

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-47745

(P2010-47745A)

(43) 公開日 平成22年3月4日(2010.3.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C10G 3/00 (2006.01)	C10G 3/00	Z 4G073
B01J 27/19 (2006.01)	B01J 27/19	M 4G169
B01J 29/74 (2006.01)	B01J 29/74	M 4H129
C01B 39/48 (2006.01)	C01B 39/48	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L 外国語出願 (全 44 頁)

(21) 出願番号	特願2009-149238 (P2009-149238)	(71) 出願人	591007826 イエフベ
(22) 出願日	平成21年6月24日 (2009. 6. 24)		フランス国 92852 リュエイユ マ
(31) 優先権主張番号	0803531		ルメゾン セデックス アヴニユ ド ボ
(32) 優先日	平成20年6月24日 (2008. 6. 24)		ワーブレオ 1エ4
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100083149 弁理士 日比 紀彦
		(74) 代理人	100060874 弁理士 岸本 瑛之助
		(74) 代理人	100079038 弁理士 渡邊 彰
		(74) 代理人	100106091 弁理士 松村 直部

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 中間の気液分離を伴わずに再生可能な源からの仕込原料を良好な品質のディーゼル燃料ベースにゼオライト触媒を用いて転化する方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 中間の気液分離を伴わずに再生可能な源からの仕込原料を処理して、優れた品質のディーゼル燃料ベースを製造する方法を提供する。

【解決手段】 用いられる仕込原料は、未加工植物油または予備精製段階に事前に付された油、動物脂肪、またはこのような仕込原料の混合物であり、a) 水素化処理する段階、b) 炭化水素含有ベースを分離する段階、c) 窒素化合物を除去する段階、d) 水素化異性化する段階、e) ディーゼル燃料ベースを分離する段階から構成される、高いディーゼル燃料ベースの収率がこのような仕込原料から得られることを可能にする方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

再生可能な源からの仕込原料を処理する方法であって、

a) 水添脱水素化機能を有し、かつ無定形担体を含む固定床触媒の存在下に、 $200 \sim 450$ の範囲にわたる温度、 $1 \sim 10 \text{ MPa}$ の範囲にわたる圧力、 $0.1 \sim 10 \text{ h}^{-1}$ の範囲にわたる毎時空間速度で、水素/仕込原料の比が $150 \sim 750 \text{ Nm}^3$ (水素) / m^3 (仕込原料) の範囲にわたるように仕込原料と混合された水素の総量の存在下に水素化処理する段階、

b) 段階 a) からの流出物から、水の少なくとも一部および少なくとも 1 種の炭化水素含有ベースを分離する段階、

c) 段階 b) からの前記炭化水素含有ベースから窒素化合物を除去する段階、

d) 固定床水素化異性化選択的触媒の存在下に、段階 c) からの前記炭化水素含有ベースの少なくとも一部を水素化異性化する段階であって、該触媒は、少なくとも 1 種の第 VIII 族金属および/または少なくとも 1 種の第 VI B 族金属と、少なくとも 1 種の一次元 10 MR ゼオライトモレキュラーシーブとを含み、該段階は、 $150 \sim 500$ の範囲にわたる温度、 $1 \sim 10 \text{ MPa}$ の範囲にわたる圧力、 $0.1 \sim 10 \text{ h}^{-1}$ の範囲にわたる毎時空間速度で、水素/仕込原料の比が $70 \sim 1000 \text{ Nm}^3 / \text{m}^3$ (仕込原料) の範囲にわたるように仕込原料と混合された水素の総量の存在下に行われる、段階、

e) 段階 d) からの流出物から、水素、ガスおよび少なくとも 1 種のディーゼル燃料ベースを分離する段階、

を包含する方法。

【請求項 2】

段階 a) は、水素/仕込原料の比が $150 \sim 650 \text{ Nm}^3$ (水素) / m^3 (仕込原料) の範囲にわたるように仕込原料と混合された水素の総量の存在下に操作する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

段階 a) は、水素/仕込原料の比が $150 \sim 600 \text{ Nm}^3$ (水素) / m^3 (仕込原料) の範囲にわたるように仕込原料と混合された水素の総量の存在下に操作する、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

段階 c) は、イオン交換樹脂により行われる、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 5】

前記水素化異性化触媒の一次元 10 MR ゼオライトモレキュラーシーブは、単独または混合物で利用される、 $\text{NU} - 10$ 等の TON 構造型、 $\text{EU} - 1$ および $\text{ZSM} - 50$ の中から選択される EUO のゼオライトモレキュラーシーブの中から選択され、または、単独または混合物で利用される、ゼオライトモレキュラーシーブ $\text{ZSM} - 48$ 、 $\text{ZBM} - 30$ 、 $\text{IZM} - 1$ 、 $\text{COK} - 7$ 、 $\text{EU} - 2$ および $\text{EU} - 11$ の中から選択される、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 6】

前記一次元 10 MR ゼオライトモレキュラーシーブは、単独または混合物の、ゼオライトモレキュラーシーブ $\text{ZSM} - 48$ 、 $\text{ZBM} - 30$ 、 $\text{IZM} - 1$ および $\text{COK} - 7$ の中から選択される、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記一次元 10 MR ゼオライトモレキュラーシーブは、単独または混合物の、ゼオライトモレキュラーシーブ $\text{ZSM} - 48$ および $\text{ZBM} - 30$ の中から選択される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記一次元 10 MR ゼオライトモレキュラーシーブは、 $\text{ZBM} - 30$ である、請求項 7 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 9】

前記一次元 10MRゼオライトモレキュラーシーブは、トリエチレンテトラミン有機構造化剤を用いて合成された ZBM-30 である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記水素化異性化触媒は、少なくとも 1 種の第 VIII 族貴金属または少なくとも 1 種の第 VIB 族金属のいずれかを、少なくとも 1 種の第 VIII 族非貴金属と組み合わせて含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 11】

前記水素化異性化触媒は、白金およびパラジウムを含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 つに記載の方法。

10

【請求項 12】

仕込原料は、トリグリセリドおよび脂肪酸またはエステルを本質的に含有し、6 ~ 25 個の範囲にわたる多数の炭素原子を有する炭化水素脂肪鎖を有する植物油および動物脂肪の全部からなり、前記油は、パーム、パームナッツ、コブラ、ヒマシおよび綿油、ピーナッツ、亜麻仁、ハマナおよびジャトロファの油、遺伝子改変またはハイブリダイゼーションを経たヒマワリまたはセイヨウアブラナに由来する全ての油、並びに、藻類油、廃棄台所油または動物油であり得る、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

欧州共同体における燃料のニーズ、特に、ディーゼル燃料ベースのニーズの急速な成長によって特徴付けられる国際的な状況において、従来の精製および燃料産生計画において統合され得る新しい再生可能なエネルギー源についての研究が主要な挑戦になった。

20

【0002】

精製法における、リグノセルロースバイオマスの転化または植物油の製造に由来する植物起源または動物脂肪の新生成物の統合は、したがって、化石材料のコストの増加のために、最近数年内において新たな興味を知った。同様に、従来のバイオ燃料（主として、エタノールまたは植物油のメチルエステル）は、ガソリンプールにおける石油タイプの燃料に対する補足物としての実際の地位を獲得した。加えて、植物油または動物脂肪を用いる今日知られる方法は、CO₂ 放出の原因であり、これは、環境上へのそれらの否定的な効果について知られている。これらのバイオ供給源のより良好な使用、例えば、ガソリンプールにおけるそれらの統合は、したがって、疑問の余地のない利点であるだろう。

30

【0003】

環境についての高い関心と結び付けられる、ディーゼル燃料に対する高い需要は、再生可能な源から来る仕込原料を使用することの興味を強める。このような仕込原料の例は、植物油、動物脂肪（未加工または予備処理に付されたもの）、並びに、このような仕込原料の混合物である。これらの仕込原料は、トリグリセリドまたはエステルまたは脂肪酸型の化学構造を含有し、このものの炭化水素鎖の構造および長さは、ディーゼル燃料中に存在する炭化水素に匹敵する。

【0004】

可能なアプローチは、エステル転移反応により植物油タイプの仕込原料を転化することに存する。このような仕込原料を本質的に構成するトリグリセリドは、その時、アルコールおよび触媒の存在下に、対応するエステルに転化される。このアプローチの以下の欠点が挙げられ得る：a) エステル中の酸素の存在に起因する NO_x 排出の増加；b) 360 程度というかなり高い沸点、これは、終点規制に合致するという問題を引き起こし得る。

40

【背景技術】

【0005】

特許文献 1 には、中間留出液を製造するための脱炭酸による再生可能な源からの仕込原料の転化が記載されている。この選択肢の利点は、必要な水素消費を制限することに存す

50

る。この方法は、場合による予備処理段階と、次のS A P O - 1 1、S A P O - 4 1、Z S M - 2 2、フェリエライトまたはZ S M - 2 3の中から選択されるモレキュラーシーブと、パラジウム、白金およびニッケルの中から選択される第VIII族金属とを含有する触媒を用いる異性化段階とを含み、この方法は、200～500の範囲にわたる温度、2～15MPaの範囲にわたる圧力で操作し、用いられる触媒は金属性の触媒である。しかしながら、この方法により得られるディーゼル燃料ベースの収率は最大化されていない。

【0006】

特許文献2には、植物油（セイヨウアブラナ、パーム、ダイズ、ヒマワリ）またはリグノセルロースバイオマスを、これらの化合物の水素化処理または水素化精製の後に、コバルトおよびモリブデンをベースとする触媒の存在下に、350～450の範囲にわたる温度および約4.8～15.2MPaの範囲にわたる圧力で飽和炭化水素に直接転化することから製造されるディーゼル燃料ベースを製造する方法が記載されている。これらの条件は、高いセタン価を有する生成物を得ることを可能にする。こうして得られたプロセタン添加物は、5～30容積%の範囲にわたる比率でディーゼル燃料と混合される。しかしながら、この方法は、メタン化または水性ガスシフト反応（water-gas shift reaction）に起因して大きい水素消費量を伴うという大きな欠点を有する。加えて、トリグリセリド中に含まれる酸素は、一般的には、酸素中においてコストがかかる水素化処理触媒存在下の水素化脱酸素によって分解される。

【0007】

特許文献3には、得られた線状（linear）パラフィンの低温時特性を向上させるために、水素化処理段階と、次の、水素化異性化段階とを含み、中間のストリッピング段階が好ましくは行われる方法が記載されている。水素化異性化段階において用いられた触媒は、S A P O - 1 1、S A P O - 4 1、Z S M - 2 2、フェリエライトまたはZ S M - 2 3の中から選択されるモレキュラーシーブタイプの酸性担体上に分散されたパラジウム、白金およびニッケルの中から選択された第VIII族金属を含む金属性活性相からなる二機能性触媒であり、前記方法は、200～500の範囲にわたる温度および2～15MPaの範囲にわたる圧力で操作する。しかしながら、このタイプの固体を用いると、ディーゼル燃料製造のための中間留出液の収率の損失につながる。

【0008】

本発明の一つの利点は、再生可能な源から来る仕込原料から、高いディーゼル燃料ベースの収率を得ることを可能にしつつ、低減させられた水素消費を可能にする方法を提供することである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】欧州特許出願公開第1681337号明細書

【特許文献2】米国特許第4992605号明細書

【特許文献3】欧州特許出願公開第1741768号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、再生可能な源から来る仕込原料をディーゼル燃料ベースに転化する連続的な方法に関する。

【0011】

最初の仕込原料は、再生可能な源、例えば、植物または動物起源の油および脂肪、またはこのような仕込原料の混合物に由来し、トリグリセリドおよび/または脂肪酸および/またはエステルを含有している。未加工または精製済みであり得る、可能性のある植物油は、全体的にまたは部分的に、以下の植物：セイヨウアブラナ、ヒマワリ、ダイズ、パーム、パームナッツ、オリーブ、ココナッツ、ジャトロファに由来し得るが、このリストは制限的ではない。藻類油または魚油も適切である。可能性のある脂肪の例は、全て

10

20

30

40

50

の動物脂肪、例えば、ラード等、または食品産業または仕出し産業からの残渣からなる脂肪である。

【0012】

このように規定される仕込原料は、トリグリセリドおよび/または脂肪酸構造を含有し、その脂肪鎖は、8～25個の範囲にわたる多数の炭素原子を含有する。

【0013】

本発明による最初の仕込原料の転化の際に製造された炭化水素は、

a) 機構がカルボニル基のアルキル基への水素化の機構である場合には、最初の脂肪酸鎖の炭素原子数に等しい多数の炭素原子、

b) 含まれる機構が脱炭酸/脱カルボニル化である場合には、最初の脂肪酸鎖よりも1つ少ない炭素原子を含む炭化水素鎖、

c) ディーゼル燃料についての現行の標準に匹敵する低温時強度特性およびセタン価を得るための調節された炭化水素分枝度

によって特徴付けられる。

【0014】

転化の選択肢a)およびb)は、一般的に共存することは技術の状況から周知である。

本発明において記載された方法は、結果として、ディーゼル燃料の収率を最大にすることおよびa)において記載された水素化機構を促進することを目的とする。触媒および操作条件の選択は、それ故に、水素化を優先する選択性の方に向ける傾向があるが、その一方で、水素消費、特に、不要な反応出現をもたらす水素消費を最低限必要な程度に制限しようとする。加えて、本発明において記載された方法はまた、ディーゼル燃料留分のパラフィン的大幅に異性化し、その一方で、不要なより軽質のフラクション、例えばナフサ留分への分解を制限することを目的とする。

【0015】

製造されたディーゼル燃料ベースは、優れた品質のものである：

それらは、

・低い硫黄、窒素および芳香族化合物の含有量、

・形成された炭化水素の実質的なパラフィン性の構造に起因して優れたセタン価、

・留分のパラフィンの異性化度に起因して良好な低温時強度特性、

・低い密度(一般的には800kg/m³未満)；これは、最大845kg/m³であるディーゼル燃料プールについての規格がより容易に得られる限りにおいて有利である；を有する。

【0016】

本発明の一つの目的は、再生可能な源からの仕込原料を処理する方法であって、水素化処理段階と、次の、水分離段階と、得られた炭化水素ベースから窒素化合物を除去してから前記炭化水素ベースの水素化異性化する段階、すなわち、中間の気液分離段階を伴わない水素化処理/水素化異性化の配列とを包含する方法を提供することである。

【0017】

本発明の別の目的は、水素化処理および水素化異性化段階の間に、中間の気液分離段階を伴わずに、連続的に、水除去段階および窒素化合物除去段階を行うことによって、H₂S等の硫黄含有汚染物質が除かれていない水素化処理された流出物の処理を可能にすることである。

【0018】

本発明のさらなる目的は、水素化処理段階の後に除去されていない硫黄化合物の存在下に、特定の硫黄抵抗性触媒の存在中で水素化異性化段階を行うことである。

【0019】

それ故に、本発明の一つの利点は、低減した水素消費量を可能にする正確な操作条件下に操作する水素化処理段階a)と特定の水素化異性化触媒を用いる水素化異性化段階との組合せを用いて、中間の気液分離を伴わないで、硫黄含有汚染物質を含む水素化処理された流出物を処理することと高いディーゼル燃料ベースの収率、並びに低減したH₂消費量

10

20

30

40

50

を得ることとの両方を可能にすることである。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明は、再生可能な源からの仕込原料を処理する方法であって、

a) 水添脱水素化 (hydro-dehydrogen) 機能を有しかつ無定形担体を含む固定床触媒の存在下、200～450 の範囲にわたる温度、1～10 MPa の範囲にわたる圧力、0.1～10 h⁻¹ の範囲にわたる毎時空間速度、水素 / 仕込原料比が 150～750 Nm³ (水素) / m³ (仕込原料) であるような仕込原料と混合された水素全量の存在中での水素化処理段階、

b) 段階 a) からの流出物から、水の少なくとも一部および少なくとも 1 種の炭化水素含有ベースを分離する段階、

c) 段階 b) からの前記炭化水素含有ベースから窒素化合物を除去する段階、

d) 固定床水素化異性化選択触媒であって、少なくとも 1 種の第 VIII 族金属および / または少なくとも 1 種の第 VI B 族金属と、少なくとも 1 種の一次元 10 MR ゼオライトモレキュラーシーブとを含む触媒の存在下に、段階 c) からの前記炭化水素含有ベースの少なくとも一部を水素化異性化する段階であって、150～500 の範囲にわたる温度、1～10 MPa の範囲にわたる圧力、0.1～10 h⁻¹ の範囲にわたる毎時空間速度で、水素 / 仕込原料比が 70～1000 Nm³ / m³ (仕込原料) の範囲にわたるように仕込原料と混合された水素の全量の存在中で行われる、段階、

e) 段階 d) からの流出物から、水素、ガスおよび少なくとも 1 種のディーゼル燃料ベースを分離する段階

を包含する、方法に関する。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】図1は、本発明の実施を示すフロー図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明は、特に、再生可能な源から来る仕込原料から新しい環境基準に対応するディーゼル燃料ベースを調製することに捧げられる。

【0023】

これらの仕込原料は、植物油および動物脂肪であって、トリグリセリドおよび脂肪酸またはエステルを本質的に含有し、炭化水素脂肪鎖が 6～25 個の多数の炭素原子を有するものの全てからなる。これらの油は、パーム、パームナッツ、コブラ、ヒマシおよび綿油、ピーナッツ、亜麻仁、ハマナおよびジャトロファ油、例えば、遺伝子改変またはハイブリダイゼーションを経たヒマワリまたはセイヨウアブラナ種に由来する全ての油、並びに、藻類油であり得る。廃棄台所油、種々の動物油、例えば、魚油、獣油、ラードも用いられ得る。

【0024】

これらの油の 15 での密度は、850～970 kg / m³ の範囲にわたり、40 でのそれらの運動学的速度は、20～400 mm² / s、より一般的には 30～50 mm² / s の範囲にわたる。

【0025】

これらの仕込原料は、硫黄、窒素および芳香族化合物を含まないか、またはその含有量は低い：硫黄および窒素の含有量は、典型的には、500 重量 ppm 以下であり、芳香族化合物含有量は 5 重量 % 以下である。

【0026】

有利には、仕込原料は、本発明による方法の段階 a) の前に、適切な処理によって、金属、例えばイオン交換樹脂上のアルカリ化合物、アルカル土類金属およびリン等の汚染物質を除去するために予備処理または予備精製の段階に付され得る。適切な処理は、例えば、当業者に知られる熱処理および / または化学処理であり得る。

10

20

30

40

50

【0027】

場合による予備処理は、好ましくは、二重結合の二次的反応を避けるための前記仕込原料の温和な予備水素化に存する。温和な予備水素化は、有利には、50～400 の範囲にわたる温度、0.1～10 MPaの範囲にわたる水素圧力、好ましくは150～200 の範囲にわたる温度で操作される。予備水素化触媒は、有利には、第VIII族および/または第VIB族金属を含み、好ましくは、予備水素化触媒は、パラジウム、白金、ニッケルおよびニッケルおよびモリブデンをベースとする触媒またはコバルトおよびモリブデンをベースとする触媒であり、これらは、アルミナおよび/またはシリカ担体によって担持される。

【0028】

本発明による方法の場合による予備処理において用いられる触媒の金属は、硫黄含有金属または金属相であり、好ましくは金属相である。

【0029】

(段階a)：再生可能な源からの仕込原料の水素化処理)

本発明による方法の段階a)において、仕込原料(場合によっては、予備処理されたもの)は、200～450、好ましくは220～350、より好ましくは220～320、最も好ましくは220～310 の範囲にわたる温度において不均一系触媒と接触させられる。圧力は、1～10 MPa、好ましくは1～6 MPa、より好ましくは1～4 MPaの範囲にわたる。毎時空間速度は、0.1～10 h⁻¹の範囲にわたる。仕込原料は、水素の存在下に触媒と接触させられる。仕込原料と混合される水素の全量は、水素/仕込原料の比が、150～750 Nm³(水素)/m³(仕込原料)、好ましくは150～700 Nm³(水素)/m³(仕込原料)、より好ましくは150～650 Nm³(水素)/m³(仕込原料)、最も好ましくは150～600 Nm³(水素)/m³(仕込原料)の範囲にわたるようにされ、これは、それ故に、存在する仕込原料に添加された水素の量が、仕込原料に関して少なくとも一般的に水素0.5重量%であることに対応する。

【0030】

実際に用いられる水素の量は、仕込原料のパラフィンへの完全な水素化に必要なとされる化学量論量に少なくとも対応する。したがって、それは、仕込原料の性質に依存する。

【0031】

本発明による方法の段階a)において、少なくとも1つの固定された水素化処理触媒床であって、水添脱水素化機能を有し担体を含むものが用いられる。担体が例えばアルミナ、シリカ、シリカ-アルミナ、マグネシア、粘土およびこれら鉱物の少なくとも2種の混合物から構成された群から選択される触媒が好ましくは用いられる。この担体はまた、他の化合物と、例えば、酸化ホウ素、ジルコニア、酸化チタン、無水リン酸から構成された群から選択される酸化物とを含有し得る。好ましくはアルミナからなる担体、より好ましくは、またはアルミナからなる担体を用いられる。

【0032】

本発明による方法の段階a)において用いられる触媒の前記水素化機能は、有利には、少なくとも1種の第VIII族および/または第VIB族金属によって提供される。

【0033】

前記触媒は、有利には、第VIII族金属、例えば、ニッケルおよび/またはコバルトを含む触媒であり得、ほとんどの場合、少なくとも1種の第VIB族金属、例えば、モリブデンおよび/またはタングステンと関連する。例えば、0.5～10重量%、好ましくは1～5重量%の酸化ニッケル(NiO)および1～30重量%、好ましくは5～25重量%の酸化モリブデン(MoO₃)、を無定形鉱物担体上に含む触媒を用いることが可能であり、百分率は、触媒の全質量に関する重量%で表される。

【0034】

段階a)において用いられる触媒中の第VIB族および第VIII族金属の酸化物の全比率は、触媒の全質量に関して有利には5～40重量%、好ましくは6～30重量%の範囲にわたる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 5 】

第VIB族金属（単数種または複数種）と第VIII族金属（単数種または複数種）との間の金属酸化物において表される重量比は、有利には20～1、好ましくは10～2の範囲にわたる。

【 0 0 3 6 】

本発明による方法の段階a)において用いられる前記触媒は、ディーゼル燃料の蒸留範囲に入る炭化水素の収率を最大にするために、脂肪鎖の炭素原子の数を維持する水素化への反応選択性の方に出来るだけ向くように高い水素化力によって有利に特徴付けられなければならない。これは、相対的に低い温度が好適に用いられる理由である。水素化機能を最大にすることはまた、触媒性能の安定性を悪化させるであろうコークスの形成につながる重合および/または縮合反応を制限することを可能にする。NiまたはNiMoタイプの触媒が好適に用いられる。

10

【 0 0 3 7 】

本発明による方法の水素化処理段階a)において用いられる前記触媒はまた、有利には、リンおよび/またはホウ素等の元素を含有し得る。この元素は、マトリクスに導入され得るか、または好ましくは、担体上に担持され得る。ケイ素を、単独でまたはリンおよび/またはホウ素および/またはフッ素と共に担体上に担持させることも可能である。

【 0 0 3 8 】

前記元素中の酸化物の重量割合は、通常、有利には20%未満、好ましくは10%未満であり、通常、有利には少なくとも0.001%である。

20

【 0 0 3 9 】

本発明による方法の水素化処理段階a)において用いられる触媒の金属は、硫黄含有金属または金属相である。

【 0 0 4 0 】

本発明による方法の水素化処理段階a)において用いられる好ましい金属性触媒は、20～80重量%、好ましくは55～65重量%の範囲にわたるニッケル含有量を含む。前記触媒の担体は、有利には、アルミナ、酸化マグネシウムおよびシリカから構成される群から選択され、担体は、好ましくは、アルミナからなる。

【 0 0 4 1 】

単一の触媒または複数の異なる触媒が、同時にまたは連続的に、本発明による方法の段階a)において、本発明の範囲を逸脱することなく用いられ得る。この段階は、1以上の触媒床を有する1以上の反応器において、好ましくは下降液体流で工業的に行われ得る。

30

【 0 0 4 2 】

水素化処理の間の反応の発熱は、当業者に知られているあらゆる方法によって制限される：液体生成物の再循環、再循環水素による急冷等。

【 0 0 4 3 】

(段階b)：段階a)からの水素化処理された流出物からの少なくとも一部の水の分離)

本発明による方法の段階b)において、水素化処理された流出物は、少なくとも1種の炭化水素含有ベースの少なくとも一部、好ましくは全部の水の分離に付され、水は、水素化処理段階a)の間に生じさせられる。

40

【 0 0 4 4 】

この段階の目的は、炭化水素含有流出物から水を分離することである。水除去と称されるものは、水素化脱酸素(hydrodeoxygenation：HDO)反応によって生じた水の除去である。大体完全な水の除去は、有利には、本発明による方法の段階c)において用いられる水素化異性化触媒の水の許容値に依存する。水の除去は、当業者に知られるあらゆる手段および技術、例えば、乾燥、乾燥剤通過、フラッシュ(flash)、デカンテーション等によって達成され得る。

【 0 0 4 5 】

(段階c)：段階b)からの流出物の精製)

50

本発明による方法の段階 c) によると、段階 b) からの前記炭化水素含有ベースは、含有する窒素化合物の除去の段階を経る。

【0046】

段階 b) からの炭化水素含有ベースは、一般的に、本発明による方法の水素化処理段階 a) の間に除去されなかった残留有機窒素化合物を含有する。前記残留有機窒素化合物は、水素化異性化触媒の阻害物質であることが観察され、それらは、したがって、本発明による方法の水素化異性化段階 d) の前に前記炭化水素含有ベースから除去されなければならない。残留有機窒素化合物の除去は、当業者に知られているあらゆる技術、例えば、捕捉塊 (capture mass) の使用によって達成され得る。捕捉塊と称されるものは、アルミナ (活性化されたまたはされない)、シリカ - アルミナ、ゼオライト、活性炭およびイオン交換樹脂である。本発明による方法の段階 c) は、好ましくは、イオン交換樹脂上で行われる。

10

【0047】

段階 c) からの流出物は、窒素不含有であり、それらは、 H_2S 等の硫黄化合物を含有する。硫黄は、段階 a) において用いられた再生可能な源からの仕込原料の一部に由来し得るが、それはまた、触媒を硫化された状態に維持するために方法の段階 a) において意図的に加えられた硫黄化合物に由来し得る。

【0048】

それ故に、本方法の一つの利点は、低減させられた水素消費量を可能にする正確な操作条件下に操作する水素化処理段階 a)、および、中間の気液分離なしで、硫黄化合物を含有する水素化処理された流出物を処理することおよび高いディーゼル燃料ベースの収率並びに低減させられた H_2 消費量を得ることの両方を可能にする、特定の水素化異性化触媒を用いる水素化異性化段階の組合せを用いることにある。硫黄化合物の存在は、硫黄抵抗性の水素化異性化触媒、すなわち、生じた燃料の収率、特にディーゼル燃料ベースの収率およびこのベースの品質を低下させることなく硫黄化合物の存在に耐えるものを用いることを必要とする。

20

【0049】

(段階 d) : 段階 c) からの水素化処理された流出物の水素化異性化)

段階 c) の終了時に得られた液体炭化水素含有ベースの少なくとも一部が、選択的水素化異性化触媒の存在下に水素化異性化される。本発明による方法の段階 d) において用いられる水素化異性化触媒は、有利には、二機能性タイプのものである。すなわち、それらは、水添 / 脱水素化 (hydro/dehydrogenizing) 機能および水素化異性化機能を有する。

30

【0050】

本発明による方法の段階 d) によると、水素化異性化触媒は、少なくとも 1 種の第 VIII 族金属および / または少なくとも 1 種の第 VI B 族金属を水添脱水素化機能として、および、少なくとも 1 種のモレキュラーシーブを水素化異性化機能として含む。

【0051】

本発明によると、水素化異性化触媒は、還元型において活性である、少なくとも 1 種の第 VIII 族貴金属 (好ましくは、白金またはパラジウムの中から選択される)、または、少なくとも 1 種の第 VI B 族金属 (好ましくは、モリブデンまたはタングステンの中から選択される) のいずれかを、少なくとも 1 種の第 VIII 族非貴金属 (好ましくは、ニッケルおよびコバルトの中から選択され、好ましくは、硫黄含有型において用いられる) と組み合わせる。

40

【0052】

水素化異性化触媒が少なくとも 1 種の第 VIII 族貴金属を含む場合、本発明による方法の段階 d) において用いられる水素化異性化触媒の全貴金属含有量は、最終触媒に関して有利には 0.01 ~ 5 重量%、好ましくは 0.1 ~ 4 重量%、より好ましくは 0.2 ~ 2 重量% の範囲にわたる。

【0053】

水素化異性化触媒は、好ましくは、2 種の第 VIII 族貴金属を含み、それは、より好まし

50

くは、白金およびパラジウムを含む。

【0054】

水素化異性化触媒が少なくとも1種の第VIB族金属を、少なくとも1種の第VIII族非貴金属と組み合わせて含む場合、本発明による方法の段階d)において用いられる水素化異性化触媒の第VIB族金属含有量は、酸化物当量において、最終触媒に関して有利には5~40重量%、好ましくは10~35重量%、より好ましくは15~30重量%の範囲にわたり、前記触媒の第VIII族金属含有量は、酸化物当量で、最終触媒に関して有利には0.5~10重量%、好ましくは1~8重量%、より好ましくは1.5~6重量%の範囲にわたる。

【0055】

金属性の水添/脱水素化機能は、前記触媒上に、当業者に知られるあらゆる方法、例えば、共混練(comixing)、乾式含浸、交換含浸(exchange impregnation)によって有利に導入され得る。

【0056】

本発明による方法の水素化異性化段階d)によると、水素化異性化触媒は、少なくとも1種のモレキュラーシーブ、好ましくは少なくとも1種のゼオライトモレキュラーシーブ、より好ましくは、少なくとも1種の一次元10MRゼオライトモレキュラーシーブを水素化異性化機能として含む。

【0057】

ゼオライトモレキュラーシーブは、「Atlas of Zeolite Structure Types」classification, W.M.Meier, D.H.Olson and Ch.Baerlocher, 5th revised edition, 2001, Elsevierにおいて規定され、本出願もこれを援用する。ゼオライトは、それらの細孔またはチャネルの開口サイズに従って分類される。

【0058】

一次元10MRゼオライトモレキュラーシーブは、開口部が10個の酸素原子を有する環(10MR開口)によって規定される細孔またはチャネルを有する。10MR開口を有するゼオライトモレキュラーシーブのチャネルは、有利には、相互接続されない一次元チャネルであり、そのチャネルは、前記ゼオライトの外側上に直接的に開口する。前記水素化異性化触媒中に存在する一次元10MRゼオライトモレキュラーシーブは、有利には、ケイ素と、アルミニウム、鉄、ガリウム、リンおよびホウ素から構成される群から選択される少なくとも1種の元素T、好ましくはアルミニウムとを含む。上記に記載されたゼオライトのSi/Al比は、有利には、合成の際にまたは合成後の当業者に知られる脱アルミニウム処理、例えば(ただし、この列挙は網羅的ではない)、酸攻撃に続けられるまたは続けられない水熱処理、または鉱酸または有機酸の溶液による直接的な酸攻撃の後に得られたものである。それらは、好ましくは、実際に全体的に酸型であり、すなわち、固体の結晶格子中に挿入された元素Tに対する一価の補償(compensation)カチオン(例えばナトリウム)の原子比は、有利には、0.1以下、好ましくは0.05以下、より好ましくは0.01以下である。それ故に、前記選択的水素化異性化触媒に加入するゼオライトは、有利には、焼成され、少なくとも1種のアンモニウム塩の溶液による少なくとも1回の処理によって交換されて、アンモニウム型のゼオライトが得られ、これは、一旦焼成された後に、酸型のゼオライトに導かれる。

【0059】

前記水素化異性化触媒の前記一次元10MRゼオライトモレキュラーシーブは、有利には、単独でまたは混合物として利用される、NU-10等のTON構造型、EU-1およびZSM-50の中から選択されるEUOのゼオライトモレキュラーシーブの中から選択され、または、単独または混合物のゼオライトモレキュラーシーブZSM-48、ZBM-30、IZM-1、COK-7、EU-2およびEU-11である。前記一次元10MRゼオライトモレキュラーシーブは、好ましくは、単独または混合物の、ゼオライトモレキュラーシーブZSM-48およびZBM-30、IZM-1およびCOK-7の中から選択される。より好ましくは、前記一次元10MRゼオライトモレキュラーシーブは、単

10

20

30

40

50

独または混合物の、ゼオライトモレキュラーシーブ Z S M - 4 8 および Z B M - 3 0 の中から選択される。

【 0 0 6 0 】

最も好ましくは、前記一次元 1 0 M R ゼオライトモレキュラーシーブは、Z B M - 3 0 であり、一層より好ましくは、前記一次元 1 0 M R ゼオライトモレキュラーシーブは、トリエチレンテトラミン有機構造化剤を用いて合成された Z B M - 3 0 である。

【 0 0 6 1 】

ゼオライト Z B M - 3 0 は、特許 EP-A-46,504 において記載されており、ゼオライト C O K - 7 は、特許出願 EP-1,702,888 A1 または FR-2,882,744 A1 において記載されている。

【 0 0 6 2 】

ゼオライト I Z M - 1 は、特許出願 FR-A-2,911,866 において記載されている。

【 0 0 6 3 】

T O N 構造型ゼオライトは、著書「Atlas of Zeolite Structure Types」, W.M.Meier, D.H.Olson and Ch.Baerlocher, 5th revised edition, 2001, Elsevier において記載されている。

【 0 0 6 4 】

T O N 構造型ゼオライトは、前述の本「Atlas of Zeolite Structure Types」において記載されており、N U - 1 0 ゼオライトは、特許 EP-65,400 および EP-77,624 において記載されている。

【 0 0 6 5 】

一次元 1 0 M R ゼオライトモレキュラーシーブの比率は、最終触媒に関して有利には 5 ~ 9 5 重量%、好ましくは 1 0 ~ 9 0 重量%、より好ましくは 1 5 ~ 8 5 重量%、最も好ましくは 2 0 ~ 8 0 重量% の範囲にわたる。

【 0 0 6 6 】

前記水素化異性化触媒は、好ましくは、多孔質鉱物マトリクスからなるバインダも含む。前記バインダは、有利には、前記水素化異性化触媒を成形する段階の間に用いられ得る。

【 0 0 6 7 】

成形は、好ましくは、当業者に知られているあらゆる形態にあるアルミナを含有するマトリクスからなるバインダにより、より好ましくはガンマアルミナを含有するマトリクスにより行われる。

【 0 0 6 8 】

得られた水素化異性化触媒は、種々の形状および寸法の粒子として成形される。それらは、一般的には、円筒形状または多葉状、二葉状、三葉状押出物の形態であって、直線状のまたは捻れた形状の形態で用いられるが、それらは、場合によっては、粉碎粉体状、棒状、環状、ボール状、車輪状の形態で製造され、かつ、用いられ得る。押出以外の他の技術、例えば、ペレット化、粒成形 (drageification) が、有利に用いられ得る。

【 0 0 6 9 】

水素化異性化触媒が少なくとも 1 種の貴金属を含有する場合、前記水素化異性化触媒中に含まれる貴金属は、有利には、還元される必要がある。金属還元を行う一つの好ましい方法は、水素下、1 5 0 ~ 6 5 0 の範囲にわたる温度および 1 ~ 2 5 0 パールの範囲にわたる全圧で処理することである。例えば、還元は、1 5 0 での 2 時間の工程、次いで、1 / 分の速さでの 4 5 0 までの昇温、次いで、再度、4 5 0 での 2 時間の工程に存し、この還元期間の全体にわたって、水素流量は 1 0 0 0 標準 m³ (水素) / m³ (触媒) であり、全圧は、1 パールに一定維持される。あらゆる現場外 (ex-situ) 還元法が、有利に考えられ得る。

【 0 0 7 0 】

本発明による方法の段階 d) によると、水素化異性化帯域において、仕込原料は、水素の存在下に、前記水素化異性化触媒と、仕込原料の非転化の水素化異性化を有利に可能にする操作温度および圧力において接触させられる。これは、水素化異性化が行われる際に

10

20

30

40

50

伴う150 + フラクシヨンの150 - フラクシヨンの転化が20重量%以下、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下であることを意味する。

【0071】

それ故に、本発明による方法の水素化異性化段階d)は、150~500、好ましくは150~450、より好ましくは200~450の範囲にわたる温度、1~10MPa、好ましくは2~10MPa、より好ましくは1~9MPaの範囲にわたる圧力、有利には0.1~10h⁻¹、好ましくは0.2~7h⁻¹、より好ましくは0.5~5h⁻¹の範囲にわたる毎時空間速度、水素/炭化水素の容積比が、有利には70~1000Nm³(水素)/m³(仕込原料)、好ましくは100~1000Nm³(水素)/m³(仕込原料)、より好ましくは150~1000Nm³(水素)/m³(仕込原料)の範囲にわたるような水素流量で操作する。

10

【0072】

場合によっては水素化異性化段階は、好ましくは、並流で操作される。

【0073】

(段階e)：段階d)からの流出物からの水素、ガスおよび少なくとも1種のディーゼル燃料ベースの分離)

本発明による方法によると、本発明による方法の段階e)において、水素化異性化された流出物は、少なくとも部分的に、好ましくは全体的に、1回以上の分離に付される。この段階の目的は、液体からガスを分離すること、特に、軽質分、例えばC₁-C₄留分をも含み得る水素リッチなガスおよび少なくとも1種のディーゼル燃料留分およびナフサ留分を回収することである。ナフサ留分の品質を向上させることは、本発明の目的ではないが、この留分は、有利には、水蒸気分解または接触改質プラントに送られ得る。

20

【0074】

(ガス処理および再循環)

段階e)において分離された水素を含有するガスは、必要であれば、少なくとも部分的に、その軽質分(C₁-C₄)の比率を低減させるように処理される。

【0075】

段階e)の再循環ガスに、熱分解を通じて硫化水素H₂Sを生じさせる硫黄化合物(例えば、DMS(dimethyl disulfide))を所定量加えることが可能である。この装置は、必要であれば、水素化処理触媒および/または水素化異性化触媒を硫化された状態に維持することを可能にする。有利には、導入される硫黄化合物の量は、再循環ガスのH₂S含有量が、少なくとも15容積ppm、好ましくは少なくとも0.1容積%、さらには少なくとも0.2容積%であるようにされる。

30

【0076】

再循環水素は、有利には、流入仕込原料とともに、段階a)および/または段階d)に、かつ/または、急冷水素の形態で水素化処理および/または水素化異性化触媒床の間に導入され得る。

【0077】

(得られる生成物)

この方法によって提供される生成物は、優れた特徴を呈し、したがって、それは、優れた品質のディーゼル燃料ベースである：

40

・その硫黄含有量は、10重量ppm未満である。

【0078】

・その総芳香族化合物含有量は5重量%未満であり、その多芳香族化合物含有量は2重量%未満である。

【0079】

・セタン価は優れており、55超である。

【0080】

・密度は、840kg/m³未満であり、大抵の場合、820kg/m³未満である。

【0081】

50

・ 40 での動粘性率は、 $2 \sim 8 \text{ mm}^2 / \text{s}$ の範囲にわたる。

【0082】

・ その低温時強度特性は、現行の基準に匹敵しており、低温時フィルタ閉塞点 (cold filter-plugging point) は - 15 未満であり、曇り点 (cloud point) は - 5 未満である。

【0083】

本発明はまた、本発明による方法を実施するために用いられ得るプラントに関する。

【0084】

図1に示されるように、再生可能な源からの仕込原料は、ライン(1)を通じて、水素化処理帯域(3)に供給され、この水素化処理帯域(3)は、水素の存在下に操作し、その水素は、パイプ(2)を通じて運ばれる。水素化処理帯域(3)において、仕込原料は、上記の水素化処理触媒と接触させられる。水素化処理された流出物は、次いで、分離帯域(4)に供給されて、炭化水素含有化合物から水が分離される。炭化水素フラクションは、回収され、有機窒素化合物を除去することを可能にする精製段階(5)に送られる。こうして精製された流出物は、ゼオライトタイプの選択的水素化異性化触媒を用いる水素化精製段階(7)にライン(5)を通じて送られる。図1によると、液体のディーゼル燃料ベースフラクションは、水素流と共に、ライン(6)を通じて、上記の選択的水素化異性化触媒を含む水素化異性化帯域(7)に供給される。こうして水素化異性化された流出物は、次いで、パイプ(8)を介して分離帯域(9)に送られて、ガスと、少なくとも1種のディーゼル燃料留分とが分離され、少なくとも1種のディーゼル燃料留分は、ライン(10)を通じて回収され、これは、ディーゼル燃料プールにおいて品質向上させられ得る。

10

20

【0085】

(実施例1)

段階a) 水素化処理

反応器中に、 170 g/h の予備精製された密度 920 kg/m^3 のセイヨウアブラナ油が導入された。反応器は、等温操作を提供するために温度が制御されるものであり、ニッケルおよびモリブデンをベースとし、3重量%に等しい酸化ニッケル含有量、16重量%に等しい酸化モリブデン含有量および6%に等しい P_2O_5 含有量を有する水素化処理触媒 190 mL を充填した固定床を備え、該触媒は、事前に硫化されたものである。セイヨウアブラナ油は、10重量ppm未満の硫黄含有量を有し、セタン価が35であり、その組成が以降に与えられているものである。

30

【0086】

【表 1 A】

脂肪酸グリセリド	脂肪酸鎖の性質	質量%
パルミチン	C16:0	4
パルミトレイン	C16:1	<0.5
ステアリン	C18:0	2
オレイン	C18:1	61
リノール	C18:2	20
リノレン	C18:3	9
アラキジン	C20:0	<0.5
ガドレイン	C20:1	1
ベヘン	C22:0	<0.5
エルカ	C22:1	<1

10

20

【 0 0 8 7 】

7 0 0 N m³ (水素) / m³ (仕込原料) が、3 0 0 の温度および 5 M P a の圧力に維持された反応器に供給される。

【 0 0 8 8 】

(段階 b) : 段階 a) からの水の分離)

段階 a) からの水素化処理された流出物の全てが、デカンテーション段階に付され、水素化処理の段階の間に生じた水が除去される。

30

【 0 0 8 9 】

(段階 c) : 捕捉塊による段階 b) からの流出物の精製)

段階 b) からの水素化処理されかつデカントされた流出物の全てが、以下の操作条件下にAmberlyst社によって製造されたAmberlyst (登録商標) 35Dry イオン交換樹脂を含有する固定床反応器に送られる :

- 仕込原料の流量 : 1 5 0 g / h
- Amberlyst (登録商標) 35Dryの質量 : 1 0 0 g
- 操作圧力 : 5 0 パール
- 温度 : 1 0 0

40

(段階 d) : 段階 c) からの水素化処理された流出物の本発明による触媒による水素化異性化)

1) 水素化異性化触媒 C 1 の調製

水素化異性化触媒は、貴金属および Z B M - 3 0 次元 1 0 M R ゼオライトを含有する触媒である。この触媒は、以降に記載される操作方法に従って得られる。Z B M - 3 0 ゼオライトは、トリエチレントラミン有機構造化剤を用いる B A S F 特許 EP-A-46,504 に従って合成される。粗合成 Z B M - 3 0 ゼオライトは、乾燥空気流中 1 2 時間にわたって 5 5 0 での焼成に付される。こうして得られた H - Z B M - 3 0 ゼオライト (酸型) の S i / A l 比は 4 5 である。ゼオライトは、Condea-Sasol社によって提供された S B 3 タ

50

イブのアルミナゲルと混合される。混合されたペースト状物は、次いで、1.4mm径のダイを通じて押し出される。こうして得られた押出物は、500で2時間にわたって空気流中で焼成される。H-ZBM-30の重量比率は20重量%である。担体押出物は、その後、白金塩Pt(NH₃)₄Cl₂およびPd(NH₃)₄Cl₂の水溶液による乾式含浸の段階に付され、24時間にわたって周囲温度で水熟成装置中に熟成のため放置され、次いで、乾燥空気下2時間にわたって通過床(traversed bed)において500で焼成される(昇温工程5/分)。焼成後の最終触媒における白金およびパラジウムの重量比率は、それぞれ、0.80%および0.29%である。

【0090】

2) 段階c)からの水素化処理された流出物の水素化異性化

10

流出物は、水素化異性化反応器において以下の操作条件下に、廃棄水素流中触媒C1により水素化異性化される：

- ・ 毎時空間速度(仕込原料の容積/触媒の容積/時間) = 1.5 h⁻¹
- ・ 全操作圧力：50バール
- ・ 水素/仕込原料の比：1000標準リットル/リットル

温度は、水素化異性化の際の150 + フラクシヨンの150 - フラクシヨンの転化が10重量%未満であるように調節される。試験前に、触媒は、以下の操作条件下に還元段階を経る：

- ・ 水素流量：毎時および触媒の容積(L)当たり1600標準リットル
- ・ 周囲温度上昇120 : 10 /分
- ・ 120での1時間の工程
- ・ 5/分での120から450への昇温
- ・ 450での2時間の工程
- ・ 圧力：1バール。

20

【0091】

水素化異性化された流出物は、次いで、特徴付けられる。収率および燃料の特性は、下記表1に与えられる。

【0092】

【表1B】

30

表1

生成物の特徴	
(T = 350°C, P = 50 bar, H ₂ /HC = 1000NL/L)	
150°C ⁻ 留分	8重量%
150°C ⁺ 留分(ディーゼル)	92重量%
セタン価(ASTM D613)	62
低温時フィルタ閉塞点(°C)	-31

40

【0093】

本発明による方法は、それ故に、良好な収率で、現行の規格に対応する優れた品質のディーゼル燃料ベースを得ることを可能にする。

【0094】

(比較例)

50

実施例 1 の仕込原料と同じ仕込原料が、実施例 1 と同一の操作条件下に操作し同一の触媒を用いる水素化処理段階 a) を含む方法において用いられる。実施例 1 におけるのと同一の水分離 b) および窒素化合物除去 c) の段階が同一の条件下に行われ、液体の炭化水素含有ベースが回収され、これは、続いて、実施例 1 の段階 c) と同一の操作条件下に操作するが、異なる水素化異性化触媒を用いる水素化異性化段階 d) に付される。

【 0 0 9 5 】

水素化異性化触媒は、貴金属および Z S M - 2 2 一次元 1 0 M R ゼオライトを含有する触媒である。この触媒は、以降に記載される操作方法に従って得られる。Z S M - 2 2 ゼオライトは、Ernstらによって記載された方法 (Applied Catalysis, 1989, 48, 137) に従って合成される：7 2 g のシリカゾル (Ludox (登録商標) AS40, DuPont) が、水 1 2 4 m L 中に希釈される；3 . 5 4 g の $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 、7 . 7 5 g の K O H および 1 6 . 7 g のジアミノヘキサンを含有する別の水溶液 1 7 7 m L が、最初の溶液に加えられ、攪拌される。得られたゲルは、次いで、ステンレス製オートクレーブ中に 5 0 で置かれる。2 日の合成後、オートクレーブは開かれ、合成されたゼオライトは、水により洗浄され、ろ過される。結晶構造の Si / Al 原子比は 3 0 である。固体は、その後、窒素流 (1 0 m L の N_2 / 分 / g (固体)) 中で 5 時間にわたって 4 0 0 で、次いで、1 6 時間にわたって 5 5 0 で酸素流 (1 0 m L の O_2 / 分 / g (固体)) 中において熱処理される。アルカリカチオンをアンモニウムイオンと交換するために、固体は、次いで、4 時間にわたって塩化アンモニウムの水溶液 (1 0 0 m L 溶液 / g (固体) ; 塩化アンモニウム濃度 0 . 5 M) 中で還流状態に至らされる。サンプルは、最終的に、蒸留水により洗浄されて、塩化アルカリが除去され (硝酸銀試験陰性)、次いで、それは、1 夜にわたり乾燥機中 6 0 で乾燥させられる。ゼオライトは、その後、Condea-Sasol 社によって提供された S B 3 タイプのアルミナゲルと混合される。混合ペースト状物は、続いて、1 . 4 m m 径のダイを通じて押し出される。こうして得られた押出物は、5 0 0 で 2 時間にわたって空気流中で焼成される。H - Z S M - 2 2 の重量比率は 1 4 重量% である。担体押出物は、その後、白金塩 $Pt(NH_3)_4Cl_2$ および $Pd(NH_3)_4Cl_2$ の水溶液による乾式含浸の段階に付され、水熟成装置 (water maturator) 中に 2 4 時間にわたって周囲温度で熟成のため放置され、次いで、乾燥空気流中 2 時間にわたって、通過床において 5 0 0 で焼成される (昇温工程 5 / 分)。焼成後の最終触媒中の白金およびパラジウムの重量比率は、それぞれ、0 . 5 8 % および 0 . 2 1 % である。

10

20

30

【 0 0 9 6 】

触媒の還元段階は、水素化異性化触媒 C 1 のために行われた段階並びに水素化異性化試験の操作条件と同一である。温度は、触媒 C 1 により得られたものに匹敵する生成物品質を有するように調節される。

【 0 0 9 7 】

水素化異性化された流出物は、続いて特徴付けられる。収率および燃料特性は、表 2 に与えられる。

【 0 0 9 8 】

【表 2】

表 2

生成物の特徴	
150℃ ⁻ 留分 (重量%)	12
150℃ ⁺ 留分 (ディーゼル, 重量%)	88
150℃ ⁺ 留分の生成物品質	
セタン価 (ASTM D 613)	63
低温時フィルタ閉塞点 (°C)	-28
硫黄含有量 (重量 ppm)	< 10

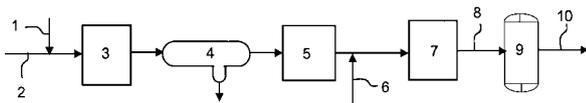
10

【0099】

20

水素化異性化触媒 C 1 に関連して、ZSM - 22 ベースの水素化異性化触媒を使用すれば、匹敵する生成物品質のためにより重大な軽質生成物の喪失につながることを理解され得る。

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 クリストフ ブシ
フランス国 リヨン リュ ヴィクトール ラグランジュ 1 2
- (72)発明者 アントワーヌ ドダン
フランス国 コルバ アレー マリス バスティエ 3
- (72)発明者 エマニュエル ギュイヨン
フランス国 ヴェルネゾン シュマン ドゥ コルセル 6 1 6
- (72)発明者 ナタリー デュパッシウ
フランス国 リヨン リュ デ トゥーレル 1 8
- (72)発明者 ティエリー シャピュス
フランス国 リヨン リュ ドゥ フレSSLス 2 3

Fターム(参考) 4G073 BB43 CZ41 FC11 FC19 GA08 UA02 UB38
4G169 AA03 AA08 AA09 BA01B BA07A BA07B BB06B BC28A BC57A BC59B
BC65A BC68B BC69A BC72B BC75B BD02A BD07B BD08A BD09A BD10A
CC02 CC05 CC14 DA06 EC26 FA01 FB18 FB30 FB67 FC03
ZA16A ZA22A ZA23A ZA32A ZA32B ZB07 ZC01
4H129 AA03 BA11 BB06 BC41 CA19 KA03 KA11 KA19 KB03 KC17X
KC17Y KD15Y KD24Y KD25X KD25Y KD26X KD26Y KD37Y KD44X KD44Y
MA01 MA07 MA12 MB06A MB19B NA04 NA12 NA23 NA25 NA31

【 外国語明細書 】

1. Title of Invention

METHOD OF CONVERTING FEEDSTOCKS FROM RENEWABLE SOURCES TO GOOD-QUALITY DIESEL FUEL BASES USING A ZEOLITE CATALYST WITHOUT INTERMEDIATE GAS-LIQUID SEPARATION

2. Detailed Description of Invention

FIELD OF THE INVENTION

In an international context characterized by the fast growth of fuel needs, in particular diesel fuel bases in the European community, the search for new renewable energy sources that can be integrated in the conventional refining and fuel production scheme has become a major challenge.

Integration, in the refining process, of new products of vegetable origin, resulting from the conversion of lignocellulosic biomass or from the production of vegetable oils or animal fats, has therefore known renewed interest in the last few years because of the increase in the cost of fossil materials. Similarly, conventional biofuels (mainly ethanol or vegetable oil methyl esters) have acquired a real status as a complement to petroleum type fuels in gasoline pools. Besides, the processes known to date using vegetable oils or animal fats are the cause of CO₂ emissions known for their negative effects on the environment. A better use of these bioresources such as, for example, their integration in the gasoline pool, would therefore be an undoubted advantage.

The great demand for diesel fuels, combined with the high concern for the environment, reinforces the interest of using feedstocks coming from renewable sources. Examples of such feedstocks are vegetable oils, animal fats, raw or subjected to a preliminary treatment, as well as mixtures of such feedstocks. These feedstocks contain chemical structures of triglyceride or ester or fatty acid type, the hydrocarbon chain structure and length of the latter being compatible with the hydrocarbons present in diesel fuels.

A possible approach consists in converting the vegetable oil type feedstocks by transesterification. The triglycerides that essentially make up such feedstocks are then converted, in the presence of an alcohol and of a catalyst, to corresponding esters. The following drawbacks of this approach can be mentioned: a) the increase in NO_x emissions, due to the presence of oxygen in the esters; b) the rather high boiling-point temperature, of the order of 360°C, which may pose problems for meeting the end point specifications.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Patent application No.EP-1,681,337 A describes the conversion of feedstocks from renewable sources by decarboxylation in order to produce middle distillates. The advantage of this option consists in limiting the necessary hydrogen consumption. The method comprises an optional pretreatment stage followed by an isomerization stage using a catalyst containing a molecular sieve selected from among SAPO-11, SAPO-41, ZSM-22, ferrierite or ZSM-23 and a group VIII metal selected from among palladium, platinum and nickel, said method operating at a temperature ranging between 200°C and 500°C, and at a pressure ranging between 2 and 15 MPa, the catalysts used being metallic catalysts. The diesel fuel base yields obtained with this method are however not maximized.

Patent US-4,992,605 describes a method of producing diesel fuel pool bases produced from the direct conversion of vegetable oils (rape, palm, soybean, sunflower) or lignocellulosic biomass to saturated hydrocarbons after hydrotreatment or hydrorefining of these products in the presence of a catalyst based on cobalt and molybdenum, at a temperature ranging between 350°C and 450°C and at a pressure ranging between about 4.8 MPa and 15.2 MPa. These conditions allow to obtain products with a high cetane number. The pro-cetane additives thus obtained are mixed with the diesel fuel in proportions ranging from 5 to 30% by volume. However, this method has the major drawback of involving a high hydrogen consumption due to the methanization or water-gas shift reactions. Besides, the oxygen contained in the triglycerides is generally decomposed by hydrodeoxygenation in the presence of a hydrotreating catalyst, which is costly in oxygen.

Patent application EP-1,741,768 describes a method comprising a hydrotreatment stage, followed by a hydroisomerization stage in order to improve the cold properties of the linear paraffins obtained, an intermediate stripping stage being preferably carried out. The catalysts used in the hydroisomerization stage are bifunctional catalysts consisting of a metallic active phase comprising a group VIII metal selected from among palladium, platinum and nickel, dispersed on a molecular sieve type acidic support selected from among SAPO-11, SAPO-41, ZSM-22, ferrierite or ZSM-23, said method operating at a temperature ranging between 200°C and 500°C, and at a

pressure ranging between 2 and 15 MPa. However, using this type of solid leads to a middle distillate yield loss for diesel fuel production.

One advantage of the invention is to provide a method allowing, from feedstocks coming from renewable sources, to obtain high diesel fuel base yields while allowing reduced hydrogen consumption.

OBJECT OF THE INVENTION

The present invention relates to a continuous method of converting feedstocks coming from renewable sources to diesel fuel bases.

The initial feedstocks come from renewable sources such as oils and fats of vegetable or animal origin, or mixtures of such feedstocks, containing triglycerides and/or fatty acids and/or esters. Possible vegetable oils, which can be raw or refined, totally or partly, can come from the following vegetables: rape, sunflower, soybean, palm, palm-nut, olive, coconut, jatropha, but this list is not limitative. Algae or fish oils are also pertinent. Examples of possible fats are all the animal fats such as lard or the fats consisting of food industry residues or from the catering industries.

The feedstocks thus defined contain triglyceride and/or fatty acid structures whose fatty chains contain a number of carbon atoms ranging between 8 and 25.

The hydrocarbons produced upon conversion of the initial feedstocks according to the invention are characterized by:

- a) a number of carbon atoms equal to that of the initial fatty acid chains, if the mechanism is a mechanism of hydrogenation of the carboxyl group to an alkyl group,
- b) a hydrocarbon chain comprising one carbon atom less than the initial fatty acid chains, if the mechanism involved is decarboxylation/decarbonylation,
- c) an adjusted hydrocarbon branching degree so as to obtain cold strength properties and a cetane number compatible with the current standards for diesel fuel.

It is well known from the state of the art that conversion options a) and b) generally co-exist. The method described in the present invention consequently aims to maximize the diesel fuel yield and to promote the hydrogenation mechanism

described in a). Selection of the catalysts and of the operating conditions thus tends to orient the selectivity in favour of hydrogenation, while trying to limit to the bare essentials the hydrogen consumption, in particular one that would result in the appearance of unwanted reactions. Besides, the method described in the present invention also aims to substantially isomerize the paraffins of the diesel fuel cut while limiting their cracking to unwanted lighter fractions such as, for example, the naphtha cut.

The diesel fuel bases produced are of excellent quality:

- they have a low sulfur, nitrogen and aromatics content,
- an excellent cetane number due to the substantially paraffinic structure of the hydrocarbons formed,
- good cold strength properties due to the degree of isomerization of the paraffins of the cut,
- a low density (generally less than 800 kg/m^3), which is an advantage insofar as the specification for the diesel fuel pool that is 845 kg/m^3 maximum is more easily obtained.

One objective of the invention is to provide a method of treating a feedstock from a renewable source comprising a hydrotreatment stage, followed by a water separation stage and a stage of removal of the nitrogen compounds from the hydrocarbon base obtained, prior to hydroisomerization of said hydrocarbon base, i.e. a hydrotreatment/hydroisomerization sequence without an intermediate gas-liquid separation stage.

Another objective of the invention is to allow, by carrying out, between a hydrotreatment and hydroisomerization stage, successively, a water removal stage and a nitrogen compound removal stage, without an intermediate gas-liquid separation stage, treatment of the hydrotreated effluent that has not been freed of sulfur-containing contaminants such as H_2S .

An additional objective of the invention is to carry out the hydroisomerization stage in the presence of sulfur compounds that have not been removed after the hydrotreatment stage in the presence of a particular thioresistant catalyst.

One advantage of the invention thus is to use a combination of a hydrotreatment stage a) operating under precise operating conditions allowing reduced hydrogen consumption and of a hydroisomerization stage using a particular hydroisomerization catalyst, without intermediate gas-liquid separation, allowing both to treat a hydrotreated effluent comprising sulfur-containing contaminants and to obtain a high diesel fuel base yield, as well as reduced H₂ consumption.

SUMMARY OF THE INVENTION

The invention relates to a method of treating a feedstock from a renewable source, comprising the following stages:

a) hydrotreatment in the presence of a fixed-bed catalyst, said catalyst comprising a hydro-dehydrogenizing function and an amorphous support, at a temperature ranging between 200°C and 450°C, at a pressure ranging between 1 MPa and 10 MPa, at an hourly space velocity ranging between 0.1 h⁻¹ and 10 h⁻¹ and in the presence of a total amount of hydrogen mixed with the feedstock such that the hydrogen/feedstock ratio ranges between 150 and 750 Nm³ hydrogen/m³ feedstock,

b) separation, from the effluent from stage a), of at least part of the water and at least one hydrocarbon-containing base,

c) removal of the nitrogen compounds from said hydrocarbon-containing base from stage b),

d) hydroisomerization of at least part of said hydrocarbon-containing base from stage c) in the presence of a fixed-bed hydroisomerization selective catalyst, said catalyst comprising at least one group VIII metal and/or at least one VIB group metal and at least one monodimensional 10 MR zeolite molecular sieve, said stage c) being carried out at a temperature ranging between 150°C and 500°C, at a pressure ranging between 1 MPa and 10 MPa, at an hourly space velocity ranging between 0.1 h⁻¹ and 10 h⁻¹ and in the presence of a total amount of hydrogen mixed with the feedstock

such that the hydrogen/feedstock ratio ranges between 70 and 1000 Nm³/m³ feedstock,

e) separation, from the effluent from stage d), of the hydrogen, the gases and at least one diesel fuel base.

DETAILED DESCRIPTION

The present invention is particularly dedicated to the preparation of diesel fuel bases corresponding to the new environmental standards, from feedstocks coming from renewable sources.

These feedstocks consist of all of the vegetable oils and animal fats, essentially containing triglycerides and fatty acids or esters, with hydrocarbon fatty chains having a number of carbon atoms ranging between 6 and 25. These oils can be palm, palm-nut, copra, castor and cotton oil, peanut, linseed, crambe and jatropha oil, all the oils resulting for example from sunflower or rapeseed through genetic modification or hybridization, as well as algae oils. Waste kitchen oil, various animal oils such as fish oil, tallow, lard can also be used.

The densities at 15°C of these oils range between 850 and 970 kg/m³ and their kinematic viscosities at 40°C range between 20 and 400 mm²/s, more generally between 30 and 50 mm²/s.

These feedstocks are free of or have low sulfur, nitrogen and aromatics contents: sulfur and nitrogen contents typically below 500 ppm and aromatics contents below 5% by weight.

Advantageously, the feedstock can be subjected, prior to stage a) of the method according to the invention, to a pretreatment or prerefining stage so as to remove, by means of a suitable treatment, contaminants such as metals, alkaline compounds for example on ion-exchange resins, alkaline-earth metals and phosphorus. Suitable treatments can for example be thermal and/or chemical treatments known to the person skilled in the art.

The optional pretreatment preferably consists in a mild prehydrogenation of said feedstock so as to avoid secondary reactions of the double bonds. Mild

prehydrogenation is advantageously operated at a temperature ranging between 50°C and 400°C, at a hydrogen pressure ranging between 0.1 and 10 MPa and preferably at a temperature ranging between 150°C and 200°C. The prehydrogenation catalyst advantageously comprises group VIII and/or VIB metals and, preferably, the prehydrogenation catalyst is a catalyst based on palladium, platinum and nickel, nickel and molybdenum or based on cobalt and molybdenum, supported by an alumina and/or silica support.

The metals of the catalysts used in the optional pretreatment stage of the method according to the invention are sulfur-containing metals or metallic phases, preferably metallic phases.

Stage a): Hydrotreatment of the feedstock from a renewable source

In stage a) of the method according to the invention, the feedstock, possibly pretreated, is contacted with a heterogeneous catalyst at a temperature ranging between 200°C and 450°C, preferably between 220°C and 350°C, more preferably between 220°C and 320°C and most preferably between 220°C and 310°C. The pressure ranges between 1 MPa and 10 MPa, preferably between 1 MPa and 6 MPa, and more preferably between 1 MPa and 4 MPa. The hourly space velocity ranges between 0.1 h⁻¹ and 10 h⁻¹. The feedstock is contacted with the catalyst in the presence of hydrogen. The total amount of hydrogen mixed with the feedstock is such that the hydrogen/feedstock ratio ranges between 150 and 750 Nm³ hydrogen/m³ feedstock, preferably between 150 and 700 Nm³ hydrogen/m³ feedstock, more preferably between 150 and 650 Nm³ hydrogen/m³ feedstock and most preferably between 150 and 600 Nm³ hydrogen/m³ feedstock, which thus corresponds to an amount of hydrogen added to the feedstock present of at least generally 0.5 % by weight of hydrogen in relation to the feedstock.

The amount of hydrogen actually used corresponds at least to the stoichiometric amount required for complete hydrogenation of the feedstock to paraffin. It therefore depends on the nature of the feedstock.

In stage a) of the method according to the invention, at least one fixed hydrotreatment catalyst bed comprising a hydro-dehydrogenizing function and a support is used. A catalyst whose support is for example selected from the group made up of alumina, silica, silica-aluminas, magnesia, clays and mixtures of at least two of these minerals is preferably used. This support can also contain other compounds and, for example, oxides selected from the group made up of boron oxide, zirconia, titanium oxide, phosphoric anhydride. A support consisting of alumina, more preferably of η , δ or γ alumina is preferably used.

Said hydrogenizing function of the catalyst used in stage a) of the method according to the invention is advantageously provided by at least one group VIII and/or group VIB metal.

Said catalyst can advantageously be a catalyst comprising group VIII metals such as, for example, nickel and/or cobalt, most often associated with at least one group VIB metal, for example molybdenum and/or tungsten. It is for example possible to use a catalyst comprising 0.5 to 10 % by weight of nickel oxide (NiO), preferably 1 to 5 % by weight of nickel oxide, and 1 to 30 % by weight of molybdenum oxide (MoO₃), preferably 5 to 25 % by weight of molybdenum oxide on an amorphous mineral support, the percentages being expressed in % by weight in relation to the total mass of catalyst.

The total proportion of oxides of group VIB and VIII metals in the catalyst used in stage a) advantageously ranges between 5 and 40 % by weight and preferably between 6 and 30 % by weight in relation to the total mass of catalyst.

The weight ratio expressed in metallic oxide between group VIB metal(s) and group VIII metal(s) advantageously ranges between 20 and 1, preferably between 10 and 2.

Said catalyst used in stage a) of the method according to the invention has to be advantageously characterized by a high hydrogenizing power so as to orient as much as possible the reaction selectivity towards a hydrogenation keeping the number of carbon atoms of the fatty chains, in order to maximize the yield in hydrocarbons falling

within the distillation range of diesel fuels. This is the reason why a relatively low temperature is preferably used. Maximizing the hydrogenizing function also allows to limit the polymerization and/or condensation reactions leading to the formation of coke that would degrade the catalytic performance stability. A Ni or NiMo type catalyst is preferably used.

Said catalyst used in hydrotreatment stage a) of the method according to the invention can also advantageously contain an element such as phosphorus and/or boron. This element can be introduced into the matrix or preferably deposited on the support. It is also possible to deposit silicon on the support, alone or with phosphorus and/or boron and/or fluorine.

The proportion by weight of oxide in said element is usually advantageously less than 20 %, preferably less than 10 % and it is usually advantageously at least 0.001 %.

The metals of the catalysts used in hydrotreatment stage a) of the method according to the invention are sulfur-containing metals or metallic phases.

A preferred metallic catalyst used in hydrotreatment stage a) of the method according to the invention comprises a nickel content ranging between 20 % and 80 % by weight, preferably between 55 % and 65 % by weight. The support of said catalyst is advantageously selected from the group made up of alumina, magnesium oxide and silica, and the support preferably consists of alumina.

A single catalyst or several different catalysts could be used simultaneously or successively in stage a) of the method according to the invention without departing from the scope of the present invention. This stage can be carried out industrially in one or more reactors with one or more catalyst beds and preferably with a descending liquid flow.

The reaction exothermy during hydrotreatment is limited by any method known to the person skilled in the art: liquid product recycle, quenching by the recycle hydrogen, etc.

Stage b): Separation of at least part of the water from the hydrotreated effluent from stage a)

In stage b) of the method according to the invention, the hydrotreated effluent is subjected to a separation of at least part and preferably all of the water, of at least one hydrocarbon-containing base, the water being produced during hydrotreatment stage a).

The purpose of this stage is to separate the water from the hydrocarbon-containing effluent. What is referred to as water removal is the elimination of the water produced by the hydrodeoxygenation reactions (HDO). More or less complete water removal advantageously depends on the water tolerance of the hydroisomerization catalyst used in stage c) of the method according to the invention. Water removal can be achieved by any means and techniques known to the person skilled in the art, for example drying, passage through a desiccant, flash, decanting.

Stage c): Purification of the effluent from stage b)

In accordance with stage b) of the method according to the invention, said hydrocarbon-containing base from stage b) undergoes a stage of elimination of the nitrogen compounds it contains.

The hydrocarbon-containing base from stage b) generally contains residual organic nitrogen compounds that have not been removed during hydrotreatment stage a) of the method according to the invention. It has been observed that said residual organic nitrogen compounds are hydroisomerization catalyst inhibitors, they therefore have to be eliminated from said hydrocarbon-containing base prior to hydroisomerization stage d) of the method according to the invention. Removal of the residual organic nitrogen compounds can be achieved by any technique known to the person skilled in the art such as, for example, the use of capture masses. What is referred to as capture masses are aluminas, activated or not, silica-aluminas, zeolites, activated charcoal and ion-exchange resins. Stage c) of the method according to the invention is preferably carried out over an ion-exchange resin.

The effluents from stage c) are nitrogen-free and they contain sulfur compounds such as H₂S. The sulfur can come from a part of the feedstock from renewable sources

used in stage a), but it can also come from a sulfur compound deliberately added in stage a) of the method in order to maintain the catalyst in the sulfurized state.

Thus, one advantage of the method is to use a combination of a hydrotreatment stage a) operating under precise operating conditions allowing reduced hydrogen consumption and a hydroisomerization stage using a particular hydroisomerization catalyst, without intermediate gas-liquid separation, allowing both to treat a hydrotreated effluent containing sulfur compounds and to obtain a high diesel fuel base yield, as well as reduced H₂ consumption. The presence of sulfur compounds requires using a thioresistant hydroisomerization catalyst, i.e. tolerating the presence of sulfur compounds without degrading the produced fuel yield, notably the diesel fuel base yield, and the qualities of this base.

Stage d): Hydroisomerization of the hydrotreated effluent from stage c)

At least part of the liquid hydrocarbon-containing base obtained at the end of stage c) is hydroisomerized in the presence of a selective hydroisomerization catalyst. The hydroisomerization catalysts used in stage d) of the method according to the invention are advantageously of bifunctional type, i.e. they have a hydro/dehydrogenizing function and a hydroisomerizing function.

In accordance with stage d) of the method according to the invention, the hydroisomerization catalyst comprises at least one group VIII metal and/or at least one group VIB metal as the hydrodehydrogenizing function and at least one molecular sieve as the hydroisomerizing function.

According to the invention, the hydroisomerization catalyst comprises either at least one noble metal of group VIII preferably selected from among platinum or palladium, active in their reduced form, or at least one metal of group VIB, preferably selected from among molybdenum or tungsten, in combination with at least one non-noble metal of group VIII, preferably selected from among nickel and cobalt, preferably used in their sulfur-containing form.

In cases where the hydroisomerization catalyst comprises at least one group VIII noble metal, the total noble metal content of the hydroisomerization catalyst used in

stage d) of the method according to the invention advantageously ranges between 0.01 and 5 % by weight in relation to the finished catalyst, preferably between 0.1 and 4 % by weight and more preferably between 0.2 and 2 % by weight.

The hydroisomerization catalyst preferably comprises two group VIII noble metals and it more preferably comprises platinum and palladium.

In cases where the hydroisomerization catalyst comprises at least one group VIB metal in combination with at least one group VIII non-noble metal, the group VIB metal content of the hydroisomerization catalyst used in stage c) of the method according to the invention advantageously ranges, in oxide equivalent, between 5 and 40 % by weight in relation to the finished catalyst, preferably between 10 and 35 % by weight and more preferably between 15 and 30 % by weight, and the group VIII metal content of said catalyst advantageously ranges, in oxide equivalent, between 0.5 and 10 % by weight in relation to the finished catalyst, preferably between 1 and 8 % by weight and more preferably between 1.5 and 6 % by weight.

The metallic hydro/dehydrogenizing function can advantageously be introduced on said catalyst by any method known to the person skilled in the art, such as, for example, comixing, dry impregnation, exchange impregnation.

In accordance with hydroisomerization stage d) of the method according to the invention, the hydroisomerization catalyst comprises at least one molecular sieve, preferably at least one zeolite molecular sieve and, more preferably, at least one monodimensional 10 MR zeolite molecular sieve as the hydroisomerizing function.

Zeolite molecular sieves are defined in the "Atlas of Zeolite Structure Types" classification, W.M. Meier, D.H. Olson and Ch. Baerlocher, 5th revised edition, 2001, Elsevier, which the present application also refers to. The zeolites are classified according to their pore or channel opening size.

Monodimensional 10 MR zeolite molecular sieves have pores or channels whose opening is defined by a ring with 10 oxygen atoms (10 MR opening). The channels of the zeolite molecular sieve having a 10 MR opening are advantageously non-interconnected monodimensional channels that directly open onto the outside of said

zeolite. The monodimensional 10 MR zeolite molecular sieves present in said hydroisomerization catalyst advantageously comprise silicon and at least one element T selected from the group made up of aluminium, iron, gallium, phosphorus and boron, preferably aluminium. The Si/Al ratios of the zeolites described above are advantageously those obtained upon synthesis or after post-synthesis dealumination treatments known to the person skilled in the art such as, without this list being exhaustive, hydrothermal treatments followed or not by acid attacks, or direct acid attacks by mineral or organic acid solutions. They are preferably, practically totally, in acidic form, i.e. the atomic ratio of the monovalent compensation cation (sodium for example) to element T inserted in the crystal lattice of the solid is advantageously below 0.1, preferably below 0.05 and more preferably below 0.01. Thus, the zeolites that go into said selective hydroisomerization catalyst are advantageously calcined and exchanged by at least one treatment with a solution of at least one ammonium salt so as to obtain the ammonium form of the zeolites that, once calcined, lead to the acidic form of said zeolites.

Said monodimensional 10 MR zeolite molecular sieve of said hydroisomerization catalyst is advantageously selected from among the zeolite molecular sieves of TON structural type, such as NU-10, EUO, selected from among EU-1 and ZSM-50, taken alone or in admixture, or zeolite molecular sieves ZSM-48, ZBM-30, IZM-1, COK-7, EU-2 and EU-11, alone or in admixture. Said monodimensional 10 MR zeolite molecular sieve is preferably selected from among the zeolite molecular sieves ZSM-48, ZBM-30, IZM-1 and COK-7, alone or in admixture. More preferably, said monodimensional 10 MR zeolite molecular sieve is selected from among the zeolite molecular sieves ZSM-48 and ZBM-30, alone or in admixture.

Most preferably, said monodimensional 10 MR zeolite molecular sieve is ZBM-30 and more preferably yet, said monodimensional 10 MR zeolite molecular sieve is ZBM-30 synthesized with the triethylene tetramine organic structurant.

Zeolite ZBM-30 is described in patent EP-A-46,504, and zeolite COK-7 is described in patent applications EP-1,702,888 A1 or FR-2,882,744 A1.

Zeolite IZM-1 is described in patent application FR-A-2,911,866.

TON structural type zeolites are described in the book "Atlas of Zeolite Structure Types", W.M. Meier, D.H. Olson and Ch. Baerlocher, 5th revised edition, 2001, Elsevier.

The TON structural zeolite is described in the aforementioned book "Atlas of Zeolite Structure Types" and the NU-10 zeolite in patents EP-65,400 and EP-77,624.

The proportion of monodimensional 10 MR zeolite molecular sieve advantageously ranges between 5 and 95 % by weight, preferably between 10 and 90 % by weight, more preferably between 15 and 85 % by weight and most preferably between 20 and 80 % by weight in relation to the finished catalyst.

Said hydroisomerization catalyst preferably also comprises a binder consisting of a porous mineral matrix. Said binder can advantageously be used during the stage of forming said hydroisomerization catalyst.

Forming is preferably performed with a binder consisting of a matrix containing alumina, in any form known to the person skilled in the art, and more preferably with a matrix containing gamma alumina.

The hydroisomerization catalysts obtained are formed as grains of various shapes and dimensions. They are generally used in form of cylindrical or polylobed, bilobed, trilobed extrudates of straight or twisted shape, but they can possibly be manufactured and used in form of crushed powders, bars, rings, balls, wheels. Other techniques than extrusion, such as pelletizing or drageification, can be advantageously used.

In cases where the hydroisomerization catalyst contains at least one noble metal, the noble metal contained in said hydroisomerization catalyst has to be advantageously reduced. One preferred method for conducting metal reduction is treatment under hydrogen at a temperature ranging between 150°C and 650°C and at a total pressure ranging between 1 and 250 bars. For example, reduction consists in a 2-hour step at 150°C, then a temperature rise up to 450°C at a rate of 1°C/min, then again a 2-hour step at 450°C; throughout this reduction phase, the hydrogen flow rate is 1000 normal m³ hydrogen/m³ catalyst and the total pressure is maintained constant at 1 bar. Any ex-situ reduction method can advantageously be considered.

In accordance with stage d) of the method according to the invention, in the hydroisomerization zone, the feedstock is contacted, in the presence of hydrogen, with said hydroisomerization catalyst, at operating temperatures and pressures advantageously allowing non-converting hydroisomerization of the feedstock. This means that hydroisomerization is carried out with a conversion of the 150°C+ fraction to a 150°C- fraction below 20 % by weight, preferably below 10 % by weight and more preferably below 5 % by weight.

Thus, hydroisomerization stage d) of the method according to the invention operates at a temperature ranging between 150°C and 500°C, preferably between 150°C and 450°C and more preferably between 200°C and 450°C, at a pressure ranging between 1 MPa and 10 MPa, preferably between 2 MPa and 10 MPa and more preferably between 1 MPa and 9 MPa, at an hourly space velocity advantageously ranging between 0.1 h⁻¹ and 10 h⁻¹, preferably between 0.2 h⁻¹ and 7 h⁻¹ and more preferably between 0.5 h⁻¹ and 5 h⁻¹, at a hydrogen flow rate such that the hydrogen/hydrocarbon volume ratio advantageously ranges between 70 and 1000 Nm³/m³ feedstock, preferably between 100 and 1000 Nm³ hydrogen/m³ feedstock and more preferably between 150 and 1000 Nm³ hydrogen/m³ feedstock.

The possible hydroisomerization stage is preferably operated with a cocurrent flow.

Stage e): Separation, from the effluent from stage d), of the hydrogen, the gases and at least one diesel fuel base

In accordance with the method according to the invention, in stage d) of the method according to the invention, the hydroisomerized effluent is subjected at least partly, preferably totally, to one or more separations. The purpose of this stage is to separate the gases from the liquid and notably to recover the hydrogen-rich gases that can also contain lights such as the C₁-C₄ cut and at least one diesel fuel cut and a naphtha cut. Upgrading of the naphtha cut is not the object of the present invention, but this cut can be advantageously sent to a steam cracking or catalytic reforming plant.

Gas treatment and recycle

The gas containing the hydrogen that has been separated in stage e) is, if necessary, at least partly treated in order to reduce its proportion of lights (C_1 to C_4).

It is possible to add to the recycle gas of stage e) a certain amount of sulfur compound (such as DMDS, dimethyl disulfide) that produces hydrogen sulfide H_2S through thermal decomposition. This device allows to maintain, if necessary, the hydrotreatment catalyst and/or the hydroisomerization catalyst in the sulfurized state. Advantageously, the amount of sulfur compound introduced is such that the H_2S content of the recycle gas is at least 15 ppm vol, preferably at least 0.1 % vol, or even at least 0.2 % vol.

The recycle hydrogen can be advantageously introduced with the inflowing feedstock in stage a) and/or in stage d) and/or in form of quench hydrogen between the hydrotreatment and/or hydroisomerization catalyst beds.

Products obtained

The product provided by this method exhibits excellent characteristics and it therefore is a diesel fuel base of excellent quality:

- its sulfur content is below 10 ppm weight
- its total aromatics content is below 5 % by weight, and its polyaromatics content below 2 % by weight
- the cetane number is excellent, above 55
- the density is below 840 kg/m^3 and in most cases below 820 kg/m^3
- the kinematic viscosity at 40°C ranges from 2 to $8 \text{ mm}^2/\text{s}$
- its cold strength properties are compatible with the current standards, with a cold filter-plugging point below -15°C and a cloud point below -5°C .

The invention also relates to a plant that can be used for implementing the method according to the invention.

As shown in Figure 1, the feedstock from renewable sources is fed through line (1) into hydrotreatment zone (3) operating in the presence of hydrogen, the hydrogen being delivered through pipe (2). In hydrotreatment zone (3), the feedstock is contacted with a hydrotreatment catalyst described above. The hydrotreated effluent is then fed into a decantation zone (4) so as to separate the water from the hydrocarbon-containing compounds. The hydrocarbon fraction is recovered and sent to a purification stage (5) allowing to remove the organic nitrogen compounds. The effluents thus purified are sent to a hydroisomerization stage (7) using the zeolite type selective hydroisomerization catalyst, through line (5). According to Figure 1, the liquid diesel fuel base fraction is fed, with a hydrogen stream through line (6), into hydroisomerization zone (7) containing the selective hydroisomerization catalyst described above. The effluent thus hydroisomerized is then sent via pipe (8) to separation zone (9) so as to separate the gases from at least one diesel fuel cut recovered through line (10) that can be upgraded in the diesel fuel pool.

Example 1

Stage a): hydrotreatment

In a reactor whose temperature is controlled so as to provide isothermal operation and equipped with a fixed bed laden with 190 ml hydrotreatment catalyst based on nickel and molybdenum, having a nickel oxide content equal to 3 % by weight, a molybdenum oxide content equal to 16 % by weight and a P_2O_5 content equal to 6 %, the catalyst having been previously sulfurized, 170 g/h preredefined rape oil of density 920 kg/m^3 , having a sulfur content below 10 ppm weight, of cetane number 35, and whose composition is given hereafter is introduced:

Fatty acid glycerides	Fatty chain nature	% by mass
Palmitic	C16:0	4
Palmitoleic	C16:1	<0.5
Stearic	C18:0	2

Oleic	C18:1	61
Linoleic	C18:2	20
Linolenic	C18:3	9
Arachidic	C20:0	<0.5
Gadoleic	C20:1	1
Behenic	C22:0	<0.5
Erucic	C22:1	<1

700 Nm³ hydrogen/m³ feedstock are fed into the reactor maintained at a temperature of 300°C and at a pressure of 5 MPa.

Stage b): separation of the water from the effluent from stage a)

All of the hydrotreated effluent from stage a) is subjected to a decantation stage so as to remove the water produced during the hydrotreatment stage.

Stage c): purification of the effluent from stage b) over a capture mass

All of the hydrotreated and decanted effluent from stage b) is sent to a fixed-bed reactor containing an Amberlyst 35Dry ion-exchange resin manufactured by the Amberlyst Company under the following operating conditions:

- feedstock flow rate: 150 g/h
- mass of Amberlyst 35Dry: 100 g
- operating pressure: 50 bars
- temperature: 100°C.

Stage d): Hydroisomerization of the hydrotreated effluent from stage c) over a catalyst according to the invention

1) Preparation of the hydroisomerization catalyst C1

The hydroisomerization catalyst is a catalyst containing a noble metal and a ZBM-30 monodimensional 10 MR zeolite. This catalyst is obtained according to the

operating method described hereafter. The ZBM-30 zeolite is synthesized according to the BASF patent EP-A-46,504 with the triethylene tetramine organic structurant. The crude synthesis ZBM-30 zeolite is subjected to calcination at 550°C in a dry air stream for 12 hours. The H-ZBM-30 zeolite (acid form) thus obtained has a Si/Al ratio of 45. The zeolite is mixed with a SB3 type alumina gel provided by the Condéa-Sasol Company. The mixed paste is then extruded through a 1.4 mm-diameter die. The extrudates thus obtained are calcined at 500°C for 2 hours in an air stream. The proportion by weight of H-ZBM-30 is 20 % by weight. The support extrudates are thereafter subjected to a stage of dry impregnation by an aqueous solution of platinum salt $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ and $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, left to mature in a water maturator for 24 hours at ambient temperature, then calcined for two hours in a dry air stream in a traversed bed at 500°C (temperature rise step 5°C/min). The proportions by weight of platinum and palladium in the finished catalyst after calcination are 0.80 % and 0.29 % respectively.

2) *Hydroisomerization of the hydrotreated effluent from stage c)*

The effluent is hydroisomerized in a waste hydrogen stream over catalyst C1 in a hydroisomerization reactor under the following operating conditions:

- hourly space velocity (volume of feedstock/volume of catalyst/hour) = 1.5 h^{-1}
- total operating pressure: 50 bars
- hydrogen/feedstock ratio: 1000 normal litres/litre.

The temperature is adjusted so as to have a conversion of the 150°C+ fraction to a 150°C- fraction below 10 % by weight upon hydroisomerization. Before testing, the catalyst undergoes a reduction stage under the following operating conditions:

- hydrogen flow rate: 1600 normal litres per hour and per litre catalyst
- ambient temperature rise 120°C: 10°C/min
- one-hour step at 120°C
- temperature rise from 120°C to 450°C at 5°C/min
- two-hour step at 450°C
- pressure: 1 bar.

The hydroisomerized effluent is then characterized. The yields and the fuel properties are given in Table 1 hereafter.

Table 1

Product characteristics	
(T = 350°C, P = 50 bar , H ₂ /HC = 1000NL/L)	
150°C ⁻ cut	8 % by weight
150 °C ⁺ cut (Diesel)	92 % by weight
<i>Cetane number (ASTMD613)</i>	62
<i>Cold filter-plugging point (°C)</i>	-31

The method according to the invention thus allows to obtain diesel fuel bases with a good yield and of excellent quality corresponding to the current specifications.

Comparative example

A feedstock identical to the feed of Example 1 is used in a process comprising a hydrotreatment stage a) operating under the same operating conditions and with the same catalyst as in stage a) of Example 1. The same water separation b) and nitrogen compound removal c) stages as in Example 1 and under the same conditions are carried out so as to recover a liquid hydrocarbon-containing base that is subsequently subjected to a hydroisomerization stage d) operating under the same operating conditions as stage c) of Example 1, but with a different hydroisomerization catalyst.

The hydroisomerization catalyst is a catalyst containing a noble metal and a ZSM-22 monodimensional 10 MR zeolite. This catalyst is obtained according to the operating method described hereafter. The ZSM-22 zeolite is synthesized according to the method described by Ernst. Et al. (Applied Catalysis, 1989, 48, 137): 72 grams silica sol (Ludox AS40, DuPont) are diluted in 124 ml water; another solution containing 3.54 grams $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 18 H_2O , 7.75 grams KOH and 16.7 grams diaminoethane in 177 ml water is added to the first solution and stirred. The gel obtained is then placed in stainless steel autoclaves at 50°C. After two-day synthesis, the autoclaves are opened and the synthesized zeolite is washed with water and filtered. The Si/Al atomic ratio of the crystallized structure is 30. The solid is thereafter thermally treated in a nitrogen stream (10 ml N_2 /minute/gram of solid) for 5 hours at 400°C, then for 16 hours at 550°C in an oxygen stream (10 ml O_2 /minute/gram of solid). In order to exchange the alkaline cations with the ammonium ions, the solid is then brought to reflux for 4 hours in an aqueous solution of ammonium chloride (100 ml solution/gram of solid; ammonium chloride concentration 0.5 M). The sample is finally washed with distilled water to remove the alkaline chloride (silver nitrate test negative), then it is dried for one night in a drier at 60°C. The zeolite is thereafter mixed with a SB3 type alumina gel provided by the Condéa-Sasol Company. The mixed paste is subsequently extruded through a 1.4mm-diameter die. The extrudates thus obtained are calcined at 500°C for

2 hours in an air stream. The proportion by weight of H-ZSM-22 is 14 % by weight. The support extrudates are thereafter subjected to a stage of dry impregnation by an aqueous solution of $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ and $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, left to mature in a water maturator for 24 hours at ambient temperature, then calcined for two hours in a dry air stream in a traversed bed at 500°C (temperature rise step 5°C/min). The proportions by weight of platinum and palladium in the finished catalyst after calcination are 0.58 % and 0.21 % respectively.

The catalyst reduction stage is the same as the stage carried out for hydroisomerization catalyst C1, as well as the operating conditions of the hydroisomerization test. The temperature is adjusted so as to have product qualities comparable to those obtained with catalyst C1.

The hydroisomerized effluent is subsequently characterized. The yields and the fuel properties are given in Table 2.

Table 2

Product characteristics	
150°C ⁻ cut (% by weight)	12
150 °C ⁺ cut (Diesel, % by weight)	88
<i>Product quality of the 150 °C⁺ cut</i>	
Cetane number (ASTMD613)	63
Cold filter-plugging point (°C)	-28
Sulfur content (ppm by weight)	< 10

In relation to hydroisomerization catalyst C1, it can be seen that using the ZSM-22 based hydroisomerization catalyst leads to a more significant light products loss for comparable product qualities.

1) A method of treating a feedstock from a renewable source, comprising the following stages:

a) hydrotreatment in the presence of a fixed-bed catalyst, said catalyst comprising a hydro-dehydrogenizing function and an amorphous support, at a temperature ranging between 200°C and 450°C, at a pressure ranging between 1 MPa and 10 MPa, at an hourly space velocity ranging between 0.1 h⁻¹ and 10 h⁻¹ and in the presence of a total amount of hydrogen mixed with the feedstock such that the hydrogen/feedstock ratio ranges between 150 and 750 Nm³ hydrogen/m³ feedstock,

b) separation, from the effluent from stage a), of at least part of the water and at least one hydrocarbon-containing base,

c) removal of the nitrogen compounds from said hydrocarbon-containing base from stage b),

d) hydroisomerization of at least part of said hydrocarbon-containing base from stage c) in the presence of a fixed-bed hydroisomerization selective catalyst, said catalyst comprising at least one group VIII metal and/or at least one VIB group metal and at least one monodimensional 10 MR zeolite molecular sieve, said stage c) being carried out at a temperature ranging between 150°C and 500°C, at a pressure ranging between 1 MPa and 10 MPa, at an hourly space velocity ranging between 0.1 h⁻¹ and 10 h⁻¹ and in the presence of a total amount of hydrogen mixed with the feedstock such that the hydrogen/feedstock ratio ranges between 70 and 1000 Nm³/m³ feedstock,

e) separation, from the effluent from stage d), of the hydrogen, the gases and at least one diesel fuel base.

2) A method as claimed in claim 1, wherein stage a) operates in the presence of a total amount of hydrogen mixed with the feedstock such that the hydrogen/feedstock ratio ranges between 150 and 650 Nm³ hydrogen/m³ feedstock.

3) A method as claimed in claim 2, wherein stage a) operates in the presence of a total amount of hydrogen mixed with the feedstock such that the hydrogen/feedstock ratio ranges between 150 and 600 Nm³ hydrogen/m³ feedstock.

4) A method as claimed in any one of claims 1 to 3, wherein stage c) is carried out over an ion-exchange resin.

5) A method as claimed in any one of claims 1 to 4, wherein said monodimensional 10 MR zeolite molecular sieve of said hydroisomerization catalyst is selected from among the zeolite molecular sieves of TON structural type, such as NU-10, EUO, selected from among EU-1 and ZSM-50, taken alone or in admixture, or zeolite molecular sieves ZSM-48, ZBM-30, IZM-1, COK-7, EU-2 and EU-11, alone or in admixture.

6) A method as claimed in claim 5, wherein said monodimensional 10 MR zeolite molecular sieve is selected from among the zeolite molecular sieves ZSM-48, ZBM-30, IZM-1 and COK-7, alone or in admixture.

7) A method as claimed in claim 6, wherein said monodimensional 10 MR zeolite molecular sieve is selected from among the zeolite molecular sieves ZSM-48 and ZBM-30, alone or in admixture.

8) A method as claimed in claim 7, wherein said monodimensional 10 MR zeolite molecular sieve is ZBM-30.

9) A method as claimed in claim 8, wherein said monodimensional 10 MR zeolite molecular sieve is ZBM-30 synthesized with the triethylene tetramine organic structurant.

10) A method as claimed in any one of claims 1 to 9, wherein said hydroisomerization catalyst comprises either at least one noble metal of group VIII or at least one metal of group VIB, in combination with at least one non-noble metal of group VIII.

11) A method as claimed in any one of claims 1 to 10, wherein said hydroisomerization catalyst comprises platinum and palladium.

12) A method as claimed in any one of claims 1 to 11, wherein the feedstocks consist of all of the vegetable oils and animal fats, essentially containing triglycerides and fatty acids or esters, with hydrocarbon fatty chains having a number of carbon atoms ranging between 6 and 25, and said oils can be palm, palm-nut, copra, castor and cotton oil, peanut, linseed, crambe and jatropha oil, all the oils resulting from sunflower or rapeseed through genetic modification or hybridization, as well as algae oils, waste kitchen oils or animal oils.

1. Abstract

The invention relates to a method of treating feedstocks from renewable sources without intermediate gas-liquid separation in order to produce diesel fuel bases of excellent quality. The feedstocks used can be raw vegetable oils or such oils that have been previously subjected to a prerefining stage, animal fats, or mixtures of such feedstocks. The invention relates to a method allowing high diesel fuel base yields to be obtained from such feedstocks.

2. Representative Drawing

Figure 1

FIGURE 1

