

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3927721号

(P3927721)

(45) 発行日 平成19年6月13日(2007.6.13)

(24) 登録日 平成19年3月9日(2007.3.9)

(51) Int. Cl.

F I

C 1 O G 45/08 (2006.01)

C 1 O G 45/08 Z

C 1 O G 45/06 (2006.01)

C 1 O G 45/06 Z

請求項の数 24 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願平11-78722	(73) 特許権者	595165210
(22) 出願日	平成11年3月23日(1999.3.23)		中国石油化工集团公司
(65) 公開番号	特開平11-323354		中華人民共和国北京市朝▲陽▼区惠新▲東
(43) 公開日	平成11年11月26日(1999.11.26)		▼街 甲6号, 100029
審査請求日	平成15年4月24日(2003.4.24)	(73) 特許権者	596019189
(31) 優先権主張番号	98100760.0		中国石油化工集团公司石油化工科学研究院
(32) 優先日	平成10年3月20日(1998.3.20)		中華人民共和国北京市海淀区学院路18号
(33) 優先権主張国	中国(CN)	(74) 代理人	100078282
			弁理士 山本 秀策
		(72) 発明者	夏 國富
			中華人民共和国北京市▲海▼澱區學院路1
			8 號
		(72) 発明者	朱 ▲メイ▼
			中華人民共和国北京市▲海▼澱區學院路1
			8 號

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素油の転化プロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭化水素油の転化プロセスであって、

少なくとも、ヒドロ脱メルカプタンプロセスを包含し、

0.35重量%以下の合計イオウ含量、20ppmを越えるメルカプタンイオウ含量を有する供給原料を、ヒドロファイニング(hydrofining)触媒と、ヒドロ脱メルカプタンプロセスの条件下で接触させる工程、および

減少したメルカプタンイオウ含量を有する生成物を回収する工程を包含し、

ここで、該ヒドロ脱メルカプタンの該条件が、5以上のH/油体積比、150~260の範囲の反応温度、0.3~1.5MPaの範囲の反応圧力、および0.5~10h⁻¹の範囲のLHSVを含み、そして該ヒドロファイニング触媒が、アルミナキャリア上にサポートされた酸化タングステンおよび/または酸化モリブデン、酸化ニッケル、および酸化コバルトを含み、

ここで、該触媒の重量を基準として、該酸化タングステンおよび/または酸化モリブデンの含量が、4重量%から10重量%未満であり、酸化ニッケルの含量が1~5重量%であり、酸化コバルトの含量が0.01~1重量%であり、そしてニッケルおよびコバルトの合計原子数対ニッケル、コバルト、タングステンおよび/またはモリブデンの合計原子数の比率が、0.3~0.9であり、

ここで、該ヒドロファイニング触媒が、さらに、マグネシウム、フッ素、リンの酸化物およびフッ素含有化合物、からなる群から選択されるプロモーターを含有し、

10

20

該プロモーターの含量が、元素として計算して、0.01～8重量%である、プロセス。

【請求項2】

前記ヒドロファイニング触媒の酸化ニッケルの含量が2～4重量%である、請求項1に記載のプロセス。

【請求項3】

前記ヒドロファイニング触媒の酸化コバルトの含量が0.02～0.5重量%である、請求項1に記載のプロセス。

【請求項4】

前記ヒドロファイニング触媒の酸化タングステンおよび/または酸化モリブデンの含量が4.5～9重量%である、請求項1に記載のプロセス。

10

【請求項5】

前記ニッケルおよびコバルトの合計原子数対ニッケル、コバルト、タングステンおよび/またはモリブデンの合計原子数の比率が、0.4～0.7である、請求項1に記載のプロセス。

【請求項6】

前記ヒドロファイニング触媒のプロモーター含量が、0.2～5重量%である、請求項1に記載のプロセス。

【請求項7】

前記アルミナキャリアが、 γ -アルミナ、 η -アルミナまたはその混合物である、請求項1に記載のプロセス。

20

【請求項8】

前記アルミナキャリアが、 γ -アルミナであるか、本質的に γ -アルミナからなるアルミナである、請求項1に記載のプロセス。

【請求項9】

前記ヒドロ脱メルカプタンの反応温度が150～200の範囲である、請求項1に記載のプロセス。

【請求項10】

前記ヒドロ脱メルカプタンの前記H/油体積比が、5～30の範囲である、請求項1に記載のプロセス。

【請求項11】

30

前記ヒドロ脱メルカプタンプロセスで使用される水素が純粋な水素であり得、また50vol%を越える純度を有し、そして不活性ガスを含む水素であり得、ここで酸素含量が5ppm以下であり、硫化水素含量が2重量%以下であり、そして該不活性ガスが、該ヒドロ脱メルカプタン反応に効果を有さないものである、請求項1に記載のプロセス。

【請求項12】

前記不活性ガスが、窒素、アルゴンおよび/またはガス状アルカンである、請求項11に記載のプロセス。

【請求項13】

前記ヒドロ脱メルカプタン供給原料の酸価が0.015mg KOH/g以上であることを特徴とする、請求項1に記載のプロセス。

40

【請求項14】

前記ヒドロ脱メルカプタンの上流が、さらに前記ヒドロ脱メルカプタン供給原料の調製のためのプロセスを含む、請求項1に記載のプロセス。

【請求項15】

前記ヒドロ脱メルカプタン供給原料の調製のためのプロセスが、接触式クラッキングプロセスであり、

接触式クラッキング供給原料を、接触式クラッキング触媒と、接触式クラッキング条件下で接触させる工程、および

前記ヒドロ脱メルカプタンプロセスのための供給原料を分離する工程を包含することを特徴とする、請求項14に記載のプロセス。

50

【請求項 16】

前記接触式クラッキング触媒が、活性成分として、Y - ゼオライトを有するものである、請求項 15 に記載のプロセス。

【請求項 17】

前記ヒドロ脱メルカプタン供給原料油が FCC ガソリンである、請求項 15 に記載のプロセス。

【請求項 18】

前記ヒドロ脱メルカプタン供給原料油の前記調製プロセスが、粗製油の大気中蒸留プロセスであり、

従来の大気中蒸留条件下で該粗製油を蒸留する工程、および

前記ヒドロ脱メルカプタンプロセスのための供給原料油を分離する工程を包含する、請求項 14 に記載のプロセス。

10

【請求項 19】

前記ヒドロ脱メルカプタン供給原料油の前記調製プロセスが、重油の熱クラッキングプロセスであり、

従来の熱クラッキング条件下で該重油をクラッキングする工程、および

前記ヒドロ脱メルカプタンプロセスのための供給原料油を分離する工程を包含する、請求項 14 に記載のプロセス。

【請求項 20】

前記ヒドロ脱メルカプタン供給原料油が、大気中第 1 サイドライン灯油である、請求項 18 または 19 に記載のプロセス。

20

【請求項 21】

炭化水素油の転化プロセスであって、少なくとも、ヒドロ脱メルカプタンプロセスを包含し、

0.35 重量% 以下の合計イオウ含量および 20 ppm を越えるメルカプタンイオウ含量を有する供給原料を、ヒドロファイニング触媒と、ヒドロ脱メルカプタンプロセスの条件下で接触させる工程、および

減少したメルカプタンイオウ含量を有する生成物を回収する工程を包含し、

該ヒドロ脱メルカプタンの該プロセス条件が、5 以上の H / 油体積比、150 ~ 260 の範囲の反応温度、0.3 ~ 1.5 MPa の範囲の反応圧力、および 0.5 ~ 10 h⁻¹ の範囲の LHSV を含み、該ヒドロファイニング触媒が、アルミナキャリア上にサポートされた酸化タングステンおよび / または酸化モリブデン、酸化ニッケルおよび酸化コバルトを含み、

30

該触媒の重量を基準として、該酸化タングステンおよび / または酸化モリブデンの含量が、4 重量% から 10 重量% 未満であり、酸化ニッケルの含量が 1 ~ 5 重量% であり、および酸化コバルトの含量が 0.01 ~ 1 重量% であり、そしてニッケルおよびコバルトの合計原子数対ニッケル、コバルト、タングステンおよび / またはモリブデンの合計原子数の比率が、0.3 ~ 0.9 であり；

該ヒドロファイニング触媒の調製方法が、

アルミナキャリアを、モリブデンおよび / またはタングステン化合物およびニッケル化合物およびコバルト化合物含有水溶液を含む水溶液に含浸する工程、および

40

モリブデンおよび / またはタングステン、ニッケルおよびコバルトが含浸された該アルミナキャリアをか焼する工程を包含し、

含浸アルミナキャリアと該コバルト化合物含有水溶液との該含浸プロセスおよび、該モリブデンおよび / またはタングステン化合物およびニッケル化合物の該水溶液とのそれが、別々に行われ、そしてアルミナキャリアと該コバルト化合物含有水溶液との含浸のプロセスが、該アルミナキャリアが該モリブデンおよび / またはタングステン化合物およびニッケル化合物の該水溶液で含浸された後に行われ、

そしてか焼され、

該コバルト含有水溶液で含浸された該アルミナキャリアのか焼温度が、50 ~ 300

50

であり、そして該か焼のための時間が、1時間を越え、
ここで、該ヒドロファイニング触媒が、さらに、マグネシウム、フッ素、リンの酸化物およびフッ素含有化合物、からなる群から選択されるプロモーターを含有し、
該プロモーターの含量が、元素として計算して、0.01～8重量%である、プロセス。

【請求項22】

前記コバルト化合物含有水溶液で含浸された前記アルミナキャリアの前記か焼温度が150～250であり、そして該か焼時間が2～4時間である、請求項21に記載のプロセス。

【請求項23】

前記ヒドロ脱メルカプタンの前記反応温度が、150～200である、請求項21に記載のプロセス。 10

【請求項24】

前記ヒドロ脱メルカプタンの前記H/油体積比が、5～30である、請求項21に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、少なくともヒドロファイニング(hydrofining)プロセスを包含する炭化水素油の転化プロセスに関し、より特定すると、本発明は、少なくともヒドロ脱メルカプタン(hydrodemercaptanization)プロセスおよび必要に応じてFCCプロセスまたは粗油の大気中蒸留プロセスまたは重油の熱分解プロセスを包含する、炭化水素油の転化プロセスに関する。 20

【0002】

【従来の技術】

合計硫黄含量、メルカプタン硫黄含量および酸価は、中間蒸留物および軽油蒸留物の重要な指標である。中間蒸留物および軽油の一部(例えば、ランプ灯油、航空(アビエーション、aviation)灯油およびFCCガソリン)は、合計硫黄含量において適格であるが、メルカプタン硫黄含量および酸価においては適格ではない。近年、環境保護の要求に適合させるため、および中間蒸留物または軽油(例えば、ランプ灯油、航空灯油およびFCCガソリンなど)に対する増大するより厳しい品質要求、および自動車からの排気ガスのより厳しい排出規準を満たすために、中間蒸留物または軽油の脱臭プロセスおよびその触媒に関する研究が絶えず進展し、そして完了している。 30

【0003】

初期の脱臭プロセスにおいて、酸-塩基電気化学精製プロセスが使用されたが、酸および塩基の高い消費、酸および塩基残渣の環境汚染、装置に対する厳しい腐食および生成物の色不安定性の欠点があった。

【0004】

水素が存在しないMEROXプロセスが、別の脱臭プロセスとして使用され、ここで、スルホン化フタロシアニンコバルト触媒および活性化剤が使用され、メルカプタンが二酸化硫黄に酸化されるが、得られる生成物は、洗浄、塩での脱水、次いでクレーでの脱色を必要とする。MEROXプロセスは大気圧下で操作されるが、廃棄塩および廃棄クレーから新たな汚染もまた生じ、そしてスルホン化フタロシアニンコバルト触媒のコストもまた、比較的高く、さらに、このプロセスにおける供給原料の酸価に対して厳しい制限がある。従って、供給原料に対する適合性は良くない。 40

【0005】

ヒドロファイニングは、油蒸留物から硫黄(メルカプタンを含む)を除去するための有効な手段であるが、従来のヒドロファイニングプロセスが使用される場合、それは高温および高圧で操作されるので、装置の投資およびエネルギー消費が全て高く、従って、操作コストが高くなる。表1に、航空灯油および灯油フラクションのヒドロ脱硫のプロセス条件のいくつかのセットを挙げる(Petroleum Processing No. 6、 50

27～55、1979、中国語を参照のこと）。

【 0 0 0 6 】

【表 1】

供給原料	触媒	温度℃	圧力	II:油 体積比 v/v	LI:SV h ⁻¹
直鎖状ノド油 150-250℃	Co-Mo	300-360	30-60	50-125	3-5
156-293℃ フラクシオン油 (0.16%の硫黄を含む)	Co-Mo Aeroh DS-2	330	23	70-90	2.3-5.0
185-288℃ フラクシオン油 (0.32%の硫黄を含む)	Co-Mo	345	21.8	151	5.0

適格またはほぼ適格な合計硫黄含量を有する油蒸留物について、低圧下でのヒドロファイニングプロセスにより、中間蒸留物からメルカプタンおよび酸性物質を除去する必要があるのみである。「P e t r o l e u m P r o s e s s i n g」No. 5、62～63、1985において、ジェット燃料フラクションの低圧ヒドロファイニングプロセスが開示され、適格のジェット燃料が、従来のヒドロファイニング触媒を使用して、以下のような反応条件下にて、不適格の酸性指数、色およびメルカプタン含量を有するジェット燃料フラクションから生成され得る：水素分圧 $7 \sim 25 \text{ kg} / \text{cm}^2$ 、反応温度 $200 \sim 310$ 、 $\text{LHSV} 1 \sim 8 \text{ h}^{-1}$ 、 $\text{H} / \text{油体積比} 50 \sim 200$ および水素純度 $60 \sim 70\%$ 。この技術を使用して、合計液体生成物収率は、酸 - 塩基精製よりも約 2% 高いが、酸および塩基スラッジからの環境汚染は生じない。しかし、その操作中の水素分圧は、 $7 \sim 25 \text{ kg} / \text{cm}^2$ であり、装置の投資はより高く、そして $\text{H}_2 / \text{油体積比}$ もまた高いので、シングルパス (single-pass) 水素プロセスが使用される場合、水素消費は、特に、水素源が不足するプラントにとっては比較的高く、従って水素の循環用のより大きな装置もまた必要である。

【 0 0 0 7 】

米国特許第 3, 8 7 0, 6 2 6 号において、家庭用加熱原料油を処理するためのヒドロ処理プロセスが開示される。すなわち、0.2 Wt %未満の合計硫黄含量を有する 2 # 直鎖状蒸留物が比較的低下下で処理される。このプロセスは、直鎖状供給原料油（これは、少なくとも 30 ppm のメルカプタン硫黄を含む）を、 $10.2 \text{ kg} / \text{cm}^2$ を越えないプロセス圧力下および 149 ~ 315 の反応温度、好ましくは 204 ~ 288、ならびに 36 ~ 216、一般的には 54 ~ 180 の範囲の H / 油比でヒドロ処理触媒に通す工程を包含し、ここで、液体損失を含む水素消費は、供給原料 1 バレル当たり 25 s. c. f. を越えない；30 ppm のメルカプタン硫黄含量を有する排出油が回収される。上記触媒は、本発明のプロセスで使用されるのより高い操作圧力下でのヒドロ処理プロセスで使用されたが、上記触媒は、高圧下でのヒドロ処理プロセス中に永久に不活性化された。このプロセスにおいて、H / 油体積比は、36 ~ 216 の範囲、一般的には 54 ~ 180 の範囲である。

【 0 0 0 8 】

米国特許第 3, 876, 532 号において、家庭用加熱原料油を処理するためのヒドロ処理プロセスが開示される。すなわち、0.2 Wt % 未満の合計硫黄含量を有する 2 # 直鎖状蒸留物が比較的低下圧下で処理される。このプロセスは、上記油を、ヒドロ処理触媒に通す工程を包含し、上記直鎖状供給原料油の合計酸価は 0.1 よりも高く (ASTM D 666 C または D 974 により測定)、プロセス圧力は 10.2 kg / cm² より高くなく、反応温度は 149 ~ 315 、好ましくは 204 ~ 288 であり、液体損失を含む水素消費は、供給原料 1 バレル当たり 25 s . c . f . より高くなく ; 0.1 未満の合計酸価

を有する排出油が回収される。このプロセスにおいて、H / 油体積比は、36 ~ 216の範囲、一般的には54 ~ 180の範囲である。

【0009】

米国特許第3,850,744号において、比較的低下下でのヒドロ処理プロセスが開示され、これは、比較的低下下で第1反応器中で実施される。このプロセスは、直鎖状中間蒸留物および水素を含む第1供給原料を、ヒドロ脱硫触媒に下方に通す工程を包含する(この触媒は、比較的高压下で前述のヒドロ脱硫プロセスにおいて不活性化される)。前述のプロセスは、少なくとも40.8 kg / cm²の圧力および343 ~ 427 の温度下で第2供給原料を使用することにより、下降流様式で比較的高圧の第2反応器中で実施される。上記触媒が、高圧ヒドロ脱硫のための必要な活性を永久に失った場合、上記触媒は第2反応器から除去され、10.2 kg / cm²より高くない圧力下および149 ~ 315、好ましくは204 ~ 288 の範囲の反応温度条件下で第1供給原料をヒドロ処理するために、第1の比較的低下の反応器に充填される。このプロセスが使用される場合、上記第1反応器中のH / 油体積比は、36 ~ 216の範囲、一般的には54 ~ 180の範囲である。

10

【0010】

先行技術において、ヒドロ脱硫の反応温度は、149 ~ 315、好ましくは204 ~ 288 であり、一方、比較的高温により、プロセスのエネルギー消費およびコストが増大する。このような204 ~ 288 の高い反応温度が先行技術において好ましい理由は、先行技術の現存する触媒が、200 未満の温度では十分な低温活性を有さず、触媒はより深い程度まで脱メルカプタンに影響し得ず、そしてその反応生成物は品質要求を満足し得ないことである。

20

【0011】

ヒドロ脱メルカプタンプロセスにおいて、使用される水素化触媒は、プロセスにおいて重要な役割を果たす。第1に、この触媒のコストは全体の水素化プロセスの操作コストに直接関連する。従って、適格またはほぼ適格の中間フラクション(これは、メルカプタンおよび酸性物質の除去のみを必要とする)の処理中、使用される触媒はヒドロ脱メルカプタンおよび脱酸性化(deacidification)のより高い活性を有すべきであり、同時に触媒のコストは低いべきである。さらに、ヒドロファイニングプロセスの投資およびコストを低減するために、触媒の低温(150 ~ 200)活性は非常に重要な意味があり、低温でより高い活性を有する触媒は、ヒドロファイニングプロセスにおけるエネルギー消費を低減し得るだけでなく、プロセススキームに対して重要な影響を有し得る。例えば、大気第1サイドライン灯油(熱)(本発明で使用される反応供給原料)は、一般的に約160 ~ 180 であり、このとき蒸留装置からちょうど蒸留される。上記油生成物のヒドロ脱メルカプタンが200 未満のヒドロファイニングプロセスの反応温度で実施される場合、供給原料は、単一の熱交換器を通すことのみにより、必要とされる反応温度まで加熱され得、そして中圧(15 kg / cm²)のスチームは、加熱媒体として使用され得、または供給原料を任意の熱交換器を有しないヒドロ脱メルカプタン装置に直接供給してヒドロ脱メルカプタン反応系に入れてもよい。ヒドロファイニングプロセスの反応温度が240 以上の場合、高圧(35 kg / cm²まで)のスチームが熱交換媒体として使用され、その結果、供給原料が必要とされる反応温度まで加熱されなければならない。しかし、先行技術の全ての触媒はより高い金属含量を有し、そしてそれらの低温活性は劣っている。

30

40

【0012】

さらに、現存する水素化理論の観点から、H / 油体積比はヒドロ脱メルカプタン反応に対して高レベルで維持されなければならないと考えられる。従って、H / 油体積比の最小値は、先行技術(例えば、米国特許第3,870,626号、米国特許第3,876,532号、米国特許第3,850,744号)の水素化プロセスについて規定され、H / 油体積比の規定された最小値は36であり、好ましい最小値は54であり、しかし、実用用途においては、一般的に50より高い。このような高いH / 油体積比により、明らかにこの

50

プロセス（シングルパス水素流（すなわち、再使用のために水素は循環されない）が適用される）における水素の莫大な廃棄を生じる。

【0013】

この観点から、図1に示すフロースキームが、一般的に先行技術において使用される（「Petroleum Processing」No. 6、27～55、1979を参照のこと）。すなわち、供給原料は、ライン1を介してライン2からの水素と混合され、次いで、ヒーター3（または熱交換器）に流され、加熱された供給原料はライン4を介して水素化反応器5（ヒドロファイニング触媒が充填されている）に供給される。供給原料と水素との間の反応は、ヒドロファイニング触媒と接触させて、反応器5中で実施される。反応生成物は、ライン6を介してクーラー7に供給され、冷却される。冷却された反応生成物は、ライン8を介してセパレーター9に入り、ここで未反応の水素および硫化水素ガスの一部は分離され、次いで、ライン10を介して排出され、ここでライン11および循環水素コンプレッサー12を介した水素は、水素コンプレッサー13からの水素と混合され、次いで、ライン2に入る。硫化水素ガスは、ライン14から排出される。未反応の水素および硫化水素ガスの一部が分離された反応生成物は、ライン15を介してストリッパー16に流れ、ここで残りの硫化水素ガスおよび低級炭化水素の一部はストリップされ、そしてライン17を介して排出される。次いで、硫化水素ガスおよび低級炭化水素の一部がストリップされた反応生成物は、ライン18を介してクーラー19に流れる。冷却された反応生成物は、次いで、ライン20を介して流出し、適格な生成物を得る。

10

【0014】

20

先行技術において、図2に示すシングルパス水素流を用いるプロセスもまた、使用される（「Petroleum Processing」No. 6、27～55、1979を参照のこと）。すなわち、供給原料は、ライン1を介してライン2からの水素と混合され、次いで、ヒーター3に流れ、加熱された供給原料は、ライン4を介して水素化反応器5（ヒドロファイニング触媒が充填されている）に供給される。供給原料と水素との間の反応は、ヒドロファイニング触媒と接触させて、反応器5中で実施される。反応生成物は、ライン6を介してクーラー7に流れ、冷却される。冷却された反応生成物は、ライン8を介して高圧セパレーター9に入り、ここで未反応の水素およびガス状硫化水素の一部は分離され、次いでライン10を介して排出される。未反応の水素および硫化水素ガスの一部が分離された反応生成物は、ライン15を介してストリッパー16に流れ、ここで残りの硫化水素ガスおよび低級炭化水素の一部はストリップされ、次いでライン17を介して排出される。硫化水素ガスおよび低級炭化水素の一部（past）がストリップされた反応生成物は、ライン18を介してクーラー19に流れる。冷却された反応生成物は、ライン20を介して流出し、次いで、適格な生成物が得られる。

30

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、先行技術においては前記プロセスのH/油体積比はすべて36よりも高いが、実際の適用においてはH/油体積比は50よりも高い。従って、単一パス水素流を伴うプロセスが用いられる場合、水素の重大な廃棄物が存在する。さらに、先行技術の前記プロセスで使用されるH/油体積比が高いほど、圧力もまたしばしば高く、従って反応後、生成物はセパレーターで分離されなければならない（図1および2において符号9を参照のこと）。

40

【0016】

本発明の目的は、先行技術における上記欠点を克服するための炭化水素転化プロセスを提供することである。このプロセスは少なくともヒドロ脱メルカプタン化プロセス（より低い反応温度、特により低い温度かつより低いH/油体積比で実行され得る）を包含する。

【0017】

上記のように、先行技術の水素化処理触媒は、低温での低い活性を有し、そしてそれらのほとんどはまたより高い金属含量ならびにより高いコストを有する。本発明の発明者らは、ニッケル、コバルト、ならびにモリブデンおよび/またはタングステンの3つの活性成

50

分を触媒のアルミナキャリアに導入し、3成分の比を調節することによって、触媒の金属含量は減少するが、触媒の低温活性はかなり増加することを予期せず発見した。特に、低温活性は、触媒の調製のための特定の方法の使用によって、さらに改良され得る。

【0018】

【課題を解決するための手段】

本発明のプロセスは、炭化水素油の転化プロセスであって、

少なくとも、ヒドロ脱メルカプタンプロセスを包含し、

0.35重量%以下の合計イオウ含量、20ppmを越えるメルカプタンイオウ含量を有する供給原料を、ヒドロファイニング(hydrofining)触媒と、ヒドロ脱メルカプタンプロセスの条件下で接触させる工程、および

10

減少したメルカプタンイオウ含量を有する生成物を回収する工程を包含し、

ここで、該ヒドロ脱メルカプタンの該条件が、5以上のH/油体積比を含み、そして該ヒドロファイニング触媒が、アルミナキャリア上にサポートされた酸化タングステンおよび/または酸化モリブデン、酸化ニッケル、および酸化コバルトを含み、

ここで、該触媒の重量を基準として、該酸化タングステンおよび/または酸化モリブデンの含量が、4重量%から10重量%未満であり、酸化ニッケルの含量が1~5重量%であり、酸化コバルトの含量が0.01~1重量%であり、そしてニッケルおよびコバルトの合計原子数対ニッケル、コバルト、タングステンおよび/またはモリブデンの合計原子数の比率が、0.3~0.9である。

【0019】

20

1つの実施態様では、前記ヒドロファイニング触媒の酸化ニッケルの含量が2~4重量%である。

【0020】

1つの実施態様では、前記ヒドロファイニング触媒の酸化コバルトの含量が0.02~0.5重量%である。

【0021】

1つの実施態様では、前記ヒドロファイニング触媒の酸化タングステンおよび/または酸化モリブデンの含量が4.5~9重量%である。

【0022】

1つの実施態様では、前記ニッケルおよびコバルトの合計原子数対ニッケル、コバルト、タングステンおよび/またはモリブデンの合計原子数の比率が、0.4~0.7である。

30

【0023】

1つの実施態様では、前記ヒドロファイニング触媒は、さらに、マグネシウムの酸化物、リンおよびフッ素含有化合物の酸化物、からなる群から選択されるプロモーターを含み、該プロモーターの含量が、元素として計算して、0.01~8重量%である。

【0024】

1つの実施態様では、前記ヒドロファイニング触媒のプロモーター含量が、0.2~5重量%である。

【0025】

1つの実施態様では、前記アルミナキャリアが、 γ -アルミナ、 η -アルミナまたはその混合物である。

40

【0026】

1つの実施態様では、前記アルミナキャリアが、 γ -アルミナであるか、本質的に γ -アルミナからなるアルミナである。

【0027】

1つの実施態様では、前記ヒドロ脱メルカプタンの前記プロセス条件が、149~315の範囲の反応温度、0.3~1.5MPaの範囲の反応圧力、および0.5~10h⁻¹の範囲のLHSVを含む。

【0028】

1つの実施態様では、前記ヒドロ脱メルカプタンの反応温度が150~260の範囲で

50

あることを特徴とする。

【 0 0 2 9 】

1つの実施態様では、前記ヒドロ脱メルカプタンの反応温度が150～200の範囲である。

【 0 0 3 0 】

1つの実施態様では、前記ヒドロ脱メルカプタンの前記H / 油体積比が、5～30の範囲である。

【 0 0 3 1 】

1つの実施態様では、前記ヒドロ脱メルカプタンプロセスで使用される水素が純粋な水素であり得、また50vol%を越える純度を有し、そして不活性ガスを含む水素であり得、ここで酸素含量が5ppm以下であり、硫化水素含量が2重量%以下であり、そして該不活性ガスが、該ヒドロ脱メルカプタン反応に効果を有さないものである。

10

【 0 0 3 2 】

1つの実施態様では、前記不活性ガスが、窒素、アルゴンおよび / またはガス状アルカンである。

【 0 0 3 3 】

1つの実施態様では、前記ヒドロ脱メルカプタン供給原料の酸価が0.015mg KOH / g以上であることを特徴とする。

【 0 0 3 4 】

1つの実施態様では、前記ヒドロ脱メルカプタンの上流が、さらに前記ヒドロ脱メルカプタン供給原料の調製のためのプロセスを含む。

20

【 0 0 3 5 】

1つの実施態様では、前記ヒドロ脱メルカプタン供給原料の調製のためのプロセスが、接触式クラッキングプロセスであり、接触式クラッキング供給原料を、接触式クラッキング触媒と、接触式クラッキング条件下で接触させる工程、および前記ヒドロ脱メルカプタンプロセスのための供給原料を分離する工程を包含することを特徴とする。

【 0 0 3 6 】

1つの実施態様では、前記接触式クラッキング触媒が、活性成分として、Y - ゼオライトを有するものである。

30

【 0 0 3 7 】

1つの実施態様では、前記ヒドロ脱メルカプタン供給原料油がFCCガソリンである。

【 0 0 3 8 】

1つの実施態様では、前記ヒドロ脱メルカプタン供給原料油の前記調製プロセスが、粗製油の大気中蒸留プロセスであり、従来の大気中蒸留条件下で該粗製油を蒸留する工程、および前記ヒドロ脱メルカプタンプロセスのための供給原料油を分離する工程を包含する。

【 0 0 3 9 】

1つの実施態様では、前記ヒドロ脱メルカプタン供給原料油の前記調製プロセスが、重油の熱クラッキングプロセスであり、従来の熱クラッキング条件下で該重油をクラッキングする工程、および前記ヒドロ脱メルカプタンプロセスのための供給原料油を分離する工程を包含する。

40

【 0 0 4 0 】

1つの実施態様では、前記ヒドロ脱メルカプタン供給原料油が、大気中第1サイドライン灯油である。

【 0 0 4 1 】

本発明のプロセスは、炭化水素油の転化プロセスであって、少なくとも、ヒドロ脱メルカプタンプロセスを包含し、

0.35重量%以下の合計イオウ含量および20ppmを越えるメルカプタンイオウ含量

50

を有する供給原料を、ヒドロファイニング触媒と、ヒドロ脱メルカプタンの条件下で接触させる工程、および

減少したメルカプタンイオウ含量を有する生成物を回収する工程を包含し、

該ヒドロ脱メルカプタンの該プロセス条件が、5以上のH/油体積比を含み、該ヒドロファイニング触媒が、アルミナキャリア上にサポートされた酸化タングステンおよび/または酸化モリブデン、酸化ニッケルおよび酸化コバルトを含み、

該触媒の重量を基準として、該酸化タングステンおよび/または酸化モリブデンの含量が、4重量%から10重量%未満であり、酸化ニッケルの含量が1~5重量%であり、および酸化コバルトの含量が0.01~1重量%であり、そしてニッケルおよびコバルトの合計原子数対ニッケル、コバルト、タングステンおよび/またはモリブデンの合計原子数の比率が、0.3~0.9であり；

10

該ヒドロファイニング触媒の調製方法が、

アルミナキャリアを、モリブデンおよび/またはタングステン化合物およびニッケル化合物およびコバルト化合物含有水溶液を含む水溶液に含浸する工程、および

モリブデンおよび/またはタングステン、ニッケルおよびコバルトが含浸された該アルミナキャリアをか焼する工程を包含し、

含浸アルミナキャリアと該コバルト化合物含有水溶液との該含浸プロセスおよび、該モリブデンおよび/またはタングステン化合物およびニッケル化合物の該水溶液とのそれが、別々に行われ、そしてアルミナキャリアと該コバルト化合物含有水溶液との含浸のプロセスが、該アルミナキャリアが該モリブデンおよび/またはタングステン化合物およびニッケル化合物の該水溶液で含浸された後に行われ、

20

そしてか焼され、

該コバルト含有水溶液で含浸された該アルミナキャリアのか焼温度が、50~300であり、そして該か焼のための時間が、1時間を越える。

【0042】

1つの実施態様では、前記コバルト化合物含有水溶液で含浸された前記アルミナキャリアの前記か焼温度が150~250であり、そして該か焼時間が2~4時間である。

【0043】

1つの実施態様では、前記ヒドロ脱メルカプタンの前記プロセス条件が、149~315の範囲の反応温度、0.3~1.5MPaの範囲の反応圧力、および0.5~10h⁻¹の範囲のLHSVを含む。

30

【0044】

1つの実施態様では、前記ヒドロ脱メルカプタンの前記反応温度が、150~260である。

【0045】

1つの実施態様では、前記ヒドロ脱メルカプタンの前記反応温度が、150~200である。

【0046】

1つの実施態様では、前記ヒドロ脱メルカプタンの前記H/油体積比が、5~30である。

40

【0047】

【発明の実施の形態】

本発明による炭化水素転化プロセスは、少なくとも1つのヒドロ脱メルカプタン化プロセスを包含する。これは、0.35重量%以下の総硫黄含量を有する供給原料の使用、ヒドロ脱メルカプタンプロセスの条件下でのヒドロファイニング触媒と接触する20ppmより高いメルカプタン硫黄含量、およびメルカプタン硫黄の減少含量を有する生成物の回収を含む。ここで、ヒドロ脱メルカプタン化の前記プロセス条件は、5以上のH/油体積比を含み、前記ヒドロファイニング触媒は、アルミナキャリア上にサポートされた、酸化タングステンおよび/または酸化モリブデン、酸化ニッケルならびに酸化コバルトを含む。ここで、この触媒の重量に基づいて、前記酸化タングステンおよび/または酸化モリブデ

50

ンの含量は4重量%～10重量%未満であり、酸化ニッケルの含量は1～5重量%であり、酸化コバルトの含量は0.01～1重量%であり、そしてニッケルおよびコバルトの総原子数の、ニッケル、コバルト、タングステン、および/またはモリブデンの総原子数に対する比は0.3～0.9である。

【0048】

本発明の前記ヒドロファイニング触媒において、酸化ニッケルの含量は好ましくは2～4重量%であり；酸化コバルトの含量は好ましくは0.02～0.5重量%であり；酸化タングステンおよび/または酸化モリブデンの含量は好ましくは4.5～9重量%であり；そしてニッケルおよびコバルトの総原子数の、ニッケル、コバルト、タングステン、および/またはモリブデンの総原子数に対する比は好ましくは0.4～0.7である。

10

【0049】

本発明のプロセスにおいて使用される触媒は、さらに、1つのプロモーターをさらに含み得、そして好ましくは含む。前記プロモーターは、マグネシウムの酸化物、リンの酸化物およびフッ素含有化合物のうちの1つ以上から選択され得、そして前記プロモーターの含量は、元素に基づいて0.01～8重量%、好ましくは0.2～5重量%である。

【0050】

前記アルミナキャリアは、しばしば水素化触媒のキャリアとして使用されるアルミナであり、好ましくは γ -アルミナ、 η -アルミナ、またはそれらの混合物である。より好ましくは、アルミナキャリアは γ -アルミナまたは本質的に γ -アルミナからなるアルミナである。

20

【0051】

本発明の前記ヒドロファイニング触媒のプレ硫黄化は使用前に行われ得るが、最良の方法はこのようにすることなく、酸化状態における触媒は操作を開始するために直接使用され得る。

【0052】

本発明のプロセスで使用される触媒は、共含浸(c o - i m p r e g n a t i o n)技術によって調製され得る。すなわち、アルミナキャリアはタングステンおよび/またはモリブデン、ニッケル、およびコバルト化合物を含有する水溶液で含浸され、ついでか焼されて、触媒を得る。

【0053】

本発明のプロセスで使用される触媒の好ましい調製方法は、以下の工程を含む：アルミナキャリアを、モリブデンおよび/またはタングステン化合物ならびにニッケル化合物を含む水溶液、およびコバルト化合物を含む水溶液で含浸させる工程、モリブデンおよび/またはタングステン、ニッケルならびにコバルトで含浸されたアルミナキャリアをか焼する工程。ここで、アルミナキャリアの、コバルト化合物を含む水溶液との前記含浸プロセス、ならびにアルミナキャリアの、モリブデンおよび/またはタングステン化合物およびニッケル化合物を含む水溶液との前記含浸プロセスは、個別に行われる。アルミナキャリアの、コバルト化合物を含む水溶液による前記含浸プロセスは、アルミナキャリアをモリブデンおよび/またはタングステン化合物ならびにニッケル化合物を含む水溶液で含浸し、か焼された後に行われる。コバルト化合物の水溶液で含浸されたアルミナキャリアの前記か焼温度は、50～300の範囲であり、か焼時間は1時間より多い。前記方法を使用することによって調製されるヒドロファイニング触媒の低温活性は、さらに強化され得る。

30

40

【0054】

本発明のプロセスにおいて使用される触媒の好ましい調製方法は、好ましくは以下の特定の工程を包含する：

(1) アルミナの前駆体を成形し、次いで乾燥し、そして500～700で、空気または蒸気の存在下、1～6時間か焼し、アルミナキャリアを得る工程；

(2) 工程(1)から得られるアルミナキャリアを、モリブデンおよび/またはタングステンならびにニッケル化合物を含む溶液で含浸させ、次いで乾燥し、そしてか焼する工程

50

であって、使用されるモリブデンおよび／またはタングステンならびにニッケル化合物の量は、4重量％～10重量％未満、好ましくは4.5～9重量％の酸化タングステンおよび／または酸化モリブデン、ならびに1～5重量％、好ましくは2～4重量％の酸化ニッケルを含有する最終触媒を得るのに十分な量であるべきである、工程；

(3) 工程(2)から得られる生成物を、コバルト化合物を含有する水溶液で含浸させ、次いで50～300 で、好ましくは150～250 で、1時間より長く、好ましくは2～4時間、か焼する工程であって、使用されるコバルト化合物の量は0.01～1重量％、好ましくは0.02～0.5重量％の酸化コバルトを含有する最終触媒を得るのに十分な量であるべきである、工程。

【0055】

10

アルミナの前記前駆体は、種々の水素化アルミナ(例えば、偽ペーマイト、ギブサイトなど)から選択され得る。これはか焼され、 γ -アルミナおよび／または η -アルミナを形成し得る。アルミナの前記前駆体は、好ましくは偽ペーマイトまたは本質的に偽ペーマイトからなる1種以上の水和アルミナである。

【0056】

ここで、モリブデンおよび／またはタングステンならびにニッケル化合物を含有する水溶液で含浸されたアルミナキャリアの乾燥およびか焼は、従来の条件下で行われる。例えば、乾燥温度は室温から200 の範囲であり得、か焼温度は400 ～600 の範囲であり得、そしてか焼時間は1時間より長く、好ましくは2～5時間であり得る。

【0057】

20

従来の含浸または飽和含浸方法が、前記含浸において使用され得、飽和含浸方法が好ましい。

【0058】

前記モリブデンおよび／またはタングステン化合物は、1種以上のそれらの水溶性化合物、好ましくはタングステン酸アンモニウム、メタタングステン酸アンモニウムおよび／またはモリブデン酸アンモニウムから選択される。前記ニッケル化合物は、その水溶性のニトレート、アセテート、カーボネート、塩基性カーボネート、好ましくは硝酸ニッケルおよび／または酢酸ニッケルから選択され得る。前記コバルト化合物は、その水溶性のニトレート、アセテート、カーボネート、塩基性カーボネート、好ましくは硝酸コバルトおよび／または酢酸コバルトから選択され得る。

30

【0059】

本発明に従って提供されるプロセスにおいて使用されるヒドロファイニング触媒の調製方法はまた、前記アルミナキャリアを、1種以上の、マグネシウム、リン、およびフッ素化合物を含有する水溶液で含浸する工程を包含し得る。ここで、前記含浸は、アルミナキャリアをモリブデンおよび／またはタングステン化合物ならびにニッケル化合物を含有する水溶液で含浸する前に行われ；次いで、含浸後に、得られるキャリアを乾燥し、そしてか焼する。乾燥およびか焼条件は、モリブデンおよび／またはタングステンならびにニッケルでの含浸後の条件と同一である。前記マグネシウム、リン、およびフッ素化合物、ならびに使用されるそれらの水溶液の量は、得られる最終触媒が、元素として計算して0.01～8重量％、好ましくは0.2～5重量％のマグネシウム、リン、および／またはフッ素を含むのに十分な程度に達するべきである。

40

【0060】

マグネシウム、リン、および／またはフッ素化合物は、1種以上のそれらの水溶性化合物から選択され得る。ここで、マグネシウム化合物は好ましくは硝酸マグネシウムであり、フッ素化合物は好ましくはフッ化アルミニウムおよび／またはフッ化水素酸(fluorohydric acid)であり、そしてリン化合物は、好ましくは1種以上のリン酸、リン酸アンモニウム、およびリン酸二水素アンモニウム、リン酸一水素アンモニウムである。

【0061】

本発明のプロセスによれば、ヒドロ脱メルカプタンの前記プロセス条件は従来のヒドロ脱

50

メルカプタンのプロセス条件（例えば、反応温度 $149 \sim 315$ 、反応圧力 $0.3 \sim 1.5$ MPa、好ましくは $0.3 \sim 0.7$ MPa、 $LHSV 0.5 \sim 10 h^{-1}$ 、好ましくは $1 \sim 8 h^{-1}$ ）であり得る。

【0062】

本発明の従って提供されるプロセスにおいて使用される触媒は、良好な低温活性を有するので、前記反応温度は好ましくは $150 \sim 250$ であり、より好ましくは $150 \sim 200$ である。

【0063】

本発明に従って提供される触媒を使用して、供給原料のヒドロ脱メルカプタンは、従来の H / 油体積比の条件下、すなわち、 $36 \sim 216$ の H / 油体積比で行われ得、そしてまた 10
先行技術で使用される H / 油体積比よりも低い H / 油体積比の範囲下、すなわち、5 以上 36 未満の範囲で行われ得る。経済的因子を考慮して、本発明に従うプロセスの H / 油体積比は、好ましくは $5 \sim 30$ である。

【0064】

前記反応圧力が、反応供給原料を適切な速度で流動するように促進し得る場合のみ、反応圧力は低いほど良好である。

【0065】

本発明のプロセスは、以下の図と合わせて例示される。

【0066】

本発明に従うプロセスの前記ヒドロ脱メルカプタン化において、図 1 で示されるフロースキームが使用され得る：供給原料はライン 1 を介してライン 2 からの水素と混合され、次いでヒーター（3 または熱交換器）に流れ、加熱された供給原料はライン 4 を介して水素化反応器 5 に供給される（ここでヒドロファイニング触媒が充填されている）。ヒドロファイニング触媒との接触における供給原料と水素との間の反応は、反応器 5 において行われる。反応生成物は、クーラー 7 にライン 6 を介して流れ、冷却される。冷却された後、反応生成物がセパレーター 9 にライン 8 を介して入り、ここで、未反応の水素と硫化水素ガスの一部とが分離され、次いでライン 10 を介して排出される。ここで、水素はライン 11 を介して水素循環コンプレッサー 12 を通って水素コンプレッサー 13 からの水素と混合される。次いで、ライン 2 に入り、そして硫化水素ガスはライン 14 から排出される。未反応水素および硫化水素ガスの一部が分離された反応生成物は、ライン 15 を介して 20
ストリッパー 16 に流れ、ここで、残りの硫化水素ガスおよび低級炭化水素の一部はストリップ除去され、次いでライン 17 を介して排出される。硫化水素ガスおよび低級炭化水素の一部がストリップ除去された反応生成物は、クーラー 19 にライン 18 を介して流れる。冷却後、反応生成物はライン 20 を介して流出し、次いで適格（qualified）生成物が得られる。 30

【0067】

本発明のプロセスの前記のヒドロ脱メルカプタン化において、図 2 に示すフロースキームが好ましく用いられる：供給原料は、ライン 1 で、ライン 2 からの水素と混合され、次いで、ヒーター（3 または熱交換器）へ流れ、加熱された供給原料は、ライン 4 で、ヒドロファイニング触媒が充填された水素化反応器 5 へ供給される。ヒドロファイニング触媒と 40
接触した供給原料と水素の間の反応が、反応器 5 で行われる。反応生成物は、クーラー 7 へ、ライン 6 で流れ、冷却される。冷却後、反応生成物は、セパレーター 9 に、ライン 8 で入り、ここで、未反応の水素および硫化水素ガスの一部が分離され、次いでライン 10 で排出される。未反応の水素および硫化水素ガスの一部が分離された反応生成物は、ストリッパー 16 へ、ライン 15 で流れ、ここで、残りの硫化水素ガスおよび低級炭化水素の一部がストリップされ、そしてライン 17 で排出される。硫化水素ガスおよび低級炭化水素の一部がストリップされた反応生成物は、クーラー 19 へライン 18 で流れる。冷却された反応生成物は、ライン 20 で流れ出て、次いで適格な生成物が得られる。

【0068】

本発明のプロセスの前記のヒドロ脱メルカプタン化において、図 3 に示すフロースキーム 50

がより好ましく用いられる：供給原料は、ライン 1 で、ライン 2 からの水素と混合され、次いで、ヒーター（3 または熱交換器）へ流れ、加熱された供給原料は、ライン 4 で、ヒドロファイニング触媒が充填された水素化反応器 5 へ供給される。ヒドロファイニング触媒と接触した供給原料と水素の間の反応が、反応器 5 で行われる。反応生成物は、ライン 6 で、直接、ストリッパー 16 へ流れ、ここで、未反応の水素、硫化水素ガスおよび低級炭化水素の一部が分離され、そしてライン 17 で排出され、次いで、未反応の硫化水素ガスおよび低級炭化水素の一部がストリップされた反応生成物は、クーラー 19 へライン 18 で流れる。冷却された反応生成物は、ライン 20 で流れ出て、次いで適格な生成物が得られる。

【0069】

10

ここで、前記の水素は、純粋な水素か、または他の不活性ガスを含む水素であり得る：該不活性ガスは、ヒドロ脱メルカプタン化反応に影響しないものを言う。該不活性ガスは、例えば、窒素、アルゴン、およびガス状アルカンなどであり得る。該水素は、新しい工業的水素（純度 85 ~ 100 重量%）、工業的排気水素（純度 50 ~ 80 重量%）、または合成アンモニア単位（unit）などから排出された水素であり得、その水素の中で、酸素含量は、5 ppm 以下、および硫化水素含量は、2 重量% 以下であるべきである。

【0070】

本発明のプロセスは、合計硫黄含量 0.35 重量% 以下のおよびメルカプタン硫黄含量 20 ppm を越える供給原料のヒドロ脱メルカプタン化に適している。該供給原料は、種々の蒸留液、好ましくは中間フラクションまたは軽油（例えば、ランプ、灯油、航空灯油、FCC、ガソリンなど）であり得る。本発明のプロセスはまた、脱酸性化の非常に強力な働きを有し、このことは、酸価 0.015 mg KOH / g 以上を有する供給原料に対して、同時に行われ得、そのため、供給原料油は、酸性物質を含ませれる。

20

【0071】

本発明のプロセスに含まれるヒドロ脱メルカプタン化プロセスは、独立して存在できる。該ヒドロ脱メルカプタン化に対して、供給原料は、種々の既存の方法（例えば、大気蒸留または熱クラッキングからの灯油、および接触式クラッキングからの FCC ガソリン）によって得られ得る。本発明で言うヒドロ脱メルカプタン化プロセスは、独立的に使用され得る。

【0072】

30

本発明で提供されるプロセスで使用される触媒は、良好な低温活性を有し、従って、本発明のプロセスは、低温で行われ得、従って、本発明のヒドロ脱メルカプタン化プロセスの上流は、ヒドロ脱メルカプタン化供給原料（例えば接触式クラッキング、粗油の大気蒸留、または重油の熱クラッキング）を調製するためのプロセスを含み得、それで、粗油の大気蒸留、重油の熱クラッキングまたは接触式クラッキングから得られる反応生成物は、ヒドロ脱メルカプタン化のための供給原料油として直接使用されるか、または単純な熱交換装置に通されるのみの後、使用され得る。

【0073】

前記接触式クラッキングプロセスは、接触式クラッキング条件下、接触式クラッキング供給原料を接触式クラッキング触媒に接触させる工程、およびヒドロ脱メルカプタン化に使用される該供給原料を分離する工程を含む。

40

【0074】

好ましい技術的解決として、本発明は、図 4 に示すフロースキームに従って、実行され得る：接触式クラッキング供給原料は、ライン 21 で、ライン 22 からの再循環油と、再循環比 0.2 ~ 3 で混合され、次いで、ヒーター 24 へ、ライン 23 で流れ、300 ~ 400 へ加熱される。加熱された供給油は、ライン 25 で、ライン 26 経由の分留塔底部からの油スラリーと混合され（分留塔底部からの油スラリーは、新しい供給原料の約 8 ~ 25 重量% までの量である）、そして上昇（riser）反応器 28 へライン 27 からの蒸気（通常 10 kg / cm² 圧力グレードを有する）と一緒にあって、油 / 蒸気重量比 80 ~ 120 で流れ、上昇反応器 28 において、さらにライン 32 からの温度 550 ~ 620

50

を有する接触式クラッキング触媒と混合され、ここで触媒反応が行われ、次いで触媒と一緒にになった反応生成物は、沈澱器 (s e t t l e r) 29 に入り、ここで触媒および反応生成物が分離される。触媒は、再生器 31 (r e g e n e r a t o r) へ、ライン 30 で流れ、再生器 31 において、触媒が再生され (再生温度 650 ~ 750)、再生触媒は、上昇反応器へ、ライン 32 で流れる。反応生成物は、分留塔 34 中へ、ライン 33 で入り (分留塔の操作条件は通常のものである : 操作圧力 0.06 ~ 0.1 MPa、塔頂部温度 110 ~ 130、塔底部温度 360 ~ 380)、分留塔 34 において、軽ディーゼル、重ディーゼル、サイクル (c y c l e) 油、底部油スラリーおよび頂部留出物が分離され、ここで軽ディーゼルは、ライン 35 で排出され、重ディーゼルはライン 36 で排出される。再循環油は、再循環油貯蔵器 38 に、ライン 37 で入り、次いでライン 22 でライン 21 からの接触式クラッキング供給原料と混合され、底部オイルスラリーは、ライン 26 で、接触式クラッキング供給原料およびライン 25 からの再循環オイルの加熱混合物と、混合される。頂部留出物は、冷却系 40 へライン 39 で流れ、50 ~ 70 へ冷却の後、頂部留出物は、油 / ガスセパレーター 42 にライン 41 で入り、廃水は、タンク 43 に貯蔵され、次いでライン 44 で排出される。ナフサおよびリッチ (r i c h) ガスは、吸収塔 47 へライン 45 およびライン 46 で、それぞれ流れ、ここで、下方への逆流様式で、約 1 ~ 1.5 MPa および 30 ~ 50 下で、吸収が行われ、乾燥ガスおよび脱エタン化 (d e t h a n i z e d) ガソリンを分別する。乾燥ガスは、頂部からライン 48 で排出される。脱エタン化ガソリンは、精留塔 50 へ、ライン 49 で流れ、精留塔 50 は、通常、0.5 ~ 1.5 MPa、頂部温度 50 ~ 60、底部温度 160 ~ 170 下で、操作され、液化ガスおよび底部生成物を分離する。液化ガスは、頭部還流タンク 52 へライン 51 で入り、この液化ガスの一部は、精留塔 50 へライン 53 で還流され (通常、還流比 1 ~ 4)、液化ガスの別の部分は、ライン 54 で排出される。底部生成物の一部は、底部リボイラー 57 へ、ライン 55 および 56 で入り (ただし、液体レベルの高さは、塔のレベルの高さの 50 ~ 70 % である)、次いで精留塔 50 へライン 58 で還流される。底部生成物の別の部分 (すなわち、FCC ガソリン、ヒドロ脱メルカプタン化のための供給原料油 (通常、蒸留範囲 39 ~ 210、全硫黄含量 0.35 重量 % 以下、メルカプタン硫黄含量 20 ppm を越える、を有する)) が、ライン 1 で、ライン 2 からの水素と、水素 / 油 体積比 5 を越え、好ましくは 5 ~ 30 で、混合され、次いで熱交換器 3 に入り、次いで供給原料および水素の混合物は、149 ~ 315、好ましくは 150 ~ 260、より好ましくは 150 ~ 200 に加熱され (あるいは加熱されず)、ライン 4 でヒドロファイニング触媒で充填された水素化反応器 5 に入る。反応器 5 において、ヒドロファイニング触媒と接触した供給原料および水素は、下記の条件下、反応に入る : 反応温度 149 ~ 315、好ましくは 150 ~ 260、より好ましくは 150 ~ 200 および反応圧力 0.3 ~ 1.5 MPa、好ましくは 0.3 ~ 0.7 MPa、および LHSV 0.5 ~ 1.0 h⁻¹、好ましくは 1 ~ 8 h⁻¹。反応生成物は、ストリッパー 16 へライン 6 で直接、流れ、ここで未反応水素、硫化水素ガスおよび低級炭化水素の一部が分別され、そしてライン 17 で排出される。未反応水素、硫化水素ガスおよび低級炭化水素の一部が分離された反応生成物は、クーラー 19 へライン 18 で流れる。冷却された反応生成物は、ライン 20 で、流出し、次いで適格な生成物が得られる。

【0075】

ここで、接触式クラッキング供給原料は、種々の既存の接触式クラッキング供給原料 (例えば、大気残渣油、真空ワックス油および真空残渣 (r e s i d u a) の混合油、真空ワックス油およびコークス化ワックス油の混合油など) であり得る。

【0076】

該接触式クラッキング触媒は、任意の種々の接触式クラッキング触媒、好ましくはゼオライト、特にホージャサイト (f a u j u r i t e) (例えば、活性構成要素としての H Y、U S Y (超安定 Y)、R E Y (希土類 Y)、R E U S Y (希土類超安定 Y) H X、R E X ゼオライト) を含むものであり得る。触媒のキャリアは、完全な合成触媒キャリアまたは部分合成触媒キャリアであり得る。種々の接触式クラッキング触媒およびそれらの調製

10

20

30

40

50

は、以下の文献に見られる：CN 1, 0 0 5, 3 8 5 B, CN 1, 0 0 5, 3 8 6 B, CN 1, 0 5 7, 4 0 8, CN 1, 0 3 4, 7 1 8 C, CN 1, 0 2 6, 2 1 7 C, CN 1, 0 2 4, 5 0 4 C, JP 6 2 - 2 1 2, 2 1 9, JP 6 3 - 2 7 0, 5 4 5, JP 6 3 - 2 7 8, 5 5 3, JP 6 0 - 2 2 4, 4 2 8, EP 3 5 8, 2 6 1, EP 3 9 7, 1 8 3, EP 2 5 2, 7 6 1, US 3, 6 7 6, 3 6 8, US 4, 4 5 4, 2 4 1, US 4, 4 6 5, 7 8 0, US 4, 5 0 4, 3 8 2, US 4, 9 7 7, 6 2 2, US 4, 2 1 8, 3 0 7, US 4, 8 3 9, 3 1 9, US 4, 5 6 7, 1 5 2, US 4, 5 8 4, 0 9 1, US 4, 0 1 0, 1 1 6, US 4, 3 2 5, 8 4 5, US 4, 3 2 5, 8 4 7, US 4, 2 0 6, 0 8 5, US 4, 5 4 2, 1 1 8 など

前記の粗油の大気蒸留プロセスは、通常の大気条件下、粗油を蒸留する工程、およびヒドロ脱メルカプタン化のための供給原料油を分別する工程を含む。該脱水素メルカプタン化供給原料は、例えば、大気蒸留からの大気第1サイドライン (first side-line) 灯油であり得る。

【0077】

前記の重油の熱クラッキングプロセスは、通常の高圧条件下、重油を高圧クラッキングする工程およびヒドロ脱メルカプタン化のための供給原料を分別する工程を含む。該ヒドロ脱メルカプタン化の供給原料は、例えば、大気蒸留からの大気第1サイドライン灯油であり得る。該熱クラッキング供給原料は、すなわち、種々の従来の熱クラッキング供給原料を含む重油（例えば、大気残渣油、真空残渣油、脱アスファルト化真空残渣油および真空ガス油など）である。

【0078】

別の好ましい技術的解決として、本発明は、図5に示すフロースキームに従って実施され得る。粗油を、ライン60を介して、ポンプ59から熱交換器61に汲み上げ、そして50 ~ 100 に加熱する。加熱された粗油を、ライン62を介して、脱塩-脱水タンク (desalt-dewatering tank) 63に流す。生成した廃水を、排水タンク64中に貯蔵し、そして排出させる。塩および水を除去した後、粗油を、ライン65を介して熱交換器66に供給し、そしてこれを210 ~ 300 に加熱する。加熱された粗油を、ライン67を介して、分別前塔 (pre-fractionation tower) 68に入れる（一般の操作条件：操作圧0.16 ~ 0.20 MPa、インレット温度250 ~ 270）。分別前塔の頂部ガソリンを、ライン69を介して排出させ、ライン70からの、分別前塔の底部生成物または熱クラッキング（重油の熱クラッキングプロセスについては、脱塩-脱水プロセスおよび上記の分別前プロセスは省略され得る）からの重質供給原料をポンプ71に入れ、そしてこれをライン72を介して、ポンプ71により、ヒータ73に汲み上げる。ここで、温度は、360 ~ 380（大気蒸留について）であるか、または400 ~ 510（熱クラッキングについて）である。次いで、加熱された、分別前塔の底部生成物を、ライン74を介して、大気蒸留塔75に入れる（一般の操作条件：操作圧0.16 MPa ~ 0.20 MPa、インレット温度360 ~ 510）。大気圧で第1サイドラインから汲み上げた油、蒸留の生成物、または熱クラッキング生成物を、ライン76を介して、大気圧第1サイドラインストリッパ (atmosphere first side-line stripper) 77に流す（一般的操作条件：操作圧：0.22 MPa ~ 0.26 MPa、底部温度210 ~ 240）。そして大気圧第1サイドラインストリッパのリサイクル油を、ライン78を介して、大気蒸留塔75に戻す。大気蒸留塔から汲み上げた、大気圧第2サイドラインの油を、ライン79を介して、大気圧第2サイドラインストリッパ80に入れる（一般的操作条件：操作圧：0.22 MPa ~ 0.26 MPa、底部温度280 ~ 300）。大気圧第2サイドラインストリッパのリサイクル油を、ライン81を介して、大気蒸留塔75に戻す。大気蒸留塔から汲み上げた、大気圧第3サイドラインの油を、ライン82を介して、大気圧第3サイドラインストリッパ83に入れる（一般的操作条件：操作圧：0.22 MPa ~ 0.26 MPa、底部温度360 ~ 390）。大気圧第3サイドラインストリッパのリサイクル油を、ライン84を介して、大気蒸留塔75に戻す。大気蒸留

塔の底部残留油を、ライン 85 を介して排出させる。大気圧第 2 サイドラインストリッパの大気圧第 2 サイドライン生成物（すなわち、軽質ディーゼル）を、ライン 86 を介して排出させる。大気圧第 3 サイドラインストリッパの大気圧第 3 サイドライン生成物（すなわち、重質ディーゼル）を、ライン 87 を介して排出させる。大気圧第 1 サイドラインストリッパの生成物、すなわち、大気圧第 1 サイドラインの灯油（一般に、30 ~ 290 の蒸留範囲を有し、全イオウ含量は、0.35 重量%を超えず、そしてメルカプタンイオウ含量は、20 ppm を超える）を、5 を超える（好ましくは、5 ~ 30 の）H / 油体積比で、ライン 1 を介して、ライン 2 からの水素と混合し、次いで、熱交換器 3 に入れ、次いで、149 ~ 315（好ましくは、150 ~ 260、より好ましくは、150 ~ 200）に加熱した（または加熱しない）この供給原料を、ライン 4 を介して、ヒドロファイニング触媒で充填された水素化リアクタ 5 に入れる。ここで、ヒドロファイニング触媒と接触して、供給原料および水素を、次の条件下で反応させる：反応温度 149 ~ 315、好ましくは 160 ~ 260、より好ましくは 150 ~ 200、反応圧力 0.3 ~ 1.5 MPa、好ましくは 0.3 ~ 0.7 MPa、そして LHS $V 0.5 \sim 1.0 h^{-1}$ 、好ましくは $1 \sim 8 h^{-1}$ 。反応生成物は、ライン 6 を介してストリッパ 16 に直接流れる。ここで、未反応の水素、硫化水素ガス、および低級炭化水素の一部は分離され、そしてライン 17 を介して排出される。次いで、未反応の水素、硫化水素ガス、および低級炭化水素の一部から分離された反応生成物は、ライン 18 を介して、クーラー 19 に流れる。冷却された反応生成物は、ライン 20 を介して流れ、次いで、適格生成物が得られる。

10

20

【0079】

特別なヒドロファイニング触媒を用いるので、本発明により提供される脱メルカプタンプロセスは、低温（150 ~ 200）において予想外に実施され得る。さらに、このようなより低い反応温度において、生成物のメルカプタンイオウ含量は、比較的低い。特に、本発明により提供される脱メルカプタンプロセスは、低温および非常に低い H / 油体積比（5 ~ 30）において予想外に実行され得る。さらに、良好なヒドロ脱メルカプタンの結果が達成される。例えば、本発明のプロセスによれば、2170 ppm の全イオウ含量、128 ppm のメルカプタンイオウ含量、0.039 mg KOH / g の酸価を有する航空灯油のヒドロ脱メルカプタンを、反応温度 160 ~ 200、および H / 油体積比 5 ~ 30 の条件下で行い、得られた生成物における全イオウ含量は 2000 ppm 未満、メルカプタンイオウ含量は 20 ppm 未満、および酸価は 0.01 mg KOH / g まで、それぞれ低減される。この生成物は、3 # 航空灯油に必要とされる品質に適合する。しかし、従来技術の触媒を用いて、このような低い反応温度および低い H / 油体積比の条件下で、同様の供給原料の脱メルカプタンを実行すると、生成物の全イオウ含量、メルカプタンイオウ含量、および酸価のうち少なくとも 1 つの指数は、3 # 航空灯油に必要とされる品質に適合しない。

30

【0080】

本発明の供給原料の脱メルカプタンプロセスは、非常に低い H / 油体積比において実行され得るので、図 1 に示されるフロースキームが用いられる場合、水素循環量は、従来技術のプロセスのそれよりも顕著に低くあり得るので、水素を循環するためのより小さいコンプレッサーを用いることができる。図 2 に示されるフロースキームが用いられる場合、循環水素システムは省略することができるので、設備投資を大きく低減させることができる。なぜなら、シングルパス（single-pass）水素プロセスが用いられ得るとはいえ、H / 油体積比は非常に低くあり得るので、水素循環量を従来のプロセスの量よりも顕著に低減することができ、かつ、従来技術のシングルパス水素プロセスと比較して、水素の量が大量に節約できるからである。驚くべきことに、本発明に従って、図 3 に示すフロースキームを用いることができる。このことは、従来技術のいずれによってもなされ得ないことである。なぜなら、従来技術においては、ストリッパ 16 の負荷を低減するために H / 油体積比が高いので、結果としてセパレーター 9 が不可欠であるからである。ゆえに、本発明のプロセスは、先行技術に対して比類なき利点を有する。

40

50

【0081】

本発明の脱メルカプタンプロセスは、低温で実行され得るので、ヒドロ脱メルカプタンプロセスを、図4または図5に示すフロースキームに従って操作される、粗油の接触式クラッキングおよび大気蒸留、または重油の熱クラッキングと組み合わせて用いる場合、粗油の接触式クラッキングおよび大気蒸留、または重油の熱クラッキングの生成物に必要とされる冷却工程および装置が除外されるだけでなく、その生成物が、直接にまたは単純な熱交換ユニットを介して脱メルカプタン装置に供給されるので、エネルギーの消費が低減される。さらに、生成物の貯蔵のための対応する貯蔵工程および装置もまた除外され得るので、その設備投資が低減され、最終的に、適格生成物のコストを明確に低減することができる。

10

【0082】

本発明に従って提供されるプロセスにおける、上記ヒドロ脱メルカプタンの圧力は、このような低い反応温度およびH/油体積比の下で、1.5 MPaを超えず、好ましくは0.3~0.7 MPaである。このような低い圧力が用いられ得、そして設備投資の要求は非常に低いとはいえ、投資コストは、水素の存在なしで、水素プロセスについてのレベルまでさえも切り下げることができる。

【0083】

本発明のプロセスにおいて用いられるヒドロ脱メルカプタンのための触媒の金属含量は、従来技術で用いられる触媒の金属含量よりもずっと低いが、本発明のプロセスにおいて用いられるヒドロ脱メルカプタンのための触媒の低温活性は、従来技術で用いられる触媒のそれに比べて明らかに優れている。このことは、本発明の重要な利点である。例えば、0.05重量%~0.25重量%の酸化コバルト、2.05重量%~3.51重量%の酸化ニッケル、6.06重量%~8.50重量%の酸化タングステンまたは酸化モリブデンを含む触媒を用いることによる、全イオウ含量が2170 ppmであり、メルカプタンイオウ含量が128 ppmであり、酸価が0.039 mg KOH/gである航空灯油のヒドロ脱メルカプタン(161~220の蒸留範囲における)を、180および200のそれぞれの反応温度、0.7 MPaの水素分圧、4.0 h⁻¹のLHSV、および5~30のH/油体積比の条件下で実行する、本発明のプロセスによれば、生成物のメルカプタンイオウ含量は、全て16 ppm未満であり、そして酸価は0.009 mg KOH/g未満であり、これらは全て、3#航空灯油の要求される品質に適合する：生成物のメルカプタンイオウ含量は、20 ppm未満であり、そして酸価は、0.015 mg KOH/g未満である。特に、コバルトの後含浸(post-impregnation)法により調製された触媒は、より高い低温活性を有する。さらに、コバルトの後含浸法により調製され、かつマグネシウム、リン、またはフッ素を同時に含有するプロモーターを含む触媒は、最も高い低温活性を示す。

20

30

【0084】

本発明を、以下の実施例によりさらに例示するが、これにより本発明を限定するものではない。

【0085】

【実施例】

40

(実施例1)

本発明のプロセスにおいて用いられたヒドロファイニング触媒キャリアの調製を、本実施例により例示する。

【0086】

5000 gの水酸化アルミニウム粉末A(固形物含量70重量%、擬ペーマイト含量85重量%、Shandong Aluminum Factorから入手可能)に、適量の押出助剤(aids)および水を添加し、次いで、得られた混合物を、外接円直径が1.6 mmのトリロビュラー(trilobular)バーに押し出した。得られたトリロビュラーバーを、120で2時間乾燥させ、そして600で4時間焼した。このトリロビュラーバーを、2 mm~3 mmの長さに切断し、キャリアZ₁を得た。キャリ

50

ア Z_1 の比表面積および孔容積を、表2に示す。この比表面積および孔容積を、低温にて、窒素吸着のBET法により測定した(以下同様)。

【0087】

(実施例2)

本発明のプロセスにおいて用いられたヒドロファイニング触媒キャリアの調製を、本実施例により例示する。

【0088】

実施例1で用いられた水酸化アルミニウム粉末A(固形物含量70重量%、擬ペーマイト含量85重量%、Shandong Aluminum Factoryから入手可能)500gと、水酸化アルミニウム粉末B(固形物含量70重量%、擬ペーマイト含量70重量%、Catalyst Factory of Changling Refineryから入手可能)500gとをよく混合し、そして少量の押出助剤および水を添加し、次いで、外接円直径が1.6mmのトリロビュラーバーに押し出した。得られたトリロビュラーバーを、120で2時間乾燥させ、そして600で4時間か焼した。この得られたトリロビュラーバーを、2mm~3mmの長さに切断し、キャリア Z_2 を得た。キャリア Z_2 の比表面積および孔容積を、表2に示す。

【0089】

(実施例3~5)

本発明によるプロセスにおいて使用されるプロモーター成分を含む触媒キャリアの調製を以下の実施例によって例示する。

【0090】

49.0gの硝酸マグネシウム $[Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ を脱イオン水に加え325mlの硝酸マグネシウム水性溶液を調製し、500gのキャリア Z_1 を調製した硝酸マグネシウム溶液で含浸し、次いで120で2時間乾燥し、550で4時間か焼し、そしてマグネシウム含有キャリア Z_3 を得た。

【0091】

同じ手順によって、37.5gのフッ化アンモニウム(NH_4F)および75mlのリン酸(85.6wt%の濃度で)をそれぞれ用意して、そして別々に脱イオン水を加えて、それぞれ325mlの水性フッ化アンモニウム溶液および330mlの水性リン酸溶液を調製した。2部の500gのキャリア Z_1 を、別々にフッ化アンモニウム溶液およびリン酸溶液で含浸し、次いで120で2時間乾燥し、そして550で4時間か焼して、それぞれフッ素含有キャリア Z_4 およびリン含有キャリア Z_5 を得た。 $Z_3 \sim Z_5$ キャリアの、プロモーター含有量(元素として計算)および比表面積および細孔容積を表2に示す。リン、マグネシウム、およびフッ素の含有量は、蛍光X線分光分析によって測定した。

【0092】

【表2】

実施例、番号	1	2	3	4	5
キャリア、番号	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	Z_5
プロモーターのタイプ	/	/	Mg	F	P
プロモーターの含有量、wt%	0	0	0.93	3.5	2.0
比表面積、 m^2/g	278	283	275	270	272
細孔容積、ml/g	0.40	0.45	0.38	0.37	0.38

(実施例6~12)

本発明によるプロセスにおける触媒の使用およびそれらの調製

(1). 所定量の硝酸ニッケル $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ とモリブデン酸アンモニウム $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ またはメタタングステン酸アンモニウム水性溶液(

A M T 溶液という省略形で表す、77.6 g WO_3 / 100 ml 溶液の濃度で)とをそれぞれ計量し、そして混合し、次いで脱イオン水を加えて、96 ml の硝酸ニッケルとモリブデン酸アンモニウムまたはメタタングステン酸アンモニウムを含む水性溶液を調製した。150 g の各キャリア $Z_1 \sim Z_5$ をそれぞれ上で調製した溶液で4時間含浸し、次いでそれぞれ120 で2時間乾燥し、そして450 で4時間焼した。使用された種々の物質の量を表3に示す。

【0093】

(2) . 数部の所定量の硝酸コバルト $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ をそれぞれ用意し、それぞれ脱イオン水に加え、各94 ml の硝酸コバルト水性溶液を調製し、工程(1)で得られた生成物を調製した硝酸コバルト水性溶液で別々に含浸し、次いでそれぞれ180 ~ 230 で3時間焼し、こうして本発明による触媒 $C_1 \sim C_7$ を得た。使用された硝酸コバルトの量、か焼温度、および $C_1 \sim C_7$ 触媒の種々の成分の含有量を表3に示す。その中で、コバルト、ニッケル、モリブデン、タングステン、マグネシウム、フッ素およびリンの含有量は、蛍光 X - 線分光分析によって測定した。

【0094】

【表3】

実施例、番号	6	7	8	9	10	11	12
触媒、番号	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7
キャリア、番号	Z_1	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	Z_5	Z_1
触媒の調製							
使用された硝酸ニッケルの量、g	15.60	13.25	15.90	17.80	16.50	16.60	23.40
使用されたモリブデン酸アンモニウムの量、g			20.50				
使用された A T M 溶液の量、g	16.40	13.50		13.00	16.70	16.50	18.70
使用された硝酸コバルトの量、g	0.40	0.65	0.95	0.98	1.58	1.15	0.69
か焼温度、℃	180	200	230	200	210	180	230
触媒の分析：							
CoO 、wt%	0.05	0.10	0.15	0.16	0.25	0.18	0.10
NiO 、wt%	2.40	2.05	3.25	2.79	2.50	2.57	3.51
WO_3 、wt%	7.65	6.34		6.06	7.68	7.63	8.50
MoO_3 、wt%			7.38				
Ni+Co/Ni+Co+WまたはMoの原子比	0.50	0.51	0.46	0.60	0.53	0.53	0.56
プロモーター							
タイプ				Mg	F	P	
含有量、wt%				0.76	2.67	1.53	

この比較例は参照触媒およびそれらの調製を例示するために使用される。

【0095】

24.25 g の硝酸ニッケル $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ を計量し、18.80 ml の実施例 6 ~ 12 において使用された前記 AMT 溶液を用意して、そして混合し、そして脱イオン水を加えて、硝酸ニッケルおよびメタタングステン酸アンモニウムを含む 94 ml の水性溶液を調製した。150 g のキャリア Z₁ を上記で調製した溶液で 4 時間癌浸した。次いで 120 °C で 2 時間乾燥し、そして 450 °C で 4 時間か焼した。C₈ と番号付けされた参照触媒が得られた。触媒 C₈ は 3.62 wt % の酸化ニッケル、8.53 wt % の酸化タングステンを含み、そしてニッケル：ニッケル + タングステンの原子比 0.56 を有する。

10

【0096】

(実施例 13)

本発明によるプロセスにおいて使用されるヒドロファイニング (hydrofining) 触媒およびそれらの調製。

【0097】

この触媒を、アルミナキャリアを硝酸ニッケルおよび硝酸コバルトおよび AMT 溶液を含む 95 ml の混合水性溶液で同時に含浸し、次いで 450 °C で 4 時間か焼した以外は、実施例 9 において使用された種々の量の物質と手順とにより調製し、C₉ と番号付けされた参照触媒を得た。触媒 C₉ は 0.16 wt % の酸化コバルト、2.79 wt % の酸化ニッケル、6.06 wt % の酸化タングステン、および 0.76 wt % のマグネシウムを含み、そしてニッケルおよびコバルト対ニッケル、コバルトおよびタングステンの原子比 0.60 を有する。

20

【0098】

(実施例 14 ~ 21)

本発明によるプロセスを以下の実施例により例示する。

【0099】

供給原料として表 4 に示される蒸留範囲 161 ~ 220 °C の 1 # の航空灯油の脱メルカプタン化および脱酸性化を触媒 C₁ ~ C₇ および C₉ をそれぞれ用いて行った。反応を、50 ml の触媒含有量 (loading) を有する 100 ml の水素化装置中で、反応温度 180 °C、水素分圧 0.7 MPa、LHSV 4.0 h⁻¹、および H / 油の体積比 25 の反応条件下で行った。反応生成物の性質は表 6 に示される。その中で、硫黄含有量はマイクロカラムメトリー (microcolumnetric) 法 (SH / T 0253 - 9) によって測定し、メルカプタン含有量は電位差滴定によって測定し、酸価は SH / T 0163 - 92 法によって分析し、そして色度を方法 GB 6540 - 86 によって測定した (本明細書中以下同様である)。

30

【0100】

(比較例 2 ~ 6)

以下の比較例を、参照触媒を用いた場合のヒドロ脱メルカプタンおよび脱酸性化の方法を例示するために使用する。

【0101】

ヒドロ脱メルカプタンおよび脱酸性化を、使用した触媒が参照触媒 C₈、CH - 17 として商品化されている触媒 (oat catalyst) (Catalyst Factory of Changlin Refinery から入手可能)、CH - 18 として商品化されている触媒 (Catalyst Factory of Changlin Refinery から入手可能)、中国特許第 1,169,337 A 号の実施例 7 において調製される触媒 D (その特許出願において最も高い活性を示したもの)、およびプレ水素化再形成 (pre-hydrogeniation reforming) ユニットから排出された失活した触媒 CH - 18 (該プレ水素化再形成プロセスを、反応温度 300 °C および反応圧力 2 MPa で行った) であった以外は実施例 14 ~ 21 の手順と同様の手順により行った。触媒 CH - 17、CH - 18、D、および失活した触媒 CH - 18 を、C₁₀、C₁₁

40

50

、 C_{12} 、および C_{13} としてそれぞれ、かつ連続して番号付けした。それらの組成物、原子比、比表面積および細孔容積を表5に示す。そしてそれらの反応生成物の性質を表7に示す。

【0102】

【表4】

供給原料名	航空灯油	航空灯油	航空灯油	航空灯油
供給原料番号	1 #	2 #	3 #	4 #
D_4^{20} , g/cm ³	0.7916	0.7864	0.7818	0.7990
硫黄含有量, ppm	2170	1470	1490	250
メルカプタン硫黄, ppm	128	105	114	37
酸価, mg KOH/g	0.039	0.031	0.031	0.029
色度, 番号	19	20	22	18
蒸留範囲, °C				
開始b.p.	161	162	162	147
10%	173	171	171	163
50%	186	184	185	187
90%	207	209	211	225
乾燥点	220	228	220	242

【0103】

【表5】

触媒 番号	比表面積 m ² /g	細孔容積 ml/g	金属組成 wt %	原子比 Ni(Co): Ni(Co), W(Mo)
C_{10}	230	0.40	NiO:6.5 MoO ₃ :19.5 K:0.49	0.39
C_{11}	174	0.31	CoO:0.05 NiO:2.40 WO ₃ :20.0 Mg:0.08	0.27
C_{12}	170	0.30	CoO:0.09 NiO:2.50 WO ₃ :22.6 Mg:1.0	0.26
C_{13}	160	0.28	CoO:0.04 NiO:2.10 WO ₃ :19.5 Mg:0.53	0.26

【0104】

【表6】

10

20

30

40

実施例番号	14	15	16	17	18	19	20	21
触媒番号	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C9
生成物のメルカプタン硫黄含有量、ppm	13	12	12	9	8	9	13	16
生成物の総硫黄含有量、ppm	1985	1978	1979	1977	1978	1981	1990	1995
生成物の酸価、mg KOH/g	0	0	0	0	0	0	0	0
色度、番号	27	27	27	27	27	27	27	27

10

【0105】

【表7】

実施例番号	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
触媒番号	C ₈	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃
生成物のメルカプタン硫黄含有量、ppm	38	31	29	28	35
生成物の総硫黄含有量、ppm	2100	2062	2048	2043	2068
生成物の酸価、mg KOH/g	0.025	0.019	0.018	0.017	0.019
色度、番号	27	27	27	27	27

20

(実施例22～29)

30

本発明によるプロセスを以下の実施例により例示する。

【0106】

ヒドロ脱メルカプタンおよび脱酸性化を、200 の反応温度以外は実施例14～21の手順と同様の手順により実行した。反応生成物の性質を表8に示す。

【0107】

(比較例7～11)

以下の比較例を、参照触媒を使用するヒドロ脱メルカプタンおよび脱酸性化の方法を例示するために使用する。

【0108】

ヒドロ脱メルカプタンおよび脱酸性化を、使用した触媒が参照触媒C₈、C₁₀、C₁₁、C₁₂、およびC₁₃であった以外は実施例22～29の手順と同様の手順により実行した。反応生成物の性質を表9に示す。

40

【0109】

【表8】

実施例番号	22	23	24	25	26	27	28	29
触媒番号	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₉
生成物のメルカプタン硫黄含有量、ppm	10	10	11	6	6	6	11	15
生成物の総硫黄含有量、ppm	1965	1968	1970	1963	1964	1962	1973	1980
生成物の酸価、mg KOH/g	0	0	0	0	0	0	0	0
色度、番号	28	28	28	28	28	28	28	28

10

【0110】

【表9】

実施例番号	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11
触媒番号	C ₈	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃
生成物のメルカプタン硫黄含有量、ppm	28	25	24	23	25
生成物の総硫黄含有量、ppm	2059	2023	2020	2020	2020
生成物の酸価、mg KOH/g	0	0	0	0	0
色度、番号	27	27	27	27	27

20

30

(実施例30～37)

本発明によるプロセスを以下の実施例により例示する。

【0111】

ヒドロ脱メルカプタンおよび脱酸性化を、220 の反応温度以外は実施例14～21の手順と同様の手順により実行した。反応生成物の性質を表10に示す。

【0112】

【表10】

実施例番号	30	31	32	33	34	35	36	37
触媒番号	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₉
生成物のメルカプタン硫黄含有量、ppm	8	8	8	4	4	4	8	9
生成物の総硫黄含有量、ppm	1959	1961	1960	1953	1950	1950	1957	1968
生成物の酸価、mg KOH/g	0	0	0	0	0	0	0	0
色度、番号	28	28	28	28	28	28	28	28

10

(比較例12～16)

以下の比較例を、参照触媒を使用するヒドロ脱メルカプタンおよび脱酸性化のプロセスを例示するために使用する。

【0113】

ヒドロ脱メルカプタンおよび脱酸性化を、使用した触媒が参照触媒C₈、C₁₀、C₁₁、C₁₂、およびC₁₃であった以外は実施例30～37の手順と同様の手順により実行した。反応生成物の性質を表11に示す。

20

【0114】

【表11】

実施例番号	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16
触媒番号	C ₈	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃
生成物のメルカプタン硫黄含有量、ppm	13	9	8	8	9
生成物の総硫黄含有量、ppm	2033	2010	2008	2005	2050
生成物の酸価、mg KOH/g	0	0	0	0	0
色度、番号	27	28	28	28	27

30

表6～11に示される結果から以下のことが理解され得る：(1)反応を220℃でかつ本発明によるプロセスと同じ他のプロセス条件下で行った場合、生成物のメルカプタン含有量および酸価は、参照触媒のものと匹敵するレベルであり、そして生成物は番号3ジェット燃料(生成物中のメルカプタン硫黄含量20ppm以下、酸価0.015mg KOH/g以下、および合計硫黄含量2000ppm以下)に対する質的要求を満たすものであり、それにつれて生成物の色は明らかに改善した。しかし参照触媒を用いた場合、生成物の合計硫黄含量はわずかに高くなった。(2)反応を180℃および200℃でかつ本発明によるプロセスとそれ以外同じ条件下で行った場合、得られた生成物は番号3ジェット燃料に対する質的要求を満たすものであり、それにつれて生成物の色は明らかに改善した。しかし参照触媒を用いた場合、生成物の合計硫黄含量はわずかに高くなった。生成物のメルカプタン硫黄含量および酸価は、参照触媒を用いるプロセスによって得られるものより全て明らかに低下していた。参照触媒を用いた場合、メルカプタン含量、酸価およびそ

40

50

これらの生成物の硫黄含量のうちの少なくとも1つの指数は、番号3ジェット燃料に対する質的要求に従うものではなかった。(3)供給原料(f e e d s t o c k)の脱メルカプタン(d e m e r c a p t a n i z a t i o n)を本発明によるプロセスで行った場合、生成物のメルカプタン硫黄含量は反応温度の低下に伴って非常にゆっくりと増大したが、参照触媒を用いた場合、生成物のメルカプタン硫黄含量は非常に明確に増大した。上記の結果は、本発明のプロセスがさらにより低い温度で行われ得、当該分野に存在する技術のいかなるものもこの点において本発明のプロセスに匹敵するものはないことを示す。

【0115】

実施例38～40

本発明のプロセスを以下の実施例によって例示する。

10

【0116】

異なる反応圧力およびH/油体積比のみ以外は実施例22と同じ供給原料油および手順で、ヒドロ脱メルカプタン(h y d r o d e m e r c a p t a n i z a t i o n)および脱酸性化(a c i d i f i c a t i o n)を行った。異なる圧力下でH/油体積比30で得られた反応生成物の特性を表12に示す。

【0117】

【表12】

実施例番号	38	39	40
反応圧力(MPa)	0.3	0.7	1.5
H-油体積比	30	30	30
生成物のメルカプタン硫黄含量(ppm)	7	9	13
生成物の酸価(mg KOH/g)	0	0	0

20

実施例41～43

本発明のプロセスを以下の実施例によって例示する。

【0118】

異なる空間速度およびH/油体積比以外は実施例22と同じ供給原料および手順で、ヒドロ脱メルカプタンおよび脱酸性化を行った。H/油体積比30で異なる空間速度で得られた反応生成物の特性を表13に示す。

30

【0119】

【表13】

実施例番号	41	42	43
LHSV(h ⁻¹)	2	4	6
H/油体積比	30	30	30
生成物のメルカプタン硫黄含量(ppm)	7	9	8
生成物の酸価(mg KOH/g)	0	0	0

40

実施例44～47

本発明のプロセスを以下の実施例によって例示する。

【0120】

異なるH/油体積比のみ以外は実施例22と同じ供給原料および手順で、ヒドロ脱メルカプタンおよび脱酸性化を行った。異なるH/油体積比で得られた反応生成物の特性を表14に示す。

【0121】

50

【表 1 4】

実施例番号	44	45	46	47
H/油体積比	5	10	15	20
生成物のメルカプタン硫黄含量(ppm)	17	15	13	11
生成物の酸価(mg KOH/g)	0.009	0.008	0	0

10

実施例 4 8 ~ 5 0

本発明のプロセスを以下の実施例によって例示する。

【0 1 2 2】

異なる水素供給源およびH / 油体積比のみ以外は実施例 2 2 と同じ供給原料および手順で、ヒドロ脱メルカプタンおよび脱酸性化を行った。異なる水素供給源でH / 油体積比 3 0 で得られた反応生成物の特性を表 1 5 に示す。

【0 1 2 3】

【表 1 5】

実施例番号	48	49	50
水素供給源	0.5重量% H_2 S 含有 H_2	1.5重量% H_2 S 含有 H_2	25体積% N_2 含有 H_2
H/油体積比	30	30	30
生成物のメルカプタン硫黄含量(ppm)	8	9	9
生成物の酸価(mg KOH/g)	0	0	0

20

実施例 5 1 ~ 5 2

本発明のプロセスを以下の実施例によって例示する。

【0 1 2 4】

異なる反応温度以外は実施例 2 2 と同じ手順で、ヒドロ脱メルカプタンおよび脱酸性化を行った。異なる反応温度で得られた反応生成物の特性を表 1 6 に示す。

【0 1 2 5】

【表 1 6】

実施例番号	51	52
反応温度(℃)	160	170
生成物のメルカプタン硫黄含量(ppm)	14	13
生成物の酸価(mg KOH/g)	0	0

30

40

表 1 2 ~ 1 6 に示される結果から以下のことが理解され得る：(1) 本発明によるプロセスを非常に穏やかな水素化条件下（反応温度 2 0 0 未満、さらに 1 6 0 未満およびH / 油比 3 0 以下）でさらに行った場合、反応生成物のメルカプタン含量および酸価全ては、番号 3 ジェット燃料に対する質的要求を満たした。(2) 本発明のプロセスに従ってヒドロ脱メルカプタンおよび脱酸性化反応を 2 0 0 未満の反応温度で行った場合、この反応温度での生成物のメルカプタン硫黄含量の変動は大きくなかった。結果が表 6 ~ 1 1 に示すことを参照すると、先行技術の触媒を高温で用いた場合、それらの脱メルカプタン効

50

果は本発明のプロセスによるものと同水準であったが、200 未満の反応温度で用いた場合、それらの反応生成物のメルカプタン硫黄含量は低下した反応温度では顕著に増大しており、番号3 ジェット燃料に対する質的要求を満たすことはできなかった。

【0126】

(実施例53～55)

本発明のプロセスを以下の実施例によって例示する。

【0127】

表4に示されるように、番号2、3および4 航空灯油をそれぞれ異なる蒸留範囲162～228、162～220 および147～242 を有する供給原料油として使用したこと以外は実施例22と同じ供給原料および手順で、供給原料のヒドロ脱メルカプタンおよび脱酸性化を行った。反応条件および反応生成物の特性を表17に示す。

【0128】

【表17】

実施例番号	53	54	55
供給原料番号	2	3	4
反応圧力(MPa)	0.7	0.7	0.7
反応温度(°C)	180	180	180
LHSV(h ⁻¹)	6.0	4.0	4.0
H/油体積比	30	30	30
生成物のメルカプタン硫黄含量(ppm)	12	8	4
生成物の酸価(mg KOH/g)	0	0	0

結果が表17に示すことから、本発明によるプロセスは、異なる油状生成物に広い順応性、柔軟性を有することが理解され得る。

【0129】

実施例56

以下の実施例は、本発明のヒドロ脱メルカプタンプロセスの安定性を示す。

【0130】

触媒インベントリー100mlを有する100ml水素化装置中で、供給原料として蒸留範囲161～220 を有する番号1 航空灯油を使用することによって供給原料のヒドロ脱メルカプタンおよび脱酸性化を行い、そして触媒C₁を使用した。反応条件は以下の通りである：反応温度240、水素分圧0.7MPa、LHSV4.0h⁻¹およびH/油体積比30。反応時間に伴うメルカプタン硫黄含量および酸価の変動を表18に示す。関連する特性の分析のために反応を続行しながら500時間、1000時間および2000時間でそれぞれサンプルを採取した。結果を表19に示す。反応を2006時間まで行ったときに試験を終了し、次いで触媒を反応器から注意深く流出させ、そして反応器中の上層、中層および下層として触媒床の位置に従って3等分した。CS-344赤外炭素および硫黄定量測定器を用いて触媒上の炭素析出の分析のために、上層、中層および下層からの触媒各3gをそれぞれ採取した。結果を表22に示す。

【0131】

実施例57

以下の実施例は、本発明のヒドロ脱メルカプタンプロセスの安定性を示す。

【0132】

180の反応温度以外は実施例56と同じ供給原料および手順で、ヒドロ脱メルカプタンおよび脱酸性化を行った。反応時間に伴うメルカプタン硫黄含量および酸価の変動を表20に示す。関連する特性の分析のために反応を続行しながら500時間、1000時間および2000時間でそれぞれサンプルを採取した。結果を表21に示す。触媒上の炭素

析出の分析を実施例 5 5 と同じ方法で行った。結果を表 2 2 に示す。

【 0 1 3 3 】

【表 1 8】

反応時間(時間)	形成された油の メルカプタン硫黄含量(ppm)	形成された油の酸価 (mg KOH/g)
175	3	0
366	5	0
558	4	0
840	7	0
1034	6	0
1337	7	0
1673	5	0
1961	5	0
2006	5	0

10

20

【 0 1 3 4 】

【表 1 9】

項目	GB6537-94 品質標準	番号 1 供給原料油	反応時間(時間)		
			500	1000	2000
色度(番号)	報告されている	19	26	27	27
酸価 (mg KOH/g)	≧0.015	0.039	0	0	0
合計硫黄(重量%)	≧0.20	0.217	0.188	0.180	0.168
メルカプタン硫黄 含量(ppm)	≧20	128	5	7	5
ドクターテスト	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)
銀剥離腐食試験(1 00℃、4時間、グ レード)	≧1	0	0	0	0
銅剥離腐食試験(1 00℃、4時間、グ レード)	≧1	1a	1a	1a	1a
蒸留範囲(℃)					
初期	報告されている	161	160	160	159
10%	≧205	173	173	172	172
50%	≧232	186	186	187	186
90%	報告されている	207	205	205	204
乾燥点	≧300	220	220	221	220

10

20

30

【 0 1 3 5 】

【表 2 0】

反応時間(時間)	形成された油の メルカプタン硫黄(ppm)	形成された油の酸価 (mg KOH/g)
128	12	0
246	13	0
300	11	0
508	12	0
705	11	0
1506	11	0
1750	11	0
2006	11	0

40

【 0 1 3 6 】

50

【表 2 1】

項目	GB6537-94 品質標準	番号 1 供給原料油	反応時間(時間)		
			500	1000	2000
色度(番号)	報告されている	19	26	27	27
酸価 (mg KOH/g)	≧0.015	0.039	0	0	0
合計硫黄含量 (重量%)	≧0.20	0.217	0.185	0.183	0.175
メルカプタン硫 黄含量(ppm)	≧20	128	13	11	11
ドクターテスト	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)
銀剥離腐食試験 (100℃、4時 間、グレード)	≧1	0	0	0	0
銅剥離腐食試験 (100℃、4時 間、グレード)	≧1	1a	1a	1a	1a
蒸留範囲(℃)					
初期	報告されている	161	160	160	161
10%	≧205	173	173	172	172
50%	≧232	186	186	185	186
90%	報告されている	207	205	206	206
乾燥点	≧300	220	220	220	221

【0137】

【表 2 2】

反応器中の触媒の位置	上層	中層	下層	平均
実施例56の触媒の炭素析出量(重量%)	6.58	5.87	5.03	5.83
実施例57の触媒の炭素析出量(重量%)	6.15	5.63	4.87	5.55

表 1 8 ~ 2 2 に示される結果は、本発明によるプロセスが優れた安定性を有することを示す。さらに予期せぬことに、本発明によるプロセスの脱メルカプト化活性の安定性はまた、低温かつ低 H / 油体積比の条件下で非常に高い。さらに、触媒の炭素析出の分析から、本発明によって提供されるプロセスがより低温でより長期間の循環時間で操作され得ることが理解され得る。

【0138】

実施例 5 8

本発明によるプロセスは以下の実施例によって例示される。

【0139】

石油パイプラインからのバキュームワックス油 (vacuum wax oil)、水素化軽コーキングワックス油および重コーキングワックス油を混合し、80重量%のバキュームワックス油、16.1%の軽コーキングワックス油および3.9%の重コーキングワックス油を含む混合油を形成した。この混合油の特性を表16に列挙する。図Hに示される流れスキームに従って、この混合油を接触クラッキング装置からのサイクル油 (cycle oil) (循環比1.47を有する)と再度混合し、次いで390℃まで加熱し、10 kg/cm²グレードの圧力および250℃の温度を有する蒸気を噴霧することにより、次に精留塔からの底の油スラリー (新鮮な供給原料の10重量%の量)と混合した。10
混合した後、この混合材料を上昇管反応器中に供給した (ここでこの混合材料は、550℃の温度を有する再生器からの接触クラッキング触媒 (Zhouchun Catalyst Factoryから入手可能、商標Orbit-300として市販され、希土類デアルミニウムY (dealuminum Y)および希土類HYの活性成分を含む)と接触させることにより反応し、そして触媒/油重量比5.9および触媒の再生温度は690℃であった。次いで沈降器によって反応生成物から触媒を分離し、分離された反応生成物を底部から分別塔 (操作圧力0.08 MPa、頂部温度120℃、および底部温度375℃)内に流し込んだ。分別塔からの頂部流出物を60℃まで冷却し、そして油-ガスセパレーターに移し、分離されたナフサおよび豊富ガス (rich gas)をそれぞれ吸収塔の上部および下部から流し込んだ。ここで4.3 MPaおよび1.25 MPaの条件下で逆流モ
20
ードで豊富ガスをナフサとともに吸収させた。底部の脱エタノール化ガソリンを精留するために精留塔に入れ、精留塔を1.1 MPa、頂部温度58℃、還流比2.5、底部温度165℃および制御液体レベル60%の条件下で操作した。塔の底部のFCCガソリンを、水素とH/油体積比25で混合し、そして熱交換機で180℃に加熱し、次いで触媒C₁を充填したヒドロ脱メルカプタン反応器に入れた。ヒドロ脱メルカプタン反応器中で、反応圧力は0.51 MPa、LHSVは4.0 h⁻¹であった。反応後、生成物を蒸気ストリッパーに流し込んだ。この蒸気ストリッパーを、頂部温度18℃、底部温度180℃、塔の圧力0.5 MPaおよび完全還流のために頂部還流タンクから液体を流出させない条件下で操作し、そしてストリッパーからの非凝縮ガス (non-condensable
30
gas)を放出した。冷却した後、底部生成物はメルカプタン硫黄含量において適格なガソリン生成物であった。FCCガソリンおよびヒドロ脱メルカプタンガソリンの分析結果を表23に示す。

【0140】

【表23】

項目	FCC供給原料油	FCCガソリン	ヒドロ脱メルカプタン化ガソリン
比重 (20℃)g/cm ³	0.9087	0.7203	0.7215
炭素残存量、重量%	0.87	—	—
粘度、m ² /秒 (80℃)	49.67	—	—
蒸留範囲、℃			
開始点	285	38	45
90%	498	195	193
乾燥点	—	204	203
誘導期間、分	—	600	625
実際のゴム、mg/100ml	—	0.25	0.07
RON		92.2	88.9
MON		81.0	78.0
合計イオウ含量	1.08重量%	957ppm	732ppm
窒素含量	0.25重量%	23.3ppm	22.0ppm
メルカプタンイオウ含量、ppm	—	212ppm	10
ドクターテスト	—	不適格	適格
酸価、mg KOH/g	—	0.045	0
臭素価、g Br/100g	—	43	38

(実施例59)

本発明の以下のプロセスは、以下の実施例により例示される。

【0141】

脱塩されそして脱水された、アラビア混合粗製油（その特性は、表16を参照）を、大気中（atmospheric）加熱炉中で、360℃まで加熱した。次いで、大気中蒸留塔（0.18MPaの操作圧力）に入れた。大気中の第1サイドラインを引かれた油（atmospheric first side-line drawn oil）が、大気中第1サイドラインストリッパー（0.24MPaの操作圧力、230℃の底部温度）の中へ流動した。ここで、大気中第1サイドライン航空（aviation）灯油を、160℃で終了（cut out）し、145～252℃の蒸留範囲で取り出した。得られた大気中第1サイドライン航空灯油を水素と、30のH/油体積比で混合した。次いで、熱交換器により180℃まで加熱した。次いで、触媒C1を充填したヒドロ脱メルカプタン反応器へ流し入れた。反応器を、0.65MPaの圧力および4.0h⁻¹のLHSVの条件下で操作した。水素化生成物をスチームストリッパーへ流し入れ、これを0.58MPaの圧力、37℃の頂部温度、220℃の底部温度、および頂部完全還流、の条件下で操作した。頂部液体および非濃縮可能ガスが放出された。冷却後、塔の底部生成物は、適格（qualify）生成物であった。大気中第1サイドライン航空灯油およびヒドロ脱メルカプタン航空灯油の特性を、表24に示す。

【0142】

10

20

30

40

50

【表 2 4】

項目	アラビア混合粗製油	大気中第1サイドライン航空灯油	ヒドロ脱メルカプタン航空灯油
比重 (20℃) g/cm ³	0. 8 5 9 8	0. 7 8 3 5	0. 7 8 4 0
合計イオウ含量、重量%	2. 1 5	0. 1 8	0. 1 2 5
メルカプタンイオウ含量、p p m	—	1 3 5	5
窒素含量、p p m	1 1 2 8	4. 0	6
芳香族含量、vol %	—	1 8. 5	1 6. 7
酸価、mg KOH/g	—	0. 0 5 6	0
ドクターテスト	—	不適格	適格
発煙点、℃	—	2 3. 5	2 5. 0
色、番号	—	1 9	2 7
蒸留範囲、℃	—		
開始点	—	1 4 5	1 4 5
乾燥点	—	2 5 2	2 5 2

(要約)

要約すると、本発明により、以下が提供される：

ヒドロ脱メルカプタンプロセスを少なくとも包含する、炭化水素油の転化プロセス。ここで、当該ヒドロ脱メルカプタンプロセスは、供給原料を、アルミナ上にサポートされた、酸化タングステンおよび/または酸化モリブデン、酸化ニッケルおよび酸化コバルトを含むヒドロファイニング触媒に、ヒドロ脱メルカプタンの条件下で接触させる工程を包含する。ここで、触媒を基準として、当該酸化タングステンおよび/または酸化モリブデンの含量は、4重量%～10重量%未満であり、酸化ニッケル含量は、1～5重量%であり、酸化コバルト含量は、0.01～1重量%である。そしてニッケルおよびコバルトの合計原子数対ニッケル、コバルト、タングステンおよび/またはモリブデンの合計原子数の比が0.3～0.9である。当該プロセスは、比較的低い温度および比較的低いH/油体積比で行われ得る。

【0143】

【発明の効果】

本発明によれば、先行技術における上記欠点を克服するための炭化水素転化プロセスが提供される。このプロセスは少なくともヒドロ脱メルカプタン化プロセス（より低い反応温度、特により低い温度かつより低いH/油体積比で実行され得る）を包含する。

【0144】

上記のように、先行技術の水素化処理触媒は、低温での低い活性を有し、そしてそれらのほとんどはまたより高い金属含量ならびにより高いコストを有する。本発明によれば、ニッケル、コバルト、ならびにモリブデンおよび/またはタングステンの3つの活性成分を触媒のアルミナキャリアに導入し、3成分の比を調節することによって、触媒の金属含量は減少するが、触媒の低温活性はかなり増加する。特に、低温活性は、触媒の調製のための特定の方法の使用によって、さらに改良され得る。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

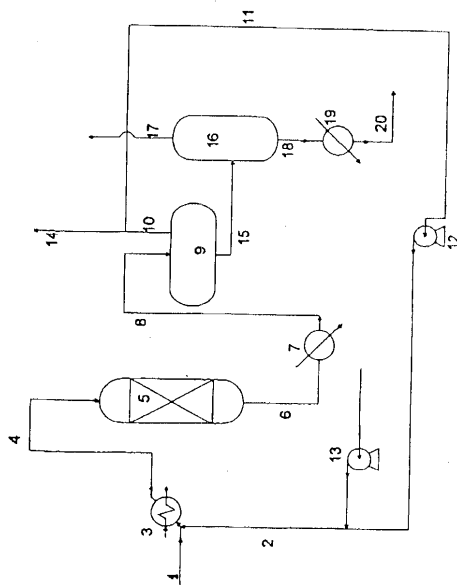
50

- 【図 1】 本発明の第 1 のフロースキームを示す。
 【図 2】 本発明の第 2 のフロースキームを示す。
 【図 3】 本発明の第 3 のフロースキームを示す。
 【図 4】 本発明の第 4 のフロースキームを示す。
 【図 5】 本発明の第 5 のフロースキームを示す。

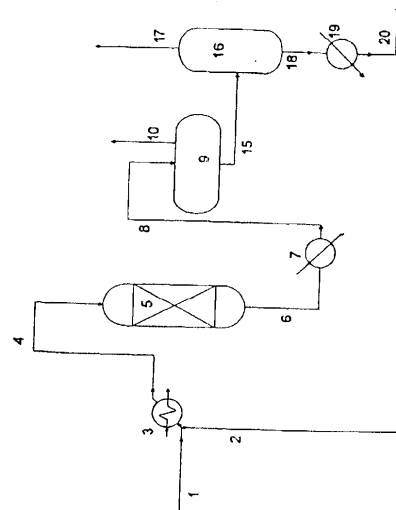
【符号の説明】

- 5 9 , 7 1 ポンプ
 6 1 熱交換器
 6 3 脱塩 - 脱水タンク
 7 3 ヒーター
 7 5 大気蒸留塔
 7 7 , 8 0 , 8 3 大気圧サイドラインストリッパー

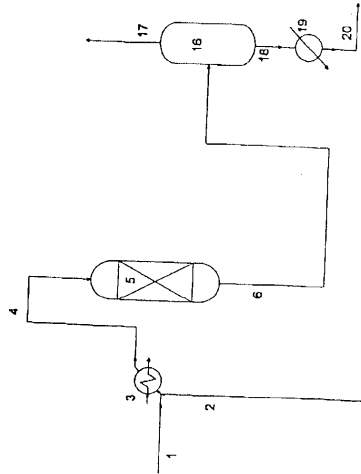
【図 1】



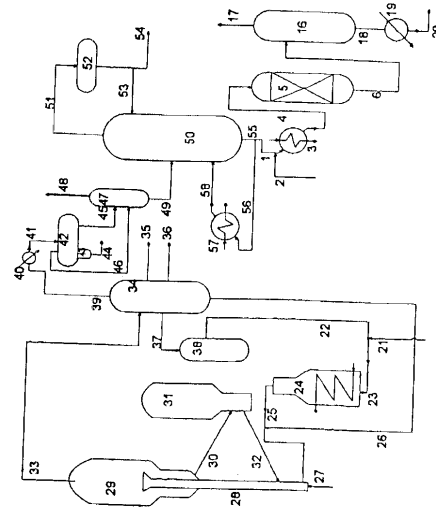
【図 2】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 ▲ミン▼ 恩澤
中華人民共和国北京市▲海▼澱區學院路18號
- (72)発明者 石 ▲亜▼華
中華人民共和国北京市▲海▼澱區學院路18號
- (72)発明者 陶 志平
中華人民共和国北京市▲海▼澱區學院路18號
- (72)発明者 ▲パン▼ 桂▲賜▼
中華人民共和国北京市▲海▼澱區學院路18號
- (72)発明者 李 明▲豊▼
中華人民共和国北京市▲海▼澱區學院路18號
- (72)発明者 冉 國朋
中華人民共和国北京市▲海▼澱區學院路18號
- (72)発明者 黄 ▲海▼濤
中華人民共和国北京市▲海▼澱區學院路18號
- (72)発明者 張 潤▲強▼
中華人民共和国北京市▲海▼澱區學院路18號
- (72)発明者 李 堅
中華人民共和国北京市▲海▼澱區學院路18號
- (72)発明者 聶 ▲紅▼
中華人民共和国北京市▲海▼澱區學院路18號

審査官 澤村 茂実

- (56)参考文献 特公昭49-045683(JP, B1)
特公昭49-045066(JP, B1)
特開平03-284353(JP, A)
特開平04-328196(JP, A)
特開平09-157661(JP, A)
特開平7-256110(JP, A)
特開平7-305077(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10G 1/00-75/04

B01J 21/00-38/74