

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5690742号
(P5690742)

(45) 発行日 平成27年3月25日 (2015. 3. 25)

(24) 登録日 平成27年2月6日 (2015. 2. 6)

(51) Int. Cl. F I
C 1 O G 65/04 (2006.01) C 1 O G 65/04
C 1 O G 45/64 (2006.01) C 1 O G 45/64

請求項の数 16 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2011-543505 (P2011-543505)	(73) 特許権者	390023630
(86) (22) 出願日	平成21年12月29日 (2009. 12. 29)		エクソンモービル リサーチ アンド エ
(65) 公表番号	特表2012-514074 (P2012-514074A)		ンジニアリング カンパニー
(43) 公表日	平成24年6月21日 (2012. 6. 21)		EXXON RESEARCH AND
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/006729		ENGINEERING COMPANY
(87) 国際公開番号	W02010/077345		アメリカ合衆国, ニュージャージー州 O
(87) 国際公開日	平成22年7月8日 (2010. 7. 8)		8801-0900, アナンデイル, ルー
審査請求日	平成24年12月19日 (2012. 12. 19)		ト 22 イースト, 1545, ピー. オ
(31) 優先権主張番号	61/204, 056		ー, ボックス 900
(32) 優先日	平成20年12月31日 (2008. 12. 31)	(74) 代理人	100106596
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 河備 健二
(31) 優先権主張番号	12/653, 478	(72) 発明者	オリベリ, クリストファー, ジー.
(32) 優先日	平成21年12月15日 (2009. 12. 15)		アメリカ合衆国, ニュージャージー州 O
(33) 優先権主張国	米国 (US)		8801, アナンデイル, ロイス ブルッ
前置審査			ク コート 16
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディーゼル燃料を製造するためのサワー運転水素処理

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ディーゼル燃料を製造する方法であって、

硫黄少なくとも 500 v p p m を含むディーゼル沸点範囲原料材を、効果的な水素化条件下に水素化する工程、および

水素化した前記原料材の少なくとも一部を、脱ロウ触媒の存在の下、効果的な接触脱ロウ条件下に水素化脱ロウする工程を含み、

前記脱ロウ触媒は、100以下の $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 比を有するモレキュラーシーブ、金属酸化物結合剤および金属水素化成分を含み、

前記モレキュラーシーブは、ZSM-48、ZSM-23またはそれらの組み合わせから選ばれ、

前記金属酸化物結合剤は、 $80 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の表面積を有し、かつチタニア、シリカまたはジルコニアから選ばれ、

前記脱ロウ触媒は、ゼオライト表面積対外表面積の比率が少なくとも 80 : 100 であり、

前記効果的な水素化条件は、温度 315 ~ 425 、圧力 300 ~ 3000 p s i g (2 . 1 ~ 20 . 7 M P a g) 、液空間速度 (L H S V) 0 . 2 ~ 10 h⁻¹ および水素処理ガス比 500 ~ 10000 s c f / バレル (85 ~ 1690 N m³ / m³) を含み、

前記効果的な接触脱ロウ条件は、温度 280 ~ 380 、圧力 300 ~ 3000 p s i

10

20

g (2 . 1 ~ 2 0 . 7 M P a g) 、 L H S V 0 . 1 ~ 5 . 0 h ⁻¹ および処理ガス比 5 0 0 ~ 5 0 0 0 s c f / パレル (8 5 ~ 8 5 0 N m ³ / m ³) を含む、
ことを特徴とするディーゼル燃料の製造方法。

【請求項 2】

脱ロウし、水素化した前記原料材を、効果的な水素化条件下に水素化する工程を更に含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

水素化した前記原料材を、液体流出物およびガス相部分に分離する工程を更に含み、
水素化した前記原料材の少なくとも一部を脱ロウする工程は、前記液体流出物を脱ロウする工程を含む
ことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 4】

水素化した前記原料材を、液体流出物およびガス相部分に分離する工程は、前記液体流出物をストリップングする工程を含むことを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

水素化した前記原料材は、前記脱ロウ工程へ、中間分離なしにカスケードされることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記モレキュラーシーブは、一次元 1 0 員環細孔を有することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 7】

前記モレキュラーシーブは、Z S M - 4 8 であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記 S i O ₂ : A l ₂ O ₃ の比は、8 0 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記 S i O ₂ : A l ₂ O ₃ の比は、7 5 以下であることを特徴とする請求項 8 に記載の方法。

【請求項 1 0】

前記 S i O ₂ : A l ₂ O ₃ の比は、6 0 以下であることを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

30

【請求項 1 1】

粉末形態の前記金属酸化物結合剤は、6 0 m ² / g 以下の表面積を有することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記脱ロウ触媒は、ゼオライト表面積対外表面積の比率が少なくとも 9 0 : 1 0 0 であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記脱ロウ触媒は、ゼオライト表面積対外表面積の比率が少なくとも 1 : 1 であることを特徴とする請求項 1 2 に記載の方法。

40

【請求項 1 4】

前記脱ロウ触媒は、ゼオライト表面積対外表面積の比率が少なくとも 1 0 5 : 1 0 0 であることを特徴とする請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記結合剤は、第一の金属酸化物と異なる第二の金属酸化物を更に含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記第二の金属酸化物は、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアまたはシリカ - アルミナであることを特徴とする請求項 1 5 に記載の方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高硫黄および／または窒素含有量のディーゼル沸点範囲燃料を処理するための触媒、およびこれらの触媒を使用する方法を提供する。

【背景技術】

【0002】

多様な地域標準が、ディーゼル燃料の性状に対して存在する。特に、ディーゼル燃料の低温流動性に対する要件は、地理的および季節的な両基準に基づいて異なり得る。

【0003】

ディーゼル燃料の低温流動性を向上するための一つの方法は、ディーゼル燃料を接触脱ロウへ付すことである。脱ロウプロセスの目標は、ディーゼル燃料のくもり点および流動点を向上し、一方収率および／またはセタンの減損を最小にすることである。原料のくもり点および／または流動点を向上することによって、元原料のより多くの部分を、ディーゼル燃料として用いることができる。これは、より低価値のプロセス（ガソリンを作製するためのFCC分解など）へ迂回される原料の量を減少する。結果として、より大きくくもり点変化を同じ過酷度でもたらずプロセス向上が望ましい。より広範囲の原料群を、ディーゼルの製造するのに使用可能にする向上などである。

【0004】

ディーゼル燃料の接触脱ロウに対する一つの問題は、脱ロウ触媒が、典型的には、硫黄または窒素などの汚染物に敏感であることである。これは、安定な統合ディーゼル製造プロセスを開発する際に、種々の問題を提起しうる。典型的なディーゼル燃料は、しばしば水素化されて、硫黄が、低レベル（10 wppm以下など）へ除去される。これらのディーゼル燃料は、しばしば、脱ロウ触媒へ、触媒を激しく損傷することなく曝露されるのに十分にクリーンである。しかし、プロセスの不調が生じ、硫黄汚染物がディーゼル中に残存する場合には、触媒は被毒され、活性のいくらかの減損が永久的になるかもしれない。加えて、より重質の原料の水素化分解を含むディーゼル燃料製造プロセスにおいては、実質量の硫黄および／または窒素が、水素化分解された原料中に残存するかもしれない。これらの汚染物は、水素化によって除去することができる。しかし、脱ロウ工程が含まれるためには、従来の脱ロウ触媒は、別の反応器へ移されなければならないかもしれない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国特許第5,332,566号明細書

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】Johnson、M.F.L.著「J our . Catal .」（第52巻、第425頁、1978年）

【発明の概要】

【0007】

ある実施形態において、ディーゼル沸点範囲燃料を製造するための方法が提供される。方法は、硫黄少なくとも500 vppmを含むディーゼル沸点範囲原料材を、効果的な水素化条件下に水素化する工程を含む。水素化された原料材の少なくとも一部は、次いで、脱ロウ触媒の存在の下、効果的な接触脱ロウ条件下に脱ロウされる。水素化された原料材を脱ロウするための脱ロウ触媒は、100以下のSiO₂ : Al₂O₃比を有するモレキュラーシーブ、および金属酸化物結合剤を含み、かつ脱ロウ触媒は、ゼオライト表面積対外表面積の比率少なくとも80 : 100を有する。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】比較触媒の活性を示す。

10

20

30

40

50

【図 2】比較触媒の活性を示す。

【図 3】種々の触媒について、水素処理温度および流動点の関係を示す。

【図 4】種々の触媒について、老化速度を示す。

【図 5】種々の触媒について、水素処理生成物の収率を示す。

【図 6】ディーゼル燃料を製造するためのシステムを概略的に示す。

【発明を実施するための形態】

【0009】

概要

種々の実施形態において、ディーゼル燃料を製造するためのプロセスが提供される。これには、原料の接触脱口ウが含まれる。脱口ウには、従来の脱口ウ触媒に比較して、硫黄および窒素などの汚染物に対してより耐性のある触媒の使用が含まれる。脱口ウ触媒は、汚染物に対してより耐性があることから、汚染物による触媒被毒の危険性が、非常に低減される。更に、汚染物に対する触媒の耐性は、触媒が、反応システム内の好都合な場所で用いられることを可能にする。例えば、従来の脱口ウ触媒は、水素化列の終端部に位置されなければならない。そのために、硫黄および窒素は、脱口ウ触媒を原料へ曝露する前に、適切なレベルへ除去される。汚染物耐性脱口ウ触媒を用いると、脱口ウ触媒は、全ての汚染物を原料ストリームから除去する前に、用いることができる。これには、脱口ウ触媒を、脱口ウ触媒への曝露前にガスを流出物から分離することなく、水素化段と同じ反応器内で用いる工程が含まれるであろう。他の選択肢は、水素化の前に、ディーゼル原料を接触脱口ウすることであろう。

【0010】

汚染物耐性触媒は、汚染物が存在する場合には、より活性を保持し、汚染物が周囲から除去される場合には、より早く活性を回復する。この利点は、シリカ対アルミナの低い比率を有し、かつ微細孔（ゼオライト）表面積対外表面積比の高い比率を有するゼオライトを用いることによって達成される。或いは、この利点は、シリカ対アルミナの低い比率を有し、かつ低表面積を有する結合剤を用いて処方されたゼオライトを用いることによって達成される。脱口ウ触媒には、更に、金属水素添加機能が含まれる。第ⅤⅠⅠⅠ族金属、好ましくは第ⅤⅠⅠⅠ族貴金属などである。好ましくは、脱口ウ触媒は、一次元10員環触媒である。ZSM-48またはZSM-23などである。

【0011】

外表面積、および微細孔または「ゼオライト」表面積とは、触媒の全表面積を特徴付ける一方法をいう。これらの表面積は、表面積測定に関するBET法を用いる窒素多孔度分析法データの分析に基づいて計算される（例えば、非特許文献1を参照されたい）。「ゼオライト」表面積とは、触媒中の微細孔による表面積をいう。触媒中のゼオライトのみが、表面積のこの部分に寄与する。外表面積は、触媒中のゼオライトまたは結合剤のいずれかによるものであることができる。

【0012】

原料材

米国のディーゼル燃料について、種々の地域に基づく要件および規格は、ASTM D975に提供される。他の類似の規定が、ヨーロッパ、カナダ、および他の国々に対して存在する。これらの規格には、典型的には、硫黄は、ディーゼル生成物中で、15wppm以下へ低減されるという要件が含まれる。加えて、くもり点規格は、幅広く異なるが、冬季月の規格は、日常的に、0を十分に下回るくもり点を必要とする。

【0013】

本発明で用いるのに適切なディーゼル沸点範囲の原料ストリームは、約215°F（約102°C）～約800°F（約427°C）の範囲内で沸騰する。好ましくは、ディーゼル沸点範囲の原料ストリームは、初留点少なくとも250°F（121°C）、または少なくとも300°F（149°C）、または少なくとも350°F（177°C）、または少なくとも400°F（205°C）、または少なくとも451°F（233°C）を有する。好ましくは、ディーゼル沸点範囲の原料ストリームは、終点800°F（427°C）以下、ま

たは 775°F (413) 以下、または 750°F (399) 以下を有する。ある実施形態においては、ディーゼル沸点範囲の原料ストリームは、沸点範囲 451°F (233) ~ 約 800°F (約 427) を有する。他の実施形態においては、ディーゼル沸点範囲の原料ストリームにはまた、灯油範囲の化合物が含まれて、沸点範囲約 250°F (約 121) ~ 約 800°F (約 427) を有する原料ストリームが提供される。これらの原料ストリームは、窒素約 50 ~ 約 2000 wppm 、好ましくは窒素約 50 ~ 約 1500 wppm 、より好ましくは窒素約 75 ~ 約 1000 wppm の窒素含有量を有することができる。ある実施形態においては、本明細書で用いるのに適切な原料ストリームは、硫黄約 100 ~ 約 $40,000\text{ wppm}$ 、好ましくは約 200 ~ 約 $30,000\text{ wppm}$ 、より好ましくは約 350 ~ 約 $25,000\text{ wppm}$ の硫黄含有量を有する。用いるのに適切な原料ストリームには、合成素材（フィッシャー・トロプシュ炭化水素など）から誘導される原料ストリーム、またはバイオ成分素材（動物性または植物性油肪、または脂肪酸など）から誘導される原料ストリームを含むことができる。

10

【0014】

原料の水素化

水素化の主な目的は、典型的には、原料の硫黄、窒素、および芳香族含有量を低減することであり、本質的には、原料の沸点変換とは関係がない。触媒は、通常、第 VIA 族および/または第 VIII 族金属の少なくとも一種を、担体（アルミナまたはシリカなど）上に担持して含む。例には、 Ni/Mo 、 Co/Mo 、および Ni/W 触媒が含まれる。水素化条件には、典型的には、温度 $315 \sim 425$ 、圧力 $300 \sim 3000\text{ psig}$ ($2.1 \sim 20.7\text{ MPa}$)、液空間速度 (LHSV) $0.2 \sim 10\text{ h}^{-1}$ 、および水素処理速度 $500 \sim 10000\text{ scf/バレル}$ ($85 \sim 1690\text{ Nm}^3/\text{m}^3$) が含まれる。

20

【0015】

規制要件を満足するためには、ディーゼル生成物中に存在する硫黄は、 15 wppm 未満でなければならない。この規格を満足するためには、プロセス内の変動値が規格を越えることのないように、より低い硫黄目標値を有することが望ましい。これはまた、ディーゼル燃料のその後の汚染が生じる場合（移送中など）に、誤差の余地を提供する。

【0016】

水素化は、典型的には、脱ロウの前に生じるものの、種々の実施形態においては、脱ロウプロセスは、水素化の前、水素化段の間、または水素化の後（水素化段からの全流出物を、分離なしに、脱ロウ段へカスケードすることを含む）に生じることができることに注目されたい。

30

【0017】

脱ロウプロセス

一実施形態においては、水素化段からの生成物は、直接、接触脱ロウ反応域にカスケードされる。従来のプロセスとは異なって、分離は、水素化段および接触脱ロウ段の間には必要でない。分離工程の省略は、種々の結果を有する。分離自体に関しては、更なる装置が不要である。いくつかの実施形態においては、接触脱ロウ段および水素化段は、同じ反応器内に配置されてもよい。別に、水素化および接触脱ロウプロセスは、別個の反応器内で行なわれてもよい。分離工程の省略はまた、原料を再加圧するいかなる必要性も回避する。代わって、水素化段からの流出物は、該流出物が脱ロウ段へ送られる処理圧力で保持されることができる。

40

【0018】

水素化および接触脱ロウの間の分離工程の省略はまた、水素化工程への原料中のいかなる硫黄もが、依然として、水素化工程から接触脱ロウ工程へ送られる流出物中に存在するであろうことを意味する。水素化工程への原料中の有機硫黄の一部は、水素化中に、 H_2S へ転化されるであろう。同様に、原料中の有機窒素は、アンモニアへ転化されるであろう。しかし、分離工程を用いることなく、水素化中に形成される H_2S および NH_3 は、接触脱ロウ段への流出物と共に移動するであろう。分離工程の欠如はまた、水素化中に形

50

成されるいかなる軽質ガス ($C_1 \sim C_4$) もが、依然として、流出物中に存在するであろうことを意味する。

【0019】

水素化および接触脱ロウの間の分離工程の省略は、ある程度、触媒活性を高いレベルの窒素および硫黄の存在下に維持する脱ロウ触媒の能力によって、可能にされる。従来の触媒は、しばしば、原料ストリームの予備処理を必要として、窒素含有量が数 ppm へ、および硫黄含有量が数百 ppm 未満へ低減される。対照的に、原料ストリームを基準として、窒素 0.2 wt % 以下および硫黄 3.0 wt % 以下を含む炭化水素原料ストリームは、本発明の触媒を用いて効果的に処理されることができる。実施形態においては、原料ストリームの硫黄含有量は、硫黄少なくとも 0.05 wt %、または少なくとも 0.1 wt %、または少なくとも 0.5 wt %、または少なくとも 1 wt %、または少なくとも 2 wt %、または少なくとも 3 wt % であることができる。他の実施形態においては、原料ストリームの窒素含有量は、少なくとも 25 wppm、または少なくとも 50 wppm、または少なくとも 100 wppm、または少なくとも 250 wppm、または少なくとも 500 wppm であることができる。硫黄および窒素含有量は、それぞれ、標準 ASTM 法 D 2622 および D 4629 によって測定されてもよい。

10

【0020】

別の実施形態においては、接触脱ロウは、少なくとも一つの水素化段の前に行われることができる。これらの実施形態においては、有機硫黄および窒素は、脱ロウ中の原料に存在するであろう。

20

【0021】

更に他の実施形態においては、接触脱ロウは、水素化後および分離後に行われて、水素化された原料から汚染物ガスが、除去されることができる。これらの実施形態においては、本発明のプロセスは、更に、従来の方法を越える利点を提供する。

【0022】

好ましくは、本発明の脱ロウ触媒は、ゼオライトである。これは、主に炭化水素原料材を異性化することによって脱ロウを行う。より好ましくは、触媒は、一次元細孔構造を有するゼオライトである。適切な触媒には、10員環ゼオライトが含まれる。EU-1、ZSM-35 (またはフェリエライト)、ZSM-11、ZSM-57、NU-87、SAPO-11、および ZSM-22 などである。好ましい物質は、EU-2、EU-11、ZBM-30、ZSM-48、または ZSM-23 である。ZSM-48 および ZSM-23 が、より好ましい。シリカ対アルミナ比約 20 : 1 ~ 約 40 : 1 を有する ZSM-23 構造を有するゼオライトは、時には、SSZ-32 と呼ばれることができることを注目されたい。上記物質と親近構造である他のモレキュラーシーブには、θ-1、NU-10、EU-13、KZ-1、および NU-23 が含まれる。

30

【0023】

種々の実施形態においては、本発明の触媒には、更に、金属水素添加成分が含まれる。金属水素添加成分は、典型的には、第 VI および / または第 VII 族金属である。好ましくは、金属水素添加成分は、第 VII 族貴金属である。より好ましくは、金属水素添加成分は、Pt、Pd、またはそれらの混合物である。

40

【0024】

金属水素添加成分は、いかなる好都合な方法でも、触媒へ添加されてもよい。金属水素添加成分を添加するための一技術は、初期湿潤によるものである。例えば、ゼオライトおよび結合剤を組み合わせた後に、組合されたゼオライトおよび結合剤は、触媒粒子に押し出し成形されることができる。これらの触媒粒子は、次いで、適切な金属前駆体を含む溶液へ曝露されることができる。別に、金属は、イオン交換によって触媒へ添加されることができる。その際、金属前駆体は、押し出し成形の前に、ゼオライトの混合物 (またはゼオライトおよび結合剤) へ添加される。

【0025】

触媒中の金属の量は、触媒を基準として、少なくとも 0.05 wt %、または少なくと

50

も 0.1 wt %、または少なくとも 0.25 wt %、または少なくとも 0.5 wt % であることができる。触媒中の金属の量は、触媒を基準として、5 wt % 以下、または 2.5 wt % 以下、または 1 wt % 以下、または 0.75 wt % 以下であることができる。金属が Pt、Pd、他の第 V I I I 族貴金属、またはそれらの組み合わせである実施形態については、金属の量は、好ましくは 0.1 ~ 2 wt %、より好ましくは 0.25 ~ 1 wt % である。

【0026】

好ましくは、本発明のプロセスで用いられる脱ロウ触媒は、シリカ対アルミナの低い比率を有する触媒である。例えば、ZSM-48 については、ゼオライト中のシリカ対アルミナ比は、110 : 1 未満、または 100 : 1 未満、または 90 : 1 未満、または 80 : 1 未満であることができる。好ましい実施形態においては、ZSM-48 ゼオライト中のシリカ対アルミナ比は、60 : 1 ~ 110 : 1、または 70 : 1 ~ 100 : 1 であることができる。他のゼオライトを含む実施形態においては、低い値に対応するシリカ / アルミナ比は、変動することができる。例えば、ゼオライトが ZSM-23 (または構造的同等物) である実施形態においては、シリカ対アルミナ比は、75 : 1 以下、または 50 : 1 以下、または 40 : 1 以下であることができる。別の実施形態においては、脱ロウ触媒がシリカ対アルミナの低い比率を有するかどうかを決定する他の方法は、触媒中の水素添加金属対アルミナの比を決定することによるものである。

【0027】

本発明のプロセスで有用な脱ロウ触媒にはまた、結合剤が含まれることができる。いくつかの実施形態においては、本発明のプロセスで用いられる脱ロウ触媒は、低表面積の結合剤を用いて処方される。低表面積の結合剤とは、表面積 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、または $80 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、または $60 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下を有する結合剤を表す。

【0028】

別に、結合剤は、所望の微細孔表面積 / 外表面積比を有する触媒を提供するように選択されることができる。本発明に従って用いられる脱ロウ触媒においては、微細孔表面積は、脱ロウ触媒中のゼオライトの細孔からの表面積に対応する。触媒中で用いられるいかなる結合剤も、微細孔表面積に寄与しないであろう。従って、微細孔表面積はまた、ゼオライト表面積と呼ぶことができるであろう。外表面積は、全触媒の表面積の残りを表す。結合剤およびゼオライトはいずれも、この値に寄与することができる。

【0029】

好ましくは、脱ロウ触媒の微細孔 (またはゼオライト) 表面積は、外表面積と概略等しいか、またはそれよりも大きいであろう。実施形態においては、微細孔表面積對外表面積の比は、少なくとも 80 : 100、または少なくとも 90 : 100、または少なくとも 95 : 100 である。好ましくは、微細孔表面積對外表面積比は、少なくとも 100 : 100 (または 1 : 1)、または少なくとも 105 : 100、または少なくとも 110 : 100、または少なくとも 115 : 100 である。

【0030】

ゼオライトは、いかなる好都合な方法でも、結合剤と組合されることができる。例えば、結合触媒は、次によって製造されることができる。即ち、ゼオライトおよび結合剤の両粉末から出発して、該粉末を添加水と組み合わせおよび混和して混合物が形成され、次いで混合物を押出し成形して、所望サイズの結合触媒が製造されることによる。押出し成形助剤がまた、ゼオライトおよび結合剤混合物の押出し成形流動特性を修正するのに用いられることができる。触媒中の結合剤の量は、触媒を基準として、5 ~ 95 wt %、好ましくは 10 ~ 90 wt %、より好ましくは 20 ~ 80 wt %、更により好ましくは 30 ~ 70 wt % であることができる。他の好ましい実施形態においては、ゼオライトの量は、触媒を基準として少なくとも 50 wt % である。

【0031】

更に他の実施形態においては、二種以上の金属酸化物からなる結合剤がまた、用いられることができる。これらの実施形態においては、低表面積の結合剤の重量 % は、好ましく

10

20

30

40

50

は、より高い表面積の結合剤の重量%より大きい。例えば、ゼオライト65wt%、および二種以上の金属酸化物からなる結合剤35wt%からなる触媒においては、より低い表面積の結合剤少なくとも20wt%を有することが好ましい。別に、混合金属酸化物結合剤を形成するのに用いられる両金属酸化物が、十分に低い表面積を有する場合には、結合剤中の各金属酸化物の比率は、あまり重要でない。二種以上の金属酸化物が、結合剤を形成するのに用いられる場合には、二種の金属酸化物は、いかなる好都合な方法によっても、触媒に組込まれることができる。例えば、一種の結合剤は、ゼオライト粉末の形成中（噴霧乾燥中など）に、ゼオライトと混合されることができる。噴霧乾燥されたゼオライト／結合剤粉末は、次いで、押出し成形の前に、第二の金属酸化物結合剤と混合されることができる。

10

【0032】

接触脱ロウ域におけるプロセス条件には、温度280～380、圧力300～3000psig（2.1～20.7MPa）、LHSV0.1～5.0h⁻¹、および処理ガス速度500～5000scf／バレル（85～850Nm³／m³）が含まれる。

【0033】

プロセスは、更に、図1に示される代表的なプロセスに関連して記載される。新規原料は、ライン15を通して水素化装置20へ送られて、水素化生成物、硫化水素、アンモニア、および軽質炭化水素ガスが製造される。第一の水素処理域の水素は、例えば、ライン35を経て、リサイクル装置70から提供されることができる。別に、第一の水素処理域は、新規水素ストリームと共に供給されることができる。水素化装置からの生成物は、任意の分離域30を通過される。任意の分離域30が存在する場合には、液体の水素化生成物は、ライン25を経て、任意の分離域30へ送られるメイクアップ水素ガスを用いてストリップングされる。軽質炭化水素、硫化水素、およびアンモニアは、水素化生成物から分離され、例えば、汚染物を水素から実質的に分離するための第二の分離域40へ送られることができ、そのために水素がリサイクルされることができる。ストリップングされた水素化生成物は、第二の接触脱ロウ装置50へ送られる。別に、任意の分離域30が存在しない場合には、水素化装置20からの全流出物は、接触脱ロウ装置50へ送られる。この後者の実施形態においては、水素化および接触脱ロウ段は、同じ反応器内に配置されることができることを注目されたい。

20

【0034】

接触脱ロウ装置は、ワックス質パラフィンを、選択的水素化分解、異性化、またはそれらのある種の組み合わせによって、水素化生成物から除去および／または修正する。接触脱ロウプロセスのための水素は、接触脱ロウ装置50に直接提供されることができるか、または図6に示されるように、接触脱ロウ装置50のための水素は、第一の分離域30で用いられるメイクアップ水素流、およびリサイクル装置からの更なる水素によって提供されることができる。反応システムで必要とされる水素を提供するための更なる他の方法は、当業者に明らかであろう。得られる脱ロウ生成物およびいかなるガスも、次いで、分離域60へ送られる。分離域60を含む分離装置は、液体生成物をガスから分離する。液体生成物（脱ロウ生成物）は、ディーゼル燃料生成物として用いるために、ライン65を通して送られる。分離装置60からのガス状生成物は、分離装置40からのガス相生成物に対して用いられるものと同じリサイクルループへ送られる。

30

40

【0035】

更に他の実施形態においては、図6の水素化装置および接触脱ロウ装置の配置を入れ替えることができる。例えば、水素化装置20を有する代わりに、その位置にある反応器を、接触脱ロウのために用いることができ、一方後方の反応器を、水素化のために用いる。更に他の実施形態においては、接触脱ロウ段を、少なくとも一つの水素化段の前に配置することができる。

【実施例】

【0036】

処理の実施例

50

次の実施例は、本発明の脱口ウ触媒および比較触媒の存在の下になわれたパイロットプラント運転を表す。次の実施例に用いられた初期原料は、硫黄 10 w p p m 未満および窒素 5 w p p m 未満を有するディーゼル範囲で沸騰する原料であった。いくつかの実施例においては、更なる汚染物が、原料へ添加されて、触媒の活性に対する窒素および硫黄の影響が決定された。脱口ウ反応器における空間速度を約 3 ~ 約 6 の間で変更することは、より高い温度が 6 L H S V で必要とされて、3 L H S V におけるのと同じくもり点変化が達成されたものの、定性的には、結果を変えなかったことを注目されたい。例えば、次の処理の実施例 1 においては、温度が、6 L H S V では 630° F (332) へ増大されて、3 L H S V に対して 610° F (321) で観察されたのと同じくもり点変化が達成された。

10

【 0 0 3 7 】

実施例においては、本発明の触媒は、0.6 w t % P t 担持チタニア結合 Z S M - 4 8 であった。Z S M - 4 8 のシリカ対アルミナ比は、70 : 1 であった。ゼオライト対チタニア比は、65 : 35 であった。比較触媒は、0.6 w t % P t 担持アルミナ結合 Z S M - 4 8 (シリカ対アルミナ比 180 : 1) であった。ゼオライト対アルミナ比はまた、65 : 35 であった。

【 0 0 3 8 】

処理の実施例 1 - クリーン運転

比較触媒について、くもり点変化 (減少) 55 を、推定内部温度 610° F (321) で得た。本発明の触媒については、くもり点変化 50 を、590° F (310) で得た。従って、本発明の触媒は、類似のくもり点変化を、比較触媒より約 20° F (約 11) 低い温度でもたすことが可能であった。

20

【 0 0 3 9 】

処理の実施例 2 - N H ₃ 汚染

比較触媒は、推定内部温度 610° F (321) で、N H ₃ 50 および 250 p p m v に対して、それぞれ、43 および 12 のくもり点変化を有する全液体生成物を製造した。本発明の触媒は、N H ₃ 50 p p m v に対しては、590° F (310) でくもり点変化 18 を、および N H ₃ 250 p p m v に対しては、600° F (316) でくもり点変化 9 を有する全液体生成物を製造した。これらの結果に基づいて、比較触媒および本発明の触媒の性能は、汚染物としての N H ₃ の存在下に同等と思われる。しかし、本発明の触媒は、N H ₃ への曝露の後に、より早い回復時間を有した。汚染物が除去された場合には、本発明の触媒は、そのクリーン運転の活性へ殆ど同時に戻り、一方比較触媒は、クリーン運転中に示される活性へ戻るのに、610° F (321) で 6 日間を要した。

30

【 0 0 4 0 】

処理の実施例 3 - H ₂ S 汚染

比較触媒は、H ₂ S を添加した際に、活性の実質的な損失を経験した。H ₂ S = 500 p p m v の場合には、わずか 5 のくもり点変化が、630° F (332) で得られた。触媒は、くもり点変化 34 を得るのに、温度の更なる増加 50° F (28) を必要とした。本発明の触媒については、くもり点変化 19 を、620° F (327) で得た。これは、H ₂ S に対する許容性の実質的な増大を強調する。

40

【 0 0 4 1 】

処理の実施例 4 - 有機窒素汚染

有機窒素 (アニリン) 50 p p m を、原料へ添加し、原料を、推定内部温度 630° F (332) で処理し、比較触媒に対して、くもり点変化 17 がもたらされた。本発明の触媒に対しては、くもり点変化 32 を、温度 630° F (332) で得た。本発明の触媒は、比較触媒を超えて適度の活性の利点を示した。しかし、本発明の触媒に対する回復時間は、ずっとより短かった。クリーン原料へ曝露した際には、本発明の触媒は、クリーン運転の活性レベルへ約 1 日で戻った。一方、比較触媒は、クリーン原料を 630° F (332) で処理して 10 日後まで、クリーン運転の活性レベルに戻らなかった。

50

【 0 0 4 2 】

処理の実施例 5 - 窒素 + 硫黄

有機窒素 56 ppm でスパイクされ、かつ $H_2S / H_2 = 5000 \text{ ppmv}$ を用いて処理された原料は、本発明の触媒を用いて、くもり点変化 34 を有する生成物を、推定内部温度 $670^\circ F$ (354) でもたらした。比較触媒は、 $H_2S = 5000 \text{ ppmv}$ のみを用いて、 $680^\circ F$ (360 、かつ窒素なし) で運転された場合に、単に、くもり点変化 34 を有する全液体生成物もたらすことができたことから、本データは、更に、汚染物に対する本発明の触媒の許容性を示す。

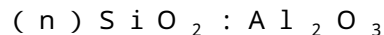
【 0 0 4 3 】

脱口ウ触媒の合成

請求発明で用いるのに適切なモレキュラーシーブの一実施例は、 $SiO_2 : Al_2O_3$ 比 110 未満、好ましくは約 70 ~ 約 110 を有する ZSM - 48 である。次の実施形態においては、ZSM - 48 結晶は、「合成されたまま」の結晶 (依然として、有機テンプレートを含む)、焼成された結晶 (Na 型 ZSM - 48 結晶など)、または焼成およびイオン交換された結晶 (H 型 ZSM - 48 結晶など) として、種々に記載されるであろう。

【 0 0 4 4 】

構造指向剤を除去した後の ZSM - 48 結晶は、特定の組織、および次の一般式のモル組成を有する。



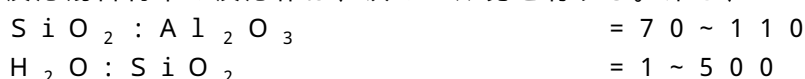
式中、n は、70 ~ 110、好ましくは 80 ~ 100、より好ましくは 85 ~ 95 である。他の実施形態においては、n は、少なくとも 70、または少なくとも 80、または少なくとも 85 である。更に他の実施形態においては、n は、110 以下、または 100 以下、または 95 以下である。更に他の実施形態においては、Si は、Ge によって置換されてもよく、および Al は、Ga、B、Fe、Ti、V、および Zr によって置換されてもよい。

【 0 0 4 5 】

合成されたままの形態の ZSM - 48 結晶を、シリカ、アルミナ、塩基、およびヘキサメトニウム塩指向剤を有する混合物から調製した。実施形態においては、混合物中の構造指向剤：シリカのモル比は、0.05 未満、または 0.025 未満、または 0.022 未満である。他の実施形態においては、混合物中の構造指向剤：シリカのモル比は、少なくとも 0.01、または少なくとも 0.015、または少なくとも 0.016 である。更に他の実施形態においては、混合物中の構造指向剤：シリカのモル比は、0.015 ~ 0.025、好ましくは 0.016 ~ 0.022 である。実施形態においては、合成されたままの形態の ZSM - 48 結晶は、シリカ：アルミナのモル比 70 ~ 110 を有する。更に他の実施形態においては、合成されたままの形態の ZSM - 48 結晶は、シリカ：アルミナのモル比少なくとも 70、または少なくとも 80、または少なくとも 85 を有する。更に他の実施形態においては、合成されたままの形態の ZSM - 48 結晶は、シリカ：アルミナのモル比 110 以下、または 100 以下、少なくとも 95 以下を有する。合成されたままの形態の ZSM - 48 結晶のいかなる所定の調製についても、モル組成は、シリカ、アルミナ、および指向剤を含むであろう。合成されたままの形態の ZSM - 48 結晶が、合成されたままの形態を調製するのに用いられる反応混合物の反応体のモル比から若干異なるモル比を有してもよいことは、注目されるべきである。この結果は、反応混合物の反応体 100% を、(反応混合物から) 形成される結晶中に不完全に組込むことにより、生じてよい。

【 0 0 4 6 】

ZSM - 48 の組成物を、シリカまたはシリケート塩、アルミナまたは可溶性アルミナ塩、塩基、および指向剤を含む水性反応混合物から調製した。所望の結晶組織を得るためには、反応混合物中の反応体は、次のモル比を有する。即ち、



$\text{OH}^- : \text{SiO}_2$	$= 0.1 \sim 0.3$
$\text{OH}^- : \text{SiO}_2$ (好ましい範囲)	$= 0.14 \sim 0.18$
テンプレート : SiO_2	$= 0.01 \sim 0.05$
テンプレート : SiO_2 (好ましい範囲)	$= 0.015 \sim 0.025$

【0047】

上記の比率においては、二つの範囲が、塩基：シリカ、および構造指向剤：シリカの両比について提供される。これらの比率のより広い範囲には、いくらかの量の *Kenyaite* および / または針状組織を有する ZSM-48 結晶の形成をもたらす混合物が含まれる。*Kenyaite* および / または針状組織が望まれない場合については、好ましい範囲が用いられるべきである。これは、更に、次に実施例で示される。

10

【0048】

シリカ素材は、好ましくは沈殿シリカであり、Degussa から商業的に入手可能である。他のシリカ素材には、沈殿シリカ (*Zeosil* (登録商標) およびシリカゲルなど) を含む粉末シリカ、ケイ酸コロイドシリカ (*Ludox* (登録商標) など)、または溶解シリカが含まれる。塩基の存在下では、これらの他のシリカ素材は、シリケートを形成してもよい。アルミナは、可溶性塩、好ましくはナトリウム塩の形態であってもよく、US *Aluminat*e から商業的に入手可能である。他の適切なアルミニウム素材には、他のアルミニウム塩 (塩化物など)、アルミニウムアルコレート、または水和アルミナ (ガンマアルミナ、プソイドベーマイト、およびコロイドアルミナなど) が含まれる。金属酸化物を溶解するのに用いられる塩基は、いかなるアルカリ金属水酸化物でもあ

20

【0049】

実施形態においては、本発明の合成から得られる結晶は、繊維状組織を含まない組織を有する。繊維状組織は、この結晶の組織が ZSM-48 の接触脱口活性を阻害することから、望ましくない。他の実施形態においては、本発明の合成から得られる結晶は、低い比率の針状組織を含む組織を有する。ZSM-48 結晶中に存在する針状組織の量は、10% 以下、または 5% 以下、または 1% 以下であることができる。別の実施形態においては、ZSM-48 結晶は、針状組織を含まないことができる。少量の針状結晶は、針状結晶がいくつかのタイプの反応に対して ZSM-48 の活性を低減すると考えられることから、いくつかの用途には好ましい。所望の組織を高純度で得るためには、本発明の実施形態の反応混合物におけるシリカ：アルミナ、塩基：シリカ、および指向剤：シリカの比率が、用いられるべきである。加えて、*Kenyaite* を含まないおよび / または針状組織を含まない組成が望まれる場合には、好ましい範囲が、用いられるべきである。

30

【0050】

合成されたままの ZSM-48 結晶は、使用前、または更なる処理の前に、少なくとも部分的に乾燥されるべきである。乾燥は、温度 $100 \sim 400$ 、好ましくは $100 \sim 250$ で加熱することによって達成されてもよい。圧力は、大気圧または準大気圧であってもよい。乾燥が部分減圧条件下で行われる場合には、温度は、大気圧におけるものより低くてもよい。

40

【0051】

触媒は、典型的には、使用前に結合剤または母材物質と結合される。結合剤は、所望される用途の温度に対して耐性があり、かつ摩耗耐性がある。結合剤は、触媒的に活性であるか、または不活性であってもよく、これには、他のゼオライト、他の無機物質 (クレーなど)、および金属酸化物 (アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、およびシリカ-アルミナなど) が含まれる。クレーは、カオリン、ベントナイト、およびモンモリロナイ

50

トであってもよく、商業的に入手可能である。それらは、シリケートなどの他の物質とブレンドされてもよい。他の多孔質母材物質には、シリカ-アルミナに加えて、他の二元物質（シリカ-マグネシア、シリカ-トリア、シリカ-ジルコニア、シリカ-ベリリア、およびシリカ-チタニアなど）、並びに三元物質（シリカ-アルミナ-マグネシア、シリカ-アルミナ-トリア、およびシリカ-アルミナ-ジルコニアなど）が含まれる。母材は、共ゲルの形態であることができる。結合ZSM-48は、結合ZSM-48を基準として、ZSM-48 = 10 ~ 100 wt %の範囲であってもよく、残りは結合剤である。

【0052】

触媒の一部としてのZSM-48結晶はまた、金属水素添加成分と共に用いられてもよい。金属水素添加成分は、周期律表（第1 ~ 18族を有するIUPAC系に基づく）の第6 ~ 12族からのものである。好ましくは第6および8 ~ 10族である。これらの金属の例には、Ni、Mo、Co、W、Mn、Cu、Zn、Ru、Pt、またはPdが含まれる。好ましくはPtまたはPdである。水素添加金属の混合物がまた、用いられてもよい。Co/Mo、Ni/Mo、Ni/W、およびPt/Pdなどである。好ましくはPt/Pdである。水素添加金属の量は、触媒を基準として、0.1 ~ 5 wt %の範囲であってもよい。実施形態においては、金属の量は、少なくとも0.1 wt %、または少なくとも0.25 wt %、または少なくとも0.5 wt %、または少なくとも0.6 wt %、または少なくとも0.75 wt %である。他の実施形態においては、金属の量は、5 wt %以下、または4 wt %以下、または3 wt %以下、または2 wt %以下、または1 wt %以下である。金属をZSM-48触媒上に充填する方法は周知であり、これには、例えば、水素添加成分の金属塩を用いるZSM-48触媒の含浸および加熱が含まれる。水素添加金属を含むZSM-48触媒はまた、使用前に硫化されてもよい。触媒はまた、使用前にスチーミングされてもよい。

【0053】

上記の実施形態に従って作製される高純度ZSM-48結晶は、比較的低いシリカ：アルミナ比を有する。このより低いシリカ：アルミナ比は、本触媒がより酸性であることを意味する。この増大された酸性度にもかかわらず、それらは、優れた活性および選択性、並びに優れた収率を有する。それらはまた、結晶形態による健康への影響の観点から、環境的利点を有し、かつ小さな結晶サイズはまた、触媒活性にとって有利である。

【0054】

ZSM-23を組込んだ本発明の触媒については、 SiO_2 : Al_2O_3 の低い比率を有するZSM-23を製造するためのいかなる適切な方法も用いられてもよい。特許文献1は、 SiO_2 : Al_2O_3 の低い比率を有するZSM-23を製造するための適切な合成方法の例を提供する。例えば、ZSM-23を調製するのに適切な指向剤は、イミノビスプロピルアミンを、ヨードメタンの過剰を用いてメチル化することによって形成されることができる。メチル化は、ヨードメタン液滴をイミノビスプロピルアミン（無水エタノール中で溶媒和される）へ添加することによって達成される。混合物は、還流温度77 ~ 18時間加熱される。得られる固体生成物は、ろ過され、無水エタノールで洗浄される。

【0055】

上記方法によって製造された指向剤は、次いで、コロイドシリカゾル（ $\text{SiO}_2 = 30\%$ ）、アルミナの素材、アルカリカチオン（NaまたはKなど）の素材、および脱イオン水と混合されて、ヒドロゲルが形成されることができる。アルミナの素材は、いかなる好都合な素材でもあることができる。硫酸アルミナまたはアルミン酸ナトリウムなどである。溶液は、次いで、結晶化温度（170 など）へ加熱され、得られたZSM-23結晶は乾燥される。ZSM-23結晶は、次いで、低表面積の結合剤と組合されて、本発明の触媒が形成されることができる。

【0056】

触媒実施例1 - 0.6 wt % Pt (IW) 担持65 / 35 ZSM-48 (90 / 1) / TiO_2

ZSM-48 (90/1) 65% およびチタニア 35% を、1/16 インチ (0.16 cm) の四葉体へ押出し成形した。押出し成形物を、 N_2 中 $1000^\circ F$ (538) で予備焼成し、1 N 硝酸アンモニウムを用いてアンモニウム交換し、次いで $250^\circ F$ (121) で乾燥し、引続いて空気中 $1000^\circ F$ (538) で焼成した。押出し成形物を、次いで白金硝酸テトラアンミンを用いる初期湿潤含浸によって、0.6 wt % Pt で充填し、 $250^\circ F$ (121) で乾燥し、空気中 $680^\circ F$ (360) で3時間焼成した。表1は、 N_2 多孔度分析法による押出し成形物の表面積を示す。

【0057】

バッチ式マイクロオートクレーブシステムを、上記触媒の活性を決定するのに用いた。触媒を、水素下に還元し、引続いて130 N 原料 (くもり点 31) 2.5 g を添加した。反応を、400 p s i g 330 で12時間運転した。くもり点を、二種の原料空間速度に対して決定した。結果を、表2に示す。

10

【0058】

触媒例2 (比較) - 0.6 wt % Pt (IW) 担持 65 / 35 ZSM-48 (90/1) / Al_2O_3

ZSM-48 (90/1) 65% および Al_2O_3 35% を、1/16 インチ (0.16 cm) の四葉体へ押出し成形した。押出し成形物を、 N_2 中 $1000^\circ F$ (538) で予備焼成し、1 N 硝酸アンモニウムを用いてアンモニウム交換し、次いで $250^\circ F$ (121) で乾燥し、引続いて空気中 $1000^\circ F$ (538) で焼成した。押出し成形物を、次いでスチーミング ($890^\circ F$ (477) で3時間) した。押出し成形物を、次いで白金硝酸テトラアンミンを用いる初期湿潤含浸によって、0.6 wt % Pt で充填し、 $250^\circ F$ (121) で乾燥し、空気中 $680^\circ F$ (360) で3時間焼成した。表1は、 N_2 多孔度分析法による押出し成形物の表面積を示す。

20

【0059】

バッチ式マイクロオートクレーブシステムを、上記触媒の活性を決定するのに用いた。触媒を、水素下に還元し、引続いて130 N 原料 2.5 g を添加した。反応を、400 p s i g (2.8 M P a g) 330 で12時間運転した。くもり点を、二種の原料空間速度に対して決定した。結果を、表2に示す。

【0060】

触媒実施例3 - 0.6 wt % Pt (IW) 担持 80 / 20 ZSM-48 (90/1) / SiO_2

30

ZSM-48 (90/1) 80% および SiO_2 20% を、1/16 インチ (0.16 cm) の四葉体へ押出し成形した。押出し成形物を、 N_2 中 $1000^\circ F$ (538) で予備焼成し、1 N 硝酸アンモニウムを用いてアンモニウム交換し、次いで $250^\circ F$ (121) で乾燥し、引続いて空気中 $1000^\circ F$ (538) で焼成した。押出し成形物を、次いで白金硝酸テトラアンミンを用いる初期湿潤含浸によって、0.6 wt % Pt で充填し、 $250^\circ F$ (121) で乾燥し、空気中 $680^\circ F$ (360) で3時間焼成した。表1は、 N_2 多孔度分析法による押出し成形物の表面積を示す。

【0061】

バッチ式マイクロオートクレーブシステムを、上記触媒の活性を決定するのに用いた。触媒を、水素下に還元し、引続いて130 N 2.5 g を添加した。反応を、400 p s i g (2.8 M P a g) 330 で12時間運転した。くもり点を、二種の原料空間速度について決定した。結果を、表2に示す。

40

【0062】

触媒実施例4 - 0.6 wt % Pt (IW) 担持 65 / 35 ZSM-48 (90/1) / θ - アルミナ

プソイドベーマイトアルミナを、1000 で焼成して、それが、より低表面積の θ 相へ転化された。これは、上記例2における結合剤として用いられた γ 相アルミナに比較された。ZSM-48 (90/1) 65% および焼成されたアルミナ 35% を、0.25 % PVA を用いて、1/16 インチ (0.16 cm) の四葉体へ押出し成形した。押出し成

50

形物を、 N_2 中 $950^\circ F$ ($510^\circ C$) で予備焼成し、 $1 N$ 硝酸アンモニウムを用いてアンモニウム交換し、次いで $250^\circ F$ ($121^\circ C$) で乾燥し、引続いて空気中 $1000^\circ F$ ($538^\circ C$) で焼成した。押出し成形物を、次いで白金硝酸テトラアンミンを用いる初期湿潤含浸によって、 $0.6 wt\% Pt$ で充填し、 $250^\circ F$ ($121^\circ C$) で乾燥し、空気中 $680^\circ F$ ($360^\circ C$) で3時間焼成した。表1は、 N_2 多孔度分析法による押出し成形物の表面積を示す。

【0063】

バッチ式マイクロオートクレーブシステムを、上記触媒の活性を決定するのに用いた。触媒を、水素下に還元し、引続いて $130 N_2 \cdot 5 g$ を添加した。反応を、 $400 psig$ ($2.8 MPa g$) $330^\circ C$ で12時間運転した。くもり点を、二種の原料空間速度に

10

【0064】

触媒実施例5 - $0.6 wt\% Pt$ (IW) 担持 65 / 35 ZSM - 48 (90 / 1) / ジルコニア

ZSM - 48 (90 / 1) 65 % およびジルコニア 35 % を、 $1 / 16$ インチ ($0.16 cm$) の四葉体へ押出し成形した。押出し成形物を、 N_2 中 $1000^\circ F$ ($538^\circ C$) で予備焼成し、 $1 N$ 硝酸アンモニウムを用いてアンモニウム交換し、次いで $250^\circ F$ ($121^\circ C$) で乾燥し、引続いて空気中 $1000^\circ F$ ($538^\circ C$) で焼成した。押出し成形物を、次いで白金硝酸テトラアンミンを用いる初期湿潤含浸によって、 $0.6 wt\% Pt$ で充填し、 $250^\circ F$ ($121^\circ C$) で乾燥し、空気中 $680^\circ F$ ($360^\circ C$) で3時間焼成した。表1は、 N_2 多孔度分析法による押出し成形物の表面積を示す。

20

【0065】

バッチ式マイクロオートクレーブシステムを、上記触媒の活性を決定するのに用いた。触媒を、水素下に還元し、引続いて $130 N_2 \cdot 5 g$ を添加した。反応を、 $400 psig$ ($2.8 MPa g$) $330^\circ C$ で12時間運転した。くもり点を、二種の原料空間速度に

【0066】

【表1】

実施例		BET表面積 (m^2/g)	ゼオライト表面積 (m^2/g)	外表面積 (m^2/g)
1	0.6%Pt 担持 65/35 ZSM-48(90/1)/ チタニア	200	95	104
2	0.6%Pt 担持 65/35 ZSM-48(90/1)/ Al_2O_3	232	50	182
3	0.6%Pt 担持 80/20 ZSM-48(90/1)/ シリカ	211	114	97
4	0.6%Pt 担持 65/35 ZSM-48(90/1)/ θ -アルミナ	238	117	121
5	0.6%Pt 担持 65/35 ZSM-48(90/1)/ ジルコニア	225	128	97

30

40

【0067】

表1は、実施例1、3、4、および5からの触媒は全て、少なくともおよそ、外表面積に同等であるゼオライト表面積を有することを示す。

【0068】

【表 2】

	WHSV	くもり点(°C)
1	0.71	-45*
1	1.03	-35
2	0.75	-26
2	N/A	N/A
3	0.71	-45*
3	1.01	-28
4	0.73	-45*
4	1.03	-12
5	0.73	-45*
5	0.99	-45*

10

【 0 0 6 9 】

表 2 において、値 - 4 5 は、くもり点を測定するのに用いられる機器について、測定範囲の下端を表すことを注目されたい。星印で示されるくもり点測定値は、処理された原料の実際のくもり点値よりむしろ、機器の検知限界を表すと考えられる。表 2 に示されるように、外表面積に少なくともおよそ同等のゼオライト表面積を有する触媒は全て、空間速度略 0.75 h^{-1} で、最低の検知可能くもり点を有する生成物を製造した。対照的に、例 2 からの、より高い外表面積を有する触媒は、空間速度略 0.75 h^{-1} で、くもり点単に - 2 6 をもたらした。例 2 の触媒を形成するのに用いられたアルミナはまた、高表面積の結合剤に対応することを注目されたい。より高い空間速度約 1.0 h^{-1} では、低表面積の結合剤の触媒は全てまた、良好な結果を示した。

20

【 0 0 7 0 】

触媒例 6 (比較例) - 高シリカ / アルミナ比を有する水素化脱ロウ触媒

30

更なる触媒評価を、高シリカ / アルミナ比のゼオライトを有する比較触媒に関して行なった。 $0.6 \text{ wt} \% \text{ Pt}$ 担持 $65 / 35 \text{ ZSM} - 48 (180 / 1) / \text{TiO}_2$ の触媒を、次の手順に従って調製した。対応する試料をまた、 TiO_2 の代わりに、 Al_2O_3 を用いて調製した。これは、 $0.6 \text{ wt} \% \text{ Pt}$ 担持 $65 / 35 \text{ ZSM} - 48 (180 / 1) / \text{Al}_2\text{O}_3$ の触媒をもたらした。

【 0 0 7 1 】

$\text{ZSM} - 48 (\text{Si} / \text{Al}_2 = 180 / 1) 65 \%$ およびチタニア 35% (50 g) からの押出し成形物を、白金硝酸テトラアンミンを用いる初期湿潤含浸によって、 $0.6 \text{ wt} \% \text{ Pt}$ で充填し、 $250^\circ \text{ F} (121)$ で乾燥し、十分な空气中 $680^\circ \text{ F} (360)$ で 3 時間焼成した。表 1 に上記に示されるように、 TiO_2 結合剤は、ゼオライト表面積 / 外表面積の高い比率を有する処方触媒をもたらし。 TiO_2 結合剤はまた、 Al_2O_3 結合剤より低い酸性度をもたらし。

40

【 0 0 7 2 】

上記の二種の触媒を、 130 N ラフィネートを模するように設計された多成分モデル配合物系に対して、水素化脱ロウ実験に用いた。多成分モデル原料を、 n - ヘキサデカン 40% / デカリン溶剤から作製し、ジベンゾチオフェン (DBT) 0.5% 、およびキノリンで 1100 ppm (HDS / HDN を観察するためのバルク S 、 N 種) が添加された。原料系を、実ワックス質原料組成物を模擬するように設計した。

【 0 0 7 3 】

水素化脱ロウ検討を、連続触媒試験装置を用いて行なった。これは、 ISCO シリンジ

50

ポンプ付き液体供給システム、三域加熱炉付き固定床管状反応器、液体生成物回収装置、およびガス分析用オンラインMTI GCから構成された。典型的には、触媒 10 cm^3 を、分粒し、ダウンフロー型 $3/8$ インチ (0.95 cm) ステンレス鋼反応器 ($1/8$ インチ (0.32 cm) 熱電対を含む) に充填した。装置を圧力試験した後、触媒を、周囲圧力で、 N_2 $250 \text{ cm}^3/\text{分}$ を用いて 300°F で2時間乾燥した。触媒を、次いで、水素還元によって還元した。触媒の処理が完了した後、反応器を、 150°F へ冷却し、装置の圧力を、背圧制御装置を調整することによって、 600 psig (4.1 MPa g) へ設定し、ガス流を、 N_2 から H_2 へ切替えた。液体原料材を、反応器に、液空間速度 (LHSV) 1 で導入した。液体原料が下流のノックアウトポットに達するや、反応器温度を、目標値へ昇温した。物質収支を、装置が6時間ラインアウトするまで開始した。全液体生成物を、物質収支ドロップアウトポットに回収し、FID付きHP5880ガスクロマトグラフ (GC) によって分析した。詳細な芳香族成分の転化率および生成物を、GC分析によって同定および計算した。ガス試料を、TCDおよびFIDの両検出器を装備されたオンラインHP MTI GCを用いて分析した。一連の運転を、行なって、触媒活性/生成物性状が、プロセス温度の関数として理解された。

10

【0074】

全ての触媒を、 10 cm^3 の量で反応器に充填し、実施例8に記載される運転手順を、次の条件で用いて評価した。即ち、 $T = 270 \sim 380^\circ\text{F}$ 、 $P = 600 \text{ psig}$ (4.1 MPa g)、液体速度 = $10 \text{ cm}^3/\text{h}$ 、 H_2 循環速度 = 2500 sccf/バレル ($420 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$)、および $\text{LHSV} = 1 \text{ h}^{-1}$ であった。

20

【0075】

n -ヘキサデカン ($n\text{-C}_{16}$) の異性化活性、および収率を、図1および2に要約する。図1は、アルミナ結合 (より高い表面積の) 触媒について、 $n\text{-C}_{16}$ 転化率および iso-C_{16} 収率の関係を、クリーン原料およびスパイク原料に対して示す。図2は、チタニア結合 (より低い表面積の) 触媒について、類似の関係を示す。一般に、より高いおよびより低い表面積の結合剤を有する触媒は、類似の転化効率を示す。低表面積の触媒 (図2) は、より高い表面積の触媒に比較して、収率に関して、若干より低い転化効率を有する。これらの原料のそれぞれについて、所定の $n\text{-C}_{16}$ 転化率レベルを達成するのに必要な温度は、二種のタイプの触媒について類似であった。

【0076】

30

図1および2は、請求発明の利点が、低表面積の結合剤をいかなる脱口ウ触媒と共に用いることによって、単純に達成されることができないことを示す。クリーン原料、または硫黄および窒素の一種以上を含む原料へ曝露された場合に、高シリカ/アルミナ比を有する脱口ウ触媒は、より高い表面積の結合剤に比較して、低表面積の結合剤を用いて処方された場合には、類似の、または恐らくは低減さえされた活性を示した。

【0077】

触媒例7 - 130 N 原料を用いる $0.6 \text{ wt\% Pt}$ 担持 $65/35 \text{ ZSM-48}$ ($90/1$) / TiO_2 による水素化脱口ウ

この実施例は、($0.6 \text{ wt\% Pt}$ 担持 $65/35 \text{ ZSM-48}$ ($90/1$) / TiO_2 : 対応するアルミナ-結合 (より高い外表面積の) 触媒) の触媒性能を、 130 N ラフィネートを用いて示す。

40

【0078】

ZSM-48 ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 90/1$) 65% および TiO_2 35% (30 g) を、白金硝酸テトラアンモンを用いる初期湿潤含浸によって、 $0.6 \text{ wt\% Pt}$ で充填し、 250°F (121°C) で乾燥し、十分な空气中 680°F (360°C) で3時間焼成した。対応する試料をまた、 TiO_2 の代わりに、 Al_2O_3 を用いて調製した。

【0079】

触媒を、 10 cm^3 の量で反応器に充填し、実施例6に記載される運転手順を、次の条件で用いて評価した。即ち、 $T = 330 \sim 380^\circ\text{F}$ 、 $P = 400 \text{ psig}$ (2.8 MPa g)、液体速度 = $5 \text{ cm}^3/\text{h}$ 、 H_2 循環速度 = 5000 sccf/バレル (850 Nm^3

50

$/m^3$)、および $LHSV = 0.5 h^{-1}$ であった。触媒を、 $N = 66 wppm$ および $S = 0.63 wt\%$ を含む $130N$ ラフィネートへ曝露した。

【0080】

図3は、 $0.6 wt\% Pt$ 担持 $65/35 ZSM-48 (90/1) / TiO_2$ 触媒、および対応するアルミナ結合触媒の相対触媒活性を示す。 $130N$ ラフィネート原料に対して、対応するアルミナ結合触媒と比較して、 $0.6 wt\% Pt$ 担持 $65/35 ZSM-48 (90/1) / TiO_2$ 触媒は、 20 の温度利点（即ち、 20 より低い温度でより活性である）を、所定の生成物流動点で示した。図3はまた、半分の窒素含有量を有する $130N$ ラフィネートに対するデータを示すことを注目されたい。これは、 $0.6 wt\% Pt$ を有する $65/35 ZSM-48 (90/1) / Al_2O_3$ を用いて水素処理された（これは、実施例6からのアルミナ結合触媒である）。2倍の窒素含有量においてさえ、より低い表面積の $0.6 wt\% Pt$ を有する $65/35 ZSM-48 (90/1) / TiO_2$ 触媒は、実質的な活性評価を達成した。

10

【0081】

低表面積、シリカ対アルミナの低い比率の触媒の利点を更に示すために、図4は、 $0.6 wt\% Pt$ 担持 $65/35 ZSM-48 (90/1) / TiO_2$ 触媒、および対応するアルミナ結合触媒について、 TIR プロットを示す。 TIR プロットは、 $0.6 wt\% Pt$ 担持 $65/35 ZSM-48 (90/1) / TiO_2$ 触媒の老化速度が、対応するアルミナ結合触媒の 0.69 /日に比較して、 0.624 /日であったことを示す。従って、窒素リッチ原料へ曝露される場合には、低表面積および低（シリカ/アルミナ）比の触媒は、活性の向上およびより長い活性寿命の両方をもたらす。

20

【0082】

図5は、 $0.6 wt\% Pt$ 担持 $65/35 ZSM-48 (90/1) / TiO_2$ 触媒、および図3に示される二つのアルミナ結合触媒について、潤滑油収率を示す。 $0.6 wt\% Pt$ 担持 $65/35 ZSM-48 (90/1) / TiO_2$ は、対応するアルミナ結合（より高い表面積の）触媒と同じ潤滑油収率を示す。より低いおよびより高い表面積の触媒に対する（ VI ：流動点）の関係はまた、類似である。 $0.6 wt\% Pt$ 担持 $65/35 ZSM-48 (90/1) / TiO_2$ 触媒、および対応するアルミナ結合触媒は、より高いシリカ/アルミナ比の触媒に比較して、向上された流動点：収率の関係を示したことを注目されたい。

30

【0083】

実施例8 - 混合結合剤系

この実施例は、低表面積の結合剤の利点が、混合結合剤系に対して実現されることができ、その際大部分の結合材は、低表面積の結合剤であることを示す。

【0084】

$ZSM-48 (Si/Al_2 = 90/1) 65\%$ および混合結合剤 35% からなる押出し成形物を、白金硝酸テトラアンミンを用いる初期湿潤含浸によって、 $0.6 wt\% Pt$ で充填し、 $250^\circ F (121)$ で乾燥し、十分な空气中 $680^\circ F (360)$ で3時間焼成した。押出し成形物中の結合剤 35% は、アルミナ（より高い表面積） $20 wt\%$ およびチタニア（より低い表面積） $15 wt\%$ から構成された。

40

【0085】

$ZSM-48 (Si/Al_2 = 90/1) 65\%$ および混合結合剤 35% からなる第二の押出し成形物をまた、白金硝酸テトラアンミンを用いる初期湿潤含浸によって、 $0.6 wt\% Pt$ で充填し、 $250^\circ F (121)$ で乾燥し、十分な空气中 $680^\circ F (360)$ で3時間焼成した。第二の押出し成形物においては、結合剤 35% は、チタニア（より低い表面積） $25 wt\%$ およびアルミナ（より高い表面積） $10 wt\%$ から構成された。

【0086】

上記触媒の活性を、バッチ式オートクレーブシステムで試験した。アルミナ $20 wt\%$ およびチタニア $15 wt\%$ の結合剤を有する触媒について、触媒 $208.90 mg$ および

50

71.19 mg を、別々のウェル内に充填し、水素下に還元し、引続いて600 N 原料材(130 N 原料に類似のNおよびSレベルを有した)2.5 g を添加した。「空間速度」は、それぞれ、 1.04 h^{-1} および 3.03 h^{-1} であった。反応を、400 psig (2.8 MPa g) 345 で12時間運転した。全液体生成物について得られたくもり点は、 1.03 WHSV で -18、および 3.09 WHSV で21 であった。

【0087】

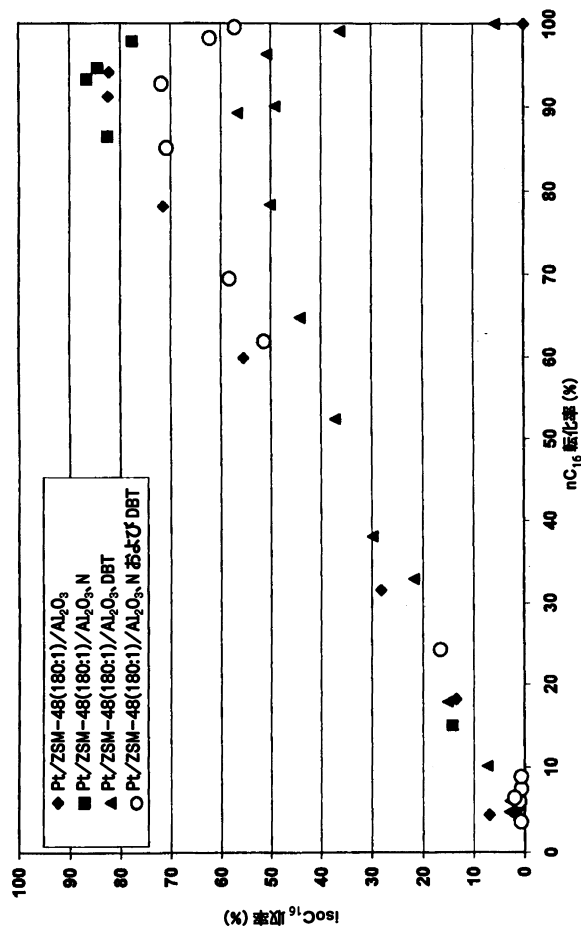
チタニア25 wt % およびアルミナ10 wt % の結合剤を有する触媒について、触媒212.57 mg および69.75 mg を、別々のウェル内に充填し、水素下に還元し、引続いて600 N 原料材(130 N 原料に類似のNおよびSレベルを有した)2.5 g を添加した。「空間速度」は、それぞれ、 1.02 h^{-1} および 3.10 h^{-1} であった。反応を、400 psig (2.8 MPa g) 345 で12時間運転した。全液体生成物について得られたくもり点は、 1.03 WHSV で -45 (くもり点装置の検知限界)、および 3.09 WHSV で3 であった。

【0088】

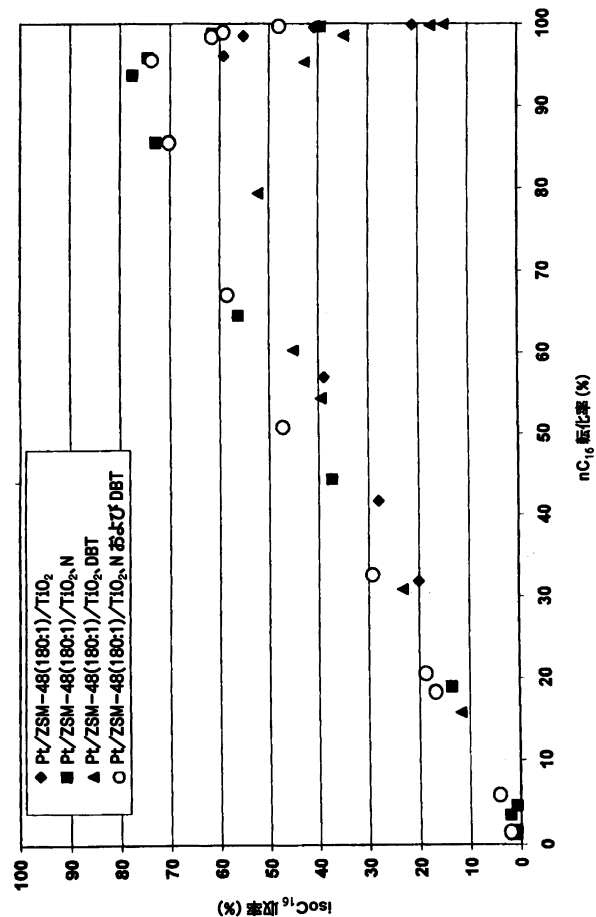
上記の活性試験は、上記実施例1～5からの結果に類似する。大部分の高表面積の結合剤から構成される結合剤を含む触媒は、例2の高表面積の結合剤を有する触媒に対して、類似に挙動した。大部分の低表面積の結合剤を有する触媒は、更により活性な触媒をもたらした。これは、上記の実施例1、および3～5に見られる。

10

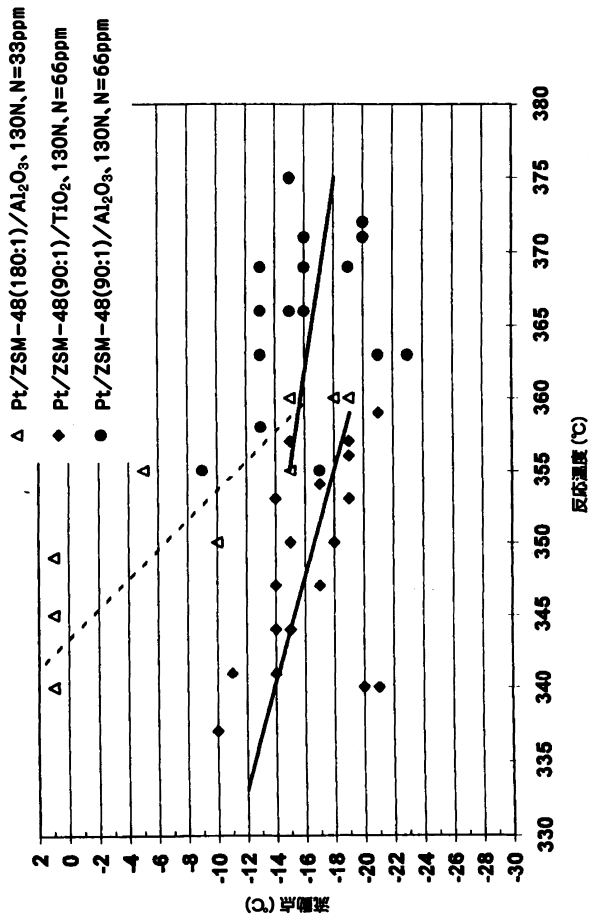
【図1】



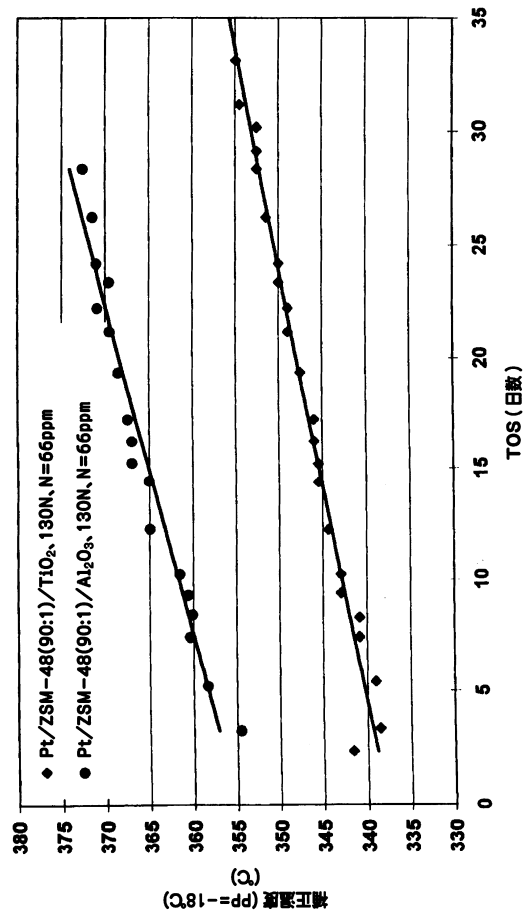
【図2】



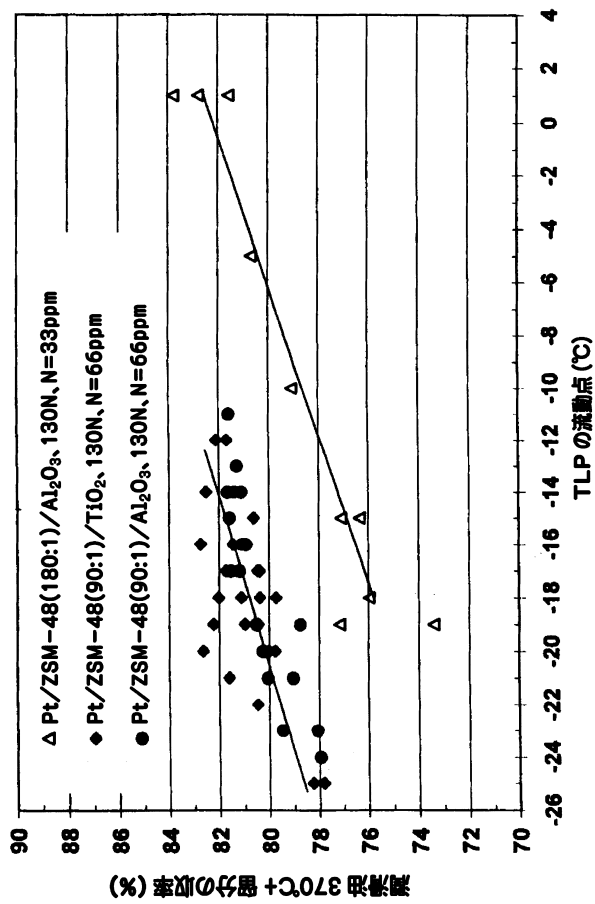
【図 3】



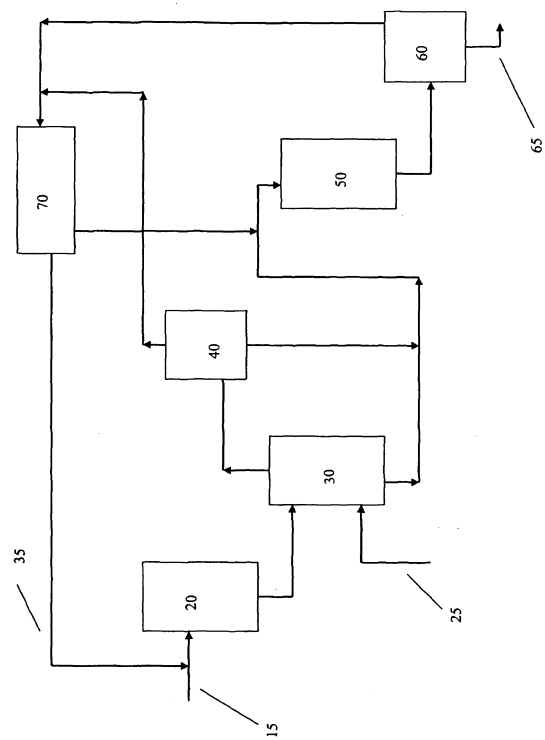
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (72)発明者 ヒルバート, ティモシー, エル.
アメリカ合衆国, バージニア州 22033, フェアファックス, ドッグウッド ヒルズ レーン
12811
- (72)発明者 ノバク, ウィリアム, ジェイ.
アメリカ合衆国, ニュージャージー州 07921, ベッドミンスター, オールド ファーム ロ
ード 230

審査官 澤村 茂実

- (56)参考文献 国際公開第2007/070522(WO, A1)
特表2006-502307(JP, A)
特開平8-1008(JP, A)
特開昭59-36194(JP, A)
特開2007-186638(JP, A)

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