

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-527435

(P2015-527435A)

(43) 公表日 平成27年9月17日(2015.9.17)

(51) Int.Cl.

C 10 G 21/24 (2006.01)
 C 10 G 21/28 (2006.01)
 C 10 G 67/04 (2006.01)
 B 01 D 11/04 (2006.01)

F 1

C 10 G 21/24
 C 10 G 21/28
 C 10 G 67/04
 B 01 D 11/04

テーマコード(参考)

4 D 0 5 6
 4 H 1 2 9

C

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2015-520241 (P2015-520241)
 (86) (22) 出願日 平成25年6月11日 (2013.6.11)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年2月25日 (2015.2.25)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2013/045157
 (87) 國際公開番号 WO2014/004076
 (87) 國際公開日 平成26年1月3日 (2014.1.3)
 (31) 優先権主張番号 61/666,047
 (32) 優先日 平成24年6月29日 (2012.6.29)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 13/899,670
 (32) 優先日 平成25年5月22日 (2013.5.22)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 598055242
 ユーオーピー エルエルシー
 アメリカ合衆国 60017 イリノイズ
 , デス ブレインズ, イースト アルゴン
 クイン ロード 25, ピー. オー. ボッ
 クス 5017
 (74) 代理人 100140109
 弁理士 小野 新次郎
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100101373
 弁理士 竹内 茂雄
 (74) 代理人 100118902
 弁理士 山本 修

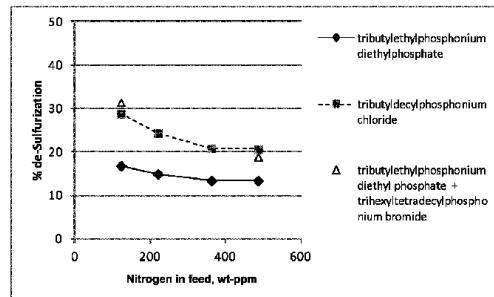
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 真空軽油から硫黄化合物を除去する方法

(57) 【要約】

低窒素含量真空軽油原料から硫黄化合物を除去するための方法であり、当該方法は硫黄化合物を含有する低窒素含量真空軽油原料を VGO 非混和性のホスホニウムイオン性液体と接触させて真空軽油と VGO 非混和性のホスホニウムイオン性液体との混合物を生成し、かつ当該混合物を分離して真空軽油原料に比べて硫黄化合物含量を低減させた真空軽油排液を得ることを含む。除去される硫黄化合物の量は、低窒素含量真空軽油を処理することで飛躍的に向上することが見出された。低窒素含量、特に低レベルの極性窒素化合物が、除去される硫黄化合物の量を増加させる。

【選択図】図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

低窒素含量真空軽油から硫黄化合物を除去する方法であって、

(a) 硫黄化合物を含む低窒素含量真空軽油を真空軽油非混和性のホスホニウムイオン性液体と接触させて、当該硫黄化合物を除去するための真空軽油と真空軽油非混和性のホスホニウムイオン性液体との混合物を生成し、ここで前記低窒素含量真空軽油は 500 重量 ppm 未満の総窒素量を含有し、

(b) 前記混合物を分離して、真空軽油排液と硫黄化合物を含む真空軽油非混和性のホスホニウムイオン性液体排液との混合物を生成する、ことを含む方法。

【請求項 2】

前記真空軽油非混和性のホスホニウムイオン性液体が、テトラアルキルホスホニウムジアルキルホスフェート、テトラアルキルホスホニウムジアルキルホスフィネート、テトラアルキルホスホニウムホスフェート、テトラアルキルホスホニウムトシレート、テトラアルキルホスホニウムスルフェート、テトラアルキルホスホニウムスルホネート、テトラアルキルホスホニウムカーボネート、テトラアルキルホスホニウムメタレート／オキソメタレート、テトラアルキルホスホニウム混合メタレート、テトラアルキルホスホニウムポリオキソメタレート、およびテトラアルキルホスホニウムハライドから選択される少なくとも 1 種のイオン性液体を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記真空軽油非混和性のホスホニウムイオン性液体が、トリヘキシル（テトラデシル）ホスホニウムクロライド、トリヘキシル（テトラデシル）ホスホニウムプロマイド、トリブチル（メチル）ホスホニウムプロマイド、トリブチル（メチル）ホスホニウムクロライド、トリブチル（ヘキシル）ホスホニウムプロマイド、トリブチル（ヘキシル）ホスホニウムクロライド、トリブチル（オクチル）ホスホニウムプロマイド、トリブチル（オクチル）ホスホニウムクロライド、トリブチル（デシル）ホスホニウムプロマイド、トリブチル（デシル）ホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムプロマイド、テトラブチルホスホニウムクロライド、トリイソブチル（メチル）ホスホニウムトシレート、トリブチル（メチル）ホスホニウムメチルスルフェート、トリブチル（エチル）ホスホニウムジエチルホスフェート、およびテラブチルホスホニウムメタンスルホネートから選択される 1 種のイオン性液体を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記真空軽油が予め設定された硫黄の減少レベルとなるまで、前記真空軽油を前記真空軽油非混和性のホスホニウムイオン性液体と接触させる付加的な工程に供する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記予め設定された硫黄の減少レベルが少なくとも 15 重量 % である、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記真空軽油排液の少なくとも一部を炭化水素転化プロセスに通すことをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記低窒素含量真空軽油が、真空軽油を窒素化合物を除去するための第一の処理に供することにより得られた 500 重量 ppm 未満の総窒素量を含有する低窒素含量真空軽油である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記低窒素含量真空軽油が 300 重量 ppm 未満の総窒素量を含有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記窒素化合物を除去するための処理が、イオン性液体処理工程、水素化処理、またはイオン性液体処理工程と水素化処理工程との組合せを含む、請求項 7 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 10】

前記硫黄化合物が除去された後に、前記イオン性液体を洗浄、再生、および続いて乾燥することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【関連出願】

【0001】

国内先願にかかる優先権の主張

[0001] 本願は、2012年6月29日出願の米国特許出願61/666,047および2013年5月22日出願の米国特許出願13/899,670の優先権を主張する。

10

【背景技術】

【0002】

[0002] 本発明は真空軽油 (VGO) の硫黄化合物量を減少させる方法に関する。より詳しくは、本発明は、イオン性液体を用いて下流のプロセスにおける汚染物質である硫黄化合物をVGOから除去する方法に関する。

【0003】

[0003] VGOは、水添分解や流動触媒クラッキング (FCC) 等の精錬工程においてディーゼル燃料、ジェット燃料、ナフサ、ガソリン、および他の低沸点留分等の高価値炭化水素留分に転化しうる炭化水素留分である。硫黄、窒素、金属、およびコンラドソン炭素等のVGOにおける汚染物質は触媒の分解を引き起こす。達成可能目標は、原料から全硫黄を低 ppm レベルまで除去することである。汚染物質中のかなりの部分は芳香族極性化合物として存在する。特定のリン酸ベースのイオン性液体がVGOからこれらの物質を選択的に抽出することが見出された。VGOからの汚染物質の除去は下流のプロセス条件において大きな利益をもたらし、熱交換器からのNOxや硫黄排出を低減させ環境面での利益をもたらす。脱硫黄原料は貴金属触媒を用いてさらに処理されうる。時には、さらなる工程の前に、窒素、金属、および硫黄を除くための水素化処理によってVGO原料の汚染物重量を低下させる。しかしながら、この工程は水素を用いるのでコストのかかる工程である。また、汚染物重量を低減させた原料を水素処理することは汚染物重量を多量に含む原料を処理するよりもはるかに容易である。類似する芳香族化合物が他の炭化水素流から抽出されることも予測できる。しかしながら、硫黄化合物をより多く含むVGO供給流は、より転化されにくい。VGOからより多くの芳香族極性窒素化学種を最初に除去することによって、イオン性液体による硫黄化合物の抽出を改善することが本発明の目的である。実験は、VGOの高度な脱窒素化が硫黄除去の選択性を高めうることを示す。この概念を用いる一つのアプローチは、未処理VGOに対して一連の抽出を行い、極性芳香族窒素化学種を先に除去しあつ硫黄も除去するためにこの操作を継続することである。他のアプローチは、水素化処理されたVGOを、事実上の総ての極性芳香族硫黄および窒素化学種を除去するために処理することである。これらの化学種は水素処理工程において難溶性であることが知られており、たいがい水素化処理後も残留する硫黄種および窒素種である。この一連の抽出は、同一のイオン性液体、順次的に得られる異なるイオン性液体、または一の抽出における複数のイオン性液体の組合せを用いて実施できる。

20

30

40

【0004】

[0004] 水素処理は、水素処理触媒および水素の存在下に炭化水素をより高価値な製品に転化することを含む。

【0005】

[0005] 水添分解は、水素および水素化分解触媒の存在下に炭化水素をより低分子量の炭化水素に分解する水素処理である。所期の製造物に応じて、水添分解装置は1以上の同一または異なる触媒床を含んでいてもよい。スラリー水添分解は、残渣流を軽油または燃料に分解するために用いられるスラリー化触媒プロセスである。水素化処理とは、硫黄や窒素等のヘテロ原子を炭化水素流から除去して燃料の規格に適合させかつオレフィン化合物を飽和化するために用いられる水素処理である。水素化処理は高圧下または低圧下

50

で行うことができるが、典型的には水添分解よりも低圧下で実施される。

【0006】

[0006] イオン性液体を用いて炭化水素留分から硫黄および窒素を除去する種々の方法が知られている。米国特許7,001,504B2は炭化水素材料から有機硫黄化合物を除去する方法であって、イオン性液体を炭化水素材料と接触させて硫黄含有化合物を当該イオン性液体で抽出することを含む方法を開示する。米国特許7,553,406B2は、抽出媒体としてのイオン性液体を用いて、炭化水素およびその混合物から極性化可能な不純物を除去する方法を開示する。米国特許7,553,406B2は、異なるイオン性液体が異なる極性化可能化合物に対して異なる抽出挙動を示すことも開示する。米国特許公開2011/0155637は、VGO非混和性のホスホニウムイオン性液体を用いて真空軽油から窒素化合物を除去する方法を開示する。しかし、真空軽油(VGO)から他の不純物に加えて水素化合物の除去を可能とする改善された方法の要求が存在する。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許第7,001,504号明細書

【特許文献2】米国特許第7,553,406号明細書

【特許文献3】米国特許公開2011/0155637号明細書

【発明の概要】

【0008】

[0007] 本発明は、真空軽油から硫黄化合物を除去する方法であって、真空軽油をVGO非混和性のホスホニウムイオン性液体と接触させて処理された真空軽油とVGO非混和性のホスホニウムイオン性液体との混合物を調製し、当該混合物を処理された真空軽油と硫黄化合物を含むVGO非混和性のホスホニウムイオン性液体排液とに分離することを含む方法である。真空軽油は、VGO非混和性のホスホニウムイオン性液体との接触の前または後に、あるいはVGO非混和性のホスホニウムイオン性液体との二回の接触の間に、水素処理等のさらなる処理に供される。本発明の方法で処理された真空軽油は窒素含量が低い(500 ppm重量以下)。もしVGO原料がこのレベルを超える窒素を含む場合は、窒素の量を500 ppm重量以下とするためにイオン性液体での処理、水素処理、または他の処理がなされる。特に、最初に芳香族極性窒素種の多くを抽出することにより、硫黄種の抽出もより有効となることが見出された。

20

【0009】

[0008] VGO非混和性のホスホニウムイオン性液体は次のイオン性液体から選ばれる少なくとも1種のイオン性液体を含む。テトラアルキルホスホニウムジアルキルホスフェート、テトラアルキルホスホニウムジアルキルホスフィネート、テトラアルキルホスホニウムホスフェート、テトラアルキルホスホニウムトシレート、テトラアルキルホスホニウムスルフェート、テトラアルキルホスホニウムスルホネート、テトラアルキルホスホニウムカーボネート、テトラアルキルホスホニウムメタレート、オキソメタレート、テトラアルキルホスホニウム混合メタレート、テトラアルキルホスホニウムポリオキソメタレート、およびテトラアルキルホスホニウムハライド。他の態様において、VGO非混和性のホスホニウムイオン性液体は少なくとも1種のトリヘキシル(テトラデシル)ホスホニウムクロライド、トリヘキシル(テトラデシル)ホスホニウムプロマイド、トリブチル(メチル)ホスホニウムプロマイド、トリブチル(メチル)ホスホニウムクロライド、トリブチル(ヘキシル)ホスホニウムプロマイド、トリブチル(ヘキシル)ホスホニウムクロライド、トリブチル(オクチル)ホスホニウムプロマイド、トリブチル(オクチル)ホスホニウムクロライド、トリブチル(デシル)ホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムプロマイド、テトラブチルホスホニウムクロライド、トリイソブチル(メチル)ホスホニウムトシレート、トリブチル(メチル)ホスホニウムメチルスルフェート、トリブチル(エチル)ホスホニウムジエチルホスフェート、およびテトラブチルホスホニウムメタンスルホネートを含む。

30

40

40

50

【0010】

[0009] イオン性溶液による抽出と水素化処理または他の処理との組合せを含む炭化水素の処理方法の発明に関して多くの態様が存在する。

【0011】

[0010] 所望の純度レベルの生成物流を得るために、複数の水素化処理工程や複数のイオン性溶液抽出工程等の他の構成も採用できる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】[0011]図は、3つの異なるイオン性液体組成物に関して、脱硫黄化のパセ10ンテージと窒素量の比較を示す。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の詳細な説明

[0012] 概して、本発明は、水素処理された真空軽油（VGO）炭化水素留分からVGO非混和性のホスホニウムイオン性液体を用いて硫黄化合物を除去することに使用される。本発明はまた水素処理する前の真空軽油から硫黄化合物を除去することにも使用される。一種以上の硫黄化合物が除去されうる。

【0014】

[0013] ここで使用される「真空軽油」、「VGO」、「VGO相」、および真空軽油に関連する類似の用語は、そのような炭化水素留分を製造および転化することにかかる当業者が使用するような通常の意味のみならずVGO的な性質を示す炭化水素の処理への適用をも含むような広い態様を許容するように、広義に解釈されるべきである。よって、当該用語は、石油精製の粗留分区域で製造される直留VGOや、例えばコークス器、脱歴工程、およびビスブレーキング工程または種々の炭化水素を混合することによっても製造されるVGO製品カット、VGO留分、またはVGO流も含む。本発明において硫黄化合物を除去するようにイオン性液体で処理される真空軽油は窒素含量が低い。低窒素含量はいくつかの前処理の結果である可能性があり、あるいは低窒素含量の原料からVGOが製造されたためであります。必要ならば、硫黄化合物を除去するためのイオン性液体でも処理の前にVGOが低窒素含量となるための水素処理、イオン性液体抽出、または他の処理がなされる。

【0015】

[0014] ここでの「低窒素含量」との用語は全窒素量が500重量ppm未満であることを意味する。ある状況においては、低窒素含量は全窒素量が400重量ppm、300重量ppm未満、または200重量ppm未満を意味する。

【0016】

[0015] ここでの「水素処理」という用語は水添分解と水素化処理の双方を含む。水添分解は水素存在下で炭化水素を分解して低分子量の炭化水素を得る処理である。水添分解は残油原料を触媒および水素と混ぜてスラリーとし低沸点生成物に分解するスラリー水添分解も含む。製品中のVGOはメソフェーズとも呼ばれるコークス前駆体を取り扱うために回収される。水素化処理は、主としてヘテロ原子（硫黄や窒素など）と金属を炭化水素原料から除去する活性を有する適切な触媒の存在下で、水素と炭化水素とを接触させるプロセスである。水素化処理において、二重結合および三重結合を持つ炭化水素を飽和することができる。芳香族化合物も飽和することができる。しかしながら、水素化処理は特定の難溶性ヘテロ原子の除去に関して有効でないことが見出された。

【0017】

[0016] 概して、VGOは沸点が100～720の範囲の石油炭化水素成分を含む。一態様において、VGOの沸点は250～650であり、密度は0.87～0.95g/m³である。他の態様においてVGOの沸点は95～580であり、さらなる態様においてVGOの沸点は300～720である。概して、VGOは100～4000重量ppmの硫黄を含む。一態様において、VGOの硫黄含量は100～25000重

10

20

30

40

50

量 ppm である。硫黄含量は ASTM の D 5453 を用いて決定できる。概して VGO は 100 ~ 30000 重量 ppm の窒素を含む。一態様において、VGO の窒素含量は 10 ~ 20000 重量 ppm である。窒素含量は ASTM の D 4629 - 02 のシリング / 注入酸化燃焼および化学発光検出による液化石油炭化水素中の微量窒素分析方法を用いて決定できる。特に断りのない限り、ここで使用する ASTM D 4629 - 02 等の分析方法は ASTM インターナショナル (米国、ペンシルバニア州、ウエストコンショホッケン、100 バールハーバードライブ) から入手できる。

【0018】

[0017] 本発明の方法は硫黄化合物を真空軽油から除去する。本発明は少なくとも 1 つの硫黄化合物を除去する。通常、真空軽油は複数の異なる種類の硫黄化合物を種々の量で含むと考えられる。本発明は同量または異なる量のそれぞれの種類の硫黄化合物を除去するが、いくつかの種類の硫黄化合物は除去しない。低窒素含量の真空軽油中の硫黄含量は少なくとも 13 重量 % 除去され、場合によっては少なくとも 20 重量 % 除去される。低窒素含量の真空軽油中の硫黄含量は少なくとも 25 重量 % 除去され、場合によっては少なくとも 30 重量 % 除去される。低窒素含量の真空軽油中の硫黄含量は少なくとも 40 重量 % 除去され、場合によっては少なくとも 50 重量 % 除去される。

10

【0019】

[0018] 硫黄化合物の除去に加えて、本発明の方法は窒素化合物も除去する。通常、真空軽油は複数の異なる種類の硫黄化合物および窒素化合物を種々の量で含むと考えられる。本発明は同量または異なる量のそれぞれの種類の硫黄化合物および窒素化合物を除去するが、いくつかの種類の窒素化合物は除去しないかもしれない。一態様において、硫黄化合物が少なくとも 15 重量 % 除去されるとき、窒素化合物は少なくとも 50 重量 % 除去され、場合によっては 75 重量 % 除去される。

20

【0020】

[0019] 1 種以上のイオン性液体が VGO から 1 種以上の硫黄化合物を抽出するために使用される。概して、イオン性液体は陽イオンが陰イオンで安定化されたイオンで構成される非含水の有機塩である。これらの物質はしばしば 100 以下の低い融点を有し、蒸気圧が検出できず、かつ高い化学的安定性および熱安定性を有する。当該塩の陽電荷は、窒素、リン、硫黄、ヒ素、ホウ素、アンチモン、およびアルミニウム等のヘテロ原子上に局在し、陰イオンは無機、有機または有機金属種であつてよい。

30

【0021】

[0020] 本発明において好適なイオン性液体は、VGO 非混和性のホスホニウムイオン性液体である。ここで「VGO 非混和性のホスホニウムイオン性液体」との用語は、少なくとも 1 つのリン原子を含む陽イオンを有し、処理条件下において VGO と分離した相を形成する能力を有するイオン性液体である。処理条件下において VGO と混和するイオン性液体は完全に VGO に溶解するであろう。そして相分離も生じないであろう。よって VGO 非混和性のホスホニウムイオン性液体は処理条件下において VGO に不溶か部分的に溶解しうる。処理条件下において真空軽油と相分離する能力を持つホスホニウムイオン性液体は VGO 非混和性であると考えられる。本発明のイオン性液体は水に対して不溶性、部分的に可溶性、あるいは完全可溶性 (混和性) である。

40

【0022】

[0021] VGO 非混和性のホスホニウムイオン性液体は、以下に示す 1 以上の群から選択される 1 種以上のイオン性液体を含む。テトラアルキルホスホニウムジアルキルホスフェート、テトラアルキルホスホニウムジアルキルホスフィネート、テトラアルキルホスホニウムホスフェート、テトラアルキルホスホニウムトシレート、テトラアルキルホスホニウムスルフェート、テトラアルキルホスホニウムスルホネート、テトラアルキルホスホニウムカーボネート、テトラアルキルホスホニウムメタレート / オキソメタレート、テトラアルキルホスホニウム混合メタレート、テトラアルキルホスホニウムポリオキソメタレート、およびテトラアルキルホスホニウムハライド。より具体的には、VGO 非混和性のホスホニウムイオン性液体は、トリヘキシル (テトラデシル) ホスホニウムクロライド

50

、トリヘキシル(テトラデシル)ホスホニウムプロマイド、トリブチル(メチル)ホスホニウムプロマイド、トリブチル(メチル)ホスホニウムクロライド、トリブチル(ヘキシル)ホスホニウムプロマイド、トリブチル(ヘキシル)ホスホニウムクロライド、トリブチル(オクチル)ホスホニウムプロマイド、トリブチル(オクチル)ホスホニウムクロライド、トリブチル(デシル)ホスホニウムプロマイド、トリブチル(デシル)ホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムプロマイド、テトラブチルホスホニウムクロライド、トリイソブチル(メチル)ホスホニウムトシレート、トリブチル(メチル)ホスホニウムメチルスルフェート、トリブチル(エチル)ホスホニウムジエチルホスフェート、およびテトラブチルホスホニウムメタンスルホネートの少なくとも1つを含む。さらなる態様においてVGO非混和性のホスホニウムイオン性液体は、トリヘキシル(テトラデシル)ホスホニウムクロライド、トリヘキシル(テトラデシル)ホスホニウムプロマイド、トリブチル(メチル)ホスホニウムプロマイド、トリブチル(メチル)ホスホニウムクロライド、トリブチル(ヘキシル)ホスホニウムプロマイド、トリブチル(ヘキシル)ホスホニウムクロライド、トリブチル(オクチル)ホスホニウムクロライド、トリブチル(オクチル)ホスホニウムプロマイド、トリブチル(デシル)ホスホニウムプロマイド、トリブチル(デシル)ホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムクロライド、トリイソブチル(メチル)ホスホニウムトシレート、トリブチル(メチル)ホスホニウムジエチルホスフェート、トリブチル(メチル)ホスホニウムメチルスルフェート、トリブチル(エチル)ホスホニウムジエチルホスフェート、テトラブチルホスホニウムプロマイド、テトラブチルホスホニウムクロライド、トリイソブチル(メチル)ホスホニウムトシレート、トリブチル(メチル)ホスホニウムメチルスルフェート、トリブチル(エチル)ホスホニウムジエチルホスフェート、テトラブチルホスホニウムメタンスルホネート、およびこれらの組み合わせからなる群より選択される。VGO非混和性のホスホニウムイオン性液体は、トリヘキシル(テトラデシル)ホスホニウムハライド、テトラアルキルホスホニウムジアルキルホスフェート、テトラアルキルホスホニウムトシレート、テトラアルキルキルホスホニウムスルホネート、テトラアルキルホスホニウムハライド、およびそれらの組み合わせからなる群から選択することができる。VGO非混和性のホスホニウムイオン性液体は、トリヘキシル(テトラデシル)ホスホニウムハライド、テトラアルキルキルホスホニウムジアルキルホスフェート、テトラアルキルホスホニウムトシレート、テトラアルキルキルホスホニウムスルホネート、およびテトラアルキルキルホスホニウムハライドの群からの少なくとも1種のイオン性液体を含んでもよい。

【0023】

[0022] 一態様において、本発明は硫黄化合物を低窒素含量真空軽油(VGO)から除去する方法であって、接触工程と分離工程を含む方法である。接触工程においては、1種以上の硫黄化合物を含む真空軽油とVGO非混和性のホスホニウムイオン性液体とを接触させるか混合する。接触は1種以上の硫黄化合物のVGOからイオン性液体への移動または抽出を促進しうる。部分的にVGOに溶解するVGO非混和性のホスホニウムイオン性液体は1種以上の硫黄化合物のVGOからイオン性液体への移動または抽出を促進しうるが、部分的溶解性は必要とされない。不溶性の真空軽油/イオン性液体混合物はVGOとイオン性液体との間に有益である十分な界面を有しうる。分離工程では真空軽油とイオン性液体の混合物がVGO相およびイオン性液体相の二相を画定または形成する。そしてそれはVGO非混和性のホスホニウムイオン性液体排液と真空軽油排液に分離される。

【0024】

[0023] 他の態様において、VGOから窒素化合物が除去されて低窒素含量VGOが生成される。低窒素含量VGOは次いでイオン性液体によって処理され、硫黄化合物が除去されうる。窒素化合物の除去では芳香族窒素化合物の除去が困難であることがありうるが、VGOのイオン性液体での処理、水素化処理、あるいはVGOのイオン性液体での処理と事前もしくは後続の低窒素含量VGOを生成するための水素化処理との組合せによって達成されうる。低窒素含量のVGOを本発明に従って処理すると、高窒素含量のVGOを処理した場合に比べてVGO中の硫黄含量を大幅に減少させた低硫黄含量のVGOを生成できたことが見出された。

【0025】

[0024] 本方法は当該分野で公知でありかつバッチまたは連続処理に好適な装置に

10

20

30

40

50

より実施されうる。例えば、本発明を小規模での実施に縮小する実験、すなわち本発明の実験室スケールでの実施においては、VGOおよびVGO非混和性のホスホニウムイオン性液体を、ビーカー、フラスコ、または他の容器等において、例えば搅拌機またはマグネットィックスターラーの使用により搅拌すること、振盪すること、により混合された。混合または搅拌を停止すると混合物はVGO相とイオン性液体相を形成し、これらは例えばデカンテーション、遠心分離、またはピペットの使用により、真空軽油と比較して低硫黄含量の真空軽油排液を生成する。この方法は1種以上の硫黄化合物を含むVGO非混和性のイオン性液体排液も生成する。

【0026】

[0025] 例えば真空軽油排液の硫黄含量をより減少させて、所望の硫黄レベルの本方法から得られる究極のVGO流を得る場合には、接触工程と分離工程を繰り返すことができる。これらの脱硫黄の所望のレベルは予め設定されたレベルであってよい。一連の、一群の、または一組の接触および分離工程は硫黄化合物除去工程とも呼ばれる。したがって、本発明は単一の硫黄化合物除去工程および複数の硫黄化合物除去工程を含む。ここで使用する「ゾーン」は、1以上の装置機器および/または1以上のサブゾーンをいう。装置機器は例えば、1以上の、容器、ヒーター、分離機、交換機、導管、ポンプ、圧縮機、および制御器を含む。さらに、装置機器は1以上のゾーンまたはサブゾーンをも含む。硫黄化合物除去方法または工程は、液-液洗浄および抽出操作における同様の態様、かつ同様の装置により実施してよい。好適な装置は、例えば、トレー、パッキング、回転盤または回転板、および静的ミキサー、を備えたカラムを含む。脈動カラムおよび混合/静置カラムもまた使用できる。装置は処理されるべき容量の原料を処理できる適切なサイズまたはスケールであってよい。

【0027】

[0026] 一態様において、多段階の対向式抽出カラムを備え、真空軽油とVGO非混和性のホスホニウムイオン性液体とが接触させられて分離される抽出ゾーンにおいて、少なくとも1種の硫黄化合物が除去される。当該分野における公知の用語と同様に、硫黄除去工程において導入されるイオン性液体は「貧イオン性液体」であり、これは概してVGO非混和性のホスホニウムイオン性液体であって、1種以上の抽出された窒素化合物または硫黄化合物で飽和されていない液体をいう。貧イオン性液体は新鮮イオン性液体および再生イオン性液体の一方または双方を含んでよく、これはVGO原料から硫黄化合物を受容または抽出するのに好適である。同様に、イオン性液体排液は「富イオン性液体」とも呼ばれ、これは概して硫黄除去工程、方法もしくはその他の工程で得られたVGO非混和性のホスホニウムイオン性液体排液であって、貧イオン性液体中の硫黄化合物の量よりも多くの硫黄化合物を含む。富イオン性液体を本方法における同様または他の窒素除去工程へリサイクルする前に、富イオン性液体を再生または例えば新鮮イオン性液体により希釈する必要がありうる。富イオン性液体の再生は公知であり、例えばUS2011/0155637やUS2010/024352に記載されている。

【0028】

[0027] 硫黄化合物除去工程はVGO非混和性のホスホニウムイオン性液体原料およびVGO原料ならびにこれらの排液が液体として存在できるのに十分な温度および圧力を含む条件下で実施される。例えば、硫黄化合物除去工程は10からホスホニウムイオン性液体の分解温度未満の温度で行われ、また圧力は大気圧から700kPa(g)の間であってよい。VGO非混和性のイオン性液体が1種を超えるイオン性液体成分を含むときは、イオン性液体の分解温度はいずれかのイオン性液体が分解する最低の温度である。硫黄化合物除去工程は同一の温度および圧力で実施してよく、接触および分離工程は異なる温度および/または圧力で実施してよい。一態様において、接触工程は第一温度で実施され、分離工程は第一温度よりも少なくとも5低い温度で実施される。非限定的な例であるが、第一温度は80である。このような温度差はVGOとイオン性液体との分離を促進しうる。

【0029】

10

20

30

40

50

[0028] 接触もしくは混合時間、分離もしくは静置時間、およびVGO原料とVGO非混和性のホスホニウムイオン性液体（貧イオン性液体）との比率等の硫黄化合物除去工程の条件は、例えば使用したイオン性液体の種、VGO原料の特性（直留か、事前に処理されたものか）、VGO原料中の硫黄含量、必要とされる硫黄化合物除去レベル、使用される工程数、および用いる装置の種により大幅に異なってよい。概して、接触時間は1分未満から2時間、静置時間は1分から8時間、VGO原料対硫黄化合物除去工程に導入された貧イオン性液体の重量比は1:1,000から1,000:1であってよい。一態様において、VGO原料対貧イオン性液体の重量比は1:100から100:1、VGO原料対貧イオン性液体の重量比は1:10から10:1であってよい。一態様において、VGO原料の重量は硫黄化合物除去工程に導入された貧イオン性液体の重量よりも多い。

10

【0030】

[0029] 窒素化合物除去工程および硫黄化合物除去工程における真空軽油/VGO非混和性のホスホニウムイオン性液体混合物中に存在する水の量は、除去される硫黄化合物の量および/または相分離の度合い、すなわちVGOとイオン性液体の回収に影響を与える。一態様において、VGO/VGO非混和性のホスホニウムイオン性液体混合物は、イオン性液体の重量に対して10%未満の水含量を有する。別の態様において、VGO/VGO非混和性のホスホニウムイオン性液体混合物は、イオン性液体の重量に対して5%未満の水含量を有し、VGO/VGO非混和性のホスホニウムイオン性液体混合物は、イオン性液体の重量に対して2%未満の水含量を有しうる。さらなる態様においてVGO/VGO非混和性のホスホニウムイオン性液体混合物は水フリーである、すなわち水を含まない。

20

【0031】

[0030] 特に断りのない限り、ゾーンにおける実際の流入口と排液流との接觸場所は本発明にとってさほど重要ではない。例えば、蒸留ゾーンへの流れは直接カラムに送られてもよいし、あるいは当該流れは最初、ゾーン中の他の装置、例えば温度調整のために熱交換器および/または圧力調整のためポンプに送られてもよいことは当該分野において公知である。同様に、硫黄化合物除去、洗浄、および再生ゾーンへの流入流および流出流は、ゾーン内の熱交換器等、付随する装置を通ってもよい。洗浄または抽出ゾーンに導入されるリサイクル流を含む流れは、当該ゾーン内またはその前に、独立してあるいは合流されて導入されてもよい。

30

【0032】

[0031] 本発明は種々のスキーム態様を含む。それは流れの選択的な送り先、同じ組成物を輸送するための流れの分割、例えば等分割された1以上の送り先を有する流れ、本方法内でのリサイクルされた種々の流れを含む。ある例では、イオン性液体と水を含む種々の流れが乾燥され、および/または他のゾーンへ通されて、全部もしくは一部の水および/または必要なイオン性液体が所定のゾーンに供給される。種々の工程は、態様に応じて、例えば工程にて処理される流れの量や特性に応じて連続および/または断続的に実施できる。前述のとおり、本発明は複数の硫黄化合物除去工程（並行実施、逐次実施、およびこれらの組合せを含む）を含む。複数の硫黄化合物除去工程は同一の硫黄化合物除去ゾーンで行われてもよいし、および/または複数の複数の硫黄化合物除去ゾーンには洗浄、再生、および/または乾燥ゾーンが介在してもよいし介在しなくてもよい。

40

【0033】

[0032] イオン性液体抽出と水素化処理の組合せを含む炭化水素の処理にかかる本発明の多数の態様が存在する。以下の実施例は例示であり本発明を限定しない。

【実施例】

【0034】

[0033] 独立した17個の試料保持部（sample well）を備えるデジタル制御されたオプティケム（Optichem）ホットプレートマグネットスターを、VGOの脱硫黄化におけるイオン性液体のスクリーニングのために用いた。混合のための1.9cm（0.75インチ）の十字型のマグネットック搅拌子を備えた6つのド

50

ラム容器にて実験を実施した。スクリーニングの目的のため、3 g のイオン性液体を容器内で 6 g の VGO と合わせ、80℃に加熱し 300 rpm で 30 分間攪拌した。30 分後、攪拌を停止し分離がうまく生じるように試料を 80℃で静置し、抽出された VGO をガラスピペットで吸い出した。前もって 4 つの異なる窒素レベルになるように水素化処理された VGO 試料を脱硫黄化実験の原料として用いた。水素化処理は窒素と硫黄を減少させたが、これらを完全には除去しなかった。元の VGO および 4 つの水素化処理された試料の分析結果を表 1 に示す。

【0035】

【表 1】

表1

10

原料#	VGO	水素化処理したVGO原料1	水素化処理したVGO原料2	水素化処理したVGO原料3	水素化処理したVGO原料4
API	21.0	27.8	26.5	26.9	28.3
S (wt ppm)	23600	724	1859	1218	268
N (wt ppm)	1354	220	486	362	122

【0036】

実施例 1

【0034】トリプチルデシルホスホニウムクロライド試料を用いた。4 g のトリプチル(デシル)ホスホニウムクロライドとそれぞれ 8 g の水素化処理された VGO (HTVGO) 試料を、攪拌子を備えた 6 つのドラム容器にて混合した。容器を加熱攪拌盤の上に置き、80℃で 30 分間攪拌した。30 分後、攪拌を停止し、イオン性液体 / HTVGO 混合物を 30 分間静置した。その後、HTVGO をイオン性液体から分離し硫黄含量を分析した。脱硫黄化は HTVGO 中の残留窒素含量に依存し、20.7 ~ 28.7 % の範囲であった。結果を表 2 に示す。

20

【0037】

【表 2】

表2

30

	水素化処理したVGO原料1	水素化処理したVGO原料2	水素化処理したVGO原料3	水素化処理したVGO原料4
N (wt ppm)	29.00	66.00	47.00	21.00
S (wt ppm)	548	1475	964	191
除去された硫黄 wt%	24.3	20.7	20.9	28.7

【0038】

実施例 2

【0035】トリプチル(エチル)ホスホニウムジエチルホスフェート試料を用いた。4 g のトリプチルエチルホスホニウムジエチルホスフェートとそれぞれ 8 g の水素化処理された VGO (HTVGO) 試料を、攪拌子を備えた 6 つのドラム容器にて混合した。容器を加熱攪拌盤の上に置き、80℃で 30 分間攪拌した。30 分後、攪拌を停止し、イオン性液体 / HTVGO 混合物を 30 分間静置した。その後、HTVGO をイオン性液体から分離して S 含量を分析した。脱硫黄化は HTVGO 中の残留窒素含量に依存し、13.4 ~ 16.8 % の範囲であった。結果を表 3 に示す。

40

【0039】

【表3】

表3

	水素化処理した VGO原料1	水素化処理した VGO原料2	水素化処理した VGO原料3	水素化処理した VGO原料4
N (ppm-wt)	48	146	93	33
S (ppm-wt)	616	1610	1055	223
除去された硫黄 wt%	14.9	13.4	13.4	16.8

10

【0040】

実施例3

[0036] 80%のトリブチル(エチル)ホスホニウムジエチルホスフェートと20%のトリヘキシル(テトラデシル)ホスホニウムプロマイドを含むイオン性液体混合物を準備した。5gのイオン性液体混合物とそれぞれ5gのHTVGOを、攪拌子を備えた6つのドラム容器にて混合した。容器を加熱攪拌盤の上に置き、80で30分間攪拌した。30分後、攪拌を停止し、イオン性液体/HTVGO混合物を30分間静置した。その後、HTVGOをイオン性液体から分離してS含量を分析した。脱硫黄化はHTVGO中の残留窒素含量に依存し、22.7~31.3%の範囲であった。結果を表4に示す。

20

【0041】

【表4】

表4

	水素化処理した VGO原料1	水素化処理した VGO原料4
S (wt ppm)	560	184
N (wt ppm)	74	32
除去された硫黄	22.7	31.3

30

【0042】

[0037] 原料中の窒素含量と達成された脱硫黄化をプロットしたものを図1に示す。下部の線は、実施例1のトリブチルエチルホスホニウムジエチルホスフェトイオン性液体(ひし形)の結果を示す。図中の四角は実施例2のトリブチルデシルホスホニウムクロライドイオン性液体の結果を、三角は実施例3のトリブチルエチルホスホニウムジエチルホスフェートとトリヘキシルテトラデシルホスホニウムプロマイドイオン性液体の混合物の結果を示す。低窒素含量のVGO原料がより高いパーセンテージの脱硫黄化をもたらす。

【0043】

実施例4

[0038] この実験では、100gの水素化処理されていない直留VGOと100gのトリブチル(エチル)ホスホニウムジエチルホスフェートとを、ビーカー内で混合した。VGOは2.36%の硫黄および1354重量ppmの窒素を含んでいた。混合物を加熱攪拌盤の上に置き、80で30分間攪拌した。30分後、攪拌を停止し、イオン性液体/VGO混合物を30分間静置した。その後、VGOをイオン性液体から分離してS含量を分析した。10.6%の硫黄がVGOから除去された。抽出されたVGOをさらに種々のイオン性液体で抽出した。これらの実験では、10gの抽出されたVGOが10gのイオン性液体と混合された。これらの実験からの脱硫黄化および脱窒素化の積算した%を表5に示す。

40

【0044】

50

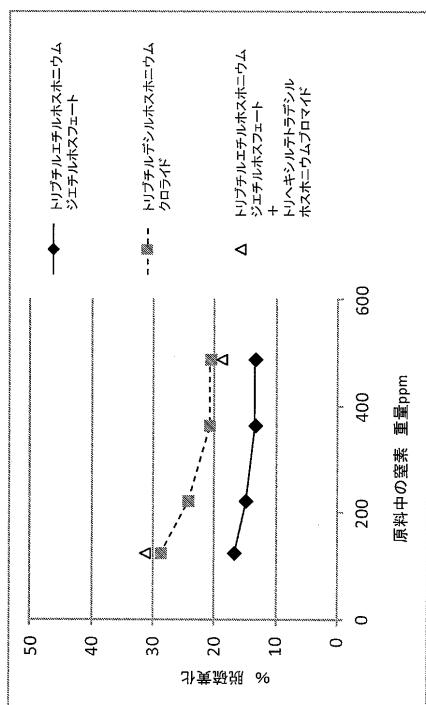
【表5】

表5

第一段階の抽出	脱硫黄化 wt%	脱窒素化 , wt%
トリブチルエチルホスホニウムジエチルホスフェート	10.6	58.7
第二段階の抽出		
トリブチルメチルホスホニウムメチルスルフェート	15	70.8
80%トリブチルエチルホスホニウムジエチルホスフェート + トリブチルデシルホスホニウムプロマイド	23.7	69.9
80%トリブチルエチルホスホニウムジエチルホスフェート + トリヘキシルテトラデシルホスホニウムプロマイド	27.5	71.5

10

【図1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 2013/045157																		
<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</p> <p><i>C10G 21/12 (2006.01) C10G 21/24 (2006.01) C07C 7/10 (2006.01)</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																				
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</p> <p>C10G 21/12, 21/24, C07C 7/10</p>																				
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p>																				
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p> <p>EAPATIS, Esp@cenet, Google, PatSearch (RUPTO internal), RUPAT</p>																				
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width: 100%;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">Category*</th> <th style="text-align: left;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 2011/0155638 A1 (UOP LLC) 30.06.2011, claims 1-3, 11, paragraphs [0013], [0014], [0022], [0031], [0034]</td> <td>1-6, 8, 10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 2011/0155637 A1 (UOP LLC) 30.06.2011, claims 1-3, 11, paragraphs [0013], [0015]</td> <td>1-3, 6-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 7553406 B2 (MERCK PATENT GMBH) 30.06.2009</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2004/0045874 A1 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 11.03.2004</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2003/0085156 A1 (ROGER E. SCHOONOVER) 08.05.2003</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 2011/0155638 A1 (UOP LLC) 30.06.2011, claims 1-3, 11, paragraphs [0013], [0014], [0022], [0031], [0034]	1-6, 8, 10	X	US 2011/0155637 A1 (UOP LLC) 30.06.2011, claims 1-3, 11, paragraphs [0013], [0015]	1-3, 6-9	A	US 7553406 B2 (MERCK PATENT GMBH) 30.06.2009	1-10	A	US 2004/0045874 A1 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 11.03.2004	1-10	A	US 2003/0085156 A1 (ROGER E. SCHOONOVER) 08.05.2003	1-10
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	US 2011/0155638 A1 (UOP LLC) 30.06.2011, claims 1-3, 11, paragraphs [0013], [0014], [0022], [0031], [0034]	1-6, 8, 10																		
X	US 2011/0155637 A1 (UOP LLC) 30.06.2011, claims 1-3, 11, paragraphs [0013], [0015]	1-3, 6-9																		
A	US 7553406 B2 (MERCK PATENT GMBH) 30.06.2009	1-10																		
A	US 2004/0045874 A1 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 11.03.2004	1-10																		
A	US 2003/0085156 A1 (ROGER E. SCHOONOVER) 08.05.2003	1-10																		
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																				
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%; vertical-align: top;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 30%; vertical-align: top;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>																
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>																			
Date of the actual completion of the international search 31 July 2013 (31.07.2013)		Date of mailing of the international search report 21 November 2013 (21.11.2013)																		
Name and mailing address of the ISA/ FIPS Russia, 123995, Moscow, G-59, GSP-5, Berezhkovskaya nab., 30-1 Facsimile No. +7 (499) 243-33-37		Authorized officer A. Savoskina Telephone No. (495)531-64-81																		

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,H,R,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC

(74)代理人 100129311

弁理士 新井 規之

(72)発明者 メザ, ベッケイ・ジェイ

アメリカ合衆国 60017-5017 イリノイズ, デス プレインズ, イースト アルゴンク
イン ロード 25, ピー. オー. ボックス 5017, ユーオーピー エルエルシー

(72)発明者 バッタチャリヤ, アラカナンダ

アメリカ合衆国 60017-5017 イリノイズ, デス プレインズ, イースト アルゴンク
イン ロード 25, ピー. オー. ボックス 5017, ユーオーピー エルエルシー

(72)発明者 ニコラス, クリストファー・ピー

アメリカ合衆国 60017-5017 イリノイズ, デス プレインズ, イースト アルゴンク
イン ロード 25, ピー. オー. ボックス 5017, ユーオーピー エルエルシー

(72)発明者 ワーン, ハイян

アメリカ合衆国 60017-5017 イリノイズ, デス プレインズ, イースト アルゴンク
イン ロード 25, ピー. オー. ボックス 5017, ユーオーピー エルエルシー

F ターム(参考) 4D056 AB11 AB13 AC15 AC30 CA18 CA20 CA26 CA33 CA39 DA05

4H129 AA02 CA09 CA24 DA06 DA15 DA21 HA12 HB03 NA02