

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5947797号
(P5947797)

(45) 発行日 平成28年7月6日(2016.7.6)

(24) 登録日 平成28年6月10日(2016.6.10)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 O G 11/18 (2006.01)

C 1 O G 11/18

請求項の数 19 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2013-529528 (P2013-529528)	(73) 特許権者	503191287
(86) (22) 出願日	平成23年9月23日 (2011.9.23)		中国石油化工股▲ふん▼有限公司
(65) 公表番号	特表2013-537926 (P2013-537926A)		中華人民共和国100728北京市朝陽区
(43) 公表日	平成25年10月7日 (2013.10.7)		朝陽門北大街22號
(86) 国際出願番号	PCT/CN2011/001613	(73) 特許権者	509059424
(87) 国際公開番号	W02012/041007		中国石油化工股▲ふん▼有限公司石油化工
(87) 国際公開日	平成24年4月5日 (2012.4.5)		科学研究院
審査請求日	平成26年7月7日 (2014.7.7)		中華人民共和国100083北京市海淀区
(31) 優先権主張番号	201010292906.7		学院路18号
(32) 優先日	平成22年9月27日 (2010.9.27)	(74) 代理人	110000338
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		特許業務法人HARAKENZO WOR
(31) 優先権主張番号	201010292903.3		LD PATENT & TRADEMA
(32) 優先日	平成22年9月27日 (2010.9.27)		RK
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生成物分布を改善するための触媒変成処理

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

生成物分布を改善するための触媒変成処理方法であって、接触分解を行なうために、原料油が熱で再生する触媒と反応器内で接触し、反応生成物が、再生される使用済触媒と分離された後、上記反応生成物は分離システムに供給され、上記使用済触媒は取り除かれた後、再生され、上記処理方法内で再利用され、

上記処理方法は、工業用FCC処理において、液体石油ガス内のイソブテン含有量およびガソリン内のオレフィン含有量を増大するために用いられており、

上記原料油は、常圧蒸留塔頂油、ガソリン、触媒ガソリン、軽油、真空軽油、および硬化真空軽油の中から選択される1つ以上のものであり、

上記熱で再生する触媒は、均一な活性分布を有しており、

当該均一な活性分布を有している上記熱で再生する触媒は、以下の方法(i)~(iii)の何れかによって得られることを特徴とする触媒変成処理方法：

方法(i)

(1) 均一な活性を有する触媒を得るために、流動層に新触媒を供給した後、蒸気に接触させ、特定の熱水環境下で熟成させ、

(2) 均一な活性分布を有する上記熱で再生する触媒を得るために、上記均一な活性を有する触媒を工業用接触分解ユニットの再生器に供給する；

方法(ii)

(1) 均一な活性を有する触媒を得るために、流動層に新触媒を供給した後、蒸気

および他の熟成媒体の混合物に接触させ、特定の熱水環境下で熟成させ、

(2) 均一な活性分布を有する上記熱で再生する触媒を得るために、上記均一な活性を有する触媒を工業用接触分解ユニットの再生器に供給する；

方法 (i i i)

(1) 流動層に新触媒を供給すると共に、他の流動層に上記再生器内の上記熱で再生する触媒を供給し、2つの上記流動層において固体間熱交換を行い、

(2) 均一な活性を有する触媒を得るために、上記熱交換が行われた新触媒を蒸気あるいは他の熟成媒体の混合物に接触させ、特定の熱水環境下で熟成させ、

(3) 均一な活性分布を有する上記熱で再生する触媒を得るために、上記均一な活性を有する触媒を工業用接触分解ユニットに供給する。

10

【請求項2】

生成物分布を改善するための触媒変成処理方法であって、接触分解を行なうために、原料油が熱で再生する触媒と反応器の下部分で接触した後、分解反応生成物およびコークス含有触媒が上方向に移動する間、選択的水素転移反応および異性化反応が行われ、上記選択的水素転移反応および上記異性化反応の生成物が再生される使用済触媒と分離された後、上記選択的水素転移反応および上記異性化反応の生成物は分離システムに供給され、上記使用済触媒は取り除かれた後、再生され、上記処理方法内で再利用され、

上記処理方法は、工業用 FCC 処理において、液体石油ガス内のイソブテン含有量およびガソリン内のオレフィン含有量を増大するために用いられており、

上記原料油は、常圧蒸留塔頂油、ガソリン、触媒ガソリン、軽油、真空軽油、および硬化真空軽油の中から選択される1つ以上のものであり、

20

上記熱で再生する触媒は、均一な活性分布を有しており、

当該均一な活性分布を有している上記熱で再生する触媒は、以下の方法 (i) ~ (i i i) の何れかによって得られることを特徴とする触媒変成処理方法：

方法 (i)

(1) 均一な活性を有する触媒を得るために、流動層に新触媒を供給した後、蒸気に接触させ、特定の熱水環境下で熟成させ、

(2) 均一な活性分布を有する上記熱で再生する触媒を得るために、上記均一な活性を有する触媒を工業用接触分解ユニットの再生器に供給する；

方法 (i i)

30

(1) 均一な活性を有する触媒を得るために、流動層に新触媒を供給した後に、蒸気および他の熟成媒体の混合物に接触させ、特定の熱水環境下で熟成させ、

(2) 均一な活性分布を有する上記熱で再生する触媒を得るために、上記均一な活性を有する触媒を工業用接触分解ユニットの再生器に供給する；

方法 (i i i)

(1) 流動層に新触媒を供給すると共に、他の流動層に上記再生器内の上記熱で再生する触媒を供給し、2つの上記流動層において固体間熱交換を行い、

(2) 均一な活性を有する触媒を得るために、上記熱交換が行われた新触媒を蒸気あるいは他の熟成媒体の混合物に接触させ、特定の熱水環境下で熟成させ、

(3) 均一な活性分布を有する上記熱で再生する触媒を得るために、上記均一な活性を有する触媒を工業用接触分解ユニットに供給する。

40

【請求項3】

上記熱で再生する触媒は、35から55までの間の活性を有していることを特徴とする請求項1または2に記載の処理方法。

【請求項4】

上記熱で再生する触媒は、40から50までの間の活性を有していることを特徴とする請求項1または2に記載の処理方法。

【請求項5】

上記均一な活性分布を有する熱で再生する触媒は、接触分解ユニットに供給された際に、80未満の初期活性、0.1時間から50時間までの間の自己均衡時間、ならびに35

50

から 60 までの間の平均活性を有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の処理方法。

【請求項 6】

上記均一な活性分布を有する熱で再生する触媒は、接触分解ユニット内に供給された際に、75 未満の初期活性、0.2 時間から 30 時間までの間の自己均衡時間、ならびに 40 から 50 の平均活性を有することを特徴とする請求項 5 に記載の処理方法。

【請求項 7】

上記均一な活性分布を有する熱で再生する触媒は、接触分解ユニット内に供給された際に、70 未満の初期活性、ならびに 0.5 時間から 10 時間までの間の自己均衡時間を有することを特徴とする請求項 6 に記載の処理方法。

10

【請求項 8】

上記分解反応は、反応温度が 450 から 620 までの間であり、反応時間が 0.5 秒から 35.0 秒までの間であり、触媒 / 原料油の重量比率が 3 ~ 15 : 1 である環境下で行われることを特徴とする請求項 1 に記載の処理方法。

【請求項 9】

上記分解反応は、反応温度が 490 から 620 までの間であり、反応時間が 0.5 秒から 2.0 秒までの間であり、触媒 / 原料油の重量比率が 3 ~ 15 : 1 である環境下で行われることを特徴とする請求項 2 に記載の処理方法。

【請求項 10】

上記分解反応は、反応温度が 500 から 600 までの間であり、反応時間が 0.8 秒から 1.5 秒までの間であり、触媒 / 原料油の重量比率が 3 ~ 12 : 1 である環境下で行われることを特徴とする請求項 9 に記載の処理方法。

20

【請求項 11】

上記水素転移反応および上記異性化反応は、反応温度が 420 から 550 までの間であり、反応時間が 2 秒から 30 秒までの間である環境下で行われることを特徴とする請求項 2 に記載の処理方法。

【請求項 12】

上記水素転移反応および上記異性化反応は、反応温度が 460 から 500 までの間であり、反応時間が 3 秒から 15 秒までの間である環境下で行われることを特徴とする請求項 11 に記載の処理方法。

30

【請求項 13】

上記分解反応、上記水素転移反応、および上記異性化反応は、それぞれ 130 kPa から 450 kPa までの間の圧力下、なおかつ 0.03 ~ 0.3 : 1 の蒸気 / 原料油の重量比率の下で行われることを特徴とする請求項 2 に記載の処理方法。

【請求項 14】

上記反応器は、等直径のライザー、等線速度のライザー、流動層および様々な直径を持つライザー、もしくは、等直径のライザーと流動層とからなる複合反応器の中から選択される 1 つであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の処理方法。

【請求項 15】

上記様々な直径を持つライザーは、上昇前部、第 1 反応区域、増大した直径を持つ第 2 反応区域、および縮小した直径を持つ出口区域を備え、これらが逆さの順に垂直方向に沿って互いに同軸上に配置され、上記出口区域の端部に水平管が接続され、上記第 1 反応区域の直径に対する上記第 2 反応区域の直径の比率が 1.5 ~ 5.0 : 1 の範囲内であることを特徴とする請求項 14 に記載の処理方法。

40

【請求項 16】

上記熱で再生する触媒は、

1) ユニットにおける触媒の補充率を低減する

2) 補充した触媒の活性を低減する、あるいは、

3) ユニット内に最初に供給される触媒の活性を低減する、ことによって得ることができることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の処理方法。

50

【請求項 17】

上記方法 (i) において、上記熱水環境は、熟成温度が 400 から 850 までの間であり、上記流動層の見かけの線速度が 0.1 m/s から 0.6 m/s までの間であり、熟成時間が 1 時間から 720 時間までの間あることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の処理方法。

【請求項 18】

上記方法 (i i) において、上記熱水環境は、熟成温度が 400 から 850 までの間であり、上記流動層の見かけの線速度が 0.1 m/s から 0.6 m/s までの間であり、熟成時間が 1 時間から 720 時間までの間であり、上記他の熟成媒体は、空気、乾燥ガス、再生燃焼排気ガス、空気および乾燥ガスを燃焼することによって得られるガス、空気および燃料油を燃焼することによって得られるガス、および窒素ガスのいずれかを含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の処理方法。

10

【請求項 19】

上記方法 (i i i) において、上記熱水環境は、熟成温度が 400 から 850 までの間であり、上記流動層の見かけの線速度が 0.1 m/s から 0.6 m/s までの間であり、熟成時間が 1 時間から 720 時間までの間であり、上記他の熟成媒体は、空気、乾燥ガス、再生燃焼排気ガス、空気および乾燥ガスを燃焼することによって得られるガス、空気および燃料油を燃焼することによって得られるガス、および窒素ガスのいずれかを含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の処理方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、生成物分布を改善するための触媒変成処理に関し、より詳細には、液化石油ガス内のイソブテン含有量ならびにガソリン内のオレフィン含有量を増大させるための触媒変成処理に関する。

【背景技術】

【0002】

1940 年代に誕生して以来、接触分解は重油を軽量化するための主要な処理であった。その理由の 1 つは、その原材料が様々な資源（軽油、常圧残油、減圧残油の脱アスファルト油、または部分添加された減圧残油等を含む）に由来するためである。2 つ目には、生成された溶体が柔軟性を有しており、例えばガソリン、軽油、およびプロピレン等をさらに生成する燃料型あるいは燃料化学工学型の可能性があるためである。3 つ目には、触媒形成を修正すると共に、例えばガソリンのオクタン価を増大させたり、ガソリン内のオレフィン含有量を削減したりする等して処理パラメータを変更することによって、生成物の特性がそれ相応に調整可能であるためである。

30

【0003】

従来の接触分解技術は、収率が 50 重量% よりも高いガソリンを生成するために用いられていた。1980 年代の初めには、無鉛ガソリンが接触分解技術を高オクタン価でガソリンを生成する方向へと導いた。そのため、接触分解ならびに触媒の種類の技術的な状況が大きく変動した。技術的な観点からは、主に反応温度の増大、反応時間の削減、反応の重大度の増大、水素移動ならびに過分解反応の抑制、およびライザーの底部における油およびガスの触媒との接触効率の向上である。触媒の観点からは、不活性基質または活性基質を USY 型のゼオライトと混合することによって形成される触媒、および異なる種類のゼオライトを化合することによって形成される触媒が開発された。

40

【0004】

接触分解技術は上述した発展を遂げることにより、鉛のないガソリンの必要条件を満たすことができ、ガソリンのオクタン価を増大することができた。しかし、技術的な状況が変わったとしても、あるいはガソリンのオクタン価を増大するために新たなゼオライト触媒を用いたとしても、ガソリン組成内のオレフィン含有量を増大させることでガソリンのオクタン価を増大するだけである。現行のガソリン組成内のオレフィン含有量は 35 重量

50

%から65重量%までの間であり、新生のガソリン内のオレフィン含有量の必要条件に応じて大きく異なってくる。液化石油ガス組成内のオレフィン含有量はさらに高く、およそ79重量%である。当該液化石油ガス内のブテン含有量はイソブタン含有量の幾倍であり、アルキル化の原材料としては使用することができない。

【0005】

ZL99105904.2には、イソブタンおよび高イソアルケンのガソリンを得るための触媒変成方法であって、2つの反応区域を持つ反応装置内に、予熱された原料油を供給する工程と、高温の分解触媒に接触させる工程であって、第1反応区域では530～620で0.5秒～2.0秒の間実行され、第2反応区域では460～530で2秒～30秒の間実行される工程と、反応生成物を分離する工程と、取り除いた触媒を再生器に入れ、コークスにして再利用する工程とを含む触媒変成方法が開示されている。上記の文献に開示されている発明に係る方法によって生成される液化石油ガス内のイソブタン含有量は20重量%～40重量%であり、ガソリン組成内のイソアルケン含有量は30重量%～45重量%であり、ガソリン組成内のオレフィン含有量は30重量%未満にまで減少し、RONは90から93までの間を変動し、MONは80から84までの間を変動する。

10

【0006】

ZL99105905.0には、プロピレン、イソブタン、および高イソアルケンのガソリンを生成するための触媒変成処理であって、2つの反応区域を持つ反応装置内に、予熱された原料油を供給する工程と、高温の分解触媒に接触させる工程であって、第1反応区域では550～650で0.5秒～2.5秒の間実行され、第2反応区域では480～550で2秒～30秒の間実行される工程と、反応生成物を分離する工程と、使用済触媒を再生するために当該触媒を取り除く工程と、取り除いた触媒を再生器に入れ、コークスにして再利用する工程とを含む触媒変成処理が開示されている。得られる液化石油ガスは25重量%～40重量%にまで上る。ここで、プロピレン含有量はおおよそ30重量%であり、イソブタン含有量はおおよそ20重量%～40重量%である。ガソリンの収率は35重量%～50重量%にまで上り、イソアルケンの収率は30重量%～45重量%である。

20

【0007】

ZL99105903.4には、流動触媒変成のためのライザー反応装置であって、上昇前部、第1反応区域、直径が増大した第2反応区域、および直径が縮小した出口区域を備え、これらが逆さの順に垂直方向に沿って互いに同軸上に配置され、出口区域の端部に水平管が接続されたライザー反応装置が開示されている。このような反応装置は、第1反応区域および第2反応区域における技術的な状況を制御できるだけでなく、異なる特性を持つ原料油を段階的に分解することによって、所望な生成物を得ることも可能である。

30

【0008】

これらの特許は、イソパラフィンの最大化(MIP)のためのFCC処理の基本となる特許であり、広く適用されている。現状では、これらの特許はおおよそ50組のFCCユニットに適用されており、経済的利益および社会的利益を奏する。高イソブタンの液化石油ガスおよび高イソパラフィンのガソリンは、従来技術により得ることができる。しかし、接触分解のための高品質な原料油(特に、硬化軽油)の処理においては、合成されるガソリン内のオレフィン含有量ならびに液化石油ガス内のイソブテン含有量は低く、生成物分布が十分に最適化されておらず、石油の供給源が十分に利用されていない。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、生成物分布を改善することにある。特に液化石油ガス内のイソブテン含有量を増大し、ガソリン内のオレフィン含有量を増大し、乾燥ガスおよびコークスの収率を抑制することにある。

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 1 0 】

第 1 態様では、本発明は、生成物分布を改善するための触媒変成処理であって、接触分解を行なうために、良品質の原料油が低活性（平均活性）の熱で再生する触媒と反応器内で接触し、反応生成物が、再生される使用済触媒と分離された後、反応生成物は分離システムに供給され、使用済触媒は取り除かれた後、再生され、処理内で再利用されることを特徴とする触媒変成処理を提供する。

【 0 0 1 1 】

第 2 態様では、本発明は、生成物分布を改善するための触媒変成処理であって、接触分解を行なうために、良品質の原料油が低活性（平均活性）の熱で再生する触媒と反応器の下部分で接触した後、分解反応生成物およびコークス含有触媒が上方向に移動する間、選択的水素転移反応および異性化反応が行われ、選択的水素転移反応および異性化反応の生成物が、再生される使用済触媒と分離された後、選択的水素転移反応および異性化反応の生成物は分離システムに供給され、使用済触媒は取り除かれた後、再生され、上記処理内で再利用されることを特徴とする触媒変成処理を提供する。

【 0 0 1 2 】

本触媒変成処理において用いられる反応装置は、実験室にあるような模擬実験用の接触分解ユニットではなく、商業用（工業用）の接触分解ユニットを有している。換言すれば、生成物分布を改善する目的で、特に液化石油ガス内のイソブテン含有量およびガソリン内のオレフィン含有量を増大する目的で、低い活性（平均活性）を持つ熱で再生する触媒は、商業用の接触分解ユニットに供給または補充される。

【 0 0 1 3 】

第 1 の態様および第 2 の態様におけるいくつかの実施形態では、反応器は、等直径のライザー、等線速度のライザー、流動層および様々な直径を持つライザー、もしくは、等直径のライザーと流動層とからなる複合反応器の中から選択される 1 つである。様々な直径を持つライザーは、上昇前部、第 1 反応区域、増大した直径を持つ第 2 反応区域、および縮小した直径を持つ出口区域を備え、これらが逆さの順に垂直方向に沿って互いに同軸上に配置され、出口区域の端部に水平管が接続され、第 1 反応区域の直径に対する第 2 反応区域の直径の比率が 1 . 5 ~ 5 . 0 : 1 の範囲内であることが好ましい。

【 0 0 1 4 】

第 1 の態様および第 2 の態様におけるいくつかの実施形態では、良品質の原料油は、常圧蒸留塔頂油、ガソリン、触媒ガソリン、軽油、真空軽油（VGO）、および硬化真空軽油の中から選択される 1 つ以上のものである。

【 0 0 1 5 】

第 1 の態様および第 2 の態様におけるいくつかの実施形態では、熱で再生する触媒は、35 から 55 までの間、好ましくは 40 から 50 までの間の活性（平均活性）を有している。

【 0 0 1 6 】

第 1 の態様および第 2 の態様におけるいくつかの実施形態では、低活性の熱で再生する触媒は、比較的均一な活性分布を有している。さらなる実施形態では、比較的均一な活性分布を有する低活性の熱で再生する触媒は、接触分解ユニットに供給された際に、80 未満、好ましくは 75 未満、より好ましくは 70 未満の初期活性を有し、0 . 1 時間から 50 時間までの間、好ましくは 0 . 2 時間から 30 時間までの間、より好ましくは 0 . 5 時間から 10 時間までの間の自己均衡時間を有し、35 から 60 までの間、好ましくは 35 から 60 までの間、より好ましくは 40 から 50 までの間の平均活性を有する。

【 0 0 1 7 】

第 1 の態様および第 2 の態様におけるいくつかの実施形態では、分解反応は、反応温度が 450 から 620 までの間、好ましくは 500 から 600 までの間であり、反応時間が 0 . 5 秒から 35 . 0 秒までの間、好ましくは 2 . 5 秒から 15 . 0 秒であり、触媒 / 原料油の重量比率が 3 ~ 15 : 1、好ましくは 3 ~ 12 : 1 である環境下で行われる。

10

20

30

40

50

【0018】

第1の態様および第2の態様におけるいくつかの実施形態では、分解反応は、反応温度が490 から620 までの間、好ましくは500 から600 までの間であり、反応時間が0.5秒から2.0秒までの間、好ましくは0.8秒から1.5秒であり、触媒/原料油の重量比率が3~15:1、好ましくは3=12:1である環境下で行われる。

【0019】

第1の態様および第2の態様におけるいくつかの実施形態では、水素転移反応および異性化反応は、反応温度が420 から550 までの間、好ましくは460 から500 までの間であり、反応時間が2秒から30秒までの間、好ましくは3秒から15秒である環境下で行われる。

10

【0020】

第1の態様および第2の態様では、分解反応、水素転移反応、および異性化反応は、それぞれ130 kPaから450 kPaまでの間の圧力下、なおかつ0.03~0.3:1の蒸気/原料油の重量比率の下で行われる。

【0021】

第1の態様では、本発明で提供される処理は、具体的には以下のとおりに行われる：

(1) 予熱された良品質の原料油を反応器に供給した後、35から55までの間、好ましくは40から50までの間の活性を有する熱で再生する触媒、あるいは35から55までの間、好ましくは40から50までの間の活性を有し、比較的均一な活性分布を有する熱で再生する触媒と接触させ、反応温度が490 から620 までの間、好ましくは500 から600 までの間であり、反応時間が0.5秒から35.0秒までの間、好ましくは2.5秒から15.0秒までの間であり、触媒/原料油の重量比率(以下、触媒/油の比率と称す)が3~15:1、好ましくは3~12:1である環境下で反応させ、

20

(2) 生成された油およびガスを再生される使用済触媒から分離し、

(3) 高イソブテンの液化石油ガス、適度なオレフィン含有量を持つガソリン、および他の反応生成物を得るために油およびガスを分離し、再生される使用済触媒を取り除いた後、当該触媒を再生器に供給し、コークスにし、再利用する。

【0022】

ステップ(1)における反応は、130 kPaから450 kPaまでの間の圧力下、なおかつ0.03~0.3:1、好ましくは0.05~0.3:1の蒸気/原料油の重量比率(以下、蒸気/油の比率と称す)の下で行われる。

30

【0023】

第2の態様では、本発明で提供される処理は、具体的には以下のとおりに行われる：

(1) 予熱された良品質の原料油を反応器に供給した後、35から55までの間、好ましくは40から50までの間の活性を有する熱で再生する触媒、あるいは35から55までの間、好ましくは40から50までの間の活性を有し、比較的均一な活性分布を有する熱で再生する触媒と接触させ、反応温度が490 から620 までの間、好ましくは500 から600 までの間であり、反応時間が0.5秒から2.0秒までの間、好ましくは0.8秒から1.5秒までの間であり、触媒/原料油の重量比率(以下、触媒/油の比率と称す)が3~15:1、好ましくは3~12:1である環境下で反応させ、

40

(2) 生成された油およびガス、ならびに使用済触媒を上方向に移動させ、反応温度が420 から550 までの間、好ましくは460 から500 までの間であり、反応時間が2秒から30秒までの間、好ましくは3秒から15秒までの間である環境下で選択的水素転移反応および異性化反応を行い、

(3) 高イソブテンの液化石油ガス、適度なオレフィン含有量を持つガソリン、および他の反応生成物を得るためにステップ(2)の反応生成物を分離し、再生される使用済触媒を取り除いた後、当該触媒を再生器に供給し、コークスにし、再利用する。

【0024】

ステップ(1)における分解反応、ならびにステップ(2)における水素転移反応および異性化反応は、すべて130 kPaから450 kPaまでの間の圧力下、なおかつ0.

50

0.3 ~ 0.3 : 1、好ましくは0.05 ~ 0.3 : 1の蒸気 / 原料油の重量比率（以下、蒸気 / 油の比率と称す）の下で行われる。

【0025】

本発明の処理は、液化石油ガス内のイソブテン含有量およびガソリン内のオレフィン含有量を増大するのに特に最適である。本発明で提供される処理は、等直径のライザー、等線速度を有するライザー、あるいは流動層反応器で行うことができる。上記の等直径のライザーは、従来の精製装置における接触分解反応器と同等であり、上記の等線速度を有するライザーにおける流体の流速は、略同等である。等直径のライザーおよび等線速度を有するライザーは、下から順に上昇前部、第1反応区域、および第2反応区域を備え；流動層反応器は、下から順に第1反応区域および第2反応区域を備え、第2反応区域の高さに
10 対する第1反応区域の高さの比率は、10 ~ 40 : 90 ~ 60である。等直径のライザー、等線速度を有するライザー、あるいは流動層反応器が用いられる場合、第2反応区域の底部に1つ以上の冷却媒体の注入口が取り付けられ、なおかつ / あるいは、第2反応区域に触媒冷却器が取り付けられる。触媒冷却器の高さは、第2反応区域の高さの50%から90%までの範囲内であり、各反応区域における温度および反応時間はそれぞれ制御されている。冷却媒体は、冷却物質、冷却された再生触媒、冷却された半再生触媒、およびこれらを任意の比率で混合した混合物の中から選択される。冷却物質は、液化石油ガス、粗製ガソリン、安定化ガソリン、軽油、重軽油、水、およびこれらを任意の比率で混合した混合物の中から選択される。冷却された再生触媒および冷却された半再生触媒は、それぞ
20 れ再生される使用済触媒を2段階再生および1段階再生することによって得られる。再生触媒は、0.1重量%未満、好ましくは0.05重量%未満の炭素含有量を有し、半再生触媒は、0.1重量%から0.9重量%までの間、好ましくは0.15重量%から0.7重量%までの間の炭素含有量を有する。

【0026】

第1態様および第2態様におけるいくつかの解決策では、本発明で提供される処理は、等直径のライザーおよび流動層からなる複合反応器で行われてもよい。ここで、下部の等直径のライザーが第1反応区域であり、上部の流動層が第2反応区域である。各反応区域における温度および反応時間はそれぞれ制御されている。冷却媒体の1つ以上の注入口は流動層の底部に取り付けられており、なおかつ / あるいは、第2反応区域に触媒冷却器が取り付けられる。触媒冷却器の高さは、第2反応区域の高さの50%から90%までの範
30 囲内であり、各反応区域における温度および反応時間はそれぞれ制御されている。冷却媒体は、冷却物質、冷却された再生触媒、冷却された半再生触媒、およびこれらを任意の比率で混合した混合物の中から選択される。冷却物質は、液化石油ガス、粗製ガソリン、安定化ガソリン、軽油、重軽油、水、およびこれらを任意の比率で混合した混合物の中から選択される。冷却された再生触媒および冷却された半再生触媒は、それぞれ再生される使用済触媒を2段階再生および1段階再生することによって得られる。再生触媒は、0.1重量%未満、好ましくは0.05重量%未満の炭素含有量を有し、半再生触媒は、0.1重量%から0.9重量%までの間、好ましくは0.15重量%から0.7重量%までの間の炭素含有量を有する。

【0027】

第1態様および第2態様におけるいくつかの解決策では、本発明で提供される処理は、様々な直径を持つライザー反応器（ZL99105903.4参照）で行われてもよい。このような反応器の構造的特徴を図1に示す。ライザー反応器は、上昇前部a、第1反応区域b、増大した直径を有する第2反応区域c、および縮小した直径を有する出口区域dを備え、これらが逆さの順に垂直方向に沿って互いに同軸上に配置され、出口区域の端部に水平管が接続されている。第1反応区域および第2反応区域の結合部位は円錐形をなしており、当該結合部位の長手側面における二等辺四角形は30°から80°までの間の頂角
40 を持つ。第2反応区域および出口区域の結合部位は円錐形をなしており、当該結合部位の長手側面における二等辺四角形は45°から85°までの間の底角を持つ。

【0028】

10

20

30

40

50

反応器の上昇前部、第1反応区域、第2反応区域、および出口区域の高さの合計は、反応器の高さの合計であり、概ね10mから60mまでの間である。

【0029】

上昇前部は、従来の等直径ライザー反応器の直径と同じ（すなわち、概ね0.02mから5mまでの間）直径を有しており、反応器の高さの合計の5%～10%の高さを有している。上昇前部は、上昇前媒体の存在下で再生触媒の加速上昇移動を可能にする機能を有している。上昇前媒体は、従来の等直径ライザー反応器の上昇前媒体と同じであり、蒸気および乾燥ガスの中から選択される。

【0030】

第1反応区域の構造は、従来の等直径ライザー反応器と類似しており、その直径は上昇前部の直径と同じあるいは僅かに高くてもよい。上昇前部の直径に対する第1反応区域の直径の比率は、1.0～2.0：1の範囲内であり、第1反応区域の高さは反応器の高さの合計の10%から30%までの範囲内である。このような区域内で原料油および触媒は混合され、主に高い反応温度、高い触媒/油の比率、および短い滞留時間（概ね0.5秒から2.5秒までの間）で分解される。

【0031】

第2反応区域は第1反応区域よりも幅が広く、第1の反応区域の直径に対する第2反応区域の直径の比率は、1.5～5.0：1の範囲内であり、第2反応区域の高さは反応器の高さの合計の30%から60%までの範囲内である。第2反応区域は、油、ガス、および触媒の流速ならびに反応温度を低減するために用いられている。第2反応区域および第1反応区域の結合部位から冷却媒体を注入することによって、このような区域における反応温度を低減し、なおかつ/あるいは、触媒冷却器を取り付けることによって一部分の熱を低減して、このような区域における反応温度を低減する。以上により、第2反応を抑制すると共に、変性反応および水素転移反応を増大するという目的を達成することができる。冷却媒体は、冷却物質、冷却された再生触媒、冷却された半再生触媒、およびこれらを任意の比率で混合した混合物の中から選択される。冷却物質は、液化石油ガス、粗製ガソリン、安定化ガソリン、軽油、重軽油、水、およびこれらを任意の比率で混合した混合物の中から選択される。冷却された再生触媒および冷却された半再生触媒は、それぞれ再生される使用済触媒を2段階再生および1段階再生することによって得られる。再生触媒は、0.1重量%未満、好ましくは0.05重量%未満の炭素含有量を有し、半再生触媒は、0.1重量%から0.9重量%までの間、好ましくは0.15重量%から0.7重量%までの間の炭素含有量を有する。触媒冷却器が取り付けられると、その高さは第2反応区域の高さの50%から90%までの間になる。ストリームは、このような反応区域内により長い時間帯（すなわち、2秒から30秒まで）の間、滞留してもよい。

【0032】

出口区域の構造は、従来の等直径ライザー反応器の上部にある出口部と類似しており、第1反応区域の直径に対する出口区域の直径の比率は、0.8～1.5：1であり、出口区域の高さは反応器の高さの合計の0%から20%までの間である。ストリームは、過分解反応および熱分解反応を抑制すると共に、流体の流速を増大するためにこの区域内に一期間の間、滞留してもよい。

【0033】

水平管の一端は出口区域に接続されており、他端は分離器に接続されている。出口区域の高さが0である場合（すなわち、ライザー反応器が出口区域を有していない場合）、水平管の一端は第2反応区域に接続されており、他端は分離器に接続されている。水平管は、反応生成物および再生される使用済触媒を、気固分離のための分離システム搬送するために用いられている。水平管の直径は、具体的な状況に応じて当業者によって決定されるものである。上昇前部は、上昇前媒体の存在下で再生触媒を上昇させると共に、触媒を第1反応区域に供給するために用いられる。

【0034】

第1態様および第2態様におけるいくつかの実施形態では、本処理に最適な良品質の原

10

20

30

40

50

料油は、異なる沸騰範囲を持つ石油蒸留物であってもよい。特に良品質の原料油は、常圧蒸留塔頂油、ガソリン、触媒ガソリン、軽油、真空軽油（VGO）、および硬化真空軽油の中から選択される１つ以上のものである。

【 0 0 3 5 】

第１態様および第２態様におけるいくつかの実施形態では、本処理は、同じ種類の触媒に適用することが可能である。同じ種類の触媒とは、例えばアモルファスシリカアルミナ触媒あるいはゼオライト触媒である。ゼオライト触媒の能動素子は、Ｙ型ゼオライト、ＨＹ型ゼオライト、超安定したＹ型ゼオライト、ゼオライトのＺＳＭ－５系、高シリカゼオライト、５個の部分からなるリング構造を持つフェリエライト、およびこれらを任意の比率で混合した混合物の中から選択される。ここで、ゼオライトは、レアアースおよび／またはリンを含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。

10

【 0 0 3 6 】

第１態様および第２態様におけるいくつかの実施形態では、本処理は、異なる粒子サイズを持ち、なおかつ／あるいは、異なる見かけのかさ密度を持つ複数の異なる種類の触媒に適用することが可能である。異なる粒子サイズを持ち、なおかつ／あるいは、異なる見かけのかさ密度を持つ触媒の能動素子は、Ｙ型ゼオライト、ＨＹ型ゼオライト、超安定したＹ型ゼオライト、ゼオライトのＺＳＭ－５系、高シリカゼオライト、５個の部分からなるリング構造を持つフェリエライト、およびこれらを任意の比率で混合した混合物の中から選択される。ここで、ゼオライトは、レアアースおよび／またはリンを含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。異なる粒子サイズを持ち、なおかつ／あるいは、異なる見かけのかさ密度を持つ複数の触媒は、異なる反応区域に供給されてもよい。例えば、超安定したＹ型ゼオライトを含む大きい粒の触媒は、分解反応を増大するために第１反応区域に供給される。一方、レアアースＹ型ゼオライトを含む小さい粒の触媒は、水素転移反応を増大するための第２反応区域に供給される。異なる粒子サイズを持つ複数の触媒は、同じ回収器で取り除かれ、同じ再生器で再生される。その後、大きい粒の触媒は小さい粒の触媒と分離され、小さい粒の触媒は冷却された後、第２反応区域に供給される。異なる粒子サイズを持つ複数の触媒は、 $30\text{ }\mu\text{m} \sim 40\text{ }\mu\text{m}$ の粒子サイズを持つ触媒と分けられる。また、異なる見かけのかさ密度を持つ複数の触媒は、 $0.6\text{ g/cm}^3 \sim 0.7\text{ g/cm}^3$ の見かけのかさ密度を持つ触媒と分けられる。

20

【 0 0 3 7 】

第１態様および第２態様におけるいくつかの実施形態では、本処理が適用可能な低活性を有する触媒は、３５から５５までの間の活性、好ましくは４０から５０までの間の活性を持つ触媒である。上述した従来の工業用接触分解処理では、高活性を有する所定の量の触媒（例えば、新触媒、６０よりも大きい活性を有する触媒等）が、ユニット内に供給あるいは補充（補足）される。本発明に係る反応装置における低活性を有する触媒は、例えば以下のいずれかの方法によって得ることができる：ユニットにおける触媒の補充率を低減する（すなわち、補充触媒の量を低減する）；補充触媒（補足触媒）の活性を低減する；あるいは、ユニットに最初に供給される触媒の活性を低減する。より具体的には、低活性を有する触媒は、所定の温度（例えば、 400 から 850 までの間の温度）下で一期間（例えば、１時間から 720 時間までの間）、触媒を蒸気で熟成するか、あるいは、以下の処理方法１～３のいずれかによって得ることができる。

30

40

【 0 0 3 8 】

本発明において、比較的均一な活性分布を有する触媒とは、接触分解ユニットに供給された際に、初期活性が８０未満、７５未満、あるいは７０未満であり、自己均衡時間が０．１時間から５０時間までの間、０．２時間から３０時間までの間、あるいは０．５時間から１０時間までの間であり、均衡活性が３５から６０までの間、あるいは４０から５０までの間の触媒を意味する。比較的均一な活性分布を有する触媒は、熱水的熟成処理（例えば、以下の処理方法１～３のいずれか）によって得ることができる。

【 0 0 3 9 】

「低活性を有する触媒」および「比較的均一な活性分布を有する触媒」という表現で用

50

いられている「活性」とは、任意の個別の触媒の活性を意味しているのではなく、すべての触媒の平均マイクロ反応活性を意味している。

【0040】

触媒活性（例えば、平均活性、初期活性、および均衡活性等）は、従来技術の測定方法：Enterprise standard RIPP 92-90--Micro-reaction test method for catalytic cracking fresh catalysts, Petrochemical analytic method (RIPP test method), Yang Cuiding et al, 1990（以下、RIPP 92-90と称す）によって測定される。触媒の活性は、軽油マイクロ反応活性（MA）で表され、以下の式で計算される。 $MA = (\text{生成物内における } 204 \text{ 未満のガソリンの生産量} + \text{ガスの生産量} + \text{コークスの生産量}) / \text{原料油の合計重量} \times 100\% = \text{生成物内における } 204 \text{ 未満のガソリンの収率} + \text{ガスの収率} + \text{コークスの収率}$ 。軽油マイクロ反応ユニットの評価環境は（RIPP 92-90を参照）、 $420 \mu\text{m} \sim 841 \mu\text{m}$ の粒径を持ち、なおかつ5gの重量を持つ粒子に触媒をマイクロ粉碎する工程を含み、反応材料が235 ～ 337 の蒸留範囲を持つ軽油燃料であり、反応温度が460 であり、単位時間当たりの重量空間速度が 16 h^{-1} であり、触媒/油の比率が3.2である。

10

【0041】

触媒の自己均衡時間とは、800 の温度下かつ100%の蒸気下で熟成して均衡活性を得られるまでの間に要する時間である（RIPP 92-90参照）。

【0042】

比較的均一な活性分布を有する触媒は、熱水的熟成処理（例えば、以下の処理方法1～3のいずれか）によって得ることができる。

20

【0043】

触媒処理方法1では、

（1）比較的均一な活性を有する触媒を得るために、流動層（好ましくは、濃密相流動層）に新触媒を供給した後、蒸気に接触させ、特定の熱水環境下で熟成させ、

（2）比較的均一な活性を有する触媒を工業用接触分解ユニットの再生器に供給する。

【0044】

上記の処理方法1は、例えば以下のとおりに具体的に行われる。

【0045】

流動層（好ましくは、濃密相流動層）に新触媒を供給した後、流動層の底部に蒸気が供給される。比較的均一な活性を有する触媒を得るために、蒸気的作用により触媒の流動化が起こると同時に、触媒は蒸気によって熟成される。熟成温度は、400 から850

30

までの間、好ましくは500 から750 まで、より好ましくは600 から700 までの範囲内である。流動層の見かけの線速度は、 0.1 m/s から 0.6 m/s まで、好ましくは 0.15 m/s から 0.5 m/s までの範囲内である。熟成時間は、1時間から720時間まで、好ましくは5時間から360時間までの範囲内である。工業用接触分解ユニットの要件に従えば、比較的均一な活性分布を有する熱で再生する触媒を得るために、比較的均一な活性を有する触媒は工業用接触分解ユニットの再生器に供給される。

【0046】

触媒処理方法2では、

40

（1）比較的均一な活性を有する触媒を得るために、流動層（好ましくは、濃密相流動層）に新触媒を供給した後、蒸気および他の熟成媒体に接触させ、特定の熱水環境下で熟成させ、

（2）比較的均一な活性を有する触媒を工業用接触分解ユニットの再生器に供給する。

【0047】

上記の処理方法2の技術的な解決法は、例えば以下のとおりに具体的に行われる。

【0048】

流動層（好ましくは、濃密相流動層）に新触媒を供給した後、流動層の底部に蒸気および他の熟成媒体が供給される。比較的均一な活性を有する触媒を得るために、蒸気および他の熟成媒体的作用により触媒の流動化が起こると同時に、触媒は蒸気および他の熟成

50

媒体によって熟成される。熟成温度は、400 から850 まで、好ましくは500 から750 まで、より好ましくは600 から700 までの範囲内である。流動層の見かけの線速度は、0.1 m/s から0.6 m/s まで、好ましくは0.15 m/s から0.5 m/s までの範囲内である。他の熟成媒体に対する蒸気の重量比率は、0.20 から0.9まで、好ましくは0.40 から0.60 までの範囲内である。熟成時間は、1時間から720時間まで、好ましくは5時間から360時間までの範囲内である。工業用接触分解ユニットの要件に従えば、比較的均一な活性分布を有する熱で再生する触媒を得るために、比較的均一な活性を有する触媒は工業用接触分解ユニットの再生器に供給される。上記の他の熟成媒体には、空気、乾燥ガス、再生燃焼排気ガス、空気および乾燥ガスを燃焼することによって得られるガス、空気および燃料油を燃焼することによって得られるガス、および窒素ガス等の他のガスが含まれる。

10

【0049】

触媒処理方法3では、

(1) 流動層(好ましくは、濃密相流動層)に新触媒を供給すると共に、再生器内の熱で再生する触媒を他の流動層に供給し、2つの上記流動層において、新触媒および熱で再生する触媒を固体間熱交換し、

(2) 比較的均一な活性を有する触媒を得るために、熱交換が行われた新触媒を蒸気、あるいは上記と他の熟成媒体との混合物に接触させ、特定の熱水環境下で熟成させ、

(3) 比較的均一な活性を有する触媒を工業用接触分解ユニットの再生器に供給する。

【0050】

20

本発明の技術的な解決法は、例えば以下のとおりに具体的に行われる。

【0051】

流動層(好ましくは、濃密相流動層)に新触媒を供給し、熱で再生する触媒を他の流動層に供給すると同時に、2つの流動層において熱交換が行われる。蒸気、あるいは蒸気と他の熟成媒体との混合物は、新触媒を含む流動層の底部に供給される。比較的均一な活性を有する熟成触媒を得るために、蒸気、あるいは蒸気と他の熟成媒体との混合物の作用により新触媒の流動化が起こると同時に、新触媒は蒸気、あるいは上記と他の熟成媒体との混合物によって熟成される。熟成温度は、400 から850 まで、好ましくは500 から750 まで、より好ましくは600 から700 までの範囲内である。流動層の見かけの線速度は、0.1 m/s から0.6 m/s まで、好ましくは0.15 m/s から0.5 m/s までの範囲内である。熟成時間は、1時間から720時間まで、好ましくは5時間から360時間までの範囲内である。蒸気と他の熟成媒体との混合物の存在下において、他の熟成媒体に対する蒸気の重量比率は、0.4よりも大きく、好ましくは0.5から1.5までの範囲内である。工業用接触分解ユニットの要件に従えば、比較的均一な活性分布を有する熱で再生する触媒を得るために、熟成触媒は工業用接触分解ユニットの再生器に供給される。加えて、熟成工程後に蒸気は反応システムに供給されるか(回収蒸気、非コークス化蒸気、噴霧蒸気、および上昇蒸気からなる群から選択される1つ以上のものを接触分解ユニットの回収器、分離器、原料ノズル、および上昇前区域それぞれに供給することによって)、あるいは再生システムに供給される。熟成工程後に蒸気および他の熟成媒体の混合物は、再生システムに供給され、熱交換された再生触媒は再生器に戻って再利用される。他の熟成媒体には、空気、乾燥ガス、再生燃焼排気ガス、空気および乾燥ガスを燃焼することによって得られるガス、空気および燃料油を燃焼することによって得られるガス、および窒素ガス等の他のガスが含まれる。再生燃焼排気ガスは、本ユニットあるいは他のユニットから得ることができる。

30

40

【0052】

熱水的熟成処理により、工業用反応装置における触媒の活性および選択的分布はより均一的になり、触媒の選択性は明らかに改善され、乾燥ガスの収率およびコークスの収率は明らかに低減する。

【0053】

本発明の利点は以下の点にある：

50

1. 従来の等直径ライザー反応器あるいは流動層反応器を用いて本発明を実行する場合、単に処理量を低減すると共に反応時間を延ばすだけで本発明を実行することができる。

【0054】

2. 様々な直径を持つライザーを用いる場合、このような反応器には、従来のライザー反応器の底部を高い温度に保持し、追加の分解反応を行うための触媒/油の比率を保持し、かつ、反応器の上部における過分解反応および熱分解反応を抑制するという利点以外にも、オレフィンの異性化反応および水素転移反応を追加して行うために、反応器の中間部分および上部分の低い反応温度での反応時間を延ばすという利点がある。

【0055】

3. 本発明において提供される処理によって生成される液化石油ガス内のイソブテン含有量は、従来の処理と比較して30%よりも大きい値だけ増大し、ガソリン組成内のオレフィン含有量は30重量%よりも大きい値に増大し得る。

【0056】

本書内で使用しているように、複数形の形態を含まない旨を明確に記載していない限りは、単数形を表す文言(“a”、“an”、“the”)には複数形の形態が含まれる。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図1】ライザー反応器の概略図である。図中のb、c、d、およびeは、それぞれ上昇前部、第1反応区域、第2反応区域、出口区域、および水平管を表す。

【図2】本発明の第2の形態に係る最良の実施形態のフローチャートである。図中の引用符号は、それぞれ以下の通りに規定されている：1、3、4、6、11、13、17、および18はすべてパイプラインを表し；2はライザーの上昇前部を表し；5および7はそれぞれライザーの第1反応区域および第2反応区域を表し；8はライザーの出口区域を表し；9は分離器を表し；10は遠心分離機を表し；12は回収器を表し；14は再生される使用済触媒のための傾斜パイプを表し；15は再生器を表し；16は再生触媒のための傾斜パイプを表す。

【発明を実施するための形態】

【0058】

本発明は、異なる複数の実施形態等を含む。

【0059】

〔第1の実施形態〕

従来の等直径のライザー反応器の底部では、低活性の熱で再生する触媒、あるいは比較的均一な活性分布を持つ低活性の熱で再生する触媒と、予熱された原料油が接触し、分解する。合成された油、ガス、および使用済触媒は上昇し、内部に供給された冷却された再生触媒と接触する。その後、異性化反応および水素転移反応が行われる。反応後は、廃水が分離器に入る。反応生成物は分離され、再生される使用済触媒は取り除かれる。使用済触媒はその後、再生され、二分される。一方は、反応器の底部に入り、他方は、冷却された後、反応器の中間部分および下部分に供給される。

【0060】

〔第2の実施形態〕

従来の等直径のライザー反応器の底部では、低活性の熱で再生する触媒、あるいは比較的均一な活性分布を持つ低活性の熱で再生する触媒と、予熱された原料油が接触し、分解する。合成された油、ガス、および使用済触媒は上昇し、冷却物質および冷却された半再生触媒と接触する。その後、異性化反応および水素転移反応が行われる。反応後は、廃水が分離器に入る。反応生成物は分離され、再生される使用済触媒は取り除かれる。使用済触媒はその後、2段階再生器に供給されてコークスとなり、1段階目の再生器により再生された半再生触媒は冷却された後に反応器の中間部分および下部分に供給され、2段階目の再生器により再生された再生触媒は冷却されずに反応器の底部に直接供給される。

【0061】

〔第3の実施形態〕

従来のライザー流動層反応器を持つ接触分解ユニットでは、従来の分解原料はライザーの下部分から供給され、低活性の熱で再生する触媒、あるいは比較的均一な活性分布を持つ低活性の熱で再生する触媒と接触する。合成された油およびガスはライザーの上部に上昇し、冷却された触媒と接触し、引き続き当該触媒との反応を進める。反応後は、廃水が分離器に入る。反応生成物は分離され、再生される使用済触媒は取り除かれる。使用済触媒はその後、再生され、二分される。一方は、反応器の下部分に入り、他方は、冷却された後、反応器の上部に供給される。

【 0 0 6 2 】

〔第4の実施形態〕

本実施形態が、本発明の最良の実施形態である。

10

【 0 0 6 3 】

複数の様々な直径を持つライザー反応器を有する接触分解ユニットでは、従来の分解原料は第1反応区域の下部分から供給され、低活性の熱で再生する触媒、あるいは比較的均一な活性分布を持つ低活性の熱で再生する触媒と接触し、分解する。合成された油およびガスは第2反応区域の下部分に上昇し、冷却された触媒と接触し、水素転移反応および異性化反応が行われる。反応後は、廃水が分離器に入る。反応生成物は分離され、再生される使用済触媒は取り除かれる。使用済触媒はその後、再生され、第2反応区域の下部分に供給される。

【 0 0 6 4 】

本発明において提供される処理は、上記の実施形態に限定されるわけではない。

20

【 0 0 6 5 】

本発明において提供される処理は、図面の参照によってさらに規定されるが、本発明はこれに限定されるわけではない。

【 0 0 6 6 】

図2は、複数の様々な直径を持つライザー反応器を用いて、液化石油ガス内のイソブテン含有量およびガソリンオレフィン含有量を増大するための接触分解処理のフロー図である。装置およびパイプラインの形状ならびにサイズは、図面によって限定されるものではなく、具体的な状況に応じて決定されるものである。

【 0 0 6 7 】

上昇前蒸気は、ライザーの上昇前部2からパイプライン1を介して供給される。低活性の熱で再生する触媒、あるいは比較的均一な活性分布を持つ低活性の熱で再生する触媒は、ライザーの上昇前部に、再生触媒のための傾斜パイプ16を介して供給され、上昇前蒸気によって上昇される。ライザーの上昇前部からパイプライン4を介して予熱された原料油が供給されると共に、パイプライン3から噴霧蒸気が一定の割合で供給される。これらは高温の触媒と混合された後、第1反応区域に供給され、特定の環境下で分解される。パイプライン6からの反応ストリームおよび冷却物質、および/または冷却された触媒（図中に図示せず）は混合され、第2反応のために第2反応区域7に供給される。反応ストリームは、出口区域8に供給され、分離器9および遠心分離機10に反応ストリームを供給可能にするために、ストリームの線速度は加速される。その後、反応生成物はパイプライン11を介して分離システムに送られる。反応後は、再生される使用済触媒および運送コークスは回収器12に供給され、パイプライン13からの蒸気によって取り除かれる。その後、これらは、再生される使用済触媒のための傾斜パイプ14を介して再生器15に供給される。再生される使用済触媒はコークスにされ、パイプライン17からの空気中で再生される。この際、燃焼排気ガスは再生器からパイプライン18を介して回収され、熱で再生する触媒は再生触媒のための傾斜パイプ16を通して、ライザーの底部で再利用される。

30

40

【実施例】

【 0 0 6 8 】

以下の実施例は、本発明を実例で示すために用いられるものであり、本発明の範囲を制限することを意図するものではない。実施例および比較例において使用されている原料油

50

および触媒の特性は、それぞれ表 1 および表 2 に示されている。表 2 に記載されている触媒は、いずれもQilu Catalyst Factory社製の S I N O P E C によって生成されたものである。表 2 の触媒 Z C M - 7 を、8 0 0 下かつ 1 0 0 % の蒸気下で 1 2 時間および 3 0 時間それぞれの間熟成することによって、異なる活性（すなわち、6 7 および 4 5 の活性）を持つ 2 つの触媒 Z C M - 7 を得た。同様に、表 2 の触媒 C G P - 1 を、8 0 0 下かつ 1 0 0 % の蒸気下で 1 2 時間および 3 0 時間それぞれの間熟成することによって、異なる活性（すなわち、6 2 および 5 0 の活性）を持つ 2 つの触媒 C G P - 1 を得た。

【 0 0 6 9 】

〔実施例 1〕

本実施例では、本発明において提供される処理ならびに異なる活性を持つ複数の触媒を用いて、様々な直径を持つ中規模のライザー反応器において L P G（液化石油ガス）内のイソブテン含油量およびガソリン内のオレフィン含有量を増大するための環境について明らかにする。

【 0 0 7 0 】

上昇前部は直径 0 . 0 2 5 m、高さ 1 . 5 m であり；第 1 反応区域は直径 0 . 0 2 5 m、高さ 4 m であり；第 2 反応区域は直径 0 . 1 m、高さ 6 . 5 m であり；出口区域は直径 0 . 0 2 5 m、高さ 3 m であり；上昇前部、第 1 反応区域、第 2 反応区域、および出口区域の高さの総計は 1 5 m であった。第 1 反応区域および第 2 反応区域の結合部位の長手側面における二等辺四角形は 4 5 ° の頂角を持ち、第 2 反応区域および出口区域の結合部位の長手側面における二等辺四角形は 6 0 ° の底角を持っていた。

【 0 0 7 1 】

表 1 に記載の、予熱された原料油 B は反応器に供給され、蒸気の下で表 2 に記載の高温の触媒 Z C M - 7（4 5 の活性を持つ）と接触し、反応した。反応生成物は、L P G およびガソリンならびに他の生成物を得るために分離された。再生される使用済触媒は取り除かれ、再生器に供給された。再生触媒はコークスにされ、再利用された。

【 0 0 7 2 】

試験の実施環境、生成物分布、ならびにガソリンの特性は、表 3 に記載されている。

【 0 0 7 3 】

〔比較例 1〕

本例において用いた反応器のモデルおよび実施環境は、それぞれ実施例 1 とまったく同じである。本例において用いた原料油も表 1 に記載の原料油 B であり、用いた触媒も表 2 に記載の触媒 Z C M - 7 である。ただし、本例においては、触媒 Z C M - 7 が持つ活性が 6 7 である点だけ異なる。試験の実施環境、生成物分布、ならびにガソリンの特性は、表 3 に記載されている。

【 0 0 7 4 】

表 3 によれば、高い活性（すなわち、6 7 の活性）を持つ Z C M - 7 と比較して、低い活性（すなわち、4 5 の活性）を持つ Z C M - 7 を用いて得られるイソブテンの収率は 1 . 4 重量%から 2 . 0 重量%にまで増大し（4 2 . 8 6 % だけ増大）、ガソリン内のオレフィン含有量は 1 6 . 3 重量%から 2 9 . 3 重量%にまで増大したことが分かる。加えて、液体の収率もなお重量で 1 . 2 % 増大した。

【 0 0 7 5 】

〔実施例 2〕

本実施例では、本発明において提供される処理ならびに異なる活性を持つ複数の触媒を用いて、様々な直径を持つ中規模のライザー反応器において L P G 内のイソブテン含油量およびガソリン内のオレフィン含有量を増大するための環境について明らかにする。

【 0 0 7 6 】

上昇前部は直径 0 . 0 2 5 m、高さ 1 . 5 m であり；第 1 反応区域は直径 0 . 0 2 5 m、高さ 4 m であり；第 2 反応区域は直径 0 . 1 m、高さ 6 . 5 m であり；出口区域は直径 0 . 0 2 5 m、高さ 3 m であり；上昇前部、第 1 反応区域、第 2 反応区域、および出口区域の高さの総計は 1 5 m であった。第 1 反応区域および第 2 反応区域の結合部位の長手側

面における二等辺四角形は 45° の頂角を持ち、第2反応区域および出口区域の結合部位の長手側面における二等辺四角形は 60° の底角を持っていた。

【0077】

表1に記載の、予熱された原料油Bは反応器に供給され、蒸気の下で表2に記載の高温の触媒CGP-1(50の活性を持つ)と接触し、反応した。反応生成物は、LPGおよびガソリンならびに他の生成物を得るために分離された。再生される使用済触媒は取り除かれ、再生器に供給された。再生触媒はコークスにされ、再利用された。

【0078】

試験の実施環境、生成物分布、ならびにガソリンの特性は、表4に記載されている。

【0079】

〔比較例2〕

本例において用いた反応器のモデルおよび実施環境は、それぞれ実施例2とまったく同じである。本例において用いた原料油も表1に記載の原料油Bであり、用いた触媒も表2に記載の触媒CGP-1である。ただし、本例においては、触媒CGP-1が持つ活性が62である点だけ異なる。試験の実施環境、生成物分布、ならびにガソリンの特性は、表4に記載されている。

【0080】

表4によれば、高い活性(すなわち、62の活性)を持つCGP-1と比較して、低い活性(すなわち、50の活性)を持つCGP-1を用いて得られるイソブテンの収率は3.0重量%から4.1重量%にまで増大し(36.67%だけ増大)、ガソリン内のオレフィン含有量は18.2重量%から27.9重量%にまで増大したことが分かる。加えて、液体の収率もなお重量で0.8%増大した。

【0081】

〔実施例3および4〕

本実施例では、本発明において提供される処理ならびに複数の接触分解原料油を用いて、異なる様々な直径を持つ中規模のライザー反応器においてLPG内のイソブテン含油量およびガソリン内のオレフィン含有量を増大するための環境について明らかにする。

【0082】

これらの実施例において用いた反応器、触媒の種類、および触媒の活性は、それぞれ実施例2とまったく同じである。ただし、これらの実施例においては、用いた原料油が表1に記載の原料油Aおよび原料油Cである点だけ異なる。

【0083】

試験の実施環境、生成物分布、ならびにガソリンの特性は、表5に記載されている。表5によれば、イソブテンの収率はそれぞれ4.3重量%および2.1重量%であり、ガソリン内のオレフィン含有量はそれぞれ30.2重量%および22.2重量%であるのが分かる。

【0084】

〔実施例5〕

本実施例では、本発明において提供される処理ならびに異なる活性を持つ複数の触媒を用いて、様々な直径を持つ中規模のライザー反応器においてLPG内のイソブテン含油量およびガソリン内のオレフィン含有量を増大するための環境について明らかにする。

【0085】

上昇前部は直径0.025m、高さ1.5mであり；第1反応区域は直径0.025m、高さ4mであり；第2反応区域は直径0.1m、高さ6.5mであり；出口区域は直径0.025m、高さ3mであり；上昇前部、第1反応区域、第2反応区域、および出口区域の高さの総計は15mであった。第1反応区域および第2反応区域の結合部位の長手側面における二等辺四角形は 45° の頂角を持ち、第2反応区域および出口区域の結合部位の長手側面における二等辺四角形は 60° の底角を持っていた。

【0086】

予熱された原料油Bは反応器に供給され、蒸気の下で高温の触媒ZCM-7(45

10

20

30

40

50

の活性（平均活性）を持つ）と接触し、反応した。反応生成物は、LPGおよびガソリンならびに他の生成物を得るために分離された。再生される使用済触媒は取り除かれ、再生器に供給された。再生触媒はコークスにされ、再利用された。ユニット内に補充（補足）された触媒ZCM-7は、新ZCM-7（75の初期活性を持つ）を熱水処理することによって得られた。触媒に対する熱水処理は、本発明の触媒処理方法1（濃密相流動層を、650の熟成温度下で流動層の見かけの線速度を0.30m/sにして、100%の蒸気下で31時間の熟成時間で処理する）によって行われた。補充された触媒ZCM-7は、その後ユニット内で平衡触媒と混合され、ユニット内で熱水熟成された。補充された触媒に関して、ユニット内で45の触媒平衡活性を得るために求められる自己均衡時間は30時間であった。

10

【0087】

試験の実施環境、生成物分布、ならびにガソリンの特性は、表6に記載されている。

【0088】

〔実施例5A〕

本実施例において用いた反応器の種類および実施環境は、それぞれ実施例5とまったく同じである。本例において用いた原料油も表1に記載の原料油Bであり、用いた触媒も表2に記載の触媒ZCM-7であり、当該触媒もまた45の平均触媒活性を有している。ただし、ユニット内に補充された触媒ZCM-7は、熱水処理されていない、91の初期活性を持つ新触媒ZCM-7である点だけ異なる。新触媒ZCM-7は、その後ユニット内で平衡触媒と混合され、45の触媒平衡活性が得られるまでユニット内で熱水熟成された。試験の実施環境、生成物分布、ならびにガソリンの特性は、表6に記載されている。

20

【0089】

表6によれば、未処理の触媒ZCM-7と比較して、処理された触媒ZAM-7を加えることで得られた乾燥ガスの収率は1.7重量%から1.5重量%にまで減少し、コークスの収率は3.2重量%から2.7重量%にまで減少し、液体の収率は89.3重量%から89.8重量%にまで増大した（0.5%の増大）。イソブテンの収率ならびにガソリン内のオレフィン含有量は略同等であった。

【0090】

〔実施例6〕

本実施例では、本発明において提供される処理ならびに異なる活性を持つ複数の触媒を用いて、様々な直径を持つ中規模のライザー反応器においてLPG内のイソブテン含油量およびガソリン内のオレフィン含有量を増大するための環境について明らかにする。

30

【0091】

上昇前部は直径0.025m、高さ1.5mであり；第1反応区域は直径0.025m、高さ4mであり；第2反応区域は直径0.1m、高さ6.5mであり；出口区域は直径0.025m、高さ3mであり；上昇前部、第1反応区域、第2反応区域、および出口区域の高さの総計は15mであった。第1反応区域および第2反応区域の結合部位の長手側面における二等辺四角形は45°の頂角を持ち、第2反応区域および出口区域の結合部位の長手側面における二等辺四角形は60°の底角を持っていた。

【0092】

40

予熱された原料油Bは反応器に供給され、蒸気の下で高温の触媒CGP-1（50の平均活性を持つ）と接触し、反応した。反応生成物は、LPGおよびガソリンならびに他の生成物を得るために分離された。再生される使用済触媒は取り除かれ、再生器に供給された。再生触媒はコークスにされ、再利用された。ユニット内に補充された触媒CGP-1は、新CGP-1（72の初期活性を持つ）を熱水処理することによって得られた。触媒に対する熱水処理は、本発明の触媒処理方法1（濃密相流動層を、670の熟成温度下で流動層の見かけの線速度を0.30m/sにして、100%の蒸気下で28時間の熟成時間で処理する）によって行われた。補充された触媒CGP-1は、その後ユニット内で平衡触媒と混合され、ユニット内で熱水熟成された。補充された触媒に関して、ユニット内で50の触媒平衡活性を得るために求められる自己均衡時間は40時間であった。

50

【 0 0 9 3 】

試験の実施環境、生成物分布、ならびにガソリンの特性は、表 7 に記載されている。

【 0 0 9 4 】

〔 実施例 6 A 〕

本実施例において用いた反応器の種類および実施環境は、それぞれ実施例 6 とまったく同じである。本例において用いた原料油も表 1 に記載の原料油 B であり、用いた触媒も表 2 に記載の触媒 C G P - 1 であり、当該触媒もまた 5 0 の平均活性を有している。ただし、ユニット内に補充された触媒 C G P - 1 は、熱水処理されていない、9 5 の初期活性を持つ新触媒 C G P - 1 である点だけ異なる。新触媒 C G P - 1 は、その後ユニット内で平衡触媒と混合され、5 0 の触媒平衡活性が得られるまでユニット内で熱水熟成された。試験の実施環境、生成物分布、ならびにガソリンの特性は、表 7 に記載されている。

10

【 0 0 9 5 】

表 7 によれば、未処理の触媒 C G P - 1 と比較して、処理された触媒 C G P - 1 を加えることで得られた乾燥ガスの収率は 2 . 0 重量 % から 1 . 9 重量 % にまで減少し、コークスの収率は 3 . 0 重量 % から 2 . 5 重量 % にまで減少し、液体の収率は 8 8 . 7 重量 % から 8 9 . 3 重量 % にまで増大した (0 . 6 % の増大) 。イソブテンの収率ならびにガソリン内のオレフィン含有量は略同等であった。

【 0 0 9 6 】

〔 実施例 7 〕

本実施例では、本発明において提供される処理、異なる活性を持つ複数の触媒、ならびに中規模の従来のライザー反応器を用いて、生成物分布を改善するための環境について明らかにする。

20

【 0 0 9 7 】

予熱された原料油 B は反応器に供給され、蒸気の下で高温の触媒 Z C M - 7 (4 5 の活性 (平均活性) を持つ) と接触し、反応した。反応生成物は、L P G およびガソリンならびに他の生成物を得るために分離された。再生される使用済触媒は取り除かれ、再生器に供給された。再生触媒はコークスにされ、再利用された。

【 0 0 9 8 】

試験の実施環境、生成物分布、ならびにガソリンの特性は、表 7 に記載されている。

【 0 0 9 9 】

〔 比較例 3 〕

本例において用いた反応器のモデルおよび実施環境は、それぞれ実施例 7 とまったく同じである。本例において用いた原料油も表 1 に記載の原料油 B であり、用いた触媒も表 2 に記載の触媒 Z C M - 7 である。ただし、本例においては、触媒 Z C M - 7 が持つ活性が 6 7 である点だけ異なる。試験の実施環境、生成物分布、ならびにガソリンの特性は、表 8 に記載されている。

30

【 0 1 0 0 】

表 8 によれば、高い活性 (すなわち、6 7 の活性) を持つ Z C M - 7 と比較して、低い活性 (すなわち、4 5 の活性) を持つ Z C M - 7 を用いて得られるイソブテンの収率は 1 . 4 重量 % から 1 . 9 重量 % にまで増大し (0 . 5 % だけ増大) 、ガソリン内のオレフィン含有量は 2 5 . 6 重量 % から 3 1 . 7 重量 % にまで増大したことが分かる。加えて、液体の収率もなお重量で 0 . 9 % 増大した。

40

【表 1】

原料油番号	A	B	C
原料油の名称	真空軽油	硬化真空軽油	硬化真空軽油
密度 (20℃), kg/m^3	890.5	899.3	911.9
運動粘度, mm^2/s			
80℃	7.93	16.22	6.62
100℃	5.08	9.29	4.30
残留炭素, 重量%	0.7	0.30	0.17
凝固点, °C	40	44	16
塩基性窒素, ppm		293	4
全窒素, 重量%	0.16	0.08	0.011
硫黄, 重量%	0.53	0.12	0.017
炭素, 重量%	85.00	87.01	87.55
水素, 重量%	12.62	12.85	12.35
蒸留範囲, °C			
初期沸点	242	284	204
10%	322	394	290
30%	380	433	363
50%	410	463	406
70%	437	495	438
90%	480	/	490
最終沸点	516	/	/

10

20

30

【表 2】

触媒番号	A	B
商品ブランド	ZCM-7	CGP-1
ゼオライトの種類	USY	REY-USY-ZRP
化学成分, 重量%		
アルミナ	46.4	52.0
酸化ナトリウム	0.22	0.14
酸化鉄	0.32	0.30
見かけの密度, kg/m^3	600	740
細孔容積, ml/g	0.32	0.37
比表面積, m^2/g	217	263
粒径分布, 重量%		
0 ~ 40 μm	16.1	20.3
40 ~ 80 μm	54.1	/
> 80 μm	29.8	/

10

20

【表 3】

	実施例 1	比較例 1
触媒 ZCM-7 活性	45	67
反応温度, °C		
第 1 反応区域において	550	550
第 2 反応区域において	500	500
滞留時間, 秒	5.5	5.5
第 1 反応区域において	2.0	2.0
第 2 反応区域において	3.5	3.5
触媒/油の比率	5.0	5.0
蒸気/油の比率	0.1	0.1
生成物分布, 重量%		
乾燥ガス	1.4	1.8
LPG	17.3	17.5
LPG内のイソプテン	2.0	1.4
ガソリン	55.0	56.0
軽油	17.8	15.4
重油	6.0	5.6
コークス	2.5	3.7
液体の収率, 重量%	90.1	88.9
オクタン価		
RON	91.0	90.6
MON	80.7	80.5
蒸留範囲, °C		
IBP (初期沸点) ~FBP (最終沸点)	38~200	37~200
ガソリン成分		
パラフィン	40.5	50.6
ナフテン	7.3	8.2
オレフィン	29.3	16.3
芳香族化合物	22.9	24.9

10

20

30

40

【表 4】

	実施例 2	比較例 2
触媒 C G P - 1 活性	50	62
反応温度, °C		
第 1 反応区域において	550	550
第 2 反応区域において	505	505
触媒／油の比率	6.0	6.0
反応時間, 秒	6.0	6.0
第 1 反応区域において	1.3	1.3
第 2 反応区域において	4.7	4.7
蒸気／油の比率	0.1	0.1
生成物分布, 重量%		
乾燥ガス	1.8	2.1
L P G	28.5	29.1
L P G 内のプロピレン	10.6	9.4
L P G 内のイソブテン	4.1	3.0
ガソリン	42.9	43.0
軽油	18.0	16.5
重油	6.5	6.0
コークス	2.3	3.3
液体の収率, 重量%	89.4	88.6
ガソリンのオクタン価		
R O N	93.5	93.2
M O N	81.5	81.5
蒸留範囲, °C		
I B P ~ F B P	38 ~ 200	37 ~ 200
ガソリン成分, 重量%		
パラフィン	35.9	41.7
ナフテン	7.6	8.0
オレフィン	27.9	18.2
芳香族化合物	28.6	32.1

10

20

30

40

【表 5】

	実施例 3	実施例 4
原料油	A	C
実施環境		
反応温度, °C		
第 1 反応区域において	550	550
第 2 反応区域において	505	505
触媒／油の比率	6.0	6.0
反応時間, 秒	6.0	6.0
第 1 反応区域において	1.3	1.3
第 2 反応区域において	4.7	4.7
蒸気／油の比率	0.1	0.1
生成物分布, 重量%		
乾燥ガス	1.7	2.0
L P G	28.0	24.0
L P G 内のプロピレン	10.5	7.5
L P G 内のイソブテン	4.3	2.1
ガソリン	42.0	46.6
軽油	18.6	17.0
重油	6.9	7.5
コークス	2.8	2.9
液体の収率, 重量%	88.6	87.6
ガソリンのオクタン価		
R O N	93.2	93.0
M O N	81.2	81.1
蒸留範囲, °C		
I B P ~ F B P	38 ~ 200	38 ~ 200
ガソリン成分, 重量%		
パラフィン	35.4	41.9
ナフテン	7.8	8.3
オレフィン	30.2	22.2
芳香族化合物	26.6	27.6

10

20

30

40

【表 6】

	実施例 5	実施例 5 A
触媒 Z C M-7 活性	45	45
触媒活性分布	40~75	40~91
反応温度, °C		
第 1 反応区域において	550	550
第 2 反応区域において	500	500
滞留時間, 秒	5.5	5.5
第 1 反応区域において	2.0	2.0
第 2 反応区域において	3.5	3.5
触媒/油の比率	5.0	5.0
蒸気/油の比率	0.1	0.1
生成物分布, 重量%		
乾燥ガス	1.5	1.7
L P G	17.2	17.5
L P G 内のイソブテン	2.0	1.9
ガソリン	55.0	55.4
軽油	17.6	16.4
重油	6.0	5.8
コークス	2.7	3.2
液体の収率, 重量%	89.8	89.3
オクタン価		
R O N	91.2	91.0
M O N	80.7	80.5
蒸留範囲, °C		
I B P ~ F B P	38~200	37~200
ガソリン成分, 重量%		
パラフィン	40.0	40.3
ナフテン	7.5	8.2
オレフィン	29.8	28.4
芳香族化合物	22.7	23.1

10

20

30

40

【表 7】

	実施例 6	実施例 6 A
触媒 C G P - 1 活性	50	50
触媒活性分布	43~72	43~95
反応温度, °C		
第 1 反応区域において	550	550
第 2 反応区域において	505	505
触媒/油の比率	6.0	6.0
反応時間, 秒	6.0	6.0
第 1 反応区域において	1.3	1.3
第 2 反応区域において	4.7	4.7
蒸気/油の比率	0.1	0.1
生成物分布, 重量%		
乾燥ガス	1.9	2.0
L P G	28.7	28.9
L P G 内のプロピレン	10.5	10.0
L P G 内のイソブテン	4.0	3.9
ガソリン	42.4	42.8
軽油	18.2	17.0
重油	6.3	6.3
コークス	2.5	3.0
液体の収率, 重量%	89.3	88.7
ガソリンのオクタン価		
RON	93.4	93.2
MON	81.3	81.5
蒸留範囲, °C		
I B P ~ F B P	38~200	38~200
ガソリン成分, 重量%		
パラフィン	36.3	36.5
ナフテン	7.7	8.0
オレフィン	27.2	26.5
芳香族化合物	28.8	29.0

10

20

30

40

【表 8】

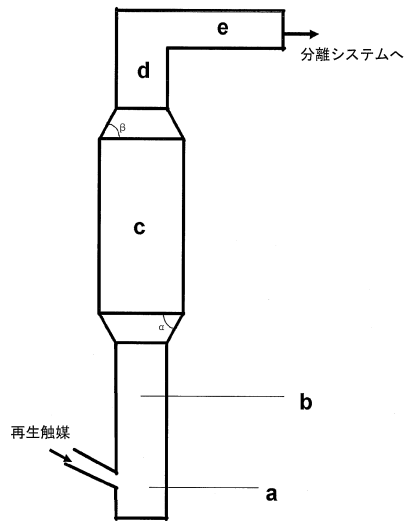
	実施例 7	比較例 3
触媒 ZCM 活性	45	67
反応温度, °C	520	520
触媒／油の比率	6.0	6.0
反応時間, 秒	4.5	4.5
蒸気／油の比率	0.1	0.1
生成物分布, 重量%		
乾燥ガス	2.3	2.6
LPG	15.3	15.6
LPG 内のイソブテン	1.9	1.4
ガソリン	49.3	50.1
軽油	20.6	18.6
重油	9.8	9.1
コークス	2.7	4.0
液体の収率, 重量%	85.2	84.3
ガソリンのオクタン価		
RON	90.6	90.1
MON	79.8	79.7
蒸留範囲, °C		
IBP～FBP	38～200	38～200
ガソリン成分, 重量%		
パラフィン	41.7	46.5
ナフテン	7.6	8.0
オレフィン	31.7	25.6
芳香族化合物	19.0	19.9

10

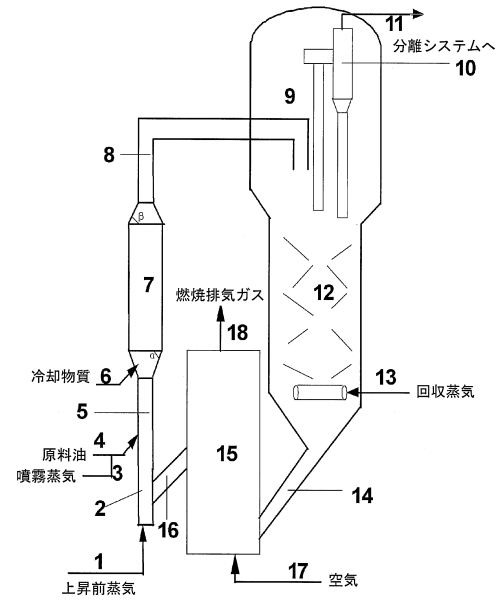
20

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 許友好
中華人民共和国 1 0 0 0 8 3 北京市海淀区学院路 1 8 号
- (72)発明者 崔守業
中華人民共和国 1 0 0 0 8 3 北京市海淀区学院路 1 8 号
- (72)発明者 劉四威
中華人民共和国 1 0 0 0 8 3 北京市海淀区学院路 1 8 号
- (72)発明者 姜楠
中華人民共和国 1 0 0 0 8 3 北京市海淀区学院路 1 8 号
- (72)発明者 劉銀亮
中華人民共和国 1 0 0 0 8 3 北京市海淀区学院路 1 8 号

審査官 村松 宏紀

(56)参考文献 米国特許第 0 5 2 3 4 5 7 5 (U S , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 1 0 G 1 / 0 0 - 9 9 / 0 0