日	平成23年6月28日 (2011. 6. 28)		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
(65) 公表番号	特表2013-532224 (P2013-532224A)		EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY
(43) 公表日	平成25年8月15日 (2013. 8. 15)		アメリカ合衆国, ニュージャージー州 08801-0900, アナンデイル, ルート 22 イースト, 1545, ピー. オー. ボックス 900
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/042082	(74) 代理人	100100158
(87) 国際公開番号	W02012/006044		弁理士 鮫島 睦
(87) 国際公開日	平成24年1月12日 (2012. 1. 12)	(74) 代理人	100138863
審査請求日	平成26年6月24日 (2014. 6. 24)		弁理士 言上 恵一
(31) 優先権主張番号	13/169, 616	(74) 代理人	100132252
(32) 優先日	平成23年6月27日 (2011. 6. 27)		弁理士 吉田 環
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	61/359, 557		
(32) 優先日	平成22年6月29日 (2010. 6. 29)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素の統合水素化分解および脱ロウ処理

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

原料油を有効な水素化処理条件下で水素化処理触媒と接触させて水素化処理された流出物を生成する工程；

前記水素化処理された流出物を分離して気相部分と少なくとも液相を有する残りの部分とを形成する工程；

前記水素化処理された流出物の前記残りの部分を、有効な接触脱ロウ処理条件下で脱ロウ処理して脱ロウ処理された流出物を生成する工程であって、前記脱ロウ処理触媒が、少なくとも1種の脱アルミニウムされていない、一次元の、10員環細孔ゼオライト、及び少なくとも1種の第V I族金属、第V I I I族金属またはそれらの組み合わせを含む工程；

前記脱ロウ処理された流出物を有効な水素化分解条件下で水素化分解する工程；及び前記脱ロウ処理され、水素化分解された流出物を分留して少なくともナフサ製品留分、ディーゼル製品留分および潤滑油基油製品留分を形成する工程を含む、ディーゼル燃料および潤滑油基油の製造方法。

【請求項 2】

有効な水素化分解条件の一環として、又は有効な接触脱ロウ処理条件の一環として導入される水素ガスが、水素化処理されたガス流出物、クリーン水素ガス、リサイクルガスおよびそれらの組み合わせから選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記脱ロウ処理触媒が、 $200 : 1 \sim 30 : 1$ の $SiO_2 : Al_2O_3$ 比を有するモレキュラーシーブを含み、そして 0.1 重量% ~ 3.33 重量%の骨格 Al_2O_3 分を含み、前記脱ロウ処理触媒が、 $0.1 \sim 5$ 重量%の白金を含む、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

前記モレキュラーシーブが、EU-1、ZSM-35、ZSM-11、ZSM-57、NU-87、ZSM-22、EU-2、EU-11、ZBM-30、ZSM-48、ZSM-23、またはそれらの組み合わせである、請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】

前記脱ロウ処理触媒が、少なくとも1種の高表面積または低表面積金属酸化物、耐熱性バインダーを含み、前記バインダーが、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、またはシリカ-アルミナである、請求項1～4のいずれかに記載の方法。

10

【請求項6】

前記金属酸化物、耐熱性バインダーが、前記金属酸化物、耐熱性バインダーとは異なる第2金属酸化物、耐熱性バインダーをさらに含む、請求項5に記載の方法。

【請求項7】

前記脱ロウ処理触媒が、 25% 以上のミクロ細孔表面積の全表面積に対する比からなり、前記全表面積が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く、前記バインダーの表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、請求項1～6のいずれかに記載の方法。

20

【請求項8】

前記水素化分解触媒がゼオライトYベースの触媒である、請求項1～7のいずれかに記載の方法。

【請求項9】

原料油を第1の有効な水素化処理条件下で水素化処理触媒と接触させて水素化処理された流出物を生成する工程；

前記水素化処理された流出物を、第1の有効な脱ロウ処理条件下で接触脱ロウ処理して脱ロウ処理された流出物を生成する工程であって、前記脱ロウ処理触媒が、少なくとも1種の脱アルミニウムされていない、一次元の、 10 員環細孔ゼオライト、および少なくとも1種の第VI族金属、第VII族金属またはそれらの組み合わせを含む工程；

30

前記脱ロウ処理された流出物の少なくとも一部を、第1の有効な水素化分解条件下で水素化分解して水素化分解された流出物を形成する工程；

前記水素化分解された流出物の少なくとも一部を、1種以上の有効な水素処理条件下で少なくとも1種の追加の水素処理触媒に曝して水素処理された流出物を形成する工程であって、前記1種以上の有効な水素処理条件が、第2の有効な脱ロウ処理条件および第2の有効な水素化分解条件から選択される工程；及び

前記水素処理された流出物を分留して少なくともナフサ製品留分、ディーゼル製品留分、および潤滑油基油製品留分を形成する工程を含む、ディーゼル燃料および潤滑油基油の製造方法。

【請求項10】

40

前記脱ロウ処理された流出物全体が、第1の有効な水素化分解条件下の前記水素化分解工程に送られる、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

前記脱ロウ処理された流出物の少なくとも一部を水素化分解する工程が、前記脱ロウ処理された流出物を分離して気相部分と少なくとも液相を有する残りの部分とを形成すること、及び前記脱ロウ処理された流出物の前記残りの部分を水素化分解することを含む、請求項9または10に記載の方法。

【請求項12】

前記水素化分解された流出物の少なくとも一部を少なくとも1種の追加の水素処理触媒に曝す工程が、前記水素化分解された流出物を分離して、気相部分と少なくとも液相を有

50

する残りの部分を形成すること、及び前記水素化分解された流出物の前記残りの部分を水素処理することを含む、請求項 9 ~ 11 のいずれかに記載の方法。

【請求項 13】

前記水素処理された流出物を、分留前に有効な水素化仕上げ条件下で水素化仕上げする工程をさらに含む請求項 9 ~ 12 のいずれかに記載の方法。

【請求項 14】

原料油を有効な水素化処理条件下で水素化処理触媒と接触させて水素化処理された流出物を生成する工程；

前記水素化処理された流出物を分離して第 1 気相部分と少なくとも液相を有する第 1 の残りの部分を形成する工程；

前記水素化処理された流出物の前記第 1 の残りの部分を、有効な接触脱ロウ処理条件下で脱ロウ処理して脱ロウ処理された流出物を生成する工程であって、前記脱ロウ処理触媒が、少なくとも 1 種の脱アルミニウムされていない、一次元の、10 員環細孔ゼオライト、および少なくとも 1 種の第 V I 族金属、第 V I I I 族金属またはそれらの組み合わせを含む工程；

前記水素化処理され、脱ロウ処理された流出物を分離して第 2 気相部分と少なくとも液相を有する第 2 の残りの部分を形成する工程；

前記水素化処理され、脱ロウ処理された流出物の前記第 2 の残りの部分を、有効な水素化分解条件下で水素化分解して、水素化処理され、脱ロウ処理され、水素化分解された流出物を形成する工程；及び

前記水素化処理され、脱ロウ処理され、水素化分解された流出物を分留して少なくともナフサ製品留分、ディーゼル製品留分および潤滑油基油製品留分を形成する工程を含む、ディーゼル燃料および潤滑油基油の製造方法。

【請求項 15】

前記水素化処理され、脱ロウ処理され、水素化分解された流出物の一部が、前記水素化処理された流出物の前記第 1 の残りの部分を脱ロウ処理する工程にリサイクルして戻される、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記水素化処理され、脱ロウ処理され、水素化分解された流出物の一部が、前記水素化処理され、脱ロウ処理された流出物を分離する工程にリサイクルして戻される、請求項 14 または 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記水素化処理され、脱ロウ処理され、水素化分解された流出物を、前記分留する工程の前に有効な水素化仕上げ条件下で水素化仕上げする工程をさらに含む請求項 14 ~ 16 のいずれかに記載の方法。

【請求項 18】

前記水素化処理された流出物の前記第 1 の残りの部分が、少なくとも 1000 w p p m の液体およびガス状態中の総硫黄分を有する、請求項 14 ~ 17 のいずれかに記載の方法。

【請求項 19】

原料油を有効な水素化処理条件下で水素化処理触媒と接触させて水素化処理された流出物を生成する工程；

前記水素化処理された流出物を、有効な接触脱ロウ処理条件下で脱ロウ処理して脱ロウ処理された流出物を生成する工程であって、前記脱ロウ処理触媒が、少なくとも 1 種の脱アルミニウムされていない、一次元の、10 員環細孔ゼオライト、及び少なくとも 1 種の第 V I 族金属、第 V I I I 族金属またはそれらの組み合わせを含む工程；

前記水素化処理され、脱ロウ処理された流出物を分離して気相部分と少なくとも液相を有する残りの部分とを形成する工程；

前記水素化処理され、脱ロウ処理された流出物の前記残りの部分を、有効な水素化分解条件下で水素化分解して、水素化処理され、脱ロウ処理され、水素化分解された流出物を

10

20

30

40

50

形成する工程；及び

前記水素化処理され、脱ロウ処理され、水素化分解された流出物を分留して少なくともナフサ製品留分、ディーゼル製品留分および潤滑油基油製品留分を形成する工程を含む、ディーゼル燃料および潤滑油基油の製造方法。

【請求項 20】

原料油を第 1 の有効な水素化処理条件下で水素化処理触媒と接触させて水素化処理された流出物を生成する工程；

前記水素化処理された流出物を、第 1 の有効な接触脱ロウ処理条件下で脱ロウ処理して脱ロウ処理された流出物を生成する工程であって、前記脱ロウ処理触媒が、少なくとも 1 種の脱アルミニウムされていない、一次元の、10 員環細孔ゼオライト、および少なくとも 1 種の第 V I 族金属、第 V I I I 族金属またはそれらの組み合わせを含む工程；

10

前記脱ロウ処理された流出物を分離して気相部分と少なくとも液相を有する残りの部分とを形成する工程；

前記脱ロウ処理された流出物の前記残りの部分の少なくとも一部を、第 1 の有効な水素化分解条件下で水素化分解して水素化分解された流出物を形成する工程；

前記水素化分解された流出物の少なくとも一部を、1 種以上の有効な水素処理条件下で少なくとも 1 種の追加の水素処理触媒に曝して水素処理された流出物を形成する工程であって、前記 1 種以上の有効な水素処理条件が、第 2 の有効な脱ロウ処理条件および第 2 の有効な水素化分解条件から選択される工程；及び

前記水素処理された流出物を分留して少なくともナフサ製品留分、ディーゼル製品留分、および潤滑油基油製品留分を形成する工程を含む、ディーゼル燃料および潤滑油基油の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、ディーゼル燃料および潤滑油基油を製造するための硫黄含有原料油および/または窒素含有原料油の処理システム（又は設備）および方法を提供する。

【背景技術】

【0002】

炭化水素原料油の水素化分解は、ディーゼル燃料および潤滑油への減圧ガスオイル（又は減圧軽油）（VGO）原料油の転化などの、より低価値の炭化水素留分をより高価値の製品へ転化するために多くの場合に用いられている。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。

30

【0003】

潤滑油基油の一分類方法は、American Petroleum Institute（米国石油協会）（API）によって用いられているものである。APIグループ I I 基油は、90 重量%以上の飽和物含有率、0.03 重量%以下の硫黄分および 80 よりも大きいが 120 未満の V I を有する。APIグループ I I I 基油は、V I が少なくとも 120 であることを除いてグループ I I 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、適切な原料からのグループ I I およびグループ I I I 基油の製造に典型的には好適である。

40

【0004】

特許文献 1 は、潤滑油基油および任意選択的に流出物生成物を製造するための原料の処理方法を記載している。原料は、水素化処理され、次に中間分離なしに水素化分解される。水素化分解用の触媒の例は、担持 Y またはベータゼオライトであることができる。この触媒はまた、Ni と Mo との組み合わせなどの、水素化 - 脱水素化金属を含む。被水素化処理、被水素化分解流出物は、次に大気圧蒸留される。340 よりも上で沸騰する部分は、水素化 - 脱水素化元素を含む結合モレキュラーシートの存在下に接触脱ロウ処理され

50

る。このモレキュラーシーブはZSM-48、EU-2、EU-11、またはZBM-30であることができる。水素化-脱水素化元素は、PtまたはPdなどの、第VII族の貴金属であることができる。

【0005】

特許文献2は、潤滑油基油および任意選択的に留出物生成物の製造方法を記載している。1000wppm未満の硫黄分の原料が提供される。任意選択的に、原料は、被水素化処理原料であることができる。任意選択的に、原料は、ゼオライトY含有触媒の存在下に水素化分解された原料などの、被水素化分解原料であることができる。原料は、酸性担体上の貴金属上で転化される。この転化原料全体は、脱ロウ処理触媒の存在下に脱ロウ処理することができる。

10

【0006】

特許文献3は、炭化水素原料に関して転化を行うための触媒およびこの触媒の使用方法を記載している。この触媒は、YゼオライトならびにZBM-30、ZSM-48、EU-2、およびEU-11から選択されるゼオライトを両方とも含む。原料の硫黄分を15wppmに低下させるための原料の第1段階水素化処理、引き続く2つのゼオライトを含有する触媒を使用する水素処理ありの、2段階プロセスの例が提供されている。水素化処理段階からの流出物が、分離なしに二重ゼオライト触媒に転送されるように思われる選択肢もまた記載されているが、そのようなプロセスのための最初の原料の硫黄レベルの例は、まったく提供されていない。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許第6,884,339号明細書

【特許文献2】米国特許第7,371,315号明細書

【特許文献3】米国特許第7,300,900号明細書

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0008】

ある実施形態においては、ディーゼル燃料および潤滑油基油の製造方法が提供される。この方法は、原料油を第1の有効な水素化処理条件下で水素化処理触媒と接触させて被水素化処理（又は水素化処理された）流出物を生成する工程と；被水素化処理流出物を分離して気相部分と少なくとも液相を有する残りの部分とを形成する工程と；被水素化処理流出物の残りの部分を、有効な接触脱ロウ処理条件下で脱ロウ処理して被脱ロウ処理（又は脱ロウ処理された）流出物を生成する工程であって、脱ロウ処理触媒が、少なくとも1種の脱アルミニウムされていない、一次元の、10員環細孔ゼオライト、および少なくとも1種の第VI族金属、第VII族金属またはそれらの組み合わせを含む工程と；被脱ロウ処理流出物を有効な水素化分解条件下で水素化分解して被水素化処理（又は水素化処理された）流出物を形成する工程と；被水素化処理流出物を分留して少なくともナフサ製品留分、ディーゼル製品留分および潤滑油基油製品留分を形成する工程とを含む。任意選択的に、脱ロウ処理触媒は、少なくとも1種の低表面積金属酸化物、耐熱性バインダーを含むこと

30

40

【0009】

別の実施形態においては、ディーゼル燃料および潤滑油基油の製造方法が提供される。この方法は、原料油を有効な水素化処理条件下で水素化処理触媒と接触させて被水素化処理（又は水素化処理された）流出物を生成する工程と；被水素化処理流出物を、有効な接触脱ロウ処理条件下で脱ロウ処理して被脱ロウ処理（又は脱ロウ処理された）流出物を生成する工程であって、脱ロウ処理触媒が、少なくとも1種の脱アルミニウムされていない、一次元の、10員環細孔ゼオライト、および少なくとも1種の第VI族金属、第VII族金属またはそれらの組み合わせを含む工程と；被脱ロウ処理、被水素化処理流出物を分離して気相部分と少なくとも液相を有する残りの部分とを形成する工程と；被脱ロウ処

50

理、被水素化処理流出物の残りの部分を、有効な水素化分解条件下で水素化分解して被水素化分解（又は水素化分解され）、被脱ロウ処理、被水素化処理流出物を形成する工程と；被水素化分解、被脱ロウ処理、被水素化処理流出物を分留して少なくともナフサ製品留分、ディーゼル製品留分および潤滑油基油製品留分を形成する工程とを含む。

【 0 0 1 0 】

別の実施形態においては、ディーゼル燃料および潤滑油基油の製造方法が提供される。この方法は、原料油を第1の有効な水素化処理条件下で水素化処理触媒と接触させて被水素化処理（又は水素化処理された）流出物を生成する工程と；被水素化処理流出物を第1の有効な接触脱ロウ処理条件下で脱ロウ処理して被脱ロウ処理（又は脱ロウ処理された）流出物を生成する工程であって、脱ロウ処理触媒が、少なくとも1種の脱アルミニウムされてい
 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種の第VI族金属、第VII族金属またはそれらの組み合わせを含む工程と；被脱ロウ処理流出物の少なくとも一部を、第1の有効な水素化分解条件下で水素化分解して被水素化分解（又は水素化分解された）流出物を形成する工程と；被水素化分解流出物の少なくとも一部を、1つ以上の有効な水素処理条件下で少なくとも1つの追加の水素処理触媒に曝して被水素処理流出物を形成する工程であって、1つ以上の有効な水素処理条件が、第2の有効な脱ロウ処理条件および第2の有効な水素化分解条件から選択される工程と；被水素処理流出物を分留して少なくともナフサ製品留分、ディーゼル製品留分、および潤滑油基油製品留分を形成する工程とを含む。任意選択的に、脱ロウ処理触媒は、少なくとも1つの低表面積金属酸化物、耐熱性バインダーを含むことができる。

10

20

【 0 0 1 1 】

さらに別の実施形態においては、ディーゼル燃料および潤滑油基油の製造方法が提供される。この方法は、原料油を有効な水素化処理条件下で水素化処理触媒と接触させて被水素化処理（又は水素化処理された）流出物を生成する工程と；被水素化処理流出物を分離して第1気相部分と少なくとも液相を有する第1の残りの部分とを形成する工程と；被水素化処理流出物の第1の残りの部分を、有効な接触脱ロウ処理条件下で脱ロウ処理して被脱ロウ処理（又は脱ロウ処理された）流出物を生成する工程であって、脱ロウ処理触媒が、少なくとも1種の脱アルミニウムされてい
 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種の第VI族金属、第VII族金属またはそれらの組み合わせを含む工程と；被脱ロウ処理、被水素化処理流出物を分離して第2気相部分と少なくとも液相を有する第2の残りの部分とを形成する工程と；被脱ロウ処理、被水素化処理流出物の残りの部分を、有効な水素化分解条件下で水素化分解して被水素化分解（又は水素化分解され）、被脱ロウ処理、被水素化処理流出物を形成する工程と；被水素化分解、被脱ロウ処理、被水素化処理流出物を分留して少なくともナフサ製品留分、ディーゼル製品留分および潤滑油基油製品留分を形成する工程とを含む。任意選択的に、脱ロウ処理触媒は、少なくとも1つの低表面積金属酸化物、耐熱性バインダーを含むことができる。

30

【 0 0 1 2 】

さらにその上別の実施形態においては、ディーゼル燃料および潤滑油基油の製造方法が提供される。この方法は、原料油を第1の有効な水素化処理条件下で水素化処理触媒と接触させて被水素化処理（又は水素化処理された）流出物を生成する工程と；被水素化処理流出物を、第1の有効な接触脱ロウ処理条件下で脱ロウ処理して被脱ロウ処理（又は脱ロウ処理された）流出物を生成する工程であって、脱ロウ処理触媒が、少なくとも1種の脱アルミニウムされてい
 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種の第VI族金属、第VII族金属またはそれらの組み合わせを含む工程と；被脱ロウ処理流出物を分離して気相部分と少なくとも液相を有する残りの部分とを形成する工程と；被脱ロウ処理流出物の残りの部分の少なくとも一部を、第1の有効な水素化分解条件下で水素化分解して被水素化分解（又は水素化分解された）流出物を形成する工程と；被水素化分解流出物の少なくとも一部を、1つ以上の有効な水素処理条件下で少なくとも1つの追加の水素処理触媒に曝して被水素処理流出物を形成する工程であって、1つ以上の有効な水素処理条件が、第2の有効な脱ロウ処理条件および第2の有効な水素化分解条件から

40

50

選択される工程と；被水素処理流出物を分留して少なくともナフサ製品留分、ディーゼル製品留分、および潤滑油基油製品留分を形成する工程とを含む。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の実施形態による多段階反応系の例を概略的に示す。

【図2】第1反応段階についての触媒構成の例を概略的に示す。

【図3】第2反応段階についての触媒構成の例を概略的に示す。

【図4】様々な処理構成についての予測される転化率を示す。

【図5】本発明の代替実施形態による多段階反応系の例を概略的に示す。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本明細書における「発明を実施するための形態」およびクレーム内のすべての数値は、示された値を「約」または「おおよそ」で修飾され、当業者によって予期されるであろう実験誤差および変動を考慮している。

【0015】

概観

重質留出物またはガスオイル（又は軽油）型原料などの、より重質の原料を処理するための一選択肢は、水素化分解を用いて原料の一部を転化することである。原料の一部は、ナフサおよびディーゼル燃料製品用に使用することができる700°F（371℃）部分などの、特定の沸点未満で転化され、一方残りの未転化部分は、潤滑油基油として使用することができる。

【0016】

ディーゼルおよび/または潤滑油基油収率の向上は、脱ロウ処理触媒の使用によって可能にされる代替の構成にある程度は基づくことができる。たとえば、ゼオライトYベースの水素化分解触媒は、環状および/または分岐炭化水素のクラッキングに対して選択的である。分岐がほとんどないまたはまったくないパラフィン分子は、所望レベルの転化率を達成するために苛酷な水素化分解条件を必要とする可能性がある。これは、原料中の環状分子および/またはより強く分岐した分子の過分解をもたらす得る。接触脱ロウ処理プロセスは、パラフィン分子の分岐を増加させることができる。これは、増加した数の分岐を持ったパラフィン分子をより低い沸点の化学種に転化するその後の水素化分解段階の能力を高めることができる。

【0017】

様々な実施形態においては、より高沸点の分子が転化することを最小限にしながら、ナフサおよび他のより価値の少ない化学種への、サワーまたはスイート環境での使用に好適である脱ロウ処理触媒を選択することができる。一選択肢は、サワー脱ロウ処理段階を第1スイート水素化分解段階の前に第1サワー段階の一環として含むことであることができる。あるいは、この利益は、スイート脱ロウ処理および水素化分解を組み合わせた段階を第1サワー水素化処理段階の後に有することによって実現することができる。高压分離段階は、NH₃またはH₂Sなどの、気相汚染物質の一部を除去するためにサワー段階とスイート段階との間に用いることができる。任意選択的に、水素化分解からの流出物は、1つ以上の追加の脱ロウ処理および/または水素化分解段階またはプロセスに曝すことができる。任意選択的に、水素化仕上げプロセスは、水素処理流出物の分留の前に用いることができる。

【0018】

本発明により使用される脱ロウ処理触媒は、硫黄原料の存在下で従来型脱ロウ処理触媒と比べて活性利点を提供することができる。脱ロウ処理との関連で、硫黄原料は、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の硫黄を含有する原料を表すことができる。原料と水素ガスとの混合物は、1,000重量ppm以上の硫黄、または5,000重量ppm以

10

20

30

40

50

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。さらに別の実施形態においては、硫黄は、ガス中にのみに、液体中にのみまたは両方に存在してもよい。本発明開示のためには、これらの硫黄レベルは、被水素化処理原料油基準で百万重量部当たりの重量部(ppm)単位での脱ロウ処理段階に供給される液体およびガス形態中の総計硫黄と定義される。

【0019】

この利点は、低表面積金属酸化物耐熱性バインダーと組み合わせて10員環細孔、一次元ゼオライトを含む触媒の使用によって達成することができ、それらの両方は、ミクロ細孔表面積対全表面積の高い比を得るように選択される。あるいは、ゼオライトは、低いシリカのアルミナに対する比を有する。別の代替形態として、触媒は、非結合10員環細孔、一次元ゼオライトを含むことができる。脱ロウ処理触媒はさらに、第V I I I族金属、好ましくは第V I I I族貴金属などの、金属水素化機能を含むことができる。好ましくは、脱ロウ処理触媒は、Z S M - 4 8またはZ S M - 2 3などの、一次元10員環細孔触媒である。

10

【0020】

外部表面積および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を意味する。これらの表面積は、B E T法を表面積測定のために用いる窒素ポロシメトリーデータの解析に基づいて計算される。(たとえば、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、脱ロウ処理触媒中のゼオライトの一次元細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関与するであろう。外部表面積は、触媒内のゼオライトかバインダーかのどちらかに起因することができる。

20

【0021】

原料油

広範囲の石油および化学原料油が、本発明に従って水素処理することができる。好適な原料油としては、全原油および減圧原油、常圧および減圧残油、プロパン脱瀝残油、たとえば、ブライトストック、循環油、F C C塔底物、常圧および減圧ガスオイルならびにコーカーガスオイルなどのガスオイル、生ヴァージン留出物などの軽質から重質留出物、水素化分解物、被水素化処理油、被脱ロウ処理油、スラックワックス、フィッシャー-トロプシュワックス、ラフィネートなど、ならびにこれらの材料の組み合わせが挙げられる。典型的な原料としては、たとえば、約593 (約1100°F)以下で、通常約350 ~ 500 (約660°F ~ 約935°F)の範囲で沸騰する減圧ガスオイルが挙げられるであろうし、この場合には、生成するディーゼル燃料の割合は対応してより大きい。幾つかの実施形態においては、原料の硫黄分は、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の硫黄であることができる。

30

【0022】

サワー処理環境に耐える段階については、処理段階における硫黄の一部は、水素処理ガスストリーム中の含有硫黄であり得ることに留意されたい。これは、たとえば、H₂Sを不純物として含有する水素処理反応からの流出物水素ストリームが、H₂Sの幾らかまたはすべての除去なしにサワー環境プロセスへの水素インプットとして使用されることを可能にする。H₂Sを不純物として含有する水素ストリームは、本発明によるプロセスの段階の1つからの部分的にきれいにされた被リサイクル水素ストリームであることができるか、または水素ストリームは、別の製油所プロセスからのものであることができる。

40

【0023】

プロセスフロースキーム

下記の考察において、段階は、単一の反応器または複数の反応器に相当することができる。任意選択的に、複数の平行反応器を、プロセスの1つ以上を行うために用いることができるか、または複数の平行反応器を、段階におけるすべてのプロセスのために用いるこ

50

とができる。それぞれの段階および/または反応器は、水素処理触媒を含有する1つ以上の触媒床を含むことができる。下記の考察における触媒の「床」は、部分的な物理触媒床を意味し得ることに留意されたい。たとえば、反応器内の触媒床は、水素化分解触媒で部分的に、そして脱ロウ処理触媒で部分的に満たすことができる。説明において便宜上、たとえ2つの触媒が単一触媒床と一緒に積み重ねられている可能性があるとしても、水素化分解触媒および脱ロウ処理触媒はそれぞれ、概念的に別個の触媒床とすることができる。

【0024】

様々なプロセスフロースキームが、本発明の様々な実施形態により利用可能である。一例では、原料は最初に、原料を水素化处理触媒の1つ以上の床に曝すことによって水素化处理することができる。被水素化处理原料は次に、脱ロウ処理触媒の1つ以上の床の存在下に脱ロウ処理することができる。被水素化处理原料全体を脱ロウ処理することができるか、または高圧分離工程を、流出物の気相部分を除去するために用いることができる。被水素化处理、被脱ロウ処理原料は次に、水素化分解触媒の1つ以上の床の存在下に水素化分解することができる。再度、流出物全体を水素化分解することができるか、または高圧分離後の残りの部分を水素化分解することができる。水素化分解段階からの流出物は次に、1つ以上の追加の触媒床の存在下に任意選択的に脱ロウ処理するおよび/または水素化分解することができる。あるいは、高圧分離工程のみが任意の分離のために用いられる場合、被水素化处理原料の圧力は、分離の間ずっと維持することができ、それは、様々なプロセス間での再加圧の必要性を減らすかまたは排除することができる。

【0025】

水素化处理、脱ロウ処理、および/または水素化分解の後に、被水素化处理原料は、様々な生成物へと分留することができる。分留のための一選択肢は、被水素化处理原料を、700°F(371)などの、所望の転化温度よりも上または下で沸騰する部分へ分離することであり得る。この選択肢においては、371 未満で沸騰する部分は、ナフサ沸点範囲生成物、ディーゼル沸点範囲生成物、ナフサ沸点範囲生成物よりも軽質の炭化水素、ならびにH₂SおよびNH₃などの水素処理中に発生した汚染物質ガスを含有する部分に相当する。任意選択的に、様々な生成物ストリームの1つ以上は、分留によって別個の生成物として分離することができるか、または371 未満で沸騰する部分からのこれらの生成物の分離は、その後の分留工程において行うことができる。任意選択的に、371 未満で沸騰する部分は、灯油生成物をまた含めるために分留することができる。

【0026】

371 よりも上で沸騰する部分は、塔底留分に相当する。塔底留分は、潤滑油ベース生成物として使用することができる。あるいは、この塔底留分は、1つ以上のタイプの水素処理触媒を含む別の水素処理段階へ通すことができる。第2段階は、水素化分解触媒の1つ以上の床、脱ロウ処理触媒の1つ以上の床、および任意選択的に水素化仕上げ(又は精製)または芳香族飽和触媒の1つ以上の床を含むことができる。第2段階における水素処理のための反応条件は、第1段階において用いられる条件と同じものまたはそれらとは異なるものであることができる。第1段階における水素化处理工程および分留のために、塔底留分の硫黄分は、合わせたガスおよび液体硫黄基準で1000wppm以下、または約500wppm以下、または約100wppm以下、または約50wppm以下、または約10wppm以下であることができる。

【0027】

さらに別の選択肢は、水素化仕上げ触媒または芳香族飽和触媒の1つ以上の床を別個の第3段階および/または反応器に含めることであり得る。下記の考察において、水素化仕上げへの言及は、水素化仕上げか芳香族飽和かのどちらかを意味すると、または別個の水素化仕上げプロセスおよび芳香族飽和プロセスを有することを意味すると理解される。水素化仕上げプロセスが原料中の芳香族化合物の量を低減するために望ましい状況においては、先行の水素処理段階における温度よりも低い温度で水素化仕上げプロセスを操作することが望ましいことであり得る。たとえば、脱ロウ処理プロセスを300 よりも上の温度で操作し、一方水素化仕上げプロセスを280 未満の温度で操作することが望ましい

10

20

30

40

50

こともある。脱ロウ処理プロセスおよび/または水素化分解プロセスとその後の水素化仕上げプロセスとの間の温度差を有することを容易にするための一方法は、触媒床を別個の反応器に収容することである。水素化仕上げプロセスまたは芳香族飽和プロセスは、被水素処理原料の分留の前か後かのどちらかに含めることができる。

【0028】

図1は、本発明の様々な実施形態での使用に好適な2つの反応段階を利用する一般的な反応系の例を示す。図1において、第1反応段階110、高圧分離段階120、および第2反応段階130を含む反応系が示されている。第1反応段階110および第2反応段階130は両方とも、単一反応器として図1においては表されている。あるいは、任意の都合のよい数の反応器を、第1段階110および/または第2段階130のために用いることができる。高圧分離段階120は、第2段階130についての入口圧力に匹敵する圧力で第1段階の流出物からの気相生成物の分離を行うことができる段階である。高圧分離段階120における圧力は少なくとも、第2段階130についての入口圧力であることができるか、またはこの圧力は、高圧分離段階についての圧力の5%内、もしくは10%内であることができる。

10

【0029】

好適な原料油115は、水素含有ストリーム117と一緒に第1反応段階110へ導入される。原料油は、有効な条件下で1つ以上の触媒床の存在下に水素処理される。第1反応段階110からの流出物119は、高圧分離段階120へ通される。分離段階120は、気相留分128と残りの流出物留分126とを生成することができる。気相留分は、 H_2S または NH_3 などの汚染物質ならびに $C_1 \sim C_4$ 炭化水素などの低沸点化学種を両方とも含むことができる。分離段階からの残りの流出物留分126は、第2水素ストリーム137と一緒に、第2水素処理段階130へのインプットとして使用される。残りの流出物留分は、第2段階130において水素処理される。一形態においては、第2反応段階230は、水素化脱ロウ処理触媒および水素化分解触媒を装填された水素処理段階であってもよい。第2段階130からの流出物の少なくとも一部は、第2ナフサ生成物142、第2ディーゼル生成物144、または潤滑油基油生成物146などの、1つ以上の生成物の生成のために分留装置140に送ることができる。分留装置140からの塔底物の別の部分は、任意選択的に第2段階130にリサイクルして147戻すことができる。

20

【0030】

図5は、本発明の代替実施形態での使用に好適な3つの反応段階を利用する一般的な反応系の例を示す。図5において、第1反応段階210、第1高圧分離段階220、第2反応段階230、第2高圧分離段階240、および第3反応段階250を含む反応系が示されている。第1反応段階210、第2反応段階230および第3反応段階250は、単一反応器として図5では表されている。あるいは、任意の都合のよい数の反応器を、第1段階210、第2段階230および/または第3段階250のために用いることができる。第1高圧分離段階220は、第2段階230についての入口圧力に匹敵する圧力で第1段階210の流出物からの気相生成物の分離を行うことができる段階である。第2高圧分離段階240は、第3段階250についての入口圧力に匹敵する圧力で第2段階230の流出物からの気相生成物の分離を行うことができる段階である。第1および第2高圧分離段階220、240における圧力は、それぞれ第2段階230および第3段階250についての少なくとも入口圧力であることができるか、またはこの圧力は、高圧分離段階についての圧力の5%内、もしくは10%内であることができる。

30

40

【0031】

好適な原料油215は、水素含有ストリーム217と一緒に第1反応段階210へ導入される。原料油は、有効な条件下で1つ以上の触媒床の存在下に水素処理される。一形態においては、第1反応段階210は、従来型水素化処理反応器であってもよい。第1反応段階210からの流出物219は、第1高圧分離段階220へ通される。この分離段階220は、第1気相留分228と残りの第1流出物留分226とを生成することができる。一形態においては、第1高圧分離段階230は高圧セパレーターである。第1気相留分2

50

28は、 H_2S または NH_3 などの汚染物質ならびに $C_1 \sim C_4$ 炭化水素などの低沸点化学種を両方とも含むことができる。分離段階からの残りの第1流出物留分226は、第2水素ストリーム237と一緒に第2反応段階水素処理段階230へのインプットとして使用される。残りの第1流出物留分226は、第2反応段階230において水素処理される。一形態においては、第2反応段階230は、脱ロウ処理触媒を装填された水素化脱ロウ処理反応器であってもよい。第2反応段階230からの第2流出物239は、第2高压分離段階240へ通される。第2分離段階240は、第2気相留分238および残りの第2流出物留分236を生成することができる。一形態においては、第2高压分離段階240は高压セパレーターである。第2気相留分238は再び、 H_2S または NH_3 などの汚染物質ならびに $C_1 \sim C_4$ 炭化水素などの低沸点化学種を両方とも含むことができる。第2分留段階240からの残りの第2流出物留分236は、第3水素ストリーム247と一緒に、第3反応段階/水素処理段階250へのインプットとして使用される。残りの第2流出物留分236は、第3反応段階250において水素処理される。一形態においては、第3反応段階230は、水素化分解触媒を装填された水素化分解反応器であってもよい。第3反応段階250からの流出物259の少なくとも一部は次に、ナフサ生成物242、ディーゼル生成物244、または潤滑油基油生成物246などの、1つ以上の生成物の生成のための分留装置(示されていない)に送ることができる。第3反応段階250からの塔底物261の別の一部は任意選択的に、リサイクルストリーム263によって第2反応段階230か、リサイクルストリーム265によって第2分離段階240かそれらの組み合わせかのどれかにリサイクルして戻すことができる。リサイクルストリーム263は、第3反応段階250からの生成物が、ディーゼル生成物244または潤滑油基油生成物246の低温流動特性規格を満たさず、そしてさらなる脱ロウ処理が規格を満たすために必要であるときに利用される。リサイクルストリーム265は、第3反応段階250からの生成物が、ディーゼル生成物244または潤滑油基油生成物246の低温流動特性規格を満たすためのさらなる脱ロウ処理を必要としないときに利用される。別の形態においては、図5のプロセス構成は、水素化仕上げ反応器を第3反応段階の後におよび分留装置の前を含んでもよい。水素化仕上げ反応器は、水素化仕上げ触媒を装填していてもよく、有効な反応条件でランする。

【0032】

図5のプロセス構成は、3段階水素化分解装置においてディーゼル収率を最大にする。この構成は、優れた低温流動特性を有するディーゼル生成物を生成する。最先端技術とは対照的に、水素化分解装置に由来するディーゼル生成物は、理想的な低温流動特性のディーゼルの生成しない可能性があり、製品品質を向上させるためにその後脱ロウ処理されなければならないであろう。図5のプロセス構成を使って、ディーゼル生成物はすべて、低温流動特性要件を満たすためにシステムを出る前に十分に脱ロウ処理されるであろう。

【0033】

図2は、サワー条件下での第1段階に用いることができる4つの触媒構成(A~D)の例を示す。構成Aは、水素化処理触媒を含む第1反応段階を示す。構成Bは、水素化処理触媒および脱ロウ処理触媒の床を含む第1反応段階を示す。構成Cは、水素化処理触媒、脱ロウ処理触媒、および水素化分解の床を含む第1反応段階を示す。ここで触媒の「床」という言及は、触媒が段階内に物理床の一部として提供される実施形態を含み得ることに留意されたい。

【0034】

図3は、第2段階に用いることができる触媒構成(E、F、G、およびH)の例を示す。構成Eは、脱ロウ処理触媒および水素化分解触媒の床を含む第2反応段階を示す。構成Fは、水素化分解触媒および脱ロウ処理触媒の床を含む第2反応段階を示す。構成Gは、脱ロウ処理触媒、水素化分解触媒、および追加の脱ロウ処理触媒の床を含む第2反応段階を示す。構成Gにおいて、脱ロウ処理触媒の床の第2セットは、第1グループの床と同じタイプの脱ロウ処理触媒または異なるタイプの触媒を含み得ることに留意されたい。

【0035】

10

20

30

40

50

任意選択的に、水素化仕上げ触媒の最終床を、構成 E、F、もしくは G のいずれにも追加することができよう。構成 H は、水素化分解触媒、脱ロウ処理触媒、および水素化仕上げ触媒の床ありの、このタイプの構成を示す。上に指摘されたように、各段階は、1 つ以上の反応器を含むことができ、したがって一選択肢は、構成 E、F、もしくは G について示された触媒から離して水素化仕上げ触媒を別個の反応器に収容することであり得る。この別個の反応器は、構成 H に概略的に表されている。水素化仕上げ床は、第 2 (非ソー) 反応段階からの流出物の分留の前か後かのどちらかに含め得ることに留意されたい。結果として、水素化仕上げは、必要ならば、第 2 段階からの流出物の一部に関して行うことができる。

【 0 0 3 6 】

構成 E、F、および G は、燃料生成物および潤滑油基油生成物を両方とも第 1 段階の残りの流出物から製造するために用いることができる。ディーゼル燃料生成物の収率は、構成 E と比べて構成 F についてより高い、そして構成 G についてさらにより高いものであることができる。もちろん、構成の相対的なディーゼル収率は、さらなる転化のために塔底物の一部をリサイクルすることによってなど、修正することができる。

【 0 0 3 7 】

構成 A、B もしくは C のいずれかを構成 E、F、もしくは G のいずれかと、図 1 に示される 2 段階システムなどの、2 段階反応系においてマッチさせることができる。上記組み合わせのいずれかの第 2 段階からの塔底物部分は、グループ II、グループ II+、またはグループ III 基油などの、潤滑油基油として使用するための適切な流動点を有することができる。しかし、芳香族化合物含有率は、原料の性質および選択された反応条件次第で高すぎる可能性がある。それ故水素化仕上げ段階を任意選択的、組み合わせのいずれかとともに用いることができる。

【 0 0 3 8 】

構成 B、C、もしくは D と構成 E、F、もしくは G からの構成との幾つかの組み合わせは、第 2 段階の最初の床と似たタイプの触媒のものである第 1 段階の最終床をもたらすであろうことが指摘される。たとえば、構成 C と構成 G との組み合わせは、第 1 段階の最後の床および第 2 段階の最初の床にの両方に脱ロウ処理触媒を有することをもちたすであろう。この状況は、低温流動特性の所望レベルの改善を依然として達成しながら、あまり苛酷ではない反応条件が各段階において選択されることを逐次段階が可能にすることができるので、依然として有益である。これは、脱ロウ処理触媒を第 1 段階に有するという利益に加えて第 1 段階の流出物から分離されたディーゼル製品の低温流動特性を改善することである。

【 0 0 3 9 】

構成 E、F、G、もしくは H は任意選択的に、さらにより多くの触媒床を含むように拡大できることに留意されたい。たとえば、1 つ以上の追加の脱ロウ処理触媒床および / または水素化分解触媒床を、構成に示される最終脱ロウ処理または触媒床の後に含めることができる。追加の床は、任意の都合のよい順に含めることができる。たとえば、構成 E についての 1 つの可能な拡張は、脱ロウ処理触媒と水素化分解触媒との一連の交互床を有することであろう。一連の 4 つの床については、これは、一連の脱ロウ処理 - 水素化分解 - 脱ロウ処理 - 水素化分解をもたすことができよう。構成 F の同様な拡張は、一連の水素化分解 - 脱ロウ処理 - 水素化分解 - 脱ロウ処理を構成するために用いることができよう。水素化仕上げ触媒床を次に、最終の追加水素化分解触媒床または脱ロウ処理触媒床の後に追加することができよう。

【 0 0 4 0 】

構成 A、B、もしくは C と構成 E、F、G、もしくは H との任意の組み合わせにより、燃料および潤滑油基油製品を製造するための改善された性能をプロセスに提供することができる。上記の構成のいずれも、原料をソー条件下で水素化処理し、次に脱ロウ処理するために用いることができる。原料は次に水素化分解される。脱ロウ処理段階を水素化分解の前に含めることによって、パラフィン系化学種のクラッキングのための水素化分解

10

20

30

40

50

ロセスの有効性を増大させることができる。任意選択的に、これは、所望レベルの転化率を達成するために水素化分解中に必要とされる温度の低下を可能にすることができる。あるいは、これにより、所与のセットのプロセス条件で原料からのディーゼル収率を増加させるために用いることができる。任意選択的な高压分離を含めると、原料を減圧することなく処理条件の過酷さを低減するというさらなる利益を提供することができる。これは、圧縮機および他の設備を各プロセスまたは段階の前に追加しなければならないことを回避することができる。

【0041】

潤滑油基油生成物が望ましい場合、潤滑油基油生成物は、複数の生成物を形成するためにさらに分留することができる。たとえば、2 c S t カット、4 c S t カット、6 c S t カット、および/または6 c S t より高い粘度を有するカットに相当する潤滑油基油生成物を製造することができる。たとえば、少なくとも2 c S t の粘度を有する潤滑油基油製品留分は、変圧器油、低温油圧オイル、またはオートマチックトランスミッション液などの低流動点用途での使用に好適な留分であることができる。少なくとも4 c S t の粘度を有する潤滑油基油製品留分は、この留分が0 W グレードまたは5 W グレードまたは10 W グレードのSAE J300に従って製造されるエンジンオイルに好適であるように、コントロールされた揮発度および低流動点を有する留分であることができる。この分留は、第2段階からのディーゼル(または他の燃料)生成物が潤滑油基油生成物から分離される時点で行うことができるか、またはこの分留は、後で行うことができる。いずれの水素化仕上げおよび/または芳香族飽和も、分留の前か後かのどちらかに行うことができる。分留後に、潤滑油基油製品留分は、エンジンオイルとしてのまたは別の潤滑役務での使用のための適切な添加剤と組み合わせることができる。

【0042】

水素化処理条件

水素化処理は、原料の硫黄、窒素、および芳香族含有率を低下させるために典型的には用いられる。水素化処理条件は、200 ~ 450、または315 ~ 425の温度; 250 p s i g (1 . 8 M P a) ~ 5000 p s i g (34 . 6 M P a) または300 p s i g (2 . 1 M P a) ~ 3000 p s i g (20 . 8 M P a) の圧力; 0 . 2 ~ 10 h⁻¹の液空間速度(LHSV); および200 s c f / B (35 . 6 m³ / m³) ~ 10,000 s c f / B (1781 m³ / m³), または500 (89 m³ / m³) ~ 10,000 s c f / B (1781 m³ / m³) の水素処理比率を含むことができる。

【0043】

水素化処理触媒は典型的には、第VIB族金属(Fisher Scientificによって公表された元素の周期表に基づく)と、第VII族の非貴金属、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と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としては、シリカ、アルミナもしくはチタニア、好ましくはアルミナなどの低酸性酸化物が挙げられる。好ましいアルミナは、50 ~ 200、または75 ~ 150の平均孔径; 100 ~ 300 m² / g、または150 ~ 250 m² / gの表面積; および0.25 ~ 1.0 c m³ / g、または0.35 ~ 0.8 c m³ / gの細孔容積を有するガンマまたはエータなどの多孔質アルミナである。フッ素などのハロゲン是一般に担体の酸性を増加させるので、担体は好ましくはハロゲンで促進されない。

【0044】

好ましい金属触媒としては、アルミナ上のコバルト/モリブデン(酸化物として1 ~ 10%のCo、酸化物として10 ~ 40%のMo)、ニッケル/モリブデン(酸化物として1 ~ 10%のNi、酸化物として10 ~ 40%のCo)、またはニッケル/タングステン(酸化物として1 ~ 10%のNi、酸化物として10 ~ 40%のW)が挙げられる。好適なニッケル/モリブデン触媒の例としては、KF-840、KF-848、またはKF-848もしくはKF-840とNebula-20との積重ね床が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

あるいは、水素化処理触媒は、バルク金属触媒、または担持金属触媒とバルク金属触媒との積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、バルク触媒粒子が金属酸化物として計算される、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つの第V I I I族非貴金属と少なくとも1つの第V I B族金属とを含み、そしてバルク触媒粒子が少なくとも10 m² / gの表面積を有する非担持であることを意味する。本明細書において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る、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つの第V I I I族非貴金属と少なくとも1つの第V I B族金属とを含むことがさらに好ましい。第V I B族金属および第V I I I族非貴金属の量は、V I B T E M - E D Xで容易に測定することができる。

10

【 0 0 4 6 】

1つの第V I I I族非貴金属と2つの第V I B族金属と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ている。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。第V I B族金属対第V I I I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の範囲である。コア-シェル構造化粒子の場合には、これらの比がもちろん、シェル中に含有される金属に適用される。2つ以上の第V I B族金属がバルク触媒粒子中に含有される場合、異なる第V I B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つ以上の第V I I I族非貴金属が適用されるときにも同じことが言える。モリブデンおよびタングステンが第V I B族金属として存在する場合には、モリブデン : タング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、第V I I I族非貴金属はニッケルおよび / またはコバルトからなる。第V I B族金属はモリブデンとタングステンとの組み合わせからなることがさらに好ましい。好ましくは、ニッケル / モリブデン / タングステンおよびコバルト / モリブデン / タングステンおよびニッケル / コバルト / モリブデン / タング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思われる。したがって、沈澱物の活性表面積は使用中に維持される。金属は好ましくは、相当する金属の酸化物化合物として、または触媒組成物が硫化されている場合、相当する金属の硫化物化合物として存在する。

20

【 0 0 4 7 】

本明細書において使用されるバルク金属水素化処理触媒は、少なくとも50 m² / gの、より好ましくは少なくとも100 m² / 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孔径分布は、従来の水素化処理触媒のものとはほぼ同じものであることがまた望ましい。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0.05～5 ml / gの、または0.1～4 ml / gの、または0.1～3 ml / gの、または0.1～2 ml / gの細孔容積を有する。好ましくは、1 nmよりも小さい細孔は存在しない。バルク金属水素化処理触媒は、少なくとも50 nm、または少なくとも100 nmの中央径を有することができる。バルク金属水素化処理触媒は、5000 μm以下、または3000 μm以下の中央径を有することができる。ある実施形態においては、中央粒子径は、0.1～50 μmの範囲に、最も好ましくは0.5～50 μmの範囲にある。

30

40

【 0 0 4 8 】

任意選択的に、水素化処理触媒の1つ以上の床を、第1段階において水素化分解触媒床および / または脱ロウ処理触媒床の下流に配置することができる。水素化処理触媒のこれらの任意選択的な床については、水素化処理条件は、上記の条件と似ているように選択することかできるか、または条件は、独立して選択することができる。

【 0 0 4 9 】

水素化分解条件

水素化分解触媒は、非晶質シリカアルミナ、USYなどのクラッキングゼオライト、または酸性化アルミナなどの、酸性担体上に硫化ベースメタル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

50

合されるかまたは結合させられる。

【0050】

第1段階における(またはさもなければサワー条件下での)水素化分解プロセスは、200 ~ 450 の温度、250 psig ~ 5000 psig (1.8 MPa ~ 34.6 MPa) の水素分圧、 0.2 h^{-1} ~ 10 h^{-1} の液空間速度、および $35.6 \text{ m}^3 / \text{m}^3$ ~ $1781 \text{ m}^3 / \text{m}^3$ (200 SCF/B ~ 10,000 SCF/B) の水素処理ガス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、条件は、300 ~ 450 の範囲の温度、500 psig ~ 2000 psig (3.5 MPa ~ 13.9 MPa) の水素分圧、 0.3 h^{-1} ~ 2 h^{-1} の液空間速度および $213 \text{ m}^3 / \text{m}^3$ ~ $1068 \text{ m}^3 / \text{m}^3$ (1200 SCF/B ~ 6000 SCF/B) の水素処理ガス比率を有するであらう。

10

【0051】

第2段階(または高圧分離後の他の段階)における水素化分解プロセスは、第1段階水素化分解プロセスについて用いられるものと似た条件下で行うことができるか、または条件は異なることができる。ある実施形態においては、第2段階における条件は、第1段階における水素化分解プロセスよりも苛酷ではない条件を有することができる。水素化分解プロセスにおける温度は、第1段階における水素化分解プロセスについての温度よりも10 低い、または20 低い、または30 低いものであることができる。第2段階における水素化分解プロセスについての圧力は、第1段階における水素化分解プロセスよりも100 psig (690 kPa) 低い、または200 psig (1380 kPa) 低い、または300 psig (2070 kPa) 低いものであることができる。

20

【0052】

水素化仕上げおよび/または芳香族飽和プロセス

幾つかの実施形態においては、水素化仕上げプロセスおよび/または芳香族飽和プロセスをまた提供することができる。水素化仕上げおよび/または芳香族飽和は、最後の水素化分解段階または脱ロウ処理段階の後に行うことができる。水素化仕上げおよび/または芳香族飽和は、分留の前か後かのどちらかに行うことができる。水素化仕上げおよび/または芳香族飽和が分留後に行われる場合、水素化仕上げは、1つ以上の潤滑油基油部分に関して行われるなどの、被分留生成物の1つ以上の部分に関して行うことができる。あるいは、最後の水素化分解プロセスまたは脱ロウ処理プロセスからの全流出物は、水素化仕上げするおよび/または芳香族飽和を受けることができる。

30

【0053】

幾つかの状況においては、水素化仕上げプロセスおよび芳香族飽和プロセスは、同じ触媒を使用して行われる単一プロセスと言うことができる。あるいは、1タイプの触媒または触媒系を、芳香族飽和を行うために提供することができ、一方第2の触媒または触媒系を水素化仕上げのために使用することができる。典型的には水素化仕上げプロセスおよび/または芳香族飽和プロセスは、水素化仕上げプロセスまたは芳香族飽和プロセスについてのより低い温度の使用を容易にするなどの、実用的な理由から脱ロウ処理プロセスまたは水素化分解プロセスとは別の反応器で行われるであらう。しかし、水素化分解プロセスまたは脱ロウ処理プロセス後であるが分留前の追加の水素化仕上げ反応器は依然として、概念的に反応系の第2段階の一部と考えることができよう。

40

【0054】

水素化仕上げ触媒および/または芳香族飽和触媒としては、第VI族金属、第VII族金属、およびそれらの混合物を含有する触媒を挙げることができる。ある実施形態においては、好ましい金属としては、強い水素化機能を有する少なくとも1つの金属硫化物が挙げられる。別の実施形態においては、水素化仕上げ触媒は、Pt、Pd、またはそれらの組み合わせなどの、第VII族貴金属を含むことができる。金属の混合物はまた、金属の量が触媒を基準として約30重量%以上であるバルク金属触媒として存在してもよい。好適な金属酸化物担体としては、シリカ、アルミナ、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挙げられる。芳香族飽和のための好ましい水

50

素化仕上げ触媒は、多孔質担体上に比較的強い水素化機能を有する少なくとも1つの金属を含むであろう。典型的な担体材料としては、アルミナ、シリカ、およびシリカ-アルミナなどの非晶質または結晶質酸化物材料が挙げられる。担体材料はまた、ハロゲン化、または特にフッ素化によってなど、改質されてもよい。触媒の金属含有率は多くの場合、非貴金属については約20重量パーセントほどに高い。ある実施形態においては、好ましい水素化仕上げ触媒は、M41Sクラスまたは系統の触媒に属する結晶質材料を含むことができる。M41S系統の触媒は、高シリカ含有率を有するメソ多孔質材料である。例としては、MCM-41、MCM-48およびMCM-50が挙げられる。このクラスの好ましいメンバーはMCM-41である。別個の触媒が芳香族飽和および水素化仕上げのために使用される場合、芳香族飽和触媒は、芳香族飽和に対する活性および/または選択性に基づいて選択することができ、一方水素化仕上げ触媒は、製品の色および多核芳香族低減などの、製品規格を改善するための活性に基づいて選択することができる。

10

【0055】

水素化仕上げ条件は、約125 ~ 約425、好ましくは約180 ~ 約280の温度、約500 psig (3.4 MPa) ~ 約3000 psig (20.7 MPa)、好ましくは約1500 psig (10.3 MPa) ~ 約2500 psig (17.2 MPa)の全圧、および約0.1時間⁻¹ ~ 約5時間⁻¹ LHSV、好ましくは約0.5時間⁻¹ ~ 約1.5時間⁻¹の液空間速度を含むことができる。

【0056】

脱ロウ処理プロセス

様々な実施形態において、接触脱ロウ処理は、水素処理段階の一環として含めることができる。これは、任意の分離前の第1段階の、または高圧分離後の第2段階における一環であることができる。分離が第1段階において行われない場合、この段階の開始時の原料中のいずれの硫黄も、ある形態で接触脱ロウ処理工程に通される流出物中に依然として存在するであろう。たとえば、水素化処理触媒および脱ロウ処理触媒を含む第1段階を考慮されたい。この段階への原料中の有機硫黄の一部は、水素化処理中にH₂Sに転化されるであろう。同様に、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、分離工程なしでは、水素化処理中に形成されたH₂SおよびNH₃は、流出物とともに接触脱ロウ処理段階に進むであろう。分離工程の欠如はまた、水素化分解中に形成されたいずれの軽質ガス(C₁ ~ C₄)も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。有機液体形態および気相(硫化水素)の両方中の水素化処理プロセスからの総計硫黄は、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。本発明開示の目的上、これらの硫黄レベルは、被水素化処理原料油基準で百万重量部当たりの重量部(ppm)単位でのロウ処理段階に供給される液体およびガス形態中の総計硫黄の観点から定義される。

20

30

【0057】

第1反応段階における分離工程の排除は、高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ロウ処理触媒の能力によってある程度は可能となる。従来の触媒は多くの場合、硫黄分を2,300 ppm未満まで下げるための原料油流れの前処理を必要とする。対照的に、4.0重量%までまたはそれ以上の硫黄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。ある実施形態においては、水素含有ガスおよび被水素化処理原料油の液体およびガス形態中の総計硫黄分は、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。硫黄分は、標準ASTM方法D2622によって測定されてもよい。

40

【0058】

水素処理ガス循環ループおよびメイクアップガスは、かなり複数の方法で配置構成し、

50

コントロールすることができる。直接カスケードにおいては、処理ガスは、装置の水素化分解セクションおよび/または脱ロ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水素化処理反応器に入り、ワンスルーであるかまたは循環させることができる。循環モードでは、メークアップガスは、高圧回路中のどこかで装置中へ、好ましくは水素化分解/脱ロウ処理反応器域へ入れることができる。循環モードにおいては、処理ガスは、 H_2S および NH_3 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スクラビングされてもよい。別の形態においては、処理ガスは、清浄化またはスクラビングなしにリサイクルすることができる。あるいは、液体流出物は、 H_2S 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。

【0059】

好ましくは、本発明による脱ロウ処理触媒は、主として炭化水素原料油を異性化させることによって脱ロ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。好適な触媒としては、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挙げられる。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のシリカのアルミナに対する比のZSM-23構造を有するゼオライトは時々SSZ-32と言われ得ることに留意されたい。上記の材料と親近構造である他のモレキュラーシーブとしては、Thet-a-1、NU-10、EU-13、KZ-1、およびNU-23が挙げられる。

【0060】

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、第V族金属および/または第VI族金属である。好ましくは、金属水素化成分は第VI族貴金属である。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。代替の好ましい実施形態においては、金属水素化成分は、第VI族の非貴金属と第V族金属との組み合わせであることができる。好適な組み合わせとしては、Ni、Co、またはFeとMoまたはWとの組み合わせ、好ましくはNiとMoまたはWとの組み合わせを挙げることができる。

【0061】

金属水素化成分は、任意の好都合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、初期湿潤による。たとえば、ゼオライトとバインダーとを組み合わせた後に、合わせたゼオライトおよびバインダーは、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、金属は、イオン交換によって触媒に添加することができ、この場合金属前駆体は、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。

【0062】

触媒中の金属の量は、触媒基準で少なくとも0.1重量%、または触媒基準で少なくとも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、触媒基準で20重量%以下、または10重量%以下、または5重量%以下、または2.5重量%以下、または1重量%以下であることができる。金属がPt、Pd、別の第VI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、0.1~5重量%、好ましくは0.1~2重量%、または0.25~1.8重量%、または0.4~1.5重量%であることができる。金属が第VI族の非貴金属と第V族金属との組み合わせである実施形態については、金属の合わせた量は、0.5重量%~20重量%、または1重量%~15重量%、または2.5重量%~10重量%であることができる。

【0063】

好ましくは、本発明によるプロセスに使用される脱ロウ処理触媒は、シリカのアルミナに対する低い比の触媒である。たとえば、ZSM-48については、ゼオライト中のシリ

10

20

30

40

50

カのアルミナに対する比は、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。様々な実施形態においては、シリカのアルミナに対する比は、30 : 1 ~ 200 : 1、60 : 1 ~ 110 : 1、または70 : 1 ~ 100 : 1であることができる。

【0064】

本発明によるプロセスに有用な脱ロウ処理触媒はまた、バインダーを含むことができる。幾つかの実施形態においては、本発明によるプロセスに使用される脱ロウ処理触媒は、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、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、または $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、または $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の表面積のバインダーを表す。

【0065】

あるいは、バインダー粒径およびゼオライト粒径は、触媒にマイクロ細孔表面積の全表面積との所望の比を提供するように選択される。本発明により使用される脱ロウ処理触媒においては、マイクロ細孔表面積は、脱ロ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、マイ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ずれのバインダーもマイクロ細孔表面積に関与するわけではなく、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マイ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は両方とも、外部表面積の値に関与することができる。好ましくは、脱ロウ処理触媒についてのマイクロ細孔表面積の全表面積との比は、25%以上であろう。

【0066】

ゼオライトは、任意の好都合な方法でバインダーと結合させることができる。たとえば、結合触媒は、ゼオライトおよびバインダー両方の粉末から出発し、粉末を添加水と組み合わせ、十分にすり潰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。押出助剤をまた使用してゼオライトおよびバインダー混合物の押出流動特性を修正することができる。触媒中の骨格（又は骨組）アルミナの量は、0.1 ~ 3.33重量%、または0.1 ~ 2.7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。

【0067】

さらに別の実施形態においては、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。そのような実施形態においては、低表面積バインダーの重量百分率は好ましくは、より高い表面積のバインダーの重量百分率よりも大きい。

【0068】

あるいは、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は、十分に低い表面積を有し、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、任意の従来法によって触媒中へ組み込むことができる。たとえば、1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、押出の前に第2金属酸化物バインダーと混合することができる。

【0069】

さらに別の実施形態においては、脱ロウ処理触媒は自己結合であり、バインダーを含有しない。

【0070】

サワー環境中での接触脱ロウ処理域におけるプロセス条件は、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/時間、好ましくは0.5 ~ 3.0の液空間速度、および $35.6 \sim 1781\text{ m}^3/\text{m}^3$ (200 ~ 10,000 scf/B)、好ましくは $178 \sim 890.6\text{ m}^3/\text{m}^3$ (1000 ~ 5000 scf/B)の水素循環率を含むことができる。

【0071】

第2段階（または高圧分離後の他の環境）における脱ロウ処理については、脱ロウ処理触媒条件は、サワー環境についてのものと似ていることができる。ある実施形態においては、第2段階における条件は、第1段階における脱ロウ処理プロセスよりも苛酷ではない条件を有することができる。脱ロウ処理プロセスにおける温度は、第1段階における脱ロウ処理プロセスについての温度よりも10℃低い、または20℃低い、または30℃低いものであることができる。第2段階における脱ロウ処理プロセスについての圧力は、第1段階における脱ロウ処理プロセスよりも100 psig (690 kPa) 低い、または200 psig (1380 kPa) 低い、または300 psig (2070 kPa) 低いものであることができる。

【0072】

脱ロウ処理触媒合成

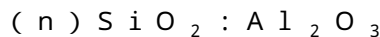
本発明開示の一形態においては、接触脱ロウ処理触媒は、0.1重量%～3.33重量%の骨格アルミナ、0.1重量%～5重量%のPt、200:1～30:1 SiO₂:Al₂O₃比および100 m²/g以下の表面積の少なくとも1つの低表面積、耐熱性金属酸化物バインダーを含む。

【0073】

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ブの一例は、110未満、好ましくは約70～約110のSiO₂:Al₂O₃比のZSM-48である。下記の実施形態においては、ZSM-48結晶は、(200:1以下のSiO₂:Al₂O₃比)有機テンプレートを依然として含有する「合成されたままの」結晶；Na形ZSM-48結晶などの、焼成結晶；またはH形ZSM-48結晶などの、焼成された、イオン交換された結晶の観点から様々に記載されるであろう。

【0074】

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。別の実施形態においては、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。さらに別の実施形態においては、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においては、Siは、Geで置き換えられてもよく、Alは、Ga、B、Fe、Ti、V、およびZrで置き換えられてもよい。

【0075】

合成されたままの形の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。ある実施形態においては、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。別の実施形態においては、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においては、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。ある実施形態においては、合成されたままの形の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においては、合成されたままの形の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。さらに別の実施形態においては、合成されたままの形の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のZSM-48結晶の任意の所与の調製のためには、モル組成物は、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のZSM-48結晶は、合成されたままの形を調製するために使用される反応混合物の反応剤のモル比とはわずかに異なるモル比を有する可能性があることが指摘されるべきである。この結果は、(反応混合物から)形成される結晶への反応混合物の反応剤の100%の不完全な組み込みのために生じる可能性がある。

10

20

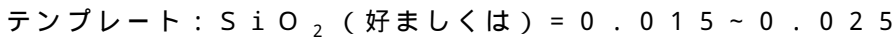
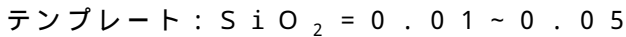
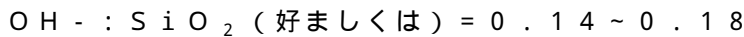
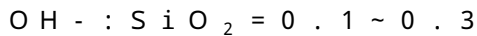
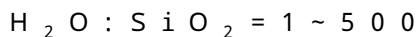
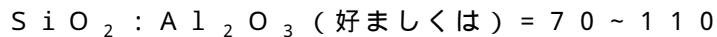
30

40

50

【0076】

ZSM-48組成物は、シリカまたはケイ酸塩、アルミナまたは可溶性アルミン酸塩、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：



10

【0077】

上記の比の中で、2つの範囲が、塩基：シリカ比および構造指向剤：シリカ比の両方について提供されている。これらの比についてより幅広い範囲は、ある量のKenyaiteおよび/または針様モルフォロジのZSM-48結晶の形成をもたらす混合物を包含する。Kenyaiteおよび/または針様モルフォロジが望ましくない状況については、好ましい範囲が用いられるべきである。

【0078】

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。他のシリカ源としては、Zeosil（登録商標）などの沈澱シリカおよびシリカゲルなどの粉末シリカ、Ludox（登録商標）などのケイ酸コロイド状シリカまたは溶解シリカが挙げられる。塩基の存在下に、これらの他のシリカ源は、ケイ酸塩を形成する可能性がある。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 Aluminate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としては、塩化物などの他のアルミニウム塩、アルミニウムアルコラートまたはガンマアルミナなどの水和アルミナ、擬ペーサイトおよびコロイド状アルミナが挙げられる。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水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、ジ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ヘキサメトニウムヒドロキシドなどのヘキサメトニウム塩である。（クロリド以外の）陰イオンは、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、他の陰イ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、N, N, N, N', N', N' -ヘキサメチル - 1, 6 -ヘキサジアンモニウムジクロリドである。

20

30

【0079】

ある実施形態においては、本発明による合成から得られた結晶は、繊維状モルフォロジを含まないモルフォロジを有する。繊維状モルフォロジは、この結晶モルフォロジがZSM-48の接触脱ロウ処理活性を阻害するので、望ましくない。別の実施形態においては、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。代替実施形態においては、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。針様結晶の低い量は、針様結晶が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、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よる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、Kenyaite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、好ましい範囲が用いられるべきである。

40

【0080】

合成されたままのZSM-48結晶は、使用の前にまたはさらなる処理の前に少なくとも部分的に乾燥させられるべきである。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、大気圧または大

50

気圧未満であってもよい。乾燥が部分減圧条件下で行われる場合、温度は、大気圧でのものよりも低くてもよい。

【0081】

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合させられる。バインダーは、所望の使用の温度に耐性があり、耐摩耗性である。バインダーは触媒的に活性であっても不活性であってもよく、バインダーとしては、他のゼオライト、粘土などの他の無機材料ならびにアルミナ、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が挙げられる。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質マトリックス材料としては、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挙げられる。マトリックスは共ゲルの形態にあることができる。結合ZSM-48骨格アルミナは、0.1重量%~3.33重量%の骨格アルミナの範囲にあるだろう。

10

【0082】

触媒の一部としてのZSM-48結晶はまた、金属水素化成分とともに使用されてもよい。金属水素化成分は、第1~18族を有するIUPACシステムに基づく周期表の第6~12族、好ましくは第6族および第8~10族からであってもよい。そのような金属の例としては、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。水素化金属または金属類の量は、触媒を基準として、0.1~5重量%の範囲であってもよい。ある実施形態においては、金属または金属類の量は、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。別の実施形態においては、金属または金属類の量は、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触媒上への金属の装着方法はよく知られており、たとえば、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。

20

30

【0083】

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。シリカ：アルミナ比は、110以下、または90以下、または75以下であることができる。このより低いシリカ：アルミナ比は、本発明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、秀でた活性および選択性ならびに優れた収率を有する。それらはまた、結晶形による健康影響の観点から環境上の利益があり、小さい結晶サイズはまた触媒活性にも有益である。

【0084】

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。たとえば、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。このメチル化は、無水エタノール中で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。この混合物は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。

40

【0085】

上記の方法で製造された指向剤は次に、ヒドロゲルを形成するためにコロイド状シリカ

50

ゾル（30%の SiO_2 ）、アルミナ源、（NaまたはKなどの）アルカリ陽イオン源、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ン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結晶は乾燥させられる。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。

【0086】

下記は、本発明開示の実施例であり、限定的と解釈されるべきではない。

【実施例】

【0087】

実施例1A：約70/1の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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、アルミン酸ナトリウム溶液（45%）、および50%水酸化ナトリウム溶液、ならびに（反応混合物に対して）約0.15%のZSM-48種結晶の混合物から調製した。この混合物は、次のモル組成を有した：

$\text{SiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	約80	
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	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	20

【0088】

この混合物を、5ガロンのオートクレーブ中250RPMで攪拌しながら中320°F（160）で48時間反応させた。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トポロジー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、この材料が（約0.05マイクロメートルの平均結晶サイズの）小さい不規則形状の結晶の凝集塊からなったことを示す。生じたZSM-48結晶は、約71の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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、引き続く250°F（120）での乾燥および1000°F（540）で4時間の焼成によって水素形へ転化した。生じたZSM-48（70:1 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ ）結晶は、約290 m^2/g の全表面積（約130 m^2/g の外部表面積）、および現在のZSM-48（90:1 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ ）アルミナ結晶よりも約40%高い、約100のアルファ値を有した。H形結晶を次に、活性向上のために700°F、750°F、800°F、900°F、および1000°Fで4時間スチーム処理し、これらの処理生成物のアルファ値を下に示す：

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

【0089】

実施例1B：サワーサービス脱ロウ処理触媒の調製

サワーサービス水素異性化触媒は、65重量%のZSM-48（約70/1 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、実施例1Aを参照されたい）を35重量%のP25 TiO_2 バインダーと混合し、1/20インチ四葉体へ押し出すことによって調製した。この触媒を次に、1000°Fで窒素中予備焼成し、硝酸アンモニウムでアンモニウム交換し、フル空气中1000°Fで焼成した。押出物を次にフルスチーム中750°Fで3時間スチーム処理した。被スチーム処理触媒に0.6重量%の白金を、硝酸テトラアミン白金を使用する初期湿潤によって含浸させ、乾燥させ、次に空气中680°Fで3時間焼成した。ミクロ細孔表面積対全表面積の比は約45%である。

【0090】

10

20

30

40

50

実施例 2 ~ 5 は、本発明の実施形態による反応系の部分の利点を実証する。様々な実施形態において、脱ロウ処理工程または水素異性化工程は、第 1 サワー反応段階および第 2 非 Sawyer 反応段階の両方に含めることができる。実施例 3 は、脱ロウ処理触媒を第 2 段階に含めることの利点を実証し、一方実施例 4 および 5 は、脱ロウ処理触媒を第 1 段階に含めることの利点を実証する。

【 0 0 9 1 】

実施例 2 :

表 1 は、本発明の実施形態での処理に好適な中減圧ガスオイル (M V G O) 原料の典型的な特性を示す。

【 0 0 9 2 】

【表 1】

表1: MVGO原料特性

原料特性	MVGO 原料
原料中の700° F+ (重量%)	90
原料流動点、°C	30
溶剤脱ロウ処理油原料流動点、°C	-19
溶剤脱ロウ処理油原料 100°C粘度、cSt	7.55
溶剤脱ロウ処理油原料 VI	57.8
原料中の有機硫黄 (重量ppm)	25,800
原料中の有機窒素 (重量ppm)	809

【 0 0 9 3 】

実施例 3 : 水素化処理 / 水素化分解対水素化処理および水素化脱ロウ処理 / 水素化分解の比較

上記のような M V G O 原料を、パイロットプラントにおいて 2 つの異なる触媒構成を用いて処理した。構成 1 は、バルク水素化処理触媒、その後被水素化処理生成物の高圧分離を含んだ。分離された被水素化処理生成物の液体部分を、ゼオライト Y ベースの触媒を使用する典型的な水素化分解条件下で水素化分解した。構成 2 は、バルク水素化処理触媒、その後被水素化処理生成物の高圧分離を含んだ。分離された被水素化処理生成物の液体部分を水素化脱ロウ処理し、そしてゼオライト Y ベースの水素化分解触媒を使用する典型的な水素化分解条件下で水素化分解した。脱ロウ処理触媒は Z S M - 4 8 ベースの触媒であった。この触媒は、7 0 : 1 シリカ : アルミナ比の約 6 5 重量%の Z S M - 4 8、3 5 重量%のチタニアバインダー、および 0 . 6 重量%の P t を含んだ。

【 0 0 9 4 】

表 2 は、一定温度での水素化分解触媒にわたって得られた 7 0 0 F + 転化率の詳細を提供した。

【 0 0 9 5 】

【表 2】

表2

構成	700F+転化率 %
1	50
2	70

10

20

30

40

50

【 0 0 9 6 】

実施例 4：水素化処理および脱ロウ処理に対する水素化処理の比較

本実施例は、水素異性化（H I）触媒を反応系の最初の段階に含めることの利益を評価する。脱ロウ処理触媒は、Z S M - 4 8 ベースの触媒であった。この触媒は、7 0：1 シリカ：アルミナ比の約 6 5 重量%の Z S M - 4 8、3 5 重量%のチタニアバインダー、および 0 . 6 重量%の P t を含む。

【 0 0 9 7 】

上記のような M V G O 原料を、パイロットプラントにおいて 2 つの異なる触媒構成を用いて処理した。構成 1 は、バルク水素化処理触媒、その後被水素化処理生成物の高压分離を含んだ。分離された被水素化処理生成物の液体部分を、ゼオライト Y ベースの触媒を使用する典型的な水素化分解条件下で水素化分解した。構成 2 は、バルク水素化処理触媒および水素化脱ロウ処理触媒、その後被水素化処理および被水素化脱ロウ処理生成物の高压分離を含んだ。分離された被水素化処理および被水素化脱ロウ処理生成物の液体部分を、ゼオライト Y ベースの水素化分解触媒を使用する典型的な水素化分解条件下で水素化分解した。脱ロウ処理触媒は、Z S M - 4 8 ベースの触媒であった。この触媒は、7 0：1 シリカ：アルミナ比の約 6 5 重量%の Z S M - 4 8、3 5 重量%のチタニアバインダー、および 0 . 6 重量%の P t を含んだ。

【 0 0 9 8 】

表 3 は、一定温度での水素化分解触媒にわたって得られた 7 0 0 F + 転化率の詳細を提供する。

【 0 0 9 9 】

【表 3】

表 3

構成	700F+転化率 %
1	48
2	94

【 0 1 0 0 】

実施例 5：水素化処理および脱ロウ処理に対する水素化処理の比較

本実施例は、水素異性化（H I）触媒を反応系の最初の段階に含めることの利益を評価する。脱ロウ処理触媒は、Z S M - 4 8 ベースの触媒であった。この触媒は、7 0：1 シリカ：アルミナ比の約 6 5 重量%の Z S M - 4 8、3 5 重量%のチタニアバインダー、および 0 . 6 重量%の P t を含む。

【 0 1 0 1 】

上記のような M V G O 原料を、パイロットプラントにおいて 5 つの異なる触媒構成を用いて処理した。構成 1 は、3 0 c m ³ の担持水素化処理触媒（A l b e m a r l e C a t a l y s t C o m p a n y 製の K F - 8 4 8）および 3 0 c m ³ のバルク水素化処理触媒を含んだ。構成 2 は、同じ触媒組み合わせを含んだが、異なる空間速度で操作した。構成 3 は、同じ触媒、および 1 5 c c の Z S M - 4 8 ベースの脱ロウ処理触媒の追加の最終床を含んだ。構成 4 は、3 0 c m ³ のバルク水素化処理触媒、その後 3 0 c m ³ の担持水素化処理触媒を含んだ。構成 5 は、1 5 c m ³ の脱ロウ処理触媒、3 0 c m ³ のバルク水素化処理触媒、および 3 0 c m ³ の担持水素化処理触媒を含んだ。

【 0 1 0 2 】

表 4 は、上記の構成を用いる M V G O 原料の処理から発生した 7 0 0 + ° F 潤滑油基油生成物およびディーゼル生成物の詳細を提供する。表 4 に示されるように、構成のほとんどは、約 3 5 の潤滑油流動点をもたらした。しかし、構成 3 は、約 2 2 の流動点の潤滑油を生成した。構成 3 もまた、改善されたセタン価およびより低い曇点のディーゼル生成物を生成した。表 2 において、セタン指数は、A S T M D 9 7 6 の手順に従って計算

した。

【 0 1 0 3 】

【 表 4 】

表4

構成	ディーゼルセタン 指数 (D976)	ディーゼル曇点 (°C)	700° F+潤滑油 流動点 (°C)
1	46.5	-7	36
2	46	-8	35
3	49	-14	22
4	47	0	35
5	46	-5	33

10

【 0 1 0 4 】

実施例 6 : 脱ロウ処理、その後の水素化分解についての向上したディーゼル収率の例

以下の実施例は、動力学モデルを用いるプロセスシミュレーションに基づく。このシミュレーションにおいて、原料油は、1つ以上のグループの分子として表される。分子のグループは、分子の炭素数および分子の分子クラスに基づく。シミュレーションのために選択される(圧力、温度、水素処理ガス比率、および/または空間速度などの)プロセス条件に基づき、各グループの分子を、そのグループにとって適切な反応次数および反応速度に従って反応させる。異なるタイプまたはグループの分子についての好適な反応速度データは、公表文献から入手することができるか、または反応速度データは、実験によって生み出すことができる。各グループの分子についての反応計算の生成物を、シミュレーションにおけるアウトプット生成物を決定するために用いる。反応計算において、芳香族化合物平衡をまた考慮し、生成物中の計算された芳香族化合物含有率を修正するために用いることができる。

20

【 0 1 0 5 】

動力学モデルを用いてディーゼル生成物収率への中間分離の影響を調査した。同様な2段階構成のペアをモデル化した。1つの構成では2つの段階の間に中間分離がなかった。シミュレート分留は、様々な生成物の収率を測定するために第2段階からの流出物に関して行った。第2構成は、2つの段階間に高圧分離が存在することを除いて似ていた。

30

【 0 1 0 6 】

第1シリーズのシミュレーションにおいて、中間分離なしの構成をモデル化した。第1段階についての700°F+転化率を13%に設定し、一方2つの段階からの総転化率を、400°F~700°Fディーゼル生成物の収率を決定するために変動させた。これは、第1段階および第2段階の両方に水素化分解能力を含む構成に相当する。このシリーズのシミュレーションからの結果を図4に示す。第1シリーズのシミュレーションにおいて、38容積%という最大ディーゼル収率が56%の転化率で予測された。

【 0 1 0 7 】

図4はまた、高圧中間分離を含む構成が用いられる、第2シリーズのシミュレーションを示す。この第2シリーズにおいては、第1シリーズにおけるものと同じ転化量を用いた。図4に示されるように、同じレベルの転化率を達成するために必要とされる温度は、高圧中間分離を含む構成について低下した。原料油からの全ディーゼルおよび潤滑油収率は似ていると予測された。

40

【 0 1 0 8 】

プロセス例

下記は予言的な例である。上記のものと似ているMVG O原料は、2つの段階を有する反応系で処理することができる。第1段階において、原料は、有効な水素化処理条件下で水素化処理される。被水素化処理流出物は次に、サワーサービスでの使用に好適な脱ロウ

50

処理触媒の存在下に脱ロウ処理される。この触媒は、1重量%未満のPtを含浸した結合ZSM-48ゼオライトを含むことができる。被水素化処理、被脱ロウ処理流出物は次に、ゼオライトYをベースとする触媒を使用する有効な水素化分解条件下で水素化分解される。上記のプロセスは、中間分離工程なしに行われる。

【0109】

被水素化分解流出物は次に、高压セパレーターを用いて分離される。この分離は、水素化処理プロセスおよび/または水素化分解プロセス中に発生した H_2S および NH_3 の幾らかを含む気相汚染物質部分を生成する。分離はまた、気相流出物および液相流出物を両方とも含むことができる流出物の残りの部分を生成する。この残りの部分は、1000wppm超であるが、7500wppm未満、好ましくは5000wppm未満、より好ましくは3000wppm未満の合わせた気相および液相硫黄分を有する。

10

【0110】

流出物の残りの部分は、第2反応段階へ通される。第2段階において、残りの部分は、脱ロウ処理されるか、水素化分解されるか、脱ロウ処理され、そして水素化分解されるかのどちらかである。第2段階からの流出物は、ナフサ生成物、ディーゼル生成物、および潤滑油基油生成物を形成するために分留される。任意選択的に、潤滑油基油生成物の一部は、第2反応段階において生成するディーゼルの量を増加させるためにリサイクルされる。任意選択的に、第2段階からの流出物は、分留の前に水素化仕上げすることができる。

【0111】

本明細書に引用されるすべての特許および特許出願、(ASTM方法、UL方法などの)試験手順、ならびに他の公文書は、そのような開示が本発明と矛盾しない程度に、そしてそのような援用が許されるすべての法域について参照により完全に援用される。

20

【0112】

数値の下限および数値の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。本発明の例示的な実施形態が詳細に記載されてきたが、様々な他の修正形態が当業者には明らかであり、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は理解されるであろう。したがって、本明細書に添付されたクレームの範囲が本明細書に述べられた実施例および説明に限定されることは意図されず、クレームは、本発明が関係する技術分野の当業者によってその均等物として取り扱われるであろうすべての特徴を含めて、本発明に存在する特許性のある新規性の特徴をすべて包含すると解釈されることが意図される。

30

【0113】

本発明は、多数の実施形態および具体的な実施例に関して上に記載されてきた。多くの変形形態が、上に詳述された説明を踏まえると当業者には想起されるであろう。すべてのそのような明らかな変形形態は、添付のクレームの十分に意図される範囲内である。

【 図 1 】

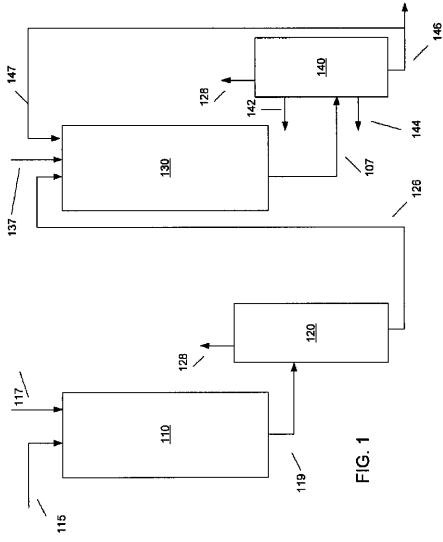


FIG. 1

【 図 2 】

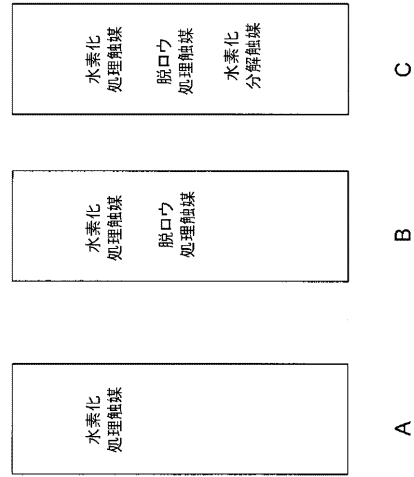


図 2

【 図 3 】

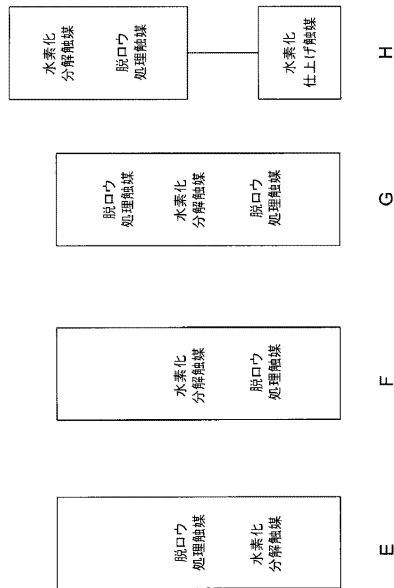


図 3

【 図 4 】

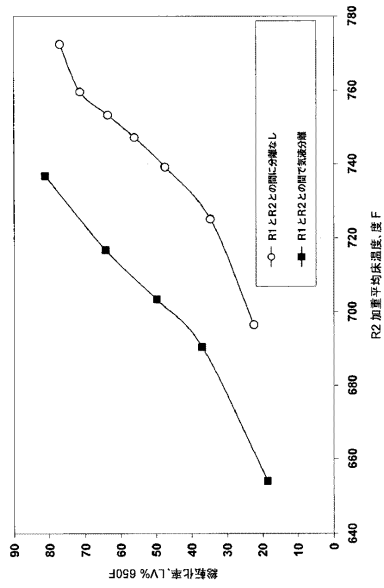


図 4

【 5 】

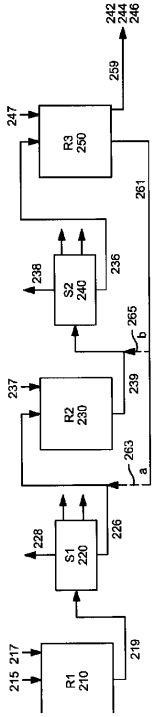


FIG. 5

フロントページの続き

- (74)代理人 100138885
弁理士 福政 充睦
- (72)発明者 クリスタ・エム・ブレンティス
アメリカ合衆国18020ペンシルベニア州ベスレヘム、フランクリン・コート102番
- (72)発明者 ミシェル・ア・ダージュ
アメリカ合衆国18055ペンシルベニア州ヘラータウン、ピオラ・レイン1847番
- (72)発明者 アジット・ビー・ダンデカール
アメリカ合衆国08807ニュージャージー州ブリッジウォーター、ハナー・ウェイ315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08801ニュージャージー州アナンデル、ロイス・ブルック・コート16番
- (72)発明者 ロヒット・ビジェイ
アメリカ合衆国08801ニュージャージー州アナンデル、パンブキン・ファーム・ロード3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18034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4440番
- (72)発明者 フランク・ウェンイー・ライ
アメリカ合衆国08807ニュージャージー州ブリッジウォーター、ベルーフ・コート656番
- (72)発明者 ブラッドレイ・アール・フィンランド
アメリカ合衆国08801ニュージャージー州アナンデル、インディアン・クリーク・ロード29番

審査官 村松 宏紀

- (56)参考文献 特表2006-502307(JP,A)
特開昭57-047388(JP,A)
特開2008-133369(JP,A)