

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4185365号
(P4185365)

(45) 発行日 平成20年11月26日(2008.11.26)

(24) 登録日 平成20年9月12日(2008.9.12)

(51) Int.Cl.

F 1

C 10 G 47/16 (2006.01)
C 10 G 65/12 (2006.01)C 10 G 47/16
C 10 G 65/12

請求項の数 13 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2002-579966 (P2002-579966)
 (86) (22) 出願日 平成14年3月14日 (2002.3.14)
 (65) 公表番号 特表2004-526035 (P2004-526035A)
 (43) 公表日 平成16年8月26日 (2004.8.26)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2002/008087
 (87) 國際公開番号 WO2002/081599
 (87) 國際公開日 平成14年10月17日 (2002.10.17)
 審査請求日 平成17年2月18日 (2005.2.18)
 (31) 優先権主張番号 09/826,534
 (32) 優先日 平成13年4月4日 (2001.4.4)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 503148834
 シエブロン ユー. エス. エー. インコ
 ーポレイテッド
 アメリカ合衆国 カリフォルニア、サンラ
 モン、ボーリンガーキャニヨン ロード
 6001、ビルディング ティ、サー
 ド フロア
 (74) 代理人 100066692
 弁理士 浅村 晃
 (74) 代理人 100072040
 弁理士 浅村 肇
 (74) 代理人 100107504
 弁理士 安藤 克則
 (74) 代理人 100102897
 弁理士 池田 幸弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】多床式水素化処理反応器用の液体又は2相急冷流体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) フィッシャー-トロプシュ合成から、その成分の少なくとも75重量%が10°～371(50°F～700°F)の範囲の沸点を有し、かつ、C_{5～20}の成分を主として含有する留分である軽質留分とその成分の少なくとも75重量%が344(650°F)より高い沸点を有し、かつ、主としてC₂₀₊成分を含有する留分である重質留分を単離する工程、

(b) 各床間に床間再配分装置(inter-bed redistributor)を有する多床式水素化分解反応器中において、該重質留分を水素化分解条件に供する工程、及び、

(c) 上級変更された生成物を回収する工程

を含む、炭化水素流から液体燃料を製造するための方法であって、

該床間再配分装置が、各床からの留出物を冷却するために急冷流体を使用し、かつ、該軽質留分の少なくとも一部が、該床間再配分装置中の急冷流体の全て又は一部として使用される、前記方法。

【請求項2】

該水素化分解条件が、該重質留分を、高温及び/又は高圧の条件下において、複数の水素化分解触媒床を通過させる工程を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

該上級変更された生成物が水素化添加処理(hydrotreat)される、請求項1に記載の方法。

10

20

【請求項 4】

水素化添加処理が、水素化分解触媒床と同じ反応器内の、1又はそれ以上の水素化添加処理触媒床で行われ、該水素化添加処理触媒床が、該水素化分解触媒床の下に位置しているか、又は、水素化添加処理が、水素化分解触媒床を含んだ反応器とは異なる反応器内の1又はそれ以上の触媒床で行われる、請求項3に記載の方法。

【請求項 5】

該上級変更された生成物を、少なくともその成分の少なくとも75重量%が10°~371(50°F~700°F)の範囲の沸点を有し、かつ、C₅~₂₀の成分を主として含有する留分である軽質留分及び塔底液留分に分離する工程を更に含む、請求項1に記載の方法。

10

【請求項 6】

該水素化分解反応器を通じて該塔底液留分をリサイクルする工程を更に含む、請求項5に記載の方法。

【請求項 7】

該塔底液留分を使用して潤滑油ベース供給原料を調製する工程を更に含む、請求項5に記載の方法。

【請求項 8】

該塔底液留分を脱蠅条件に供して該塔底液留分の流動点より低い流動点を有する生成物を製造する工程を更に含む、請求項7に記載の方法。

【請求項 9】

該塔底液留分が、S A P O - 1 1、S A P O - 3 1、S A P O - 4 1、S S Z - 3 2、又はZ S M - 5を含む触媒系を使用して脱蠅される、請求項8に記載の方法。

20

【請求項 10】

該水素化分解反応器が水素化分解触媒系を含有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 11】

該水素化分解触媒系が、ゼオライトY型、ゼオライト超安定性Y型、Z S M - 5、Z S M - 1 1、Z S M - 4 8、S A P O - 1 1、S A P O - 3 1、S A P O - 3 7、S A P O - 4 1、又はS S Z - 3 2を含有する、請求項10に記載の方法。

【請求項 12】

該重質留分が、パラフィンを少なくとも80重量%及び含酸素化合物(oxygenate)を1重量%以下含有する、請求項1に記載の方法。

30

【請求項 13】

該軽質留分が、含酸素化合物を少なくとも0.1重量%含有する、請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【背景技術】****【0001】**

世界において今日使用されている可燃性燃料の大半は、原油から誘導されている。しかしながら、燃料源として原油を使用するのには幾つかの制約がある。例えば、原油は供給が限られており、癌を引き起こすと考えられている芳香族化合物を含有し、また環境に悪影響を及ぼすことができる硫黄及び窒素含有化合物を含有する。

40

【0002】

可燃性液体燃料を開発するための代替源が望まれている。一つの選択肢は、天然ガスを液体燃料又は他の化学製品に転化することである。天然ガスを液体燃料に転化するには、大部分がメタンである天然ガスを、一酸化炭素と水素との混合物である合成ガス、即ち合成ガス(syngas)に転化させることを必須とするのが典型的である。フィッシャー-トロプシュ合成は、合成ガスをより高分子量の炭化水素生成物に転化する炭化水素合成の一例である。合成ガスから調製された燃料を使用する利点は、それらが窒素及び硫黄を含有しないのが典型的であり、また芳香族化合物も一般的には含有しないことである。したがって、それらは、従来の石油液体をベースとする燃料よりも、健康及び環境への影響が少な

50

い。

【0003】

フィッシャー - トロプシユ合成生成物は多量の高分子量直鎖状パラフィン(ワックス)を含有する傾向があるが、それは水素化分解してより低い分子量の生成物を生成させることができ、また任意選択的に更なる水素化処理工程に供することができる。

【0004】

中間の冷却段階を有する複数の触媒床は、非常に発熱性の水素化分解反応を制御するために使用されるのが一般的である。複数の床は、冷却クエンチ(典型的にはガス、水素含有ガスであることが非常に多い)を導入し、反応器ガス及び液体の再混合を可能にするために使用されて、より効率的に触媒を利用し、より滑らかで/より安全な操作を可能にする。多くの手段が、触媒床間で、ガス/ガス、液体/液体、及び、ガス/液体の混合物を混合するために知られており、その例は、米国特許第5837208号明細書、及び、米国特許第5690896号明細書に記載されており、その内容は参照により本明細書の記載の一部とする。

10

【0005】

典型的な水素化分解反応において、原料は、予備加熱され、反応器の頂上において水素含有ガスの顕著な流れに沿って導入される。比較的冷たい水素含有ガスの流れが、各床の間に導入されて、発熱性の水素化分解反応の所望の急冷(冷却)を提供する。ガスは、反応器の断面を横切って比較的容易に拡散し、上級変更処理において反応物として機能し、またプラントのリサイクル及び/又はメーキャップ水素圧縮機の下流の反応器条件で利用可能であるため、好ましい急冷流体とされてきた。急冷流体としてガスを使用することの制約は、比較的熱容量が低いことである。更には、水素を使用するには、比較的高価な再循環ポンプの存在を必要とする。

20

【0006】

FT合成生成物を水素化分解する際に、更なる急冷流を使用するための方法を提供することは有利であろう。本発明はかかる方法を提供するものである。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0007】

(発明の概要)

30

本発明は、フィッシャー - トロプシユ生成物を水素化処理するための方法を対象とする。本発明は特に、フィッシャー - トロプシユ合成によって与えられる炭化水素流から液体燃料を製造するための統合された方法に関するものである。この方法は、フィッシャー - トロプシユ生成物を、標準沸点が700°F未満であり、主としてC₅~C₂₀の成分を含有する軽質留分と、標準沸点が650°Fを超えて、主としてC₂₀+の成分を含有する重質留分とに分離することを含む。重質留分は、好ましくは複数の触媒床を通して、水素化分解条件に供し、鎖長を低減させる。軽質留分は、それぞれの触媒床間で急冷流体の全て又は一部として使用される。

【0008】

水素化処理反応からの生成物は、少なくとも富水素ガス流、主としてC₅~C₂₀範囲の蒸留生成物、及び、塔底液流に分離することができる。塔底液流は、任意選択的に水素化分解条件に再度供して、更なる軽質留分を得てもよいし、例えば潤滑油ベース油原料(lube base oil stock)を製造するために使用してもよい。潤滑油ベース油原料を製造するために使用される場合、接触脱蠅及び/又は溶媒脱蠅条件に供することができる。

40

【0009】

1つの態様においては、重質留分及び/又は軽質留分は、例えば原油精製等の他の源から誘導される同じ範囲の炭化水素を含有する。

【0010】

(発明の詳細な説明)

本発明は、フィッシャー - トロプシユ生成物を水素化処理するための方法を対象とする

50

。本発明は特に、フィッシャー - トロプシュ合成によって得られる炭化水素流から液体燃料を製造するための統合された方法に関するものであり、それは順に、軽質炭化水素流を合成ガスに初めに転化し、そしてその合成ガスをより高分子量の炭化水素生成物に転化することを含む。

【0011】

本方法は、フィッシャー - トロプシュ法から誘導される重質留分を、好ましくは複数の触媒床を通して、水素化分解条件に供し、鎖長を低減する。フィッシャー - トロプシュ法から誘導される軽質留分は、水素化分解された生成物から過剰の熱を取り除くために、急冷流体として使用される。1つの態様においては、軽質留分を反応器中の触媒床間に注入することができる。任意選択的に、軽質留分は、水素化分解床（「水素化分解材（hydrocrackate）」からの留出物及び水素化添加処理又は水素化処理された混合留分と合わせることができる。本発明の方法で使用される重質留分は、フィッシャー - トロプシュ反応からの流、又はフィッシャー - トロプシュ反応生成物を分画することによって生成された留分とすることができます。軽質留分もまた、フィッシャー - トロプシュ反応からの流、又はフィッシャー - トロプシュ反応生成物を分画することによって生成された留分とすることができます。

【0012】

本発明の方法は、多くの理由で有利である。軽質留分は、高温の水素化分解生成物を急冷し、急冷流体として水素の必要を最小限とするか又はその必要をなくし、また下流にある水素のリサイクルポンプの必要を最小限とするか又はその必要をなくす。軽質留分の水素化分解は、フィッシャー - トロプシュ合成からの全てのC₅ + の留分が同様の水素化分解条件に供される場合と比較して、最小限とされる。所望のC_{5 ~ 20}の範囲の生成物、例えば中間蒸留物の単離は、C_{5 ~ 20}の範囲のフィッシャー - トロプシュ生成物の水素化分解を最小限にすることによって高めることができる。更に、水素化分解反応器への原料から軽質留分を取り除くことによって、反応器への主としてC₂₀ + の炭化水素の処理量が増加する。

【0013】

本方法は、比較的高温の水素化分解生成物と、比較的冷たい軽質留分との間の熱交換を可能にする。この熱交換により、水素圧縮機の必要を最小限にしながら、所望の水素化添加処理温度まで、水素化分解生成物が冷却される。

【0014】

1つの側面においては、本方法により、精錬において水素化処理するのに必要とされる反応容器の数及び／又は水素圧縮機／リサイクルポンプの数が低下する。本方法はまた、水素化分解触媒とC_{5 ~ 20}留分の接触を最小限とすることによって、水素化分解触媒の寿命を延ばすこともできる。

【0015】

定義

軽質炭化水素原料：これらの原料は、メタン、エタン、プロパン、ブタン及びそれらの混合物を含有することができる。加えて、二酸化炭素、一酸化炭素、エチレン、プロピレン及びブテンが存在していてもよい。

軽質留分は、その成分の少なくとも75重量%、より好ましくは85重量%、最も好ましくは少なくとも90重量%が、50 ° ~ 700 ° Fの範囲の沸点を有し、かつ、5 ~ 20の範囲の炭素数を有する成分、即ちC_{5 ~ 20}の成分を主として含有する留分である。重質留分は、その成分の少なくとも75重量%、より好ましくは85重量%、最も好ましくは少なくとも90重量%が、ASTM D 2887又は他の適当な方法によって求めたとき650 ° Fより高い沸点を有し、かつ、主としてC₂₀ + 成分を含有する留分である。軽質留分は、同様に定義される。

【0016】

650 ° F + 含有生成物流は、ASTM D 2887又は他の適当な方法によって求めたとき650 ° F + の物質を75重量%より多く、好ましくは650 ° F + の物質を85

10

20

30

40

50

重量%より多く、最も好ましくは650°F+の物質を90重量%より多く含有する生成物流である。650°F-含有生成物流は、同様に定義される。

パラフィン：一般式 C_nH_{2n+2} を有する炭化水素

オレフィン：少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する炭化水素

含酸素化合物：少なくとも1つの酸素原子を含有する炭化水素系化合物

【0017】

留出液燃料：沸点が約60°~800°Fの炭化水素を含有する物質。用語「留出液」は、この種の典型的な燃料が、原油蒸留による蒸気塔頂留出物流から生成できることを意味する。これに対して、残渣燃料は、原油蒸留による蒸気塔頂留出物流から生成させることができず、したがって非蒸発性成分の残っている部分である。広義の留出液燃料の内には、ナフサ、ジェット燃料、ディーゼル燃料、灯油、航空ガス、燃料オイル、及び、それらの混合物を含む特定の燃料がある。

10

【0018】

ディーゼル燃料：ディーゼルエンジンにおける使用に適し、また下記仕様の1つに合致する物質。：

A S T M D 9 7 5 - 「ディーゼル燃料オイルのための標準仕様」

欧州グレード C E N 9 0

日本燃料基準 J I S K 2 2 0 4

重量及び測定に関する合衆国議会 (The United States National Conference on Weights and Measures : N C W M) 1997年の高級ディーゼル燃料のためのガイドライン

20

米国エンジン製造業者協会が推奨する、高級ディーゼル燃料のためのガイドライン (F Q P - 1 A)

【0019】

ジェット燃料：下記仕様の1つに合致する、航空機又はその他の用途のためのタービンエンジンにおける使用に適する物質。：

A S T M D 1 6 5 5

D E F S T A N 9 1 - 9 1 / 3 (D E R D 2 4 9 4)、タービン燃料、航空、灯油タイプ、ジェットA-1、ナトーコード：F-35

国際民間航空輸送協会 (International Air Transportation Association、I A T A) の航空のためのガイダンス物質、第四版、2000年3月

30

【0020】

天然ガス

天然ガスは、軽質炭化水素原料の一例である。メタンに加えて、天然ガスは、幾つかのより重い炭化水素（大部分が C_2 ~ C_5 のパラフィン）、並びに、他の不純物、例えばメルカプタン及び他の硫黄含有化合物、二酸化炭素、窒素、ヘリウム、水、及び、非炭化水素系酸性ガス等を含有する。天然ガスの分野はまた、周囲条件下では液体である C_5+ 物質を相当量含有するのが典型的である。

【0021】

メタン、及び任意選択的にエタン及び/又は他の炭化水素は、単離して、合成ガスを生じさせるために使用することができる。様々な他の不純物は、容易に分離することができる。窒素及びヘリウム等の不活性な不純物は、許容することができる。天然ガス中のメタンは、例えば脱メタン装置中で単離し、次いで脱硫し、合成ガス生成装置に送ることができる。

40

【0022】

合成ガス

メタン（及び/又はエタン及びより重い炭化水素）は、従来の合成ガス生成装置に送られて、合成ガスを得ることができる。典型的には、合成ガスは、水素及び一酸化炭素を含有し、少量の二酸化炭素、水、未転化の軽質炭化水素原料及び様々な他の不純物を含有していてもよい。合成ガス中に硫黄、窒素、ハロゲン、セレン、リン及び砒素汚染物質が存在するのは望ましくない。この理由のために、フィッシャー-トロプシュ化学又は他の炭

50

化水素合成を行う前に、硫黄及び他の汚染物質を原料から除去するのが好ましい。これらの汚染物質を除去する手段は、当業者によく知られている。例えば、ZnO保護床は、硫黄不純物を除去するのに好ましい。他の汚染物質を除去する手段は、当業者によく知られている。

【0023】

フィッシャー - トロプシュ合成

フィッシャー - トロプシュ合成を行うための触媒及び条件は、当業者によく知られており、例えば欧州公開特許第0921184号公報に記載されており、その内容の全体は参考により本明細書の記載の一部とする。フィッシャー - トロプシュ合成法において、液状及びガス状炭化水素は、H₂及びCOの混合物を含む合成ガス（合成ガスsyngas）を、フィッシャー - トロプシュ触媒と、適当な反応温度及び圧力条件下で接触させることによって形成される。フィッシャー - トロプシュ反応は、約300°～700°F（149～371）、好ましくは約400°～550°F（204°～228）の温度において、約10～600psi（0.7～41bar）、好ましくは30～300psi（2～21bar）の圧力下、約100～10000cc/g/時、好ましくは300～3000cc/g/時の触媒空間速度で行われるのが典型的である。10

【0024】

生成物は、C₁～C₂₀₀+の範囲に渡り得るが、最大多数はC₅～C₁₀₀+の範囲である。反応は、様々な反応器タイプ中で、例えば1又はそれ以上の触媒床を含有する固定床式反応器、スラリー反応器、流動床式反応器、又は、異なるタイプの反応器の組み合わせ中で行うことができる。この様な反応方法及び反応器は、よく知られており、文献中に詳細に記録されている。スラリー式フィッシャー - トロプシュ法は本発明を実施する際に好ましい方法であるが、非常に発熱性の合成反応に対して優れた熱（及び質量）移動特性を利用するものであり、コバルト触媒を使用すると比較的高分子量のパラフィン性炭化水素を製造することができる。スラリー法においては、H₂及びCOの混合物を含む合成ガスは、反応条件下で液体である合成反応の炭化水素生成物を含むスラリー液体中に分散及び懸濁された粒状のフィッシャー - トロプシュ型炭化水素合成触媒を含有する反応器中で、スラリーを通して第三相として泡立たせられる。一酸化炭素に対する水素のモル比は、約0.5～4の広い範囲に渡り得るが、約0.7～2.75、好ましくは約0.7～2.5の範囲内であるのがより典型的である。特に好ましいフィッシャー - トロプシュ法は、欧州特許第0609079号公報に教示されており、これもまた参考により全体として実質上本明細書の記載の一部とする。20

【0025】

好適なフィッシャー - トロプシュ触媒は、Fe、Ni、Co、Ru及びRe等の第VII族の触媒金属を1又はそれ以上含む。更に、好適な触媒は、促進剤を含有することができる。すなわち、好ましいフィッシャー - トロプシュ触媒は、適当な無機担体物質上に、好ましくは1又はそれ以上の耐火性金属酸化物を含む無機担体物質上に、有効量のコバルトと、Re、Ru、Pt、Fe、Ni、Th、Zr、Hf、U、Mg及びLaの1又はそれ以上とを含有する。一般的には、触媒中に存在するコバルトの量は、全触媒組成物の約1～約50重量%である。これらの触媒はまた、ThO₂、La₂O₃、MgO及びTiO₂等の塩基性酸化物促進剤、ZrO₂等の促進剤、貴金属（Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir）、貨幣金属（Cu、Ag、Au）、並びにFe、Mn、Ni及びRe等の他の遷移金属をも含有することができる。アルミナ、シリカ、マグネシア及びチタニア、又はそれらの混合物を含有する担体物質を使用してもよい。コバルト含有触媒に好ましい担体は、チタニアを含む。有用な触媒及びそれらの調製は公知であり例示されているが、非限定的な例は、例えば米国特許第4568663号明細書に見出すことができる。40

【0026】

フィッシャー - トロプシュ合成の生成物の単離

スラリー床式反応器で行われたフィッシャー - トロプシュ反応の生成物は一般的には、軽質反応生成物とワックス状反応生成物とを含有する。軽質反応生成物（主としてC₅～50

C_{20} 留分、通常は「縮合物留分」と呼ばれる)は、約 700 °F 未満で沸騰する炭化水素を含有するが(例えば、中間の蒸留液による尾ガス)、約 C_{30} に向かって量が減少する。ワックス状反応生成物(主として $C_{20}+$ 留分、通常は「ワックス留分」と呼ばれる)は、約 600 °F より高い温度で沸騰する炭化水素を含有するが(例えば、重質パラフィンを経由する真空ガス油)、 C_{10} に向かって量が減少する。軽質反応生成物とワックス状生成物は両方共、実質的にパラフィン性である。ワックス状生成物は、一般的には直鎖パラフィンを 70 % より多く含有し、直鎖パラフィンを 80 % より多く含有することが多い。軽質反応生成物は、パラフィン性生成物とかなりの割合のアルコール及びオレフィンを含む。場合によっては、軽質反応生成物は、50 %、及びそれ以上ものアルコール及びオレフィンを含有することがある。

10

【0027】

更なる炭化水素流

上記に記載される軽質留分及び重質留分は、任意選択的に、他の流、例えば石油精錬からの流からの炭化水素と組合せることができる。軽質留分は、例えば原油の分留から得られる同様の留分と組合せることができる。重質留分は、例えばワックス状原油、原油及び/又は石油の脱油及び脱蠅操作からの粗ろうと組合せることができる。

【0028】

急冷流体として使用する前の軽質留分の任意選択的処理

軽質留分は、モノ-オレフィン及びアルコールを含む炭化水素の混合物を含有するのが典型的である。モノ-オレフィンは、軽質留分の少なくとも約 5.0 重量 % の量で存在するのが典型的である。アルコールは、典型的には少なくとも約 0.5 重量 % 以上の量で存在するのが一般的である。

20

【0029】

加圧された留分は、急冷流体が水素含有ガス及び軽質留分の組み合わせである態様においては、水素含有ガス流と混合することができる。留分が加熱された水素化分解流と組み合わせる際に加熱される場合、オレフィンは、ポリマー等の高分子量生成物を形成することができる。水素化分解材によって留分が加熱される前に、そこに水素含有ガスを少量(即ち、約 500 S C F B 未満)でも添加すると、望ましくないより重い分子量生成物の形成が防止されるか、又は最小限にされる。

30

【0030】

水素源は実質的には、水素化添加処理触媒に悪影響を与えることのない顕著な量の不純物を含有しない任意の水素含有ガスとすることができます。特に、水素含有ガスは、所望の効果を達成するのに充分な量の水素を含有し、また所望の最終生成物の形成に害がなく、下流の触媒及び水素化添加処理装置の付着物を増進又は加速しない他のガスを含有していてもよい。可能な水素含有ガスの例としては、水素ガス及び合成ガスが挙げられる。水素は、水素プラントからのもの、水素化処理ユニット中のリサイクルガス等とすることができる。或いはまた、水素含有ガスは、ワックス留分を水素化分解するのに使用される水素の一部としてもよい。

【0031】

水素含有ガスが留分に導入された後、その留分は、必要に応じて、熱交換器中で予備加熱することができる。熱交換器中の留分の加熱方法としては、当業者に公知の任意の方法を挙げることができる。例えば、管形熱交換器を使用することができ、その場合には、その方法における他の場所からの流又は反応生成物等の加熱された物質が、外側シェルを通って供給されて、内側管中の留分に熱を与え、その結果、留分を加熱して、シェル内の加熱された物質が冷却されるのである。或いはまた、留分は、加熱された管に通すことによって直接加熱することができ、その場合には、熱は電気、燃焼又は当業者に公知の他の任意の源によって供給することができる。

40

【0032】

水素化処理反応器

水素化分解は、一般的には、炭化水素原料の高分子量成分を分解して、他のより低い分

50

子量の生成物を生成することをいう。水素化添加処理は、二重結合に水素添加し、含酸素化合物をパラフィンへ減成し、炭化水素原料を脱硫及び脱窒する。水素化異性化(hydroisomerization)は、直鎖パラフィンの少なくとも一部をイソパラフィンに転化する。

【0033】

水素化分解反応において、圧力及び温度が反応器の取り扱い得る限界に近くなることが多い。非常に発熱性の水素化分解反応を制御するため、中間冷却段階を有する複数の触媒床が典型的に使用される。水素化添加処理及び水素化分解反応は、原料が触媒と接触すると直ちに開始する。反応は発熱性であるので、反応混合物の温度は上昇し、触媒床は、混合物がその床を通過し、反応が進行するとともに加熱する。温度上昇を制限し、反応速度を制御するために、急冷流体が、反応器内の触媒反応領域、一般的には触媒床間に導入される。10

【0034】

理想的には、それぞれの床における温度上昇は100°F未満であり、好ましくは床ごとに約50°F未満であり、冷却段階が管理可能なレベルまで温度を戻すのに使用されている。それぞれの床からの加熱された留出液は、適当な混合装置(床間再配分装置又は混合装置/分配装置と呼ばれることがある)内で急冷流体と混合されて、次の触媒床にそれが送られ得るのに充分な程度に留出液を冷却する。

【0035】

急冷流体は、軽質留分、及び任意選択的に他の流体、例えば(加圧された)水素ガスを含有する。水素ガスは、約150°F以上で導入されるのが典型的であるが、それは反応物の温度(典型的には650°~750°F)と比較して極端に低い。複数の触媒床が使用される場合、急冷流体は、中間冷却段階で使用される。最後の水素化分解床の後、中間床において水素化分解材を急冷するというよりもむしろ、それは、急冷流体、及び、混合された水素化添加処理された留分と組合せることができる。20

【0036】

触媒床間の反応器内部は、急冷流体と反応物の混合並びに次の触媒床に流れる蒸気及び液体の良好な分散の両方を確保するように設計されている。反応物の分散をよくすると、過熱点及び過剰のナフサ及びガス生産が防止され、触媒の寿命が最長化する。これは、重質留分を非常に反応性にするオレフィンを重質留分が相当量含有している場合に特に重要である。分散及び混合が充分ではないと、軽ガスへのワックスの非選択的な分解が生じる可能性がある。好適な混合装置の例は、例えば、米国特許第5837208号明細書、米国特許第5690896号明細書、米国特許第5462719号明細書、及び、米国特許第5484578号明細書に記載されており、その内容は参照により本明細書の記載の一部とする。好ましい混合装置は、米国特許第5690896号明細書に記載されている。30

【0037】

反応器は、急冷流体(の全て又は一部)として使用することができるよう、床間再配分装置に軽質留分を導入するための手段を含む。好ましくは、留分は、加熱された水素化分解材から熱をより良好に吸収するために、ガスとしてよりはむしろ液体として導入される。再配分装置は、触媒床から触媒床へ通過する流体及び反応器の外側から再配分装置に任意選択的に添加される流体(例えば、水素含有ガス又は液体流)を再配分するため、触媒床間に置かれるのが一般的である。再配分装置は、当業者によく知られている(例えば、米国特許第5690896号明細書)。40

【0038】

好ましくは、反応器は、少なくとも2つの触媒床と各床間の床間再配分装置とを含むダウンフロー反応器である。一番上の床は水素化分解触媒を含有し、任意選択的には、1又はそれ以上の床が水素化異性化及び/又は水素化添加処理触媒を含有する。

【0039】

1つの態様において、水素化分解反応の生成物は床間から取り除くことができ、次の床で残余の流の反応を続ける。米国特許第3172836号明細書には、第一の触媒床からガス状留分及び液体留分を回収するために2つの触媒床間に設けられた液体/蒸気分離領50

域が開示されている。この様な技術は、望む場合には、生成物を単離するために使用することができる。しかしながら、水素化分解反応の生成物はその反応温度ではガス状であるのが典型的であり、触媒床でのガス状生成物の滞留時間は充分に低く、生成物の更なる水素化分解は最小限になることが期待されるであろうから、従って生成物の単離は必要ないものである。

【0040】

水素化分解、水素化異性化及び水素化添加処理反応を行うための触媒及び条件を、以下で、より詳細に検討する。

【0041】

水素化分解

10

上に記載した重質留分は、当業者によく知られている条件を使用して水素化分解することができる。好ましい態様においては、水素化分解条件は、重質留分等の原料流を、高温及び／又は高圧条件下で、複数の水素化分解触媒床に通すことを含む。複数の触媒床は、存在し得るいかなる金属及び他の固体等の不純物を除去するように、及び／又は、原料を分解又は転化するように機能することができる。水素化分解は、より長い炭素鎖の分子をより短いものに分解する方法である。それは、特定の留分又は留分の組み合わせを、炭化水素原料を基準とした空間速度約0.1～10時⁻¹、好ましくは0.25～5時⁻¹を使用して、約600°～900°F(316°～482°C)、好ましくは650°～850°F(343°～454°C)の範囲の温度、及び、約200～4000psi(13～272atm)、好ましくは500～3000psi(34～204atm)の範囲の圧力等の水素化分解条件下、適当な水素化分解触媒の存在下に、水素と接触させることによって行うことができる。一般的には、水素化分解触媒は、酸化物担体物質又はバインダー上に分解成分と水素添加成分とを含有する。分解成分としては、非晶質分解成分、及び／又は、Y型ゼオライト、超安定性Y型ゼオライト又は脱アルミニン酸塩ゼオライト等のゼオライトを挙げることができる。好適な非晶質分解成分は、シリカ・アルミナである。

20

【0042】

触媒粒子の水素添加成分は、触媒の水素添加活性を呈することが知られている元素から選択される。第VII族(IUPAC表記)の元素及び／又は第VI族(IUPAC表記)の元素から選択される少なくとも1つの金属成分が、一般的には選択される。第VI族の元素としては、クロム、モリブデン及びタンクステンが含まれる。第VII族の元素としては、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金が含まれる。好適な触媒中の水素添加成分の量は、全触媒100重量部あたりの金属酸化物として計算して、第VII族の金属成分約0.5重量%～約10重量%、及び、第VI族の金属成分約5重量%～約25重量%の範囲である。ここで、重量%は、硫化する前の触媒の重量を基準とする。触媒中の水素添加成分は、酸化物及び／又は硫化物の形態とすることができます。少なくとも第VI族及び第VII族の金属成分の組み合わせが(混合)酸化物として存在する場合、該組合せは、水素化分解において適正に使用される前に、硫化処理に供する。触媒は、ニッケル及び／又はコバルトの1又はそれ以上の成分、並びに、モリブデン及び／又はタンクステンの1又はそれ以上の成分、並びに、白金及び／又はパラジウムの1又はそれ以上の成分を含有するのが好適である。ニッケル及びモリブデン、ニッケル及びタンクステン、白金及び／又はパラジウムを含有する触媒が特に好ましい。

30

【0043】

本明細書中で使用される水素化分解粒子は、例えば、バインダーと水素添加金属の活性源を混合又は共混練することによって、調製することができる。好適なバインダーの例としては、シリカ、アルミナ、粘土、ジルコニア、チタニア、マグネシア及びシリカ・アルミナが挙げられる。バインダーとしてアルミナを使用するのが好ましい。所望によりリン等の他の成分を添加して、所望の応用のための触媒粒子に仕立てることができる。次いで、これらの混合された成分は、押出し等によって成形され、乾燥され、1200°F(649°C)までの温度で焼成されて、最終の触媒粒子を製造する。或いはまた、非晶質触媒

40

50

粒子を調製するのに同様に好適な方法は、酸化物バインダー粒子を、例えば押出しによって製造し、乾燥し、焼成し、次いで含浸等の方法を使用して酸化物粒子上に水素添加金属をデポジットすることを含む。この水素添加金属を含有する触媒粒子は、好ましくは、その後更に乾燥し、焼成してから、水素化分解触媒として使用する。

【0044】

好ましい触媒系は、ゼオライトY型、ゼオライト超安定性Y型、S A P O - 1 1 、 S A P O - 3 1 、 S A P O - 3 7 、 S A P O - 4 1 、 Z S M - 5 、 Z S M - 1 1 、 Z S M - 4 8 、及び、S S Z - 3 2 の一種又はそれ以上を含有する。

【0045】

水素化異性化

10

1つの態様において、水素化分解された生成物は水素化異性化されて、分岐し、即ち流動点が低下する。任意選択的に、軽質留分は、急冷流体として使用される前、又は、水素化分解が完了した後に、水素化異性化することができる。異性化法に有用な触媒は、脱水素 / 水素添加成分、酸性成分を含有する、二機能性触媒であるのが一般的である。

【0046】

水素化異性化触媒は、例えば水性塩を用いる含浸、初期湿式含浸法等のよく知られている方法を使用して調製され、次いで約125° ~ 150°で、1 ~ 24時間乾燥し、約300° ~ 500°で、約1 ~ 6時間焼成し、水素又は水素含有ガスを用いて処理することによって還元し、望む場合には、高温にて、例えばH₂S等の硫黄含有ガスを用いて処理することによって硫化することができる。硫化する場合には、触媒は硫黄を約0.01 ~ 10重量%有することであろう。2種又はそれ以上の金属を、任意の順で連続的に又は共含浸することによって、金属を触媒と複合化又は添加することができる。水素化異性化触媒の好ましい成分に関する更なる詳細は、以下に記載するとおりである。

20

【0047】

脱水素 / 水素添加成分

脱水素 / 水素添加成分は、好ましくは第V I I I 族の金属、より好ましくは第V I I I 族の非貴金属又は第V I 族の金属である。好ましい金属としては、ニッケル、白金、パラジウム、コバルト、及び、それらの混合物が挙げられる。第V I I I 族の金属は通常、触媒的に有効な量、即ち、0.5 ~ 20重量%の範囲で存在する。好ましくは、第V I 族の金属、例えばモリブデン等は、約1 ~ 20重量%の量で触媒に配合される。

30

【0048】

酸性成分

好適な酸性成分の例としては、結晶性ゼオライト、ハロゲン化されたアルミナ成分又はシリカ - アルミナ成分等の触媒担体、及び、非晶質金属酸化物が挙げられる。この様なパラフィン異性化触媒は、当該技術分野においてよく知られている。酸性成分は、触媒金属が複合化される触媒担体であってもよい。好ましくは、酸性成分はゼオライト又はシリカ - アルミナ担体であり、シリカ - アルミナ比(S A R)は、1(重量 / 重量)未満である。

【0049】

好ましい担体としては、シリカ、アルミナ、シリカ - アルミナ、シリカ - アルミナ - リン酸塩、チタニア、ジルコニア、バナジア、及び、他の第I I I 族、I V 族、V 族又はVI 族の酸化物、並びに、超安定性Y型シープ等のY型シープが挙げられる。好ましい担体としては、アルミナ及びシリカ - アルミナが挙げられ、より好ましくはバルク担体のシリカ濃度が約50重量%未満、好ましくは約35重量%未満、より好ましくは15 ~ 30重量%である、シリカ - アルミナが挙げられる。アルミナを担体として使用する場合、少量の塩素又はフッ素を担体に配合して、酸官能基を得ることができる。

40

【0050】

好ましい担持された触媒の表面積は、約180 ~ 400 m² / グラム、好ましくは230 ~ 350 m² / グラムの範囲であり、孔体積は0.3 ~ 1.0 ml / グラム、好ましくは0.35 ~ 0.75 ml / グラムであり、嵩密度は約0.5 ~ 1.0 g / ml であり、

50

側面粉碎強度 (side crushing strength) は約 0 . 8 ~ 3 . 5 k g / mm である。

【 0 0 5 1 】

担体として使用するのに好ましい非晶質シリカ - アルミナミクロスフェアの調製法は、 Ryland, Lloyd B.、Tamele, M. W.、及び、Wilson, J. N.著、分解触媒、Catalysis、第 V I I 卷、Paul H. Emmett編、Reinhold Publishing社、ニューヨーク(1960年)に記載されている。

【 0 0 5 2 】

好ましい脱蛍 / 水素化異性化触媒としては、S A P O - 1 1 、S A P O - 3 1 、S A P O - 4 1 、S S Z - 3 2 及び / 又はZ S M - 5 が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

水素化添加処理

水素化添加処理の間、酸素、及び、原料中に存在する硫黄及び窒素は、低いレベルにまで低減される。芳香族及びオレフィンも低減される。水素化添加処理触媒及び反応条件は、殆どの脱硫された燃料生成物の収率を低下させる分解反応を、最小限にするように選択される。

【 0 0 5 4 】

水素化添加処理条件としては、400 ° ~ 900 ° F (204 ° ~ 482 °)、好ましくは650 ° ~ 850 ° F (343 ° ~ 454 °)の反応温度、500 ~ 5000 psig (平方インチゲージ当たりのポンド) (3.5 ~ 34.6 MPa)、好ましくは1000 ~ 3000 psig (7.0 ~ 20.8 MPa) の圧力、0.5時間⁻¹ ~ 20時間⁻¹ (v/v) の供給速度 (LHSV)、及び、液状炭化水素原料1バレル当たり300 ~ 2000 scf の全体水素消費 (53.4 ~ 356 m³ H₂ / m³ 原料) が挙げられる。触媒床の水素化添加処理触媒は、アルミナ等の多孔質耐火性ベース上に担持された、第V I 族の金属又はその化合物、及び、第V I I I 族の金属又はその化合物の複合体であるのが典型的であろう。水素化添加処理触媒の例は、アルミナ担持された、コバルト - モリブデン、硫化ニッケル、ニッケル - タングステン、コバルト - タングステン、及び、ニッケル - モリブデンである。典型的には、かかる水素化添加処理触媒は予備硫化する。

【 0 0 5 5 】

上記に記載される水素化分解材は、水素化添加処理することができる。任意選択的に、軽質留分もまた、それらが急冷流体として使用される前か、又は、水素化分解が完了した後に、水素化添加処理することができる。後者においては、水素化分解材及び急冷流体は、混合され、共に水素化添加処理することができる。このようにすれば、急冷流体が、水素化添加処理反応前に、加熱された水素化分解材を冷却することができる。特定の態様においては、水素化添加処理触媒床は、水素化分解触媒床の下に位置する。本発明の方法の別の態様においては、水素化添加処理は、水素化分解触媒床を含む反応とは異なる反応で、1又はそれ以上の触媒床中で行われる。

【 0 0 5 6 】

水素化添加処理に有用な触媒は、当該技術分野においてよく知られている。例えば、水素化添加処理触媒及び条件の一般的な記載については、米国特許第4347121号明細書及び同第4810357号明細書参照。好適な触媒としては、アルミナ又はシリカマトリックス上の白金又はパラジウム等の第V I I I A族の貴金属、並びに、アルミナ又はシリカマトリックス上のニッケル - モリブデン、又は、ニッケル - スズ等の第V I I I A族及び第V I B族の金属が挙げられる。米国特許第3852207号明細書には、適切な貴金属触媒及び温和な水素化添加処理条件が記載されている。他の好適な触媒は、例えば米国特許第4157294号明細書及び同第3904513号明細書中に記載されている。これらの特許の内容は、参照により本明細書の記載の一部とする。

【 0 0 5 7 】

(ニッケル - モリブデンのような) 非貴金属水素添加金属は、通常、酸化物として最終の触媒組成物中に存在しており、より好ましくは、かかる化合物が関係する特定の金属から容易に形成される場合には、硫化物として存在している。好ましい非貴金属触媒組成物

10

20

30

40

50

は、対応する酸化物として求めたとき、モリブデン及び／又はタングステンを約5重量%超、好ましくは約5～約40重量%、並びに、ニッケル及び／又はコバルトを少なくとも約0.5、好ましくは約1～約15重量%含有する。（白金のような）貴金属触媒は、金属を約0.01%超、好ましくは金属を約0.1～約1.0%含有する。貴金属類の組み合わせ、例えば白金及びパラジウムの混合物等を使用してもよい。

【0058】

好ましい態様において、水素化添加処理反応器は、複数の触媒床を含有しており、1又はそれ以上の床は、存在し得る何らかの金属及び他の固体等の不純物を除去するように機能することができ、1又はそれ以上の更なる床は、原料を分解又は転化するように機能することができ、また1又はそれ以上の他の床は、濃縮物及び／又はワックス留分中の含酸素化合物及びオレフィンを水素化添加処理するように機能することができる。

10

【0059】

方法の工程

重質留分は、水素化分解触媒の各床を通って水素化分解され、その各床間で冷却される。軽質留分は、床間再配分装置中で、急冷流体の全て又は一部として使用されて、それぞれの水素化分解触媒床からの留出液を冷却する。好ましくは、軽質留分は、それを水素化分解床からの留出液と合わせる温度においてはガスではなく液体であり、したがって、その液体が加熱された流出液からより多くの熱を吸着する。水素化分解が完了した後、最後の水素化分解床からの留出液は軽質留分と合わされ、この合わされた留分を水素化添加処理条件に供することができる。

20

【0060】

水素化添加処理反応からの生成物は、少なくとも2つの留分、軽質留分及び塔底液留分に分離されるのが好ましい。軽質留分は、当業者に知られているように、蒸留、接触異性化、及び／又は、ガソリン、ディーゼル燃料、ジェット燃料等を得るために様々な追加のプロセスに供することができる。塔底液留分は、水素化分解反応器へ任意選択的にリサイクルして、更なる軽質留分を得ることができる。或いはまた、この留分は、当業者に知られているように、蒸留、接触異性化、脱蠅、及び／又は、潤滑油ベース油原料を得るために様々な追加のプロセスに供することができる。

【0061】

好ましい脱蠅触媒としては、S A P O - 1 1、S A P O 3 1、S A P O - 4 1、S S Z - 3 2及びZ S M - 5が挙げられる。代わりに、又は加えて、当該留分は、当該技術分野において知られている様な、溶媒脱蠅条件に供することができる。かかる条件は、メチルエチルケトン及びトルエン等の溶媒を使用することを含むのが典型的であり、この様な溶媒又は溶媒混合物を適当な温度で添加することにより、塔底液留分からワックスが沈殿する。次いで、沈殿したワックスは、当業者によく知られている手段を使用して、容易に除去することができる。

30

【0062】

本明細書中に記載される方法は、添付の図面の流れ線図の特に好ましい態様を参照することによって、容易に理解されるであろう。図において、合成ガス原料(5)は、フィッシャー-トロブッシュ合成プロセス(10)に送られ、フィッシャー-トロブッシュ合成の生成物は、少なくとも軽質留分(15)と重質留分(20)とに分離される。重質留分は、複数の水素化分解触媒床(30)及び複数の床間再配分装置(35)を有する水素化分解反応器(25)に送られる。軽質留分は、再配分装置中で、急冷流体(40)の全て又は一部として使用される。水素化分解反応が完了した後、生成物は任意選択的に1又はそれ以上の水素化添加処理床(45)を通過させられる。水素化添加処理反応(50)からの生成物は、軽質生成物(55)及び塔底生成物(60)等の、様々な留分に分離される。塔底生成物は、水素化分解反応器にリサイクル(65)することができる。

40

【0063】

当業者は、ルーチン程度の実験を使用することによって、本明細書中に記載される本発明の具体的な態様に対する多くの均等物を認識又は確認することができるはずである。か

50

かる均等物は、以下の特許請求の範囲によって包含されることが意図されている。

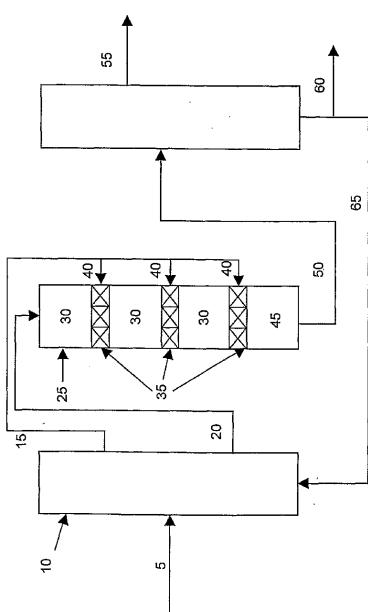
【図面の簡単な説明】

【0064】

【図1】図は、本発明の1つの好ましい態様を表す図式的流れ線図を図示するものであるが、本発明は全ての適当な精錬及び／又は化学プロセスに適用可能である。

【図1】

Figure 1



フロントページの続き

(72)発明者 スミス、ベン、ディー

アメリカ合衆国 カリフォルニア、ヴァカヴィル、ホワイトstag ウェイ 648

(72)発明者 パリミ、クリシュニア

アメリカ合衆国 カリフォルニア、コンコード、シェルフラワー コート 4460

(72)発明者 ムーア、リチャード、オー、ジュニア

アメリカ合衆国 カリフォルニア、サンラファエル、マウントパロマー コート 6

審査官 澤村 茂実

(56)参考文献 特表平10-502872(JP,A)

特表平11-513730(JP,A)

特表2003-522250(JP,A)

米国特許第05378348(US,A)

特表2002-503750(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10G 1/00-75/04