

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4174079号
(P4174079)

(45) 発行日 平成20年10月29日 (2008.10.29)

(24) 登録日 平成20年8月22日 (2008.8.22)

(51) Int. Cl. F I
C 1 O G 45/22 (2006.01) C 1 O G 45/22
C 1 O G 2/00 (2006.01) C 1 O G 2/00
C 1 O G 45/44 (2006.01) C 1 O G 45/44
C 1 O G 47/00 (2006.01) C 1 O G 47/00
C 1 O G 65/08 (2006.01) C 1 O G 65/08

請求項の数 25 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平11-505003
 (86) (22) 出願日 平成10年6月23日 (1998.6.23)
 (65) 公表番号 特表2002-506473 (P2002-506473A)
 (43) 公表日 平成14年2月26日 (2002.2.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1998/013075
 (87) 国際公開番号 WO1998/059019
 (87) 国際公開日 平成10年12月30日 (1998.12.30)
 審査請求日 平成17年6月16日 (2005.6.16)
 (31) 優先権主張番号 60/050,599
 (32) 優先日 平成9年6月24日 (1997.6.24)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100140109
 弁理士 小野 新次郎
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2相水素化処理

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応器中で油供給物を水素で処理するための水素化処理方法であって、溶媒又は希釈剤の存在下で水素と処理される油を混合するか、又はフラッシングすることによって、溶液中の水素の割合が油供給物中の水素の割合よりも大きくなるようにして2液相の供給物/希釈剤/水素の混合物を形成し、次いで上記反応器の上流で上記液体混合物からガスを分離し、そして、上記2液相の供給物/希釈剤/水素の混合物を反応器中で触媒と接触させる工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】

溶媒又は希釈剤は重質ナフサ、プロパン、ブタン、ペンタン、軽質炭化水素、軽質留出物、ナフサ、ディーゼル油、VGO、前もって水素化処理された原料油、又はこれらの組み合わせからなる群から選ばれる請求の範囲1の方法。

【請求項 3】

上記供給物は油、石油留分、留出物、残油、ディーゼル燃料、脱アスファルト油、ワックス、潤滑油、及び特殊生成物からなる群から選ばれる請求の範囲2の方法。

【請求項 4】

供給物を希釈剤と混合する工程と、反応器への供給に先立って希釈剤/供給物の混合物を水素で飽和させて2液相の供給物/希釈剤/水素の混合物を形成する工程と、反応器への供給に先立って上記2液相混合物からガスを分離する工程と、上記2液相の供給物/希釈剤/水素の混合物を反応器中で触媒と反応させて硫黄、窒素、酸素、金属、又は汚染物を飽和

10

20

又は除去するか、又は分子量を減少させるか又はクラッキングする工程とを含む 2 液相水素化処理方法。

【請求項 5】

反応器は 500 ~ 5000psi の圧力に維持される請求の範囲 4 の方法。

【請求項 6】

上記 2 液相の供給物 / 希釈剤 / 水素の混合物を反応器中で触媒と反応させる工程が、溶解限度が存在しないような超臨界溶液状態で行われる請求の範囲 5 の方法。

【請求項 7】

連続して設置された 2 又はそれ以上の反応器中で、上記 2 液相の供給物 / 希釈剤 / 水素の混合物を触媒と反応させることを含む請求の範囲 4 の方法。

10

【請求項 8】

反応器からの流出物から熱を除去し、反応した供給物から希釈剤を分離し、そして上記希釈剤を上記反応器の上流部門の一点まで再循環する工程を更に含む請求の範囲 6 の方法。

【請求項 9】

反応した供給物の一部分が、反応器への供給に先立って、混合された供給物と混合される請求の範囲 4 の方法。

【請求項 10】

第 1 の反応器が硫黄、窒素、酸素、汚染物を上記供給物から除去するのに十分な条件の 620K、100psi 以上で稼動され、その後、汚染物の H_2S 、 NH_3 及び水が除去され、次いで第 2 の反応器が上記処理された供給物の芳香族炭化水素の飽和に十分な条件で稼動される請求の範囲 7 の方法。

20

【請求項 11】

水素に加えて、CO (一酸化炭素) が水素に混合され、そしてこの結果生じる供給物 / 希釈剤 / 水素 / CO の混合物が炭化水素化学物質を合成するための反応器中でフィッシャー-トロプシュ触媒に接触する請求の範囲 1 及び 4 のうちの少なくとも一つの方法。

【請求項 12】

反応器は 1000 ~ 3000psi の圧力に維持される請求の範囲 4 の方法。

【請求項 13】

反応器は 500 ~ 5000psi の圧力に維持される請求の範囲 3 の方法。

【請求項 14】

反応器は 1000 ~ 3000psi の圧力に維持される請求の範囲 3 の方法。

30

【請求項 15】

上記 2 液相の供給物 / 希釈剤 / 水素の混合物を反応器中で触媒と接触させる工程が、溶解限度が存在しないような超臨界溶液状態で行われる請求の範囲 3 の方法。

【請求項 16】

連続して設置された 2 又はそれ以上の反応器中で、上記 2 液相の供給物 / 希釈剤 / 水素の混合物を触媒と接触させることを含む請求の範囲 3 の方法。

【請求項 17】

反応器からの流出物から熱を除去し、反応した供給物から希釈剤を分離し、そして上記希釈剤を上記反応器の上流部門の一点まで再循環する工程を更に含む請求の範囲 15 の方法。

40

【請求項 18】

反応した供給物の一部分が、反応器への供給に先立って、混合された供給物と混合される請求の範囲 3 の方法。

【請求項 19】

第 1 の反応器が硫黄、窒素、酸素、汚染物を上記供給物から除去するのに十分な条件の 620K、100psi 以上で稼動され、その後、汚染物の H_2S 、 NH_3 及び水が除去され、次いで第 2 の反応器が上記処理された供給物の芳香族炭化水素の飽和に十分な条件で稼動される請求の範囲 16 の方法。

【請求項 20】

50

液体供給物を反応器流出物および水素と結合させることによって水素を溶解させ、それによって実質的に水素ガスを含まない液体供給物流れを形成し、次いで過剰な水素ガスが内部に実質的に存在しない上記反応器の中で上記液体供給物流れを触媒と接触させ、この接触した液体を上記反応器から中間位置で取り出し、この取り出した液体を水素と結合させることによって取り出した液体の中に水素を溶解させ、そして上記の取り出した液体を上記反応器へ再導入する、以上の工程を含む水素化処理方法。

【請求項 2 1】

反応器の中で供給物を水素を用いて処理するための水素化処理方法であって、処理すべき供給物と水素を溶媒又は希釈剤の存在下で結合させ、これによって溶液中の水素の割合が供給物中の水素の割合よりも大きくなるようにして実質的に水素ガスを含まない液体の供給物/希釈剤/水素の混合物を形成し、次いで過剰な水素ガスが内部に実質的に存在しない上記反応器の中で上記液体の供給物/希釈剤/水素の混合物を触媒と接触させ、それによって汚染物を除去することと芳香族炭化水素を飽和させることの少なくとも一つを達成する、以上の工程を含む水素化処理方法。

10

【請求項 2 2】

処理すべき液体供給物と水素を溶媒又は希釈剤の存在下で結合させ、これによって水素を溶解させて溶液中の水素の割合が液体供給物中の水素の割合よりも大きくなるようにして実質的に水素ガスを含まない液体の供給物/希釈剤/水素の混合物を形成し、次いで過剰な水素ガスが内部に実質的に存在しない上記反応器の中で上記液体の供給物/希釈剤/水素の混合物を触媒と接触させ、それによって汚染物を除去することと芳香族炭化水素を飽和させることの少なくとも一つを達成する、以上の工程を含む水素化処理方法。

20

【請求項 2 3】

液体供給物を反応器流出物および水素と結合させることによって水素を溶解させて液体供給物流れを形成し、それによって反応に必要な水素の実質的に全てを溶液中に溶解させ、次いで過剰な水素ガスが内部に実質的に存在しない上記反応器の中で上記液体供給物流れを触媒と接触させ、この接触した液体を上記反応器から中間位置で取り出し、この取り出した液体を水素と結合させることによって取り出した液体の中に水素を溶解させ、そして上記の取り出した液体を上記反応器へ再導入する、以上の工程を含む水素化処理方法。

【請求項 2 4】

反応器の中で供給物を水素を用いて処理するための水素化処理方法であって、処理すべき供給物と水素を溶媒又は希釈剤の存在下で結合させ、これによって溶液中の水素の割合が供給物中の水素の割合よりも大きくなるようにして液体の供給物/希釈剤/水素の混合物を形成し、このとき反応に必要な水素の実質的に全てを上記混合物において溶液中に溶解させ、次いで過剰な水素ガスが内部に実質的に存在しない上記反応器の中で上記液体の供給物/希釈剤/水素の混合物を触媒と接触させ、それによって汚染物を除去することと芳香族炭化水素を飽和させることの少なくとも一つを達成する、以上の工程を含む水素化処理方法。

30

【請求項 2 5】

処理すべき液体供給物と水素を溶媒又は希釈剤の存在下で結合させ、これによって水素を溶解させて溶液中の水素の割合が液体供給物中の水素の割合よりも大きくなるようにして液体の供給物/希釈剤/水素の混合物を形成し、このとき反応に必要な水素の実質的に全てを溶液中に溶解させ、次いで過剰な水素ガスが内部に実質的に存在しない上記反応器の中で上記液体の供給物/希釈剤/水素の混合物を触媒と接触させ、それによって汚染物を除去することと芳香族炭化水素を飽和させることの少なくとも一つを達成する、以上の工程を含む水素化処理方法。

40

【発明の詳細な説明】

発明の背景

本発明は水素ガスを触媒を通して循環させる必要のない 2 相水素化処理方法に関する。この方法は水素の溶解度が油供給物に比較して高い溶媒又は希釈剤の存在下で水素及び処理される油を混合及び/又はフラッシングすることにより達成される。また本発明は水素化

50

分解 (hydrocracking)、ハイドロ異性化 (hydroisomerization)、水素化脱金属 (hydro demetalization) に関する。

水素化加工 (hydrotreating)、水素化仕上げ (hydrofinishing)、水素化精製 (hydrotreating)、及び水素化分解 (hydrocracking) を含む水素化处理 (hydroprocessing) において、硫黄、窒素、酸素、金属、又はその他の汚染物を飽和又は除去するか、又は分子量を減少させる (クラッキング) ために、水素を石油留分、留出物、残油と反応させる触媒が使用される。特殊な表面特性を有する触媒が所望の反応を達成するのに必要な活性を得るために求められる。

従来の水素化处理においては、水素が触媒の表面で石油分子との反応に利用されるように水素を気相から液相に移すことが必要である。これは大容量の水素ガスと油を触媒床を通して循環させることにより達成される。油と水素は触媒床を通して流れ、そして水素は触媒上に分布する油の薄膜中に吸収される。水素の必要量は液体の1000~5000SCF/bblのように大きいため、反応器は非常に大きくなり、そして極めて厳しい状態、即ち2~3百psiから5000psiもの大きな圧力で、また約204.44-482.22 (400 - 900 °F) の温度で操作される。

従来の処理方法は米国特許No.4,698,147 (マッコナジー (McConaghy, Jr.) 1987年10月6日特許許可) に示され、これは“短い滞留時間の水素ドナー希釈剤分解方法”を開示する。この米国特許は水素を分解 (クラッキング) プロセスに供給するために入力フローをドナー希釈剤と混合する。分解プロセスの後に、混合物を生成物と使用済み希釈剤に分離し、使用済み希釈剤を部分水素添加によって再生し、そして分解工程のための入力フローに戻す。この米国特許は分解に必要な水素を放出するために、プロセスを通じてドナー希釈剤の化学的性質を実質的に変化させることに注目すべきである。またこの米国特許の方法はカーボン付着に基づく温度上限及び増大した灯用ガスの製造によって制限され、その結果、プロセスの最大分解温度に経済的な制限が課せられる。

米国特許No.4,857,168 (久保等、1989年8月15日特許許可) は“重質留分油の水素化分解方法”を開示する。この米国特許は触媒促進分解法に水素を供給するためにドナー希釈剤及び水素ガスの両方を使用する。この米国特許は重質留分油、ドナー溶媒、水素ガス、及び触媒を適切に供給すると触媒上へのコークスの生成が抑制され、そしてコークスの生成が実質的に又は完全に除去されることを開示する。この米国特許は触媒を有する分解反応器と触媒を有する別の水素添加反応器を必要とする。この米国特許はまた反応プロセスに水素を供給するためにドナー希釈剤の分解を必要とする。

上記従来技術は水素ガスの添加が必要であること及び/又は分解プロセスに使用されるドナー溶媒を再水素添加する複雑な工程を必要とする。従って、改良されそして簡易化された水素化处理法及び装置が求められている。

発明の概要

本発明によれば、水素ガスを触媒を通して循環させる必要がない方法が開発された。この方法は水素の溶解度が油供給物に比較して高い溶媒又は希釈剤の存在下で水素及び処理される油を混合及び/又はフラッシングして水素を溶解することにより達成される。

水素化处理反応に必要とされる水素の全てが溶解して利用されるように、加えられる希釈剤の種類と量及び反応器の状態を調整できる。油/希釈剤/水素の溶液をプラグ流れ (plug flow) 又は管状反応器のような触媒が充填された反応器に供給して油及び水素を反応させることができる。追加の水素は必要でないため、水素の再循環は回避され、そして反応器の散水床 (trickle bed) 操作は回避される。従って大型の散水床反応器をより小さな反応器に置換できる (図1、2及び3を参照)。

また本発明は水素化分解、ハイドロ異性化 (hydroisomerization)、ハイドロ脱金属 (hydrodemetalization) 等に関する。上述したように、水素ガスは再循環された水素化分解生成物、異性化生成物、又は再循環された脱金属化生成物のような希釈剤と供給原料に混合及び/又はフラッシングされることにより、水素が溶解され、次いでこの混合物は触媒上に通される。

本発明の主目的は改良された2相水素化处理システム、プロセス、方法及び/又は装置を

10

20

30

40

50

提供することである。

本発明の他の目的は改良された水素化分解プロセス、ハイドロ異性化プロセス、フィッシャー-トロプシュプロセス、及び/又はハイドロ脱金属プロセスを提供することである。

本発明の他の目的及び応用の範囲は以下の詳細な説明、添付の図面、ここで同じ部分は同じ参照番号で示される、から明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

図1はディーゼル油の水素化装置の概略的な方法のフローダイアグラムである。

図2は残油の水素化装置の概略的な方法のフローダイアグラムである。

図3は水素化処理システムの概略的な方法のフローダイアグラムである。

図4は多段反応器システムの概略的な方法のフローダイアグラムである。

図5は1200BPSD水素化処理装置の概略的な方法のフローダイアグラムである。

発明の詳細な記述

我々は水素ガス又は分離水素相を触媒を通して循環させる必要のない方法を発明した。この方法は水素及び処理される油を水素の溶解度が比較的高い溶媒又は希釈剤の存在下で混合及び/又はフラッシングして水素を溶解することにより達成される。

水素化処理反応に必要なとされる水素の全てが溶解して利用されるように、加えられる希釈剤の種類と量及び反応器の状態を調整できる。油/希釈剤/水素の溶液をプラグ流れ反応器、管状反応器、又は触媒が充填されたその他の反応器に供給して油及び水素を反応させることができる。追加の水素は必要でないため、水素の再循環は回避され、そして反応器の散水床操作は回避される。従って大型の散水床反応器をより小さな又は簡単な反応器に置換できる(図1、2及び3を参照)。

より小さな又は簡単な反応器を使用することに加えて、水素再循環圧縮機の使用を回避できる。反応に必要な水素の全てを反応器への供給に先立って溶けた状態で利用するため、水素ガスを反応器内で循環させる必要はなく、又循環圧縮機も必要がない。循環圧縮機及びプラグ流れ反応器又は管状反応器を使用する必要がないため、水素化処理プロセスの主要なコストを大幅に低減できる。

水素化処理で生じる反応の多くは非常に発熱的であるため、多量の熱が反応器中で発生する。反応器の温度は再循環流を用いて制御できる。反応器流出物の制御された量を反応器の前部に再循環させて新鮮な供給物と水素に混合できる。再循環流は熱を吸収して反応器の温度上昇を押さえる。反応器の温度は新鮮な供給物の温度及び再循環物の量を制御することにより制御できる。また再循環流は既に反応した分子を含んでいるため、不活性希釈剤として作用する。

水素化処理が有する大きな問題の一つは触媒のコーキング(コークス化)である。反応条件は極めて厳しいため、触媒の表面で分解が生じる。用いる水素の量が不十分な場合には、分解によりコークスが生成して触媒を失活させる。水素化処理のために本発明を用いて、分解反応が生じる場合、常に十分な水素が溶解して利用されるため、コーキングはほとんど発生しない。その結果、触媒の寿命は増大し、操業及び維持のコストは減少する。

図1は数字10で概略的に示されるディーゼル油の水素化装置のための概略的な方法のフローダイアグラムを示す。新鮮な供給原料12を供給装填ポンプ14で結合領域18に送り込む。次いで新鮮な供給原料12を水素15及び水素化処理された供給物16に結合して新鮮な供給物混合物20を形成する。混合物20を次いで分離器22で分離して第1分離器廃ガス24と分離混合物30を形成する。分離混合物30を反応器34中の触媒32と結合して反応混合物40を形成する。反応混合物40を2つの生成物の流れであるリサイクルフロー42と継続フロー50に分離する。リサイクルフロー42はリサイクルポンプ44で圧送されて水素化処理された供給物16になり、これは新鮮な供給原料12及び水素15に結合する。

継続フロー50は分離器52に流入し、ここで第2の分離器廃ガス54が除去されて反応した分離フロー60を生成する。反応分離フロー60は次いでフラッシュ62に流入してフラッシュ廃ガス64及び反応し分離しフラッシュしたフロー70を生成する。この反応分離フラッシュしたフロー70は次いでストリッパー72内に圧送され、ここでストリッパー廃ガス74が除去されて出力生成物80を形成する。

10

20

30

40

50

図2は数字100で概略的に示される残油の水素化装置のための概略的な方法のフローダイヤグラムを示す。新鮮な供給原料110を結合領域114で溶媒112と結合して、結合した溶媒供給物120を形成する。結合した溶媒供給物120を溶媒供給物装填ポンプ122で結合領域124に送り込む。次いで結合した溶媒供給物120を水素126及び水素化处理された供給物128に結合して水素-溶媒-供給物混合物130を形成する。水素-溶媒-供給物混合体130を次いで第1分離器132で分離して第1分離器廃ガス134と分離混合物140を形成する。分離混合物140を反応器144中の触媒142と結合して反応混合物150を形成する。反応混合物150を2つの生成物の流れであるリサイクルフロー152と継続フロー160に分離する。リサイクルフロー152はリサイクルポンプ154で圧送されて水素化处理された供給物128になり、これは溶媒供給物120及び水素126に結合する。

10

継続フロー160は第2分離器162に流入し、ここで第2の分離器廃ガス164が除去されて反応した分離フロー170を生成する。反応分離フロー170は次いでフラッシュ172に流入してフラッシュ廃ガス174及び反応し分離しフラッシュしたフロー180を生成する。フラッシュ廃ガス174は冷却器176で冷却されて溶媒112を生成し、これは導入される新鮮な供給物110と結合する。

反応し分離されフラッシュされたフロー180はストリッパ182に流入し、ここでストリッパ廃ガス184が除去されて出力生成物190を生成する。

図3は数字200で概略的に示される水素化处理装置のための概略的な方法のフローダイヤグラムを示す。

新鮮な供給原料202を第1結合領域206で第1希釈剤204と結合して、第1希釈剤-供給物208を形成する。次いで第1希釈剤-供給物208を第2結合領域212で第2希釈剤210と結合して第2希釈剤-供給物214を形成する。第2希釈剤-供給物214を次いで希釈剤-供給物装填ポンプ216で第3結合領域218に圧送する。

20

水素220を水素圧縮機222に入れて圧縮水素224を調製する。圧縮水素224は第3結合領域218に流れる。

第2希釈剤-供給物214と圧縮水素224は第3結合領域218で結合して水素-希釈剤-供給物混合体226を形成する。水素-希釈剤-供給物混合体226は次いで供給物-生成物交換機228に通され、ここで第3分離器排ガス230を用いて加温され、第1交換機フロー232を生成する。第1交換機フロー232と第1リサイクルフロー234は第4結合領域236で結合して第1リサイクル供給物238を形成する。

30

第1リサイクル供給物238は次いで第1供給物-生成物交換機240に通され、ここで交換された第1整流器交換排ガス242を用いて加温され、第2交換機フロー244を生成する。第2交換機フロー244と第2リサイクルフロー246は第5結合領域248で結合して第2リサイクル供給物250を生成する。

第2リサイクル供給物250は次いで供給物-リサイクル混合機252中で混合されて供給物-リサイクル混合物254を形成する。供給物-リサイクル混合物254は次いで反応器入口分離機256に流入する。

供給物-リサイクル混合物254は反応器入口分離機256中で分離されて、反応器入口分離機廃ガス258と入口分離された混合物260を形成する。反応器入口分離機廃ガス258は燃焼されるか、又は本システム200から除去される。

40

入口分離された混合物260は反応器264内で触媒262と結合して反応した混合物266を形成する。反応混合物266は反応器の出口の分離機268に流入する。

反応混合物266は反応器出口分離機268内で分離されて、反応器出口分離機廃ガス270と出口分離された混合物272を形成する。反応器出口分離機廃ガス270は反応器出口分離機268から流出して燃焼されるか、又は本装置200から除去される。

出口分離された混合物272は反応器出口分離機268から流出し、そして第1分割領域278で大リサイクルフロー274と継続出口分離された混合物276に分割される。

大リサイクルフロー274はリサイクルポンプ280を通して第2分割領域282に圧送される。

大リサイクルフロー274は第2分割領域282で上述したように用いられている第1リサイクルフロー234と第2リサイクルフロー246に分割される。

50

継続出口分離された混合物276は第1分割領域278を出た後、流出液加熱器284に流入して、加熱された流出液フロー286になる。

加熱された流出液フロー286は第1整流器288に流入し、ここで第1整流器排気ガス290と第1整流器フロー292に分割される。第1整流器排気ガス290と第1整流器フロー292は別々に第2交換機294に流入し、ここでこれらの温度差が低減される。

この交換機は第1整流器排気ガス290を上述した第1供給物-生成物交換機240に流入する第1整流器交換排気ガス242に変換する。第1供給物-生成物交換機240は第1整流器交換排気ガス242を均等に冷却して第1の二重冷却された排気ガス296を形成する。

第1の二重冷却排気ガス296は次いで冷却器298で冷却されて第1の冷却された排気ガス300になる。第1の冷却された排気ガス300は次いで還流アキュムレータ302に流入し、そこで排気ガス301と第1の希釈剤204に分割される。排気ガス301は本システム200から排気される。第1希釈剤204は第1結合領域206に流れて上述したように新鮮な供給原料202に結合する。

10

上記交換機は第1整流器フロー292を第3分離機308に流入する第1整流器変換フロー306に変換する。第3分離機308は第1整流器変換フロー306を第3分離機排気ガス230と第2の整流されたフロー310に分割する。

第3分離機排気ガス230は前述したように交換機228に流れる。交換機228は第3分離機排気ガス230を冷却して第2の冷却された排気ガス312を形成する。

第2の冷却された排気ガス312は次いで冷却器314で冷却されて第3の冷却された排気ガス316になる。第3の冷却された排気ガス316は次いで還流アキュムレータ318に流入し、そこで還流アキュムレータ排気ガス320と第2の希釈剤210に分割される。還流アキュムレータ排気ガス320は本システム200から排気される。第2希釈剤210は第2結合領域212に流れて前述のように本システム200に再結合する。

20

第2の整流されたフロー310は第2整流器322に流入し、そこで第3の整流器排気ガス324と第1の末端フロー326に分割される。第1末端フロー326は次いで使用又は更に処理するために本システム200から出る。第3の整流器排気ガス324は冷却器328に流入し、そこで冷却されて第3の冷却された排気ガス330になる。

第3の冷却された排気ガス330は冷却器328から第4の分離機332に流入する。第4分離機332は第3の冷却された排気ガス330を第4分離機排気ガス334と第2の末端フロー336に分割する。第4分離機排気ガス334は本システム200から排出される。第2末端フロー336は次いで使用又は更に処理するために本システム200から出る。

30

図4は数字400で概略的に示される1200BPSD水素化処理装置のための概略的な方法のフローダイアグラムを示す。

新鮮な供給原料401を約126.66 (260°F)、20psi、及び1200BBL/Dの許容入力パラメーターのための第1監視点402で監視する。新鮮な供給原料401を次いで第1結合領域406で希釈剤404と結合して、結合した希釈剤-供給物408を形成する。結合した希釈剤-供給物408を第1監視オリフィス412及び第1バルブ414を通して希釈剤-供給物装填ポンプ410で第2結合領域416に圧送する。

水素420を37.77 (100°F)、500psi、及び40000SCF/HRのパラメーターで水素圧縮機422中に導入して圧縮水素424を造る。水素圧縮機422は水素420を1500psiまで圧縮する。圧縮された水素424は第2監視点426に流され、ここで許容入力パラメーターのために監視される。圧縮水素424を第2監視オリフィス428及び第2バルブ430を通して第2結合領域416に流す。

40

第1監視オリフィス412、第1バルブ414及びFFIC434は結合した希釈剤-供給物408の第2結合領域416への流入フローを制御するFIC432に接続する。同様に、第2監視オリフィス428、第2バルブ430及びFIC432は圧縮水素424の第2結合領域416への流入フローを制御するFFIC434に接続する。結合した希釈剤-供給物408と圧縮水素424は第2結合領域416で結合して、水素-希釈剤-供給物の混合物440を形成する。この混合物のパラメーターは約1500psi及び2516BBL/Dであり、これは第4監視点442で監視される。水素-希釈剤-供給物の混合物440は次いで供給物-生成物交換機444に流入し、ここで整流された生成物610を用いて

50

加温されて交換機フロー446を生成する。供給物-生成物交換機444は約2.584MMBTU/HRで動作する。

交換機フロー446は第5監視点448で監視されて、交換機フロー446のパラメーターに関する情報が集められる。

交換機フロー446は次いで交換機フロー446を5.0MMBTU/HRで加熱することのできる反応器予熱器450に入り、予熱されたフロー452を生成する。予熱されたフロー452は第6監視点454及びTIC456で監視される。

燃料ガス458は第3バルブ460を通して流れ、そしてこの燃料を反応器予熱器450に供給するためにPIC462により監視される。PIC462は第3バルブ460及びTIC456に接続する。

予熱されたフロー452は第3結合領域466で再循環フロー464と結合して予熱された再循環フロー468を形成する。予熱された再循環フロー468は第7監視点470で監視される。予熱された再循環フロー468は次いで供給物-再循環ミキサー472で混合されて、供給物-再循環混合物474を形成する。供給物-再循環混合物474は次いで反応器入口分離機476に流入する。反応器入口分離機476は152.4cm I.D.x3.048m-0cm S/S (60 I.D.x 10 0 S/S)のパラメーターを有する。

供給物-再循環混合物474は反応器入口分離機476中で分離されて反応器入口分離機廃ガス478と入口分離された混合物480を形成する。反応器入口分離機廃ガス478はFI484に接続する第3監視オリフィス482を通して反応器入口分離機476から流出する。反応器入口分離機廃ガス478は次いで第4バルブ486を通して流れ、第8監視点488を通過し、そして燃焼されるか、又は本システム400から除去される。

LIC490は第4バルブ486と反応器入口分離機476の両方に接続する。入口分離された混合物480は第9監視点500で監視される約310 (590 °F) 及び1500psiのパラメーターで反応器入口分離機476から流出する。

入口分離された混合物480は反応器504内の触媒502と結合して反応した混合物506を生成する。反応混合物506はTIC508と第10監視点510でプロセス制御のために監視される。反応混合物506は反応器出口分離機512に流入するとき318.33 (605 °F) 及び1450psiのパラメーターを有する。

反応混合物506は反応器出口分離機512中で分離して、反応器出口分離機廃ガス514と出口分離した混合物516を形成する。反応器出口分離機廃ガス514はPIC518用の監視装置515を通して反応器出口分離機512から流出する。反応器出口分離機廃ガス514は次いで第11監視点520及び第5バルブ522を通過し、そして燃焼されるか、又は本システム400から除去される。

反応器出口分離機512は制御器LIC524に接続する。反応器出口分離機512は152.4cm x 3.048m-0cm S/S (60 I.D.x 10 -0 S/S)のパラメーターを有する。

出口分離した混合物516は反応器出口分離機512から流出し、そして第1分割領域528で再循環フロー464と連続出口分離混合物526とに分割される。

再循環フロー464は再循環ポンプ530そして第12監視点532を通過して、第4監視オリフィス534まで圧送される。第4監視オリフィス534はTIC508に接続するFIC536に接続する。FIC536は第6バルブ538を制御する。再循環フロー464は第4監視オリフィス534を出た後、第6バルブ538を通して第3結合領域466に流れ、ここで上述したように予熱されたフロー452に結合する。

出口分離混合物526は第1分割領域528を出た後、LIC524によって制御される第7バルブ540に流れる。出口分離混合物526は次いで第13監視点542を通して流出液加熱器544に流入する。

出口分離混合物526は次いで3.0MMBTU/HRで出口分離混合物526を加熱できる流出液加熱器544中に入り、加熱された流出液フロー546を生成する。加熱された流出液フロー546はTIC548と第14監視点550で監視される。燃料ガス552は第8バルブ554に流れ、そして上記燃料を流出液加熱器544に供給するためにPIC556によって監視される。PIC556は第8バルブ554とTIC548に接続する。

加熱された流出液フロー546は第14監視点550から整流器552に流入する。整流器552はLIC5

10

20

30

40

50

54に接続する。蒸気556が第20監視点558を通して整流器552に流入する。帰還希釈剤フロー560もまた整流器552に流入する。整流器552は106.68cm I.D.x16.4592m-0cm S/S (42 I.D.x 54 -0 S/S) のパラメーターを有する。

整流器希釈剤562は整流器552から流出してTIC564のための監視装置を通過し、そして第15監視点566を通過する。整流器希釈剤562は次いで搭頂冷却器568に流れる。搭頂冷却器568はフローCWS/R570を使用して整流器希釈剤562を冷却された希釈剤572に変える。搭頂冷却器568は5.56MMBTU/HRのパラメーターを有する。

冷却された希釈剤572は整流器還流アキュムレータ574に流入する。整流器還流アキュムレータ574は106.68cm I.D.x 3.048m-0cm S/S (42 I.D.x 10 -0 S/S) のパラメーターを有する。整流器還流アキュムレータ574はLIC592により監視される。整流器還流アキュムレータ574は冷却された希釈剤572を三つの流れ、即ち、ドレン流576、ガス流580、及び希釈剤流590に分割する。

ドレン流576は整流器還流アキュムレータ574を出て、監視装置578を通過し、システム400から流出する。

ガス流580は整流器還流アキュムレータ574から流出して、PIC582のための監視装置を通過し、第9バルブ584を経て第15監視点586を通り、そしてシステム400から流出する。第9バルブ584はPIC582により制御される。

希釈剤流590は整流器還流アキュムレータ574から出て、第18監視点594及びポンプ596を通過して加圧された希釈剤流598を形成する。加圧希釈剤流598は次いで第2分割領域600で希釈剤404及び帰還希釈剤流560に分割される。希釈剤404は第2分割領域600から第10バルブ602を経て第3監視点604に流れる。希釈剤404は次いで第3監視点604から第1結合領域406に流れ、ここで上述したように新鮮な供給原料401と結合する。

帰還希釈剤流560は第2分割領域600から第19監視点606及び第11バルブ608を通過して整流器552に流入する。第11バルブ608はTIC564に接続する。

整流された生成物610は整流器552から第21監視点612を通過して交換機444に入り交換され整流された生成物614を形成する。交換整流生成物614は次いで第22監視点615を通過して生成物ポンプ616に入る。交換整流生成物614はポンプ616から第5監視オリフィス618に流れる。第5監視オリフィス618はFI620に接続する。交換整流生成物614は次いで第5監視オリフィス618から第12バルブ622に流れる。第12バルブ622はLIC554に接続する。交換整流生成物614は次いで第12バルブ622から第23監視点624を通過して生成物冷却器626に入り、ここで冷却されて最終生成物632を形成する。生成物冷却器626はCWS/R628を使用する。生成物冷却器は0.640MMBTU/HRのパラメーターを有する。最終生成物632は冷却器626から第24監視点630を通過してシステム400から流出する。

図5は数字700で概略的に示される多段の水素化処理装置のための概略的な方法のフローダイヤグラムを示す。供給物710は領域716で水素712と第1再循環流714に結合して、結合した供給物-水素-再循環流720を形成する。この結合した供給物-水素-再循環流720は第1反応器724に流入し、ここで反応して第1反応器出力流730を形成する。第1反応器出力流730は領域732で分割されて、第1再循環流714と第1連続反応器流740を形成する。第1連続反応器流740はストリッパ742に流入し、ここでH₂S、NH₃及びH₂Oのようなストリッパ廃ガス744が除去されてストリッピングされたフロー750を形成する。

ストリッピングされたフロー750は次いで領域756で追加の水素752と第2再循環流754に結合して、結合したストリッピングされた-水素-再循環流760を形成する。結合しストリッピングされた-水素-再循環流760は飽和反応器767に流入し、ここで反応して第2反応器出力流770を形成する。第2反応器出力流770は領域772で分割されて、第2再循環流754と生成物出力780を形成する。

本発明によれば、脱アスファルト溶媒はプロパン、ブタン、及び/又はペンタンを含む。その他の供給物希釈剤は軽質炭化水素、軽質留出物、ナフサ、ディーゼル油、VGO、前もって水素化処理された原料油、再循環され水素化分解された生成物、異性化生成物、再循環され脱金属された生成物、等を含む。

実施例 1

10

20

30

40

50

ディーゼル燃料を620Kで水素化処理して硫黄と窒素を除去する。規格の製品を製造するためには約200SCFの水素を1バレルのディーゼル燃料と反応させなければならない。水素化処理されたディーゼル燃料を希釈剤として選択する。管状の反応器を620Kの出口温度、1/1又は2/1の供給物へのリサイクル比、65又は95バールの圧力で稼動すると所望の反応を十分に達成できる。

実施例 2

脱アスファルト油を620Kで水素化処理して硫黄と窒素を除去し、そして芳香族炭化水素を飽和させる。規格の製品を製造するためには約1000SCFの水素を1バレルの脱アスファルト油と反応させなければならない。重質ナフサを希釈剤として選択し、そして等容量ベースで供給物と混合する。管状の反応器を620Kの出口温度、80バールの圧力、2.5/1のリサイクル比で稼動すると、必要な水素の全てを供給し、そして反応器中の温度上昇を20Kより少なくすることを十分に達成できる。

10

実施例 3

上記希釈剤がプロパン、ブタン、ペンタン、軽質炭化水素、軽質留出物、ナフサ、ディーゼル油、VGO、前もって水素処理された原料油、又はこれらの組み合わせからなる群から選ばれることを除いては実施例1と同様である。

実施例 4

上記希釈剤がプロパン、ブタン、ペンタン、軽質炭化水素、軽質留出物、ナフサ、ディーゼル油、VGO、前もって水素処理された原料油、又はこれらの組み合わせからなる群から選ばれることを除いては実施例2と同様である。

20

実施例 5

上記供給物が石油留分、留出物、残油、ワックス、潤滑油、DAO、ディーゼル油以外の燃料からなる群から選ばれることを除いては実施例3と同様である。

実施例 6

上記供給物が石油留分、留出物、残油、油、ワックス、潤滑油、DAO、又は脱アスファルト油以外の類似物からなる群から選ばれることを除いては実施例4と同様である。

実施例 7

ここに記述されて説明されたような2相水素化処理方法及び装置。

実施例 8

水素化処理方法において、改良は水素と処理される油を水素の溶解度が油供給物に比較して高い溶媒又は希釈剤の存在下で混合及び/又はフラッシングする工程を含む。

30

実施例 9

実施例8において、上記溶媒又は希釈剤は重質ナフサ、プロパン、ブタン、ペンタン、軽質炭化水素、軽質留出物、ナフサ、ディーゼル油、VGO、前もって水素化処理された原料油、又はこれらの組み合わせからなる群から選ばれる。

実施例 10

実施例9において、上記供給物は油、石油留分、留出物、残油、ディーゼル燃料、脱アスファルト油、ワックス、潤滑油、及び類似物からなる群から選ばれる。

実施例 11

供給物を希釈剤と混合する工程と、反応器への供給に先立って希釈剤/供給物の混合物を水素で飽和させる工程と、供給物/希釈剤/水素の混合物を反応器中で触媒と反応させて、硫黄、窒素、酸素、金属、又はその他の汚染物を飽和又は除去するか、又は分子量を減少させるか又はクラッキングする工程とを含む2相水素化処理方法。

40

実施例 12

実施例11において、反応器は500~5000psi、好ましくは1000~3000psiの圧力に維持される。

実施例 13

実施例12において、溶解限度が存在しないような超臨界溶液状態で反応器を稼動する工程を更に含む。

実施例 14

50

実施例13において、反応器からの流出物から熱を除去し、反応した供給物から希釈剤を分離し、そして上記希釈剤を上記反応器の上流部門の一点まで再循環する工程を更に含む。

実施例15

水素化処理された (hydroprocessed)、水素化加工された (hydrotreated)、水素化仕上げされた (hydrofinished)、水素化精製された (hydrotreated)、水素化分解された (hydrocracked)、又は上述の実施例の一つにより製造された同様の石油生成物。

実施例16

本発明の改良された水素化加工方法に使用するための反応容器は直径が5.08cm (2-インチ) の比較的小さい管中に触媒を含み、反応器の容量は約1.1326m³ (40立方フィート) であり、反応器は約3000psiの圧力に耐えるように作製されている。

10

実施例17

溶媒脱アスファルト法において、8容量のnブタンを1容量の真空塔残油 (vacuum tower bottoms) と接触させる。ピッチを除去した後であるが、脱アスファルト油 (DAO) から溶媒を回収する前に、溶媒/DAO混合物を約1000-1500psiまで加圧し、DAOのバレル当たり約900SCF H₂で水素と混合する。溶媒/DAO/H₂混合物を約590K-620Kまで加熱し、そして硫黄、窒素を除去し、そして芳香族炭化水素を飽和させるために触媒と接触させる。水素化加工の後に、圧力を約600psiまで下げることによりブタンを水素化加工されたDAOから除去する。

実施例18

上述の実施例の少なくとも一つは多段反応器を含み、ここで2又はそれ以上の反応器が本発明に基づいて構成された反応器と連続して設置され、そして温度、圧力、触媒、又は類似物に関して同じか又は異なる反応器を有する。

20

実施例19

実施例18に加えて、特殊生成物、ワックス、潤滑油、及び類似物を生成する多段反応器を使用する。

即ち、水素化分解は炭素-炭素結合の破壊であり、そしてハイドロ異性化は炭素-炭素結合の再配置である。ハイドロ脱金属は接触分解装置又は水素分解装置において触媒毒を避けるために、通常、真空塔残油又は脱アスファルト油から金属を除去することである。

実施例20

水素化分解： 1容量の減圧軽油を軽油供給物のバレル当たり1000SCF H₂と混合し、そして2容量の再循環された水素化分解生成物 (希釈剤) と混合し、そして398.88 (750 °F) 及び2000psiの水素化分解触媒上に通す。水素化分解生成物は20%のナフサ、40%のディーゼル油及び40%の残油を含有した。

30

実施例21

ハイドロ異性化： 80%のパラフィンワックスを含む1容量の供給物を供給物のバレル当たり200SCF H₂と混合し、そして希釈剤として1容量の異性化生成物と混合し、そして287.77 (550 °F) 及び2000psiで異性化触媒上に通す。異性化生成物は-1.11 (30 °F) の流動点と140のVIを有する。

実施例22

ハイドロ脱金属： 80ppmの全金属を含む1容量の供給物をバレル当たり150SCF H₂と混合し、そして1容量の再循環され脱金属された生成物と混合し、そして232.22 (450 °F) 及び1000psiで触媒上に通す。生成物は3ppmの全金属を含有した。

40

一般に、フィッシャー-トロプシュは一酸化炭素と水素 (CO及びH₂又は合成ガス) からのパラフィンの製造を意味する。合成ガスはCO₂、CO及びH₂を含有し、種々の原料、主に石炭又は天然ガスから製造される。合成ガスは次いで特定の触媒上で反応して特定の生成物を生成する。

フィッシャー-トロプシュ合成は炭化水素、ほとんどパラフィンをCO及びH₂から担持された金属触媒を用いて製造する。典型的なフィッシャー-トロプシュ触媒は鉄であるが、しかしその他の金属触媒も使用される。

合成ガスはその他の化学物質、主にアルコールの製造に使用されるが、これらはフィッ

50

ヤー-トロプシュ反応ではない。本発明の技術は一つ又はそれ以上の成分が触媒表面上で反応してガス相から液相に移行するような触媒法で利用できる。

実施例23

第1段階が硫黄、窒素、酸素、及びその他同様なものを除去するのに十分な条件（620K, 100psi）で稼動され、その後、汚染物の H_2S 、 NH_3 及び水が除去され、次いで第2段階の反応器が芳香族炭化水素の飽和に十分な条件で稼動される2段階水素化処理方法。

実施例24

水素に加えて、CO（一酸化炭素）が水素に混合され、この混合物が炭化水素化学物質を合成するためにフィッシャー-トロプシュ触媒に接触する上述の実施例の少なくとも一つに記載された方法。

本発明に基づく改良された水素化処理方法、水素化加工方法、水素化仕上げ方法、水素化精製方法、及び/又は水素化分解方法は水素を反応容器中で加圧して溶解させる必要を低減又は除去することにより、そして希釈剤又は溶媒を添加して水素の溶解度を増大させることにより、比較的低い圧力と最小量の触媒で潤滑油及びワックスから不純物を除去できる。例えば、重質留分用の希釈剤はディーゼル燃料であり、そして軽質留分用の希釈剤はペンタンである。またペンタンを希釈剤として用いることにより溶解度を高めることができる。更に本発明の方法を用いることにより計算量以上の水素を溶かすことができる。また本発明の方法を用いることにより圧力容器のコストを下げることができ、そして反応器の小さな管中で触媒を使用できるので、コストを低減できる。また本発明の方法を用いることにより水素再循環圧縮機の必要性を除去できる。

本発明の方法は水素化処理方法、水素化加工方法、水素化仕上げ方法、水素化精製方法、及び/又は水素化分解方法のための従来の装置を利用できるため、低圧で方法を操業し、及び/又は溶媒、希釈剤、水素、又は先立って水素化処理された原料油又は供給物を再循環させることにより、低コストの装置、反応器、水素圧縮機等を用いて良好な結果を得ることができる。

【図1】

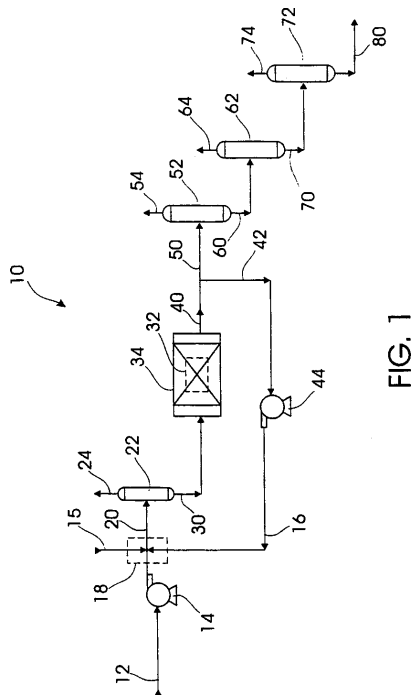


FIG. 1

【図2】

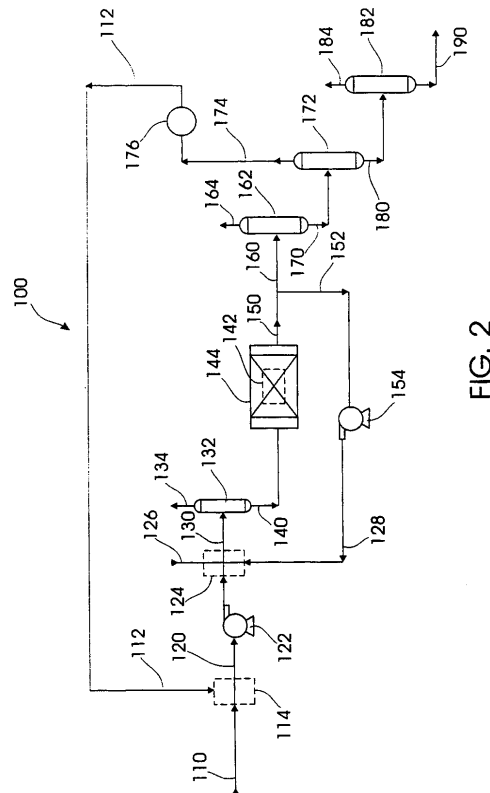


FIG. 2

【図 3】

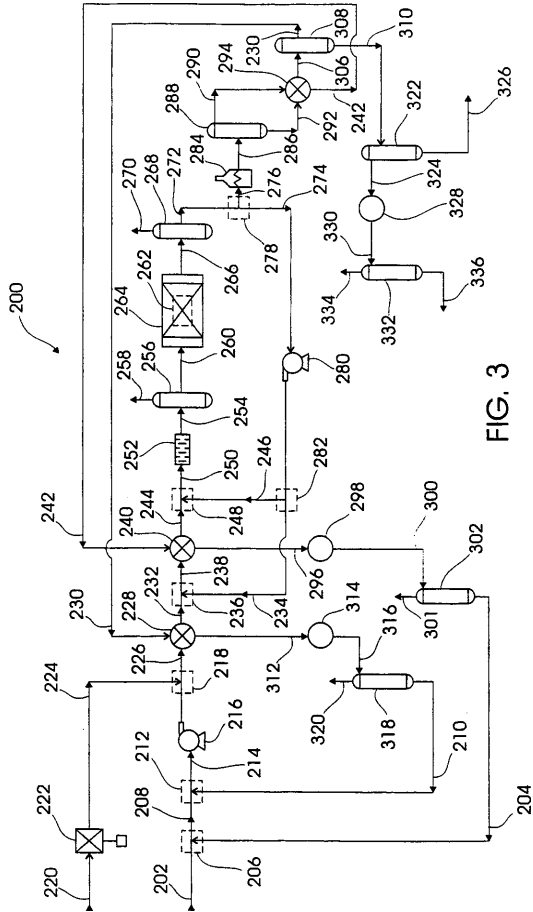


FIG. 3

【図 5】

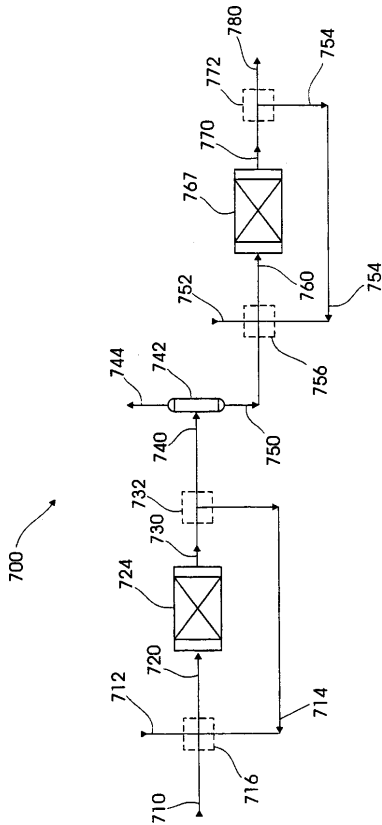


FIG. 5

【図 4】

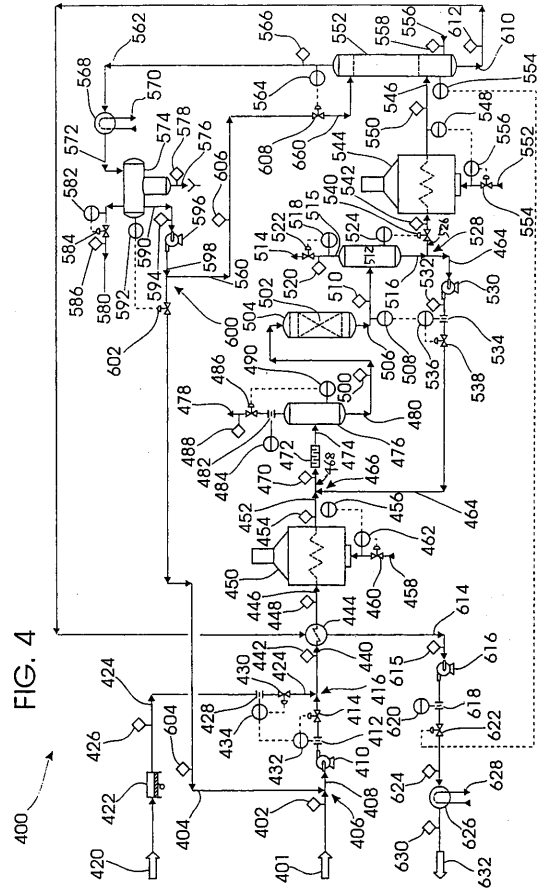


FIG. 4

フロントページの続き

(74)代理人 100080137

弁理士 千葉 昭男

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100116975

弁理士 礪山 朝美

(72)発明者 アッカーソン, マイケル・ディー

アメリカ合衆国アーカンソー州 7 2 7 0 1 , ファイエットヴィル , ノッティング・ヒル・ロード
3 2 4 1

(72)発明者 バイアーズ, マイケル・エス

アメリカ合衆国アーカンソー州 7 2 7 0 3 , ファイエットヴィル , オールド・ミズーリ・ロード
3 1 2 7

審査官 山田 泰之

(56)参考文献 特開平 0 3 - 1 7 9 0 8 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C10G 45/22

C10G 2/00

C10G 45/44

C10G 47/00

C10G 65/08