

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5101285号
(P5101285)

(45) 発行日 平成24年12月19日 (2012.12.19)

(24) 登録日 平成24年10月5日 (2012.10.5)

(51) Int. Cl.	F I
B O 1 J 23/88 (2006.01)	B O 1 J 23/88 M
B O 1 J 37/20 (2006.01)	B O 1 J 37/20
B O 1 J 37/04 (2006.01)	B O 1 J 37/04 1 O 2
B O 1 J 33/00 (2006.01)	B O 1 J 33/00 A
C 1 O G 49/12 (2006.01)	C 1 O G 49/12

請求項の数 13 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-531309 (P2007-531309)	(73) 特許権者	503148834
(86) (22) 出願日	平成17年9月7日 (2005.9.7)		シェブロン ユー. エス. エー. インコ
(65) 公表番号	特表2008-512241 (P2008-512241A)		ーボレイテッド
(43) 公表日	平成20年4月24日 (2008.4.24)		アメリカ合衆国 カリフォルニア、サンラ
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/031891		モン、 ボリンガー キャニオン ロード
(87) 国際公開番号	W02006/031570		6001、 ビルディング ティ、サー
(87) 国際公開日	平成18年3月23日 (2006.3.23)		ド フロアー
審査請求日	平成20年9月2日 (2008.9.2)	(74) 代理人	100066692
(31) 優先権主張番号	10/938,003		弁理士 浅村 皓
(32) 優先日	平成16年9月10日 (2004.9.10)	(74) 代理人	100072040
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 浅村 肇
		(74) 代理人	100107504
			弁理士 安藤 克則

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高活性スラリー触媒組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下を含む、重質油の水素化転化に適した触媒組成物の製造方法：

(a) 第VI B族金属酸化物と水性アンモニアとを混合し、第VI B族金属化合物水性混合物を形成すること；

(b) 第一反応領域で、工程 (a) の水性混合物を、硫化水素を含むガスで、第VI B族金属 1 ポンド当たり 8 S C F より大きな硫化水素付与量まで硫化してスラリーを形成すること；

(c) 前記スラリーを、第VIII族金属化合物で促進すること；

(d) 前記工程 (c) のスラリーを、212 ° F で少なくとも 2 c S t の粘度を有する炭化水素油と混合し、混合物 X を形成すること；

(e) 前記混合物 X を、第二反応領域内で、前記混合物 X 中の水が液相中に維持される条件で水素ガスと一緒にし、それにより液体炭化水素と混合された活性触媒組成物を形成すること；及び

(f) 前記活性触媒組成物を回収すること。

【請求項 2】

第一反応領域内の条件が、少なくとも約 80 ° F ～約 200 ° F の範囲の温度及び少なくとも約 100 p s i g ～約 3000 p s i g の範囲の圧力を含む、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

10

20

第一反応領域内の条件が、少なくとも約100°F～約180°Fの範囲の温度及び少なくとも約200 psig～約1000 psigの範囲の圧力を含む、請求項2に記載の製造方法。

【請求項4】

炭化水素油の粘度が、212°Fで少なくとも約2 cSt～212°Fで約15 cStの範囲にある、請求項1に記載の製造方法。

【請求項5】

工程(c)の第VIII族金属化合物が、硫酸ニッケル及び硫酸コバルトからなる群から選択されている、請求項1に記載の製造方法。

【請求項6】

ニッケル又はコバルトの第VIB族金属酸化物に対する重量比が1:100～約1:2の範囲にある、請求項5に記載の製造方法。

【請求項7】

油に対する第VIB族金属酸化物の比が、1.0未満である、請求項1に記載の製造方法。

【請求項8】

炭化水素油が真空ガスオイルである、請求項1に記載の製造方法。

【請求項9】

水素が第二反応領域に連続的に添加され、均質なスラリーを維持するため、高剪断混合が用いられている、請求項1に記載の製造方法。

【請求項10】

油に対する第VIB族金属酸化物の比が、0.5未満である、請求項7に記載の製造方法。

【請求項11】

油に対する第VIB族金属酸化物の比が、0.1未満である、請求項10に記載の製造方法。

【請求項12】

第VIB族金属が、タングステン及びモリブデンからなる群から選択されている、請求項6に記載の製造方法。

【請求項13】

以下を含む、重質油の水素化転化に適した触媒組成物の製造方法：

(a) 第VIB族金属酸化物と水性アンモニアとを混合し、第VIB族金属化合物水性混合物を形成すること；

(b) 第一反応領域中で、前記工程(a)の水性混合物を、硫化水素を含むガスで、第VIB族金属1ポンド当たり8 SCFより大きな硫化水素付与量まで硫化してスラリーを形成すること；

(c) 前記スラリーを、第VIII族金属化合物で促進すること；

(d) 高剪断方式で、前記工程(c)のスラリーを、212°Fで少なくとも2 cStの粘度を有する第一炭化水素油と混合し、混合物Xを形成すること；

(e) 前記混合物Xを、第二反応領域内で、前記混合物X中の水が液相中に維持される条件で高剪断方式で水素ガスと一緒にし、それにより液体炭化水素と混合された活性触媒組成物を形成すること；及び

(f) 前記活性触媒組成物を回収すること。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重質油を処理するのに有用なスラリー触媒組成物の製造に関する。これらの油は、水素対炭素比が低く、炭素残留物、アスファルテン、窒素、硫黄、及び金属の含有量が多いことを特徴とする。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【0002】

スラリー触媒組成物及びそれを製造するための手段は精製の業界で知られている。幾つかの例を下に論ずる。

【0003】

米国特許第4, 710, 486号明細書には、第VIB族金属硫化物が分散した炭化水素油水素化処理用触媒を製造するための方法が記載されている。処理工程には、水性アンモニアと、第VIB族金属化合物、例えば、酸化モリブデン又は酸化タングステンを反応させ、モリブデン酸アンモニウム又はタングステン酸アンモニウムのような水溶性酸素含有化合物を形成することが含まれている。

【0004】

10

米国特許第4, 970, 190号明細書には、炭化水素油水素化処理で用いられる分散した第VIB族金属硫化物触媒を製造する方法が記載されている。この触媒は、第VIII族金属で促進されている。処理工程には、酸化モリブデン又は酸化タングステンのような第VIB族金属化合物をアンモニアに溶解し、水性モリブデン酸アンモニウム又はタングステン酸アンモニウムのような水溶性化合物を形成することが含まれている。

【0005】

米国特許第5, 164, 075号及び第5, 484, 755号明細書（後者の特許は参考のため入れてある）には、重質炭化水素油を水素化処理するための、第VIB族金属化合物から生成させた高活性度スラリー触媒の製造方法が記載されている。金属化合物の水性混合物を、第VIB族金属1ポンド当たり約8標準立方フィートより多く、約14標準立方フィートまでの硫化水素で硫化する。これらの特許は、スラリー触媒前駆物質を形成し、それを重質供給油に添加し、活性触媒を形成する方法を実証している。しかし、これらの特許は、高活性触媒組成物の形成で油の粘度の臨界的意義についても、激しい反応工程で液相中に水を維持することの重要性についても実証していない。

20

【0006】

米国特許第5, 164, 075号及び第5, 484, 755号明細書に記載された発明では、油と水とのエマルジョン、又はスラリー相を形成することができないと、不活性な触媒又は活性度の低い触媒を与える結果になる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0007】

本願は、高度に活性な新規なスラリー触媒組成物を開示する。この活性度は、212°Fで適切な粘度範囲を有する単独の炭化水素油（好ましくは真空ガスオイル）を用いた方法を使用して触媒を製造することに起因する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、重質炭化水素油を処理するのに適した高活性触媒組成物に関する。この触媒は、重質油の水素化転化に適した触媒組成物をもたらす次の工程により製造され、それは：

(a) 第VIB族金属酸化物と水性アンモニアとを混合し、第VI族金属化合物水性混合物を形成すること；

40

(b) 最初の反応器中で、工程(a)の水性混合物を、硫化水素を含むガスで、第VIB族金属1ポンド当たり8SCFより大きな硫化水素付与量まで硫化してスラリーを形成すること；

(c) 前記スラリーを、第VIII族金属化合物で促進すること；

(d) 前記工程(c)のスラリーを、212°Fで少なくとも2CST（又は、32.8SSU）の粘度を有する炭化水素油と混合し、混合物Xを形成すること；

(e) 前記混合物Xを、第二反応領域内で、前記混合物X中の水が液相中に維持される条件で水素ガスと一緒にし、それにより液体炭化水素と混合された活性触媒組成物を形成すること；及び

50

(f) 前記活性触媒組成物を回収すること；
により製造される。

【0009】

この新規な高活性スラリー触媒組成物は、活性で濃厚な状態で保存することができる。この触媒組成物は、既知の重質油又は残油改質方法のいずれにも、その方法の現存する条件下で直接導入することができる。この触媒は、非常に大きな粘度の炭素質及び／又は高度にパラフィン性の供給原料を、その供給原料を希釈するか、又は希釈することなく改質することができる。

【0010】

本発明の詳細な記述

本発明は、第VIB族及び第VIII族金属を含むスラリーと、 212°F で少なくとも 2 cSt （又は、 32.8 SSU ）の粘度を有する炭化水素油との組合せから形成された新規な高度に活性なスラリー触媒組成物に関する。炭化水素油についての好ましくは粘度範囲は、 212°F で少なくとも約 2 cSt （又は、 32.8 SSU ）～ 212°F で 15 cSt （又は、 77.9 SSU ）である。

【0011】

図面は、本発明の方法に含まれる工程を例示している。活性スラリー触媒組成物は、タングステン又はモリブデンのような第VIB族金属の酸化物を含むライン(line) 5と、水性アンモニアを含むライン7とを混合領域10中で混合することにより調製する。混合領域の温度は、一般に約 80°F ～約 200°F 、好ましくは約 100°F ～約 150°F 、最も好ましくは約 110°F ～約 120°F の範囲にある。混合領域10の圧力は、一般にほぼ大気圧～約 100 psig 、好ましくは約 5 psig ～約 35 psig 、最も好ましくは約 10 psig ～約 35 psig である。第VIB族金属酸化物は、アンモニアを含有する水中に溶解する。添加するアンモニアの量は、 NH_3 対第VIB族酸化物の比（単位 lbs/lbs （ポンド／ポンド））に基づき、一般に 0.1 lbs/lbs ～約 1.0 lbs/lbs 、好ましくは約 0.15 lbs/lbs ～約 0.50 lbs/lbs 、最も好ましくは約 0.2 lbs/lbs ～約 0.30 lbs/lbs の範囲にある。水性アンモニアの中に溶解した金属酸化物は、ライン15を通して第一反応領域へ移動する。

【0012】

反応領域20へ添加される硫化水素の量（ライン9）は、 H_2S 対第VIB族金属酸化物比（単位 SCF/lbs ）に基づき、一般に 4.0 SCF/lbs ～約 20 SCF/lbs 、好ましくは約 8.0 SCF/lbs ～約 18 SCF/lbs 、最も好ましくは約 $12\sim14\text{ SCF/lbs}$ の範囲にある。第一反応領域中での反応時間は、第VIB族金属酸化物1ポンド当たり約1時間～10時間、好ましくは3時間～8時間、最も好ましくは約4時間～6時間の範囲にある。条件には、 80°F ～ 200°F の範囲、好ましくは 100°F ～ 180°F の範囲、最も好ましくは 130°F ～ 160°F の範囲の温度が含まれる。圧力は、 $100\sim3000\text{ psig}$ の範囲、好ましくは $200\sim1000\text{ psig}$ の範囲、最も好ましくは $300\sim500\text{ psig}$ の範囲にある。得られるスラリーは、水性スラリー相中の触媒前駆物質である。

【0013】

得られたスラリーを、米国特許第5,484,755号明細書に記載されているように、Ni又はCoのような第VIII族金属化合物と一緒にする。本発明の活性スラリー触媒の脱窒素活性度を増大するためには、第VIII族金属化合物をスラリーに添加した後、そのスラリーを供給油及び水素含有ガスと上昇させた温度及び圧力で混合することが好ましい。そのような第VIII族金属の例は、ニッケル及びコバルトである。ニッケル又はコバルトのモリブデンに対する重量比は、約 $1:100\sim1:2$ の範囲にあるのが好ましい。ニッケル対モリブデン重量比は、約 $1:25\sim1:10$ 、即ち、促進剤／モリブデンが $4\sim10$ 重量％であるのが最も好ましい。ニッケルを例とする第VIII族金属は、通常硫酸塩の形で添加され、約10以下のpH、好ましくは約8以下のpHで硫化した後にスラリーに添

10

20

30

40

50

加するのが好ましい。第VIII族金属硝酸塩、炭酸塩、又は他の化合物も用いることができる。本発明のスラリー触媒の大きな活性度を考慮して、第VIII族金属化合物による一層の促進は非常に有利である。

【0014】

第VIII族金属促進剤を含むスラリーは、ライン25を通過して混合領域30へ移動する。混合領域30は不活性雰囲気を用いており、それは、窒素、精油所ガス、又は他の殆ど又は全く酸素を含まないガスを含むことができる。そのスラリーと、VGOのような炭化水素油（ライン11）とを高剪断方式で連続的に混合し、混合器30中で均質なスラリーを維持する。高剪断混合は、100～1600rpmの範囲を包含する。混合速度は500rpmより大きいのが好ましく、最も好ましくは1500rpmより大きい。

10

【0015】

炭化水素油は、212°Fで少なくとも2cSt（32.8SSU）の動粘度を有する。動粘度は、一般に212°Fで約2cSt（32.8SSU）～212°Fで約15cSt（77.9SSU）、好ましくは212°Fで約4cSt（39.5SSU）～212°Fで約10cSt（59.2SSU）、最も好ましくは212°Fで約5cSt（42.7SSU）～212°Fで約8cSt（52.4SSU）の範囲にすることができる。炭化水素油は、触媒前駆物質の水系(water base)から油系(oil base)への初期変換を起こす。油に対する第VIB族金属酸化物の比は、1.0未満、好ましくは0.5未満、一層好ましくは0.1未満である。もし油の動粘度が212°Fで約2cSt（32.8SSU）より低いか、又は212°Fで約15cSt（77.9SSU）より高いならば、触媒前駆物質の第一変換は、混合しない触媒粒子の凝集等を起こす結果になるであろう。この混合物は、特許請求の範囲中、混合物Xとして知られている。

20

【0016】

混合領域30からの材料（混合物X）は、ライン35を通り反応領域40へ移動する。混合物反応領域40へ水素を連続的に添加し、その反応領域40では均質なスラリーを維持するために高剪断混合を用いる。反応器40より前では低い圧力で、反応器40の後では高い圧力で水素を添加する。これは、反応器40中で水を液相中に保持し、反応器40の後では水を気相へ変化し、フラッシュして水を除去するために行う。反応器40で用いるH₂の割合を低くすると、水は依然として液相中に存在する。反応器40の後で更にH₂を添加すると、水は気相へ変化し、高压分離器中で油スラリーから分離することができる。反応器40の処理条件は、最終的触媒を形成するのに重要である。前記混合物中の水は、液相中に維持されなければならない。

30

【0017】

反応領域40の温度は、一般に約300°F～600°F、好ましくは約350°F～約500°F、最も好ましくは約350°F～約450°Fの範囲にある。反応領域40の圧力は、一般に約100psig～約3000psig、好ましくは約200psig～約1000psig、最も好ましくは約300psig～約500psigの範囲にある。反応領域40への水素流量は、一般に約300SCFB～約2000SCFB、好ましくは約300SCFB～約1000SCFB、最も好ましくは約300SCFB～約500SCFBの範囲にある。反応領域40での反応時間は、約10分～5時間、好ましくは30分～3時間、最も好ましくは約1時間～1.5時間の範囲にある。得られるスラリー混合物は、炭化水素油と混合された活性触媒組成物である。

40

【0018】

スラリー混合物をライン55を通り高压分離器50へ送る。更に水素をライン55中で添加し、その結果水が気相へ変化する。次にそれを高压分離器中で油スラリーから分離することができる。高压分離器は300°F～700°Fの範囲で作動する。ガス及び水を塔頂からライン45を通過して除去し、三相分離器へ送る。活性触媒組成物をライン65を通過して、貯蔵タンク60へ移動する。活性触媒組成物は貯蔵タンク60中で連続的に混合し、酸素を殆ど又は全く含まない水素雰囲気中で均質なスラリーを維持する。このようにして、触媒の活性度及び安定性が維持される。

50

【0019】

この触媒組成物は、大気圧ガスオイル、真空ガスオイル、脱アスファルト化油、オレフィン、タールサンド又は瀝青炭から誘導された油、石炭から誘導された油、重質原油、フィッシャー・トロプシュ法からの合成油、及びリサイクル廃油及び重合体から誘導された油を含めた炭素質供給原料を改質(upgrade)するのに有用である。触媒組成物は、水素化熱分解、水素化处理、水素化脱硫、水素化脱硝、及び水素化脱金属のような水素化改質法に有用であるが、それらに限定されるものではない。

【実施例】

【0020】

例1：触媒の調製

540 gの MoO_3 を、79 gの NH_3 及び2381 gの H_2O と混合し、合計3000 gの溶液を形成する。次にその溶液を、 H_2 中に20%の H_2S を入れたガス混合物をその溶液中へ強く攪拌しながら通すことにより、10.71 SCFの H_2S と反応させる。反応器温度は150 °Fであり、全圧力は400 psigであり、反応時間は4時間である。反応後、36 gのNiを含む460 gの NiSO_4 溶液を、上で得られたスラリーに添加する。次に得られたスラリー混合物を8000 gの真空ガスオイルと100 °Fで混合する。VGOの粘度は212 °Fで5 cStである。得られた混合物を次にポンプで連続的流動タンク反応器（好ましくは混合流動反応器）へ H_2 と共に送る。 H_2 ガス流量は300 SCF/Bである。反応器の圧力は400 psigであり、反応器温度は400 °Fであり、全反応時間は1時間である。反応生成物を更に1500 SCF/Bのガス流量の H_2 と混合し、次に高温高压分離器へ送り、それを500 °Fの温度で400 psigの圧力に維持し、ガスと液体スラリーとを分離する。得られた液体スラリーは高度に活性の触媒成分を含む。

【図面の簡単な説明】

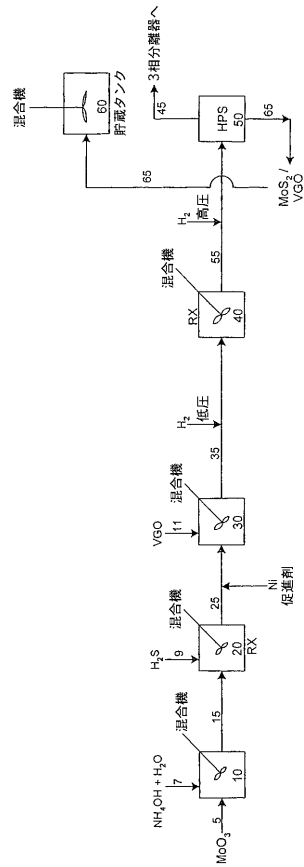
【0021】

【図1】図面は、触媒組成物を製造する時に含まれる工程を例示する図である。

10

20

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 1 0 G 45/16 (2006.01) C 1 0 G 45/16
C 1 0 G 47/26 (2006.01) C 1 0 G 47/26

(72)発明者 チェン、カイドン
アメリカ合衆国、カリフォルニア、アルバニー、 クレイ ストリート 1 0 0 9
(72)発明者 レイノルズ、ブルース、イー.
アメリカ合衆国、カリフォルニア、マルティネス、 ジャンヌ サークル 1 7 3 9

審査官 岡田 隆介

(56)参考文献 米国特許第0 4 8 2 4 8 2 1 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00-38/74