

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6400677号
(P6400677)

(45) 発行日 平成30年10月3日(2018.10.3)

(24) 登録日 平成30年9月14日(2018.9.14)

(51) Int. Cl.		F I	
BO1J 37/10	(2006.01)	BO1J 37/10	
BO1J 27/19	(2006.01)	BO1J 27/19	M
BO1J 35/10	(2006.01)	BO1J 35/10	301H
BO1J 37/08	(2006.01)	BO1J 37/08	
BO1J 37/00	(2006.01)	BO1J 37/00	D

請求項の数 8 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-510723 (P2016-510723)	(73) 特許権者	590002105 シエル・インターナショナル・リサーチ・ マートスハツペイ・ペー・ヴェー オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー ・エル、カレル・ファン・ビュランドトラ ーン・30
(86) (22) 出願日	平成26年4月22日(2014.4.22)	(74) 代理人	110001173 特許業務法人川口国際特許事務所
(65) 公表番号	特表2016-522082 (P2016-522082A)	(72) 発明者	バーン, オピンダー・キシヤン アメリカ合衆国、テキサス・77450、 ケイティ、クランフィールド・コート・7 14
(43) 公表日	平成28年7月28日(2016.7.28)	審査官	手島 理
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/034876		
(87) 国際公開番号	W02014/176197		
(87) 国際公開日	平成26年10月30日(2014.10.30)		
審査請求日	平成29年4月14日(2017.4.14)		
(31) 優先権主張番号	61/815,455		
(32) 優先日	平成25年4月24日(2013.4.24)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蒸気を用いた水素化プロセッシング触媒の活性化

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重質炭化水素原料を処理する際に使用される自己活性化水素化プロセッシング触媒を活性化させる方法であって、前記自己活性化水素化プロセッシング触媒を蒸気と接触させることを含み、

前記自己活性化水素化プロセッシング触媒が、無機酸化物粉末、500ミクロン未満の最大寸法を有する微細に分割された状態の三酸化モリブデン粉末およびニッケル化合物を共混練し、次いで共混練混合物を粒子に成形し、焼成してそれによって焼成粒子を生じることによって作製された、前記共混練混合物を含む前記焼成粒子を含み、前記焼成粒子が、金属として、前記焼成粒子の総重量に対し1から10重量パーセントの範囲の量で存在するモリブデン、およびニッケル対前記モリブデンの重量比が0.4未満である量で存在する前記ニッケルを含み、前記焼成粒子が、前記焼成粒子の総細孔体積の70%未満が70から150の範囲の直径を有する前記焼成粒子の細孔であり、前記焼成粒子の総細孔体積の少なくとも10%が130から300の範囲の直径を有する前記焼成粒子の細孔であり、前記焼成粒子の総細孔体積の1%から10%が1000超の直径を有する前記焼成粒子の細孔である、細孔サイズ分布を有し、

焼成が、約450(842°F)から約900(1652°F)の範囲の制御された焼成温度で、指定された細孔構造を有する前記自己活性化触媒をもたらすのに有効な焼成時間の間行われる、方法。

【請求項2】

自己活性化触媒と接触させる蒸気の量が、重質炭化水素原料の重量に対し0.01重量%から10重量%の範囲内にある、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

重質炭化水素原料を自己活性化水素化プロセッシング触媒と接触させる前に、蒸気を重質炭化水素原料に添加する、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

蒸気を、自己活性化触媒を収容する反応容器に添加する、請求項2に記載の方法。

【請求項5】

重質炭化水素原料を自己活性化水素化プロセッシング触媒と接触させる前に、水を蒸気に変換するのに十分な温度である重質炭化水素原料に水を添加する、請求項1に記載の方法。

10

【請求項6】

自己活性化触媒と接触させる蒸気の量が、重質炭化水素原料の重量に対し2重量%から6重量%の範囲内にある、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

自己活性化水素化プロセッシング触媒を用いて処理された重質炭化水素原料が、1ppmwから250ppmwの範囲のニッケル含有量、5ppmwから250ppmwの範囲のバナジウム含有量、および2重量%から8重量%の範囲の硫黄含有量を有する、請求項2に記載の方法。

【請求項8】

20

焼成粒子を含む前記自己活性化水素化プロセッシング触媒が、約700（1292°F）から約790（1454°F）の範囲の制御された焼成温度で、指定された細孔構造を有する前記自己活性化触媒をもたらすのに有効な焼成時間の間焼成される、請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重質炭化水素原料の処理において用いられる自己活性化水素化プロセッシング触媒の、さらなる活性化に関する。

【背景技術】

30

【0002】

原油の精製において、残渣を含む重質留分は、多くの場合、触媒的水素化プロセッシングに供され、脱硫、脱窒素、脱金属、またはアスファルテン変換またはこれらの任意の組合せによって、硫黄、窒素、金属およびコンラドソン炭素などの成分を除去する。様々な種類の不均一水素化プロセッシング触媒が使用され、高温高圧条件下で水素の存在中、原料にこれらの触媒を接触させることでこれらの反応を促進させている。

【0003】

重質炭化水素原料の処理に非常に適したものにす優れた触媒活性および安定性を有する、近年開発された水素化プロセッシング触媒のークラスは、自己活性化水素化プロセッシング触媒である。このような自己活性化触媒は、たとえば、参照により本明細書に組み込む、2012年10月25日に出願された米国特許出願第13/660879号明細書に記載されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】米国特許出願第13/660879号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

水素化プロセッシング触媒の活性を改善させるための手段および方法を提供することが

50

、継続的に要望されている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

したがって、重質炭化水素原料を処理する際に使用される自己活性化水素化プロセッシング触媒を活性化させる方法であって、自己活性化水素化プロセッシング触媒を蒸気と接触させることを含む方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】蒸気の添加がある場合およびない場合における、自己活性化水素化プロセッシング触媒についての総硫黄変換対運転時間（時間）のプロットを示す。示されているデータ点は、運転中の様々な時点における、残渣原料中の総硫黄の重量パーセント変換である。

10

【図2】蒸気添加がある場合およびない場合における、マイクロカーボン残渣（MCR）変換のプロットを示す。示されているデータ点は、運転中の様々な時点における、重量パーセントMCR変換である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

上記の自己活性化水素化プロセッシング触媒は優れた水素化プロセッシング活性を有することが示されてきたが、現在、これらの自己活性化触媒の活性が、これらの触媒を蒸気に曝露することによってさらに改善され得ることが見出されている。この驚くべき発見が、自己活性化水素化プロセッシング触媒を活性化させるための方法であって、自己活性化触媒を以下で記載されるように蒸気と接触させることを含む、本方法の基礎をなしている。好ましくは、蒸気（または蒸気に変換され得る水）は、重質炭化水素原料に添加または組み込まれ、その後、自己活性化触媒と接触させられる。蒸気はまた、自己活性化触媒を収容する反応容器中に直接導入されてもよい。自己活性化触媒と接触させられる蒸気量は変動してもよいが、典型的には、原料の重量に対し0.01重量%から10重量%の範囲内にある。好ましくは、自己活性化触媒と接触させられる蒸気量は、原料の重量に対し2.0から6.0重量%の範囲内にある。蒸気は、原料にそのまま添加されてもよく、原料の昇温時に蒸気に変換される水として添加されてもよい。蒸気はまた、自己活性化触媒を収容する反応容器中に直接導入されてもよい。

20

【0009】

自己活性化触媒を蒸気に接触させることによってもたらされるさらなる活性は、窒素成分、硫黄成分、アスファルテン成分、マイクロカーボン残渣（MCR）成分またはコンラドソン炭素残渣（CCR）成分および金属成分を含有するまたはこれらが混入した原料から所与の窒素含有量、硫黄含有量、アスファルテン含有量、マイクロカーボン残渣（MCR）含有量またはコンラドソン炭素残渣（CCR）含有量および金属含有量の生成物を得るために必要とされる反応器温度を、低下させることができるという点で、非常に有益である。改善された活性から得られる反応器温度の低下はエネルギーの節約をもたらし、触媒の寿命を延長させる。

30

【0010】

本方法に従って蒸気を用いてさらに活性化され得る自己活性化水素化プロセッシング触媒は、一般に、無機酸化物粉末、三酸化モリブデン粉末およびニッケル化合物を共混練し、次いで共混練混合物を粒子に成形し、焼成してそれによって焼成粒子を生じることによって作製された、共混練混合物を含む焼成粒子を含む。焼成粒子は、金属として、焼成粒子の総重量に対し1から10重量パーセントの範囲の量で存在するモリブデン、およびニッケル対モリブデンの重量比が0.4未満である量で存在するニッケルを含む。焼成粒子はさらに、焼成粒子の総細孔体積の70%未満が70から150の範囲の直径を有する該焼成粒子の細孔であり、焼成粒子の総細孔体積の少なくとも10%が130から300の範囲の直径を有する該焼成粒子の細孔であり、焼成粒子の総細孔体積の1%から10%が1000超の直径を有する該焼成粒子の細孔である、細孔サイズ分布を有する。

40

50

【0011】

本発明の活性化法は、著しく高い濃度の硫黄、窒素、金属（たとえば、バナジウムおよびニッケル）ならびにコンラドソン炭素残渣およびマイクロカーボン残渣炭素を有する重質炭化水素原料の水素化処理において用いられる自己活性化水素化プロセッシング触媒のさらなる活性化に、特に適用可能である。自己活性化水素化プロセッシング触媒は、炭化水素原料の処理において使用されるとき、使用によってその活性が実際に増加するという点で、独特である。対照的に、大半の先行技術の水素化プロセッシング触媒の活性は、使用によって減少する傾向がある。

【0012】

このような自己活性化水素化プロセッシング触媒の活性を、自己活性化触媒を蒸気と接触させることによって、さらに増加させることができることが見出されている。このことは、水素化処理される炭化水素原料中における著しく大量の水または蒸気の存在は、一般に、金属の焼結および凝集ならびに触媒表面積の損失を引き起こし得るという点で触媒性能を低下させると考えられていることから、非常に驚くべきことである。

10

【0013】

本方法によってさらに活性化され得る自己活性化水素化プロセッシング触媒は、無機酸化物粉末、三酸化モリブデン粉末およびニッケル化合物の共混練混合物を含み、共混練混合物は粒子に成形されており、焼成されてそれによって焼成粒子が生じる。焼成粒子は、本明細書の他の箇所記載される、具体的に規定された細孔サイズ分布をさらに有する。焼成粒子は、それ自体が自己活性化水素化プロセッシング触媒として使用されてよく、自己活性化水素化プロセッシング触媒の成分として使用されてもよい。

20

【0014】

焼成粒子は一般に、無機酸化物、モリブデンおよびニッケルを含み、焼成粒子のモリブデン含有量は、その実際の形態にかかわらず、金属として計算して、焼成粒子の総重量の1から10重量パーセント（wt. %）の範囲、または換言すれば、1.5重量%から15重量%の三酸化モリブデン（ MoO_3 ）である。

【0015】

モリブデンが焼成粒子中に、9.5重量%未満（すなわち、 MoO_3 として計算して4.25重量%）および少なくとも1.5重量%（すなわち、 MoO_3 として計算して2.25重量%）の量で存在することが望ましい。好ましい実施形態では、焼成粒子中のモリブデンの濃度は、2重量%から9重量%（すなわち、 MoO_3 として計算して3重量%から13.5重量%）の範囲であり、より好ましい実施形態では、濃度は2.5重量%から8.5重量%（すなわち、 MoO_3 として計算して3.75重量%から12.75重量%）の範囲である。本発明の焼成粒子中のモリブデンの最も好ましい濃度範囲は、3重量%から8重量%（すなわち、 MoO_3 として計算して4.5重量%から12重量%）である。

30

【0016】

本発明の方法によってさらに活性化される自己活性化触媒の重要な態様は、焼成粒子中のニッケル対モリブデンの重量比が少なくとも0.01:1または0.01:1より大きい、特に低濃度のニッケルを焼成粒子が有することである。焼成粒子中のニッケル対モリブデンの重量比が0.4:1未満であることがさらに望ましい。一般に、本焼成粒子中のニッケル対モリブデンの重量比は0.01:1から0.35:1の範囲内とすべきである。焼成粒子中のニッケル対モリブデンの重量比は0.01:1から0.3:1の範囲内とするのが好ましい。重量比は、原子基準で計算され、表現される。

40

【0017】

原子比で表現すると、焼成粒子は、少なくとも0.01:1または0.01:1より大きいニッケル対モリブデンの原子比を有しているべきである。焼成粒子中のニッケル対モリブデンの原子比が0.4:1未満であることがさらに望ましくあり得る。一般に、焼成粒子中のニッケル対モリブデンの原子比は0.01:1から0.35:1の範囲内とすべきであり、好ましくは、この範囲内で、焼成粒子のニッケル対モリブデンの原子比が0.

50

0.1 : 1 から 0.3 : 1 の範囲内とすべきである。

【0018】

焼成粒子の無機酸化物の量は、焼成粒子の約98重量パーセントまでの範囲内であってよい。典型的には、焼成粒子の無機酸化物は、焼成粒子の70から98重量パーセントの範囲の量、好ましくは75から98重量パーセントの範囲の量で存在する。

【0019】

焼成粒子がコバルトを含まない材料を有することがさらに望ましい可能性がある。いずれかの確証をもって知られているわけではないが、焼成粒子中のコバルトの物質の量の存在は、本組成物の自己活性化特性に負の影響を与える可能性があり、したがって、焼成粒子の自己活性化特性に悪影響を及ぼす可能性のある、ある量のコバルトは、ある濃度のニッケルを有する重質炭化水素原料の水素化プロセッシングにおいて使用されるとき、焼成粒子中に存在すべきではないと考えられる。

10

【0020】

本明細書において「コバルトを含まない材料」という語句は、組成物にコバルトが存在する場合、組成物がある量のニッケルを有する重質原料の水素化処理、たとえば水素化脱硫において使用されるとき、組成物が、焼成粒子の自己活性化の特質に物質的に影響を与えない濃度でコバルトを含有するということを意味する。重質原料およびニッケル濃度は、本明細書の他の箇所で詳細に定義される。

【0021】

コバルトを含まない材料は、典型的には、焼成粒子が、コバルトの実際の形態にかかわらず、金属として計算して、焼成粒子の総重量に対し、0.1重量パーセント(wt.%)未満のコバルトを含み得ることを意味する。好ましくは、コバルトは、焼成粒子中に、0.075重量%未満の濃度で存在し、より好ましくは、0.05重量%未満の濃度で存在する。焼成粒子は、実質的にコバルトを含まなくてもよい。

20

【0022】

本方法に従って蒸気を用いてさらに活性化される自己活性化触媒の重要な特徴は、その細孔構造である。本明細書で定義する特有の細孔構造および相対的に低濃度のニッケルの組合せは、炭化水素原料、特に各種ニッケル濃度を有する重質炭化水素原料を水素化処理するために用いられるとき、焼成粒子の独特な自己活性化特性をもたらすと考えられる。総細孔体積の相対的に大きな比率が70 から150 の範囲の中間サイズのメソ細孔として存在するとともに、あまり大きくはないが焼成粒子の総細孔体積の一定の割合が1000 超のマクロ細孔として存在するような物質の存在が、上で記載した機構に寄与し、組成物の細孔内の好適な場所へとニッケルが移動するおよび輸送されることを可能にする、最適な構造をもたらすと考えられる。

30

【0023】

焼成粒子の細孔構造において、焼成粒子の総細孔体積の少なくとも1パーセント(%)が1000 超の直径を有する該焼成粒子の細孔に含まれている点も重要である。また、焼成粒子において、該焼成粒子の総細孔体積の10%未満が1000 超の直径を有する細孔に含まれているべきである。焼成粒子の総細孔体積の2%から10%が1000 超の直径を有する該焼成粒子の細孔として存在することが好ましく、より好ましくは、焼成粒子の総細孔体積の3%から9%が1000 超の直径の細孔である。

40

【0024】

焼成粒子の中間サイズのメソ細孔に関しては、焼成粒子の総細孔体積の少なくとも40%であるが70%未満が、70 から150 の範囲の直径を有する該焼成粒子の細孔である。好ましくは、焼成粒子の総細孔体積の50%から70%が、70 から150 の範囲の直径を有する該焼成粒子の細孔である。

【0025】

さらに、焼成粒子の総細孔体積の少なくとも10%が、130 から300 の範囲の直径を有する該焼成粒子の細孔として存在することが望ましい。好ましくは、焼成粒子の総細孔体積の少なくとも15%、より好ましくは焼成粒子の総細孔体積の少なくとも20

50

%が、130 から300 の範囲の直径を有する該焼成粒子の細孔である。

【0026】

本方法に従って蒸気を用いてさらに活性化される自己活性化触媒の調製において、出発材料は、好ましくは共混練することによって混合されて、共混練混合物を形成する。共混練混合物の調製に必須の出発材料には、乾燥粉末または懸濁液もしくはスラリー中の粒子であってもよい、好ましくは微細に分割された粒子の形態である三酸化モリブデン、ニッケル成分および無機酸化物材料が含まれる。無機酸化物材料は、アルミナ、シリカおよびアルミナ-シリカからなる群から選択されてもよい。

【0027】

ニッケル成分は、共混練混合物の他の成分と混合され、粒子に成形され、焼成されて本発明の焼成粒子を形成し得る、任意の好適なニッケル化合物からなる群から選択されてもよい。ニッケル成分は、酸化ニッケルなどの酸化形態のニッケルであってもよく、ニッケル塩化合物であってもよい。好適に使用し得るニッケル酸化物化合物には、たとえば、ニッケルの水酸化物、ニッケルの硝酸塩、ニッケルの酢酸塩およびニッケルの酸化物が挙げられる。共混練混合物の調製において使用し得る1つの好ましいニッケル化合物は、硝酸ニッケルである。

【0028】

共混練混合物の形成は、タンブラー型、定置式シェル型または定置式トラフ型、マラーミキサー（バッチ式または連続式のいずれか）およびインパクトミキサーなどの好適な種類の固体混合機の使用、ならびに固体および液体を混合するためのまたは押出可能なペースト様混合物の形成のための、バッチ式または連続式いずれかのこのような好適な種類のミキサーの使用を含むが、これらに限定されない、当業者に公知の任意の方法または手段によって行われてもよい。好適な種類のバッチミキサーとしては、チェンジカンミキサー、定置式タンクミキサー、任意の好適な種類の攪拌翼を備えたダブルアーム混練用ミキサーが挙げられるが、これらに限定されない。好適な種類の連続ミキサーとしては、一軸スクリュウ押出機または二軸スクリュウ押出機、トラフ-スクリュウ型ミキサー、ならびにパグミルが挙げられるが、これらに限定されない。

【0029】

焼成粒子の出発材料の混合は、共混練混合物を適切に均一化するのに必要な任意の好適な時間で実施されてもよい。一般に、混合時間は2時間までの範囲または3時間超の範囲であり得る。典型的には、混合時間は0.1時間から3時間の範囲内である。

【0030】

「共混練する」という用語は、本明細書において広く使用され、少なくとも列挙された出発材料と一緒に混合して共混練混合物である個々の成分の混合物を形成し、好ましくはこのような共混練混合物の個々の成分を実質的に一様または均一な混合物とすることを意味する。この用語は、出発材料を混合し、公知の押出法のいずれかによって押し出すまたは押出粒子に成形することを可能とする特性を示すペーストを得ることを含むように、十分に広い範囲であることを意図している。しかし、この用語はまた、出発材料を混合し、好ましくは実質的に均一であり、モールディング、打錠、プレス、ペレット化、押出および研磨を含むがこれらに限定されない当業者に公知の方法のいずれかによって、成形粒子（たとえば、回転楕円体、丸剤型もしくは錠剤型、円筒形、不規則形の押出物または緩く結合しているだけの凝集体もしくはクラスター）に凝集させることができる混合物を得ることを包含することを意図している。

【0031】

既に指摘したように、本発明の方法に従って蒸気を用いてさらに活性化される自己活性化触媒の重要な態様は、焼成粒子のモリブデン源の少なくとも主要な部分の大部分が三酸化モリブデンであることである。焼成粒子の出発材料を混合するまたは共混練する際、三酸化モリブデンが、微細に粉末化された固体または懸濁液もしくはスラリー中の微細な粒子のいずれかである、微細に分割された状態であることが好ましい。触媒の製造において使用される粒子状三酸化モリブデンの粒子サイズが、0.5 mm (500 ミクロン、 μm

10

20

30

40

50

)未満の最大寸法であり、好ましくは0.15mm(150 μ m)未満の最大寸法であり、より好ましくは0.1mm(100 μ m)未満の最大寸法であり、最も好ましくは0.075mm(75 μ m)未満の最大寸法であることが最良である。

【0032】

確証をもって知られているわけではないが、本方法によってさらに活性化される自己活性化触媒において使用される三酸化モリブデンが実際に可能な限り小さい粒子の形態であることは、本発明にとって有利であると考えられる。したがって、焼成粒子の製造において使用される三酸化モリブデンの粒子サイズに下限を有することは望ましくない。しかしながら、焼成粒子の製造において使用される三酸化モリブデンの粒子サイズは、一般に0.2ミクロン超のサイズに下限を有するものと理解される。したがって、本発明の焼成粒子の製造における共混練混合物の形成において使用される三酸化モリブデンの粒子サイズは、好ましくは0.2から150 μ mの範囲にあり、より好ましくは0.3から100 μ mの範囲にあり、最も好ましくは0.5から75 μ mの範囲内である。典型的には、三酸化モリブデン粒子のサイズ分布は、乾燥粉末においてであれ、懸濁液においてであれ、他の形態においてであれ、少なくとも50パーセントの粒子が2から15 μ mの範囲の最大寸法を有する。

【0033】

焼成粒子の出発材料を適切に混合し、成形された(shaped or formed)粒子に成形した時点で、有利には、共混練混合物または成形された粒子の中に含まれるある量の水または揮発性物質を除去するために、乾燥ステップが用いられてもよい。成形された粒子の乾燥は、過剰な水または揮発性を除去するために好適な任意の温度で実施されてもよいが、好ましくは、乾燥温度は約75から250の範囲内である。粒子を乾燥させる時間は、焼成ステップの前に粒子の揮発性物質含有量の所望の減少量を実現するのに必要な、任意の好適な時間である。

【0034】

乾燥されたまたは乾燥されていない粒子は、空気などの酸素含有流体の存在中で、所望の焼成度を達成するのに好適な温度で焼成される。一般に、焼成温度は450(842 $^{\circ}$ F)から900(1652 $^{\circ}$ F)の範囲内である。粒子が焼成される温度条件は、焼成粒子の細孔構造の制御にとって重要であり得る。成形された粒子における三酸化モリブデンの存在により、要求される細孔構造を有する焼成粒子を生成するのに必要とされる焼成温度は、無機酸化物材料を含有する他の組成物、とりわけ三酸化モリブデンを含有しない組成物を焼成するのに要求される典型的な温度よりも高い。しかし、いずれにせよ、成形された粒子を焼成して焼成粒子を生成する温度は、本明細書で詳細に記載される細孔構造特性を有する焼成粒子を生成するように制御される。好ましい焼成温度は、510(950 $^{\circ}$ F)から820(1508 $^{\circ}$ F)であり、最も好ましくは、700(1292 $^{\circ}$ F)から790(1454 $^{\circ}$ F)の範囲内である。

【0035】

自己活性化触媒を含む焼成粒子は、高含有量のピッチ、有機金属(たとえば、ニッケル化合物およびバナジウム化合物)および硫黄を有する重質原料流の水素化プロセッシングにおいて使用するための高活性水素化プロセッシング触媒として、特に有用である。焼成粒子は、その使用に先立ち、要求されるわけではないが、硫化されてもよい。一般に、炭化水素原料の水素化プロセッシングにおいて自己活性化触媒を使用する際、自己活性化触媒は反応容器によって区画されるような反応帯内に収容され、この中で、好適な水素化プロセッシング反応条件下で炭化水素原料を自己活性化触媒と接触させ、これにより、処理された炭化水素生成物を得る。

【0036】

本方法によれば、自己活性化触媒が反応帯内に置かれ、炭化水素原料と接触させられた後、自己活性化触媒は、触媒を蒸気と接触させることによって、さらに活性化される。これは、原料を自己活性化触媒と接触させるのに先立って蒸気を炭化水素原料に添加すること、または自己活性化触媒を収容する反応容器に蒸気を直接添加することによって、好都

10

20

30

40

50

合に実現され得る。蒸気の添加は、運転の開始時または運転を開始した後の任意の時点において開始されてもよい。蒸気活性化の十分な利益を得るためには、蒸気の添加が運転中のかなり早い段階、すなわち、最初の週内に行われることが好ましいが、蒸気が運転中の非常に遅い段階で添加された場合であっても、蒸気活性化の利益は得られている。

【 0 0 3 7 】

本活性化法において使用するための好ましい炭化水素原料は、重質炭化水素原料である。重質炭化水素原料は、常圧塔軽油、常圧塔底液、減圧塔軽油および減圧塔底液または残油などの高沸点石油留分のいずれかに由来してもよい。300 (572 °F) を超える5%蒸留温度(すなわち、T(5))(ASTM D-1160に記載の試験手順を用いて決定される。)で沸点を有すると一般に定義できる重質炭化水素原料の水素化プロセッシングを実現することは、本発明のプロセスの特に有用な態様である。本発明は、より具体的には、315 (599 °F) を超えるT(5)を有する重質炭化水素原料の水素化プロセッシングを対象とし、さらには340 (644 °F) を超えるT(5)を有する重質炭化水素原料の水素化プロセッシングを対象とする。

10

【 0 0 3 8 】

重質炭化水素原料は、538 (1000 °F) を超える沸点を有するより重質の炭化水素をさらに含んでいてもよい。これらのより重質の炭化水素は、本明細書ではピッチと称され、既に指摘したとおり、本発明の触媒またはプロセスの特別な特徴の1つは、重質炭化水素原料のピッチ含有物の水素化変換において特に効果的である点であると認識される。重質炭化水素原料は、10体積パーセントという小さなピッチまたは90体積パーセントという多さのピッチを含んでいてもよいが、一般に、重質炭化水素原料に含まれるピッチの量は20から80体積パーセントの範囲内である。そして、より典型的には、重質炭化水素原料中のピッチ含有量は30から75体積パーセントの範囲内である。

20

【 0 0 3 9 】

重質炭化水素原料の水素化プロセッシングにおいて使用される自己活性化触媒をさらに活性化させる本方法のもう1つの特別な特徴は、本方法が、原料中のマイクロカーボン残渣(MCR)を、たとえば、蒸気非存在時における8%から蒸気存在時における3%以下へと、著しく低下させることを実現する点にある。MCRは、試験法ASTM D-4530を用いることによって測定される。

【 0 0 4 0 】

重質炭化水素原料は、著しく高い硫黄含有量をさらに含んでいてもよい。本発明の活性化法の特別な特徴の1つは、本発明の活性化法が、重質炭化水素原料の脱硫および脱金属を実現する点にある。重質炭化水素原料の硫黄含有物は、主に有機硫黄含有化合物の形態であり、有機硫黄含有化合物としては、たとえば、メルカプタン、置換チオフェンもしくは非置換チオフェン、複素環式化合物または任意の他の種類の硫黄含有化合物が挙げられる。

30

【 0 0 4 1 】

自己活性化触媒をさらに活性化させる本方法の特徴は、本方法が、著しく高い硫黄含有量、たとえば、典型的には1重量パーセントを超える硫黄含有量を有する重質原料の脱硫を実現して、低減された硫黄含有量、たとえば、1重量パーセント未満、好ましくは、0.75重量%未満、より好ましくは、0.5重量%未満の硫黄含有量を有する、処理された炭化水素生成物をもたらす点にある。

40

【 0 0 4 2 】

本明細書において重質炭化水素原料または処理された炭化水素生成物のいずれかの硫黄含有量に言及する場合、重量パーセントは試験法ASTM D-4294を用いることによって決定される。

【 0 0 4 3 】

自己活性化触媒を活性化させる本発明の方法は、2重量パーセントを超える硫黄含有量を有する重質炭化水素原料のプロセッシングにおいて特に有用であり、このような重質炭化水素原料を用いる場合、硫黄含有量は、2から8重量パーセントの範囲内であってもよ

50

い。本発明の活性化法は、3またはさらには4重量パーセントを超え、3から7重量パーセント、またはさらには4から6.5重量パーセントの範囲内である、とりわけ高い硫黄含有量を有する重質炭化水素原料のプロセッシングにおいてとりわけ有用である。

【0044】

自己活性化触媒を活性化させる本発明の方法は、脱硫、脱窒素、マイクロカーボン残渣の変換ならびにバナジウムおよびニッケルの除去を同時に実現し、重質炭化水素原料の水素化プロセッシングに適する。この方法では、重質炭化水素原料および蒸気を、好適な水素化脱硫プロセス条件および水素化変換プロセス条件の下で本発明の触媒と接触させ、処理された炭化水素生成物を得る。

【0045】

本発明の方法の一実施形態は、著しく高い濃度のニッケルを有する重質炭化水素原料のプロセッシングであり、上で指摘したとおり、本発明の方法のこの実施形態における重要な特徴は、独特な物理的特性および特定の金属付加量および相対的に低いニッケル含有量を有する自己活性化触媒を、著しく高いニッケル含有量を有する重質炭化水素原料と組み合わせることであり、自己活性化触媒を、著しく高いニッケル含有量を有する重質炭化水素原料と組み合わせることであり、ニッケル含有重質炭化水素原料の処理における、低ニッケル含有量を有する自己活性化触媒の使用により、重質炭化水素原料由来のニッケルが触媒上に沈着されるまたは触媒によって取り込まれるに従い、触媒の活性は改善されると考えられる。

【0046】

したがって、本発明の方法における重質炭化水素原料のニッケル含有量は、典型的には有機ニッケル化合物の形態である、夾雑物の濃度のニッケルを有する。重質炭化水素原料のニッケル濃度は、典型的には、1ppmwから250ppmwの範囲内である。本発明のプロセスにおける炭化水素原料は、5ppmwから225ppmwの範囲内であるニッケルの濃度を有することが望ましく、ニッケル濃度が7ppmwから200ppmwの範囲内であることがより望ましい。

【0047】

重質炭化水素原料はまた、典型的には5ppmwから250ppmwであり得るバナジウム濃度を有していてもよい。重質炭化水素原料はできるだけ少ないバナジウムを含有することが望ましいが、本発明の方法は脱金属を実現し、したがって、重質炭化水素原料からのバナジウムの除去を実現する。より典型的には、重質炭化水素原料のバナジウム濃度は10ppmwから225ppmwの範囲内である。

【0048】

処理された炭化水素生成物は、重質炭化水素原料の硫黄含有量を下回る低減された硫黄含有量（たとえば、1重量パーセント未満の硫黄含有量）を有しているべきである。しかしながら、本発明の方法は、重質炭化水素原料を効果的に脱硫し、供給物体積と比較して、使用された触媒の量に対して、0.5重量パーセント未満、さらには0.4重量パーセント未満の低減された硫黄含有量を有する、処理された炭化水素生成物をもたらす能力を有し得ることが理解される。また、蒸気活性化自己活性化触媒を用いて処理された重質炭化水素原料は、重質炭化水素原料のMCR未満の低減されたMCR、たとえば、8%以下、好ましくは3%以下のMCRを有しているべきである。

【0049】

本方法によってさらに活性化される自己活性化触媒を、水素の存在ならびに全圧および温度の上昇が含まれ得る好適な水素化プロセッシング条件下で、触媒を重質炭化水素原料と接触させることが可能な、任意の好適な反応器系の一部として用いてもよい。このような好適な反応器系として、固定触媒床系、沸騰床触媒系、スラリー触媒系および流動触媒床系が挙げられる。好ましい反応器系は、反応容器内に収容された、自己活性化触媒からなる固定床を含む反応器系であり、該反応容器は、重質炭化水素原料および適切な量の蒸気を反応容器内へ導入するための、供給ノズルなどの反応器供給物入口手段、ならびに反応器流出物または処理された炭化水素生成物を反応容器から取り出すための、流出物出口ノズルなどの反応器流出物出口手段を備える。

10

20

30

40

50

【0050】

本発明の活性化法は、一般に、2298 kPa (300 psig) から20,684 kPa (3000 psig)、好ましくは10,342 kPa (1500 psig) から17,237 kPa (2500 psig)、より好ましくは12,411 kPa (1800 psig) から15,513 kPa (2250 psig) の範囲の水素化プロセッシング (水素化変換および水素化脱硫) 反応圧力で行われる。水素化プロセッシング反応温度は、一般に、340 (644 °F) から480 (896 °F) の範囲内であり、好ましくは360 (680 °F) から455 (851 °F) の範囲内であり、最も好ましくは380 (716 °F) から425 (797 °F) の範囲内である。

【0051】

本発明の方法における反応帯に投入される重質炭化水素原料の流量は、一般に、0.01 hr⁻¹ から3 hr⁻¹ の範囲内の液空間速度 (LHSV) をもたらすような流量である。「液空間速度」という用語は、本明細書において使用される場合、重質炭化水素原料が本発明の方法における反応帯に投入される速度 (1時間あたりの体積) を、重質炭化水素原料が投入される反応帯に収容されている触媒の体積で割った、数値比を意味する。好ましいLHSVは0.05 hr⁻¹ から2 hr⁻¹ の範囲内にあり、より好ましくは0.1 hr⁻¹ から1.5 hr⁻¹ の範囲内にあり、最も好ましくは0.2 hr⁻¹ から0.7 hr⁻¹ の範囲内である。

【0052】

水素を重質炭化水素原料および蒸気とともに本発明の方法における反応帯に投入することが好ましい。この場合、水素は水素処理ガスと称されることがある。水素処理ガス率は、反応帯に投入される重質炭化水素原料の量に対する水素の量であり、一般に、1781 m³/m³ (10,000 SCF/bbl) までの範囲内である。処理ガス率が、89 m³/m³ (500 SCF/bbl) から1781 m³/m³ (10,000 SCF/bbl) までの範囲内であることが好ましく、178 m³/m³ (1,000 SCF/bbl) から1602 m³/m³ (9,000 SCF/bbl) までの範囲内であることがより好ましく、356 m³/m³ (2,000 SCF/bbl) から1425 m³/m³ (8,000 SCF/bbl) までの範囲内であることが最も好ましい。

【0053】

以下の実施例は、本発明をさらに説明するために示されるが、本発明の範囲を限定するものと解釈されるべきではない。

【実施例】

【0054】

実施例 I

この実施例は、本発明の方法に従って蒸気を用いてさらに活性化され得る自己活性化触媒の一実施形態の代表である、触媒Aの調製を記載する。

【0055】

触媒A

まず、2100重量部のアルミナ (わずかに2%のシリカを含有)、加熱により85.04重量部の脱イオン水中に溶解させた63.17重量部の硝酸ニッケル (Ni(NO₃)₂)、217.05重量部の三酸化モリブデン (MoO₃) 粉末および900重量部の粉碎された再生Ni/Mo/P水素化処理触媒を、マラーミキサー内で、130重量部の69.9%濃硝酸および30グラムの市販の押出助剤とともに合わせることににより、触媒Aを調製した。混合中、総量で3222.9重量部の水をこれらの成分に添加した。これらの成分をおよそ30分間混合した。混合物は、4.12のpHおよび55.21重量パーセントのLOIを有していた。次いで、混合物を1.3 mm trilobeダイを使用して押し出し、1.3 trilobe押出粒子を形成した。次いで、押出粒子を100の温度で数時間空気中で乾燥した。

【0056】

乾燥した押出粒子のアリコート部分を、704 (1300 °F) の温度でそれぞれ2

10

20

30

40

50

時間、空气中で焼成した。最終的な焼成混合物は 2.2 重量パーセントのニッケル金属 (NiO として 2.8 重量%) および 7.9% のモリブデン金属 (MoO₃ として 11.9 重量%) および、83.6 重量パーセントのアルミナ (わずかに 2% のシリカを含有) および 0.7% のリンを含有していた。

【0057】

以下の表 1 は、乾燥および焼成した押出粒子のいくつかの特性を示す。表 1 中で示される焼成押出物の細孔特性からわかるように、1000 オングストローム () 超の細孔直径を有するマクロ細孔に含まれる総細孔体積に対する百分率は、少なくとも 1% または 1% 超であるが 10% 未満である。70 から 150 の範囲内である細孔直径を有する細孔に含まれる総細孔体積に対する百分率は、少なくとも 40% または 40% 超であるが 70% 未満である。そして、100 から 150 の範囲内である細孔直径を有する細孔に含まれる総細孔体積に対する百分率は、70% 未満である。なお、総細孔体積の少なくとも 10% が 150 から 300 の範囲内である直径を有する細孔に含まれるとともに、総細孔体積の少なくとも 10% が 130 から 300 の範囲内である直径を有する細孔に含まれる点も重要である。

【0058】

【表 1】

表 1 - 触媒 A の特性

特性 焼成温度	704 °C (1300 °F)
MoO ₃	11.85
NiO	2.75
Hg 細孔サイズ 分布 (オングストローム)	パーセント
< 70	2.86
70-100	16.4
100-130	37.24
130-150	13.26
150-180	7.09
180-200	2.53
200-240	2.97
240-300	2.65
300-350	1.51
350-450	1.9
450-600	1.8
600-1000	2.73
1000-3000	5.84
3000-5000	1.22
>5000	0
< 100 Å	19.3
100 - 150 Å	50.5
150 - 300 Å	15.3
>300 Å	15.0
>1000 Å	7.1
>5000 Å	0
総細孔体積, cc/g	0.66
細孔直径中央値, Å	124

【0059】

実施例 I I

この実施例は、本発明の方法に従って蒸気を用いてさらに活性化され得る自己活性化触媒の別の実施形態の代表である、触媒 B の調製を記載する。

【 0 0 6 0 】

触媒 B

まず、2100重量部のアルミナ、加熱により85.04重量部の脱イオン水中に溶解させた63.17重量部の硝酸ニッケル($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)、217.05重量部の三酸化モリブデン(MoO_3)粉末および900重量部の粉碎されたNi/Mo/P水素化処理触媒を、マラーミキサー内で、130重量部の69.9%濃硝酸および30グラムの市販の押出助剤とともに合わせることににより、触媒 B を調製した。混合中、総量で3222.9重量部の水をこれらの成分に添加した。これらの成分をおよそ30分間混合した。混合物は、4.12のpHおよび55.21重量パーセントのLOIを有していた。次いで、混合物を1.3mm trilobeダイを使用して押し出し、1.3trilobe押出粒子を形成した。次いで、押出粒子を100の温度で数時間空気中で乾燥した。

10

【 0 0 6 1 】

乾燥した押出粒子を788(1450°F)の最大温度でおよそ2時間、空気中で焼成した。最終的な焼成混合物は2.2重量パーセントのニッケル金属(NiOとして2.8重量%)、7.9%のモリブデン金属(MoO_3 として11.9重量%)、82.6重量パーセントのアルミナおよび0.7%のリンを含有していた。

【 0 0 6 2 】

以下の表1は、乾燥および焼成した押出粒子のいくつかの特性を示す。表1中で示される焼成押出物の細孔特性からわかるように、350()超の細孔直径を有するマクロ細孔に含まれる総細孔体積に対する百分率は、20%未満であり、細孔体積の少なくとも1%が1000超の直径を有する細孔に含まれ、70から250の範囲内である細孔直径を有する細孔に含まれる総細孔体積に対する百分率は、90%超である。細孔直径中央値は、少なくとも115超、155未満である。

20

【 0 0 6 3 】

【表 2】

表 2 - 触媒 B の特性

特性 焼成温度	788 °C (1450 °F)
MoO ₃	11.85
NiO	2.75
範囲	細孔体積 - cc/g
70-100	4.76
100-130	35.96
130-150	26.26
150-200	19.04
200-240	3.53
240-300	3.00
300-350	1.23
350-450	1.59
450-600	1.23
600-1000	1.06
1000-5000	1.23
>5000	0.88
<70	0.18
総細孔体積, cc/g	0.66
細孔直径中央値, Å	124

10

20

30

【 0 0 6 4 】

実施例 I I I

この実施例では、触媒 A と同様の組成および特性を有する自己活性化触媒を用いて、それぞれ表 3 および 4 に示される蒸留特性 (ASTM Method D 7169 によって決定される。) および他の特性を有する脱金属化アラビア産残油に対して水素化プロセッシングを行った。

40

【 0 0 6 5 】

【表 3】

表 3－脱金属化アラビア産残油の蒸留特性

重量%	温度(°F)
IBP	315
10	582
20	693
30	777
40	848
50	918
60	990
70	1069
80	1159
90	1283
FBP	1351

10

【 0 0 6 6 】

【表 4】

表 5－原料の他の特性

H(重量%)	12.16
C(重量%)	86.60
N(重量%)	0.18
S(重量%)	1.06
Ni (ppm)	8
V (ppm)	17.5
GN (ppm)	462
MCR	6.7
1000F+,重量%	38.7
C ₇ -アスファルテン,重量%	2.2
密度	0.9322
C ₅ -アスファルテン,重量%	3.5

20

30

【 0 0 6 7 】

上記で記載された特性を有する脱金属化アラビア産残油原料を、触媒 A と同様の組成および特性を有する自己活性化水素化プロセッシング触媒が装填された反応器に、水素とともに投入した。反応器を約 130 bar の圧力に維持し、残油原料を、 0.5 hr^{-1} の液空間速度 (LHSV) となるような速度で反応器に投入し、同時に、 $590 \text{ Nm}^3 / \text{m}^3$ の H_2 / 油率で水素を投入した。反応器の温度を 373.9 (705°F) に設定した。運転を、4000 時間超継続した。

【 0 0 6 8 】

最初の 3,100 時間の運転中、自己活性化触媒を蒸気と接触させなかった。3,100 時間から 4,000 時間で、自己活性化触媒を、残油原料の重量に対し 3.27 重量% の蒸気率で蒸気と接触させた。蒸気の使用を、4000 時間後に停止した。

40

【 0 0 6 9 】

図 1 に、蒸気の添加がある場合およびない場合における、脱金属化アラビア産残油の水素化処理での自己活性化触媒 A によって達成された、重量パーセント総硫黄変換のプロットを示す。図 1 からわかるように、硫黄変換の百分率 (自己活性化触媒の活性の指標である。) は、2500 時間までの運転の最初の部分にわたり安定して改善し、次いで、2,500 から 3,000 時間の間、60 重量% 付近で安定化し始めた。しかし、3100 時間付近において残油原料に蒸気を添加すると、自己活性化触媒の硫黄変換活性は 70 重量

50

%付近に著しく改善し、これは極めて予想外であった。4,000時間付近において蒸気の添加を停止したとき、硫黄変換率は、蒸気の添加前に有していた60重量%のレベル付近に戻ったが、これは、蒸気の添加がさらなる活性の改善の原因であったことを裏付ける。

【0070】

図2に、蒸気の添加がある場合およびない場合における、脱金属化アラビア産残油の水素化処理での自己活性化触媒Aによって達成された、重量パーセントマイクロカーボン残渣(MCR)変換のプロットを示す。図2からわかるように、MCR変換活性は、3,100時間までの運転の最初の部分の間は20から30重量%のオーダーであった。しかし、3,100時間付近において残油原料に蒸気を添加すると、自己活性化触媒のMCR変換活性は、驚くべきことに、70から80重量%に著しく改善した。4,000時間付近において蒸気の添加を停止したとき、MCR変換率は、蒸気の添加前に有していた20から30重量%の範囲に戻った。

10

【図1】

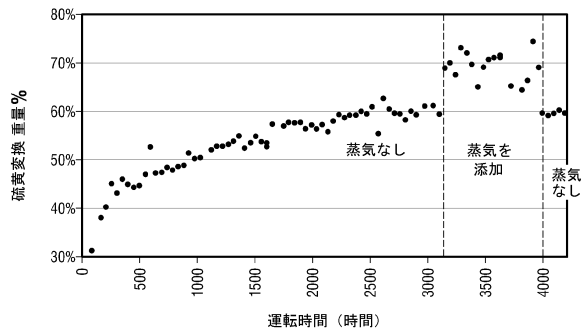


FIG. 1

【図2】

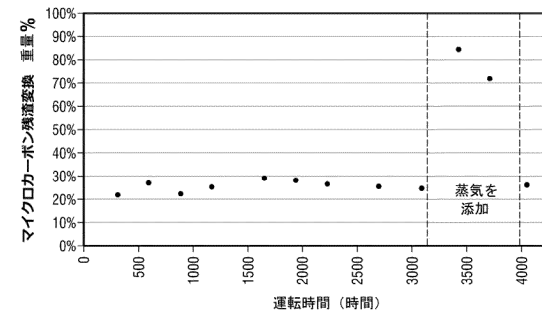


FIG. 2

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 1 0 G 45/08 (2006.01) C 1 0 G 45/08 B

(56)参考文献 国際公開第2013/032628(WO,A1)
特開2009-103493(JP,A)
特表2004-508452(JP,A)
特表2012-529358(JP,A)
特表2009-545443(JP,A)
特表2012-521292(JP,A)
特開2008-212798(JP,A)
米国特許第3519573(US,A)
米国特許第3720602(US,A)
特開昭63-289092(JP,A)
特開昭50-065508(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

B01J 21/00 - 38/74
C10G 45/00 - 45/72
JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII)
DWPI(Derwent Innovation)