

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6867494号
(P6867494)

(45) 発行日 令和3年4月28日 (2021.4.28)

(24) 登録日 令和3年4月12日 (2021.4.12)

(51) Int. Cl. F I

C 1 O G 53/08	(2006.01)	C 1 O G 53/08
C 1 O G 53/04	(2006.01)	C 1 O G 53/04
C 1 O G 21/02	(2006.01)	C 1 O G 21/02
C 1 O G 25/00	(2006.01)	C 1 O G 25/00

請求項の数 12 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2019-536265 (P2019-536265)

(86) (22) 出願日 平成30年1月3日 (2018.1.3)

(65) 公表番号 特表2020-514471 (P2020-514471A)

(43) 公表日 令和2年5月21日 (2020.5.21)

(86) 国際出願番号 PCT/US2018/012160

(87) 国際公開番号 W02018/129022

(87) 国際公開日 平成30年7月12日 (2018.7.12)

審査請求日 令和3年1月4日 (2021.1.4)

(31) 優先権主張番号 62/442, 228

(32) 優先日 平成29年1月4日 (2017.1.4)

(33) 優先権主張国・地域又は機関
米国 (US)

(73) 特許権者 316017181
サウジ アラビアン オイル カンパニー
Saudi Arabian Oil Company
サウジアラビア国 31311 ダーラン
ビーオー ボックス 5000

(74) 代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦

(74) 代理人 100110364
弁理士 実広 信哉

(74) 代理人 100133400
弁理士 阿部 達彦

早期審査対象出願

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リサイクルからイオン性液体及び固体吸着剤により重質多核芳香族を分離することを含む水素化分解方法及びシステム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重質多核芳香族 (HPNA) 化合物及びHPNA前駆物質を含有する水素化分解ユニット残留分リサイクル流の、HPNA化合物及び前駆物質の含有量を低減するための処理方法であって、

a. 前記残留分リサイクル流を、吸着容器内で効果的な量の吸着材と接触させて、低減された含有量のHPNA化合物及びHPNA前駆物質を有する吸着剤処理済み残留分リサイクル流を生成する工程と、

b. 吸着剤処理済み残留分リサイクル流を回収し、回収された前記吸着剤処理済み残留分リサイクル流を1つ又は複数のイオン性液体と共に抽出ユニット内へ導入し、所定の時間において前記HPNA化合物及びHPNA前駆物質を抽出し、抽出ユニット放出流及び処理済み流を生成する工程と、

c. 前記抽出ユニットからの、抽出されたHPNA化合物及びHPNA前駆物質並びに前記1つ又は複数のイオン性液体の混合物を含有する前記放出流を、回収し分離ユニット内へ導入して有機極性溶媒と接触させる工程と、

d. 前記混合物を、前記極性溶媒中の前記HPNA化合物及びHPNA前駆物質の溶液を形成するのに十分な時間、前記分離ユニット中で維持する工程と、

e. 前記分離ユニットから、前記1つ又は複数のイオン性液体を、前記抽出ユニット中での再使用のために回収する工程と、

f. 前記HPNA化合物及びHPNA前駆物質を含有する溶媒を溶媒回収ユニットに移動

10

20

させ、前記分離ユニット中での再使用のために、溶媒流を回収する工程と、
 g. 残存する処理済み流を、前記抽出ユニットから液液分離器へ移動させ、
 (i) 実質的に低減された含有量のHPNA化合物を有する処理済み炭化水素流、
 (ii) 残留イオン性液体、並びに
 (iii) HPNA化合物及びHPNA前駆物質
 の分離した流れとして回収する工程と
 を含む、方法。

【請求項2】

重質多核芳香族（HPNA）化合物及びHPNA前駆物質を含有する水素化分解ユニット
 残留分リサイクル流の、HPNA化合物及び前駆物質の含有量を低減するための処理方法
 であって、

a. 前記残留分リサイクル流を、1つ又は複数のイオン性液体と共に抽出ユニット内へ導
 入し、所定の時間において前記HPNA化合物及びHPNA前駆物質を抽出し、抽出ユニッ
 ト放出流及び処理済み流を生成する工程と、

b. 抽出されたHPNA化合物及びHPNA前駆物質並びに前記1つ又は複数のイオン性
 液体を含有する前記抽出ユニット放出流を、分離ユニット内へ導入して有機極性溶媒と接
 触させる工程と、

c. 前記分離ユニット中の液体を、前記極性溶媒中の前記HPNA化合物及びHPNA前
 駆物質の溶液を形成するのに十分な時間、混合する工程と、

d. 前記分離ユニットから、前記1つ又は複数のイオン性液体を、前記抽出ユニット中
 の再使用のために回収する工程と、

e. 前記HPNA化合物及びHPNA前駆物質を含有する溶媒を溶媒回収ユニットに移動
 させ、前記分離ユニット中での再使用のために、溶媒流を回収する工程と、

f. 残存する処理済み流を、前記抽出ユニットから液液分離器へ移動させ、

(i) 実質的に低減された含有量のHPNA化合物及びHPNA前駆物質を有する処理済
 み炭化水素リサイクル流、

(ii) 残留イオン性液体、並びに

(iii) HPNA化合物及びHPNA前駆物質

の分離した流れとして回収する工程と、

g. 前記処理済み炭化水素リサイクル流を、効果的な量の吸着材と接触させて、吸着剤処
 理済み炭化水素リサイクル流を生成する工程と、

h. 低減された含有量のHPNA化合物を有する吸着剤処理済みリサイクル流を回収する
 工程と

を含む、方法。

【請求項3】

水素化分解ユニットの新たな供給物が、前記水素化分解ユニット残留分リサイクル流と
 合わされ、合わされた流れが処理される、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

前記1つ又は複数のイオン性液体が、一般式 Q^+A^-

[式中、 A^- イオンは、ハロゲン化物アニオン、硝酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオン
 、酢酸イオン、ハロ酢酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、テトラクロロホウ酸イオ
 ン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン、フルオロスルホ
 ン酸イオン、アルキルスルホン酸イオン、ペルフルオロアルキルスルホン酸イオン、ビス
 (ペルフルオロアルキルスルホニル)アミド、式 $C(CF_3SO_2)_3^-$ のトリスートリ
 フルオロメタンスルホノニルメチリドイオン、非置換アレーンスルホン酸イオン、ハロゲ
 ン又はハロアルキル基により置換されたアレーンスルホン酸イオンからなる群から選択さ
 れ、

Q^+ イオンは、 A^- イオンと液体化合物を形成する、アンモニウムカチオン、ホスホニウ
 ムカチオン又はスルホニウムカチオンである]を有する、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項5】

前記1つ又は複数のイオン性液体が、N-ブチルピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、N-エチルピリジニウムテトラフルオロボレート、ピリジニウムフルオロスルホネート、ブチル-3-メチル-1-イミダゾリウムテトラフルオロボレート、ブチル-3-メチル-1-イミダゾリウムビストリフルオロメタンスルホニルアミド、トリエチルスルホニウムビストリフルオロメタンスルホニルアミド、ブチル-3-メチル-1-イミダゾリウムヘキサフルオロアンチモネート、ブチル-3-メチル-1-イミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート、ブチル-3-メチル-1-イミダゾリウムトリフルオロアセテート、ブチル-3-メチル-1-イミダゾリウムトリフルオロメチルスルホネート、ブチル-3-メチル-1-イミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)-アミド、トリメチルフェニルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラブチルホスホニウムテトラフルオロボレート、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項4に記載の方法。

10

【請求項6】

前記抽出ユニットが、20℃～200℃の範囲の温度、1～30バールの範囲の圧力、及び1：1～10：1の範囲のイオン性液体のHPNAに対するモル比において動作する、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項7】

前記抽出ユニットが、トレイカラム、スプレーカラム、充填塔、回転板抽出器及びパルスカラムからなる群から選択される、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項8】

20

前記吸着材が、充填床又はスラリー床の形態で吸着カラム中にある、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項9】

前記吸着カラムが、20℃～200℃の範囲の温度及び1～30バールの範囲の圧力において動作する、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

前記吸着材が、アタパルガスクレイ、アルミナ、シリカ、活性炭、天然及び合成のゼオライト、使用済触媒、シリカーチタニア及びチタニアからなる群から選択される、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項11】

30

前記有機極性溶媒が、約8.5より大きい全溶解度パラメータを有する、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項12】

前記有機極性溶媒が、トルエン、ベンゼン、キシレン、テトラヒドロフラン、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項11に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】****関連出願**

本出願は、2017年1月4日に出願された米国仮特許出願第62/442,228号の優先権を主張し、その全容が参照により本明細書に組み込まれる。

40

【0002】

本発明は、水素化分解方法に関し、詳細にはイオン性液体及び固体吸着剤を使用した、リサイクル流からの重質多核芳香族の分離を含む水素化分解方法に関する。

【背景技術】**【0003】**

水素化分解方法は、多数の石油精製所において商業的に使用される。該方法は、従来の水素化分解ユニットにおいて約370～520℃の範囲で沸騰する供給物、及び残留水素化分解ユニットにおいて520℃以上で沸騰する多様な供給物を加工するために使用される。一般に、水素化分解方法は、供給物の分子を、より高い平均揮発性及び経済価値を有

50

する、より小さい即ちより軽い分子に分解する。加えて、水素化分解方法は、典型的には、水素の炭素に対する比を増加させることにより、且つ有機硫黄及び有機窒素化合物を除去することにより、炭化水素供給原料の質を改善する。水素化分解方法に由来する著しい経済的利益は、方法改善の実質的な発達及びより活性のある触媒をもたらしてきた。

【0004】

含硫及び含窒素の化合物に加えて、減圧軽油（VGO）等の典型的な水素化分解供給流は、少量の多核芳香族（PNA）化合物、即ち7個未満の縮合ベンゼン環を含有する化合物を含有する。該供給流は、昇温且つ昇圧時に水素化処理に付されるため、重質多核芳香族（HPNA）化合物、即ち7個以上の縮合ベンゼン環を含有する化合物が形成する傾向があり、未変換水素化分解器残留分中に高濃度で存在する。この理由のため、PNA化合物はHPNAの前駆物質と定義され、該前駆物質の量及び種類が、一般に、供給原料の種類及びその沸点範囲に関連する。HPNAは加工機器に付着し且つ触媒寿命を短くする。

10

【0005】

脱金属化油（DMO）又は脱アスファルト化油（DAO）等の重質供給流は、VGO供給流よりかなり高い濃度の窒素、硫黄及びPNA化合物を有する。これらの不純物は、より高い操作温度、より高い水素分圧又は付加的な反応器／触媒体積を必要とすることにより、水素化分解ユニットの全般的効率を低下させる場合がある。加えて、高濃度の不純物は、触媒劣化を早めることもある。

【0006】

3つの主要な水素化分解方法体系として、単段階貫流式水素化分解、リサイクルを伴うか又は伴わない直列流動水素化分解、及び2段階リサイクル水素化分解が含まれる。単段階貫流式水素化分解は、最も簡単な水素化分解器構成であり、典型的には、水素処理方法より厳しく、且つ従来の全圧水素化分解方法ほど厳しくはない操作条件において行われる。それは、処置工程及び分解反応の両方に1つ又は複数の反応器を使用し、そのため触媒は水素処理及び水素化分解の両方が可能でなければならない。この構成は、費用効率が上がるが、典型的には、相対的に低い生成物収率（例えば、約60%の最大変換率）をもたらす。単段階水素化分解は、単一又は二元の触媒システムの上に、中質留油収率を最大化するように設計されることが多い。二元触媒システムは、積み重ね床（stacked-bed）構成又は2つの異なる反応器中で使用される。放出物は分留器カラムへ送り出され、 H_2S 、 NH_3 、軽ガス（ $C_1 \sim C_4$ ）、 $36 \sim 370^\circ C$ の温度範囲で沸騰するナフサ及びディーゼル生成物が分離される。 $370^\circ C$ 超で沸騰する炭化水素は、典型的には未変換残留分であり、単段階システム中で、例えば流動触媒分解ユニットのような他の精製器操作へ送り出される。

20

30

【0007】

リサイクルを伴うか又は伴わない直列流動水素化分解は、最も一般に使用される構成の1つである。該分解は、1つの反応器（処理及び分解の両方の触媒を含有する）又は処理及び分解反応の両工程用の2個以上の反応器を使用する。直列流動構成では、軽ガス（典型的には、 $C_1 \sim C_4$ 、 H_2S 、 NH_3 ）及び全ての残存する炭化水素を含む、第1の反応ゾーンからの水素化分解された生成物流全体は、第2の反応ゾーンに送られる。分留器カラムからの未変換残留分は、更なる分解のために第1の反応器に戻されリサイクルされる。この構成では、重質粗製油画分即ち減圧軽油を軽質生成物に変換し、且つ、ナフサ、ジェット燃料、又はディーゼルの収率を、蒸留区分で使用されるリサイクルカットポイントに応じて最大化する可能性を有する。

40

【0008】

2段階リサイクル水素化分解は2つの反応器を使用し、分留カラムからの未変換残留分は、更なる分解のために第2の反応器へ送り出される。第1の反応器が、水素処理及び水素化分解の両方を達成するため、第2の反応器への供給物は、アンモニア及び硫化水素を事実上無含有である。このため、硫黄又は窒素化合物により反応性が低下し易いゼオライト触媒の高性能の使用が可能となる。

【0009】

50

典型的な水素化分解供給原料は、公称上 370～565℃の沸点範囲を有する減圧軽油流である。DMO又はDAOは、単独で又は減圧軽油と調合され、水素化分解ユニット中で加工される。例えば、典型的な水素化分解ユニットは、最適操作のために10V%～25V%のDMO又はDAOを含有する減圧軽油を加工する。未希釈の100%DMO又はDAOもまた加工されうるが、DMO又はDAO流は、VGO流より、例えば2,000ppmw対1,000ppmwのような、より高百分率の窒素化合物、及びより高い残留微小炭素分(MCR)含有量を含有するため(10W%対1W%未満)、典型的にはより厳しい条件下で加工される。

【0010】

水素化分解ユニットへの調合済み供給原料中のDMO又はDAO含有量は、既存ユニットに関する操作温度若しくは反応器／触媒体積を増加させることにより、又は基本的ユニットに関する水素分圧必要条件又は反応器／触媒体積を増加させることにより、該ユニットの全般的効率を低下させる場合がある。これらの不純物は、水素化分解された放出物中の所望の中間体炭化水素生成物の質を低下させることもある。DMO又はDAOが水素化分解器中で加工される時、精製器構成に応じて、精製器燃料規格を満足するために、水素化分解反応器放出物の更なる加工が必要とされる場合もある。水素化分解ユニットがその所望の様式で操作される時、即ち高質の放出生成物流を流出させる時、その放出物は、調合に利用され且つ既定の燃料規格を満足するガソリン、灯油及びディーゼル燃料を生成しうる。

【0011】

HPNA化合物の形成は、リサイクル水素化分解器において発生する望ましくない副反応である。HPNA分子は、より大きいヒドロ芳香族分子の脱水素化、又は既存のHPNA分子上への側鎖の環化、続いて脱水素化により形成され、これは反応温度が上昇するにつれて容易となる。HPNA形成は、供給原料の種類、触媒選択、方法構成、及び操作条件を含む多くの公知の要因に依存する。HPNA分子はリサイクルシステム中に蓄積し、次に機器付着を起こすため、HPNA形成は、水素化分解方法において制御されなければならない。

【0012】

様々なHPNA化合物の形成率は、供給原料がより高転換且つより重質であるのに対応して増加する。機器の付着は、大量のHPNAがリサイクル液体ループ中に蓄積するまで認められない恐れがある。HPNA形成の問題は精製業者にとって広範な関心事であり、その影響を低減するために様々な除去方法が精製器操作者により開発されてきた。

【0013】

水素化分解方法中に形成される重質多核芳香族を分離するか又は処理するための従来技術方法として、吸着、水素化、抽出、溶媒脱アスファルト化及びパージ、又は一部のリサイクル流をシステムから「ブリード」してHPNA化合物の増加を低減すること、及び精製器の他の箇所でもブリード流を分解若しくは利用することが含まれる。水素化分解器残留分は、分離ユニット中で処理され、HPNA及びリサイクルHPNAの無含有残留分が取り出され、水素化分解反応器へ戻される。

【0014】

上述のように、水素化分解ユニットをリサイクル様式で操作する時の1つの代替形態は、特定の量のリサイクル液体をパージして、新たな供給物と共に導入されたHPNA化合物の濃度を低減することであるが、パージにより、変換率は100%未満に低減する。増大する問題に対する別の解決策は、特殊用途真空カラムを通過させることによりHPNAを取り除くことであり、これは、98～99%のリサイクル流を効果的に分留し、大部分のHPNAが分留器残留分としてシステムから排除されるように、カラム底部に残される。この代替形態は、付加的資本費用及び専用分留カラムの運転費を発生させる。

【0015】

本明細書で使用される時、水素化分解ユニットリサイクル流という用語は、水素化分解器リサイクル流、水素化分解器残留分、水素化分解器未変換物質及び分留器残留分という

10

20

30

40

50

用語と同義である。本明細書で使用される時、略称表現「HPNA」は「重質多核芳香族」を意味し、且つ「HPNA/HPNA前駆物質」並びに「HPNA及びHPNA前駆物質」は「HPNA化合物及びHPNA前駆物質」を意味する。「HPNA」及び「HPNA化合物」は互換的に使用される。以下の記載において便宜上、HPNA化合物への言及は、HPNA前駆物質も含むことが理解されよう。

【0016】

したがって、従来技術の方法より効果的且つ費用効率が低い、水素化分解ユニットの残留分リサイクル流からHPNA化合物を除去する方法を提供するという問題が存在する。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0017】

【特許文献1】USP 8, 758, 600

【特許文献2】USP 8, 992, 767

【非特許文献】

【0018】

【非特許文献1】Journal of Paint Technology、Vol. 39、No. 505（1967年2月）

【非特許文献2】I. A. Wiehe、Ind. & Eng. Res.、34（1995年）、661

【発明の概要】

20

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明の方法に基づいて、例えば、直列流動貫流式の水素化分解ユニット操作の単一水素化分解反応器、又は2段階水素化分解ユニット操作の構成において、水素化处理済み残留画分は処理され変換されて、HPNA化合物が分離され、且つリサイクルに効果的な低減-HPNA水素化处理済み残留流が生成される。

【0020】

水素化分解ユニット残留分リサイクル流、及び好ましくは水素化分解ユニットの新たな供給物は、2つの別個の工程において吸着及び抽出の両方を利用してHPNA化合物を除去する、2種の代替方法の1つで処理される。本方法の一実施形態では、第1の吸着工程では、大部分のHPNA化合物を除去し、第2のイオン性液体抽出工程では、水素化分解器残留分リサイクル流から残存するHPNA化合物を除去する。本方法の第2の実施形態では、第1のイオン性液体抽出工程では、大部分のHPNA化合物を除去し、第2の吸着工程では、残留分リサイクル流から残存するHPNA化合物を除去する。

30

【0021】

実施形態1：吸着に続いてイオン性液体抽出。

本実施形態では、リサイクル流は、好ましくは新たな供給物と合わされ、合わされた供給流は吸着カラムに送られ、HPNA化合物及びHPNA前駆物質が除去される。次に、吸着カラムからの放出物は抽出器に送られ、1つ又は複数のイオン性液体を用いて、残存するHPNA化合物及びHPNA前駆物質が抽出される。抽出されたHPNA及びHPNA前駆物質は、イオン性液体と共に分離器に送られ、有機極性溶媒を使用してHPNA及び前駆物質が分離され、且つイオン性液体が回収される。次に、溶媒は、溶媒回収ユニットにおいて回収され、抽出器へとリサイクルされる。次に、実質的にHPNA化合物無含有ではない処理済み流は液液分離器に送られ、任意の残存するイオン性液体及びHPNA化合物が分離され、且つHPNA-無含有流が回収される。

40

【0022】

実施形態2：イオン性液体抽出に続いて吸着。

本実施形態では、リサイクル流は好ましくは供給流と合わされ、抽出器に送られ、1つ又は複数のイオン性液体と混合される。抽出されたHPNA及びHPNA前駆物質は、イオン性液体と共に分離器に送られ、有機極性溶媒を使用してHPNA及び前駆物質が分離

50

され、且つイオン性液体が回収される。次に、溶媒は、溶媒回収ユニットにおいて回収され、抽出器へとリサイクルされる。次に、低減されたH P N A含有量の処理済み流は、液液分離器に送られ、任意の残存するイオン性液体及びH P N A化合物が分離され、且つ低減されたH P N A含有量の流れが回収される。イオン性液体及び溶媒の分離後、処理済み炭化水素流は吸着カラムに送られ、残存するH P N A化合物及びH P N A前駆物質が除去される。

【0023】

残留画分からのH P N A化合物の分離のための上述の方法は、「貫流式」構成における単一反応器又は複数反応器を使用する水素化処理操作において完成されうる。

【0024】

加えて、残留画分からのH P N Aの分離のための上述の方法は、2段階水素化処理構成において完成されうる。

【0025】

本方法は、水素化分解ユニットのリサイクル流の処理に関して記載されているけれども、H P N A化合物及び／又はH P N A前駆物質を無含有又は低濃度で含有する処理済み流を、代替的にF C Cユニットに送ることができる。

【0026】

H P N A処分

上述の抽出／吸着工程のいずれかの組み合わせにより回収されたH P N A化合物は、ディレードコーカーにおいて更に加工されて高品質のコークスが生成されてよく、且つ／又は気化されて水素、水蒸気及び電気が生成されてよく、且つ／又は調合成分として燃料油貯蔵所に送られてよく、且つ／又は流動触媒分解（F C C）ユニットに送られて少量のF C C供給流が形成され、最終的にコークスとして触媒上に沈着されてよく、このコークスは、触媒再生工程において燃焼されて熱を生成し、且つ／又はアスファルト貯蔵所に送られてよい。

【0027】

上述の代替の吸着／抽出方法の実践では、大きい細孔容積及びサイズを持つ水素化脱金属（H D M）触媒を含有するH D M床における前処理により、供給原料中の金属が除去されることが好ましい。供給物中の硫黄及び窒素の化合物が、水素化分解ユニットの第1の段階において除去されることも理解されよう。

【0028】

イオン性液体は、一般式 Q^+A^- の非水性イオン性液体でありうる。 A^- イオンは、ハロゲン化物アニオン、硝酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオン、酢酸イオン、ハロ酢酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、テトラクロロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン、フルオロスルホン酸イオン、アルキルスルホン酸イオン、ペルフルオロアルキルスルホン酸イオン、ビス（ペルフルオロアルキルスルホニル）アミド、式 $C(CF_3SO_2)_3^-$ のトリストリフルオロメタンスルホニルメチリドイオン、非置換アレーンスルホン酸イオン、ハロゲン又はハロアルキル基により置換されたアレーンスルホン酸イオン、テトラフェニルホウ酸アニオン及び置換芳香族コアを有するテトラフェニルホウ酸アニオンからなる群から選択される。

【0029】

Q^+ イオンは、任意の好適なアンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン又はスルホニウムカチオンでありうる。第4級アンモニウム及び／又はホスホニウムの Q^+ イオンは、一般式 $NR_1R_2R_3R_4^+$ でありえて、式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、同一又は異なり、 NH_4^+ カチオンを除いて、水素及び1～30個の炭素原子を有する炭化水素基から選択され、且つ $PR_1R_2R_3R_4^+$ でありえて、式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は同一又は異なり、水素及び1～30個の炭素原子を有する炭化水素基から選択される。

【0030】

Q^+ イオンは、一般式 $R_1R_2N=CR_3R_4^+$ を有することができ、式中、 R_1 、 R

10

20

30

40

50

R_2 、 R_3 及び R_4 は同一又は異なり、水素及び 1～30 個の炭素原子を有する炭化水素基から選択される。

【0031】

Q^+ イオンは、一般式 $R_1 R_2 P = C R_3 R_4^+$ を有することができ、式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は同一又は異なり、水素及び 1～30 個の炭素原子を有する炭化水素基から選択される。

【0032】

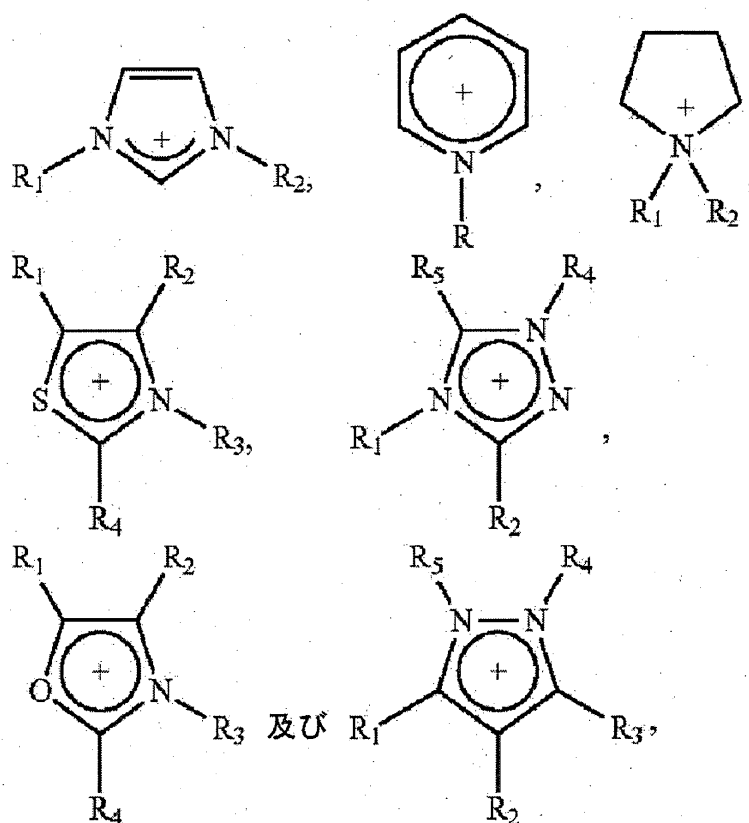
Q^+ イオンは、1、2 又は 3 個の窒素、及び 4～10 個の原子を含有する環状化合物を有する原子を含む、窒素含有複素環化合物でありうる。

【0033】

Q^+ イオンは、以下の構造からなる群から選択される一般構造式を有することができ、式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は同一又は異なり、水素又は 1～30 個の炭素原子を有するヒドロカルボニル基を表す。

【0034】

【化 1】



【0035】

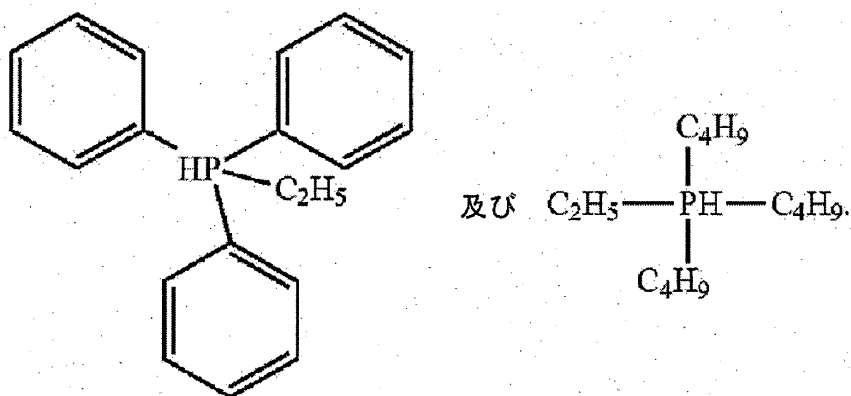
Q^+ イオンは、亜リン酸一含有化合物でありうる。

【0036】

Q^+ イオンは、以下の構造を有する群から選択される一般構造式を有しうる。

【0037】

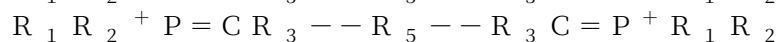
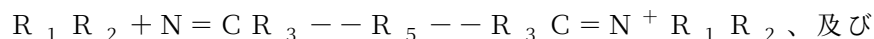
【化 2】



10

【0038】

Q^+ の第 4 級アンモニウム又はホスホニウムのカチオンはまた、以下の一般構造式の 1 つにも相当しうる：

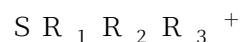


式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は同一又は異なり、水素又は 1 ～ 30 個の炭素原子を有するヒドロカルボニル基を表し、且つ R_5 は、アルキレン基又はフェニレン基を表す。

20

【0039】

スルホニウムカチオンは、一般式：



を有することができ、式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、1 ～ 12 個の炭素原子を有する同一又は異なるヒドロカルボニル基である。

【0040】

本発明の方法における使用に特に好適なイオン性液体として、N-ブチル-ピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、N-エチル-ピリジニウムテトラフルオロボレート、ピリジニウムフルオロスルホネート、ブチル-3-メチル-1-イミダゾリウムテトラフルオロボレート、ブチル-3-メチル-1-イミダゾリウムビス-トリフルオロメタンスルホニルアミド、トリエチルスルホニウムビス-トリフルオロメタンスルホニルアミド、ブチル-3-メチル-1-イミダゾリウムヘキサフルオロアンチモネート、ブチル-3-メチル-1-イミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート、ブチル-3-メチル-1-イミダゾリウムトリフルオロアセテート、ブチル-3-メチル-1-イミダゾリウムトリフルオロメチルスルホネート、ブチル-3-メチル-1-イミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)-アミド、トリメチル-フェニルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラブチルホスホニウムテトラフルオロボレート、及びこれらの組み合わせが含まれる。

30

40

【0041】

イオン性液体抽出方法は、20℃～200℃の範囲の温度において且つ1～30バールの範囲の圧力において、且つ1：1～10：1の、イオン性液体のHPNAに対するモル比を用いて実施されうる。LHSV範囲は、0.5～10h⁻¹でありうる。

【0042】

イオン性液体を使用して、6環員構造に基づく多様な有機硫黄及び有機窒素のベンゾチオフエン化合物を抽出する、水素化分解ユニットの炭化水素放出物処理に関して類似の方法が公知である。そのような方法は、USP 8,758,600に「Ionic Liquid Desulfurization Process Incorporated in a Low Pressure Separator」という表題で、且つU

50

SP 8, 992, 767に「Ionic Liquid Desulfurization Process Incorporated in a Contact Vessel」という表題で開示されており、その開示内容は、全容が参照により本明細書に組み込まれる。

【0043】

好適な抽出器として、トレーカラム、スプレーカラム、充填塔、回転板抽出器及びパルスカラム等の遠心分離抽出器及び接触カラムが含まれる。

【0044】

本方法における使用に好適な吸着カラムは、充填床又はスラリー床カラムでありうる。吸着床は、20℃～200℃の温度範囲において且つ1～30バールの範囲の圧力において操作することができる。

10

【0045】

好適な吸着剤には、天然クレイ及び好ましくはアタパルガスクレイ、アルミナ、シリカ、活性炭、天然及び合成のゼオライト、使用済触媒、シリカーチタニア及びチタニアが含まれる。

【0046】

本方法における使用に好適な有機極性溶媒は、そのヒルデブランド溶解度因子に基づいて、又はその二次元溶解度因子に基づいて選択されうる。全般的なヒルデブランド溶解度パラメータは、周知の極性測定値であり、多数の化合物に関して算出されている。Journal of Paint Technology, Vol. 39, No. 505 (1967年2月)を参照されたい。溶媒はまた、複合溶解度パラメータ及びフィールドフォース (field force) 溶解度パラメータを含む、二次元溶解度パラメータに基づいて選択されうる。例えば、I. A. Wiehe, Ind. & Eng. Res., 34 (1995年)、661を参照されたい。水素結合及び電子供与体－電子受容体の相互作用を表現する複合溶解度パラメータ成分は、1つの分子のある原子と異なる分子の第2の原子との間の、特異的配向を必要とする相互作用エネルギーを示すものである。ファンデルワールス及び双極子の相互作用を表すフィールドフォース溶解度パラメータは、分子の配向における変化により消滅しない、液体の相互作用エネルギーを示すものである。極性溶媒は、約8.5より大きい全溶解度パラメータ、又は1より大きい複合溶解度パラメータ、及び8より大きいフィールドフォースパラメータを有すると更に定義される。所望の最小溶解度パラメータを満足する極性溶媒の例は、トルエン (8.91)、ベンゼン (9.15)、キシレン (8.85)、及びテトラヒドロフラン (9.52) である。以下の実施例で使用される好ましい極性溶媒は、トルエン及びテトラヒドロフランである。

20

30

【0047】

本発明は、以下及び貼付の図を参照して更に詳細に記載され、ここで同一又は同様の要素は同一の番号により表される。

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1】組織化された水素化分解ユニット操作の実施形態の方法流れ図である。

【図2】組織化された直列流動水素化处理システムの方法流れ図である。

40

【図3】リサイクルを伴う組織化された2段階水素化处理システムの方法流れ図である。

【図4】水素化分解方法中に生成される化合物の、典型的な様々な重質多核芳香族化合物の構造を特定し且つ例示する表である。

【図5】本発明の実践のための、システム及び方法の一実施形態の方法流れ図であり、ここでは吸着の後にイオン性液体抽出が続く。

【図6】本発明の実践のための、システム及び方法の別の実施形態の方法流れ図であり、ここではイオン性抽出が吸着工程に先行する。

【発明を実施するための形態】

【0049】

水素化分解操作の効率を改善するための、組織化された方法及びシステムを提供する。

50

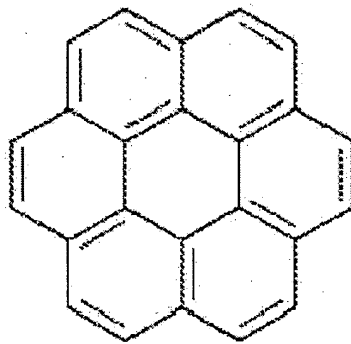
以下に記載の方法及びシステムは、1つ又は複数の直留減圧軽油、処理済み減圧軽油、溶媒脱金属化操作からの脱金属化油、溶媒脱アスファルト化操作からの脱アスファルト化油、コーカー操作からのコーカー軽油、流動触媒分解操作からの重質サイクル油（heavy cycle oil）を含むサイクル油、及びビスブレーキング操作からのビスブレーキング油（visbroken oil）等の、様々な入手源から得られた広範囲の初期供給原料を処理するのに効果的である。供給流は、一般に、約350～800℃、350～700℃、350～600℃、又は350～565℃の沸点を有する。

【0050】

本明細書で使用される時、「HPNA化合物」は、7個以上の環を有する縮合多環式芳香族化合物を表し、例えば、コロネン（ $C_{24}H_{12}$ ）、ベンゾコロネン（ $C_{28}H_{14}$ ）、ジベンゾコロネン（ $C_{32}H_{16}$ ）及びオバレン（ $C_{32}H_{14}$ ）を含むが、これらに限定されない。7環芳香族分子のコロネンを以下に示す。該芳香族構造は、それに結合したアルキル基又はナフテン環を有してよい。コロネンは、24個の炭素原子及び12個の水素原子を有する。その二重結合当量（DBE）は19である。DBEは、二重結合の合計数及び環数に基づいて算出される。例えば、コロネンのDBE値は、例えば、7環+12個の二重結合のように19である。HPNA化合物は、一般に17以上のDBE値を有する。

【0051】

【化3】



(1)

【0052】

リサイクルを伴う単一反応器

図1は、反応ゾーン106、分留ゾーン110、及びHPNA分離ゾーン120を備える、組織化された水素化処理システム100の実施形態の方法流れ図である。

【0053】

反応ゾーン106は、全般に、初期供給原料の供給源102、水素ガスの供給源104、及び全て又は一部の残留流116を含むリサイクル流を受け入れるHPNA分離ゾーン120と、流体連通する1つ又は複数の注入口を備える。放出流108を流出させる、反応ゾーン106の1つ又は複数の排出口は、分留ゾーン110の1つ又は複数の注入口と流体連通しており、リサイクル水素の回収用の1つ又は複数の高圧及び低圧の分離段階を任意選択で有する（図示せず）。

【0054】

分留ゾーン110は、典型的には H_2 、 H_2S 、 NH_3 、及び軽質炭化水素（ $C_1 \sim C_4$ ）であるガス112の流出用の1つ又は複数の排出口；36～370℃の温度範囲で沸騰するナフサ及びディーゼル生成物等の生成物114の回収用の1つ又は複数の排出口；並びに約370℃超で沸騰する炭化水素を含む残留分116の流出用の1つ又は複数の排出口を備える。特定の実施形態では、残留分116に関するカットポイント温度、及び対

応して、生成物 114 に関する終点は、所望のガソリン、灯油及び／又はディーゼル生成物の下流操作作用の沸点範囲の上限温度に相当する範囲である。

【0055】

分留器残留分排出口 116 は、本明細書に記載の HPNA 分離ゾーン 120 と流体連通しており、HPNA 分離ゾーン 120 は、全般に、HPNA 低減分留器残留分 122 の流出用排出口及び HPNA 化合物を含有する HPNA/HPNA 前駆物質流 124 の流出用排出口を備える。HPNA 低減分留器残留分 122 を流出させる排出口は、全て又は一部の流れのリサイクルのために反応ゾーン 106 の 1 つ又は複数の注入口と流体連通している。特定の実施形態では、ブリード流 118 は、HPNA 分離ゾーン 120 の上流で、残留分 116 から引き出される。付加的な実施形態では、ブリード流 126 は、ブリード流 118 に加えて又はその代わりに、HPNA 分離ゾーン 120 の下流で、HPNA 低減分留器残留分 122 から引き出される。これらのブリード流のいずれか又は両方共が水素豊富であり、したがって、特定の燃料油貯蔵所と効果的に組織化されるか、又は流動触媒分解若しくは水蒸気分解方法に対する供給物として役立ちうる（図示せず）。

10

【0056】

システム 100 の操作では、供給原料流 102 及び水素流 104 は、反応ゾーン 106 に投入される。水素流 104 は、要求される程度の水素化分解、供給物の種類、及び他の因子を支持するのに効果的である量の水素を供給し、且つ反応ゾーン 106 と分留ゾーン 110 との間の任意選択のガス分離サブシステム（図示せず）からの、且つ／又は分留器ガス流 112 から取り出される、補給水素、リサイクル水素を含む任意の組み合わせでありうる。反応放出流 108 は、リサイクル水素を回収するための 1 つ又は複数の任意選択の高圧及び低圧の分離段階後に、反応ゾーン 106 で形成された HPNA 化合物を含む、変換、部分的変換及び未変換の炭化水素を含有する。

20

【0057】

反応放出流 108 は、分留ゾーン 110 へ送り出され、ガス及び液体生成物並びに副生成物 112、114 が回収され、HPNA 化合物を含有する残留画分 116 が分離される。ガス流 112 は、典型的には H_2 、 H_2S 、 NH_3 、及び軽質炭化水素 ($C_1 \sim C_4$) を含有し、流出され且つ回収され、リサイクル水素の回収用を含み、当技術分野で周知のように更に加工されうる。1 つ又は複数の分解生成物流 114 は、分留器の適切な排出口から流出され、下流の精製器操作において更に加工且つ／又は調合されて、ガソリン、灯油及び／若しくはディーゼル燃料、又は他の石油化学製品が生成されうる。特定の実施形態では（図示せず）、分留ゾーン 110 は、フラッシュ容器として動作し、例えば、所望のガソリン、灯油及び／又はディーゼル生成物の下流操作作用の上限温度範囲に相当する範囲のような、好適なカットポイントにおいて重質成分を分離することができる。特定の実施形態では、好適なカットポイントは、 $350 \sim 450^\circ C$ 、 $360 \sim 450^\circ C$ 、 $370 \sim 450^\circ C$ 、 $350 \sim 400^\circ C$ 、 $360 \sim 400^\circ C$ 、 $370 \sim 400^\circ C$ 、 $350 \sim 380^\circ C$ 、又は $360 \sim 380^\circ C$ の範囲である。

30

【0058】

反応ゾーン 106 で形成された HPNA 化合物を含む、反応放出物から取り出された全て又は一部の分留器残留流 116 は、処理のために HPNA 分離ゾーン 120 へ送り出される。特定の実施形態では、反応放出物からの一部の分留器残留分は、ブリード流 118 として除去される。ブリード流 118 は、分留器残留分 116 の約 0～10 V%、1～10 V%、1～5 V% 又は 1～3 V% であってよい。水素化処理済み放出物の分留器残留分中の HPNA 化合物の濃度は、HPNA 分離ゾーン 120 において低減され、反応ゾーン 106 へとリサイクルされる HPNA 低減分留器残留流 122 を生成する。特定の実施形態では、ブリード流 118 の代わりに又は協同して、一部の HPNA 低減分留器残留流 122 は、ブリード流 126 としてリサイクルループから除去される。ブリード流 126 は、HPNA 低減分留器残留流 122 の約 0～10 V%、1～10 V%、1～5 V% 又は 1～3 V% であってよい。HPNA 化合物を含有する流出流 124 は、HPNA 分離ゾーン 120 から除去される。

40

50

【0059】

反応ゾーン106は、1つ又は複数の固定床、沸騰床、スラリー床、移動床、連続攪拌槽（CSTR）、又は管形反応器を、直列及び／又は並列の配置で具備しうる。反応器は、変換の所望の程度、特定の種類の反応器、供給物特徴、及び所望の製品リストに効果的な条件下で一般に操作される。例えば、これらの条件として、約300～500℃、330～500℃、300～475℃、330～475℃、300～475℃又は330～450℃の範囲の反応温度；約60～300バール、60～200バール、60～180バール、100～300バール、100～200バール、100～180バール、130～300バール、130～200バール、又は130～180バールの範囲の反応圧力；炭化水素供給物の1リットル当たり約2500標準リットル（SLt/Lt）、特定の実施形態では約800～2000SLt/Lt、800～1500SLt/Lt、1000～2000SLt/Lt、又は1000～1500SLt/Ltまでの水素供給率；及び約0.1～10h⁻¹、0.1～5h⁻¹、0.1～2h⁻¹、0.25～10h⁻¹、0.25～5h⁻¹、0.25～2h⁻¹、0.5～10h⁻¹、0.5～5h⁻¹、又は0.5～2h⁻¹の範囲の供給速度が含まれうる。

10

【0060】

相対的に低い水素分圧値を使用するシステムでは、分解反応に水素が入手不可能であることに起因して、HPNA化合物が蓄積する傾向が相対的に大きい。操作者は、典型的には、水素消費増大のコスト増加に対する、HPNA化合物の蓄積のバランスを保たなければならない。しかしながら、本方法におけるように、リサイクルのHPNA化合物が除去される時、触媒ライフサイクルは増加しうる。

20

【0061】

反応ゾーン106で使用する触媒は、元素周期律表のIUPAC群6～10から選択される1つ又は複数の活性金属成分を含有する。特定の実施形態では、活性金属成分は、コバルト、ニッケル、タングステン及びモリブデンのうちの1つ又は複数である。活性金属成分は、典型的には、支持体上に沈着するか又はそうでなければ組み込まれ、これはアルミナ、シリカーアルミナ、シリカ、チタニア、チタニア-シリカ、チタニア-シリケート又はゼオライト等のように非晶質及び／又は構造化されうる。ゼオライトベースの触媒を使用する実施形態では、これらのより大きい分子が触媒の細孔構造内へ拡散することができないために、詳細には反応器中の相対的に低い水素分圧値に起因して、HPNA化合物はリサイクル流中に蓄積する傾向が相対的に大きい。しかしながら、本明細書の方法に基づいて、HPNA化合物をリサイクル流から除去することにより、そのようなゼオライト触媒のライフサイクルが増加する。

30

【0062】

リサイクルを伴う直列流動

図2は、第1の反応ゾーン、第2の反応ゾーン、又は第1及び第2の反応ゾーンの両方へのリサイクルを伴う直列流動水素化分解システムとして動作する、組織化された水素化分解ユニット操作、システム200の別の実施形態の方法流れ図である。システム200は、全般に、第1の反応ゾーン228、第2の反応ゾーン232、分留ゾーン210、及びHPNA分離ゾーン220を備える。

40

【0063】

第1の反応ゾーン228は、全般に、初期供給原料の供給源202、水素ガスの供給源204、及び任意選択でHPNA分離ゾーン220と、流体連通する1つ又は複数の注入口を備え、全て又は一部のHPNA低減反応ゾーン残留流222を含むリサイクル流を受け入れる。放出流230を流出させる、第1の反応ゾーン228の1つ又は複数の排出口は、第2の反応ゾーン232の1つ又は複数の注入口と流体連通している。特定の実施形態では、放出物230は、任意の過剰水素及び軽ガスの分離を伴うことなく、第2の反応ゾーン232へ送り出される。任意選択の実施形態では、1つ又は複数の高圧及び低圧の分離段階が、リサイクル水素の回収用に、第1及び第2の反応ゾーン228、232の間に装備される（図示せず）。

50

【0064】

第2の反応ゾーン232は、全般に、第1の反応ゾーン228の1つ又は複数の排出口、任意選択で付加的水素ガスの供給源205、及び任意選択でHPNA分離ゾーン220と、流体連通する1つ又は複数の注入口を備え、全て又は一部のHPNA低減反応ゾーン残留流222を含むリサイクル流を受け入れる。放出流234を流出させる、第2の反応ゾーン232の1つ又は複数の排出口は、分留ゾーン210の1つ又は複数の注入口と流体連通している（リサイクル水素の回収用の1つ又は複数の高圧及び低圧の分離段階を、その間に任意選択で有する、図示せず）。

【0065】

分留ゾーン210は、典型的には H_2S 、 NH_3 、及び軽質炭化水素（ $C_1 \sim C_4$ ）であるガス212の流出用の1つ又は複数の排出口；36～370℃の温度範囲で沸騰するナフサ及びディーゼル生成物等の生成物214の回収用の1つ又は複数の排出口；並びに約370℃超で沸騰する炭化水素を含む残留分216の流出用の1つ又は複数の排出口を備える。特定の実施形態では、残留分216に関するカットポイント温度（及び対応して、生成物214に関する終点）は、350～400℃又は360～400℃の範囲である。

10

【0066】

分留ゾーン210の残留分排出口は、本明細書に記載のHPNA分離ゾーン220と流体連通しており、HPNA分離ゾーン220は、全般に、HPNA低減分留器残留分222の流出用排出口及びHPNA化合物を含有する流れ224の流出用排出口を備える。HPNA低減分留器残留分222を流出させる排出口は、全て又は一部の流れのリサイクルのために反応ゾーン228及び／又は232の1つ又は複数の注入口と流体連通している。特定の実施形態では、ブリード流218は、HPNA分離ゾーン220の上流で、残留分216から引き出される。付加的な実施形態では、ブリード流226は、ブリード流218に加えて又はその代わりに、HPNA分離ゾーン220の下流で、HPNA低減分留器残留分222から引き出される。これらのブリード流のいずれか又は両方共が水素豊富であり、したがって、特定の燃料油貯蔵所と効果的に組織化されるか、又は流動触媒分解若しくは水蒸気分解方法に対する供給物として役立ちうる（図示せず）。

20

【0067】

システム200の操作では、供給原料流202及び水素流204は、第1の反応ゾーン228に投入される。水素流204は、要求される程度の水素化分解、供給物の種類、及び他の因子を支持するのに効果的な量の水素を含み、且つ反応ゾーン228と232との間の任意選択のガス分離サブシステム（図示せず）からの補給水素、リサイクル水素、反応ゾーン232と分留器210との間の任意選択のガス分離サブシステム（図示せず）からの、且つ／又は分留器ガス流212から取り出される、リサイクル水素を含む任意の組み合わせでありうる。第1の反応ゾーン228は、任意選択で付加的水素流205と共に第2の反応ゾーン232へ送り出される反応放出流230（任意選択でリサイクル水素を回収するための1つ又は複数の高圧及び低圧の分離段階後）の生成に効果的な条件下で動作する。第2の反応ゾーン232は、変換、部分的変換及び未変換の炭化水素を含有する反応放出流234の生成に効果的な条件下で動作する。該反応放出流は、反応ゾーン228及び／又は232で形成されたHPNA化合物を更に含む。

30

40

【0068】

反応放出流234は、分留ゾーン210へ送り出され、一般にガス及び液体生成物並びに副生成物が回収され、HPNA化合物を含有する残留画分が分離される。ガス流212は、典型的には H_2 、 H_2S 、 NH_3 、及び軽質炭化水素（ $C_1 \sim C_4$ ）を含有し、流出され且つ回収され、リサイクル水素の回収用を含み、当技術分野で周知のように更に加工されうる。1つ又は複数の分解生成物流214は、分留器の適切な排出口から流出され、下流の精製器操作において更に加工且つ／又は調合されて、ガソリン、灯油及び／若しくはディーゼル燃料、又は他の石油化学製品が生成されうる。特定の実施形態では（図示せず）、分留ゾーン210は、フラッシュ容器として動作し、例えば、所望のガソリン、灯

50

油及び／又はディーゼル生成物の下流操作の上限温度範囲に相当する範囲のような、好適なカットポイントにおいて重質成分を分離することができる。特定の実施形態では、好適なカットポイントは、350～450℃、360～450℃、370～450℃、350～400℃、360～400℃、370～400℃、350～380℃、又は360～380℃の範囲である。

【0069】

反応ゾーン228及び／又は232で形成されたHPNA化合物を含む、反応放出物からの全て又は一部の分留器残留流216は、処理のためにHPNA分離ゾーン220へ送り出される。特定の実施形態では、反応放出物からの一部の分留器残留分は、ブリード流218として除去される。ブリード流218は、分留器残留分216の約0～10V%、1～10V%、1～5V%又は1～3V%であってよい。分留器残留分中のHPNA化合物の濃度は、HPNA分離ゾーン220において低減され、HPNA低減分留器残留流222を生成する。HPNA化合物を含有する流出流224は、HPNA分離ゾーン220から除去される。特定の実施形態では、ブリード流218の代わりに又は協同して、一部のHPNA低減分留器残留流222は、ブリード流226としてリサイクルループから除去される。ブリード流226は、HPNA低減分留器残留流222の約0～10V%、1～10V%、1～5V%又は1～3V%であってよい。

【0070】

したがって、全て又は一部のHPNA低減分留器残留流222は、流れ222aとして第2の反応ゾーン232へ、流れ222bとして第1の反応ゾーン228へ、又は第1及び第2の反応ゾーン228及び232の両方へとリサイクルされる。例えば、ゾーン228へとリサイクルされる流れ222bは、流れ222の0～100V%、特定の実施形態では0～約80V%、更なる実施形態では0～約50V%を構成し、且つゾーン232へとリサイクルされる流れ222aは、流れ222の0～100V%、特定の実施形態では0～約80V%、更なる実施形態では0～約50V%を構成する。

【0071】

第1の反応ゾーン228は、1つ又は複数の固定床、沸騰床、スラリー床、移動床、連続攪拌槽（CSTR）、又は管形反応器を、直列及び／又は並列の配置で具備しうる。反応器は、第1の反応ゾーン228における変換の所望の程度、特定の種類の反応器、供給物特徴、及び所望の製品リストに効果的な条件下で一般に操作される。例えば、これらの条件として、約300～500℃、330～500℃、300～475℃、330～475℃、300～475℃又は330～450℃の範囲の反応温度；約60～300バール、60～200バール、60～180バール、100～300バール、100～200バール、100～180バール、130～300バール、130～200バール、又は130～180バールの範囲の反応圧力；約2500SLt/Lt、特定の実施形態では約800～2000SLt/Lt、800～1500SLt/Lt、1000～2000SLt/Lt、又は1000～1500SLt/Ltまでの水素供給率；及び約0.1～10h⁻¹、0.1～5h⁻¹、0.1～2h⁻¹、0.25～10h⁻¹、0.25～5h⁻¹、0.25～2h⁻¹、0.5～10h⁻¹、0.5～5h⁻¹、又は0.5～2h⁻¹の範囲の供給速度が含まれうる。

【0072】

第1の反応ゾーン228で使用される触媒は、元素周期律表IUPAC群6～10から選択される1つ又は複数の活性金属成分を含有する。特定の実施形態では、活性金属成分は、コバルト、ニッケル、タングステン及びモリブデンのうちの1つ又は複数である。活性金属成分は、典型的には、支持体上に沈着するか又はそうでなければ組み込まれ、これはアルミナ、シリカアルミナ、シリカ、チタニア、チタニア-シリカ、チタニア-シリケート又はゼオライト等のように非晶質及び／又は構造化されうる。ゼオライトベースの触媒を使用する実施形態では、これらのより大きい分子が触媒の細孔構造内へ拡散することができないために、詳細には反応器中の相対的に低い水素分圧値に起因して、HPNA化合物はリサイクル流中に蓄積する傾向が相対的に大きい。しかしながら、本明細書の方

法に基づいて、HPNA低減残留分が第1の反応ゾーン228へとリサイクルされる実施形態では、HPNA化合物をリサイクル流から除去することにより、そのようなゼオライト触媒のライフサイクルが増加する。

【0073】

第2の反応ゾーン232は、1つ又は複数の固定床、沸騰床、スラリー床、移動床、連続攪拌槽（CSTR）、又は管形反応器を、直列及び／又は並列の配置で具備しうる。反応器は、特定の種類の反応器、供給物特徴、及び所望の製品リストに効果的な条件下で一般に操作される。例えば、これらの条件として、約300～500℃、330～500℃、300～475℃、330～475℃、300～475℃又は330～450℃の範囲の反応温度；約60～300バール、60～200バール、60～180バール、100～300バール、100～200バール、100～180バール、130～300バール、130～200バール、又は130～180バールの範囲の反応圧力；約2500SLt/Lt、特定の実施形態では約800～2000SLt/Lt、800～1500SLt/Lt、1000～2000SLt/Lt、又は1000～1500SLt/Ltまでの水素供給率；及び約0.1～10h⁻¹、0.1～5h⁻¹、0.1～2h⁻¹、0.25～10h⁻¹、0.25～5h⁻¹、0.25～2h⁻¹、0.5～10h⁻¹、0.5～5h⁻¹、又は0.5～2h⁻¹の範囲の供給速度が含まれうる。

10

【0074】

第2の反応ゾーン232で使用される触媒は、元素周期律表IUPAC群6～10から選択される1つ又は複数の活性金属成分を含有する。特定の実施形態では、活性金属成分は、1つ又は複数のコバルト、ニッケル、タングステン及びモリブデンである。第1の反応ゾーンが、硫黄及び窒素等の混入物を低減し、その結果、硫化水素及びアンモニアが第2の反応ゾーン中で最小限度に抑えられる実施形態では、水素化触媒として効果的な活性金属成分は、プラチナ又はパラジウム等の1つ又は複数の貴金属を、単独で又は他の活性金属との組み合わせで含みうる。活性金属成分は、典型的には、支持体上に沈着するか又はそうでなければ組み込まれ、これはアルミナ、シリカアルミナ、シリカ、チタニア、チタニア-シリカ、チタニア-シリケート又はゼオライト等のように非晶質及び／又は構造化されうる。

20

【0075】

ゼオライトベースの触媒を使用する実施形態では、これらのより大きい分子が触媒の細孔構造内へ拡散することができないために、詳細には反応器中の相対的に低い水素分圧値に起因して、HPNA化合物はリサイクル流中に蓄積する傾向が相対的に大きい。しかしながら、本明細書の方法に基づいて、HPNA低減残留分が第2の反応ゾーン232へとリサイクルされる実施形態では、HPNA化合物をリサイクル流から除去することにより、そのようなゼオライト触媒のライフサイクルが増加する。

30

【0076】

リサイクルを伴う2段階

図3は、リサイクルを伴う2段階水素化分解システムとして動作する、組織化された水素化分解ユニット操作、システム300の別の実施形態の方法流れ図である。システム300は、全般に、第1の反応ゾーン336、第2の反応ゾーン340、分留ゾーン310、及びHPNA分離ゾーン320を備える。

40

【0077】

第1の反応ゾーン336は、全般に、初期供給原料の供給源302及び水素ガスの供給源304と、流体連通する1つ又は複数の注入口を備える。放出流338を流出させる、第1の反応ゾーン336の1つ又は複数の排出口は、分留ゾーン310の1つ又は複数の注入口と流体連通している（リサイクル水素の回収用の1つ又は複数の高圧及び低圧の分離段階を、その間に任意選択で有する、図示せず）。

【0078】

分留ゾーン310は、典型的にはH₂S、NH₃、及び軽質炭化水素（C₁～C₄）であるガス312の流出用の1つ又は複数の排出口；36～370℃の温度範囲で沸騰する

50

ナフサ及びディーゼル生成物等の生成物 3 1 4 の回収用の 1 つ又は複数の排出口；並びに約 3 7 0 °C 超で沸騰する炭化水素を含む残留分 3 1 6 の流出用の 1 つ又は複数の排出口を備える。特定の実施形態では、残留分 3 1 6 に関するカットポイント温度（及び対応して、生成物 3 1 4 に関する終点）は、所望のガソリン、灯油及び／又はディーゼル生成物の下流操作の沸点範囲の上限温度に相当する範囲である。

【0079】

分留ゾーン 3 1 0 の残留分排出口は、本明細書に記載の H P N A 分離ゾーン 3 2 0 と流体連通しており、H P N A 分離ゾーン 3 2 0 は、全般に、H P N A 低減分留器残留分 3 2 2 の流出用排出口及び H P N A 化合物を含有する流れ 3 2 4 の流出用排出口を備える。H P N A 低減分留器残留分 3 2 2 を流出させる排出口は、リサイクル流 3 2 2 の全て又は一
10
部分 3 2 2 a のリサイクルのために、第 2 の反応ゾーン 3 4 0 の 1 つ又は複数の注入口と流体連通している。特定の任意選択の実施形態では、一部分 3 2 2 b は、第 1 の反応ゾーン 3 3 6 の 1 つ又は複数の注入口と流体連通している（図 3 中で、破線で表される）。特定の実施形態では、ブリード流 3 1 8 は、H P N A 分離ゾーン 3 2 0 の上流で、残留分 3 1 6 から引き出される。付加的な実施形態では、ブリード流 3 2 6 は、ブリード流 3 1 8 に加えて又はその代わりに、H P N A 分離ゾーン 3 2 0 の下流で、H P N A 低減分留器残留分 3 2 2 から引き出される。これらのブリード流のいずれか又は両方共が水素豊富であり、したがって、特定の燃料油貯蔵所と効果的に組織化されるか、又は流動触媒分解若しくは水蒸気分解方法に対する供給物として役立ちうる（図示せず）。

【0080】

第 2 の反応ゾーン 3 4 0 は、全般に、H P N A 低減分留器残留分 3 2 2 を受け入れるための、H P N A 分離ゾーン 3 2 0 の 1 つ又は複数の排出口、及び水素ガスの供給源 3 0 6 と、流体連通する 1 つ又は複数の注入口を備える。放出流 3 4 2 を流出させる、第 2 の反応ゾーン 3 4 0 の 1 つ又は複数の排出口は、分留ゾーン 3 1 0 の 1 つ又は複数の注入口と流体連通している（リサイクル水素の回収用の 1 つ又は複数の高圧及び低圧の分離段階を、その間に任意選択で有する、図示せず）。

【0081】

システム 3 0 0 の操作では、供給原料流 3 0 2 及び水素流 3 0 4 は、第 1 の反応ゾーン 3 3 6 に投入される。水素流 3 0 4 は、要求される程度の水素化分解、供給物の種類、及び他の因子を支持するのに効果的な量の水素を含み、且つ第 1 の反応ゾーン 3 3 6 と分留
30
ゾーン 3 1 0 との間の任意選択のガス分離サブシステム（図示せず）からの補給水素、リサイクル水素、第 2 の反応ゾーン 3 4 0 と分留ゾーン 3 1 0 との間の任意選択のガス分離サブシステム（図示せず）からの、且つ／又は分留器ガス流 3 1 2 から取り出される、リサイクル水素を含む任意の組み合わせでありうる。第 1 の反応ゾーン 3 3 6 は、分留ゾーン 3 1 0 へ送り出される反応放出流 3 3 8 （任意選択でリサイクル水素を回収するための 1 つ又は複数の高圧及び低圧の分離段階後）の生成に効果的な条件下で動作する。

【0082】

反応放出流 3 3 8 は、分留ゾーン 3 1 0 へ送り出され、一般にガス及び液体生成物並びに副生成物が回収され、H P N A 化合物を含有する残留画分が分離される。ガス流 3 1 2 は、典型的には H_2 、 H_2S 、 NH_3 、及び軽質炭化水素（ $C_1 \sim C_4$ ）を含有し、流出
40
され且つ回収され、リサイクル水素の回収用を含み、当技術分野で周知のように更に加工されうる。1 つ又は複数の分解生成物流 3 1 4 は、分留器の適切な排出口から流出され、下流の精製器操作において更に加工且つ／又は調合されて、ガソリン、灯油及び／若しくはディーゼル燃料、又は他の石油化学製品が生成されうる。特定の実施形態では（図示せず）、分留ゾーン 3 1 0 は、フラッシュ容器として動作し、例えば、所望のガソリン、灯油及び／又はディーゼル生成物の下流操作の上限温度範囲に相当する範囲のような、好適なカットポイントにおいて重質成分を分離することができる。特定の実施形態では、好適なカットポイントは、3 5 0 ~ 4 5 0 °C、3 6 0 ~ 4 5 0 °C、3 7 0 ~ 4 5 0 °C、3 5 0 ~ 4 0 0 °C、3 6 0 ~ 4 0 0 °C、3 7 0 ~ 4 0 0 °C、3 5 0 ~ 3 8 0 °C、又は 3 6 0 ~ 3 8 0 °C の範囲である。

10

20

30

40

50

【0083】

第1の反応ゾーン336で形成されたHPNA化合物を含む、反応放出物からの全て又は一部の分留器残留流316は、処理のためにHPNA分離ゾーン320へ送り出される。特定の実施形態では、反応放出物からの一部の分留器残留分は、ブリード流318として除去される。ブリード流318は、分留器残留分316の約0～10V%、1～10V%、1～5V%又は1～3V%であってよい。分留器残留分中のHPNA化合物の濃度は、HPNA分離ゾーン320において低減され、HPNA低減分留器残留流322を生成する。HPNA化合物を含有する流出流324は、HPNA分離ゾーン320から除去される。特定の実施形態では、ブリード流318の代わりに又は協同して、一部のHPNA低減分留器残留流322は、ブリード流326としてリサイクルループから除去される。ブリード流326は、HPNA低減分留器残留流322の約0～10V%、1～10V%、1～5V%又は1～3V%であってよい。

10

【0084】

したがって、全て又は一部のHPNA低減分留器残留流322は、流れ322aとして第2の反応ゾーン340へ送り出される。特定の実施形態では、全て又は一部のHPNA低減分留器残留流322は、流れ322aとして第2の反応ゾーン340へ、流れ322bとして第1の反応ゾーン336へ、又は第1及び第2の反応ゾーン336及び340の両方へとリサイクルされる。例えば、ゾーン336へとリサイクルされる流れ322bは、流れ322の0～100V%、0～約80V%、又は0～約50V%を構成し、且つゾーン340へとリサイクルされる流れ322aは、流れ322の0～100V%、0～約80V%、又は0～約50V%を構成し、ゾーン340へとリサイクルされる。

20

【0085】

第2の反応ゾーン340は、変換、部分的変換及び未変換の炭化水素を含有する反応放出流342の生成に効果的な条件下で動作する。第2の段階で、反応放出流342は、分留ゾーン310へ送り出され、任意選択で1つ又は複数のガス分離器を通り、リサイクル水素を回収し且つ特定の軽ガスを除去する。

【0086】

第1の反応ゾーン336は、1つ又は複数の固定床、沸騰床、スラリー床、移動床、連続攪拌槽(CSTR)、又は管形反応器を、直列及び／又は並列の配置で具備しうる。反応器は、第1の反応ゾーン336における変換の程度、特定の種類の反応器、供給物特徴、及び所望の製品リストに効果的な条件下で一般に操作される。例えば、これらの条件として、約300～500℃、330～500℃、300～475℃、330～475℃、300～475℃又は330～450℃の範囲の反応温度；約60～300バール、60～200バール、60～180バール、100～300バール、100～200バール、100～180バール、130～300バール、130～200バール、又は130～180バールの範囲の反応圧力；約2500SLt/Lt、特定の実施形態では約800～2000SLt/Lt、800～1500SLt/Lt、1000～2000SLt/Lt、又は1000～1500SLt/Ltまでの水素供給率；及び約0.1～10h⁻¹、0.1～5h⁻¹、0.1～2h⁻¹、0.25～10h⁻¹、0.25～5h⁻¹、0.25～2h⁻¹、0.5～10h⁻¹、0.5～5h⁻¹、又は0.5～2h⁻¹の範囲の供給速度が含まれうる。

30

40

【0087】

第1の反応ゾーン336で使用される触媒は、元素周期律表IUPAC群6～10から選択される1つ又は複数の活性金属成分を含有する。特定の実施形態では、活性金属成分は、コバルト、ニッケル、タングステン及びモリブデンのうちの1つ又は複数であり、典型的には、支持体上に沈着するか又はそうでなければ組み込まれ、これはアルミナ、シリカーアルミナ、シリカ、チタニア、チタニア-シリカ、チタニア-シリケート又はゼオライト等のように非晶質及び／又は構造化されうる。ゼオライトベースの触媒を使用する実施形態では、これらのより大きい分子が触媒の細孔構造内へ拡散することができないために、詳細には反応器中の相対的に低い水素分圧値に起因して、HPNA化合物はリサイ

50

クル流中に蓄積する傾向が相対的に大きい。しかしながら、本明細書の方法に基づいて、HPNA低減残留分が第1の反応ゾーン336へとリサイクルされる実施形態では、HPNA化合物をリサイクル流から除去することにより、そのようなゼオライト触媒のライフサイクルが増加する。

【0088】

第2の反応ゾーン340は、1つ又は複数の固定床、沸騰床、スラリー床、移動床、連続攪拌槽（CSTR）、又は管形反応器を、直列及び／又は並列の配置で具備しうる。反応器は、特定の種類の反応器、供給物特徴、及び所望の製品リストに効果的な条件下で操作される。例えば、これらの条件として、約300～500℃、330～500℃、300～475℃、330～475℃、300～475℃又は330～450℃の範囲の反応温度；約60～300バール、60～200バール、60～180バール、100～300バール、100～200バール、100～180バール、130～300バール、130～200バール、又は130～180バールの範囲の反応圧力；約2500SLt/Lt、特定の実施形態では約800～2000SLt/Lt、800～1500SLt/Lt、1000～2000SLt/Lt、又は1000～1500SLt/Ltまでの水素供給率；及び約0.1～10h、0.1～5h、0.1～2h、0.25～10h、0.25～5h、0.25～2h、0.5～10h、0.5～5h、又は0.5～2hの範囲の供給速度が含まれうる。

10

【0089】

第2の反応ゾーン340で使用される触媒は、元素周期律表のIUPAC群6～10から選択される1つ又は複数の活性金属成分を含有する。特定の実施形態では、活性金属成分は、コバルト、ニッケル、タングステン及びモリブデンのうちの1つ又は複数である。第1の反応ゾーンが、硫黄及び窒素等の混入物を低減させ、その結果、硫化水素及びアンモニアが、第2の反応ゾーン中で最小限度に抑えられる実施形態では、水素化触媒として効果的な活性金属成分は、プラチナ又はパラジウム等の1つ又は複数の貴金属を単独で又は他の活性金属との組み合わせで含みうる。活性金属成分は、典型的には、支持体上に沈着するか又はそうでなければ組み込まれ、これはアルミナ、シリカーアルミナ、シリカ、チタニア、チタニア-シリカ、チタニア-シリケート又はゼオライト等のように非晶質及び／又は構造化されうる。

20

【0090】

ゼオライトベースの触媒を使用する実施形態では、これらのより大きい分子が触媒の細孔構造内へ拡散することができないために、詳細には反応器中の相対的に低い水素分圧値に起因して、HPNA化合物はリサイクル流中に蓄積する傾向が相対的に大きい。しかしながら、本方法に基づいて、HPNA低減残留分が第2の反応ゾーン340へとリサイクルされる実施形態では、HPNA化合物をリサイクル流から除去することにより、そのようなゼオライト触媒のライフサイクルが増加する。

30

【0091】

上述のように、重質多核芳香族化合物形成は、水素化分解ユニット操作者にとって大きな懸念事項である。全ての公知の水素化分解方法及び触媒は、望ましくない副反応を受け、未変換油リサイクル流中に蓄積する重質多核芳香族（HPNA）化合物の形成に至る。HPNA化合物は、水素化分解反応により変換することが事実上不可能であり、且つリサイクル油流中で高濃度レベルまで増加する強い傾向を示す。その濃度が増加するにつれて、反応器システムの性能は持続的に低下し、非効率の且つ非経済的な状態に至る。これらの問題には、本方法は、吸着及びイオン性液体抽出により、リサイクル流からHPNA分子を除去することにより取り組んでいる。実質的にHPNA-無含有又はHPNA低減された処理済みリサイクル流は、水素化分解ユニットの効率的性能、触媒活性、安定性を伸ばし、且つ生成物の収率及び質を高める。

40

【0092】

本発明の方法及びシステムは、図1、図2及び／又は図3と関連して上述されるもの等のように、水素化分解システムの下流に、組織化された吸着及び抽出の操作として既存の

50

精製器に有利に組み込まれ、HPNA化合物がリサイクル流から除去され、リサイクル流からHPNA化合物を除去する精製器水素化分解ユニット操作に柔軟性がもたらされ、一部のリサイクル流をパージする必要が回避され、それによりユニット操作の全般的効率が改善されうる。

【0093】

本明細書に記載の水素化分解システム100、200及び300中で組織化されたHPNA分離ゾーン120、220及び320、並びに当業者には明白なそれに対する変形形態は、残留分リサイクル流からHPNA化合物を除去するのに効果的である。これらの残留画分は、反応ゾーンで形成されたHPNA化合物を含有し、HPNA分離ゾーンで処理されてHPNA化合物が分離され、且つ低減-HPNAの水素化分解された残留流が生成される。

10

【0094】

本明細書の様々な実施形態に基づいて、HPNA化合物を含有する水素化分解された残留画分は、イオン性液体の抽出及び吸着に付され、即ち実施形態1又は実施形態2と一致するいずれかの順序で、HPNAを除去し且つHPNA低減の水素化分解された残留画分を形成するのに好適な反応条件下で処理される。残留画分は、主にナフテン系及びパラフィン系である。

【0095】

図5を参照すると、水素化分解器リサイクル流及び供給物からHPNAを除去するための、吸着ゾーン、イオン性液体抽出ゾーン、及び分離ゾーンを備える方法及びシステム500が模式的に例示される。方法及びシステム500は、上述された120、220、又は320のいずれかでありうるということが理解されよう。

20

【0096】

吸着ゾーン510は、HPNA/HPNA前駆物質が豊富である水素化分解器残留供給物116、216又は316、及び水素化分解器残留分リサイクル流503を受け入れるための注入口を備える。除去されたHPNA及びHPNA前駆物質の大部分を有する吸着カラム510からの放出物512は、抽出器560の注入口に送られる。抽出器560はまた、1つ又は複数のイオン性液体からなるイオン性液体流542を受け入れるための注入口も有する。抽出器560は、イオン性液体を用いて、炭化水素油から残存するHPNA/HPNA前駆物質を抽出する。

30

【0097】

抽出器560からの、抽出されたHPNA/HPNA前駆物質は、イオン性液体と共に流れ524を介して、溶媒抽出器540の注入口に送られる。抽出器540は、溶媒流562を介して導入された有機極性溶媒を使用して、イオン性液体からHPNA/HPNA前駆物質を分離する。回収されたイオン性液体は、流れ542を介して抽出器560へとリサイクルされる。残留する溶媒及びHPNA/HPNA前駆物質は、溶媒抽出器540から流れ544を介して溶媒回収ユニット550に送られ、そこで溶媒は回収され、流れ554を介して溶媒抽出器540に戻りリサイクルされる。残存するHPNA/HPNA前駆物質は、溶媒回収ユニットから流れ124、流れ224、又は流れ324を介して回収される。

40

【0098】

実質的にHPNA/HPNA前駆物質又はイオン性液体を無含有ではない処理済み流522は、抽出器560から液液分離器530に送られる。任意の残存するイオン性液体及びHPNA/HPNA前駆物質は、残りの炭化水素流から分離され、流れ534を介して液液分離器530から流出する。HPNA化合物及びHPNA前駆物質並びにイオン性液体流534は、溶媒抽出器540に送られる前に、HPNA/HPNA前駆物質及びイオン性液体流524と混合される。次に、HPNA低減分留器残留分122、222、又は322は、HPNA/HPNA前駆物質を実質的に無含有であり、水素化分解ユニットへの供給物として回収されうる（図示せず）。

【0099】

50

図6を参照すると、水素化分解器供給物からHPNA化合物及びHPNA前駆物質を除去するための方法及びシステム600が模式的に例示される。該システムは、イオン性液体抽出ゾーン、吸着ゾーン、及び分離ゾーンを備える。方法及びシステム600は、上述された120、220、又は320のいずれかでありうるということが理解されよう。

【0100】

イオン性液体抽出ゾーンは、HPNA化合物及びHPNA前駆物質が豊富である水素化分解器残留供給物116、216、又は316、イオン性液体流642、及び水素化分解器残留分リサイクル流603を受け入れるための注入口を有する抽出器660を備える。抽出器660は、イオン性液体を用いて、大部分のHPNA化合物及びHPNA前駆物質を抽出する。

10

【0101】

抽出器660からの、抽出されたHPNA/HPNA前駆物質は、イオン性液体と共に、流れ624を介して溶媒抽出器640の注入口に送られる。抽出器640は、溶媒流662を介して導入された極性有機溶媒を使用して、イオン性液体からHPNA/HPNA前駆物質を分離する。回収されたイオン性液体は、流れ642を介して抽出器660へとリサイクルされる。残留する溶媒及びHPNA/HPNA前駆物質は、溶媒抽出器640から流れ644を介して溶媒回収ユニット650に送られ、そこで溶媒は回収され、流れ654を介して溶媒抽出器640に戻りリサイクルされる。残存するHPNA/HPNA前駆物質は、溶媒回収ユニットから流れ124、流れ224、又は流れ324を介して回収される。

20

【0102】

大部分の除去されたHPNA/HPNA前駆物質及びイオン性液体を有する処理済み流622は、抽出器660から液液分離器630に送られる。残存するイオン性液体及びHPNA/HPNA前駆物質は、炭化水素流から分離され、流れ634を介して液液分離器630から流出する。HPNA/HPNA前駆物質及びイオン性液体流634は、溶媒抽出器640に送られる前に、HPNA/HPNA前駆物質及びイオン性液体流624と混合される。

【0103】

実質的に低減された含有量のHPNA/HPNA前駆物質を有する流れ632は、吸着カラム610に送られ、任意の残存するHPNA/HPNA前駆物質又はイオン性液体が除去される。吸着カラム610からの、HPNA/HPNA前駆物質を実質的に無含有である分留器残留流122、222、又は322は、水素化分解ユニットへの供給物としての使用のために回収される。

30

【実施例】

【0104】

以下の実験室実施例は、水素化分解器残留分からのHPNA化合物及び前駆物質の分離における本方法の有効性を実証する。

【0105】

(実施例1)

イオン性液体抽出

80グラムの水素化分解ユニット残留分及び20グラムのイオン性液体の1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム-ヘキサフルオロホスフェートの混合物を50℃まで加熱し、30分間50℃において連続的に攪拌した。その後、該混合物に、100ccのペンタンを攪拌しながら添加し、構成要素を十分に接触させた。該混合物を分液漏斗に移し、イオン性液体と油-ペンタン混合物を分離した。油-ペンタン混合物から、ロータリーエバポレーター中でペンタンを蒸発させ、処理済み水素化分解ユニット残留分流を回収した。該実施例に関する物質収支をTable 1 (表1)に示す。

40

【0106】

(実施例2)

イオン性液体抽出に続いて吸着

50

80グラムの水素化分解ユニット残留分及び20グラムのイオン性液体の1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム-ヘキサフルオロホスフェートの混合物を50℃まで加熱し、30分間50℃において連続的に攪拌した。その後、該混合物に、100ccのペンタンを攪拌しながら添加し、構成要素を十分に接触させた。該混合物を分液漏斗に移し、イオン性液体と油-ペンタン混合物を分離した。油-ペンタン混合物を、60グラムのアタパルガスクレイを含むカラムを通過させた。カラム放出物を収集し、無色放出物がカラムから得られるまで、更にペンタンを添加した。ロータリーエバポレーター中でペンタンを蒸発させ、処理済み水素化分解器残留流を得た。本実施例に関する物質収支をTable 1 (表1) に示す。

【0107】

10

(実施例3)

吸着に続いてイオン性液体抽出

80グラムの水素化分解ユニット残留分と100ccのペンタンの混合物を攪拌し、油を溶解させた。この溶液を、60グラムのアタパルガスクレイを含むカラムを通過させた。カラム放出物を収集し、無色放出物がカラムから得られるまで、更にペンタンを添加し、これら全てを収集し、20グラムのイオン性液体の1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム-ヘキサフルオロホスフェートと混合した。この混合物を加熱し、連続的に攪拌しながら30分間、50℃で維持した。該混合物を、油相からイオン性液体を分離するために分液漏斗に移した。ロータリーエバポレーター中でペンタンを蒸発させ、処理済み水素化分解器残留流を回収した。本実施例に関する物質収支をTable 1 (表1) に示す。

20

【0108】

【表1】

Table 1-物質収支

実施例	1	2	3
水素化分解器残留分	80.0	80.5	80.3
イオン性液体*	20.0	20.1	20.1
流入合計	100.0	100.6	100.4
処理済み水素化分解器残留分	80.1	80.1	78.3
イオン性液体*プラス抽出物	16.6	17.8	17.1
流出合計	96.7	97.9	95.4
MB%	96.7	97.3	95.0

30

【0109】

上述のように、利用したイオン性液体は、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム-ヘキサフルオロホスフェートであった。

【0110】

40

実施例1及び実施例2からの生成物を、高圧液体クロマトグラフィー (HPLC) 法を使用して、HPNA分子に関して分析した。結果をTable 2 (表2)、Table 3 (表3) 及びTable 4 (表4) に要約する。これらの分子の構造を図4に示す。

【0111】

【表 2】

Table 2-実施例1に関するHPNA分布

HPNAs	環数	供給物	生成物	除去率
		ppmw	ppmw	W%
ベンゾペリレン	6	1540	1421	7.7
コロネン	7	201	194	3.3
メチルコロネン	7	204	196	3.7
ナフテノコロネン	7	79	80	-0.9
ジベンゾコロネン	9	26	24	7.5
オバレン	10	15	13	12.1
		2065	1928	6.6

10

【0 1 1 2】

【表 3】

20

Table 3-実施例2に関するHPNA分布

HPNAs	環数	供給物	生成物	除去率
		ppmw	ppmw	W%
ベンゾペリレン	6	1540	1266	17.8
コロネン	7	201	135	33.1
メチルコロネン	7	204	111	45.4
ナフテノコロネン	7	79	49	38.1
ジベンゾコロネン	9	26	4	85.1
オバレン	10	15	2	88.6
合計		2065.0	1567	24.1

30

【0 1 1 3】

【表 4】

Table 4-実施例3に関するHPNA分布

HPNAs	環数	供給物	生成物	除去率
		ppmw	ppmw	W%
ベンゾペリレン	6	1540	1099	28.6
コロネン	7	201	103	48.8
メチルコロネン	7	204	87	57.5
ナフテノコロネン	7	79	38	51.5
ジベンゾコロネン	9	26	3	90.2
オバレン	10	15	1	92.6
合計		2065	1331	35.5

【0114】

水素化分解ユニット中で加工するのに最も困難なHPNA化合物は、10個以上の縮合芳香環から形成される分子である。Table 2（表2）に示されるように、10ー環オバレンの除去率は、イオン性液体抽出後に12W%のみである。しかしながら、2段階処理において、イオン性液体抽出工程に吸着工程を付け加えると、水素化分解残留分流出から92W%もの量のオバレンが除去された。

【0115】

上述の方法の、組み合わせた、吸着に続く抽出工程及び抽出に続く吸着工程は両方共、実質的に全てのHPNA化合物及びHPNA前駆物質の除去において、供給物及び／又は水素化分解器残留分リサイクル流の著しい損失を伴うことなく、高度に効率的且つ効果的である。

【0116】

本発明の方法及びシステムは、上記及び添付の図面において記載されるが、しかしながら、当業者にとって修正形態は明白であり、且つ本発明に関する保護範囲は、以下の特許請求の範囲により決定されるべきである。

【符号の説明】

【0117】

- 100 組織化された水素化処理システム、システム、水素化分解システム
- 102 初期供給原料の供給源、供給原料流
- 104 水素ガスの供給源、水素流
- 106 反応ゾーン
- 108 放出流、反応放出流
- 110 分留ゾーン
- 112 ガス、分留器ガス流、ガス及び液体生成物並びに副生成物、ガス流
- 114 生成物、ガス及び液体生成物並びに副生成物、分解生成物流
- 116 残留流、残留分、分留器残留分排出口、残留画分、分留器残留流、分留器残留分、水素化分解器残留供給物
- 118 ブリード流
- 120 HPNA分離ゾーン
- 122 HPNA低減分留器残留分、HPNA低減分留器残留流、分留器残留流
- 124 HPNA／HPNA前駆物質流、HPNA化合物を含有する流出流
- 126 ブリード流
- 200 システム、水素化分解システム

2 0 2	初期供給原料の供給源、供給原料流	
2 0 4	水素ガスの供給源、水素流	
2 0 5	付加的水素ガスの供給源、付加的水素流	
2 1 0	分留ゾーン、分留器	
2 1 2	ガス、分留器ガス流、ガス流	
2 1 4	生成物、分解生成物流	
2 1 6	残留分、分留器残留流、分留器残留分、水素化分解器残留供給物	
2 1 8	ブリード流	
2 2 0	H P N A 分離ゾーン	
2 2 2	H P N A 低減反応ゾーン残留流、H P N A 低減分留器残留分、H P N A 低減	10
分留器残留流		
2 2 6	ブリード流	
2 2 8	第 1 の反応ゾーン、反応ゾーン	
2 3 0	放出流、放出物、反応放出流	
2 3 2	第 2 の反応ゾーン、反応ゾーン	
2 3 4	放出流、反応放出流	
3 0 0	システム	
3 0 2	初期供給原料の供給源、供給原料流	
3 0 4	水素ガスの供給源、水素流	
3 0 6	水素ガスの供給源	20
3 1 0	分留ゾーン	
3 1 2	分留器ガス流、ガス流、ガス	
3 1 4	生成物、分解生成物流	
3 1 6	残留分、分留器残留流、分留器残留分、水素化分解器残留供給物	
3 1 8	ブリード流	
3 2 0	H P N A 分離ゾーン	
3 2 2	H P N A 低減分留器残留分、リサイクル流、H P N A 低減分留器残留流	
3 2 6	ブリード流	
3 3 6	第 1 の反応ゾーン	
3 3 8	放出流、反応放出流	30
3 4 0	第 2 の反応ゾーン	
3 4 2	放出流、反応放出流	
5 0 0	システム	
5 0 3	水素化分解器残留分リサイクル流	
5 1 0	吸着ゾーン、吸着カラム	
5 1 2	放出物	
5 2 2	処理済み流	
5 2 4	H P N A / H P N A 前駆物質及びイオン性液体流	
5 3 0	液液分離器	
5 4 0	溶媒抽出器、抽出器	40
5 4 2	イオン性液体流	
5 5 0	溶媒回収ユニット	
5 6 0	抽出器	
5 6 2	溶媒流	
6 0 0	システム	
6 0 3	水素化分解器残留分リサイクル流	
6 1 0	吸着カラム	
6 2 4	H P N A / H P N A 前駆物質及びイオン性液体流	
6 3 0	液液分離器	
6 4 0	溶媒抽出器、抽出器	50

6 4 2 イオン性液体流
 6 5 0 溶媒回収ユニット
 6 6 0 抽出器
 6 6 2 溶媒流

【図 1】

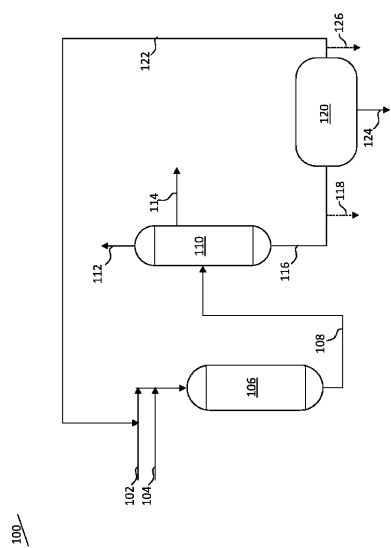


FIG. 1

【図 2】

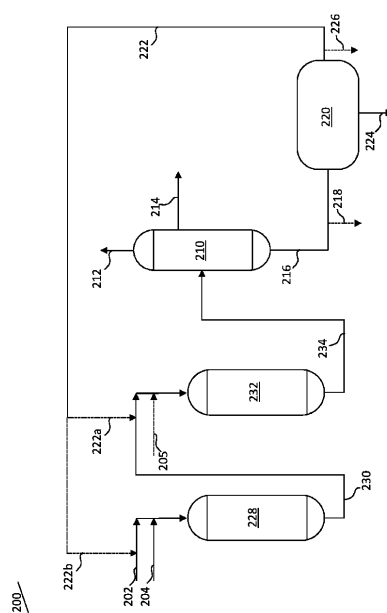


FIG. 2

【図 3】

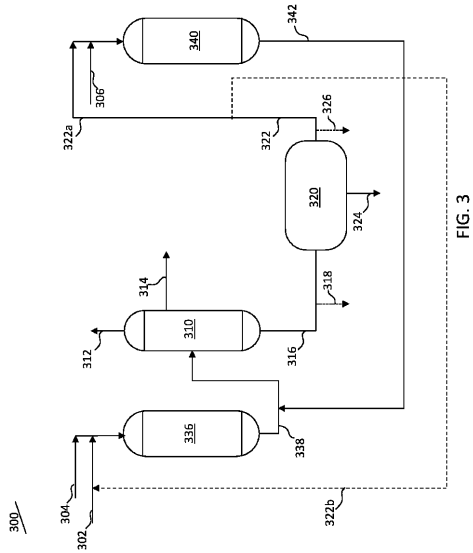


FIG. 3

【図 4】

HPNAs	環数	構造
ベンゾペリレン	6	
コロネン	7	
メチルコロネン	7	
ナフテノコロネン	7	
ジベンゾコロネン	9	
オバレン	10	

FIG. 4

【図 5】

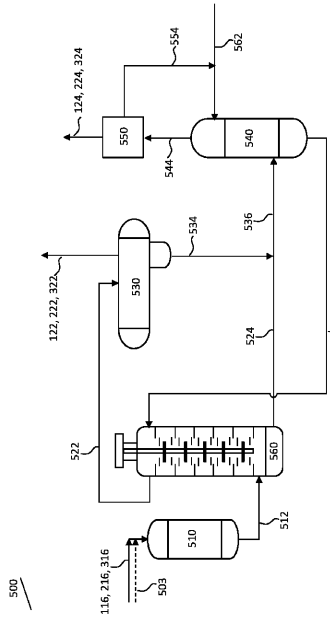


FIG. 5

【図 6】

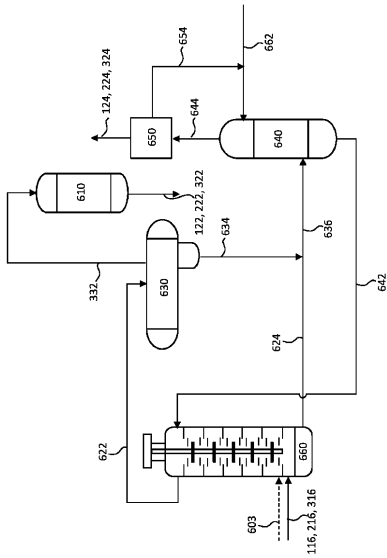


FIG. 6

フロントページの続き

(72)発明者 オマー・レファ・コセオグル
サウジアラビア・31311・ダーラン・サウジ・アラムコ・ピー・オー・ボックス・8560

審査官 森 健一

(56)参考文献 特表2014-507526 (JP, A)
特開昭60-11586 (JP, A)
国際公開第2015/191244 (WO, A1)
国際公開第2011/026975 (WO, A1)

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