

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3764796号  
(P3764796)

(45) 発行日 平成18年4月12日(2006.4.12)

(24) 登録日 平成18年1月27日(2006.1.27)

(51) Int. Cl.

F I

C 1 O G 67/08 (2006.01)  
B O 1 J 27/043 (2006.01)  
B O 1 J 27/047 (2006.01)  
B O 1 J 29/04 (2006.01)  
C 1 O G 45/64 (2006.01)

C 1 O G 67/08  
B O 1 J 27/043 Z  
B O 1 J 27/047 Z  
B O 1 J 29/04 Z  
C 1 O G 45/64

請求項の数 1 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-94499  
(22) 出願日 平成9年3月31日(1997.3.31)  
(65) 公開番号 特開平10-36861  
(43) 公開日 平成10年2月10日(1998.2.10)  
審査請求日 平成15年10月9日(2003.10.9)  
(31) 優先権主張番号 96105170.3  
(32) 優先日 平成8年4月1日(1996.4.1)  
(33) 優先権主張国 ベルギー(BE)

(73) 特許権者 591239759  
ファイナ・リサーチ・ソシエテ・アノニム  
FINA RESEARCH SOCIE  
TE ANONYME  
ベルギー・ビー-7181フェリュイ・ゾ  
ーヌアンデユストリエルシー(番地なし)  
(74) 代理人 100060782  
弁理士 小田島 平吉  
(72) 発明者 カトリーヌ・オリピエ  
ベルギー・ビー-1460イツトレ・リュ  
ボルニバル8  
(72) 発明者 ジャック・グロートジャンス  
ベルギー・ビー-3061レーフダール・  
ネーリイセステーンベーク39

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ろう含有炭化水素原料を高品位の中溜製品に変換する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

343 以上で沸騰する炭化水素系材料を実質的割合で含有するろう含有炭化水素原料をこの原料のろう含有量に比較して低下したろう含有量を有する中溜製品に変換する方法であって、

(a) 該原料を、無機酸もしくは有機酸の希酸水溶液と炭素原子数が1から6のアルコールをこのアルコール/希酸水溶液の体積比が90/10から10/90になるように含有させた均一溶媒混合物に、この溶媒混合物/原料の体積比が0.5から5になりそして上記溶媒混合物の酸含有量が1から5体積%になるように接触させ、

(b) 該原料を回収し、

(c) 該原料を水素の存在下で少なくとも2種の触媒に次々に中間的分離を行うことなく接触させ、そして

(d) 向上した低温特性を有する中溜製品を回収する、  
ことを含み、ここで、上記触媒を、

(1) 高温高压条件下の水素化脱ろうゾーンにおける、メタロシリケート類およびシリコアルミノホスフェート類から成る群から選択される少なくとも1種の、孔直径が0.5から0.7nmの範囲の中間的孔サイズを有する結晶性モレキュラーシーブ、および

(2) 高温高压条件下の水素化分解ゾーンにおける、担体と周期律表のVIB族およびVII族から選択される少なくとも1種の水添用金属成分と孔直径が0.7から1.5nmの範囲の大きな孔のゼオライトを含有させた少なくとも1種の水素化分解用触媒、

から選択する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、ろうを含有する炭化水素原料のろう含有量を低くする方法に関する。より詳細には、本発明は、希酸溶液を用いた前処理段階を伴う相乗的改良に関する。

【0002】

数多くの液状炭化水素原料は、炭素原子数が8から40の範囲の直鎖および鎖が若干分枝している脂肪族化合物（通常「ろう」として示される）を比較的高い濃度で含有する。このような化合物は、炭化水素油を冷却した時に結晶化する傾向があり、このような結晶化が起こると、極めて頻繁に、液状炭化水素の流れが妨害される可能性があることでそれを1つの場所から別の場所にポンプ輸送または移送するのが邪魔される。この炭化水素油が流れなくなる温度を通常「流動点」と呼ぶ。この油内にろう結晶物の曇りまたはかすみが生じる温度を通常「曇点」と呼ぶ。このようなパラメーターの測定は規格化された試験手順方法で行われる。

10

【0003】

このようなろう含有原料を高品位の製品に変換する1つの方法は触媒変換を用いた方法であり、このような方法では、ろうおよび他の高分子量炭化水素成分の分解を水素の存在下で起こさせて低分子量の成分を生じさせる。このようにして中溜品（middle distillates）を製造することができ、中溜品、例えばジェット燃料、ディーゼル燃料および加熱用油などに対する需要が更に高まっていることから、それらを製造するに良好な方法、即ち不都合な高分子量原料成分の効率良い変換を行って望ましい特性を有する中溜製品をもたらす方法を提供することが最も重要である。

20

【0004】

そのような方法は、例えば米国特許第4,743,354-A号および国際特許WO-9510578-Aなどから公知であり、これらの各々には水素化分解と脱ろうもしくは水素化脱ろうの具体的な組み合わせが開示されている。

【0005】

しかしながら、向上した低温特性を有する、即ち凝固点がより低く（ジェット燃料の場合）かつ流動点がより低いことに加えて曇点が（ディーゼル燃料および加熱用油の場合）がより低い中溜製品が継続して求められている。

30

【0006】

本発明の目的は、ろうを多く含む炭化水素原料をより低い動作温度（operating temperatures）を有する中溜製品に変換する方法を提供することにある。

【0007】

本出願者は、驚くべきことに、公知方法と前処理段階を組み合わせると上記および他の目的を達成することができることをここに見い出した。

【0008】

前記に従い、本発明は、343以上で沸騰する炭化水素系材料を実質的割合で含有するろう含有炭化水素原料をこの原料のろう含有量に比較して低下したろう含有量を有する中溜製品に変換する方法を提供し、この方法に、

40

(a) 該原料を、無機酸もしくは有機酸の希酸水溶液と炭素原子数が1から6のアルコールをこのアルコール/希酸水溶液の体積比が90/10から10/90になるように含有させた均一溶媒混合物に、この溶媒混合物/原料の体積比が0.5から5になりそして上記溶媒混合物の酸含有量が1から5体積%になるように接触させ、

(b) 該原料を回収し、

(c) 該原料を水素の存在下で少なくとも2種の触媒に次々に中間的分離を行うことなく接触させ、そして

(d) 向上した低温特性を有する中溜製品を回収する、ことを含め、ここで、上記触媒を、

(1) 高温高压条件下の水素化脱ろうゾーンにおける、メタロシリケート類およびシリコ

50

アルミノホスフェート類から成る群から選択される少なくとも1種の、孔直径が0.5から0.7 nmの範囲の中間的孔サイズを有する結晶性モレキュラーシーブ、および  
(2) 高温高压条件下の水素化分解ゾーンにおける、担体と周期律表のVIB族およびVII族から選択される少なくとも1種の水添用金属成分と孔直径が0.7から1.5 nmの範囲の大きな孔のゼオライトを含有させた少なくとも1種の水素化分解用触媒、から選択する。

#### 【0009】

本発明に従う方法で用いるに適切な原料の例には、ろうを多く含む抽残液、ろうを多く含むガスオイル、ろうを多く含む溜分、並びに熱および接触分解運転で生じるろうを多く含む生成物などが含まれる。このような原料はろうを一般に2から20重量%含有している、その流動点は0から55の範囲である。このような原料の沸騰範囲は、通常、この原料の実質的部分、即ち少なくとも20重量%が343以上で沸騰するような範囲である。この沸騰範囲はたいてい180から600の範囲である。

10

#### 【0010】

このような原料が窒素を不都合に多量含有する場合には、それを水素化分解ゾーンに送り込む前に、水素化処理用触媒（これは、通常、耐火性の多孔質無機酸化物支持体に支持されているVIB族およびVII族金属成分を含む）を用いた通常の水素化脱窒素をそれに受けさせてもよいことは、例えば国際特許WO-9510578-Aなどから公知であり、状況要求に応じて、そのような水素化処理段階を個別に実施してもよく、この場合、生じる硫化水素および/またはアンモニアをその流出液から除去してもよいが、或はその流出液全体を水素化処理ゾーンから回収して本発明における原料として用いることも可能である。しかしながら、そのような水素化脱窒素段階は高温高压運転に続く分離段階を必要とし、その結果として運転コストが高くなり、従って本技術では、窒素を不都合に多量含有する原料を処理することを可能にしかつより経済的な方法が求められている。

20

#### 【0011】

最初に、上記原料を、無機酸もしくは有機酸の希酸水溶液と炭素原子数が1から6のアルコールをこのアルコール/希酸水溶液の体積比が90/10から10/90になるように含有させた均一溶媒混合物に、この溶媒混合物/原料の体積比が0.5から5になりそして上記溶媒混合物の酸含有量が1から5体積%になるように接触させる。この前処理を、好適には5から85、最も好適には45から85の温度で実施する。また、この混合物にアルコールを少なくとも10%含有させるのが好適であり、より好適には少なくとも50体積%、最も好適には60から90体積%含有させる。硫酸は貯蔵および取り扱いが容易でありそしてそれに残存している可能性がある不純物が触媒毒にならないことから、硫酸が好適である。この溶媒混合物と原料の体積を好適には1:1から2:1にする。

30

#### 【0012】

この前処理段階を、好適には、混合沈降装置を用い、原料+酸と溶媒の混合物を分離カラムに通して連続的に実施することにより、前処理を受けさせた原料を回収する。

#### 【0013】

次に、この前処理を受けさせた原料を、水素の存在下、少なくとも2種の触媒に次々に中間的分離を行うことなく接触させるが、ここで、上記触媒を、(1) 高温高压条件下の水素化脱ろうゾーン内に位置する、メタロシリケート類およびシリコアルミノホスフェート類から成る群から選択される少なくとも1種の、孔直径が0.5から0.7 nmの範囲の中間的孔サイズを有する結晶性モレキュラーシーブ、および(2) 高温高压条件下の水素化分解ゾーン内に位置する、担体と周期律表のVIB族およびVII族から選択される少なくとも1種の水添用金属成分と孔直径が0.7から1.5 nmの範囲の大きな孔のゼオライトを含有させた少なくとも1種の水素化分解用触媒、から選択する。

40

#### 【0014】

本明細書で用いる如き「次々に」は、如何なる種類の順序であってもよく、最も簡単な順序は下記である：

(1)の次に(2)、

50

(2)の次に(1)、  
 (1)の次に(2)の次に(1)、そして  
 (2)の次に(1)の次に(2)。

【0015】

触媒(1)または(2)の各床は、それぞれ、触媒(1)自身の混合物または連続、触媒(2)自身の混合物または連続であってもよい。更に、触媒(1)または(2)の各床は、それぞれ、連続して存在する触媒(1)の他の各床と同じか或は異なってもよく、連続して存在する触媒(2)の他の各床と同じか或は異なってもよい。また触媒(1)と(2)の混合物も考えられ得るが、あまり好適でない。

【0016】

水素化脱ろうゾーンでは、水素の存在下、原料流れを脱ろう用触媒(1)に接触させる。このゾーン内の温度を一般に260から455の範囲、好適には315から427の範囲にし、全圧を通常3から21MPa、好適には5から15MPaの範囲にし、1時間当たりの液体空間速度(liquid hourly space velocity)を通常0.3から10、好適には0.5から5にする一方、水素流量を一般に原料1m<sup>3</sup>当たり89m<sup>3</sup>以上、好適には265から1780m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>の範囲にする。

【0017】

この脱ろう用触媒の必須成分は孔直径が0.5から0.7nmの範囲の中間的孔サイズを有する結晶性モレキュラーシーブであり、これを、メタロシリケート類およびシリコアルミノホスフェート類から成る群から選択する。このようなモレキュラーシーブはまた拘束指数(Constraint Index)でも特徴づけ可能であり、これは1から12の範囲の値を示す。この拘束指数は、ゼオライトが示す形状選択特性(shape selective properties)の指示であり、その測定に関しては米国特許第4,016,218号、米国特許第4,711,710号および米国特許第4,872,968号が参考になる。このような材料の孔は、しばしば、酸素原子の10員環で定義される。

【0018】

有用なメタロシリケート類には、ポロシリケート類(例えばヨーロッパ特許出願公開第0,279,180号に記述されている如き)、ケイ酸鉄(例えば米国特許第4,961,836号に記述されている如き)およびアルミノシリケート類が含まれる。有用なシリコアルミノホスフェート類にはSAPO-11、SAPO-31、SAPO-34、SAPO-40およびSAPO-41が含まれ、SAPO-11が好適である。このようなシリコアルミノホスフェート類いくつかの説明に関しては米国特許第4,440,871号が参考になる。

【0019】

また、アルミノシリケート類も好適である。これらの例には、TMA-オフレ石(Journal of Catalysis、86(1984)、24-31に記述されている)、ZSM-5(米国特許第3,702,886号に記述されている)、ZSM-11(米国特許第3,709,979号に記述されている)、ZSM-12(米国特許第3,823,449号に記述されている)、ZSM-23(米国特許第4,076,842号に記述されている)、ZSM-35(米国特許第4,016,245号に記述されている)、ZSM-38(米国特許第4,046,859号に記述されている)が含まれる。ZSM-5が好適である。シリカ：アルミナのモル比は12から500の範囲であってもよく、20から300の範囲の比率が好適であり、より詳細には30から250が好適である。予備的方法では通常ナトリウム塩の形態でアルミノシリケートがもたらされることから、アンモニウムイオンを用いたイオン交換に続く焼成段階を1回以上行うことなどで、できるだけ多くのナトリウムイオンを水素イオンで置き換えることが推奨される。

【0020】

この水素化脱ろう触媒では、通常、上記モレキュラーシーブに隣接させて結合剤を耐火性多孔質無機酸化物、例えば(ガンマ)アルミナの形態で含有させる。このモレキュラーシ

10

20

30

40

50

ープ/結合剤組成物に入れるモレキュラーシーブの割合は多様であり、2から90重量%の範囲であってもよい。

【0021】

更に、この脱ろう用触媒に、VIB族およびVII族元素の金属、酸化物および硫化物から選択される1種以上の水添用金属成分を含めてもよい。

【0022】

付随的に、上記脱ろう用触媒に上記1種以上の水添用金属成分を含める場合、これを水素化脱ろう触媒と呼ぶことも可能であるが、本明細書の目的で、このような態様の両方を表示する目的で言葉「脱ろう用触媒」を用いる。

【0023】

これに関連して、また、脱ろう用触媒に水添用金属成分を含有させるか否かに拘らず、脱ろうゾーンに水素を存在させていることから、言葉「水素化脱ろうゾーン」を本明細書の全体に渡って用いることも注目すべきである。

【0024】

最も適切な水添用金属成分は、白金、パラジウム、ニッケル、ニッケルとタングステンの組み合わせおよびコバルトとモリブデンの組み合わせ（これらの金属、酸化物および硫化物）から成る群から選択される成分である。このような金属の量を、一般に、VIB族の金属成分を三酸化物として計算して5から30重量%およびVII族の非貴金属成分を酸化物として計算して0.3から8重量%の量にする。貴金属を用いる場合、その量を0.1から2重量%の範囲にしてもよい。

【0025】

この脱ろう用触媒の調製は、上記モレキュラーシーブを結合剤前駆体材料、例えばアルミナのヒドロゲル、例えば解こうCatapal（商標）、解こうVersal（商標）または沈澱アルミナゲルなどと一緒に混合して、この混合物を押し出し加工した後、この押し出し加工物の焼成を行う点以外は公知の様式で実施可能である。

【0026】

水添用金属成分を1種以上含有させることが望まれる場合、通常技術、例えば押し出し加工を受けさせる前のモレキュラーシーブ/結合剤前駆体混合物の中に適当な固体をか或は1種以上の金属成分前駆体が入っている溶液を混合するか、或は1種以上の金属成分前駆体が入っている溶液を金属を含まない押し出し加工物に含浸させるなどの如き技術を用いることができる。

【0027】

また、燐成分を上記脱ろう用触媒の一部にしてもよい。燐成分を導入する1つの便利な方法は、水添用金属成分を1種以上含めるか否かに拘らず、燐含有化合物、例えば燐酸などを適当量で入れた溶液を押し出し加工物に含浸させることを伴う。

【0028】

1種以上の水添用金属成分もまた含有させて上記触媒を製造する必要がある場合に燐成分を導入する別の便利な方法は、明らかに、上記1種以上の水添用金属成分の前駆体もしくは前駆体類が入っている含浸用溶液に燐含有化合物、例えば燐酸などを適当量で入れる方法である。別の方法として、押し出し加工段階を受けさせる前のモレキュラーシーブと結合剤前駆体から成る混合物に燐含有化合物を含める方法も考えられる。

【0029】

水素化分解ゾーンでは、水素の存在下、原料流れを水素化分解用触媒(2)に接触させる。このゾーン内の温度を一般に260から455の範囲、好適には315から427の範囲にし、全圧を通常3から21MPa、好適には5から15MPaの範囲にし、1時間当たりの液体空間速度(LHSV)を通常0.3から8の範囲、好適には0.5から3の範囲にし、そして水素流量を一般に原料1m<sup>3</sup>当たり89m<sup>3</sup>以上、好適には265から1780m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>の範囲にする。

【0030】

中溜品の製造で用いるに適切であることが知られていて大きな孔を有するゼオライト(即

10

20

30

40

50

ち、孔直径が0.7から1.5 nmの範囲のゼオライト)を含有する全ての水素化分解用触媒を用いることができる。

【0031】

このような触媒で用いるに適切な担体材料には、アルミナ、シリカ-アルミナ、アルミナ中のシリカ-アルミナ分散物、チタニア-アルミナ、酸化錫-アルミナおよびアルミノホスフェートが含まれる。

【0032】

適切な水添用金属成分はVIB族およびVII族元素の金属、酸化物および硫化物から選択される成分である。最も適切な金属成分は、白金、パラジウム、ニッケル、コバルト、モリブデンおよびタングステン(これらの金属、酸化物および硫化物)から成る群から

10

【0033】

この水素化分解用触媒に入れる金属成分の量は、一般に、貴金属を用いる場合0.2から2.0重量%(金属を基準にして計算)の範囲であり、VIB族および他のVII族の金属を用いる場合、それぞれ、三酸化物として計算して5から30重量%の範囲および酸化物として計算して0.5から15重量%の量でこれらを用いる。

【0034】

望まれるならば、また、この触媒に燐成分を含有させることも可能であり、この触媒にそのような燐成分を導入する1つの便利な方法は、1種以上の水添用金属成分の前駆体もしくは前駆体類が入っている含浸用溶液に燐含有化合物、例えば燐酸などを適当量で入れる方法であることは、本分野の技術者に明らかであろう。

20

【0035】

大きな孔を有する適切なゼオライト類には、ゼオライトX、ゼオライトY、ゼオライトL、ゼオライトオメガ、ZSM-4、ゼオライトベータ、モルデナイトおよびそれらの改質物が含まれる。このようなゼオライト類が有する孔の直径は0.7から1.5 nmの範囲であり、好適な範囲は0.7から1.2 nmである。

【0036】

このようなゼオライトの中でゼオライトYおよびその改質物、即ち単位セルサイズ(unit cell size)が2.420から2.475 nmの範囲でシリカ:アルミナのモル比が3.5から100のY型ゼオライト類が好適である。

30

【0037】

適切なY型ゼオライトの典型的なものは、単位セルサイズが2.452から2.475 nmの範囲でシリカ:アルミナのモル比が3.5から約7の範囲のゼオライトであるYゼオライト自身であり、このようなゼオライトの説明に関しては米国特許第3,130,007号が参考になる。他の例には、Yゼオライトに1回以上の(蒸気)焼成と1回以上のアンモニウムイオン交換の組み合わせを受けさせることで作られる超安定化Yゼオライトが含まれる。この後者ゼオライトの単位セルサイズは2.420から約2.455 nmの範囲でありそして格子内に存在するシリカ:アルミナのモル比は100以下、好適には60

40

【0038】

また、このような超安定化Yゼオライトは、LZY-82(米国特許第3,929,672号に従って調製)およびLZ-10の如き商標(両方ともUnion Carbide Corporation/UOPが製造)で商業的に入手可能であって、LZ-10は改質Yゼオライトであり、これは3.5から6の範囲のシリカ:アルミナ比、500から700 m<sup>2</sup>/gの範囲の表面積、および2.425から2.435 nmの範囲の単位セルサイズを有し、4.6 mmHgの水圧下25 で8重量%未満の水吸収容量を示し、そし

50

てこれが示すイオン交換容量は、同じシリカ：アルミナ比を有する未改質のYゼオライトが示すイオン交換容量より20%低い。

【0039】

別の適切な超安定化Yゼオライトは英国特許出願公開第2,114,594号に記述されているゼオライトであり、これの調製もまたアンモニウム交換と蒸気焼成の組み合わせを伴うが、ここでは、蒸気焼成を受けさせたゼオライトにさらなるアンモニウムイオン交換を受けさせる代わりに、有機キレート剤、例えばEDTAなどまたは有機もしくは無機酸を用いた浸出処理を受けさせることで余分な骨組アルミナを除去する。更に別の適切な超安定化Yゼオライトは、Yゼオライトに米国特許第4,503,023号に開示されている様式でヘキサフルオロケイ酸ジアンモニウムを用いた処理を受けさせることで入手可能であり、LZ-210の名称で知られるこのようなゼオライト類もまたUnion Carbide Corporation/UOPから入手可能であり、これの単位セルサイズは2.420から2.455nmの範囲でありそして格子内に存在するシリカ：アルミナのモル比(SAR)は8から60の範囲である。

10

【0040】

このY型ゼオライトを酸性形態で用いる場合、これの酸化ナトリウム含有量を一般に0.5重量%未満、好適には0.2重量%未満にする。

【0041】

この大きな孔を有するゼオライトを水素化分解用触媒組成物に入れる量は通常5から50重量%の範囲である。

20

【0042】

この水素化分解用触媒組成物の製造は通常様式で実施可能であり、このような様式には、よく知られているコムリング(cumuling)、押し出し加工、焼成および含浸技術が含まれる。

【0043】

各ゾーンから出て来る流出液全体を、次々に、即ち分離を行わないで、次のゾーンに送り込む。いろいろなゾーンにおける反応条件(温度、圧力、LHSV、および水素分圧)は同じであってもよいが、必ずしも同じである必要はない。全圧および水素流量を一般に同じにし、全触媒床のLHSVを集合的に0.2から5の速度の範囲で変化させてもよく、そして通常、2つの触媒床間の温度差が50を越えないようにする。

30

【0044】

本発明に従う方法で可能な最良の効果を得るには、状況に応じて、望まれない低沸点生成物への変換率を最小限にしながら望まれる変換率が得られるようにすることに加えて、流動点、曇点および/または凝固点が低くなるように、いろいろなゾーンの反応条件を注意深く選択すべきである。最適な反応条件は、一般に、触媒の活性、原料の性質、および望まれる変換率と選択率(これらは互いに逆の関係にある)の間の均衡に依存することになる。変換率を高くするにつれて一般に選択率が低下する。反応条件の最適化は十分に技術者の技術の範囲内である。

【0045】

好適には、いろいろなゾーンの反応条件を選択して、生成物の実質的割合、好適には50重量%以上が371以下の沸点、より詳細には中溜範囲である149から371の範囲の沸点を有する生成物が得られるように合致させる。

40

【0046】

商業的实施では、中溜範囲以下で沸点する生成物の量を最小限にするのがしばしば望ましい。このような場合、原料成分が149以下で沸騰する生成物成分に変化する全変換率が50重量%以下、好適には30重量%以下、最も好適には20重量%以下になるように反応条件を選択するのが好適である。

【0047】

任意に、上記流出液またはその一部に触媒水素化処理、即ち水添および/または穏やかな水素化分解を受けさせてもよい。これは、その流出液全体をこの上に記述したゾーン配

50

列の下流に位置させた水素化処理ゾーン内に配置させた水素化処理用触媒床の上に通すことで実施可能である。また、上記流出液の一部のみをその下流に位置させた水素化処理用触媒の上に通して、その残りを溜回収装置に送り込むことも可能である。また、その水素化処理を受けさせるべき生成物流れから気体状成分、特に硫化水素および/またはアンモニアを除去することも可能であり、その後、水素化処理段階の前に新鮮な水素を加える。

#### 【0048】

典型的な水素化処理条件には、温度を260から455、好適には260から380の範囲にし、全圧を2から21MPaの範囲にし、1時間当たりの液体空間速度を0.3から8の範囲にしそして水素流量を $89\text{ m}^3/\text{m}^3$ 以上、好適には100から2000 $\text{ m}^3/\text{m}^3$ の範囲にすることが含まれる。この水素化処理用触媒に、通常、耐火性の多孔質無機酸化物支持体、例えばアルミナ、シリカ-アルミナ、またはアルミナ中に分散しているシリカ-アルミナなどと、VIB族およびVII族から選択される少なくとも1種の金属成分(貴金属を含む)を含有させる。

10

#### 【0049】

例えば、紫外光の影響下における酸化安定性および/またはセタン指数などに関して、特定の要求に合致させる必要がある生成物が望まれており、そして本発明に従う水素化分解と脱ろうを受けさせた後の生成物がそのような要求に合致しないことが確認される場合、そのような後処理を受けさせるのが有利であり得る。そのような状況は、水添用金属成分もしくは水添用金属成分類を含有させていない触媒を水素化脱ろうゾーンで用いた場合、そのような触媒を用いた場合でもその金属成分の量および/または工程条件の苛酷さがその必要とされるセタン指数および/または酸化安定性を得るに求められる不飽和化合物の水添に充分でないことが確認され得る場合などに、起こり得る。

20

#### 【0050】

上記ゾーン配列から出て来る流出液のろう含有量、或は上記流出液またはその一部に次の水素化処理を受けさせた場合にはその後の水素化処理ゾーンから出て来る流出液のろう含有量は、非常に低下しており、そして上述したように、371より低い温度で沸騰する実質的部分の割合が低下している。もし必要ならば分溜を行うことで、この流出液から所望生成物を回収する。所望生成物がジェット燃料である場合、これは通常約149から約288の範囲で沸騰し、比較的低い凝固点、典型的には-40以下、好適には-60以下の凝固点を有する。所望生成物がディーゼル燃料または加熱用油である場合、これは典型的に約200から371の範囲で沸騰し、或は比較的低い流動点と比較的低い曇点(典型的には5以下)を有する。

30

#### 【0051】

以下に示す実施例で本発明を例示する。

#### 【0052】

本実施例では、ASTM D2500に従って曇点を測定し、ASTM D97に従って流動点を測定し、ASTM D2710に従って臭素指数を測定し、ASTM D1500に従って色を測定し、そしてASTM D976に従ってセタン指数を測定する。蒸留に関する数値は、示すように、ASTM D86またはD2892に従って得た数値である。「冷フィルター閉塞点(cold filter plugging point)」に関してはCFPPを用いる。

40

#### 【0053】

##### 【実施例】

##### 実施例1

表1(1番目の縦列)に示す特徴を有する原料に本発明に従う方法に従う処理を受けさせた。

#### 【0054】

表1

特性		原料	前処理後	
硫黄	(ppm)	2866	2736	
15℃における密度	(g/ml)	0.886	0.8841	
塩基性窒素	(ppm)	116	12	
全窒素	(ppm)	404	184	
40℃における粘度	(10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> /g)	9.7	9.7	10
セタン指数	(-)	47.1	47.5	
色	(-)	<1	<1	
曇点	(℃)	8	7	
流動点	(℃)	0	-15	
CFPP	(℃)	10	8	
アニリン点	(℃)	71.2	71.7	
C3濃度	(重量%)	<0.01	<0.01	20
iC4濃度	(重量%)	<0.01	<0.01	
nC4濃度	(重量%)	<0.01	<0.01	
HPLC芳香族				
モノ	(重量%)	27.8	24.8	
ジ	(重量%)	15	11.1	
トリ	(重量%)	3.5	1.4	
全体	(重量%)	46.3	37.3	30
蒸留ASTM D86				
IBP	(℃)	280	274	
5体積%	(℃)	305	307	
10体積%	(℃)	313	315	
20体積%	(℃)	321	323	
30体積%	(℃)	329	331	
40体積%	(℃)	334	336	40
50体積%	(℃)	339	340	

60体積%	(℃)	343	345
70体積%	(℃)	347	349
80体積%	(℃)	353	355
90体積%	(℃)	362	363
95体積%	(℃)	368	371
F B P	(℃)	371	375
留出物	(体積%)	98	98
残渣	(体積%)	2	2

10

原料を混合沈降装置に入れてこれに前処理を受けさせた。

## 【0055】

- 100体積部 ( p b v ) の原料
- 19.8 p b v の水
- 2.1 p b v の硫酸 ( 95% )、および
- 178.1 p b v のメタノール。

## 【0056】

この混合物を60 で1時間800 r p mで混合した後、沈降させ、そしてこの前処理を受けさせた原料を回収したが、この前処理を受けさせた原料は表1 ( 2番目の縦列 ) に示す特徴を示した。

20

## 【0057】

次に、この原料を一連のゾーンに導入した。

## 【0058】

1番目と3番目の触媒床に、活性化アルミナで構成させた押し出し加工物に含浸させたニッケル成分を約4重量% ( N i Oとして計算 ) およびモリブデン成分を20重量% ( M o O<sub>3</sub>として計算 ) を含有する水素化分解用触媒を含め、この触媒を使用するに先立って、水素と硫化水素の混合物を通常の温度プログラム条件下で用いて予めこの触媒に硫化を受けさせておいた。

30

## 【0059】

2番目の触媒床に、アルミナ担体を20重量%およびシリカライトを80重量%含有する脱ろう用触媒を含めた。

## 【0060】

各触媒床の体積は下記の如くであった：

- 1番目の床：35.6体積% ( 上部 )
- 2番目の床：45.2体積%
- 3番目の床：19.2体積% ( 下部 )。

## 【0061】

上から下に向かって流れるようにした。各床から出て来る流出物全体を次の床に送り込んだ。

40

## 【0062】

運転条件は下記の如くであった：

- 温度 ( ) 375
- L H S V ( 全体 ) 0.8
- ゲージ圧 ( M P a ) 4.14
- H<sub>2</sub> / 原料 ( N l / l ) 423。

## 【0063】

使用した水素は精油所の水素 ( 85体積%が水素で15体積%がメタン ) であった。

## 【0064】

50

全液状流出物を回収した。これの特徴は表2（1番目の縦列）のTLP（全液状生成物）の下に示す如くであった。また、2溜分の特徴も示した。

【0065】

表2

TLP		実施例1	比較実施例	
色		<6	<1.5	
C3濃度	(重量%)	0.02	0.02	
iC4濃度	(重量%)	0.05	0.03	10
nC4濃度	(重量%)	0.11	0.03	
15℃における密度	(g/ml)	0.8824	0.8843	
曇点	(℃)	-23	-7	
流動点	(℃)	-45	-39	
硫黄	(ppm)	273	383	
全窒素	(ppm)	115		
塩基性窒素	(ppm)	4		20
TBP蒸留ASTM D2892				
IBP-150	(重量%)	5.7	3	
150+	(重量%)	94.3	97	
IBP-150				
15℃における密度	(g/ml)	0.7117	0.7053	
塩基性窒素	(ppm)	n. d.	7	
150+				30
15℃における密度	(g/ml)	0.8937	0.891	
硫黄	(ppm)	267	366	
流動点	(℃)	-51	-15	
曇点	(℃)	-21	-7	
CFPP	(℃)	5	5	
全窒素	(ppm)	123	341	
塩基性窒素	(ppm)	17	54	40
40℃における粘度	(10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> /g)	10.2	9.5	
セタン指数	(-)	45.2	45.7	
色	(-)	<2	<2	

アニリン点	(°C)	66.2	66.9
HPLC芳香族			
モノ	(重量%)	29.4	27.6
ジ	(重量%)	11.2	11.6
トリ	(重量%)	1.3	2.2
全体	(重量%)	41.9	41.4

マスバランス (mass balances) を表 3 (1 番目の縦列) に示す。

10

【0066】

表 3

マスバランス (重量部)	実施例 1	比較実施例
反応槽仕込み		
原料	100	100
H <sub>2</sub>	4.62	4.33
CH <sub>4</sub>	6.16	6.93
反応槽流出		
H <sub>2</sub>	4.21	4.12
H <sub>2</sub> S	0.18	0.17
C1-C2	5.45	6.09
C3	1.16	1.02
C4	2.69	2.18
C5-150	7.18	5.17
150+	89.91	92.51
150+の変換率 (%)	10.09	7.48
H <sub>2</sub> 化学消費 (NL/L)	(36)	(33.1)

20

30

第一比較実施例

前処理段階を省く以外は実施例 1 を繰り返した。その結果を表 2 (2 番目の縦列) および表 3 (2 番目の縦列) に示す。

【0067】

この結果は、1 番目の触媒床を水素化処理触媒にした時でも向上した特性が得られることを示している。

40

---

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
**C 1 0 G 47/20 (2006.01)** C 1 0 G 47/20  
**C 1 0 G 73/12 (2006.01)** C 1 0 G 73/12

審査官 渡辺 陽子

(56) 参考文献 特表平 0 9 - 5 0 3 5 4 1 ( J P , A )  
特開平 0 3 - 2 5 9 9 9 7 ( J P , A )  
特開昭 5 0 - 0 7 0 4 0 6 ( J P , A )  
特開平 0 2 - 0 6 9 5 9 4 ( J P , A )  
特開昭 5 9 - 2 0 6 4 8 6 ( J P , A )  
特開昭 6 3 - 1 0 1 4 8 8 ( J P , A )

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B名)  
C10G  
C10C1/18