



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C10G 65/12, 45/04, 45/08 C10G 45/12, 47/20	A1	(11) 国際公開番号 WO 93/17082 (43) 国際公開日 1993年9月2日 (02.09.1993)
(21) 国際出願番号 PCT/JP93/00203 (22) 国際出願日 1993年2月19日(19. 02. 93) (30) 優先権データ 特願平4/34874 1992年2月21日(21. 02. 92) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 迫田幸広 (SAKODA, Yukihiro) [JP/JP] 〒299-02 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu) 〒105 東京都港区虎ノ門5丁目10番13号 マガタニビル4階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AT (欧州特許), AU, BE (欧州特許), CA, CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FI, FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IE (欧州特許), IT (欧州特許), JP, KR, LU (欧州特許), MC (欧州特許), NL (欧州特許), PT (欧州特許), SE (欧州特許), US.		添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : PROCESS FOR HYDROTREATING HEAVY HYDROCARBON OIL (54) 発明の名称 重質炭化水素油の水素化処理方法 (57) Abstract A process for catalytically hydrotreating heavy hydrocarbon oil which comprises sequentially conducting (1) hydrodemetallization, (2) hydrocracking and (3) hydro-desulfurization and denitrification, and uses a catalyst having a pore size distribution restricted to a specified range when determined by the nitrogen desorption method in the hydro-desulfurization and denitrification step. This process can provide an oily product having a reduced sulfur content at a high cracking ratio and is free from the troubles of the apparatus caused by sludge.		

(57) 要約

本発明は、重質炭化水素油を触媒の存在下で水素化処理するにあたり、①水素化脱金属処理、②水素化分解処理及び③水素化脱硫及び水素化脱窒素処理を順次行うとともに、③水素化脱硫及び水素化脱窒素処理に使用される触媒として、細孔分布を窒素脱離法で測定した場合、細孔分布が特定の範囲に限定されたものを用いる重質炭化水素油の水素化処理方法である。

本発明によれば、重質炭化水素油から、分解率が高く、硫黄含有率の低い生成油を得ることができ、しかもスラッジによる装置トラブルの無い重質炭化水素油の水素化処理方法を提供する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のハンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	MW	マラウイ
AU	オーストラリア	GA	ガボン	NL	オランダ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BE	ベルギー	GN	ギニア	NZ	ニュージーランド
BF	ブルキナ・ファソ	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BG	ブルガリア	HU	ハンガリー	PT	ポルトガル
BJ	ベナン	IE	アイルランド	RO	ルーマニア
BR	ブラジル	IT	イタリア	RU	ロシア連邦
CA	カナダ	JP	日本	SD	スーダン
CF	中央アフリカ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CG	コンゴ	KR	大韓民国	SK	スロヴァキア共和国
CH	スイス	KZ	カザフスタン	SN	セネガル
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソヴィエト連邦
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TD	チャード
CS	チェコスロヴァキア	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
CZ	チェコ共和国	MC	モナコ	UA	ウクライナ
DE	ドイツ	MG	マダガスカル	US	米国
DK	デンマーク	ML	マリ	VN	ヴェトナム
FI	フィンランド	MN	モンゴル		
ES	スペイン	MR	モーリタニア		

明 細 書

重質炭化水素油の水素化処理方法

技術分野

本発明は重質炭化水素油の水素化処理方法に関するものである。詳しくは、本発明は重質炭化水素油を水素化処理し、脱硫、分解等を実施する際、特に、分解率が高く、硫黄含有率の低い生成油を効率的に得ることができ、しかもスラッジによる装置トラブルが解消された重質炭化水素油の水素化処理方法に関するものである。

技術の背景

石油精製業界では、資源をより有効に利用する一つとして、より劣悪な重質油原料から高収率でしかも高品質の軽質油を得ることができる精製技術が要望されている。

しかるに、現状の技術では、分解率を高めようとする、硫黄含有率が高くなって品質が悪くなり、更にスラッジの生成量が多くなり、精製装置にトラブルを起こしている。又、硫黄含有率を低くしようとする、逆に分解率が低くなってしまい、満足すべき技術が存在しない。

そこで、分解率が高く、硫黄含有率の低い生成油が得られ、しかもスラッジの生成の無い効率的な重質炭化水素油の分解処理技術が要望されている。

従来、高分解反応時、又は触媒劣化に伴う反応温度上昇による装置トラブルの原因としては、スラッジの生成が大きく関与し、しばしば運転が不能となっている。

この高分解指向のプロセスにおける、スラッジの生成を抑制する技術に関しては、数多く報告されているが、いずれも概念的な報告であり、その効果も不明確なものが多い。

例えば、特開平 2 - 2 5 8 8 9 号公報に開示されている技術では、石油系重質油を平均細孔直径が 1 5 0 Å 以上の大細孔径の水素化触媒を用いて、二段階の水素化処理を行っている。ここで、第一段目では反応温度 4 0 0 °C 以下で、また第二段目では反応温度 4 0 0 ~ 4 6 0 °C で水素化処理を行なうことを特徴としている。しかし、実施例としてはオートクレーブ反応が記載されているだけであり、商業生産の装置としての固定床流通形式の反応器において、スラッジの生成量がどの程度まで低減されているか不明確である。更に、製品の品質については一切記載されていない。又、二段階水素化処理は、従来の直接水素化脱硫プロセスに比べ、加熱炉設備の必要があり、これに伴ってプロセスコストが上昇する問題点を包含している。

また、特開平 2 - 3 0 5 8 9 1 号公報に開示されている技術は、重質炭化水素油に含まれるスケール等の懸濁固形分を除去する脱スケール剤、重質炭化水素油の有機金属化合物等の溶在金属を除去する水素化処理触媒及びそれらの使用法に関するものである。具体的な使用法としては、反応塔最前段にこの脱スケール剤を充填し、スケールによる反応塔最前段の触媒固化や閉塞を防止するものである。

一方、本発明で対象としているスラッジは、反応塔内のより下流側にて生成するため、この脱スケール剤の効果は期待できないものと判断される。

さらに、特開昭 6 3 - 2 4 3 1 9 6 号公報に開示されている技術は、原料の重質油を水素供与性溶剤および水素ガスの共存下で水素化触媒を用いて、水素化分解し、その生成油を更に水素化処理するものである。この実施例の記載によれば、この方法では、分解率を高くすることは出来るが、製品中の硫黄含有率が高く、品質は劣悪なものである。又、水素供与剤の使用によってプロセス運転コスト

が上昇することは当然に予想されることである。更に、この方法にはスラッジ生成の低減効果が示されておらず期待される程の処理技術ではないことが判る。

発明の開示

そこで、本発明者は、上記の状況に鑑み、従来法の問題点を解消して、分解率が高く、硫黄含有率の低い生成油を得ることができ、しかもスラッジ生成を抑制し、スラッジによる運転トラブルの無い重質炭化水素油の分解処理技術を開発すべく鋭意研究を重ねた。

その結果、重質炭化水素油を①水素化脱金属処理，②水素化分解処理及び③水素化脱硫及び水素化脱窒素処理を順次行う際に、水素化脱硫及び水素化脱窒素処理に、スラッジ生成の抑制が可能な触媒として、細孔分布が特定の範囲に限定された触媒を用いることによって、上記の目的を達成できることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、重質炭化水素油を触媒の存在下で水素化処理するにあたり、①水素化脱金属処理，②水素化分解処理及び③水素化脱硫及び水素化脱窒素処理を順次行うとともに、水素化脱硫及び水素化脱窒素処理に使用される触媒が、細孔分布を窒素脱離法で測定したときに、直径が $16 \sim 1,700 \text{ \AA}$ の範囲にある細孔の平均直径が $55 \sim 90 \text{ \AA}$ であり、平均直径の $\pm 10 \text{ \AA}$ の細孔が占める容積が、直径 $16 \sim 1,700 \text{ \AA}$ の細孔が占める容積の少なくとも 30% を占め、且つ直径 $101 \text{ \AA}$ 以上の細孔が占める容積が、直径 $16 \sim 1,700 \text{ \AA}$ の細孔が占める容積の 10% 以下であることを特徴とする重質炭化水素油の水素化処理方法を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明において対象とする原料油は、各種の重質炭化水素油であ

って、例えば、原油の常圧蒸留残渣油及び減圧蒸留残渣油、接触分解残渣油、ビスブレーキング油、タールサンド油、オイルシェール等の重質炭化水素油を挙げることができる。

本発明においては、これらの重質炭化水素油は、触媒の存在下で、①水素化脱金属処理、②水素化分解処理及び③水素化脱硫及び水素化脱窒素処理をこの順序で行って水素化処理する。

先ず、①水素化脱金属処理は、重質炭化水素油と水素ガスとを混合し、この混合物を水素化脱金属処理装置に送り処理する。この水素化脱金属処理の装置は、一塔乃至複数塔の反応塔からなるものである。この水素化脱金属処理装置で行われる水素化脱金属処理工程は、固定床、沸騰床、移動床、アップフロー、ダウンフロー、溶剤抽出等は問わない。この場合、固定床では、各反応塔は、複数の触媒床に分割され、各触媒床間には、反応物を冷却するために流体が導入される。

固定床の場合に使用される水素化脱金属触媒は、その担体としては種々なものを用いることができるが、例えば、アルミナ、シリカ、シリカーアルミナ又はセピオライト等の多孔性無機酸化物の担体に、周期律表第VIA族及び同第VIII族の金属あるいは金属化合物（以下、単に金属ということがある。）の一種又は複数を酸化物の状態で担持させた、商業的に入手可能な脱金属触媒のいずれであってもよい。

この水素化脱金属処理の処理条件としては、反応温度 $300 \sim 450^{\circ}\text{C}$ 、水素分圧 $30 \sim 200 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、水素／油比 $300 \sim 2,000 \text{ Nm}^3/\text{kl}$ 、LHSV（液時空間速度） $=0.1 \sim 10 \text{ hr}^{-1}$ 、好ましくは反応温度 $360 \sim 420^{\circ}\text{C}$ 、水素分圧 $100 \sim 180 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、水素／油比 $500 \sim 1,000 \text{ Nm}^3/\text{kl}$ 、LHSV $0.3 \sim 5.0 \text{ hr}^{-1}$ である。

次いで、①水素化脱金属処理工程からの流出油は、②水素化分解処理工程に送られる。この水素化分解処理の装置は、一塔乃至複数塔の反応塔からなるものである。ここで固定床の場合、各反応塔は複数の触媒床に分割され、各触媒床間には、反応物を冷却するために流体が導入される。

この水素化分解処理に使用される触媒は、その担体としては種々なものを用いることができるが、例えば、アルミナ、シリカ、アルミナーボリア、アルミナーリン、ゼオライト等の担体に、周期律表第VIA族及び同第VIII族の金属を一種又は複数を酸化物の状態で担持させたものである。また、特公昭60-49131号公報、特公昭61-24433号公報、特公平3-21484号公報等の開示されている技術によって造られた、鉄含有ゼオライト20～80重量%と無機酸化物80～20重量%からなる担体に、周期律表第VIA族及び同第VIII族の金属を一種又は複数を酸化物の状態で担持させたものも使用することができる。更に、特開平2-289419号公報の開示されている技術によって造られた、鉄含有ゼオライト10～90重量%と無機酸化物90～10重量%からなる担体に、周期律表第VIA族及び同第VIII族の金属を一種又は複数を酸化物の状態で担持させたものも使用することができる。特に、鉄含有ゼオライトとして水蒸気処理したスチーミングゼオライトを鉄塩水溶液で処理して得られる鉄含有アルミノシリケート（特開平2-289419号公報参照）が好ましく用いられる。この鉄含有アルミノシリケートを用いた場合、343℃以上の留分から343℃以下の留分への分解率を高める点で非常に効果的である。

ここで、周期律表第VIA族の金属としては、Mo、Wが好ましい。また、同第VIII族の金属としては、Ni、Coが好ましい。

この水素化分解処理の処理条件としては、反応温度 $300 \sim 450^{\circ}\text{C}$ 、水素分圧 $30 \sim 200 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、水素／油比 $300 \sim 2,000 \text{ Nm}^3/\text{kl}$ 、 LHSV $0.1 \sim 2.0 \text{ hr}^{-1}$ 、好ましくは反応温度 $380 \sim 420^{\circ}\text{C}$ 、水素分圧 $100 \sim 180 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、水素／油比 $500 \sim 1,000 \text{ Nm}^3/\text{kl}$ 、 LHSV $0.2 \sim 1.0 \text{ hr}^{-1}$ である。

この水素化分解処理の結果としては、 343°C 以上の留分から 343°C 以下の留分への分解によって、高品質のナフサ留分、灯軽油留分を高率で得ることができる。

①水素化脱金属処理工程、次いで②水素化分解処理工程からの流出油は、更に、③水素化脱硫及び水素化脱窒素処理工程に送られる。水素化脱硫及び水素化脱窒素処理の装置は、一塔乃至複数塔の反応塔からなるものである。ここで固定床の場合、各反応塔は複数の触媒床に分割され、各触媒床間には、反応物を冷却するために流体が導入される。

この水素化脱硫及び水素化脱窒素処理に使用される触媒は、従来、水素化脱硫処理に使用されて来た触媒とは大きく異なっており、本発明の特徴とするものである。

すなわち、この水素化脱硫触媒の検討に先立って、スラッジの生成機構を究明した。その結果、スラッジの生成が、原料油中の高分子量成分であるアスファルテン（ノルマルヘプタン不溶分であり、かつトルエン可溶成分）を過酷な条件下で処理することによってアスファルテンの一次構造及び高次構造が大きく変化し、スラッジに転化することが判明した。この事実から、高分解率であって、かつ硫黄含有率の低い生成油を得る際に、アスファルテンをよりマイルドな分解でとどめるような触媒として、担体としては種々なものを用いることができるが、例えば、アルミナ、シリカ、アルミナーシ

リカ、アルミナーボリア、アルミナーリン、ゼオライトあるいはこれらの混合物の担体に、Mo、W等の周期律表第VIA族金属及びCo、Ni等の同第VIII族金属の1種または2種以上、具体的には、Co-Mo又はNi-Moが酸化物として8~20重量%担持させたものであって、窒素脱離法による細孔直径が16~1,700 Åの範囲にある細孔の平均直径が55~90 Åであって、平均直径の±10 Åの細孔が占める容積が直径16~1,700 Åの細孔が占める容積の少なくとも30%を占め、直径101 Åの細孔が占める容積が直径16~1,700 Åの細孔が占める容積の10%以下であるものである。そして、特に担体としてアルミナーボリア又はアルミナーリンを用いた場合に顕著な効果が発揮される。ここで、担体としてアルミナーボリアを用いる際は、ボリア分が5~30重量%であることが好ましい。また、担体としてアルミナーリンを用いる際は、リン分が1~10重量%であることが好ましい。

なお、スラッジ生成による装置トラブルについては、既存の各種文献や日常の実操業から周知の事実であって、スラッジ量をトルエン不溶分として定量化した。

水素化脱硫及び水素化脱窒素処理の処理条件としては、反応温度300~450℃、水素分圧30~200 kg/cm²G、水素/油比300~2,000 Nm³/kl、LHSV0.1~2.0 hr⁻¹、好ましくは反応温度360~420℃、水素分圧100~180 kg/cm²G、水素/油比500~1,000 Nm³/kl、LHSV0.1~0.5 hr⁻¹である。

この水素化脱硫及び水素化脱窒素処理の結果としては、特に、343℃以上の留分の品質を改善することができる。

そして、③水素化脱硫及び水素化脱窒素処理に上記の触媒を用い、

また、②水素化分解処理に前記の特開平 2 - 2 8 9 4 1 9 号公報に開示されている、水蒸気処理したスチーミングゼオライトを鉄塩水溶液で処理して得られる鉄含有アルミノシリケートとを組み合わせる使用することによって、分解率が高く、しかもスラッジによる装置トラブル無しに硫黄含有率の低い生成油をより効率的に得ることができる。

なお、上記①水素化脱金属処理，②水素化分解処理，③水素化脱硫及び水素化脱窒素処理は、各処理工程の入口温度を 3 0 0 ~ 4 2 0 °C まで任意に変化させると、原料油中に含まれる沸点 3 4 3 °C 以上の留分の分解率が 2 0 重量% 以上、好ましくは 2 0 ~ 7 0 重量% であり、該留分中の硫黄濃度が 1. 0 重量% 以下の重質炭化水素油を得ることができる

このように、水素化脱金属処理，水素化分解処理，水素化脱硫及び水素化脱窒素処理を終えて反応工程を出た流出油は、通常、常法にしたがって分離工程に導入され、複数の分離槽で処理することによって気体部分と液体部分に分離される。そのうち、気体部分は、硫化水素，アンモニア等を除去してから水素純度アップなどの処理を受け、新しい供給水素ガスと一緒に反応工程へ再循環される。

一方、分離工程で分離された液体部分は、蒸留工程に導入され、常法にしたがって各留分に分留（分離）される。この分留時の条件としては、例えば、常圧下すなわち、常圧蒸留においては、ナフサ留分のカット温度を 1 4 5 ~ 1 9 0 °C、灯油留分のカット温度を 2 3 5 ~ 2 6 5 °C、軽油留分のカット温度を 3 4 3 ~ 3 8 0 °C 及び 3 8 0 °C 以上を残油とすることにより、ナフサ留分，灯油留分，軽油留分及び残油留分に分離することができる。得られるナフサ留分

は、接触改質装置の原料油に供され、オクタン価の高い改質ガソリンを製造することができる。なお、この蒸留分留は、減圧蒸留で行ってもよい。

以上、重質炭化水素油の水素化処理において、水素化脱硫及び水素化脱窒素処理に使用する触媒として、細孔分布を特定の範囲に限定することによって、スラッジの生成を抑制することができ、運転トラブル無しに高分解率であって、しかも、硫黄含有率の低い生成油を得ることができる。

したがって、本発明は、

- ①長期安定運転が可能であり、ランニングコスト低減出来る
- ②軽質油から重質油までの幅広い原料油選定が可能である
- ③高分解，高品質であるため、収益性が高い
- ④低分解から高分解まで可能であることにより、装置構成にフレキシビリティがある

等のメリットを有した資源有効利用の見地から極めて優れた重質炭化水素油の分解処理技術であって、その利用が期待される。

次に、本発明を実施例及び比較例により、さらに詳しく説明する。

なお、実施例 1 及び比較例では、原料油としての重質炭化水素油は、次のアラビアンヘビー常圧蒸留残渣油を用いた。

性状

比重	0.9798
動粘度 (50℃)	2.018 cSt
硫黄含量	4.13 重量%
窒素含量	2.500 ppm
バナジウム分含量	85 ppm
ニッケル分含量	36 ppm

残留炭素	1.5 重量%
アスファルテン	7.7 重量%
初留点	281 °C
	341 °C
	5 %
	376 °C
	10 %
	460 °C
	30 %
	546 °C
	50 %

実施例 1

1) 水素化処理触媒

① 水素化脱金属触媒

γ アルミナ担体, 酸化モリブデン 1.5 重量%, 酸化ニッケル 3 重量%, 酸化バナジウム 3 重量%

② 水素化分解触媒

鉄含有ゼオライト 6.5 重量% のアルミナ担体 (特開平 2-289419 号公報の実施例 1 に記載の調製法による担体), 酸化コバルト 4 重量%, 酸化モリブデン 10 重量%

③ 水素化脱硫及び水素化脱窒素触媒

γ アルミナ-ボリア担体 (ボリア 2.4 重量%), 酸化モリブデン 8.8 重量%, 酸化コバルト 3.4 重量%

窒素脱離法で測定した場合、直径 1.6 ~ 1.700 Å の範囲にある細孔の平均直径が 8.5 Å であり、平均直径の ± 1.0 Å の細孔が占める容積が、直径 1.6 ~ 1.700 Å の細孔が占める容積の 39 % を占め、直径 1.01 Å 以上の細孔が占める容積が、直径 1.6 ~ 1.700 Å の細孔が占める容積の 6 % であった。

2)水素化処理条件

処理温度	3 9 0 ~ 4 1 0 °C
水素分圧	1 4 5 kg/cm ² G
水素／油比	8 6 0 Nm ³ /kl

上記の水素化脱金属触媒 2 1 容量%, 水素化分解触媒 3 6 容量%及び水素化脱硫及び水素化脱窒素触媒 4 3 容量%をこの順序で、固定床 1 リットルの反応器に充填した。そして、上記処理条件でアラビアンヘビー常圧蒸留残渣油を処理した。アラビアンヘビー常圧蒸留残渣油は、下向きに 3 1 4 cc/hrで通した。各触媒層の反応温度は、水素化脱金属触媒層 3 8 0 °C, 水素化分解触媒層 4 0 5 °C, 水素化脱硫及び水素化脱窒素触媒層 3 8 2 °Cであった。

比較例 1

水素化脱金属触媒, 水素化分解触媒及び触媒の組合せ時の触媒容量を、実施例 1 と同様にして処理を行った。なお、水素化脱硫及び水素化脱窒素触媒として下記のものを用いた。

③水素化脱硫及び水素化脱窒素触媒

γアルミナ担体, 酸化モリブデン 6. 9 重量%, 酸化コバルト 1. 2 重量%, 酸化ニッケル 0. 7 重量%,

窒素脱離法で測定した場合、直径 1 6 ~ 1, 7 0 0 Å の範囲にある細孔の平均直径が 1 1 8 Å であり、平均直径の ± 1 0 Å の細孔が占める容積が、直径 1 6 ~ 1, 7 0 0 Å の細孔が占める容積の 3 1. 4 % を占め、直径 1 0 1 Å 以上の細孔が占める容積が、直径 1 6 ~ 1, 7 0 0 Å の細孔が占める容積の 5 1 % であった。

各触媒層の反応温度は、水素化脱金属触媒層 3 8 0 °C, 水素化分解触媒層 4 0 5 °C, 水素化脱硫及び水素化脱窒素触媒層 3 8 2 °Cで

あった。

実施例 2

触媒及び触媒の組合せ時の触媒容量を実施例 1 と同様にして処理を行った。なお、各触媒層の反応温度は、水素化脱金属触媒層 380℃、水素化分解触媒層 405℃、水素化脱硫及び水素化脱窒素触媒層 392℃であった。

実施例 3

水素化脱金属触媒、水素化分解触媒及び触媒の組合せ時の触媒容量を、実施例 1 と同様にして処理を行った。なお、水素化脱硫及び水素化脱窒素触媒として下記のものを用いた。

③水素化脱硫及び水素化脱窒素触媒

γアルミナーボリア担体（ボリア2.6重量％），酸化モリブデン9.2重量％，酸化コバルト3.5重量％

窒素脱離法で測定した場合、直径16～1,700 Åの範囲にある細孔の平均直径が59 Åであり、平均直径の±10 Åの細孔が占める容積が、直径16～1,700 Åの細孔が占める容積の50％を占め、直径101 Å以上の細孔が占める容積が、直径16～1,700 Åの細孔が占める容積の2.2％であった。

各触媒層の反応温度は、水素化脱金属触媒層 380℃、水素化分解触媒層 405℃、水素化脱硫及び水素化脱窒素触媒層 392℃であった。

実施例 4

水素化脱金属触媒、水素化分解触媒及び触媒の組合せ時の触媒容量を、実施例 1 と同様にして処理を行った。なお、水素化脱硫及び水素化脱窒素触媒として下記のものを用いた。

③水素化脱硫及び水素化脱窒素触媒

γ アルミナーリン担体（リン2.1重量%），酸化モリブデン9.3重量%，酸化コバルト3.6重量%

窒素脱離法で測定した場合、直径16～1,700 Åの範囲にある細孔の平均直径が83 Åであり、平均直径の±10 Åの細孔が占める容積が、直径16～1,700 Åの細孔が占める容積の37%を占め、直径101 Å以上の細孔が占める容積が、直径16～1,700 Åの細孔が占める容積の7%であった。

各触媒層の反応温度は、水素化脱金属触媒層380℃，水素化分解触媒層405℃，水素化脱硫及び水素化脱窒素触媒層392℃であった。

比較例 2

触媒及び触媒の組合せ時の触媒容量を、比較例1と同様にして処理を行った。なお、各触媒層の反応温度は、水素化脱金属触媒層380℃，水素化分解触媒層405℃，水素化脱硫及び水素化脱窒素触媒層392℃であった。

比較例 3

水素化脱金属触媒，水素化分解触媒及び触媒の組合せ時の触媒容量を、実施例1と同様にして処理を行った。なお、水素化脱硫及び水素化脱窒素触媒として下記のものを用いた。

③水素化脱硫及び水素化脱窒素触媒

γ アルミナーボリア担体（ボリア2.2重量%），酸化モリブデン8.6重量%，酸化コバルト3.3重量%

窒素脱離法で測定した場合、直径16～1,700 Åの範囲にある細孔の平均直径が110 Åであり、平均直径の±10 Åの細孔が占める容積が、直径16～1,700 Åの細孔が占

める容積の 11.3% を占め、直径 101 以上の細孔が占める容積が、直径 16 ~ 1,700 Å の細孔が占める容積の 47% であった。

各触媒層の反応温度は、水素化脱金属触媒層 380 °C, 水素化分解触媒層 405 °C, 水素化脱硫及び水素化脱窒素触媒層 392 °C であった。

各実施例及び比較例で得られた生成油の性能評価として、トルエン不溶分、サルファ含有率及び 343 °C 以上留分の分解率を測定した。測定結果を第 1 表に示す。

比較例 4

水素化脱金属触媒、水素化分解触媒及び触媒の組合せ時の触媒容量を、実施例 1 と同様にして処理を行った。なお、水素化脱硫及び水素化脱窒素触媒として下記のものを用いた。

③水素化脱硫及び水素化脱窒素触媒

γアルミナ-リン担体（リン 2.2 重量%），酸化モリブデン 8.7 重量%，酸化コバルト 3.2 重量%

窒素脱離法で測定した場合、直径 16 ~ 1,700 Å の範囲にある細孔の平均直径が 105 Å であり、平均直径の ±10 Å の細孔が占める容積が、直径 16 ~ 1,700 Å の細孔が占める容積の 10.5% を占め、直径 101 以上の細孔が占める容積が、直径 16 ~ 1,700 Å の細孔が占める容積の 45% であった。

各触媒層の反応温度は、水素化脱金属触媒層 380 °C, 水素化分解触媒層 405 °C, 水素化脱硫及び水素化脱窒素触媒層 392 °C であった。

各実施例及び比較例で得られた生成油の性能評価として、トルエ

ン不溶分，硫黄含有率及び 343 °C 以上留分の分解率を測定した。
測定結果を第 1 表に示す。

第 1 表

	トルエン不溶分率 (重量%)	343 °C 以上留分 分解率 (重量%)	生成油中の 硫黄含有率 (重量%)
実施例 1	0.005 以下	63.8	0.100
比較例 1	0.01	62.1	0.173
実施例 2	0.005 以下	64.5	0.090
実施例 3	0.005 以下	63.5	0.100
実施例 4	0.005 以下	64.0	0.092
比較例 2	0.017	61.6	0.140
比較例 3	0.020	63.1	0.100
比較例 4	0.019	62.0	0.130

なお、本発明において、分解率及び生成油は、次に定義されるものであって、下記の測定方法にしたがった。

まず、分解率は、沸点 343 °C 以上の留分が、沸点 342 °C 以下の留分へどの程度転化したかを定量的に現わすものである。すなわち、沸点 343 °C 以上の留分から沸点 342 °C 以下の留分へ転化することにより、自動車エンジン，ジェットエンジン，ディーゼルエンジン等に用いることができる高付加価値のある石油留分となるため、分解率の高い触媒はより価値の高いものとして評価される。そして、生成油とは最終反応塔出口にて得られる炭素数が 5 以上の留分である。

1) 分解率

$$\begin{aligned} \text{分解率} = & \left[\text{原料油中の } 343^{\circ}\text{C以上留分の重量}\% \right. \\ & \left. - \left(\text{生成油中の } 343^{\circ}\text{C以上留分の重量}\% \times \text{液回収率} \right) \right] \\ & / \text{原料油中の } 343^{\circ}\text{C以上留分の重量}\% \end{aligned}$$

2) トルエン不溶分率

先ず、生成油から減圧蒸留装置にて 343°C 以上留分を得る。
次に、 343°C 以上留分に対して、トルエンを 20 倍容量加え、
 80°C で 1 時間加熱する。この後、孔径 $1\ \mu\text{m}$ のフィルターにて
濾過し、フィルターに捕捉された濾過残渣を重量測定し、下記式
よりトルエン不溶分率を算出した。

$$\begin{aligned} & \text{トルエン不溶分率 (重量}\%) \\ = & \left[\text{濾過残渣の重量 (g)} / 343^{\circ}\text{C以上留分の仕込み量 (g)} \right] \\ & \times 100 \end{aligned}$$

ここで、濾過残渣の重量は、予め恒量化したフィルターを用い、
濾過前後のフィルターの重量差から求めた。

第 1 表より、本発明の実施例は比較例に比べて、 343°C 以上留
分の分解率及び生成油中の硫黄含有率は、いずれも優れており、特
にトルエン不溶分率が著しく低下していることがわかる。

産業上の利用可能性

以上の如く、本発明の重質炭化水素油の水素化処理によれば、水
素化脱硫及び水素化脱窒素処理に使用する触媒として、細孔分布を
特定の範囲に限定することによりスラッジの生成を抑制することが
でき、かつ運転トラブル無しに高分解率であり、しかも、硫黄含有
率の低い生成油を得ることができる。

したがって、本発明は、資源有効利用の見地から極めて優れた重質炭化水素油の分解処理技術であって、その利用が期待される。

請 求 の 範 囲

1. 重質炭化水素油を触媒の存在下で水素化処理するにあたり、①水素化脱金属処理、②水素化分解処理及び③水素化脱硫及び水素化脱窒素処理を順次行うとともに、③水素化脱硫及び水素化脱窒素処理に使用される触媒が、細孔分布を窒素脱離法で測定したときに、直径が16～1,700 Åの範囲にある細孔の平均直径が55～90 Åであり、平均直径の±10 Åの細孔が占める容積が、直径16～1,700 Åの細孔が占める容積の少なくとも30%を占め、且つ直径101 Å以上の細孔が占める容積が、直径16～1,700 Åの細孔が占める容積の10%以下であることを特徴とする重質炭化水素油の水素化処理方法。

2. 水素化分解処理に使用される触媒が、鉄含有ゼオライト10～90重量%と無機酸化物90～10重量%とからなる担体に、周期律表第VIA族および同第VIII族の金属あるいは金属化合物を担持させたものである請求項1記載の重質炭化水素油の水素化処理方法。

3. 水素化脱硫および水素化脱窒素処理に使用される触媒が、ボリア分が5～30重量%のアルミナーボリア担体に周期律表第VIA族および同第VIII族の金属が酸化物として8～20重量%担持させたものである請求項1記載の重質炭化水素油の水素化処理方法。

4. 水素化脱硫および水素化脱窒素処理に使用される触媒が、リン分が1～10重量%のアルミナーリン担体に周期律表第VIA族および同第VIII族の金属が酸化物として8～20重量%担持させたものである請求項1～3にそれぞれ記載の重質炭化水素油の水素化処

理方法。

5. 水素化処理により得られる沸点 343℃以上の留分の分解率が20重量%以上であり、且つ生成油中の沸点343℃以上留分中の硫黄の濃度が、1.0重量%以下である請求項1または2記載の重質炭化水素油の水素化処理方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/00203

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ C10G65/12, C10G45/04, C10G45/08,
C10G45/12, C10G47/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ C10G65/12, C10G45/04, C10G45/08,
C10G45/12, C10G47/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A, 58-112049 (Catalysts & Chemical Industries Co., Ltd.), July 4, 1983 (04. 07. 83), (Family: none)	1-5
Y	JP, A, 54-23096 (Exxon Research & Engineering Co.), February 21, 1979 (21. 02. 79), & DE, A, 2730698 & GB, A, 1584706	1-5
Y	JP, B1, 47-44001 (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), November 7, 1972 (07. 11. 72), (Family: none)	1-5
A	US, A, 3472759 (Atlantic Richfield Co.), October 14, 1969 (14. 10. 69), (Family: none)	1-5
A	US, A, 3686093 (Robert Leafd Irvine), August 22, 1972 (22. 08. 72), & GB, A, 1342061	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

May 10, 1993 (10. 05. 93)

Date of mailing of the international search report

June 8, 1993 (08. 06. 93)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/00203

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 3050459 (Hydrocarbon Research Inc. Corp.), August 21, 1962 (21. 08. 62), (Family: none)	1-5
A	JP, A, 47-33103 (Arugen & Maunt Prospect Rose U.O.P. Plaza), November 17, 1972 (17. 11. 72), & DE, A, 2212123 & FR, A, 2130297	1-5
A	JP, A, 47-12979 (Texaca Development Corp.), June 30, 1972 (30. 06. 72), & DE, A, 216449 & FR, A, 2120022 & US, A, 3716476	1-5
A	JP, A, 2-289419 (Research Association For Residual Oil Processing), November 29, 1990 (29. 11. 90), & EP, A, 384186 & US, A, 5141737	2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl.³ C10G65/12, C10G45/04, C10G45/08, C10G45/12, C10G47/20		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl.³ C10G65/12, C10G45/04, C10G45/08, C10G45/12, C10G47/20		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 58-112049 (触媒化成工業株式会社), 4. 7月. 1983 (04. 07. 83) (ファミリーなし)	1-5
Y	JP, A, 54-23096 (エクソン・リサーチ・エンド・ エンジニアリング・コンパニー), 21. 2月. 1979 (21. 02. 79) &DE, A, 2730698 &GB, A, 1584706	1-5
Y	JP, B ₁ , 47-44001 (工業技術院長),	1-5
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 10. 05. 93		国際調査報告の発送日 08.06.93
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 岩瀬 真紀子 電話番号 03-3581-1101 内線 3444

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	7. 11月. 1972 (07. 11. 72) (ファミリーなし)	
A	US, A, 3472759 (Atlantic Richfield Co.), 14. 10月. 1969 (14. 10. 69) (ファミリーなし)	1-5
A	US, A, 3686093 (Robert Leafd Irvine), 22. 8月. 1972 (22. 08. 72) &GB, A, 1342061	1-5
A	US, A, 3050459 (Hydrocarbon Research Inc. Corp.), 21. 8月. 1962 (21. 08. 62) (ファミリーなし)	1-5
A	JP, A, 47-33103 (アルゴンクイン アンド マウント プロスペクト ローズ・ユーオービー プラザ) 17. 11月. 1972 (17. 11. 72) &DE, A, 2212123 &FR, A, 2130297	1-5
A	JP, A, 47-12979 (テキサコ デイベロップメント コーポレーション), 30. 6月. 1972 (30. 06. 72) &DE, A, 216449 &FR, A, 2120022 &US, A, 3716476	1-5
A	JP, A, 2-289419 (重質油対策技術研究組合), 29. 11月. 1990 (29. 11. 90) &EP, A, 384186 &US, A, 5141737	2