

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：94129273

※ 申請日期：94/08/26

※IPC 分類：C10G 45/02

一、發明名稱：(中文/英文)

重質烴油之氫化處理方法

Process of Hydrogenating Heavy Hydrocarbon oil

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

新日本石油股份有限公司

NIPPON OIL CORPORATION (新日本石油株式会社)

代表人：(中文/英文)

西尾進路 / NISHIO Shinji

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都港區西新橋一丁目 3 番 12 號

3-12, Nishi-shimbashi 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105-8412, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

(1)佐原 涉 / SAHARA Wataru (佐原 涉)

(2)福井義明 / FUKUI Yoshiaki

國 籍：(中文/英文)

(1)~(2)日本 / Japan



四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2004/08/27；2004-248123

2.

3.

4.

5.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於重質烴油之氫化處理方法。詳細言之，係關於將從 API 度 30 以下之重質原油所獲得重質烴油當作原料油使用，便可在不致降低脫金屬率的情況下，廉價的製造出硫成分 1 質量%以下之低硫重油的氫化處理方法。

【先前技術】

已知有藉由將硫成分、金屬成分較多的原油之重質烴油，通過填充著脫金屬觸媒與脫硫觸媒等 2 種氫化處理觸媒的固定床反應器，俾減少原料油的硫成分而製造出低硫重油的方法。

若使重質烴油(原料油)接觸及氫化處理觸媒，則將產生脫硫反應，而可去除原料油中的硫成分，即從苯并噻吩類、二苯并噻吩類、硫醇類、硫醚類、二硫醚類等有機硫化化合物中去除硫成分。此外，除脫硫反應之外，將產生去除原料油中的鎳、釩、鐵、鈉等金屬成分的脫金屬反應，亦或同時產生分解反應、脫氮反應。但是，隨該等反應的進行，將 2 次生成焦炭成分與金屬成分，而累積於氫化處理觸媒的細孔內與外表面。該等累積物將使氫化處理觸媒上的活性點遭受毒害，導致脫硫活性等觸媒活性降低的狀況發生。況且，該等累積物將累積於觸媒細孔內，而阻塞細孔，導致觸媒活性降低。一般原油的 API 度越小，由此原油所獲得重質烴油中含有的硫化化合物、鎳、釩等金屬量將增加，而加速觸媒活性的降低速度。所以，當對由 API

度小的原油所獲得重質烴油施行處理的情況時，必須將處理量大幅降低。此外，因為此重質烴油中含有金屬的分子尺寸較大且反應性較低，因而脫金屬率亦將降低，對後段裝置將造成不良影響。

低硫重油的用途有如：電力用、鍋爐用、船舶用及工業用爐用等方面，習知技術中，當將從硫成分、金屬成分較多於普通原油之 API 度 30 以下的重質原油所獲得重質烴油使用作為原料油，而欲採得低硫重油的情況時，不僅必須增加反應溫度，觸媒活性劣化速度亦將明顯加速，導致觸媒壽命大幅縮短，故在製造硫成分 1 質量%以下的低硫重油之情況時，實質上並無法施行處理。結果，將發生無法有效活用 API 度較低之廉價重質原油的問題。

【發明內容】

本發明者等針對上述問題進行深入鑽研，結果便完成本發明，發現藉由在從 API 度 30 以下之重質原油所獲得重質烴油中，依特定量混合入從 API 度 35 以上之輕質原油所獲得重質烴油而形成混合油，並對此混合油施行氫化處理，將可進行對習知處理所無法實施之從 API 度 30 以下之重質原油所獲得重質烴油的處理，且可效率佳的製造出不致降低脫金屬率、抑制觸媒活性劣化速度、硫成分 1 質量%以下之低硫重油的方法。

換句話說，本發明係關於重質烴油之氫化處理方法，其特徵係在從 API 度 30 以下的重質原油所獲得重質烴油 100 容量份中，將從 API 度 35 以上之輕質原油所獲得重質烴

油，依 30~1000 容量份進行混合而形成混合油，並對該混合油施行氫化處理，便可製得硫成分 1 質量%以下的低硫重油。

再者，係如本發明的上述氫化處理方法，其中，在氫分壓：7~25MPa、LHSV：0.01~10h⁻¹、反應溫度：250~450℃、氫/油比：500~8,000SCF/BBL 的條件下，施行氫化處理。

又，係如本發明的上述氫化處理方法，其中，使用至少積層 1 層以上的觸媒，該所積層的觸媒係在以氧化鋁為主成分的觸媒載體上，載持著從週期表第 VIII 族金屬中至少選擇 1 種金屬 0.03~10mol%，以及從週期表第 VIB 族金屬中至少選擇 1 種金屬 0.1~10mol%，且表面積 1.0×10⁷~1.0×10⁹m²/m³、細孔容積 0.20~0.60m³/m³。

【實施方式】

以下，針對本發明進行詳細說明。

本發明中所使用的「API 度 30 以下之重質原油」，係指依下式所計算出的 API 度值在 30 以下的原油。

$$\text{API 度} = 141.5 / (\text{比重 } 60/60^{\circ}\text{F}) - 131.5$$

另外，上式中的「比重」係指根據 JIS K 2249 所規範的「原油及石油製品之密度試驗方法及密度・質量・容量換算表」，而所測得的比重。

本發明中所使用重質原油的 API 度係 30 以下，最好 29 以下，尤以 28 以下為佳。理由係若 API 度超過 30，因為由此原油所獲得重質烴油的反應性將提升，因而即便未適用本發明方法仍可施行處理的緣故。

原油所獲得的重質烴油。其含有比率並無特別的限制，為能充分發揮本發明之效果，當將整體設為 100 容量份時，最好在 30 容量份以下。

再者，中質烴油的物性並無特別的限制，代表性的物性如下述：

比重(15/4℃):0.9500~0.9700

硫成分:3.0~4.0 質量%

金屬成分(Ni+V):30~70 質量 ppm

殘留碳成分:8~10 質量%

其次，對此混合油施行氫化處理。

本發明的氫化處理條件並無特別的限制，最好氫分壓為 7~25MPa，尤以 9~22MPa 為佳，更以 10~21MPa 為佳。當入口的氫分壓未滿 7MPa 的情況時，因為觸媒上的焦炭生成將變過度激烈，因而有觸媒壽命縮短的顧慮。另一方面，當氫分壓超過 25MPa 的情況時，反應塔與週邊機器等的建設費將急遽上升，將有經濟層面喪失實用性的顧慮。

再者，最好可在 LHSV 為 $0.01\sim 10\text{h}^{-1}$ (尤以 $0.02\sim 8\text{h}^{-1}$ 為佳，更以 $0.04\sim 6\text{h}^{-1}$ 為佳)的範圍內實施。若 LHSV 未滿 0.01h^{-1} 的情況時，反應塔的建設費用將趨於龐大，而有經濟層面喪失實用性的顧慮，因而最好避免。反之，若 LHSV 超過 10h^{-1} 的情況時，將有無法充分發揮觸媒活性的顧慮，因而最好避免。

反應形式並無特別的限制，通常可選擇自如：固定床、移動床等各種處理程序，而最好為固定床。

本發明氫化處理時所使用的觸媒並無特別的限制，最好使用至少積層 1 層以上觸媒的觸媒系物質，該所積層的觸媒係在以氧化鋁為主成分的觸媒載體上，載持著從週期表第 VIII 族金屬中至少選擇 1 種金屬 0.03~10mol%，以及從週期表第 VIB 族金屬中至少選擇 1 種金屬 0.1~10mol%，且表面積 $1.0 \times 10^7 \sim 1.0 \times 10^9 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 、細孔容積 $0.20 \sim 0.60 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 。

該載體可舉例如：氧化鋁、氧化鋁-二氧化矽、氧化鋁-氧化硼、氧化鋁-二氧化鈦、氧化鋁-氧化鋯、氧化鋁-氧化鎂、氧化鋁-二氧化矽-氧化鋯、氧化鋁-二氧化矽-二氧化鈦，或將如各種沸石、海泡石、蒙脫石等各種黏土礦物之類的多孔性無機化合物添加於氧化鋁中的載體。

週期表第 VIB 族金屬最好使用如：鉻、鉬、鎢。此外，第 VIII 族金屬最好使用如：鐵、鈷、鎳。

該等金屬可使用通常的組合。具體而言，最好使用如：鎳-鉬、鈷-鉬、鎳-鎢、鎳-鈷-鉬、鎢-鈷-鎳。此外，該等金屬最好以金屬酸化物、金屬硫化物的形式載持。

本發明中，觸媒的製造方法可採取週知方法。例如：浸漬法、含浸法、共沈法等。

依照本發明方法所製得重油的硫成分係 1 質量%以下，最好 0.8 質量%以下，尤以 0.6 質量%以下的範圍為佳。

當生成重油的硫成分超過 1 質量%的情況時，即使對由 API 度較小的重質原油所獲得重質烴油施行處理，因為原本觸媒活性的劣化速度便較小，因而不需要混合入由 API 度較大的輕質原油所獲得重質烴油，並無需要使用本發

明。

再者，依本發明方法所製得低硫重油的硫成分下限並無特別的限制，為能活用本發明的效果，最好在 0.05 質量%以上，尤以 0.1 質量%以上為佳。若施行脫硫達硫成分低於 0.05 質量%以下，將不管原料油物性如何，觸媒的劣化速度均將急遽增加，因而最好避免。

另外，本發明中所謂「硫成分(硫含有量)」，係指根據 JIS K 2541-1992 所規範的「原油及石油製品-硫成分試驗方法」之「6.放射線式激發法」，而所測得之硫含有量。(產業上之可利用性)

依照本發明方法，便可從實質的無法施行處理的 API 度 30 以下之重質原油，在不致降低脫金屬率的情況下，採得硫成分 1 質量%以下的低硫重油。所以，可增加廉價重質原油的處理量，大幅提升石油公司的經濟效益。

(實施例)

以下，舉實施例與比較例針對本發明進行更具體的說明，惟本發明並不受該等實施例的任何限制。

(實施例 1)

在表 1 所示重質原料油 1(由 API 度 30 以下的重質原油所獲得重質烴油)100 容量份中，混合入輕質原料油 1(由 API 度 35 以上的輕質原油所獲得重質烴油)400 容量份，並使用表 2 所示觸媒系物質，在氫分壓:17MPa、氫/油比:5000SCF/BBL、LHSV:0.24h⁻¹、生成油硫成分:0.3 質量%的條件下，施行氫化處理。結果如表 3 所示。

(實施例 2)

除將重質原料油 1 與輕質原料油 1，改為使用依 100 容量份:233 容量份所混合的原料油之外，其餘均使用如同實施例 1 的反應條件與觸媒施行氫化處理。結果合併記於表 3 中。

(實施例 3)

除將重質原料油 1 與輕質原料油 1，改為使用依 100 容量份:100 容量份所混合的原料油之外，其餘均使用如同實施例 1 的反應條件與觸媒施行氫化處理。結果合併記於表 3 中。

(實施例 4)

除使用將表 1 所示重質原料油 2(由 API 度 30 以下的重質原油所獲得重質烴油)100 容量份與輕質原料油 2(由 API 度 35 以上的輕質原油所獲得重質烴油)100 容量份進行混合的原料油之外，其餘均使用如同實施例 1 的反應條件與觸媒施行氫化處理。結果合併記於表 3 中。

(比較例 1)

除原料油改為使用表 1 所示重質原料油 1 之外，其餘均使用如同實施例 1 的反應條件與觸媒施行氫化處理。結果合併記於表 3 中。

(比較例 2)

除原料油改為使用表 1 所示重質原料油 1，並將 LHSV 設為 0.12h^{-1} 之外，其餘均使用如同實施例 1 的反應條件與觸媒施行氫化處理。結果合併記於表 3 中。

表 3

	實施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
混合比率 vol%							
重質原料油 1	100	100	100	0	100	100	0
重質原料油 2	0	0	0	100	0	0	100
輕質原料油 1	400	233	100	0	0	0	0
輕質原料油 2	0	0	0	100	0	0	0
氫分壓 MPa	17	17	17	17	17	17	17
LHSV h ⁻¹	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.12	0.12
氫/油比 SCF/BBL	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000
生成油硫成分 質量%	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
開始運轉時的反應溫度℃	363	368	372	370	390	375	373
觸媒活性劣化速度 ℃/天	0.11	0.16	0.19	0.18	0.9	0.42	0.38
平均脫金屬率 質量%	83	87	85	84	70	75	74

由表 3 結果得知，依照本發明方法，藉由對在從 API 度 30 以下的重質原油所獲得重質烴油中，經指定量混合入從 API 度 35 以上的輕質原油所獲得重質烴油的原料油，施行氫化處理，便可大幅抑制觸媒的劣化速度。另外，為

能進行一整年的運轉，必須將觸媒活性劣化速度設定在 $0.20^{\circ}\text{C}/\text{天}$ 以下。不管何種情況下，平均脫金屬率均維持在通常要求的 80% 以上。

相對的，比較例 1 之從 API 度 24.9 的重質原油所獲得重質烴油，劣化速度為 $0.9^{\circ}\text{C}/\text{天}$ 的極高值，且脫金屬率亦降低至 70%。

再者，如比較例 2 所示，即便將從 API 度 24.9 的重質原油所獲得重質烴油的通油量設為一半的情況下，劣化速度仍高達 $0.42^{\circ}\text{C}/\text{天}$ ，且脫金屬率亦降低至 75%。

又，如比較例 3 所示，即便使用從 API 度 27.7 的重質原油所獲得重質烴油的情況時，劣化速度仍高達 $0.38^{\circ}\text{C}/\text{天}$ ，且脫金屬率亦降低至 74%。

五、中文發明摘要：

本發明的重質烴油之氫化處理方法，係當將從硫成分、金屬成分較多於通常原油之 API 度 30 以下的重質原油所獲得重質烴油使用作為原料油，而製造硫成分在 1 質量% 以下的低硫重油之情況時，因習知技術不僅必須增加反應溫度，且活性劣化速度明顯加速，導致觸媒壽命大幅縮短，故實質上並無法施行處理，但是相對於從 API 度 30 以下的重質原油所獲得重質烴油 100 容量份，藉由對混合入從 API 度 35 以上的輕質原油所獲得重質烴油 30~1000 容量份而形成混合油進行氫化處理，便可在不致降低脫金屬率且抑制觸媒活性的去活速度的情況下，效率佳的製造硫成分 1 質量% 以下的低硫重油。

六、英文發明摘要：

The producing a low sulfur fuel oil with a sulfur content of one percent by mass or less, from a feed stock that is a heavy hydrocarbon oil obtained from a heavy curde oil with an API degree of 30 or less containing more sulfur and metals than normal curde oils has been considered substantially impossible with the conventional treatments because not only the reaction temperature must be increased but also the deterioration of activity of the catalyst is so quickened that the life thereof is extremely shortened. However, it was made possible by hydrogenating a

mixed oil obtained by mixing 30 to 1000 parts by volume of a heavy hydrocarbon oil obtained from a light crude oil with an API degree of 35 or greater with 100 parts by volume of a heavy hydrocarbon oil obtained from a heavy crude oil with an API degree of 30 or less to produce such a low sulfur fuel oil with a sulfur content of one percent by mass or less while suppressing the deterioration rate of the catalyst activity without reducing the demetalization percentage.

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

本發明所使用 API 度 30 以下的重質原油，具體可舉例如：kahuzi 原油、阿拉伯重油 (Arabian Heavy Oil)、Al Rayyan 原油等。

本發明中，所謂「由 API 度 30 以下的重質原油所獲得重質烴油」，係指對 API 度 30 以下的重質原油，例如施行常壓蒸餾或減壓蒸餾時所獲得，通常蒸餾溫度 300℃ 以上的分餾物 (fraction) 含有 70 質量%以上 (最好 80 質量%以上，尤以 90 質量%以上為佳，更以 95 質量%以上為佳) 的殘留物。

另外，由 API 度 30 以下的重質原油所獲得重質烴油之物性，並無特別的限制，代表性的物性如下述：

比重 (15/4℃): 0.9700~1.100

硫成分: 4.0~8.0 質量%

金屬成分 (Ni+V): 70~200 質量 ppm

殘留碳成分: 10~20 質量%

另外，本發明中所謂「蒸餾溫度」係指根據 JIS K 2254 所規範的「石油製品-蒸餾試驗方法」之「6. 減壓法蒸餾試驗方法」，而所測得的溫度。

本發明中所使用「API 度 35 以上的輕質原油」，係指依上式所計算出 API 度值在 35 以上的原油。

本發明中所使用輕質原油的 API 度係 35 以上，最好 35.5 以上，尤以 36 以上為佳。若 API 度未滿 35，則由此原油所獲得重質烴油的反應性將降低，而發生無法賦予劣化速度抑制效果的不良狀況，因而最好避免。

本發明中所使用「API 度 35 以上的輕質原油」，具體可

舉例如：阿拉伯特級輕油(Arabian Extra Light Oil)、Lower Zakum 原油、Murban 原油等。

本發明中，所謂「由 API 度 35 以上的輕質原油所獲得重質烴油」，係指對 API 度 35 以上的輕質原油，例如施行常壓蒸餾或減壓蒸餾時所獲得，通常蒸餾溫度 300℃ 以上的分餾物含有 70 質量%以上(最好 80 質量%以上，尤以 90 質量%以上為佳，更以 95 質量%以上為佳)的殘留物。

另外，重質烴油的物性並無特別的限制，代表性的物性如下述：

比重(15/4℃):0.9100~0.9500

硫成分:1.1~3.0 質量%

金屬成分(Ni+V):3~30 質量 ppm

殘留碳成分:2~8 質量%

本發明係相對於由 API 度 30 以下的重質原油所獲得重質烴油 100 容量份，混合入由 API 度 35 以上的輕質原油所獲得重質烴油 30~1000 容量份(最好 40~900 容量份，尤以 100~700 容量份為佳)。由 API 度 35 以上的輕質原油所獲得重質烴油，相對於由 API 度 30 以下的重質原油所獲得重質烴油 100 容量份之下，若超過 1000 容量份，則由重質原油所獲得重質烴油的比率變小，將無法發揮本發明的效果，因而最好避免。反之，若少於 30 容量份，將無法顯現出劣化速度的抑制效果，因而最好避免。

另外，在不致對本發明的效果造成不良影響的前提下，在此混合油中亦可含有由 API 度超過 30~未滿 35 的中質

(比較例 3)

除原料油改為使用表 1 所示重質原料油 2，並將 LHSV 設為 0.12h^{-1} 之外，其餘均使用如同實施例 1 的反應條件與觸媒施行氫化處理。結果合併記於表 3 中。

表 1

原料油名稱	重質原料油 1	重質原料油 2	輕質原料油 1	輕質原料油 2
原油的 API 度	24.9	27.7	39.6	39
300°C+分餾物 vol%	99.9	99.9	99.9	99.9
比重(15/4°C)	1.007	0.9854	0.9209	0.9388
硫成分 質量%	5.4	4.4	2.4	2.6
Ni+V 成分 質量 ppm	131	116	25	9
殘留碳成分 質量%	15	13.8	3.8	2.6

表 2

觸媒層	觸媒名稱	表面積 m^2/m^3	細孔容積 m^3/m^3	載體	載持金屬		觸媒層的觸媒比率 vol%
					Mo mol%	Ni mol%	
第一觸媒層	A	7.9×10^7	0.34	氧化鋁	6.1	3.2	33.3
第二觸媒層	B	1.1×10^8	0.39	氧化鋁	8.3	4.5	33.4
第三觸媒層	C	1.4×10^8	0.37	氧化鋁	8.3	4.5	33.3

十、申請專利範圍：

1. 一種重質烴油之氫化處理方法，其特徵係包含下述步驟：

將 API 度 30 以下的重質原油蒸餾，獲得該重質原油之蒸餾輕質分餾物(fraction)與蒸餾殘留物重質烴油之步驟；

將 API 度 35 以上之輕質原油蒸餾，獲得該輕質原油之蒸餾輕質分餾物與蒸餾殘留物重質烴油之步驟；

將上述重質原油之蒸餾殘留物重質烴油 100 容量份與上述輕質原油之蒸餾殘留物重質烴油 30~1000 容量份進行混合而獲得混合油之步驟；以及

將混合之混合油進行氫化處理，而製得硫成分 1 質量%以下的低硫重油。

2. 如申請專利範圍第 1 項之重質烴油之氫化處理方法，其中，氫化處理係在氫分壓：7~25MPa、LHSV:0.01~10h⁻¹、反應溫度：250~450℃、氫/油比：500~8,000SCF/BBL 的條件下施行。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之重質烴油之氫化處理方法，其中，所使用的觸媒係至少積層 1 層以上的觸媒，而該被積層的觸媒係在以氧化鋁為主成分的觸媒載體上，載持著 0.03~10mol%之從週期表第 VIII 族金屬中選擇之至少 1 種金屬、以及 0.1~10mol%之從週期表第 VIB 族金屬中選擇之至少 1 種金屬所得，且表面積為 $1.0 \times 10^7 \sim 1.0 \times 10^9 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 、細孔容積為 $0.20 \sim 0.60 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 。