

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4226154号
(P4226154)

(45) 発行日 平成21年2月18日(2009.2.18)

(24) 登録日 平成20年12月5日(2008.12.5)

(51) Int. Cl.		F I	
C 1 O G 67/02	(2006.01)	C 1 O G 67/02	
B O 1 J 23/85	(2006.01)	B O 1 J 23/85	M
B O 1 J 23/88	(2006.01)	B O 1 J 23/88	M
C 1 O G 35/04	(2006.01)	C 1 O G 35/04	
C 1 O G 45/02	(2006.01)	C 1 O G 45/02	

請求項の数 7 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願平11-205660	(73) 特許権者	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 出願日	平成11年7月21日(1999.7.21)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(65) 公開番号	特開2000-136391(P2000-136391A)	(74) 代理人	100081765 弁理士 東平 正道
(43) 公開日	平成12年5月16日(2000.5.16)	(72) 発明者	由田 充 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
審査請求日	平成18年3月23日(2006.3.23)	審査官	木村 敏康
(31) 優先権主張番号	特願平10-238735	(56) 参考文献	特開平04-224890(JP, A)
(32) 優先日	平成10年8月25日(1998.8.25)	(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)	C10G 67/02
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

(54) 【発明の名称】 原油の水素化処理方法および改質原油

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

原油からナフサ留分分離工程によりナフサ留分を分離した抜頭原油を触媒存在下で水素化処理する方法において、該原油を順次、水素化脱金属処理、水素化分解処理、水素化脱硫処理の各工程で水素化処理し、次いで気液分離工程にて気液分離し、得られた気相流体をさらにナフサ留分分離工程により分離されたナフサ留分と共に水素化改質することを特徴とする原油の処理方法。

【請求項2】

原油からナフサ留分分離工程によりナフサ留分を分離した抜頭原油を触媒存在下で水素化処理する方法において、該原油を順次、水素化脱金属処理、水素化分解処理、水素化脱硫処理の各工程で水素化処理し、次いで気液分離工程にて気液分離された気相流体を水素化改質すると共に、ナフサ留分分離工程により分離されたナフサ留分を水素化脱硫処理することを特徴とする原油の処理方法。

【請求項3】

水素化分解処理に使用される触媒が、鉄含有アルミノシリケート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6、8、9及び10族に属する金属の中から選ばれた少なくとも一種を担持した触媒である請求項1または2に記載の原油の処理方法。

【請求項4】

気液分離工程および気液分離後の気相流体の水素化改質工程を、水素化脱硫処理工程よ

10

20

り 0 ~ 50 kg/cm² 低い圧力範囲で、かつ 0 ~ 100 低い温度範囲で実施する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の原油の処理方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の原油の処理方法における気液分離工程より得られた液相流体と水素化改質された気相流体とを混合して得られる改質抜頭原油。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の原油の処理方法により改質された抜頭原油に、ナフサ留分分離工程で分離されたナフサ留分を水素化脱硫処理した後、混合して得られる改質混合原油。

【請求項 7】

請求項 5 または 6 に記載の改質抜頭原油または改質混合原油を蒸留分離して得られた留出油の一部を、気相流体の水素化改質工程へリサイクルする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の原油の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、原油の接触水素化処理方法および接触水素化処理された改質原油に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、石油精製工業においては原油を蒸留して各留分に分離したのち、分離した各留分をそれぞれ脱硫等の改質処理をする方法がとられていた。これに対して、効率的な原油処理を目指して、原油のまま一括脱硫する方法 (Chemical Eng. Progress Vol. 67(8) P. 57(1971)) やナフサ留分を除いた原油を一括脱硫する方法 (特開平3-294390号公報) 等が提案されている。これらの方法によれば、石油精製設備を簡素にしつつ、運転変動費も削減することは可能であるが、反面生成油中の各留分毎の品質を反応塔で制御することは不可能であった。原理的にも非常に難しいと考えられる。

【0003】

また、昨今の地球環境問題に端を発した石油製品の品質に対する規制強化は驚くべき早さで進展しており、上記の一括脱硫という方法では、将来の石油製品の品質に対する規制に対しては、品質の調整に限界があるばかりか、品質そのものも不十分であることが判ってきた。

そこで、上記欠点を解決するために、重質油を水素化分解しつつ高品質な灯軽油留分を得る方法 (特開平6-98270号公報) や原油またはナフサ留分を除いた原油を水素化処理するための触媒の組合せ等 (特開平7-268361号公報、特開平4-224890号公報、特開平4-224892号公報、特開平8-27469号公報、特開平8-27468号公報) によって、灯軽油留分の品質を向上する方法が提案されている。図1、図2、図3、図4、図5にその処理方法の概略のフロー図を示す。

【0004】

ところが、石油留分の品質の規制強化は、上記の如く予想以上に急激に進みつつあり、欧州を例にとると、軽油の硫黄分は現状 500 ppm であるが、西暦 2000 年には 350 ppm、西暦 2005 年には 50 ppm まで低減の必要があり、多環芳香族は現状規制はないが、西暦 2000 年には 11 重量% 以下という規制案が欧州議会で最近可決された。これらの規制は近い将来日本にも波及することが予想される。

【0005】

これらの処理方法でも、上記の西暦 2000 年の規制までは、運転条件や触媒の組合せを工夫すれば達成の可能性はあるが、重質油の共存下で水素化処理を行なう限り、欧州 2005 年の硫黄分の規制をクリアーすることは極めて困難であると考えられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

本発明は、比較的劣質な原油、またはナフサ留分を除いた該原油を事前に蒸留により各留分に分割することなく水素化処理を行なう処理方法において、灯軽油留分の品質を大幅に向上させ、かつ灯軽油留分を目標に応じた品質に制御出来る水素化改質方法および改質原油を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するために、原油、またはナフサ留分およびそれより軽質な留分（以後、ナフサ留分という）を除いた該原油（抜頭原油という）を触媒存在下で順次、水素化脱金属処理、水素化分解処理、水素化脱硫処理の各工程で水素化処理し、次いで気液分離工程にて気液分離し、得られた気相流体を水素化改質することにより、該原油より得られる灯軽油留分の品質を大幅に向上させ、かつ灯軽油留分を目標に応じた品質に制御できることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

10

【0008】

すなわち、本発明の要旨は下記のとおりである。

(1) 原油からナフサ留分分離工程によりナフサ留分を分離した抜頭原油を触媒存在下で水素化処理する方法において、該原油を順次、水素化脱金属処理、水素化分解処理、水素化脱硫処理の各工程で水素化処理し、次いで気液分離工程にて気液分離し、得られた気相流体をさらにナフサ留分分離工程により分離されたナフサ留分と共に水素化改質する原油の処理方法。

【0009】

(2) 原油からナフサ留分分離工程によりナフサ留分を分離した抜頭原油を触媒存在下で水素化処理する方法において、該原油を順次、水素化脱金属処理、水素化分解処理、水素化脱硫処理の各工程で水素化処理し、次いで気液分離工程にて気液分離された気相流体を水素化改質すると共に、ナフサ留分分離工程により分離されたナフサ留分を水素化脱硫処理することを特徴とする原油の処理方法。

20

(3) 水素化分解処理に使用される触媒が、鉄含有アルミノシリケート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6、8、9及び10族に属する金属の中から選ばれた少なくとも一種を担持した触媒である(1)または(2)に記載の原油の処理方法。

【0010】

(4) 気液分離工程および気液分離後の気相流体の水素化改質工程を、水素化脱硫処理工程より0～50 kg/cm² 低い圧力範囲で、かつ0～100 低い温度範囲で実施する(1)～(3)のいずれかに記載の原油の処理方法。

30

(5) (1)～(4)のいずれかに記載の原油の処理方法における気液分離工程より得られた液相流体と水素化改質された気相流体とを混合して得られる改質抜頭原油。

【0011】

(6) (1)～(4)のいずれかに記載の原油の処理方法により改質された抜頭原油に、ナフサ留分分離工程で分離されたナフサ留分を水素化脱硫処理した後、混合して得られる改質混合原油。

【0012】

(7) (5)または(6)に記載の改質抜頭原油または改質混合原油を蒸留分離して得られた留出油の一部を、気相流体の水素化改質工程へリサイクルする(1)～(4)のいずれかに記載の原油の処理方法。

40

【0013】

【発明の実施の形態】

上記(1)記載の形態の本発明の原油の処理方法の概略フローを図6に示す。図6に従って処理方法を説明すると、原油10はまず、水素化脱金属処理工程2で水素の存在下、後述するような処理条件で処理する。次いで、水素化分解処理工程3、水素化脱硫処理工程4の各工程で水素化処理する。それぞれの処理条件は後述する。これを、気液分離工程5にて気液分離し、気相流体11と液相流体12とに分離し、気相流体11を水素化改質工

50

程 6 で水素の存在下、後述するような処理条件で水素化改質処理する。また、図 6 の水素化改質された気相流体 1 3 と液相流体 1 2 との混合流体 1 4 は上記 (6) に記載の形態の本発明の改質原油となる。

【 0 0 1 4 】

これらの工程はどのひとつが欠けていても、また、その順序が異なっても本発明の目的を達成することはできない。しかし、これらの工程の前後または中間に各種の処理工程を付加することはできる。例えば、水素化脱金属処理工程 2 の次に予備的な水素化脱硫処理を行い、そのあとで水素化分解処理工程 3、水素化脱硫処理工程 4 の各工程へと進めて行くこともできる。また、水素化のための水素は、通常水素化脱金属処理工程 2 の前に反応に必要な量より過剰に原油 1 0 と混合しておくことにより、分離することなく後工程の水素化分解処理工程 3 等に利用できる。それぞれの処理工程で必要な水素量が不足する場合にはその処理工程で水素を追加してやればよい。

10

【 0 0 1 5 】

同様に、上記 (2) に記載の形態の本発明の原油からナフサ留分分離工程 1 によりナフサ留分を分離した抜頭原油 1 6 の処理方法の概略フローを図 7 に示す。また、図 7 の改質抜頭原油 2 0 は上記 (6) に記載の形態の本発明の改質抜頭原油となる。ナフサ留分分離工程 1 により分離したナフサ留分 (ナフサ 1 5) と改質抜頭原油 2 0 を混合したものが上記 (7) に記載の形態の本発明の改質混合原油である。なお、図 7 にナフサ留分分離工程 1 も含めて記載している。本発明において、ナフサ留分分離工程 1 により分離されたナフサ留分 (ナフサ 1 5) にはナフサ留分およびそれより軽質な留分を含むものである。

20

【 0 0 1 6 】

さらに、上記 (3) に記載の形態の本発明の原油の処理方法の概略フローを図 8 に示す。また、図 8 の改質混合原油 2 2 は上記 (6) に記載の形態の本発明の改質原油となる。図 9 の改質混合原油 2 4 は上記 (8) に記載の形態の本発明の改質混合原油である。ナフサ留分分離工程 1 により分離したナフサ 1 5 に水素化脱硫処理 7 を施した脱硫ナフサ 2 3 と改質抜頭原油 2 0 を混合したものである。

【 0 0 1 7 】

図 1 0 ~ 1 3 は、上記 (9) に記載の形態の本発明の原油の処理方法の概略フロー図であり、それぞれ図 6 ~ 9 に対応している。改質原油、改質抜頭原油、改質混合原油を蒸留工程 8 で分離し、分離した留出油の一部を水素化改質工程 6 にリサイクルしているものである。蒸留工程 8 では、5 成分に分離しているがその数は特に限定されるものではない。生成油の必要に応じて選択すればよい。蒸留して得られる留出油を分離し、その一部をリサイクルできればよい。リサイクルする留分は灯油留分および軽油留分とすることが好適である。灯油留分は、リサイクルによりその煙点の向上が見込まれ、軽油留分のリサイクルはそのセタン価の向上や硫黄分のさらなる提言が図れる。

30

つぎに、原料油、各処理工程等につき説明する。

【 0 0 1 8 】

〔 1 〕 原料油 1 0 (原油)

1 本発明の原油とは、厳密に石油からの原油という意味ではなく石油系以外の原油も含まれる。石油系原油以外にも、石炭液化油、タールサンド油、オイルサンド油、オイルシェール油、オリノコタール等、あるいはこれらから得られる合成原油であつても良い。また、石油系原油と上記原油の混合原油なども原料油として用いられる。

40

【 0 0 1 9 】

2 石油系原油であつてアスファルテン分を 1 重量% 以上もしくは V , N i を 1 0 重量 ppm 以上もしくは硫黄分を 0 . 1 重量% 以上含有するものが最も好適である。これらの値以下であれば水素化改質の経済的効果が小さい。

〔 2 〕 前処理

1 原料原油は、予備蒸留塔の汚れ防止や反応塔で詰まり防止の観点から脱塩処理することが好ましい。

【 0 0 2 0 】

50

2 脱塩処理方法としては、当業者で一般的に行われている化学的脱塩、ペトロコ電気脱塩法、ハウ・ベイカー電気脱塩法等が挙げられる。

〔3〕 ナフサ留分分離工程1（予備蒸留塔）

1 脱塩処理された原油は必要に応じてナフサ留分（ナフサ15）を除くことが有利な場合がある。例えば、本発明における生成油を、次の工程で常圧蒸留してナフサ留分を分離後、接触改質するような場合である。この場合にはナフサ留分中の硫黄分は0.5重量ppm程度まで脱硫することが好ましく、上記（1）の形態の本発明における接触水素化処理では、ナフサ留分をそこまでの脱硫することは困難であるため再度脱硫処理する必要がある。上記（1）の形態の本発明（図7に示す）のようにナフサ留分分離工程（予備蒸留塔）でナフサ留分（ナフサ15）を除き別途処理した方が好ましい。

10

【0021】

2 また、ナフサ留分をエチレン装置の原料とするような場合には、0.5重量ppm程度まで脱硫する必要はないので、上記〔1〕の形態の本発明の方法でもよい。

3 ナフサ留分（ナフサ15）を除く方法としては、一般的なプレフラッシュドラムまたはプレフラッシュカラムを使えば良い。運転温度は150～300、圧力は2～10kg/cm²の範囲で分離することが好ましい。

【0022】

4 分離するナフサ留分の沸点は、初留点は原料の原油により決定され、終点は125～174の範囲が好ましい。終点が125未満の場合は後段の接触水素化処理において水素分圧が低下するため反応速度が低下する。終点が174を超えると、生成油中の灯油留分の硫黄分が増加して規格外となる場合がある。

20

〔4〕水素化脱金属工程2

1 原油10または抜頭原油16は、加圧昇温され水素と共に第1段の水素化脱金属工程2にて一括水素化脱金属処理する。この工程は、一塔～複数塔の反応塔からなる。

【0023】

2 この水素化脱金属工程に使用される触媒としては、通常はアルミナ、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、酸性担体、天然鉱物等に周期律表第5、6、8、9及び10族に属する金属の中から選ばれた少なくとも一種を、触媒全量に基づき、酸化物として3～30重量%程度担持してなる平均細孔径100以上の触媒が用いられる。なお、商業的に入手可能な水素化脱金属触媒等その他の水素化脱金属触媒であってもよい。水素化脱金属触媒の必要量は、処理期間中の原料油中に含まれる累積金属量の10～80容量%とするのが好適である。

30

【0024】

3 水素化脱金属工程の処理条件としては、反応温度300～450、水素分圧30～200kg/cm²G、水素/油比200～2000Nm³/kl、LHSV（液時空間速度）0.1～10h⁻¹、さらに反応温度350～410、水素分圧100～180kg/cm²G、水素/油比400～800Nm³/kl、LHSV 0.3～5h⁻¹が望ましい。

【0025】

反応温度、水素分圧、水素/油比は望ましい範囲を下回ると反応効率が低下し、範囲を上回ると経済性が低下するためである。また、LHSVは逆に望ましい範囲を上回ると反応効率が低下し、範囲を下回ると経済性が低下する。

40

〔5〕水素化分解工程3

1 水素化脱金属処理された油は、次に水素化分解工程3で水素化分解処理される。反応温度制御の必要がある場合には熱交換器等により流体温度を変更する。水素ガスクエンチや油クエンチにより反応温度制御が可能であれば、熱交換器等は設置しないでそのまま処理される。この工程は、一塔～複数塔の反応塔からなる。

【0026】

2 この水素化分解工程に使用される触媒としては特に限定されるものではないが、特開平2 289419号公報に開示されている技術によって造られた鉄含有アルミノシリケート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6、8

50

、9及び10族に属する金属のうち選ばれた少なくとも一種を担持したものも使用することが出来る。この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を使用すると、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。

【0027】

また、特開昭60-49131号公報、特開昭61-24433号公報、特開平3-21484号公報等が開示されている技術によって造られたものを使用することが出来る。すなわち、鉄含有アルミノシリケート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6、8、9及び10族に属する金属のうち選ばれた少なくとも一種を担持したものであって、周期律表第6族に属する金属としてはタングステン、モリブデンが好ましく、周期律表第7～10族の金属はそれぞれ一種用いてもよく、それぞれ複数種の金属を組合わせても良いが、特に水素化活性が高く、かつ劣化が少ない点からNi-Mo、Co-Mo、Ni-W、Ni-Co-Moの組合せが好適である。

〔6〕水素化脱硫工程4

1 水素化脱金属処理され、次いで水素化分解処理された油は、反応温度制御の必要がある場合には熱交換器等により流体温度を変更する。水素ガスクエンチや油クエンチにより反応温度制御が可能であれば、熱交換器は設置しないでそのまま水素化脱硫処理される。この工程は、一塔～複数塔の反応塔からなる。

【0028】

2 この水素化脱硫工程4に使用される触媒としては、通常为重質油用の水素化脱硫触媒でよい。即ち、アルミナ、シリカ、ゼオライトあるいはこれらも混合物の担体等に周期律表第5、6、8、9及び10族に属する金属の中から選ばれた少なくとも一種を、触媒全量に基づき、酸化物として3～30重量%程度担持したものでよい。平均細孔径80以上の触媒などであるが、特開平7-305077号公報、特開平5-98270号公報が開示される様なアルミナーリン担体、アルミナーアルカリ土類金属担体化合物、アルミナーチタニア担体、アルミナージルコニア担体、アルミナーボリア担体等から選ばれる担体に周期律表第5、6、8、9及び10族に属する金属の中から選ばれた少なくとも一種を担持してなる触媒であれば、灯油留分の改質効果が高いために好適である。

【0029】

3 この水素化脱硫工程4における処理条件としては、反応温度300～450、水素分圧30～200kg/cm²G、水素/油比200～2000Nm³/kl、LHSV(液時空間速度)0.1～10h⁻¹、さらに反応温度300～420、水素分圧100～180kg/cm²G、水素/油比400～800Nm³/kl、LHSV0.2～2h⁻¹が望ましい。

【0030】

反応温度、水素分圧、水素/油比は望ましい範囲を下回ると反応効率が低下し、範囲を上回ると経済性が低下するためである。また、LHSVは逆に望ましい範囲を上回ると反応効率が低下し、範囲を下回ると経済性が低下する。

〔7〕気液分離工程5

1 水素化脱金属処理、水素化分解処理、水素化脱硫処理された油は、熱交換器により所望の分離温度まで温度を制御したのち、気液分離工程5へ導入する。

【0031】

通常、気液分離工程5は重油直接脱硫装置と同様の構造の高圧高温気液分離槽を用いれば良いが、後段の水素化改質工程における反応効率を維持するためには、高圧高温気液分離槽で分離される気相流体に重質油が混入しないような措置、例えば気液分離槽の塔径を十分大きくとる、あるいは、気液分離槽内部に十分な量のミストセパレーターを配置する等を講ずる方が良い。高圧高温気液分離槽は一塔～複数塔からなる。

【0032】

2 気液分離工程は、水素化脱硫処理工程より、0～50kg/cm²低い圧力範囲で、かつ0～100低い温度範囲で実施することが望ましい。

気液分離工程における分離条件として、分離圧力を水素化脱硫工程出口の圧力に対し50

10

20

30

40

50

kg/cm²G より低下させると、水素分圧の低下により後段の水素化改質での反応効率が低下するばかりか、後段の水素化改質工程に供される気相流体に重質油が混入しやすくなる。この場合の基準としては、気相流体中に混入する400以上の留分の割合を、気相流体全量に対して3重量%以下に維持することが好適である。また、分離圧力を水素化脱硫工程出口の圧力以上にするためには昇圧のための設備例えばコンプレッサーが必要となるため装置建設費が増大する。

【0033】

分離温度を水素化脱硫工程出口の温度に対し100より大きく低下させると、気液分離前の流体中の灯軽油留分のうち、気相流体として分離される灯軽油留分の割合が少なくなり、後段の水素化改質工程6に供する灯軽油留分が少なくなり効率的に灯軽油留分の水素化改質ができない。また、分離温度を水素化脱硫工程出口の温度より高くするには加熱のための設備例えば加熱炉が必要となるため装置建設費が増大する。

10

〔8〕水素化改質工程6

1 水素化脱金属処理、水素化分解処理、水素化脱硫処理された油は、気液分離工程6へ導入され気液分離される。この気相流体を次いで水素化改質する。水素化改質工程は一塔から複数塔の反応塔からなり、通常は気液分離工程からの気相流体は加熱や昇温の処理なしに水素化改質を行なわせる。気相流体の反応温度制御の必要がある場合には熱交換器等により流体温度を変更する。水素ガスやリサイクル油により反応温度制御が可能であれば、そのまま水素化改質処理される。この工程における反応塔型式は、通常の固定床を用いればよい。

20

【0034】

2 この水素化改質工程に使用される触媒としては、通常の間留用の水素化触媒でよい。即ち、アルミナ、シリカ、ゼオライトあるいはこれらの混合物の担体等に周期律表第5、6、8、9及び10族に属する金属の中から選ばれた少なくとも一種を、触媒全量に基づき、酸化物として3～30重量%程度担持している平均細孔径80以上の触媒などであるが、特開平7-305077号公報、特開平5-98270号公報に開示される様なアルミナ-リン担体、アルミナ-アルカリ土類金属担体化合物、アルミナ-チタニア担体、アルミナ-ジルコニア担体、アルミナ-ボリア担体等から選ばれる担体に周期律表第5、6、8、9及び10族に属する金属の中から選ばれた少なくとも一種を担持してなる触媒であれば、灯軽油留分の水素化改質効果が高いために好適である。

30

【0035】

3 この水素化改質工程における処理条件としては、通常前記の気液分離工程に引き続き加熱や昇温の設備なしに反応を行なわせるため、前記の気液分離工程での分離温度と分離圧力とほぼ同等である。即ち、反応温度300～400、反応圧力100～180kg/cm²Gの範囲が望ましい。前段の水素化脱硫工程出口の温度と圧力を後段の水素化改質に有効に活用するためには、反応温度は水素化脱硫工程出口の温度に対し-100～0とし、反応圧力は水素化脱硫工程出口の圧力に対し-50～0kg/cm²の範囲が好適である。また、水素分圧は70～150kg/cm²G、水素/油比は500～2000Nm³/kl、LHSV(液時空間速度)は0.5～10h⁻¹が望ましい。

【0036】

反応温度、水素分圧、水素/油比は望ましい範囲を下回ると反応効率が低下し、範囲を上回ると経済性が低下するためである。また、LHSVは逆に望ましい範囲を上回ると反応効率が低下し、範囲を下回ると経済性が低下する。

40

〔9〕不純物等の分離

水素化脱金属処理、水素化分解処理、水素化脱硫処理、気液分離、及び水素化改質処理された流体は、気液分離工程で分離された液相流体と共に、常法に従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。このうち、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向上の処理等を行なった後に、新しい供給ガスと一緒にした後、反応工程に再循環される。

〔10〕ナフサ留分の再混合工程

50

前記〔3〕のナフサ留分分離工程で原油中のナフサ留分（ナフサ15）を除去した場合には、分離したナフサ留分を製品の需要により以下の1～4の何れかの方法で処理することができる。

【0037】

- 1 ナフサ留分を回収してそのまま製品とする。（図7）
- 2 ナフサ留分を、前記〔9〕の不純物等の分離により得られた液体部分と混合し改質混合原油とする。
- 3 ナフサ留分を昇圧、加熱後、前記〔8〕の水素化改質工程6に導入する。（図8）
- 4 ナフサ留分を水素化脱硫処理7の後、前記〔9〕の不純物等の分離により得られた液体部分と混合し改質混合原油とする。（図9）

〔11〕改質原油等の製造

本発明の商業化の立地条件によっては前記〔9〕の不純物等の分離工程で得られた液体部分は、前記〔10〕のいずれかの方法でナフサ留分を混合した後に、改質原油として出荷した方が有利な場合がある。例えば、産油国の原油出荷設備近傍に立地して、原油出荷設備は整っているが、石油製品出荷設備が無いような場所に設備を設けるような場合はこれにあたる。このような場合には、生成油をそのままでも良いし、脱硫装置に付随する硫化水素を取り除く設備、例えば、硫化水素ストリッパー等に導入して、硫化水素を取り除いた改質原油、改質抜頭原油または改質混合原油を得ることもできる。生成油を改質原油等とすることにより、既存の原油出荷設備がそのまま使えるほか、大型原油タンカーを使い、大量かつ安価に各製品を輸送出来るという効果も挙げられる。

〔12〕蒸留分離工程8

前記〔11〕の改質原油等の製造のほかに、前記〔9〕の分離工程で得られた液体部分、または前記〔11〕の混合原油、改質原油、改質抜頭原油または改質混合原油を、蒸留分離工程に導入し常法に従って各製品に分留する。この時の分留条件としては、例えば、常圧蒸留においてはナフサ留分を20～157、灯油留分を157～239、軽油留分を239～343、343以上を常圧残油とすることによりナフサ、灯油、軽油及び常圧残油に分留することが出来る。また常圧残油は引き続き減圧蒸留して減圧軽油と減圧残油等に分留しても良い。

〔13〕留出油のリサイクル処理

上記〔12〕の蒸留分離工程で得られた留出油（望ましくは軽油留分の一部（5～95容量%）を含む留分）を加圧、加熱して前記〔8〕に示す、水素化改質工程にリサイクルして処理することも出来る。

【0038】

この効果として、特に良質な軽油留分を得ることができ、今後の軽油の品質規制が強化されたような場合にも対応できる様な高品質な軽油を新たな反応塔を設けることなく製造することが出来る。リサイクル比率、リサイクル留分の性状を变化することによって軽油の品質を所望のものへ調整することが可能となる（図10～図13）。

〔14〕反応塔の型式

本発明における、水素化脱金属処理、水素化分解処理、水素化脱硫処理における反応装置の型式は特に制限がなく、例えば、固定床、移動床、流動床、沸騰床、スラリー床等を採用出来る。気相水素化改質処理においても反応装置の型式には特に制限はないが、気相反応であるため安価な固定床が好適である。また、ひとつの反応器で水素化脱金属処理、水素化分解処理、水素化脱硫処理のうち二つ以上の処理工程を行わせてもよい。

【0039】

【実施例】

原料油として、アラビアンヘビー脱塩原油及びナフサ留分およびそれより軽質な留分を除いたアラビアンヘビー脱塩原油（アラビアンヘビー抜頭原油という）を用いた。表1に原料油の性状を示す。

表2に反応に使用した各工程の触媒を示す。

【 0 0 4 0 】

【 表 1 】

表 1 原料油の性状

項 目	アラビアンヘビー 脱塩原油	ナフサ留分を除去した アラビアンヘビー脱塩原油	除去したナフサ留分
密度 (g/ml @15°C) [JIS K2249]	0.8922	0.9238	0.7004
硫黄分 (wt%) [JIS K2541]	2.84	3.19	0.026
窒素分 (wtppm) [JIS K2609]	1460	1640	1>
V 分 (wtppm) [JPI 5S-10]	53.6	56.5	—
Ni 分 (wtppm) [JPI 5S-11]	17.1	17.9	—
メタン不溶解分 (wt%)	4.59	5.11	—
蒸留性状 [カタ: ASTM D3710]	1	101	22
[その他: ASTM 5307]	423	450	92
IBP °C	—	—	174
50%点	100	85.8	14.2
EP			
得率 (vol% 対原油)			

10

20

30

40

【 0 0 4 1 】

【 表 2 】

表2 触媒の性状

担体	組成 [重量% 対担体]	水素化脱金属 触媒A	水素化分解 触媒B	水素化脱硫 触媒C	水素化改質 触媒D
担体	アルミナ ボリア 鉄含有アルミシリケート	100	35 65	90 10	90 10
触媒	組成 [重量% 体触媒] 酸化ニッケル 酸化モリブデン 酸化コバルト 酸化タングステン	2.3 8.3	10.0 4.0	14.0 3.7	7 22.4
	比表面積 [m ² /g] 細孔容積 [ml/g] 平均細孔径 [Å]	143 0.76 190	445 0.62 158	228 0.71 124	228 0.71 124
	備考		鉄含有アルミシリケートは特開平2-289419号の実施例1で調製	7Mニ-シリケートは特開平06-319994号の実施例1で調製	同左

【0042】

〔実施例1〕

1 水素化脱金属、水素化分解、水素化脱硫処理

表2に示す触媒Aを28容量%、触媒Bを33容量%をこの順序で300mlの反応管に、また触媒Cを39容量%を同じく300mlの反応管に充填してこの順序で直列に連結して反応を行なった。

【0043】

原料油としては、表1に示すアラビアンヘビー脱塩原油を使用し、水素化脱金属工程入口での水素分圧135 kg/cm²G、水素/油比550 Nm³/kl、反応温度は触媒Aが380、触媒Bが400、触媒Cが360にして、全触媒容量に対するLHSV0.408

10

20

30

40

50

h⁻¹で処理した。

2 気液分離工程および水素化改質工程

反応開始後、1000時間～3000時間において前記 1 の反応で得られた生成油 A を、回分型の蒸留装置によってナフサ、灯油、軽油、減圧軽油の各留分に分離し、SimSci社のプロセスシミュレータ(製品名:PRO/IIVer.5)を用いた連続気液分離断熱計算によって、340、全圧135kg/cm²Aにおける気相の組成計算結果に基づき高温高压気液分離槽の気相流体の組成と同じ組成の水素化改質原料油(気相流体 A という)を調製した。気相流体 A の組成を表 3 - 1 に示す。

【0044】

【表 3】

10

表3-1 水素化改質原料油の性状

項目	水素化改質原料油
密度 (g/ml) @15 °C[JIS K2249]	0.7862
硫黄分 (wtppm) [JIS K2541]	400
煙点 (mm) [JIS K2537]	21.0
一環芳香族 (容量%)	19.5
二環芳香族 (容量%)	0.2
三環芳香族 (容量%)	0.1>
全芳香族 (容量%)	19.7
以上[JPI 5S-49-97]	
ナフサ留分 (wt%)	52.3
灯油留分 (wt%)	37.4
軽油留分 (wt%)	8.6
減圧軽油留分 (wt%)	1.7

20

【0045】

表 2 に示す触媒 D を 30 ml の反応管に充填し、表 3 - 1 に示す気相流体 A を原料油として水素分圧 10.5 kg/cm²、水素/油比 700 Nm³/kl、反応温度 340、LHSV 3.0 毎時で通油し、水素化改質反応を実施した。

反応開始後、通油時間 1500～2000 時間における水素化改質反応の生成油 B と、その時間に使用した気相流体 A に対応して分離された残油(液相流体)とを、気液分離工程で分離された気相流体 A と対応する液相流体との割合で混合して、生成油 C (改質原油)を得た。

【0046】

得られた生成油 C を 15 段蒸留装置をもちいて、LPG(プロパン+ブタン)、ナフサ留分(ペンタン～157)、灯油留分(157～239)、軽油留分(239～343)および常圧残油(343以上の留分)に蒸留分離して各留分の品質を分析した。この時の各留分の得率、性状を表 4 に示す。

40

常圧残油は更に、減圧単蒸留して減圧軽油(343～525)を分離した。減圧軽油の得率、性状も表 4 - 1、表 4 - 2、表 4 - 3 に示す。

【0047】

灯油留分、軽油留分は硫黄分、芳香族分、多環芳香族の極めて少ない高品質なものが得られている。また、原料であるアラビアンヘビー原油が水素化分解されるため、密度が低下し、液の容積が約 7% 増加している。

【実施例 2】

1 水素化脱金属、水素化分解、水素化脱硫処理

50

実施例 1 の 1 に示す各触媒に、表 1 に示すアラビアンヘビー脱塩原油からナフサ留分およびそれより軽質な留分（ナフサ留分という）を除いた残りの留分（アラビアンヘビー抜頭原油）を供給し、LHSV 0.35 毎時で通油した。この時の、アラビアンヘビー抜頭原油あたりの LHSV は実施例 1 と同じである。また、その他の条件も実施例 1 と同じである。

【0048】

2 気液分離工程および水素化改質工程

実施例 1 の 2 と同様の方法で気液分離工程、水素化改質反応、水素化改質された気相流体と液相流体の混合および蒸留分離を実施した。この時の水素化改質原料油（気相流体）の組成を表 3 - 2 に示す。生成油の各留分の得率、性状を表 4 - 1、表 4 - 2、表 4 - 3 に示す。（得率は対アラビアンヘビー脱塩原油として表す。）

【0049】

【表 4】

表 3-2 水素化改質原料油の性状

項 目	水素化改質原料油
密度 (g/ml) @15 °C [JIS K2249]	0.7942
硫黄分 (wtppm) [JIS K2541]	450
煙点 (mm) [JIS K2537]	22.0
一環芳香族 (容量%)	19.9
二環芳香族 (容量%)	0.2
三環芳香族 (容量%)	0.1>
全芳香族 (容量%)	20.1
以上 [JPI 5S-49-97]	
ナフサ留分 (wt%)	48.2
灯油留分 (wt%)	36.4
軽油留分 (wt%)	13.7
減圧軽油留分 (wt%)	1.7

【0050】

実施例 1 と同じく、灯油留分、軽油留分の硫黄分、芳香族分、多環芳香族の極めて少ない高品質なものが得られている。

〔実施例 3〕

1 水素化脱金属、水素化分解、水素化脱硫処理

実施例 2 の 1 と全く同じ処理を行なった。

【0051】

2 気液分離工程およびの水素化改質工程

実施例 2 の 2 と全く同じ処理を行なった。

3 ナフサ留分の混合

上記 2 より得られる生成油 C に、アラビアンヘビー原油からアラビアンヘビー抜頭原油を調製する際に分離したナフサ留分（性状を表 1 に示す）を加え、改質原油を得た。この改質原油を 15 段蒸留装置をもちいて実施例 2 の 2 と同様にして LPG（プロパン + ブタン）、ナフサ（ペンタン ~ 157）、灯油留分（157 ~ 239）、軽油留分（239 ~ 343）および残油（343 以上の留分）に蒸留分離して各留分の品質を分析した。この時の各留分の得率、性状を表 4 - 1、表 4 - 2、表 4 - 3 に示す。

【0052】

実施例 1, 2 と同じく、灯油留分、軽油留分の硫黄分、芳香族分、多環芳香族の極めて少ない高品質なものが得られている。また、当初の原料であるアラビアンヘビー原油にくらべ、密度が低下し、液の容積が約 7 % 増加している。

〔実施例 4〕

1 水素化脱金属、水素化分解、水素化脱硫処理

実施例 3 の 1 と全く同じ処理を行なった。

【0053】

2 気液分離工程および水素化改質工程

実施例 3 の 2 と全く同じ処理を行なった。

3 ナフサ留分の水素化脱硫

表 1 に示すアラビアンヘビー抜頭原油を調製する際に抜き出したナフサ留分を原料として、表 2 に示す触媒 C を 30 ml の反応管に充填して、水素分圧 15 kg/cm²G、水素/油比 100 Nm³/kl、反応温度は 320、LHSV 7.5 毎時で通油し、脱硫ナフサ留分を得た。

【0054】

4 脱硫ナフサ留分の混合

上記 3 にて得られた脱硫ナフサ留分を、実施例 3 と同じく水素化改質後の生成油 C に再混合して改質混合原油を得た。この改質混合原油を 15 段蒸留装置をもちいて実施例 2 の 2 と同様にして LPG (プロパン + ブタン)、ナフサ (ペンタン ~ 157)、灯油留分 (157 ~ 239)、軽油留分 (239 ~ 343) および残油 (343 以上の留分) に蒸留分離して各留分の品質を分析した。この時の各留分の得率、性状を表 4 - 1、表 4 - 2、表 4 - 3 に示す。

【0055】

実施例 3 に比ベナフサの硫黄分が低下して、ナフサ接触改質装置の原料として通油可能なレベルまで低下していることが判る。

〔実施例 5〕

1 水素化脱金属、水素化分解、水素化脱硫処理

実施例 3 の 1 と同じ処理を行なった。

【0056】

2 気液分離工程および水素化改質工程

表 5 に示す水素化改質原料油 (気相流体) に対し、表 1 に示すアラビアンヘビー抜頭原油を調製する際に抜き出したナフサ留分を 40 容量 % 加えて原料として実施例 1 に示す方法で水素化改質を行なった。

実施例 3 と同様の方法により生成油 C (改質混合原油) を得た。この改質混合原油を 15 段蒸留装置をもちいて実施例 2 の 2 と同様にして LPG (プロパン + ブタン)、ナフサ (ペンタン ~ 157)、灯油留分 (157 ~ 239)、軽油留分 (239 ~ 343) および残油 (343 以上の留分) に蒸留分離して各留分の品質を分析した。この時の各留分の得率、性状を表 4 - 1、表 4 - 2、表 4 - 3 に示す。

【0057】

実施例 4 と同様に比ベナフサの硫黄分が低下して、ナフサ接触改質装置の原料として通油可能なレベルまで低下していることが判る。

〔実施例 6〕

1 水素化脱金属、水素化分解、水素化脱硫処理

実施例 2 の 1 と同じ処理を行なった。

【0058】

2 軽油留分のリサイクル処理を加えた気液分離工程および水素化改質工程

表 5 に示す水素化改質原料油 (気相流体) に対し、実施例 3 の表 4 に示す軽油留分の 50 重量 % に相当するものを混合して水素化改質原料油とした。これを実施例 3 に示す方法で水素化改質を行なった。実施例 3 と同様にして得られた生成油 C を改質脱ナフサ原油とする。この改質脱ナフサ原油を 15 段蒸留装置をもちいて実施例 2 の 2 と同様にして

10

20

30

40

50

LPG(プロパン+ブタン)、ナフサ(ペンタン~157)、灯油留分(157~239)、軽油留分(239~343)および残油(343以上の留分)に蒸留分離して各留分の品質を分析した。この時の各留分の得率、性状を表4-1、表4-2、表4-3に示す。

【0059】

実施例3よりも軽油留分の硫黄分、芳香族分、多環芳香族分は更に低下し、極めてクリーンで高品質な軽油留分が得られる。また、リサイクル比を変えることで軽油留分の品質調整が可能となる事が容易に予想される。

【0060】

【表5】

表4-1 各留分の得率、性状

	項目	対原料原油 得率 (vol%)	密度 (g/ml)	硫黄分 (wtppm)	窒素分 (wtppm)
実施例 1	LPG留分	3.8	0.5568	—	—
	ナフサ留分	37.1	0.7275	1	1>
	灯油留分	19.9	0.7957	3	1>
	軽油留分	12.9	0.8158	90	6
	常圧残油	33.3	0.9583	18,000	2,520
	減圧軽油留分	(16.7)	0.8892	6,100	610
	全留分	107.0	0.8104	7,500	1,050
実施例 2	LPG留分	3.0	0.5576	—	—
	ナフサ留分	19.5	0.7295	1	1>
	灯油留分	21.2	0.7945	2	1>
	軽油留分	15.1	0.8119	60	3
	常圧残油	33.2	0.9634	18,400	2,470
	減圧軽油留分	(14.7)	0.8809	5,800	450
	全留分	92.0	0.8524	6,900	1,180
実施例 3	LPG留分	3.5	0.5566	—	—
	ナフサ留分	33.5	0.7160	46	1>
	灯油留分	21.4	0.7935	8	1>
	軽油留分	15.1	0.8116	60	3
	常圧残油	33.2	0.9634	18,400	2,470
	全留分	106.7	0.8193	6,900	1,180
	実施例 4	LPG留分	3.5	0.5566	—
ナフサ留分		33.5	0.7156	0.5	1>
灯油留分		21.4	0.7941	8	1>
軽油留分		15.1	0.8119	60	3
常圧残油		33.2	0.9634	18,400	2,470
全留分		106.7	0.8193	6,900	1,180
実施例 5		LPG留分	3.5	0.5566	—
	ナフサ留分	33.5	0.7166	0.4	1>
	灯油留分	21.4	0.7935	10	1>
	軽油留分	15.1	0.8120	60	4
	常圧残油	33.2	0.9634	18,400	2,470
	全留分	106.7	0.8193	6,900	1,180
	実施例 6	LPG留分	3.5	0.5558	—
ナフサ留分		33.6	0.7160	46	1>
灯油留分		21.4	0.7935	9	1>
軽油留分		15.0	0.8106	35	2
常圧残油		33.2	0.9634	18,400	2,470
全留分		106.7	0.8193	6,900	1,180

10

20

30

40

【 0 0 6 1 】

【 表 6 】

表4-2 各留分の性状

	項目	全芳香族分 (vol%)	多環芳香族 分 (vol%)	セタン指 数
実 施 例 1	LPG留分	—	—	—
	ナフサ留分	11.9	—	—
	灯油留分	9.5	0.1	—
	軽油留分	10.1	1.9	69.9
	常圧残油	—	—	—
	減圧軽油留分	—	—	—
	全留分	—	—	—
実 施 例 2	LPG留分	—	—	—
	ナフサ留分	11.8	—	—
	灯油留分	9.8	0.2	—
	軽油留分	7.4	1.5	73.5
	常圧残油	—	—	—
	減圧軽油留分	—	—	—
	全留分	—	—	—
実 施 例 3	LPG留分	—	—	—
	ナフサ留分	13.4	—	—
	灯油留分	10.3	0.2	—
	軽油留分	7.4	1.5	73.3
	常圧残油	—	—	—
	全留分	—	—	—
	実 施 例 4	LPG留分	—	—
ナフサ留分		13.0	—	—
灯油留分		10.3	0.2	—
軽油留分		7.4	1.6	73.6
常圧残油		—	—	—
全留分		—	—	—
実 施 例 5		LPG留分	—	—
	ナフサ留分	12.0	—	—
	灯油留分	10.5	0.3	—
	軽油留分	7.5	1.5	73.5
	常圧残油	—	—	—
	全留分	—	—	—
	実 施 例 6	LPG留分	—	—
ナフサ留分		13.4	—	—
灯油留分		10.5	0.2	—
軽油留分		5.2	0.9	74.2
常圧残油		—	—	—
全留分		—	—	—

10

20

30

40

【 0 0 6 2 】

【 表 7 】

表4-3 各留分の性状

	項目	煙点 (mm)	ペンタン 不溶解分 (wt%)	V分 (wtppm)	Ni分 (wtppm)	残留炭素分 (wt%)
実施例 1	LPG留分	—	—	—	—	—
	ナフサ留分	—	—	—	—	—
	灯油留分	26.5	—	—	—	—
	軽油留分	—	—	—	—	—
	常圧残油	—	2.90	22	14	12.8
	全留分	—	1.21	9.2	5.8	—
実施例 2	LPG留分	—	—	—	—	—
	ナフサ留分	—	—	—	—	—
	灯油留分	28.0	—	—	—	—
	軽油留分	—	—	—	—	—
	常圧残油	—	2.91	23	13	12.6
	全留分	—	1.25	9.5	5.4	—
実施例 3	LPG留分	—	—	—	—	—
	ナフサ留分	—	—	—	—	—
	灯油留分	28.5	—	—	—	—
	軽油留分	—	—	—	—	—
	常圧残油	—	2.91	23	13	12.6
	全留分	—	1.25	9.5	5.4	—
実施例 4	LPG留分	—	—	—	—	—
	ナフサ留分	—	—	—	—	—
	灯油留分	28.5	—	—	—	—
	軽油留分	—	—	—	—	—
	常圧残油	—	2.91	23	13	12.6
	全留分	—	1.25	9.5	5.4	—
実施例 5	LPG留分	—	—	—	—	—
	ナフサ留分	—	—	—	—	—
	灯油留分	28.0	—	—	—	—
	軽油留分	—	—	—	—	—
	常圧残油	—	2.91	23	13	12.6
	全留分	—	1.25	9.5	5.4	—
実施例 6	LPG留分	—	—	—	—	—
	ナフサ留分	—	—	—	—	—
	灯油留分	28.0	—	—	—	—
	軽油留分	—	—	—	—	—
	常圧残油	—	2.91	23	13	12.6
	全留分	—	1.25	9.5	5.4	—

【0063】

〔比較例1〕

1 原油の水素化脱金属、水素化脱硫処理

表2に示す触媒Aを41.8容量%を300mlの反応管に、また触媒Cを58.2容量%を同じく300mlの反応管に充填してこの順序で直列に連結して反応を行なった。原料油、反応条件は実施例1と全く同一である。得られた生成油を15段蒸留装置をもちいて、LPG(プロパン+ブタン)、ナフサ(ペンタン~157)、灯油留分(157~

10

20

30

40

50

239)、軽油留分(239~343)および常圧残油(343以上の留分)に蒸留分離して各留分の品質を分析した。この時の各留分の得率、性状を表4に示す。常圧残油は更に、減圧単蒸留して減圧軽油(343~525)を分離した。減圧軽油の性状も表4-4、表4-5、表4-6に示す。

【0064】

実施例1に比べ、灯油留分、軽油留分の硫黄分、芳香族分、多環芳香族分が多く品質は劣る。また、体積増加も少ない。

〔比較例2〕

1 抜頭原油の水素化脱金属、水素化脱硫処理

比較例1と同じ条件でアラビアンヘビー抜頭原油を通油し、生成油を分留した。この時のLHSVは抜頭原油あたり同等とするため0.35毎時とした。得られた生成油の得率、性状を表4-4、表4-5、表4-6に示す。

【0065】

実施例2に比べ、灯油留分、軽油留分の硫黄分、芳香族分、多環芳香族分が多く品質は劣る。また、体積増加も少ない。

〔比較例3〕

1 抜頭原油の水素化脱金属、水素化分解、水素化脱硫処理

実施例2の1と全く同じ処理を行ない、得られた生成油を分留し、その得率、性状を表4-4、表4-5、表4-6に示す。

【0066】

実施例2に比べ、灯油留分、軽油留分の硫黄分、芳香族分、多環芳香族分が多く品質は劣る。

〔比較例4〕

実施例3~6の生成油と硫黄分および密度がほぼ同等の、マーバン原油を実施例と同様の方法で分留した。各留分の得率、性状を表4-4、表4-5、表4-6に示す。

【0067】

実施例3~6に比べ、全体の硫黄分、密度は同等であるが、灯油、軽油、減圧軽油の硫黄分は実施例3~6に比べ高く、灯油、軽油の芳香族分も多い。

【0068】

【表8】

10

20

30

表4-4 各留分の得率、性状

	項目	対原料原油 得率 (vol%)	密度 (g/ml)	硫黄分 (wtppm)	窒素分 (wtppm)
比較 例 1	LPG留分	3.5	0.5538	—	—
	ナフサ留分	17.7	0.7282	15	1
	灯油留分	15.1	0.7958	13	5
	軽油留分	18.1	0.8363	200	79
	常圧残油	47.1	0.9308	15,000	2,250
	減圧軽油留分	(20.0)	0.8792	5,100	540
	全留分	101.5	0.8662	9,500	1,425
比較 例 2	LPG留分	3.8	0.5577	—	—
	ナフサ留分	2.0	0.7500	94	5
	灯油留分	16.4	0.8052	15	17
	軽油留分	18.3	0.8383	220	78
	常圧残油	45.5	0.9289	18,400	2,310
	減圧軽油留分	(19.5)	0.8609	5,800	350
	全留分	86.0	0.8630	6,900	980
比較 例 3	LPG留分	3.0	0.5576	—	—
	ナフサ留分	19.5	0.7419	19	1>
	灯油留分	21.2	0.8025	5	2
	軽油留分	15.1	0.8192	130	31
	常圧残油	33.2	0.9634	18,400	2,470
	減圧軽油留分	(14.7)	0.8809	5,800	450
	全留分	92.0	0.8622	6,900	1,180
比較 例 4	LPG留分	1.9	0.5577	—	—
	ナフサ留分	25.0	0.7120	17	—
	灯油留分	17.2	0.7939	54	1>
	軽油留分	19.1	0.8428	7,200	45
	常圧残油	36.8	0.9188	14,300	1,020
	減圧軽油留分	(25.0)	0.9022	16,900	590
	全留分	100.0	0.8189	7,600	350

10

20

30

【0069】

【表9】

表4-5 各留分の性状

	項目	全芳香族分 (vol%)	多環芳香族 分 (vol%)	セタン指 数
比較 例 1	LPG留分	—	—	—
	ナフサ留分	12.2	—	—
	灯油留分	22.3	0.4	—
	軽油留分	28.7	3.6	60.0
	常圧残油	—	—	—
	減圧軽油留分	—	—	—
	全留分	—	—	—
比較 例 2	LPG留分	—	—	—
	ナフサ留分	15.1	—	—
	灯油留分	23.2	0.2	—
	軽油留分	30.1	4.1	58.8
	常圧残油	—	—	—
	減圧軽油留分	—	—	—
	全留分	—	—	—
比較 例 3	LPG留分	—	—	—
	ナフサ留分	14.0	—	—
	灯油留分	23.6	0.3	—
	軽油留分	13.6	2.9	69.4
	常圧残油	—	—	—
	減圧軽油留分	—	—	—
	全留分	—	—	—
比較 例 4	LPG留分	—	—	—
	ナフサ留分	8.5	—	—
	灯油留分	20.8	—	—
	軽油留分	24.3	—	57
	常圧残油	—	—	—
	減圧軽油留分	—	—	—
	全留分	—	—	—

10

20

30

【0070】

【表10】

表4-6 各留分の性状

	項目	煙点 (mm)	ペンタン 不溶解分 (wt%)	V分 (wtppm)	Ni分 (wtppm)	残留炭素分 (wt%)
比較 例 1	LPG留分	—	—	—	—	—
	ナフサ留分	—	—	—	—	—
	灯油留分	21.5	—	—	—	—
	軽油留分	—	—	—	—	—
	残油	—	1.90	20	13	8.8
	全留分	—	0.62	9.8	6.0	—
比較 例 2	LPG留分	—	—	—	—	—
	ナフサ留分	—	—	—	—	—
	灯油留分	20.0	—	—	—	—
	軽油留分	—	—	—	—	—
	残油	—	1.91	21	13	8.6
	全留分	—	0.65	10.5	6.2	—
比較 例 3	LPG留分	—	—	—	—	—
	ナフサ留分	—	—	—	—	—
	灯油留分	22.0	—	—	—	—
	軽油留分	—	—	—	—	—
	残油	—	2.91	23	13	12.6
	全留分	—	1.25	9.5	5.4	—
比較 例 4	LPG留分	—	—	—	—	—
	ナフサ留分	—	—	—	—	—
	灯油留分	23.5	—	—	—	—
	軽油留分	—	—	—	—	—
	残油	—	—	4	5	5.1
	全留分	—	—	1.2	1.3	—

【0071】

【発明の効果】

1 原油またはナフサ留分を除いた原油を水素化脱金属、水素化分解および水素化脱硫処理後、気液分離して気相流体を水素化改質することにより得られる生成油中の灯軽油留分の品質が大幅に向上した。これにより、灯油留分はジェット燃料規制をクリアーすることが出来、軽油留分は西暦2005年の欧州の硫黄分規制をクリアー出来る軽油製造の可能性が十分にある。

2 従来型の原油の精製処理方法の改善という用途以外に、産油国等に立地した重質・高硫黄原油からの軽質低硫黄原油への改質といった用途に適用出来る。

【0072】

この用途では以下の効果がある。

ア．原料原油を分解することにより生成する改質された原油の液収率が増加する。

イ．軽質・低硫黄原油から得られる灯油、軽油にくらべ、本発明の方法により得られる灯油、軽油は品質が極めて良い。

【0073】

ウ．通常の原油と同等の取扱いが可能で既存の原油出荷設備がそのまま使えるほか、大型原油タンカーを使い大量かつ安価に各製品を輸送出来る。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

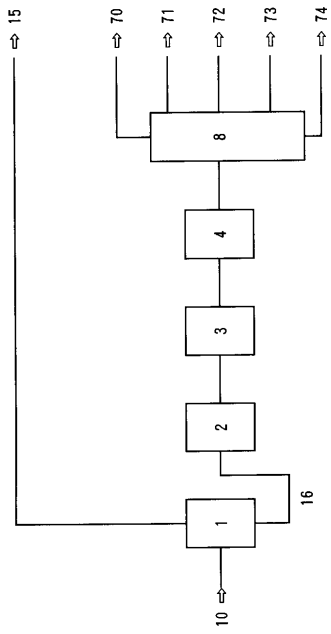
40

50

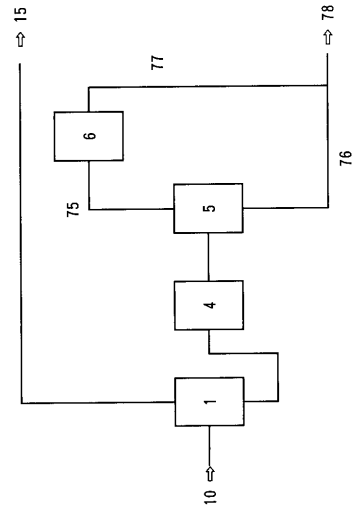
【図1】特開平7 - 268361号公報に開示の原油の処理フロー図	
【図2】特開平4 - 224890号公報に開示の原油の処理フロー図	
【図3】特開平4 - 224892号公報に開示の原油の処理フロー図	
【図4】特開平8 - 27469号公報に開示の原油の処理フロー図	
【図5】特開平8 - 27468号公報に開示の原油の処理フロー図	
【図6】本発明(1)記載の原油の処理方法の概略フロー図	
【図7】本発明(2)記載の原油の処理方法の概略フロー図	
【図8】本発明(3)記載の原油の処理方法の概略フロー図	
【図9】本発明(8)記載の改質混合原油の製造方法の概略フロー図	
【図10】本発明(9)記載の原油の処理方法の概略フロー図	10
【図11】本発明(9)記載の原油の処理方法の概略フロー図	
【図12】本発明(9)記載の原油の処理方法の概略フロー図	
【図13】本発明(9)記載の原油の処理方法の概略フロー図	
【符号の説明】	
1 : ナフサ留分分離工程	
2 : 水素化脱金属処理工程	
3 : 水素化分解処理工程	
4 : 水素化脱硫処理工程	
5 : 気液分離工程	
6 : 水素化改質処理工程	20
7 : ナフサ留分水素化脱硫処理工程	
8 : 蒸留工程	
9 : 流動接触分解工程	
10 : 原油	
11 : 気相流体	
12 : 液相流体	
13 : 水素化改質された気相流体	
14 : 改質原油	
15 : ナフサ留分分離工程で分離されたナフサ留分およびそれより軽質な留分	
16 : 抜頭原油	30
17 : 気相流体	
18 : 液相流体	
19 : 水素化改質された気相流体	
20 : 改質抜頭原油	
21 : 水素化改質された気相流体(ナフサ留分を含む)	
22 : 改質混合原油	
23 : 脱硫ナフサ	
24 : 改質混合原油	
30 : LPG、ガス	
31 : ナフサ	40
32 : 灯油	
33 : 軽油	
34 : 残油(重油)	
35 : 水素化改質された気相流体	
36 : 改質原油	
40 : LPG、ガス	
41 : ナフサ	
42 : 灯油	
43 : 軽油	
44 : 残油(重油)	50

4 5 : 水素化改質された気相流体	
4 6 : 改質抜頭原油	
5 0 : L P G、ガス	
5 1 : ナフサ	
5 2 : 灯油	
5 3 : 軽油	
5 4 : 残油 (重油)	
5 5 : 水素化改質された気相流体	
5 6 : 改質混合原油	
6 0 : L P G、ガス	10
6 1 : ナフサ	
6 2 : 灯油	
6 3 : 軽油	
6 4 : 残油 (重油)	
6 5 : 水素化改質された気相流体	
6 6 : 改質抜頭原油	
7 0 : L P G、ガス	
7 1 : ナフサ	
7 2 : 灯油	
7 3 : 軽油	20
7 4 : 残油 (重油)	
7 5 : 気相流体	
7 6 : 液相流体	
7 7 : 水素化改質された気相流体	
7 8 : 改質原油	
7 9 : 水素化改質された気相流体	
8 0 : ガソリン	
8 1 : 分解軽油	
8 2 : 分解残油	
8 3 : ナフサ	30
8 4 : 灯油	
8 5 : 軽油	
8 6 : 改質灯油	
8 7 : 改質軽油	
8 8 : 残油	
8 9 : 水素化改質された気相流体	
9 0 : 水素化脱硫された液相流体	
9 1 : 改質原油	
9 2 : 軽質留分	
9 3 : 中間留分	40
9 4 : 残油	

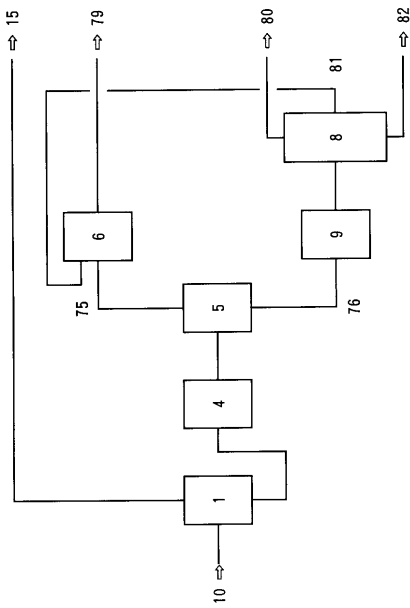
【 図 1 】



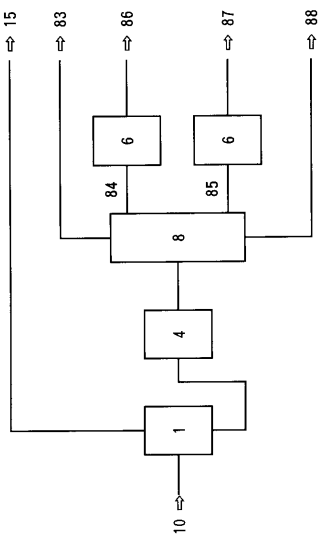
【 図 2 】



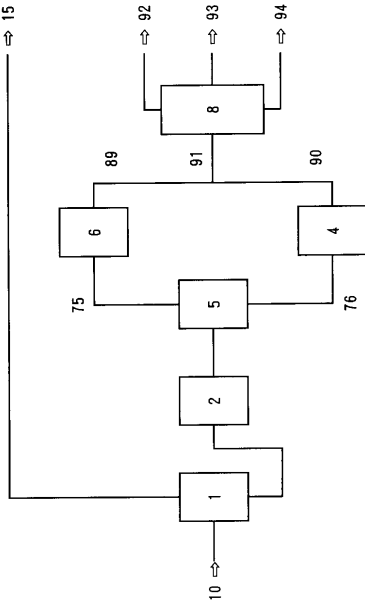
【 図 3 】



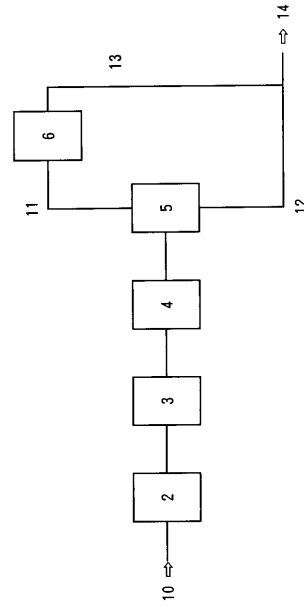
【 図 4 】



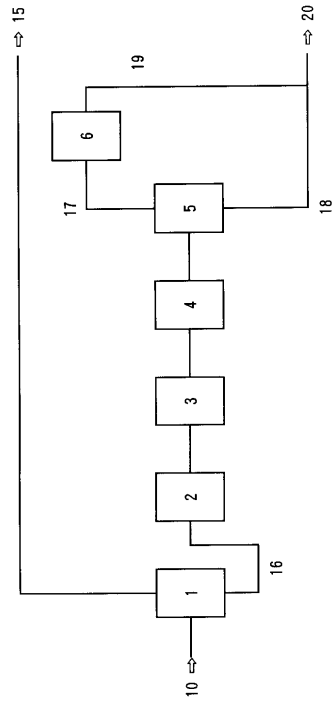
【 図 5 】



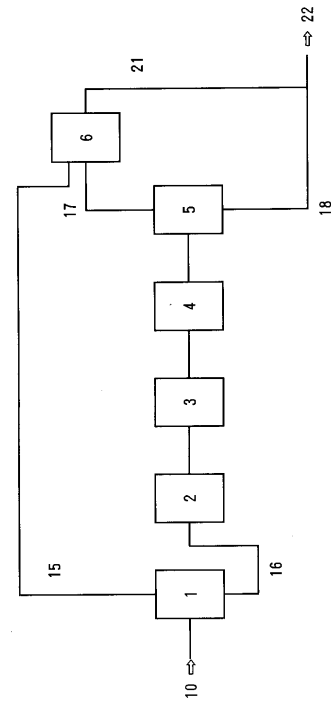
【 図 6 】



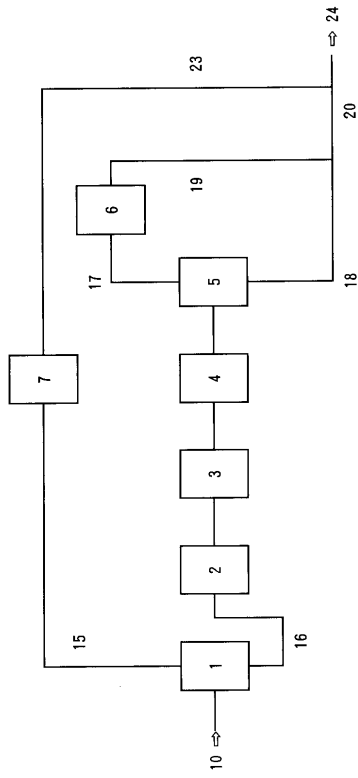
【 図 7 】



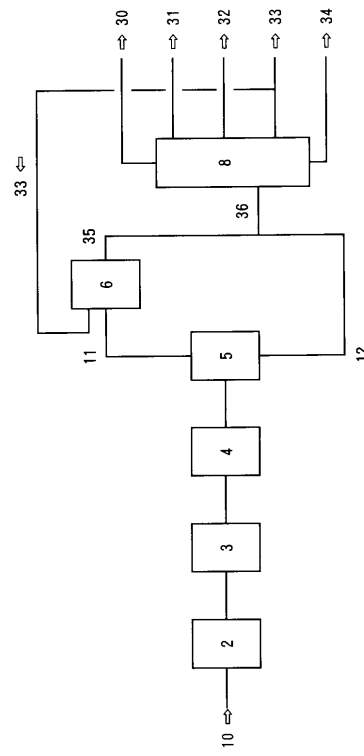
【 図 8 】



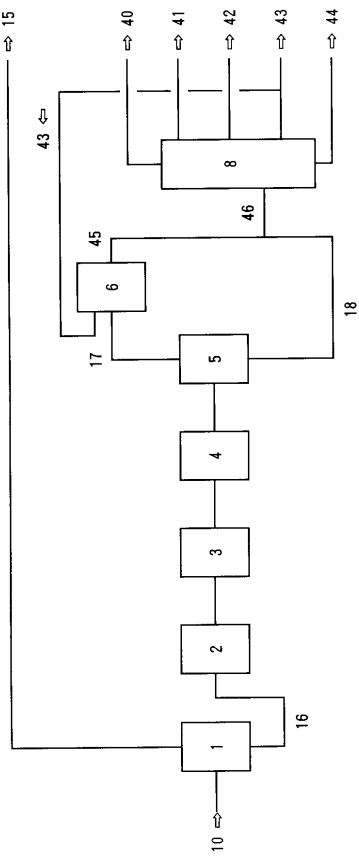
【 図 9 】



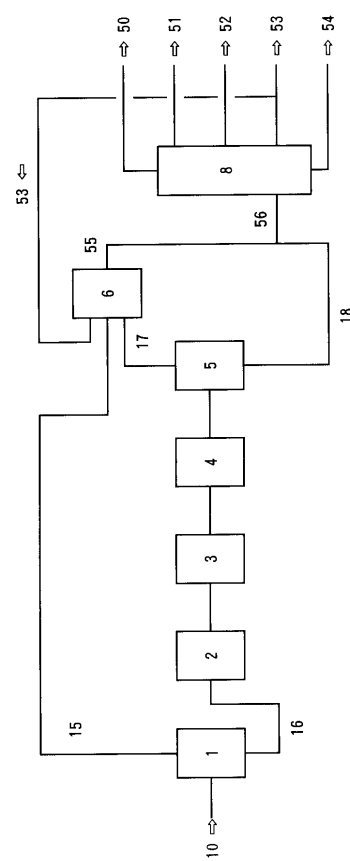
【 図 10 】



【 図 11 】



【 図 12 】



【 図 13 】

