

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4891259号  
(P4891259)

(45) 発行日 平成24年3月7日(2012.3.7)

(24) 登録日 平成23年12月22日(2011.12.22)

(51) Int.Cl.		F I
C 1 O G 67/04	(2006.01)	C 1 O G 67/04
C 1 O G 1/04	(2006.01)	C 1 O G 1/04
C 1 O G 7/00	(2006.01)	C 1 O G 7/00
C 1 O G 47/26	(2006.01)	C 1 O G 47/26
C 1 O G 45/16	(2006.01)	C 1 O G 45/16

請求項の数 19 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2007-547355 (P2007-547355)  
 (86) (22) 出願日 平成17年12月19日(2005.12.19)  
 (65) 公表番号 特表2008-524413 (P2008-524413A)  
 (43) 公表日 平成20年7月10日(2008.7.10)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2005/013842  
 (87) 国際公開番号 W02006/066911  
 (87) 国際公開日 平成18年6月29日(2006.6.29)  
 審査請求日 平成20年12月19日(2008.12.19)  
 (31) 優先権主張番号 M12004A002445  
 (32) 優先日 平成16年12月22日(2004.12.22)  
 (33) 優先権主張国 イタリア(IT)

(73) 特許権者 599068430  
 エニ、ソシエタ、ベル、アチオニ  
 E N I S . P . A .  
 イタリア国ローマ、ピアッツァレ、エ、マ  
 ッテイ、1  
 (73) 特許権者 503431448  
 スナムプロジェッティ ソシエタ ベル  
 アチオニ  
 イタリア ミラノ 20097 サン ド  
 ナート ミラネーゼ ヴィアーレ デ ガ  
 スペーリ 16  
 (74) 代理人 100082005  
 弁理士 熊倉 禎男  
 (74) 代理人 100084009  
 弁理士 小川 信夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重質原油および蒸留残渣のような重質投入物の転換方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の工程を含むことを特徴とする、重質および超重質原油、蒸留残渣、接触法に由来する“重質油”、“熱タール”、“オイルサンド”由来の瀝青、各種性質を有する石炭およびブラックオイルとして知られている炭化水素起源の他の高沸点投入物から選ばれた重質投入物の、少なくとも以下の3つのプロセス単位：脱瀝(SDA1)、スラリー相中での触媒による水素化転換(HT1)、蒸留またはフラッシング(D))の組合せ使用による転換方法：

前記重質投入物を溶媒の存在下の脱瀝区域(SDA1)に送って、2つの流れであって、脱瀝オイル((SDA1)からのDAO 1)からなる1つの流れと、アスファルテン類を含有する他の流れとを得る工程；

脱瀝区域(SDA1)から出て来る脱瀝オイル((SDA1)からのDAO 1)からなる流れを適切な水素添加触媒と混合し、そのようにして得られた混合物を水素化処理区域(HT1)に送り、該区域に水素または水素とH<sub>2</sub>Sを含有する混合物を導入する工程；

脱瀝区域(SDA1)から出て来るアスファルテン類からなる流れを適切な水素添加触媒と混合し、そのようにして得られた混合物を第2の水素化処理区域(HT2)に送り、該区域に水素または水素とH<sub>2</sub>Sを含有する混合物を導入する工程；

水素化処理区域(HT1)からの反応生成物を前記分散相中の触媒と一緒に含有する流れおよび前記第2の水素化処理区域(HT2)からの反応生成物を前記分散相中の触媒と一緒に含有する流れの双方を1以上の蒸留またはフラッシング工程(D)に送り、それによって、前記2つの水素化処理反応(HT1およびHT2)において生成したガス類を含むより揮発性の

画分を蒸留残渣(タール)またはフラッシング単位から出て来る液体から分離する工程；

分散相中の触媒を含有し、さらに前記投入物の脱金属化によって生成した高含有量の硫化金属類を含む前記蒸留残渣(タール)またはフラッシング単位から出て来る液体を溶媒の存在下の第2の脱瀝区域(SDA2)に送って、2つの流れであって、脱瀝オイル((SDA2由来)のDAO 2)からなる1つの流れと、アスファルテン類からなる他の流れとを得；排水が存在しない限り、前記アスファルテンからなる流れの一部を水素化処理区域(HT1)に再循環させ、他の一部を第2の水素化処理区域(HT2)に再循環させる工程。

【請求項2】

水素化処理区域(HT1)に再循環させる第2脱瀝区域(SDA2)から得られたアスファルテンの一部と第2の水素化処理区域(HT2)に再循環させる一部の質量比が、8/1～1/1である、請求項1記載の方法。

10

【請求項3】

水素化処理区域(HT1)に再循環させる一部と第2の水素化処理区域(HT2)に再循環させる一部との質量比が、4/1～2/1である、請求項2記載の方法。

【請求項4】

水素化処理区域(HT1)に再循環させる一部と第2の水素化処理区域(HT2)に再循環させる一部との質量比が約3/1である、請求項3記載の方法。

【請求項5】

前記水素化処理工程(HT1)を、380～470 の温度および3～30 MPaの圧力で実施する、請求項1記載の方法。

20

【請求項6】

前記脱瀝工程(SDA1)を、40～200 の温度および0.1～7 MPaの圧力で実施する、請求項1記載の方法。

【請求項7】

前記脱瀝工程(SDA1)の溶媒が、3～6個の炭素原子数を有する軽質パラフィンである、請求項1記載の方法。

【請求項8】

前記第2の脱瀝工程(SDA2)の溶媒が、3～6個の炭素原子数を有する軽質パラフィンである、請求項1記載の方法。

【請求項9】

前記第2の脱瀝工程(SDA2)を、40～160 の温度および0.1～6 MPaの圧力で実施する、請求項1に記載の方法。

30

【請求項10】

前記第2の水素化処理工程(HT2)を、360～450 の温度および3～30 MPaの圧力で実施する、請求項1記載の方法。

【請求項11】

前記水素添加触媒が、1種以上の遷移金属をベースとする容易に分解可能なプレカーサーまたは成形コンパウンドである、請求項1記載の方法。

【請求項12】

前記遷移金属がモリブデンである、請求項11記載の方法。

40

【請求項13】

存在する単数または複数の金属によって決定する水素化転換反応器(HT1およびHT2)中の触媒濃度が、350～100000 ppmである、請求項1記載の方法。

【請求項14】

水素化転換反応器(HT1およびHT2)中の前記触媒濃度が、5000～30000 ppmである、請求項13記載の方法。

【請求項15】

2つの水素化処理区域(HT1およびHT2)中の前記触媒濃度が、8000～15000 ppmである、請求項14記載の方法。

【請求項16】

50

水素化処理区域(HT1)の反応生成物と分散相中の触媒とを含有する流れおよび/または第2の水素化処理区域(HT2)の反応生成物と分散相中の触媒とを含有する流れを、1以上の蒸留またはフラッシング工程(D)に送る前に、高圧下に軽質および重質画分を得るような方法で実施する分離予備工程に供し、該重質画分のみを前記1以上の蒸留またはフラッシング工程(D)に送る、請求項1記載の方法。

【請求項17】

前記分離予備工程から得られる軽質画分を、水素添加後処理二次区域に送り、それによってガス $C_1-C_4$ および $H_2S$ を含有するより軽質の画分と、水素化処理ナフサおよび燃料油を含有するあまり軽質ではない画分とを製造する、請求項16記載の方法。

【請求項18】

第2脱瀝区域(SDA2)から出て来るアスファルテン類および排水流を含有する流れの画分を、適切な溶媒により処理区域に送って、生成物を固形物と液体画分に分離し、その後、液体画分から前記溶媒を分離し得る、請求項1記載の方法。

【請求項19】

前記排水流が、新鮮投入物に対し容量で0.5~10容量%の量で存在する、請求項18記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、重質投入物(該投入物には、重質および超重質原油、“オイルサンド”由来の瀝青および蒸留残渣がある)の、少なくとも3つのプロセス単位、即ち、脱瀝、分散相中で触媒を使用する上記投入物の水素化転換および蒸留を使用する転換方法に関する。

【0002】

(背景技術)

重質原油、“オイルサンド”由来の瀝青およびオイル残渣の液体生成物への転換は、本質的に2つの方法でなし得る：1つは専ら熱的方法であり、もう1つは水素添加処理による。

現在、全ての研究は、熱処理法が、副生成物、とりわけ、コークスのような副生成物(投入物に対して30質量%よりも幾分多い量で得られる)の廃棄および転換生成物の低い量に関連する問題を有することから、主として水素添加処理に取り組んでいる。

水素添加法は、水素および適切な触媒の存在下に投入物を処理することからなる。

現在商業化されている水素添加法は、固定床または沸騰床反応器を使用し、シリカ/アルミナ(または同等の材料)上に支持された1種以上の遷移金属(Mo、W、Ni、Co、Ru等)から一般的になる触媒を使用している。

固定床法は、とりわけ高割合のエーテロアトム(etheroatom)類、金属類およびアスファルテン類を含有する重質投入物を処理するのに、上記の汚染物が触媒の急速な失活をもたらすことから、考慮すべき問題を有している。

上記の投入物を処理するために、興味ある性能を有する沸騰床法が開発されたが、複雑で費用高である。

分散相中の触媒によって操作する水素化処理法は、上記固定床または沸騰床法を使用し見出された問題に対する魅力的な解決法であり得る。スラリー法は、事実、投入物に対して十分に柔軟性である利点と転換率および品質向上の点での高性能を兼ね備えており、技術的見地からは少なくとも原理的にははるかに簡単であることが判明している。

スラリー法は、極めて小さい平均寸法を有し且つ媒質中で効率的に分散する触媒粒子の存在に特徴を有する：このため、水素添加過程は、反応器のあらゆる部分においてより容易で迅速となる。コークスの形成は著しく低減し、投入物品質向上性は高い。

触媒は、十分に小さい寸法を有する粉末(米国特許第4303634号)として或いは可溶性プレカーサー(米国特許第5288681号)として導入し得る。後者の場合、触媒の活性形(一般的には、金属の硫化物)は、反応自体中または適切な予備処理後に、使用する化合物の熱分

10

20

30

40

50

解によってその場で形成される(米国特許第4470295号)。

分散触媒を構成する金属は、一般に、1種以上の遷移金属(好ましくは、Mo、W、Ni、CoまたはRu)である。モリブデンおよびタングステンは、ニッケル、コバルトまたはルテニウムよりも明らかに満足し得る性能を有し、或いはバナジウムまたは鉄よりも幾分満足し得る性能を有する(N. Panariti et al., Appl. Catal. A: Gen. 2000, 204, 203)。

#### 【0003】

しかしながら、分散触媒の使用は、上記の各方法において見出される問題の大部分を解決している場合でさえも、触媒自体のライフサイクルおよび得られる生成物の量に主として関連するある種の欠点をもたらす。

上記触媒の使用方法(プレカーサーのタイプ、濃度等)は、経済的見地および環境的影響の双方から、実際に高い重要性を有する。

触媒は“ワンスルー”処理においては低濃度(数百ppm)で使用し得るが、そのような場合、生成物の品質向上は、不十分と判断されている(N. Panariti et al., Appl. Catal. A: Gen. 2000, 204, 203 and 215)。極めて活性な触媒(例えば、モリブデン)により、さらに高めの触媒濃度(数千ppmの金属)により操作することによって、生成物の品質は改善するが、触媒をリサイクルすることが必要となってくる。

反応器から出て来る触媒は、水素化処理から(好ましくは、反応器下流の蒸留塔の底部から)得られる生成物からの、例えば、沈降、遠心分離または濾過のような通常の方法による分離によって回収し得る(米国特許第3240718号；米国特許第4762812号)。上記触媒の一部は、さらに処理することなく、水素添加過程に再循環し得る。しかしながら、既知の水素化処理を使用して回収した触媒は、通常、新鮮触媒と比較して低下した活性を有する。従って、触媒活性を再生させ、該触媒の少なくとも一部を水素化処理反応器に再循環させるためには、適切な再生工程を有することが必要である。さらにまた、上記の触媒回収方法は、費用高であり、さらにまた、技術的な点で極めて複雑である。

#### 【0004】

上記転換方法の化学的説明に関しては、原油またはオイル残渣において、操作条件における或いは炭化水素カッター(cutter)による希釈またはクラッキング、水素添加等の過程によって誘発される化学変換後のオイル分および/またはアスファルテン類の化学組成における変化(非相溶性)故のそのアスファルテン成分を沈降させるその性向を参照する安定性の概念を導入することが極めて有用である。

通常、3～7個の炭素原子数を有するパラフィン系炭化水素で処理することによって原油またはオイル残渣から沈降させ得る炭化水素類は、アスファルテン類、例えば、IP-143に記載されているような標準条件におけるn-ヘプタンとして定義される。

定性的には、非相溶性事象は、パラフィン系原油と芳香族原油との混合或いはパラフィン特性を有するカッターストックの希釈(典型的な例は、低芳香族レベルのディーゼル油によるビスブレーキングによるタールの融解である)における場合のような、生成物のマルテンまたは非アスファルテン成分の性質において極めて異なる特徴を有する生成物によって混合物を製造する場合に生じると言うことは可能である。

原油残渣、“オイルサンド”由来の瀝青および重質または超重質原油の蒸留変換過程においては、最高転換レベルは、生成物残渣の安定性によって制約される。この過程は、実際に、オイルおよびアスファルテン類の化学的性質を変化させて、変化値が増大したとき、安定性の漸進的な低下を生じさせる。一定の限界以降は、投入物中のアスファルテン類は、相分離を被り(即ち、沈降し)、従って、コークス形成過程を触発し得る。

化学物理的見地からは、相分離の発現は、転換反応が進行するとき、アスファルテン相が、脱アルキル化および縮合反応のためにますます芳香系になるという事実によって説明される。

従って、一定のレベル以降は、アスファルテン類は、この場合もやがてマルテン相がより“パラフィン系”になることから、マルテン相中でもはや可溶性ではない。

従って、熱および/または接触転換過程における重質投入物の安定性低下の制御は、コークス形成または付着の問題に直面することなく最高の転換度を得るために不可欠である

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 5 】

“ワンスルー”法においては、最適操作条件(本質的には、反応温度と滞留時間)は、変換していない残留物についての直接測定による反応器からの流出物の安定性データ(P値、高温濾過測定値、スポット測定値等)によって簡単に決定される。

上記方法は、全て、投入物または使用する技術のタイプに応じた低めまたは高めの転換レベルの達成を可能にするが、いずれにせよ、場合により初期投入物の30～85%で変動し得る、不安定境界における変換されない残留物(タールと称する)を生成する。該生成物は、燃料油、瀝青を製造するのに使用するか、或いはガス化工程における投入物として使用し得る。

多かれ少なかれ有意の割合のタールをクラッキング装置に再循環して残渣クラッキング過程における全体的転換値を増大させることを含む種々の方式が提案されている。

スラリー相中の分散触媒による水素化転換法の場合、上記のタール再循環は、本出願人自体が、本出願人の出願 IT-95A001095号において、回収触媒をさらなる再生工程の必要なしで水素化処理反応器に再循環させ、その間に、残渣生成物を含まない良好な品質の生成物を得ることを可能にする方法(“ゼロ残渣精製”)を説明している限りにおいて、触媒の回収も可能にする。

上記方法は、下記の工程を含む：

- ・重質原油または蒸留残渣を適切な水素添加触媒と混合し、得られた混合物を水素化処理反応器に供給し、該反応器に水素または水素と $H_2S$ を含有する混合物を導入する工程；

- ・水素化処理反応の生成物と分散相中の触媒を含有する流れを蒸留ゾーンに供給し、該蒸留ゾーンにおいて、殆どの揮発性画分を分離する工程；

- ・上記蒸留工程において得られた高沸点画分を脱瀝工程に供給し、結果として、2つの流れ、即ち、脱瀝オイル(DAO)から構成される1つの流れ、アスファルト、分散相中の触媒から構成され、おそらくはコークスを含有しさらに初期投入物に由来する金属が濃縮した他の流れを得る工程；

- ・水素化処理ゾーンに、アスファルト、分散相中の触媒から構成され、場合によってコークスを含有し、高含有量の金属を含む上記流れの少なくとも60%、場合によっては80%を再循環させる工程。

## 【 0 0 0 6 】

本出願人は、その後の出願 IT-MI2001A001438号において、上記の方式とは異なる処理方式を開示している。

次の3つのプロセス単位：スラリー相中の触媒による水素化転換(HT)、蒸留またはフラッシング(D)、脱瀝(SDA)の組合せ使用による上記出願において特許請求している方法は、上記3つの単位が、下記の工程により、新鮮投入物とリサイクル流から構成される混合流において作動することを特徴とする：

- ・重質導入物の少なくとも1つの画分を溶媒の存在下の脱瀝(SDA)区域に供給して、2つの流れ、即ち、脱瀝オイル(DAO)から構成される1つの流れ、アスファルト類の他の流れを得る工程；

- ・上記アスファルトを適切な水素添加触媒および必要に応じての上記脱瀝区域に供給していない重質投入物の残りの画分と混合し、得られた混合物を水素化処理反応器(HT)に供給し、該反応器に水素または水素と $H_2S$ を含有する混合物を導入する工程；

- ・上記水素化処理反応の生成物と分散相中の触媒を含有する流れを1以上の蒸留またはフラッシング(D)工程に供給し、それによって、上記生成物のうちの殆どの揮発性画分、上記水素化処理反応によって生成したガス類の分離を得る工程；

- ・脱瀝ゾーンに、蒸留残渣(タール)、即ち、分散相中の触媒を含有し、投入物の脱金属化によって生成した高含有量の硫化金属を含み、おそらくはコークスを含有する上記フラッシング装置からの液体流出物の少なくとも60質量%を再循環させる工程。

上記方式によれば、以下の利点を得ることができる：

- ・蒸留可能生成物(大気圧および真空の双方における蒸留の誘導体)および脱瀝オイル(D

10

20

30

40

50

A0)における、殆どの場合において95%よりも高くあり得る転換効率の最大化；

- ・存在する有害物(金属類、イオウ、窒素、炭素残留物)の除去であり、コークスの生成を最小限にする投入物の品質向上度の最大化；

- ・炭化水素成分の性質(密度)および汚染物レベルにおいて異なる投入物の取扱いにおける最高の柔軟性；

- ・再生の必要なしでの水素添加触媒の完全再循環の可能性。

溶媒脱瀝による重質炭化水素投入物の上記処理は、脱瀝オイル(DAO)およびアスファルテン Cn (nは、脱瀝において使用したパラフィンにおける炭素原子数を示す；通常、3~6個)として通常定義される2つの偽成分の分離を可能にする。

【0007】

(発明の開示)

本発明者等は、驚くべきことに、脱瀝装置から出て来る2つの流れ、即ち、DAOおよびアスファルテン類を異なる条件で実施する2つの別々の水素化処理によって処理するにより、投入物をその現状のまま最適条件において処理する場合に得ることのできる転換率および品質向上レベルよりも高い転換率および品質向上レベルを得ることができることを見出した。

少なくとも3つの以下のプロセス単位：脱瀝(SDA)、スラリー相中の触媒による水素化転換(HT1)、蒸留またはフラッシング(D)の組合せ使用による重質投入物の転換のための本発明の方法、目的は、下記の工程を含むことを特徴とする：

- ・上記重質投入物を溶媒の存在下の脱瀝区域(SDA1)に送って、2つの流れ、即ち、脱瀝オイル(SDA1からのDAO 1)から構成される1つの流れ、アスファルテン類を含有する他の流れを得る工程；

- ・脱瀝オイル(SDA1からのDAO 1)から構成される流れを適切な水素添加触媒と混合し、そのようにして得られた混合物を水素化処理区域(HT1)に送り、該区域に水素または水素とH<sub>2</sub>Sを含有する混合物を導入する工程；

- ・脱瀝区域(SDA1)から出て来るアスファルテン類からなる流れを適切な水素添加触媒と混合し、そのようにして得られた混合物を第2の水素化処理区域(HT2)に送り、該区域に水素または水素とH<sub>2</sub>Sを含有する混合物を導入する工程；

- ・上記水素化処理区域(HT1)の生成物および分散相中の触媒を含有する流れ、並びに上記第2の水素化処理区域(HT2)の反応生成物および分散相中の触媒を含む流れの双方を1以上の蒸留またはフラッシング工程(D)に送り、該区域において、殆どの揮発性画分を分離する工程；これらの画分のうちには、上記2つの水素化処理反応(HT1およびHT2)において蒸留残渣(タール)またはフラッシング単位から出て来る液体から生成したガス類がある；

- ・分散相中の触媒を含有し、上記投入物の脱金属化故に生成した高含有量の硫化金属類およびおそらくはコークスを含む上記蒸留残渣(タール)またはフラッシング単位から出て来る液体を溶媒の存在下の第2の脱瀝区域(SDA2)に送って、2つの流れ、即ち、脱瀝オイル(SDA2からのDAO 2)から構成される1つの流れ、アスファルテン類から構成される他の流れを得；排水が存在しない限り、上記他の流れの一部を水素化処理区域(HT1)に再循環させ、他の一部を第2の水素化処理区域(HT2)に再循環させる工程。

【0008】

(発明を実施するための最良の形態)

重質投入物は、種々の性質を有し得る：重質投入物は、重質および超重質原油；蒸留残渣；接触法に由来する“重質油”、例えば、固定または沸騰床水素化処理からの“未転換オイル”、接触クラッキング法からの“重質サイクルオイル”；“熱タール”(例えば、ビスプレーキング法または同様な熱的方法由来の)；“オイルサンド”由来の瀝青；各種性質を有する石炭；および、名称“ブラックオイル”として当該技術において一般に知られている炭化水素起源の任意の他の高沸点投入物から選択し得る。

とりわけ、水素化処理区域(HT1)へ再循環させる一部と第2の水素化処理区域(HT2)へ再循環させる一部との質量比は、好ましくは8/1~1/1、より好ましくは4/1~2/1の範囲であ

10

20

30

40

50

り、最も好ましくはおよそ3/1に等しい。

上記2つの水素化処理工程(HT1およびHT2)において使用する触媒は、易分解性油溶性プレカーサー(金属ナフテン酸塩、ホスホン酸の金属誘導体、金属カルボニル類等)から得ることのできる触媒、またはNi、Co、Ru、WおよびMoのような1種以上の遷移金属をベースとする成形コンパウンドの中から選択し得る：後者が、その高触媒活性故に好ましい。

好ましくは、水素化処理工程(HT1およびHT2)の双方において同じタイプの触媒を使用する。

水素化処理反応器(HT1およびHT2)において存在する1種以上の金属の濃度を基準として定義する触媒濃度は、350~100000ppm、好ましくは5000~30000ppm、より好ましくは8000~15000ppmの範囲である。

水素化処理工程(HT1)は、好ましくは、380~470、好ましくは390~440の範囲の温度および3~30MPa、好ましくは10~20MPaの範囲の圧力に維持する。

第2の水素化処理工程(HT2)は、好ましくは、360~450、好ましくは390~420の範囲の温度および3~30MPa、好ましくは10~20MPaの範囲の圧力で実施する。

#### 【0009】

下降流および好ましくは上昇流方式のいずれかで操作し得る反応器に、水素を供給する。このガスは、反応器に種々の部分で供給し得る。

蒸留工程は、好ましくは、0.001~0.5MPa、好ましくは0.01~0.3MPaの範囲の低圧で操作する。

水素化処理工程(HT1)および第2の水素化処理工程(HT2)は、上述した範囲の条件で操作する1基以上の反応器から構成し得る。第1反応器内で生成した留出物の一部を同じ工程の後の反応器に再循環させ得る。

炭化水素または非炭化水素溶媒による抽出によって行なう脱瀝工程(SDA1)は、一般に、40~200の範囲の温度および0.1~7MPaの圧力において実施する。

また、上記工程は、同じ溶媒により或いは異なる溶媒により操作する1以上の区域によって構成される；溶媒の回収は、多工程において未臨界条件または超臨界条件で実施し、そのようにして脱瀝オイルと樹脂類のさらなる分別を可能にする。

望ましくは、上記脱瀝工程の溶媒は、3~6個の炭素原子を有する、好ましくは4~5個の炭素原子を有する、より好ましくは5個の炭素原子を有する軽質パラフィン類の中から選択する。

炭化水素またはそうでない溶媒による抽出によって行なう第2の脱瀝工程(SDA2)は、一般に、40~160の範囲の温度および0.1~6MPa(1~60気圧)の圧力において実施する。

望ましくは、上記脱瀝工程の溶媒は、3~6個の炭素原子を有する、好ましくは3~4個の炭素原子を有する、より好ましくは3個の炭素原子を有する軽質パラフィン類の中から選択する。

脱瀝オイル(DAO)からなる流れは、その現状のまま合成原油として使用し得、或いはハイドロクラッキング処理のための流動床による接触クラッキング処理用の投入物として使用し得る。

#### 【0010】

本発明に従う方法においては、蒸留前に設けられた高圧セパレーターから出て来る画分C<sub>2</sub>-500、好ましくは画分C<sub>5</sub>-350の後処理水素化添加のためのさらなる二次区域を存在させ得る。

上記の場合、水素化処理反応(HT1)生成物を分散相中の触媒と一緒に含有する流れおよび/または第2の水素化処理反応(HT2)生成物を分散相中の触媒と一緒に含有する流れは、1以上の蒸留またはフラッシング工程に送る前に、高圧で実施する予備分離工程を受けて、軽質画分と重質画分を得、該重質画分が上記1以上の蒸留工程(D)に送る唯一の画分である。

上記高圧分離工程によって得られた軽質画分は、水素化処理区域に送り、そのようにして、ガスC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>を含有するより軽質の画分、およびH<sub>2</sub>S、および水素化処理ナフサを含有するあまり軽質でない画分、およびディーゼル油を生成させ得る。

10

20

30

40

50

画分C<sub>2</sub>-500、好ましくは画分C<sub>5</sub>-350の必要に応じての水素添加後処理二次区域への導入は、水素化処理反応器の1つである比較的高圧での上記画分の水素と一緒にの利用性を引出し、下記の利点が得られる：

- ・極めて高含有量のイオウを含むオイル投入物から出発して、密度、ポリ芳香族炭化水素含有量およびセタン価のようなディーゼル燃料の他の特性と対比して改良されている最も厳しいイオウ含有量規格(<10~50ppmのイオウ)と一致した燃料を得ることが可能である；

- ・生成した留出物は、安定性問題を有していない。

上記固定床水素添加後処理は、水素化処理反応器(HT1および/またはHT2)からの反応流出物の1基以上のセパレーターによる予備分離からなり、高圧および高温で作動する。

底部で抽出した重質成分は主蒸留装置に送られるが、ヘッドからの抽出成分、即ち、画分C<sub>5</sub>-350は高圧で利用可能な水素の存在下の二次処理区域に送られ、該区域内で、反応器は、固定床タイプであり、脱硫/脱芳香化触媒を含有して、高度に減少したイオウ含有量を有し、同時に、ディーゼル燃料画分に関連して増大したセタン価を有する生成物が得られる。

#### 【0011】

通常、水素化処理区域は、1基以上の直列の反応器からなる。その後、この系の生成物は、蒸留によってさらに分留して、完全脱硫のナフサおよび燃料規格に従うディーゼル燃料を得ることができる。

ディーゼル燃料の水素化脱硫のための固定床水素化脱硫工程は、通常、典型的な固定床触媒を使用する；該触媒または触媒混合物または種々の性質を有する種々の触媒を含む複数の反応器は、軽質画分の深い精製をもたらして、イオウおよび窒素含有量を高度に低下させ、投入物の水素添加度を増大させ、従って、密度を低下させ、ディーゼル燃料画分のセタン価を増大させ、同時に、コークスの形成を減少させる。

通常、触媒は、アルミナ、シリカ、シリカ-アルミナから基本的になる非晶質部分と各種無機酸化物の混合物とからなり、その上に、種々の方法により、水素化脱硫性成分を水素添加性成分と一緒に付着させている。上記操作作用の典型的な触媒は、モリブデンまたはタングステン触媒であり、非晶質無機物上に付着させたニッケルおよび/またはコバルトの添加を伴う。

水素添加後処理反応は、一次水素化処理工程の絶対圧よりも幾分低い、通常7~14MPa、好ましくは9~12MPaの範囲の絶対圧で実施する。水素化脱硫温度は、250~500、好ましくは280~420の範囲である。この温度は、通常、必要とする脱硫レベルの関数である。空間速度は、得られる生成物の品質を制御するためのもう1つの重要な変動要因である。空間速度は、0.1~5 h<sup>-1</sup>、好ましくは0.2~2 h<sup>-1</sup>であり得る。

投入物と混合する水素の量は、100~5000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、好ましくは330~1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>の流量で供給する。

#### 【0012】

排水流用のもう1つの二次後処理区域を、上記必要に応じての水素添加後処理二次区域以外に存在させ得る。

該二次区域は、排水の存在を大きく低減させ且つ依然として活性な触媒の少なくとも一部を水素化処理反応器に再循環させるための排水流の後処理からなる。

この場合、第2脱瀝区域(SDA2)から出て来るアスファルテン類およびいわゆる排水流を含有する流れの画分を適切な溶媒により処理区域に送って、生成物を固形物と液体画分に分離し、その後、液体画分から上記溶媒を除去し得る。

排水流出物を好ましくは新鮮投入物に対して0.5~10容量%の量で処理する上記必要に応じての区域は、溶媒(トルエンまたはディーゼル油または芳香族化合物リッチの他の流れ)による脱オイル工程および固体画分の液体画分からの分離工程からなる。

- ・上記液体画分の少なくとも一部は、下記に供給し得る：

現状のままで、または溶媒からの分離後および/または適切な融解剤の添加後に、“ブール燃料油”へ；および/または、

10

20

30

40

50

・現状のままで、水素化処理反応器(HT1)および/または第2の水素化処理反応器(HT2)へ。

ある特定の場合においては、上記溶媒および融解剤は、同じ物質であり得る。

固体画分は、その現状のままで廃棄し得、或いは、より好都合には、遷移触媒中に含まれる1種以上の遷移金属(例えば、モリブデン)(ニッケルおよびバナジウムのような出発残渣中に含まれる他の金属類に対比しての)の選択的回収処理に送り得、必要に応じて、水素化処理反応器(HT1)および/または第2の水素化処理反応器(HT2)への遷移金属(モリブデン)リッチの流れのリサイクル物であり得る。

上記複合方法は、伝統的方法と比較して、下記の利点を提供する：

排水画分の量が大きく減少する；

10

排水画分の良好成分が、金属類およびコークスを分離することによって燃料油に品質向上する；

一次水素化処理下の投入物に添加すべき新鮮触媒画分は、選択的回収によって抽出したモリブデンの少なくとも一部を再循環させるので低減する。

### 【0013】

脱オイル工程は、重質投入物の一次水素化処理プラントの第2脱瀝区域(SDA2)から出て来るアスファルテン流の無機画分である排水流を、有機化合物の最大可能性量を液相に転化し得る溶媒で処理して、硫化金属類、コークスおよびより難溶性の炭素残渣(“不溶性トルエン”および同等物)を固相中に残存させることからなる。

望ましくは、金属質成分は極めて乾燥しているとき自然発火性となる可能性があるので、可能な限り少ない酸素と湿分を含む不活性雰囲気中で操作する。

20

種々の溶媒を上記脱オイル工程において有利に使用し得る。これらの溶媒のうちでは、トルエンおよび/またはキシレン混合物のような芳香族溶媒類、燃料油をそこで生成させるときのプラントにおいてまたは製油所から利用し得る、例えば、FCC装置から出て来る軽質サイクルオイルまたはビスプレーカー/サーマルクラッカー装置から出て来る熱ガス油のような炭化水素投入物が挙げられる。

反応の温度および時間の増大は、一定の限界内で操作速度を促進させる。経済的理由により、過剰の増大は可能でない。

操作温度は、使用する溶媒および圧力条件に依存する；いずれにせよ、推奨温度は、80~150であり；反応時間は、0.1~12時間、好ましくは0.5~4時間で変動する。

30

この場合も考慮すべき重要な変動要因は、溶媒/排水流の容量比である；該容量比は、1~10(容量/容量)、好ましくは1~5、より好ましくは1.5~3.5で変動し得る。

溶媒と排水流の混合段階を終えたとき、常に攪拌下にある流出物を、液相の固相からの分離工程に送る。

上記操作は、沈降、遠心分離または濾過のような、工業的实施において典型的に使用される操作の1つであり得る。

### 【0014】

その後、液相を溶媒のストリップングおよび回収段階に送り、溶媒を該排水流の処理の第1工程(脱オイル)に再循環させる。残りの重質画分は、製油所において、実際に金属を含まず比較的低いイオウ含有量を有する投入物として有利に使用し得る。例えば、操作をディーゼル油によって実施する場合、このディーゼル油の一部を、“プール燃料油”の規格に達するために、重質生成物中に残存させ得る。

40

また、液相は、水素添加反応器に再循環させ得る。

固形成分は、その現状のままで廃棄してよく、或いはさらなる処理に供して、触媒(モリブデン)を選択的に回収し、水素化処理に再循環し得る。

上記固相に、単なる例としての、プラントの脱瀝装置自体から出て来る脱瀝オイル(DAO2)の一部のような金属類を含まない重質投入物を添加することにより、さらに、上記系を酸性化水(典型的には、有機酸による)と混合することにより、ほぼ全部のモリブデンを有機相中に維持すると共に、実質量の他の金属類を水性相に移行させる。2つの相は分離するのが容易であり、その後、有機相は、水素化処理反応器(HT1)および/または第2の水素

50

化処理反応器(HT2)に有利に再循環させ得る。

上記固相は、十分量の有機相(例えば、同じ処理に由来する脱瀝オイル)中に分散させ、これに酸性化水を添加する。

上記水性相と有機相の比は、0.3~3で変動し得る。水性層のpHは、0.5~4、好ましくは1~3で変動し得る。

#### 【0015】

以下、本発明の具現化を添付図面1の助けにより説明するが、いずれにせよ、図1は、本発明の範囲に対する限定とみなすべきではない。

図1においては、重質投入物(1)を脱瀝装置(SDA1)に送る。該操作は、溶媒による抽出によって実施する。

脱瀝装置(SDA1)からは、2つの流れ、即ち、脱瀝オイル(DAO1)からなる1つの流れ(2)、アスファルテン類を含有する他の流れ(3)が得られる。

脱瀝オイルからなる1つの流れ(2)を、新鮮触媒(初期における)、および投入触媒(5)(以下で説明するような流れ(19)によって喪失した触媒を復帰させるのに必要)、および第2の脱瀝装置(SDA2)から出て来る流れ(20)(以下で説明する)と混合して、流れ(6)を形成させ、この流れを水素化処理反応器(HT1)に供給し、この反応器に水素(または水素とH<sub>2</sub>Sを含有する混合物)(7)を導入する。

反応器(HT1)からは、水素添加生成物および分散相中の触媒を含有する流れ(8)が出て来、この流れを蒸留またはフラッシング塔(D)において分留する。

アスファルテン類を含有する流れ(3)を新鮮触媒(初期における)と混合し、第2の水素化処理反応器(HT2)に送り、この反応器からは、蒸留またはフラッシング塔(D)に供給する生成物(16)が出て来る。

上記の蒸留またはフラッシング塔(D)により、最軽量画分(9)並びに蒸留可能生成物(10)、(11)および(12)を、分散触媒およびコークスを含有する蒸留残渣(13)から分離する。

タールと称する上記の流れ(13)を第2の脱瀝区域(SDA2)に送り、この区域から、2つの流れ、即ち、脱瀝オイル(DAO2)からなる1つの流れ(17)およびアスファルテン類を含有する他の流れ(18)が得られる。

上記の流れ(18)(いわゆるタール)は、排水(19)が存在しない限り、一部は流れ(20)として水素化処理装置(HT1)に、一部は流れ(21)として第2の水素化処理装置(HT2)に送る。

以下、本発明をより良好に例示する目的で幾つかの実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例によって或いはこれらの実施例に限定され得ないことを理解されたい。

#### 【0016】

##### 実施例1

図1の図式に従い、以下の試験を実施した：

- ・投入物：ウラル原油由来の250 gの真空残渣(表1)
- ・脱瀝剤：約2.5 lのn-ペンタン
- ・温度：180
- ・圧力：1.6 MPa (16気圧)

上記真空残渣を残渣容量の8~10倍に等しい容量のn-ペンタンと一緒にオートクレーブに投入する。投入物と溶媒の混合物を180 に加熱し、機械的推進機により30分間攪拌する(800 rpm)。操作終了時に、2つの相、即ち、オートクレーブの底部に沈降するアスファルテン相および溶媒中に希釈された脱瀝オイル相の分離による沈降が生じる。沈降は、約2時間続く。その後、適切な回収装置により、DAO-溶媒相を第2タンクに移す。次いで、DAO-ペンタン相を回収し、その後、溶媒を蒸発により除去する。

上記処理を適用することによって得られた収率は、出発真空残渣に対して82%の脱瀝オイルに等しい。

RVウラル投入物と脱瀝オイル(DAO C5)の特性を下記の表1に示す：

10

20

30

40

50

表 1 : ウラル500 + ウラル真空残渣と抽出DAO n-C5の特性

投入物	C (%w)	H (%p)	N (%w)	S (%w)	CCR (%w)	d <sup>20</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	V (ppm)	Ni (ppm)
RVウラル	84.82	10.56	0.69	2.60	18.9	1.0043	262	80
DAO C <sub>5</sub>	85.40	11.40	0.43	2.33	9.78	0.9760	71	23

## 【 0 0 1 7 】

実施例 2

図 1 の図式に従い、以下の試験を実施した：

投入物脱瀝工程(SDA)

実施例 1 の説明に従い実施した。

水素化処理工程

- ・ 反応器：磁力攪拌を備えたスチール中3500cm<sup>3</sup> (3500cc)
- ・ 触媒：15質量%の金属を含有する有機金属油溶性プレカーサーを使用して添加した投入物当り3000 ppmのMo
  - ・ 温度：430
  - ・ 圧力：16 MPaの水素
  - ・ 滞留時間：3時間

脱瀝工程によって生成させたDAOを使用して、ある種の水素化処理試験を以下で説明する方法に従って実施した。反応器にDAOをモリブデン化合物と一緒に投入し、水素で加圧した。説明する操作条件下に実施した。試験の終了時に、失活化を行なった。オートクレーブを圧抜きし、ガスをガスクロマトグラフィー分析用のサンプリングバッグ中に集めた。反応器内に存在する液体生成物を回収し、500 +残渣を他の蒸留カッターから分離するような方法で蒸留に供した。触媒を含有する蒸留残渣(500 +)を反応器内に再投入し、適切で且つ前以って調製した量のDAO C<sub>5</sub>と、総投入量を一定に維持するような形で混合した。上記の処理を得られる残渣の量が安定化するまで、換言すれば、静止条件に達するまで繰返した。

蒸留工程

- ・ 原油投入物の蒸留用の実験室装置を使用して実施した。

水素添加残渣の脱瀝工程(SDA2)

- ・ 投入物：上記工程において調製したg水素添加蒸留残渣
- ・ 脱瀝剤：プロパン
- ・ 温度：85
- ・ 圧力：3 MPa (30気圧)

上記水素添加残渣を残渣容量の8倍に等しい容量のn-ペンタンと一緒にオートクレーブに投入する。投入物と溶媒の混合物を85 まで加熱し、機械的推進機により30分間攪拌する(800 rpm)。操作終了時に、沈降が生じ、2つの相、即ち、オートクレーブの底部に沈降するアスファルテン相および溶媒中に希釈された脱瀝オイル相に分離にする。沈降は、約2時間続く。その後、適切な回収装置により、DAO-溶媒相を第2タンクに移す。プロパンをガス相中のDAOから分離し、バルブによってタンクのガス抜きを進める。その後、溶媒を含まない脱瀝オイルを回収するが、不溶性プロパン相は、投入オートクレーブの底部に沈降する。

## 【 0 0 1 8 】

試験の結果

上記の処理の後、DAO 5を水素化処理し、次いでプロパンにより脱瀝し、分散相中のモリブデンを含有するプロパンに不溶性の相を再循環させる6回連続の試験を実施した。この操作条件下に達成した再循環量と新鮮投入物量との比率は、0.38であった。

以下に、最後の再循環後に出て来る流れと対比したデータを示す(投入物に対する質量%)：

- ・ ガス：4%

10

20

30

40

50

- ・ナフサ：(C<sub>5</sub>-170 )：7%
- ・大気圧ディーゼル油(AGO、170～350 )：31%
- ・真空ディーゼル油(VGO、350～500 )：36%
- ・DAO C3：22%

下記の表 2 は、得られた生成物の特性を示す。

表 2：実施例 2 に従う試験において得られた反応生成物の特性

	イオウ (質量%)	窒素 (ppm)	Sp. Gr (g/cm <sup>3</sup> )
ナフサ C5～170°C	0.03	290	0.7412
AGO 170～350°C	0.10	1650	0.8437
VGO 350～500°C	0.39	4120	0.9215

10

### 【 0 0 1 9 】

#### 実施例 3

図 1 の図式に従い、以下の試験を実施した：

#### アスファルテン類の水素化処理工程(HT2)

接触試験を、下記の一般的操作手順に従い、30 cm<sup>3</sup>の攪拌型マイクロオートクレーブを使用して実施した：

約10gの投入物を反応器に導入する；

その後、系を水素で加圧し、電気炉により所定温度に加熱する；

反応中、系を、900rpmの回転速度で操作する揺動毛管装置により攪拌する；さらにまた、全体圧を、消費水素の自動復帰装置により一定に維持する。

試験終了後、反応の失活化を行なう；その後、オートクレーブをガス抜きし、ガスをサンプリングバッグ内に集める；次いで、ガスサンプルをガスクロマトグラフィー分析に送る；

反応生成物をテトラヒドロフランにより回収する。その後、溶液を濾過して触媒を分離する。テトラヒドロフランに可溶性の液体画分を、溶媒の除去後、n-ペンタンにより寒冷脱瀝に供して、C5アスファルテンを分離する。その後、ペンタンに可溶性の画分を、蒸発による溶媒の除去後に分析する。

該試験に使用した投入物は、必要に応じてのオーブン内での適切な処理による溶媒トレースによって清浄化した実施例 1 で調製したC5アスファルテン類の一定部を水素添加残渣の脱瀝工程(SDA2)によって実施例 2 で調製したDAOの所定量と混合することによって調製した。DAO C3中に既に分散させている触媒を含有する混合物(1：1)を反応器に投入し、水素による加圧後に、熱処理に供した。

反応は、生成物分布データを示している下記の表 3 に示す操作条件下に実施した。

表 3：実施例 3 の反応生成物の特性

質量%	410°C；4時間	420°C；3時間
ガス (C1～C4)	2.6	3.2
ナフサ C5-170°C	2.3	4.4
AGO 170～350°C	14.7	17.1
VGO 350～500°C	29.9	33.8
DAO C5	35.9	31.2
アスファルテン C5	14.6	10.3

40

### 【 図面の簡単な説明 】

#### 【 0 0 2 0 】

【 図 1 】 本発明の方法の 1 つの実施態様を示す図式である。

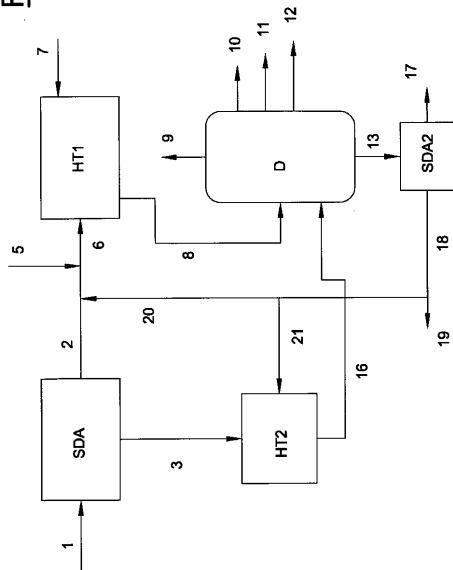
#### 【 符号の説明 】

50

## 【 0 0 2 1 】

- 1 重質投入物
- 2 脱瀝オイル(DAO1)からなる流れ
- 3 アスファルテン類を含有する流れ
- 5 投入触媒
- 6 脱瀝オイル、初期触媒、投入触媒および流れ(20)を含む流れ
- 7 水素(または水素とH<sub>2</sub>Sを含有する混合物)
- 8 水素添加生成物および分散相中の触媒を含有する流れ
- 9 最軽量画分
- 10、11、12 蒸留可能生成物
- 13 蒸留残渣
- 17 脱瀝オイル(DAO2)からなる流れ
- 18 アスファルテン類を含有する他の流れ
- 19 排水

10

【 図 1 】  
Fig. 1

## フロントページの続き

- (74)代理人 100084663  
弁理士 箱田 篤
- (74)代理人 100093300  
弁理士 浅井 賢治
- (74)代理人 100114007  
弁理士 平山 孝二
- (72)発明者 モンタナリ ロモロ  
イタリア イ - 2 0 0 9 7 サン ドナート ミラネーゼ ヴィア マルティリ ディ チェファ  
ロニア 5 3 / ビー
- (72)発明者 マルキオンナ マリオ  
イタリア イ - 2 0 1 3 1 ミラノ ヴィアーレ アブルツィ 4 4
- (72)発明者 ロッシ セルジオ  
イタリア イ - 2 0 0 9 7 サン ドナート ミラネーゼ ヴィア ジ ドセッティ 5 ビー
- (72)発明者 パナリティー ニコレッタ  
イタリア イ - 2 3 9 0 0 レッコ ヴィア ウ フォスコロ 3 4
- (72)発明者 デルピアンコ アルベルト  
イタリア イ - 2 0 0 8 7 ロベッコ スール ナヴィグリオ ヴィア アデューア 5

審査官 森 健一

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 0 4 / 0 5 8 9 2 2 ( W O , A 1 )  
特開昭 5 6 - 1 6 6 2 9 1 ( J P , A )  
特開昭 5 8 - 1 4 1 2 8 8 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C10G 1/00-99/00