

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—32693

⑤ Int. Cl.³
C 10 G 65/02

識別記号

庁内整理番号
6692—4H

⑬ 公開 昭和58年(1983)2月25日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 15 頁)

⑭ 蒸発型高圧液相水素化と高圧気相水素化との
直列工程により粗重質油から軽質油を製造す
る方法

⑮ 特 願 昭56—129424

⑯ 出 願 昭56(1981)8月20日

特許法第30条第1項適用 昭和56年5月5日
発行社団法人化学工学協会発行「化学工学V

ol.45、NO.5」に発表

⑰ 発 明 者 森川清

藤沢市辻堂東海岸3丁目9番地

⑱ 出 願 人 日揮株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2
番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 月村茂 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

蒸発型高圧液相水素化と高圧気相水素
化との直列工程により粗重質油から軽
質油を製造する方法

2. 特許請求の範囲

(1) 粗重質油をまず液相で高温高圧接触水素化
して粗軽・中質留分を生成させ、ついでこれ
を気相で高温高圧接触水素化して精製・軽質
化することよりなる軽質油の連続製造法にお
いて、

(a) 微粉水素化触媒と粗重質油とよりなり、
かつ所定水準に保たれた液相懸濁触媒層を
有する液相水素化筒の底部に、予熱した原
料粗重質油および過剰の水素を連続的に送
入し、粗重質油を接触水素化して、粗軽・
中質留分の蒸気を連続的に生成させる工程、

(b) その際得られる粗軽・中質留分の蒸気お
よび未反応水素を主体とする生成気流を液
相水素化筒上部より連続的に抜き出し、引

き続き気相のまま成型水素化触媒充填層を
有する気相水素化筒に送入し接触水素化し
て、粗軽・中質留分の蒸気をさらに精製・
軽質化する工程、

(c) 気相水素化筒で生成した軽質留分に富ん
だ生成油の蒸気および未反応水素を主体と
する気流を冷却し、軽質留分に富んだ生成
油の蒸気を液化して未反応水素と分離し、
水素は液相水素化筒へ循環・使用する工程、
以上の3工程を結合し、液相水素化筒の懸濁
触媒層の液面が所定水準を保つように、原料
粗重質油の送入力などの液相水素化筒の運転
諸条件を調整することを特徴とする軽質油の
連続製造法。

(2) 液相水素化筒上部より連続的に抜き出し
た生成気流を冷却し温度を降下させて、生成
気流中に同伴されている粗重質留分の蒸気を凝
縮・分離した後、残りの粗軽・中質留分の蒸
気および水素を主体とする生成気流を、必要
に応じて再加熱して、気相水素化反応開始温度

以上の温度を保たせながら、引き続き気相水素化筒へ送入することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

- (3) 液相水素化筒上部より連続的に抜き出した生成気流を高温分離筒を経由して気相水素化筒へ送入するように配列し、この高温分離筒内の気相部に設置した分縮器の冷却面に生成気流を接触させて冷却し、生成気流の温度を降下させることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。
- (4) 液相水素化筒上部より連続的に抜き出した生成気流を高温分離筒を経由して気相水素化筒へ送入するように配列し、この高温分離筒内の気相部に設置した分留器中で、筒外から供給される液状の軽・中質油に生成気流を直接接触させて冷却し、生成気流の温度を降下させることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。
- (5) 液相懸濁触媒層を構成している含触媒粗重質油スラリーの一部を連続的または間欠的に

液相水素化筒から抜き出し、冷却・減圧してから摩砕機にかけて充分摩砕することにより、含触媒粗重質油スラリー中の微粉水素化触媒表面に付着した遊離炭素・金属硫化物などの固形異物を機械的に剝離した後、含触媒粗重質油スラリーを液相水素化筒へ循環送入することを特徴とする特許請求の範囲第1, 2, 3, 4の各項記載の方法。

- (6) 液相懸濁触媒層を構成している含触媒粗重質油スラリーの一部を液相水素化筒から抜き出し、予熱前の原料粗重質油に連続的に混合し、原料粗重質油中に微粉水素化触媒が懸濁している状態で水素と共に予熱してから、液相水素化筒へ送入することを特徴とする特許請求の範囲第1, 2, 3, 4, 5の各項記載の方法。
- (7) 液相懸濁触媒層を構成している含触媒粗重質油スラリーの一部を冷却・減圧した後連続的または間欠的に反応系外に排出すると共に、新触媒を連続的または間欠的に反応系内に補

給して、液相水素化筒における懸濁触媒濃度を所定範囲内に保持すると同時に、液相水素化筒の懸濁触媒層内に蓄積される遊離炭素・金属硫化物などの固形異物の濃度を所定限度内に制御することを特徴とする特許請求の範囲第1, 2, 3, 4, 5, 6の各項記載の方法。

- (8) 複数個の気相水素化筒を連結して設置し、先行する筒には接触水素化精製能に優れた成型触媒を充填し、後続する筒には接触水素化分解能に優れた成型触媒を充填することを特徴とする特許請求の範囲第1, 2, 3, 4, 5, 6, 7の各項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

1. 目的

本発明は粗重質油から灯油・ジェット燃料・ガソリン等の軽質油を製造する方法のうち、粗重質油をまず液相で高温高圧接触水素化して粗軽・中質留分を生成させ、ついでこれを気相で高温高圧接触水素化してさらに精製・

軽質化するという2段水素化法の改良に関するものである。

ここで粗重質油というのは石油系の蒸留残油のほか、頁岩粗油・サンドオイル・低温タール・石炭液化重油等をも含めて総称するものであり、常圧下の初留点が概ね330℃以上の高沸点留分を主体とする粗油を言う。

近年原油の価格の高騰とその資源的限界が認識されるに伴い、一方では炭化水素製造原料の多様化がはかられ、頁岩粗油・サンドオイル・低温タール等が注目されるようになった。しかしこれらはいずれも重質であり、また新たに開発される油田も重質のものが多く、全体的に原料油は重質化の傾向にある。他方従来重質油の主な用途であつた鉄鋼・火力発電等の熱源用には石炭等の代替エネルギーへの切替・使用が進行中である。そのため液体燃料の需要は全体として軽質化の傾向にあつて、供給と需要との間に質的不均衡を生じつつある。このため最近では粗重質油の軽質化技

術がいちだんと重要視されるようになってきた。

しかしながら前述の粗重質油は、種類および産地によつて程度の差はあるが、不純物として酸素・硫黄・窒素などのヘテロ原子を含むアスファルテンやピチューメンなどの極性高分子化合物を含み、さらにまたニッケル・ヴァナジウムのような金属原子を含有する高分子有機錯化合物などを含む場合もある。これらを接触水素化精製してヘテロ原子と金属原子を除去する反応（必然的に軽・中質化を伴う）と、高分子炭化水素鎖または／および環の炭素-炭素結合を接触水素化分解して軽質化するという反応とを連続的に行うことができれば、粗重質油の水素化プラントおよび生成した粗軽・中質油の水素化プラントという独立した2つのプラントを要せず、一つのプラントで済むことになるので、経済的にきわめて大きな効果を挙げることができる。

油中のアスファルテンまたはピチューメンなどがまず成型または粗粒触媒の外表面に優先吸着され、ついで熱分解・重縮合を起して高分子の多環芳香族構造体いわゆる遊離炭素を生成し、これらが触媒表面を被覆して触媒能の発揮を妨害する。すなわち水素化を受け易い軟質アスファルテンを僅かしか含まないパラフィン基系以外の粗重質油を液相水素化しようとする場合、露出外表面積の小さい成型または粗粒触媒を使用すると、その反応操作形式の如何にかかわらず、触媒寿命を工業的に可使用なほど永く保持することはきわめて困難である。また接触水素化精製反応により遊離したニッケル・ヴァナジウムなどの金属の硫化物などが触媒表面に付着・被覆するが、これらもまた触媒の活性を低下させる原因となる。

一般に遊離炭素の付着により劣化した触媒は、水蒸気存在下の緩慢燃焼などの再生処理により、その活性をある程度回復できる。し

Ⅱ 先行技術

粗重質油から前記高分子不純物を、変成・除去する技術は、当初公害対策として、高硫黄の粗重油を水素化精製して低硫黄重油を製造するために発達した技術であつて、粗重油を液相で接触水素化処理するに際し、水素化触媒を固定床・浮動床（例えば特公昭42-26105号：H-oil法）・静止床（例えば特公昭47-4627号および特公昭47-6219号：工技院法）などで使用する方法が提案されている。しかしこれらは反応性の高い含硫黄高分子化合物だけを水素化脱硫し、水素化生成油はそのまま製品とすることを目的とするものである。したがつて担体上に水素化活性成分を担持させた成型または粗粒の触媒を比較的穏和な反応条件下で使用方法である。それでも実際には触媒の寿命および再生に関していろいろの問題がある。

一般に成型または粗粒触媒を用いて液相水素化を高度に進行させようとすれば、粗重質

油中のアスファルテンまたはピチューメンなどがまず成型または粗粒触媒の外表面に優先吸着され、ついで熱分解・重縮合を起して高分子の多環芳香族構造体いわゆる遊離炭素を生成し、これらが触媒表面を被覆して触媒能の発揮を妨害する。すなわち水素化を受け易い軟質アスファルテンを僅かしか含まないパラフィン基系以外の粗重質油を液相水素化しようとする場合、露出外表面積の小さい成型または粗粒触媒を使用すると、その反応操作形式の如何にかかわらず、触媒寿命を工業的に可使用なほど永く保持することはきわめて困難である。また接触水素化精製反応により遊離したニッケル・ヴァナジウムなどの金属の硫化物などが触媒表面に付着・被覆するが、これらもまた触媒の活性を低下させる原因となる。

上記固定床・浮動床・静止床による粗重質油の液相水素化に際して生ずる問題点を解決する手段として、微粉水素化触媒を分散・懸濁させた液相懸濁触媒層（以下懸濁層と略称）の使用が考えられる。

従来懸濁層を反応相として工業的に利用した先例は少なく、僅かに石炭直接液化の高温高压液相水素化法があるのみである。この石炭の直接液化法によつて常圧下の沸点約

2000以下の軽質液体燃料を製造しようとするれば、まず高温高圧の液相水素化プラントにおいて石炭粉末・微粉水素化触媒および重質油の混合物いわゆるペーストを水素化して、主として重質油（ペースト製造用に循環使用）と粗軽油とを製造する。ついでこの粗軽油を別個の高温高圧気相水素化精製プラントにかけて精製軽油とし、最後にこの精製軽油をまた別個の高温高圧気相水素化分解プラントにかけてガソリン等の軽質燃料油にするのが常法であつた。すなわち独立した3個の高温高圧水素化プラントを連用することが必要であり、このことが石炭液化工場の建設費を巨額にし、液化軽質燃料油の製造原価を著しく高くする大きな原因であつた。昭和十年代末に、本発明者の属する当時の南満洲鉄道株式会社中央試験所において、液相水素化筒と気相水素化筒とを高温分離筒を介して直列に結合する直列型石炭液化法が考案され、小規模工業化連続試験が実施されて、大きな注目をあび

た。しかし期待に反し、気相水素化筒内の成型触媒が次第に減衰・失活するという結果になり、研究は中断されてしまった。

その後長年月にわたりこの構想は埋れて来たが、本発明者はその原因を追究した結果、その理由を明らかにすることができた。

まず液化用原料炭中にはこれを精選しても7～10%の無機物を含む。これが触媒と共に液化残渣中に集積残留するため、触媒の回収・再使用はもちろん、含有油分の回収をめざした液化残渣の処分は技術的にも経済的にも非常に困難であつた。

そのため使い棄てのできる安価なしかし活性の低い触媒（いずれも硫化鉄あるいは硫化鉄を生ずる原料物質）が専ら各国で使用された。上記直列型石炭液化工業化試験もこの例外ではなかつた。

このため第1段の液相水素化筒における水素化進度は浅く、そのため多量の重質留分の油蒸気が過剰の水素により第2段の気相水素

化筒へ運びこまれ、筒内の成型水素化触媒を次第に減衰させる結果になつたものと判定された。

既述の如く、近年粗重質油の接触水素化による軽質油の製造技術の確立が重要視されるようになった。しかしこれまでに提案された技術の多くは、公害対策上低硫黄重油を得る目的で発達した液相接触水素化法と、つとに確立している中質油の気相接触水素化によるジェット燃料・ガソリン等の軽質油の製造法という、独立した二つの水素化法の単純な組み合わせである。その際はじめの液相接触水素化法には固定床・浮動床・静止床などの触媒層が實用され、懸濁層はほとんど全く顧みられることがなかつた。このような結果を招来したのは第1に懸濁層の唯一の工業化例である石炭直接液化法自体の操業が非常に難しかつたということ、第2に懸濁層と気相成型水素化触媒充填層（以下充填層と略称）とを直列に結合した前述の工業化試験が所期の成果

を挙げるができなかつたこと、第3に微粉水素化触媒が懸濁状態で水素化生成物中に同伴されて来るプロセスでは、生成物からこの触媒を分離するのが面倒であることなどの定見が一般化していたためではないかと思われる。

特開昭53-78203号および特開昭54-40806号には、粉末触媒ことに水素化脱硫触媒の粉碎物を用い、これと炭化水素と水素との混合物を400～480℃の温度および30～100 kg/cm² Gの圧力下で反応させて、前記炭化水素の水素化分解を行う方法が提案されている。しかしこれらは比較的低い水素圧で水素化精製して低硫黄重油を得ることを主目的とする方法である。その際水素化生成物は粉末触媒を混合したまま液状で取り出されるので、全量の生成物から粉末触媒を機械的に分離するという操作が必要となる。そしてさらに軽質化しようとするれば、液状の生成物を蒸留して軽・中質油留分の蒸気を取

り出し凝縮して、これを気相水素化処理を行う別個のプラントに付ける必要があつた。

また特開昭55-165993号には、重質油中に微細固体粒子状水素化触媒を懸濁させて、これを水素化処理する方法が述べられているが、これはそれに続く接触分解工程の前処理として用いられているのにすぎない。その主反応が水素を伴わない接触熱分解である結果、遊離炭素が大量に生成するのをおさえることができない。したがって酸化焙焼処理による腐触媒の再生を必要とするが、この点で従来法の欠点を免れてはいない。

■ 発明の構成

本発明者は原料粗重質油（以下原料油と略称）の無機物の含量が僅少であることに着目し、かつて石炭の直接液化法の工業化試験に従事した際に得た諸知見を巧みに原料油の高温高压接触水素化による軽質油の製造法に応用して、従来法の欠点を解消した本発明を完成するに至つたものである。すなわち懸濁層

を有する液相水素化筒と充填層を有する気相水素化筒とを直列に結合した工程を採用することを基本とし、液相水素化触媒のみならず後続する気相成型水素化触媒の寿命をも延長させるという技術的ならびに経済的効果を發揮させたものである。

ここで「直列に結合した工程」と称するのは、液相水素化筒で原料油を接触水素化することにより生成した粗軽・中質留分（常圧下の沸点が概ね330℃以下で極性高分子化合物を含む留分）の蒸気をいったん凝縮して液状の粗軽・中質油を取得する工程を経ることなく、粗軽・中質留分の蒸気および未反応水素を主体とする生成気流（以下生成気流と略称）をそのまま、または生成気流中に同伴されている粗重質留分（常圧下の沸点が概ね330℃以上で極性高分子化合物を含む留分）の蒸気のみを凝縮・分離するだけで、粗軽・中質留分は蒸気のまま水素と共につぎに連結した気相水素化筒へ送入するという工程を意

味する。

(1) 基本構成とその特徴

本発明の基本構成および総合工程全体の流れを明らかにするため、以下添付の図面に従つて説明するが、本発明の実施態様はこれらのみに限定されるものではない。

第1図において破線の左側A部は常圧機器を配置した部分であり、破線の右側B部は高压反応帯域である。高压反応帯域は、(a)原料油の液相水素化工程、(b)生成粗軽・中質留分の気相水素化工程、(c)生成油の分離・回収と水素の循環工程、という3工程に大別される。そしてこの懸濁層を用いた液相水素化工程(a)を中心として、上記各工程を結合した総合工程が本発明の特徴であり、後述のようなすぐれた効果をもたらす。以下順次これらの詳細について説明する。

(a) 原料油の液相水素化工程

ここでいう液相水素化工程とは、液相水素化筒内に懸濁層を作り、これに原料

油と水素を通じて原料油を軽・中質化する工程である。本工程の特徴は、懸濁層が液相水素化筒内で所定水準を保つように操業し、生成気流のみを筒上部より抜き出すことにより、原料油中の水素化分解速度のおそい成分を最終的に軽・中質化するまで十分に長い時間懸濁層中に滞留させる点にある。

原料油はまず水分を分離し、ついでこれを遠心分離装置・加熱沈降分離装置等（図示せず）にかけて、その中に含まれる無機・有機の固形物微粉を充分に分離する。この後ライン11を経て原料供給槽12に送り、原料ポンプ13で加圧し、ライン14からの常温常圧換算で約 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ 容積倍の（循環）高压水素と混合し、ついで熱交換器15・予熱器16を経て液相水素化反応開始温度以上に加熱した後、微粉水素化触媒と原料油とよりなり、かつ所定水準に保たれた

懸濁層27を有する液相水素化筒の底部に連続的に送入する。最初から触媒と水素を混合するのは、予熱段階で原料油が熱分解・重縮合を起して遊離炭素を生成するのを防止するためである。

反応系に初めて触媒を供給する時は予め微粉水素化触媒と熱的に安定な重質油とをよく混合して、触媒を濃厚に懸濁した運転開始用の含触媒重質油を製造して置き、これをライン34から原料供給槽12に送入し、この中でよく混合して原料油中に均一に分散・懸濁させる。このためには通常原料供給槽内に攪拌機を設置して置く。運転開始時の新水素および定常運転時の補給水素は高圧水素ライン25から供給する。

微粉水素化触媒としては従来公知の重質油水素化活性のある触媒の微粉ならいずれも使用できるが、とくに活性が高ければ高価な触媒でも、たとえば二硫化モ

リブデンまたは二硫化タングステンを主成分とする多成分触媒でも、あるいはこれらの担持触媒でも、これを使用できるという利点がある。既述の如く懸濁層はかつて石炭の直接液化法において採用されていたが、液化用原料炭中には通常遊離炭後でも7~10%の無機物を含んでおり、これが触媒と共に液化残渣中に集積残留するために、触媒の回収・再使用は困難となり、結局使い棄てのできる安価なしかし活性の低い触媒を使用せざるを得なかつた。これに対し粗重質油の場合は無機物の含有量が非常に少ないため、本発明のごとく触媒の連続使用が可能となる。したがって活性が高ければ高価な触媒でも、これを数十%という高濃度で使用することが可能になり、そのため原料油の高圧水素化の生産性と経済性を著しく高めることができる。

懸濁する微粉水素化触媒の粒径は微細

なほど活性表面積は広く、また懸濁油の安定度も良いので、たとえばミクロン単位の数値であることが望ましい。

このような微粉触媒の製法としては沈澱と油との混捏法や塩水溶液と油との乳化液を熱分解する方法など、既知の方法をいずれも利用できる。このような微粉であることによつて、触媒の重量当りの活性表面積は著しく増加して、接触水素化効率が高くなると共に、スラリーのポンプ輸送などの取扱もまた容易になる。一般に原料油の反応性に応じ最適な触媒濃度を設定するが、通常懸濁層における触媒濃度は5~25容量%くらいが適当である。

液相水素化筒の運転諸条件すなわち送油量・水素対原料油の比・反応圧力・反応温度などは、原料油の反応性および触媒の活性・粒径とその懸濁濃度さらに懸濁層の層高などによつて変る。一般に原

料油の液空間速度は $1 \sim 5 \text{ hr}^{-1}$ 、水素対原料油の容積比は常温常圧換算で約 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ 、圧力は通常 $130 \sim 300$ 気圧、反応温度は約 $390 \sim 460$ ℃である。液相水素化筒内では反応熱による温度上昇があるので、原料油および水素は液相水素化筒における反応開始温度である約 $350 \sim 390$ ℃よりやや高い程度に熱交換器15・予熱器16で加熱して送入すれば良い。

アスファルテンやピチューメンの含有量が僅少で、直鎖状の化学構造を持つ成分に富んだ原料油、たとえばパラフィン基系石油の残油や頁岩粗油の場合には、所望の反応速度を与える反応温度と反応圧力(水素分圧)はいずれも比較的低くて済む。たとえば $390 \sim 420$ ℃、 200 気圧以下でも充分目的を達成し得る場合がある。しかし硬質のアスファルテンに富んだナフテン基系石油の残油や

多環芳香族成分に富んだ頁岩粗油および低温タール・石炭液化重油などを原料油とする場合には、反応温度と反応圧力をやや高めに、たとえば420～460 $\times$ 200気圧以上にすることが望ましい。またかかる高沸点留分に富んだ原料油の場合は、これに本発明の方法による生成中質油留分の一部を混合・希釈して使用すれば、懸濁層への水素の溶解度を増加して、水素分圧の増大と同様の効果を招来する。さらに加えて、懸濁層内のアスファルテン乃至ピチューメンの濃度を減少させるので、触媒能力の発揮に有利となる。このように生成中質油の混入使用は一見原料油の液相水素化筒内の滞留時間を短くするため不利のように思われようが、実際にはかえって技術的にも経済的にも有利となる場合が多い。

懸濁層内では原料油中極性高分子化合物のヘテロ原子や高分子有機錯化合物中

の金属原子は大部分水素化されて、酸素は水に、硫黄は硫化水素に、窒素はアンモニアに、また金属はさらに硫化水素と反応し硫化物となつて、いずれも炭化水素環または鎖から分離される。その際これらヘテロ原子・金属原子の除去により分子量は低下するが、重質炭化水素成分もまた一部水素化分解されて軽・中質化され、これと同時にメタン・エタン・プロパン等の炭化水素ガスを少量副生する。

原料油中の極性高分子化合物や重質炭化水素成分には反応速度が早いものも遅いものもあるので、懸濁層におけるそれらの滞留時間はそれぞれ異なるが、最終的には全部あるいはほとんど全部が水素化分解され、軽・中質留分となつて気化する。その結果放置すれば懸濁層の液面が変動するので、所定水準を保つように原料油または／および水素の送入手量などの液相水素化筒の運転諸条件を調整する。

液相水素化筒の温度は原料油の予熱温度および循環水素量で調節するのが基本である。しかしいつたん限度を越えて温度が上昇し始めると、水素化反応が加速されて反応熱をますます発生し、温度は急上昇して暴走する危険がある。そこであらかじめ液相水素化筒内の懸濁層を構成している含触媒粗重質油スラリー（以下スラリーと略称）の一部を抜き出して、冷却器付き貯槽28内に冷却・貯蔵しておき、必要に応じてポンプ29で液相水素化筒へ送入することによつて温度調整に役立たせる。さらに緊急を要する場合には本発明による生成油を分留して貯えられている軽・中質油を適量液相水素化筒に送入すれば、その蒸発熱によつて容易に反応温度を制御することができる。

本発明の方法によれば固定床・浮動床・静止床などを用いる従来法よりもはるかに高い触媒濃度を用いることができる。

その結果高い反応速度を維持しつつ、しかも従来法よりも低い温度たとえば20～40 $\times$ 低い反応温度で操業できる。そのため液相水素化筒上部から流出する生成気流中に含まれる粗重質留分蒸気の含有率を従来法よりも低くおさえることができる。

その結果あとで説明する生成気流の温度降下による粗重質留分蒸気の分離効果とあいまって、次の気相水素化筒に送入される生成気流中に同伴されている粗重質留分蒸気の含有量は著しく少なくなり、その結果気相水素化触媒の寿命は非常に延長されることとなる。

(b) 粗軽・中質留分の気相水素化工程

粗軽・中質留分の水素化は充填層を有する気相水素化筒で行う。装置および触媒は公知のものでよいが、この工程の特徴とする点は液相水素化筒の生成気流を、気相のまま気相水素化筒に送入して直ち

に接触水素化する点にある。既述の如く懸濁層では粗重質油の高い反応速度を比較的低い温度で達成できる。そのため生成気流中に同伴される粗重質留分の蒸気は減少するので、気相水素化筒の成型触媒の劣化は減少し、その寿命は延びる。

第1図において、液相水素化筒17の懸濁層27で生成した気流は、粗軽・中質留分の蒸気および未反応水素を主体とし、これに若干量の分解生成ガス（硫化水素・アンモニア・水蒸気・メタン・エタン・プロパン等）および液相水素化筒上部温度における気液平衡に由来する粗重質留分の蒸気を含んでいる。このような生成気流を、液相水素化筒上部に設けたミスト捕集器（図示せず）でミストを分離した後、連続的につぎの気相水素化筒19へ送入し、高温高圧で接触水素化して、粗軽・中質留分をさらに精製・軽質化する。

気相水素化筒で用いる成型水素化触媒としては、常用される水素化精製触媒および水素化分解触媒を併用するのが効果的である。たとえば硫化モリブデンと硫化ニッケルをアルミナおよびシリカアルミナにそれぞれ担持させた3元触媒を併用することが好ましい。気相水素化筒に送入する粗軽・中質留分の蒸気の液空間速度は通常 $0.5 \sim 3 \text{ hr}^{-1}$ 、圧力は液相水素化筒に準じ、反応温度は $390 \sim 460^\circ\text{C}$ である。

気相水素化筒でも反応熱に基づく反応温度の急激な上昇が起きるが、既知の方法たとえば充填層を数段に区切り、各段の中間に冷却用水素を送入する方法を用いれば、反応温度を自由に調節できる。ライン37は冷却用高圧水素供給管である。冷却用水素は循環水素・補給用新水素のいずれを用いても良い。

(a) 生成油の分離・回収と水素の循環工程

気相水素化筒19で水素化精製・水素化分解されて生成した軽質留分に富んだ生成油の蒸気と未反応水素を主体とする気流は、これを熱交換器15により冷却した後、アンモニウムカーバメートの結晶析出を防止するため必要に応じて適量の蒸留水を枝管68より注入し、水冷却器20によりさらに冷却し生成油の蒸気を凝縮・液化してから、低温分離筒21に送入し、液状生成油および凝縮水と未反応水素を主成分とする循環ガスとに分離する。前者はライン22により高圧反応系外に取り出し、分留・精製工場に送って軽質油および中質油製品とする。後者は高圧水素循環ポンプ23・ライン14を経て反応系に循環し、繰り返し使用する。この循環ガス中には水素のほか、水素化反応副生物であるメタン・エタン・プロパンなどの炭化水素ガスおよび少量

の硫化水素・アンモニア・水蒸気・炭酸ガスなどが混入・蓄積して来るので、その一部をライン24を経て高圧反応系外に排出し、ガス精製設備を経て水素回収工場へ送る。ライン25は運転開始時における新水素（高圧）の供給ラインであるが、操業中消費された水素の補給ラインとしても使用される。気相水素化筒の冷却用としてライン37により新水素を補給する場合には、ライン25からの水素の補給量は減少する。

(d) 懸濁層の水準保持

以上の3工程を結合し、液相水素化筒の懸濁層の液面が所定水準を保つように、原料油または／および水素の送油量などの液相水素化筒の運転諸条件を調整する。

以上のような3工程を結合して総合工程とすることにより、粗重質油の液相水素化プラントと粗軽・中質油の高圧気相水素化プラントという2個の独立プラントの連用

効果を1個の直列型プラントで実現・獲得するという大きな成果をあげ得ることとなる。

本発明では上記総合工程の実施態様について、さらに以下の各項（特許請求の範囲の番号順に記載）に述べるような新規の工夫を凝らし、本直列型高圧水素化プロセスの技術的改良と経済性向上をはかっている。

(2) 生成気流より粗重質留分蒸気の分離

気相水素化筒に充填した成形水素化触媒の寿命をできるだけ永くするためには、生成気流中に同伴されている粗重質留分の蒸気の含有量ができるだけ少なくなるように調整することが肝要である。なぜかという、この粗重質留分は気相水素化においても熱分解・重縮合を起して遊離炭素を生成し易く、この遊離炭素はニッケル・ヴァナジウムのような金属の硫化物と共に成型水素化触媒の活性表面に付着して、その活性を次第に減衰させるからである。

の結果液相水素化筒上部温度における粗重質留分の平衡分圧が高くなり、そのため生成気流中のその含有量が増加して、気相水素化触媒の活性低下を早めるような結果になる。

これを抑制するためには生成気流を冷却して温度をある程度降下させて、生成気流中に同伴されている粗重質留分の蒸気を凝縮・分離すれば目的が達成せられる。

上述のように液相水素化筒の反応温度は390～460℃であるが、そこからの生成気流の温度を気相水素化反応開始温度である350～390℃まで降下させるだけでも、かなりの量の粗重質留分の蒸気が凝縮・分離する。しかしさらに気相水素化反応開始温度以下の温度まで冷却してやれば、分離効率はさらに高まり、成型水素化触媒の寿命をいちだんと永くすることができる。この場合は粗重質留分の蒸気を分離したあとの生成気流を気相水素化反応開始温度以

原料油がたとえばパラフィン系の石油残油や頁岩粗油のようなアスファルテンやピチューメンの含量が僅少で直鎖状の化学構造を持つ成分に富んだものならば、所望の反応速度を得るための液相水素化温度をかなり低目に維持することができる。その結果液相水素化筒上部温度における気液平衡分圧に相当する粗重質留分蒸気の生成気流中の含有量は減少する。成分的にはもちろん気相水素化筒で分解する際遊離炭素を生成し難い直鎖構造のものが主体である。したがって液相水素化筒における生成気流をそのまま気相水素化筒へ送入できる場合がかなりある。

しかし原料油がナフテン系の石油残油や低温タールのようなアスファルテンやピチューメンの含有量が多くまた多環状の化学構造を持つ成分に富んだものである場合には、所望の反応速度を得るための液相水素化の反応圧力と反応温度は高めになり、そ

上の温度まで再加熱してやる必要がある。この再加熱は冷却前の生成気流と熱交換することにより容易に行われる。あるいは気相水素化筒内に熱交換器を設け、気相水素化反応熱により再加熱を行うこともできる。

第2図において、生成気流を冷却して粗重質留分を凝縮・分離するための具体的手段として、冷却機構を内蔵した高温分離筒18を設置した場合を例示してある。即ち液相水素化筒17の上部より連続的に抜き出した生成気流を高温分離筒18を経由して気相水素化筒19(a, b)へ送入するように配列してある。液相水素化筒からの生成気流をまず高温分離筒に導き、ここで生成気流を冷却し温度を降下させて、生成気流中に同伴されている粗重質留分の蒸気を凝縮・分離した後、残りの生成気流を、必要に応じ再加熱して、気相水素化反応開始温度以上の温度を保たせながら、引き続き気相水素化筒へ送入する。

高温分離筒の下部には凝縮した粗重質留分が貯留するので、これをライン26から抜き出す。抜き出された粗重質留分はかなり脱硫されているので、そのまま低硫黄重油として利用しても良いし、あるいは原料系に戻して再度液相接触水素化に供してもよい。

このような高温分離筒は、第2図に示したように、液相水素化筒とは別の独立筒としてもよいが、長い液相水素化筒の上部に一体化して設けることもできる。第2図におけるその他の記号は第1図と同様である。

(3) 分縮による粗重質留分蒸気の分離

第3図は液相水素化筒からの生成気流を間接冷却することにより、同伴されている粗重質留分の蒸気を凝縮・分離する分縮器を設けた高温分離筒18の内部構造の一例を示すものである。筒内上部空間に設置した分縮器42の内部に冷却コイル43、下端に開放した気流入口44、上部に気流出

口45を設け、コイル状熱交換器46を高温分離筒と分縮器との間の環状空間に設置し、さらにその空間の上部に生成気流吹込ノズル47を設けてある。

液相水素化筒上部から抜き出した生成気流をライン51で導き、ノズル47から高温分離筒18内に送入する。送入された生成気流はまず熱交換器46のコイル外表面に触れることによりかなり冷却される。ついで生成気流は反転して下端気流入口44から分縮器42の内部に入り、冷却コイル43の外表面(冷却面)に接触してさらに冷却される。この冷却過程で生成気流中に同伴されている粗重質留分の蒸気は冷却コイル外表面上で凝縮して、粗重質留分貯留部48に落下するので、これを筒下部に貯留する。こうして粗重質留分の蒸気の大部分が凝縮・分離された残りの生成気流は、分縮器の上部に設けたラシツヒ環などを充填したミスト捕集器49、気流出口45を

経て、熱交換器46のコイルの内部を通つて加熱され、気相水素化反応開始温度以上の温度を回復した後、ライン52により気相水素化筒に導かれる。

ここで分縮器の冷却用コイル43へ送入される冷媒たとえば水素のような気体または高沸点油のような液体は、生成気流を冷却すると共に自らは加熱されるので、これをそのまま高温分離筒外へ排出し、系外の冷却器で冷却した後循環使用するのが普通の考え方であり、またそのようにしても差し支えない。

しかし本直列型高圧水素化法においては、常温高圧の水素を冷媒として使用した後、これを粗重質留分の蒸気を分離した生成気流にそのまま混入して、つぎの気相水素化反応にあずからせることができる。このようにすれば、系外の冷媒と冷却器が不要であるばかりでなく、水素対粗軽・中質留分蒸気のモル比を増大し、気相水素化反応に

はかえつて有利となる。

すなわち第3図に示すように、冷却コイル43の末端をミスト捕集器49の入口で開放しておき、常温高圧の水素をライン50から送入すれば、この水素は冷却コイル43の内部を通り、生成気流を冷却すると共に自らは加熱された後、ミスト捕集器49の入口で冷却コイルから出て、粗重質留分の蒸気の大部分が除去された残りの生成気流に合体する。なお冷却用の水素は補給用の新水素でも循環水素でもよい。

(4) 分留による粗重質留分蒸気の分離

第4図は液相水素化筒からの生成気流を常温付近の液状軽・中質油(以下整流油と略称)と直接接触させて冷却することにより、同伴されている粗重質留分の蒸気を凝縮・分離する分留器を設けた高温分離筒18の内部構造の一例を示すものである。筒内上部空間に設置した分留器53の内部に複数段の棚段54、下端に開放した気流

入口55、上端に気流出口56を設け、コイル状熱交換器46を高温分離筒と分留器との間の環状空間に設置し、さらにその空間の上部に生成気流吹込ノズル47を設けてある。

液相水素化筒上部から抜き出した生成気流をライン51で導き、ノズル47から高温分離筒18内に送入すると、送入された生成気流はまず熱交換器46のコイル外表面に触れることによりかなり冷却される。ついで生成気流は反転して下端気流入口55から分留器53の内部に入り、棚段54を上昇する。その途中、ライン58を経て送入され棚段上部から下降してくる整流油と接触して冷却され、その温度は降下する。この間、生成気流中の粗重質留分蒸気は冷却・凝縮されると同時に分留効果も受け、下降して粗重質留分貯留部48に落下し貯留される。整流油は棚段を下降しながら上昇してくる生成気流と熱交換して気

化し、生成気流に合体する。こうして粗重質留分の蒸気の大部分を凝縮・分離したかつ整流油の蒸気と一体になつた生成気流は、分留器の上部に設けたラシツヒ環などを充填したミスト捕集器57、気流出口56を経て熱交換器46のコイルの内部を通り加熱され、気相水素化反応開始温度以上の温度を回復した後、ライン52により気相水素化筒へ導かれる。

ここで使用する整流油は、つぎに連結された気相水素化筒からの生成油を分留して得られる常圧下沸点200℃以上の留分または系外からの中質油等を使用することができる。この方法は前項で説明した間接冷却の分縮法より効果は大きい。しかし粗軽・中質留分に対する水素のモル比を低下させる負の効果を伴うので、あらかじめ循環水素の使用量を多くするとか、反応圧を高める必要がある場合がある。

(5) 減衰した液相水素化触媒の再生

本発明の方法においても原料油の種類によつて、高分子の金属有機錯化合物の水素化により生成する金属の硫化物やアスファルテン・ピチューメンの熱分解・重縮合に基づく遊離炭素が懸濁触媒表面に付着するのを完全に防止するのは難しい場合がかなり多い。しかし微粉状であるため触媒の外表面積は通常の成型触媒に比べ2桁以上も大きく、そのため上記付着に基づく触媒活性の減衰速度は非常に遅くなる。しかもこの場合にはつぎに述べるように簡単な手段・操作で容易に再生できる利点がある。即ちこれを第1図によつて説明すれば、温スラリーの1部を貯槽28からライン30を経て常圧スラリー貯槽31に送り、ここからポンプ32でチューブミル・ボールミルのような摩砕機35に供給し、約60～90℃の温度で長時間たとえば数時間乃至数十時間充分に摩砕すれば、触媒粒子表面に付着

したニッケル・グアナジウムなどの金属の硫化物や遊離炭素などの固形異物は機械的に剝離され、触媒は再びその活性表面を露出して、活性のほとんどを回復するに至る。スラリーの粘度が高く、そのため摩砕効果が弱いようであれば、適当量の中質油を加えて粘度を低下させてやればよい。

摩砕後のスラリーは再び常圧スラリー貯槽31に戻しポンプ32によりライン33を経て原料供給槽12へ供給し、ポンプ13により熱交換器15・予熱器16を経て液相水素化筒17の底部へ循環送入する。この摩砕機による触媒再生処理は、触媒の失活状態に応じて間欠的に行うこともできる。しかし定常的に連続して行う方が触媒の活性を定常値に保ち得るし、また摩砕機の容量も小さくて済むので好ましい。このような摩砕機による触媒再生法は、慣用の成型または粗粒触媒に対しては適用不可能であつて、微粉触媒においてのみ始めて実

施が可能となる方法である。

(6) 予熱過程における遊離炭素の生成防止

定常運転の場合も、原料油の予熱器などにおける熱分解・重縮合による遊離炭素の生成を予防するため、予熱前の原料油に少量の微粉水素化触媒を懸濁させることが望ましい。そのためには温スラリーの一部を貯槽28から抜き出し、ライン30を経て常圧スラリー貯槽31に送り、ここからポンプ32・ライン33を経て原料供給槽12へ連続的に供給する。このようにすれば、必ずしも原料油に新触媒を常時追加する必要がない。原料油中に懸濁する触媒量は原料油の反応性および触媒の活性・粒度等によつて異なるが、だいたい0.5～3容量%程度でよい。このように予熱段階から触媒を存在させることができるのは液相水素化に微粉水素化触媒の懸濁層を用いることの利点の一つであつて、固定触媒層では実現できないことである。

以下に制御する必要がある。固形異物の濃度の所定限度は触媒濃度との関連において定められる値であつて、触媒濃度を高く維持する必要がある時は固形異物濃度の上限は低く定めなければならないが、触媒濃度が低くてよい時は固形異物濃度の上限を高く定めても良い。スラリー中の微粉固形物濃度の上限が約40容量%なので、微粉水素化触媒と固形異物の合計濃度が約40容量%を越えないように、固形異物の濃度の所定限度を定める。

第1図では新触媒は、これを濃厚に懸濁した含触媒重質油の形でライン34から原料油供給槽12に送入する。他方常圧スラリー貯槽31出口にスラリー排出ライン36を設けてある。

ライン36より排出されたスラリー中には、触媒はもちろん、ニッケル・ヴァナジウムの硫化物などを多量に含有している場合があるが、いずれにせよこれを別に貯蔵

(7) 懸濁層中固形異物濃度の制御

第(5)項で説明した触媒再生法によつて触媒表面から剝離したニッケル・ヴァナジウムなどの金属の硫化物や遊離炭素などの固形異物は、触媒と同じく懸濁状態で液相水素化筒内の懸濁層に蓄積される。これら固形異物の存在は水素化反応そのものに対しては有害でないが、長時間の操業で蓄積量が増加すると懸濁層および抜き出したスラリーの流動性の低下などの好ましくない影響を生ずるようになる。したがつてこれらの蓄積量には自ら一定の限界がある。

そのために液相水素化筒からスラリーの一部を冷却・減圧後連続的または間欠的に抜き出して反応系外に排出すると共に、新触媒を連続的または間欠的に反応系内に補給する。こうして液相水素化筒における懸濁触媒の濃度を所定範囲内に保持すると同時に、懸濁層内に蓄積される遊離炭素・金属硫化物などの固形異物の濃度を所定限度

して適宜資源回収工場へ送る。

懸濁層内の微粉水素化触媒は活性の高い硫化物の形態であるが、補給用新触媒は硫化物のみに限定されるものではなく、微粉の金属酸化物・金属水酸化物・金属のオキシ酸・ヘテロポリ酸・有機酸の金属塩などの形態であつても、液相水素化筒の反応で硫化されて硫化物となるものはこれを支障なく使用することができる。

(8) 複数個の気相水素化筒の連結・使用

液相水素化筒から直接または高温分離筒を経て気相水素化筒へ送入される生成気流中には、原料油の種類と反応性によつて多少の差はあるが、液相水素化筒で水素化精製されてもまだヘテロ原子を含む極性高分子化合物の蒸気が、既に述べた方法で粗重質留分の蒸気を凝縮・分離したあとでも、なお相当量混入してくる。

これをうまく水素化処理するためには、複数個の気相水素化筒を連結して設置し、

先行する筒たとえば2筒連結した場合には第1筒に極性高分子化合物を炭化水素へ還元する能力即ち接触水素化精製能に優れた成型触媒、たとえばアルミナに担持した硫化モリブデン触媒を充填する。後続する第2筒には硫化水素・アンモニア・水蒸気に毒され難く、しかも炭化水素の接触水素化分解能に優れた成型触媒、たとえばシリカアルミナを担体とする硫化モリブデン・硫化ニッケルの3元触媒を充填する。このように2個またはそれ以上の気相水素化筒に異種性能の触媒を充填・使用すれば、水素化精製と水素化分解という二つの目的を一挙に達成し、しかも生産性を高めることができる。

第2図には第1気相水素化筒19a、第2気相水素化筒19bを直列に連結して使用する場合を例示した。^{ライン}37a, 37bはそれぞれ第1・第2気相水素化筒に送入する冷却用水素の供給管を示し、その他の記

号は第1図と同様である。

(9) 運転開始時の操作法

最後に本発明のプラントを操作する際とくに注意すべき諸点について述べる。既述のごとく粗重質油ことにアスファルテンやピチューメンを多く含むものは、水素分圧が過小の場合や過熱される場合には、熱分解と同時に重縮合を起して遊離炭素を生成し易い。遊離炭素は触媒表面に付着してその活性を減衰させるばかりでなく、予熱炉などの加熱面や管路の屈曲部に付着・蓄積すると伝熱抵抗や流路抵抗の増大を招き易い。このような不都合を、できるだけ避けるためには、原料供給・反応・循環各系の各部分における温度・流速などの運転諸条件があらかじめ最適条件として設定された所定値の範囲内にくるように、これらを調整することが肝要である。

とくに運転開始の当初は、諸条件が所定値に到達するまでの間にいろいろな障害を

生じ易いので、まずアスファルテンやピチューメンの含有量の少ない熱的に安定な重質油を使用して運転を開始し、予熱器の温度や液相水素化筒の温度・圧力・水素循環量・触媒の懸濁濃度などの運転諸条件が所定値近くに到達した後、送入する重質油を漸次原料油に切り替えて正常運転へ移行する。

運転停止時はこれと逆に原料油を上記の熱的に安定な重質油に切り替えて、特に予熱器の加熱面に原料油が付着・残留しないように、洗浄を充分に行つてから停止する。必要とあらばさらに軽・中質油流体による洗浄を行う。

ここで用いる熱的に安定な重質油とは熱分解・重縮合により遊離炭素を生成しにくいものを謂い、アスファルテン・ピチューメンおよび不飽和化合物の含有量の僅少な重質油が適当である。

IV 効果

以上の説明によつて本発明の効果は明らかに示されているが、以下にこれらをまとめて列挙する。

- (1) 液相水素化で用いる触媒は微粉状なので、これを懸濁状態にし、しかも高濃度にして使用できる。このため触媒の活性表面積が著しく大きくなり、その結果接触効果は著しく増大し、併せて副生する金属硫化物および遊離炭素の被覆による減衰は著しくおそくなり、これらの結果触媒の活性を長時間保持できる。
- (2) 触媒を長時間連続使用できるため、再生操作が著しく軽減され、また再生損失も殆どないので、高価であつても水素化活性の高い触媒を使用できる。
- (3) 活性が高い触媒をその有効表面積が著しく大きい状態で使用できる結果として、液相水素化筒では原料油の高い水素化反応速度を比較的低い反応温度で達成できる。温

度が低いため生成気流に同伴される粗重質留分の蒸気は減少するので、気相水素化筒の成型触媒の劣化は減少し、その寿命は延びる。これに加えて、液相水素化筒よりの生成気流を冷却して温度をいつたん降下させ、同伴されてくる粗重質留分の蒸気を凝縮・除去する操作を併せて行えば、気相水素化筒の成型触媒の劣化はさらに減少し、その寿命は著しく延びる。

- (4) 活性が高い触媒をその活性表面積が著しく大きい状態で使用できる結果として、従来の方法では処理困難であつたアスファルテンやピチューメンを多く含有する原料油も、これを十分に軽質化することができる。
- (5) 液相水素化筒で分解・生成した粗軽・中質留分の蒸気を凝縮・液化することなく、そのまま直列に結合した気相水素化筒に送入し反応させるので、熱・エネルギーの損失が少なく設備費も軽減され、しかも原料粗重質油より軽質油を一挙に製造すること

ができる。すなわち液相水素化プラントと気相水素化プラントという2個の独立プラントの挙げ得る生産効果を1個の液相・気相直列型水素化プラントで挙げ得ることになるので、その技術的・経済的效果は極めて大きい。

- (6) 微粉水素化触媒の再生は、スラリーの形態のまま、簡単な機械的摩砕方法により達成できるので、再生設備費も予備触媒の在庫費も少なく済む。また水素化操作を停止せずに触媒の再生・補給を行うことができる。
- (7) 熱分解・重縮合により遊離炭素を生成し易い不安定な原料油であつても、微粉水素化触媒を原料油中に分散・懸濁し、水素と共に高压の反応帯域に送入することができるので、熱交換・予熱過程における遊離炭素の生成を充分におさえることができる。
- (8) 液相水素化筒からは生成気流のみが抜き出され、微粉水素化触媒を含有する懸濁層

はその大部分が常時液相水素化筒内に留まるので、取り扱いがやつかいな高温高压スラリーの大量移送操作を必要としない。

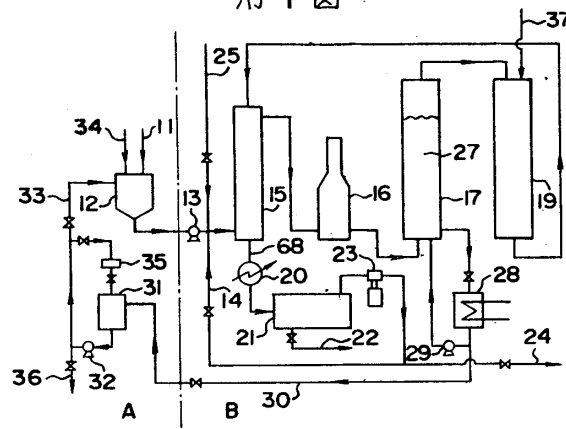
4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は本発明の方法を実施するための工程図、第3図は本発明の実施に際して使用する高温分離筒の内部構造の一例、第4図は高温分離筒の内部構造の他の例を示す概念図である。

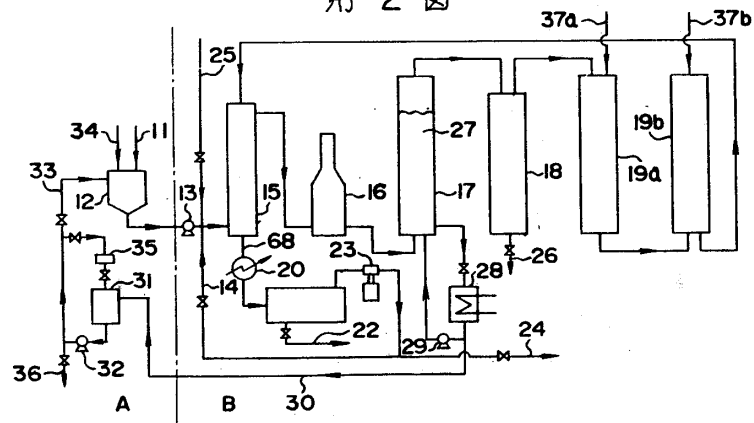
- | | |
|----------------|----------------|
| A … 常圧部 | B … 高压部 |
| 11 … ライン | 12 … 原料供給槽 |
| 13 … 原料ポンプ | 14 … ライン |
| 15 … 熱交換器 | 16 … 予熱器 |
| 17 … 液相水素化筒 | 18 … 高温分離筒 |
| 19 … 気相水素化筒 | 19a … 第1気相水素化筒 |
| 19b … 第2気相水素化筒 | 20 … 水冷却器 |
| 21 … 低温分離筒 | 22 … ライン |
| 23 … 高压水素循環ポンプ | |
| 24 … ライン | 25 … 高压水素ライン |
| 26 … ライン | 27 … 懸濁層 |

- | | |
|----------------|---------------|
| 28 … 冷却器付き貯槽 | 29 … ポンプ |
| 30 … ライン | 31 … 常圧スラリー貯槽 |
| 32 … ポンプ | 33 … ライン |
| 34 … ライン | 35 … 摩砕機 |
| 36 … スラリー排出ライン | |
| 37 … 水素供給ライン | 37a … 水素供給ライン |
| 37b … 水素供給ライン | 42 … 分縮器 |
| 43 … 冷却コイル | 44 … 気流入口 |
| 45 … 気流出口 | 46 … コイル状熱交換器 |
| 47 … 生成気流吹込ノズル | |
| 48 … 粗重質留分貯留部 | |
| 49 … ミスト捕集器 | 50 … ライン |
| 51 … ライン | 52 … ライン |
| 53 … 分留器 | 54 … 棚段 |
| 55 … 気流入口 | 56 … 気流出口 |
| 57 … ミスト捕集器 | 58 … ライン |
| 68 … 枝管 | |

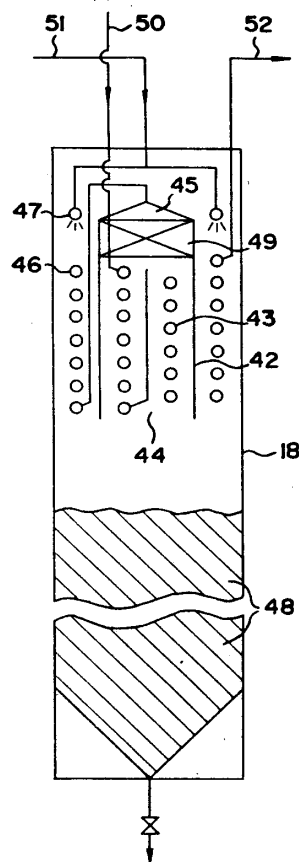
第1図



第2図



第3図



第4図

