

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-536249
(P2013-536249A)

(43) 公表日 平成25年9月19日(2013.9.19)

(51) Int. Cl.

C07C 5/32 (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01)

F |

C O 7 C 5/32
C O 7 C 11/04
C O 7 C 11/06

テーマコード（参考）

4H006

審查請求 未請求 予備審查請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2013-526146 (P2013-526146)
(86) (22) 出願日	平成23年8月25日 (2011. 8. 25)
(85) 翻訳文提出日	平成25年4月10日 (2013. 4. 10)
(86) 國際出願番号	PCT/US2011/049117
(87) 國際公開番号	W02012/027554
(87) 國際公開日	平成24年3月1日 (2012. 3. 1)
(31) 優先権主張番号	61/376, 755
(32) 優先日	平成22年8月25日 (2010. 8. 25)
(33) 優先権主張國	米国 (US)

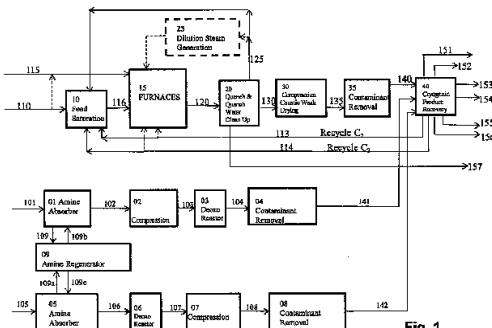
(71) 出願人 503282220
ストーン アンド ウェブスター プロセス テクノロジー インコーポレーテッド
アメリカ合衆国 テキサス州 77077
ヒューストン エンクレーブ パークウェイ 1430番
(74) 代理人 100107984
弁理士 廣田 雅紀
(74) 代理人 100102255
弁理士 小澤 誠次
(74) 代理人 100096482
弁理士 東海 裕作
(74) 代理人 100120086
弁理士 ▲高▼津 一也

最終頁に統ぐ

(54) 【発明の名称】製油所オフガス及び他の軽質炭化水素の希釈供給原料分解によるオレフィン製造方法

(57) 【要約】

本発明は、製油所飽和及び不飽和オフガスからとりわけオレフィンを生成する方法を対象とする。さらに、前記製油所流が熱分解炉に供給されるならば、別の反応器での脱酸素反応を経ることが不要となる。製油所オフガスを処理し、エチレン及びプロピレン等のオレフィンを生成する。石油化学工場、ガス分離工場、並びにエタン及びプロパンを含有する軽質ガスを生成する類似の工場からのガスは、本方法に有用である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つの上流原料製油用処理反応器及び少なくとも 1 つの下流熱分解炉を備える総合石油化学工場において、オレフィンを製造する方法であって、

a) 前記上流原料製油用処理反応器からのエタン及びプロパンの少なくとも 1 つを含む、オフガス流を得るステップと、

b) 前記オフガス流を熱分解炉のエタン、プロパン又は他の供給原料流と合わせて、前記混合流を希釈蒸気で飽和するステップと、

c) 前記下流熱分解炉において前記混合流を分解して、分解生成物を生成するステップと、

d) 前記分解生成物を水素、メタン、エチレン、プロピレン、重質生成物及び燃料流の 1 つ又は 2 つ以上に分離するステップと

を含む、方法。

【請求項 2】

オフガス流が、製油用蒸留ユニット、製油用ナフサ水素化処理ユニット、製油用接触改質ユニット、製油用蒸留水素化処理ユニット、製油用流動接触分解ユニット、製油用水素化分解ユニット、製油用ビスブレーキングユニット、製油用メロックスユニット、製油用コーリングユニット、製油用アルキル化ユニット、製油用二量化ユニット、製油用異性化ユニット、製油用蒸気改質ユニット、製油用アミンガス処理ユニット及び製油用クラウスユニットから得られる少なくとも 1 つである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

オフガス流が、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、アセチレン、エチレン、エタン、メチルアセチレン、プロパジエン、プロピレン、プロパン、ブタジエン、ブタン、ブテン、ベンゼン及びトルエンからなる群から選択される化合物の少なくとも 1 つを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

上流原料製油用処理反応器からのオフガス流を、C₃ 及び重質成分から C₂ 及び軽質成分を分離する分離プロセスにかけて、軽質成分流及び重質成分流を生成することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

熱分解炉のエタン及びプロパン供給原料が、製油用処理反応器から得たエタン及びプロパン並びに / 若しくは再生エタン及びプロパン、並びに / 又は任意の他の従来の分解炉用原料を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

熱分解炉が、エタン又はプロパンを分解するための少なくとも 1 つの熱分解炉である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

エタンを分解するための熱分解炉が、約 1000 °F ~ 2000 °F の分解反応ゾーン温度を有する、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

プロパンを分解するための熱分解炉が、約 1000 °F ~ 2000 °F の分解反応ゾーン温度を有する、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

混合流が、下流熱分解炉に直接導入される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

オフガスが、約 4 bara ~ 約 12 bara の範囲の圧力で下流熱分解クラッキング炉に導入される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

希釈蒸気が、蒸気対供給原料の重量ベースで 0.0 ~ 0.7 の範囲の量で存在する、請求項 1 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 1 2】

オフガス流に対する予備分留手段をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

予備分留手段が、オフガス流を脱エタン化することを含む、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

オフガス流が、飽和製油所ガスである、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 5】

オフガス流を下流熱分解にかけた後、前記オフガスを、C₃ 及び重質成分からC₂ 及び軽質成分を分離する分離プロセスにさらにかけて、軽質成分流及び重質成分流を生成する、請求項 1 に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

関連出願の相互参照

本出願は、本明細書に全体が記載されているものとして、参照により組み込まれている、2010年8月25日に出願した米国仮特許出願第61/376,755号の優先権を主張するものである。

【0 0 0 2】

本発明は全般的にはオレフィンの生成方法に関する。より詳細には、本発明は、軽質オレフィン（例えばエチレン及びプロピレン）及び関連する副産物を製油所飽和及び不飽和オフガス及び他の軽質炭化水素原料から生成する方法を対象とする。

20

【背景技術】

【0 0 0 3】

石油精製及び石油化学工業は、製油所生成物と他のプロセスとを新たに統合する機会をしばしば求めていた。所望の分野の一つは、様々な分離及び変換のプロセス、例えば、原油蒸留、流動接触分解、水素化分解、水素化処理、遅延コーニング、接触改質、芳香族化処理等により生成される製油所オフガスに関する。水素及び軽質炭化水素、例えばC₁ - C₆ 炭化水素の混合物を含有する多くの様々なオフガス流は、石油精製及び石油化学処理ステップ中に生成される。

30

【0 0 0 4】

これらの製油所オフガス流は、水素、エタン、プロパン及び他の化合物の潜在源であるが、多くの製油所及び石油化学オフガス流は、様々な経済的及び実用的な理由により、それらの水素含有量のためにも、又は他の有益な化合物、例えばオレフィンを生成するためにも用いられていない。オフガス流が用いられない経済的及び実用的な理由の一部としては、流量が低すぎること、圧力が低すぎること、有益な成分の含有量が低すぎること又は汚染物質レベルが高すぎることが挙げられる。オフガス流は、製油所／石油化学コンビナート全体で燃料としてしばしば消費されている。

【0 0 0 5】

長年にわたって、経済的压力により、製油所は、原油の重質留分さえもガソリン成分及び石油化学原料に変換するための努力をせざるを得なかった。例えば、水素化分解は、芳香族サイクル油、コーラー蒸留物及び他の比較的重質供給原料を分解して、それをディーゼル燃料、灯油又はナフサに再構成するために広く用いられている。反応器を出た粗流の成分の分離は、水素及び他のガスをフラッシング（flashing）することにより通常行われ、次いで、必要に応じて様々なストリッピング及び分留のステップが行われる。しかし、これらのプロセス中、かなりの量の軽質炭化水素オフガスは回収されない。

40

【0 0 0 6】

（本発明の実施に有用な）オフガス流を発生し得る製油所又は石油化学工場で行われる代表的な製油用処理反応器プロセスとしては、それだけに限らないが接触分解、接触改質、遅延コーニング、蒸留脱ろう、芳香族生成、アルキル化、異性化、水素化分解、水素化

50

、脱水素化及びオレフィン生成が挙げられる。また、他のオフガス流は、様々な製油用分留装置又は変換装置からプールオフガスを処理し、分留するために用いられる不飽和及び飽和ガスプラントから発生する。

【0007】

その結果、多数の異なる流が形成され、現在、更なる生成物回収を行う費用効果がないと思われる。したがって、これらのオフガスは、コンビナート全体で燃料としてしばしば用いられる。これらのオフガス流が、効率的に処理され、より高価値の生成物を得ることができる場合、より高い利益を実現できる。しかし、石油化学工場のオフガス流からのエチレン及びプロピレン等のオレフィンの回収は、経済面及び環境面で重要であるが、大量のエネルギーを消費する作業である。したがって、この目標を実現できる改良法が強く所望される。

10

【0008】

本明細書により詳細に開示されているように、本発明は、最初の前処理をほとんどしないか又は全くせずに、オレフィン及び他の有益な化合物を経済的及び実用的に生成するための供給原料として、様々な製油所及び石油化学の分留及び変換プロセスからのオフガスを利用する方法を提供する。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、製油用装置又は他の炭化水素処理装置からの少なくとも1つの供給原料及び少なくとも1つの下流熱分解炉からなる総合石油化学工場において、オレフィンを生成する方法を提供する。該方法は、上流処理装置（複数可）からのエタン及びプロパンの少なくとも1つを含む製油所オフガス流を得るステップと、オフガス流（複数可）を熱分解炉のエタン又はプロパン供給原料流及び/又は任意の他の従来の分解炉供給原料と合わせ、供給原料飽和装置において希釈蒸気で合わせた流を飽和させるか、又は合わせた流を希釈蒸気と混合するステップとを含む。該方法は、下流熱分解炉において合わせた流を分解し、分解生成物を生成するステップと、ユニット回収システムにおいて分解生成物を水素、メタン、エチレン、プロピレン、ブテン、重質生成物、燃料ガス流及び再循環流の1つ又は2つ以上に分離するステップとが続く。

20

【0010】

本発明の方法により、圧縮及び予備分留のプロセスへの相当な投資なしに、製油所オフガスに含有されるエタン、プロパン及び他の炭化水素をより有益な分解供給原料に改良できる。含有軽質ガス、主に水素及びメタンは、炭化水素分圧を低下させる希釈剤として作用し、これにより、プロピレンをごくわずかに削減することだけで所望のエチレンに対する収率の選択性が改善される。さらに、本発明の利点は、2.4~2.8 bara (35~40 psia) 等のより高いコイル出口圧力、及び/又は0.1~0.3、最も好ましくは0.15~0.2の範囲の低蒸気と炭化水素との比を組み合わせて実現でき、これにより最適な収率及びエネルギー効率が実現される。

30

【0011】

さらに、本発明は、前記エタン、プロパン及び重質供給原料の分解前のエタン及び重質供給原料からの水素及びメタン等の含有軽質ガスの圧縮、冷却及び分留を不要とするか、有意に低減することができる。含有酸素は、別の酸素除去設備に投資する必要なしに、一酸化炭素、二酸化炭素及び水に完全に変換される。

40

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】総合石油化学工場のオフガスからオレフィンを生成する先行技術の方法を示す略図である。

【図2】総合石油化学工場のオフガスからオレフィンを生成する本発明の方法を示す略図である。

【発明を実施するための形態】

50

【0013】

本明細書に引用される全ての言及は、開示内容に矛盾しない程度で参照により本明細書に組み込まれる。本明細書の説明は、多くの細目を含有するが、これらは、本発明の範囲を限定するものとして解釈されるべきではなく、単に本発明の現在好ましい実施形態の一部の例示を提供するものとして解釈されるべきである。したがって、本発明の範囲は、示された例よりも添付の特許請求の範囲及びその等価物により決定されるべきである。

【0014】

本明細書に範囲、例えば温度範囲、時間範囲、流量範囲又は寸法範囲が示されている場合、全ての中間範囲及び部分範囲、並びに該範囲に含まれる全ての個々の値は、本開示に含まれることが意図される。

10

【0015】

用いられた用語及び表現は、説明の用語として用いられ、限定するものではなく、このような用語及び表現の使用において、図示し説明した特徴又はその一部の任意の均等物を排除する意図はないが、特許請求された本発明の範囲内で様々な変更が可能であることが認識される。したがって、本発明は、好ましい実施形態及び任意選択の特徴により詳細に開示されているが、本明細書に開示された概念の修正及び変更を当業者が行うことができる、並びにこのような修正及び変更が、添付の特許請求の範囲に定義される本発明の範囲内であると解釈されることが理解されるものとする。

【0016】

一般に、本明細書で使用する用語及び語句は、当技術分野で認識される意味を有し、標準的なテキスト、学術誌及び当業者に公知の文脈を参照することにより見出すことができる。以下の定義は、本発明の文脈におけるその特定の用途を明確にするために提供される。

20

【0017】

本発明の目的のために、「製油用処理反応器」という語句は、石油化学精製において典型的な石油化学プロセスユニット (units) のいずれか1つを意味する。製油用処理反応器の例としては、原油蒸留 (crude distillation) ユニット (即ち、常圧蒸留 (atmospheric distillation) ユニット、減圧蒸留 (vacuum distillation) ユニット)、ナフサ水素化処理 (naphtha hydrotreater) ユニット、接触改質 (catalytic reformer) ユニット、蒸留水素化処理 (distillate hydrotreater) ユニット、流動接触分解 (FCC, fluid catalytic cracker) ユニット、水素化分解 (hydrocracker) ユニット、ビスブレーキング (visbreaking) ユニット、メロックス (merox) ユニット、コーリング (coking) ユニット (即ち、ディレードコーリング (delayed coking)、フルードコーラー (fluid coker) 及びフレキシコーカー (flexicoker))、アルキル化 (alkylation) ユニット、二量化 (dimerization) ユニット、異性化 (isomerization) ユニット、芳香族化 (aromatics) ユニット、蒸気改質 (steam reforming) ユニット、アミンガス処理 (amine gas treater) ユニット及びクラウス (claus) ユニットが挙げられる。

30

【0018】

本明細書で使用する場合、「オフガス」という用語は、上記製油用処理反応器プロセスのいずれか1つから生成される製油用処理反応器生成物、副産物若しくは廃棄物ガス流、又は任意の他の石油化学若しくはガス処理オフガス流を意味する。

40

【0019】

本発明は、製油用処理装置からのオフガス流から総合石油化学工場においてオレフィンを生成する独特な方法に関する。オレフィンは、多くの産業において広範な用途を見出している。例えば、オレフィンは、フィルム及び包装材料、通信、建設、自動車並びに家電等の多様な用途において基本構成要素に相当する。この重要な物質は、供給原料流に存在する飽和炭化水素をオレフィンに変換する炭化水素供給原料流の分解、又はFCCオフガス等の不飽和流からの軽質オレフィンの回収により一般に生成される。

【0020】

本発明の方法は、製油用処理反応器 (複数可) からの製油所飽和及びほぼ飽和オフガス

50

流を利用し、更なる処理により、又は更なる処理なしで、オフガス流を熱分解プロセスに送り、オレフィン及び他の有益な生成物を生成する。

【0021】

本発明の方法のためのオフガス流は、それだけに限らないが、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、アセチレン、エチレン、エタン、メチルアセチレン、プロパジエン、プロピレン、プロパン、ブタジエン、ブタン、ブテン及び重質C₅ + 炭化水素を通常含む。オフガス流は軽質オレフィン成分、通常C₂ - C₅ オレフィンも含み得るが、より高い炭素数を有するオレフィンも使用できる。オフガス流の源としては、通常、製油用流動接触分解(FCC)プロセスのガス分離セクションから回収された軽質ガス流、スイート製油所ガス、コーラーオフガス、軽質パラフィン(例えば、LPG)脱水素化ゾーン、飽和ガス分離装置からの流出物(effluents)又は2を超える炭素原子を有する大量の炭化水素を含有する他の種類のオフガスが挙げられる。

10

【0022】

オフガス流は、酸素、窒素及び他の汚染物質、例えばそれだけに限らないが硫化水素及び二酸化炭素を含有し得る。したがって、石油化学工場、ガス分離工場、及び当技術分野で周知であり、軽質ガスを生成する類似の工場からのガスは、本発明のオフガス流として有用である。

【0023】

現在特許請求されている方法の製油用処理反応器オフガス流は、少なくとも1つの下流熱分解クラッキング炉に直接送られる。本発明の方法は、下流熱分解クラッキング前のオフガス流の圧縮、冷却及び予備分留(pre-fractionation)等、現在実行されているプロセスの必要性をなくすか、又ははるかに低減させる。オフガスそれ自体、又は典型的なエタン若しくはプロパン供給原料と合わせた物は、更なる分留なしに熱分解システムに送られる。

20

【0024】

下流熱分解炉は、軽質及び/又は重質供給原料を熱分解するように設計され、オレフィン等の低沸点生成物を生成するように操作される管状蒸気分解炉を特に含む、任意の種類の従来の熱分解炉であってよい。本発明に有用な熱分解炉の例としては、以下のHalleeに対する米国特許第3,487,121号明細書、Stephensらに対する米国特許第3,972,682号明細書、Dixらに対する米国特許第4,020,273号明細書、Johnsonらに対する米国特許第4,765,883号明細書、Arisakiらに対する米国特許第5,181,990号明細書、Woebckeに対する米国特許第5,271,827号明細書及びDi Nicolantonioらに対する米国特許第6,419,885号明細書に開示されているものが挙げられる。上に言及した特許の各々の内容は、あらゆる目的のために参照により本明細書に組み込まれる。

30

【0025】

オフガス(複数可)は、所望のオレフィン化合物生成物(複数可)に必要な分解を行うのに任意の適切な条件で下流熱分解クラッキング炉(複数可)に送られる。したがって、オフガスは、約4bara～約12baraの範囲の圧力で下流熱分解クラッキング炉(複数可)に送られる。したがって、圧力範囲は、炉のコイル出口圧力に対応しており、主要軽質オレフィン、例えばエチレン及びプロピレンを生成するのに、通常、約1.2bara～約2.8baraの範囲であるが、最大約5bara又は最小約1baraであってもよい。

40

【0026】

熱分解炉供給原料は、別個に生成され、製油用処理反応器(複数可)のオフガス、エタン、プロパン及び他の選択された炉供給原料に加えられる希釈蒸気を含む。同様に、製油用処理反応器(複数可)のオフガスは、飽和装置において加湿され得る。炭化水素を分解するための希釈蒸気システム及び飽和システムは当技術分野で周知である。例えば、Haleに対する米国特許第3,487,121号明細書及びPettersenらに対する第4,940,828号明細書は、炭化水素を分解するための希釈蒸気について開示しており、その全

50

体が参照により本明細書に開示されている。分解は、蒸気対供給原料の重量ベースで通常約0.1～約0.4の範囲で希釈蒸気の存在下で発生するが、蒸気対供給原料の重量ベースは、最小0又は最大約0.7であってもよい。

【0027】

オフガス流が下流熱分解クラッキング炉に導入されると、分解反応が、所望のオレフィン化合物生成物（複数可）に必要な分解を行うのに任意の適切な条件で起こり得る。一般に、炉の分解温度は、約1000°F～約2000°F、好ましくは約1100°F～約1850°F、最も好ましくは1250°F～1650°Fの範囲であってよい。上に記載した条件に基づく炭化水素流体の滞留時間は、一般に約0.02秒～約0.5秒、より好ましくは約0.02秒～約0.2秒の範囲である。

10

【0028】

飽和炭化水素をオレフィン化合物に変換するのに必要とされる時間は、プロセスで用いられる炭化水素、所望されるオレフィン化合物（複数可）及びオフガス流の導入速度に応じて広範に変化し得る。一般に、オフガス流の流量は、分解炉の容量に応じて1分解コイル当たり約6000～約20000ポンド/時の範囲である。

【0029】

限定的な予備分留、例えば、それだけに限らないが（例えば、当技術分野で公知の脱エタン化カラムにおける）脱エタン化を伴う熱分解炉供給原料も本発明の方法で有用であり、供給原料のエタンリッチガス、プロパン及び重質成分の個別の分解を可能にし、最適なオレフィン収率を実現する。該方法により、熱分解炉供給原料から限定的に汚染物質が除去されてもよい。汚染物質除去の非限定的な例としては、酸性ガス、例えば硫化水素及び二酸化炭素を除去するためのアミン処理が挙げられる。本発明の方法で最も重要なことは、炉供給原料に含有される酸素が、一酸化炭素、二酸化炭素及び水に完全に変換され、したがって脱酸素反応器の必要性がなくなることである。

20

【0030】

オフガス流が下流熱分解にかけられると、公知の従来のプロセスを用いて、大量のエテン（エチレン）、エタン、プロピレン、プロパン及びメタンを含有する主にC₁～C₃ガス混合物が分離される。さらに、含有C₄～C₆成分も分留される。有意な量の水素は、少量のアセチレンと共に分解炭化水素ガスを通常伴う。アセチレン成分は、極低温操作の前又は後に除去できる（例えば、McCueらに対する米国特許出願第5,414,170号明細書参照）。分解オフガス流は、通常、周囲温度以下で及び少なくとも約2500kPa（350psig）、好ましくは約3700kPa（37.1kgf/cm²、520psig）の処理圧力で圧縮され、次いで極低温条件下の冷却トレインにおいていくつかの液体流及び気体メタン／水素流に分離される。より有益なオレフィン流は回収前に汚染物質が除去される。

30

【0031】

本明細書は、本出願人等がその発明としてみなす主題を明確に指摘する特許請求の範囲で完結するが、本発明は、本発明に基づく方法を実施するための好ましい実施形態の略図を例示する、添付の図面1及び2に関連して考慮される場合、よりよく理解されると考えられる。

40

【0032】

図1及び2において、飽和若しくはほぼ飽和製油所オフガス、又は他の軽質炭化水素供給原料（流101）は、例えばコーリング装置及び飽和製油所ガス装置から得られる。不飽和製油所オフガスは、例えば流動接触分解装置（流105）から得られるが、オフガスは、製油用処理反応器により生成された任意の飽和及び不飽和オフガスから得ることができる。図1及び2を参照して、飽和（又はほぼ飽和）オフガス流101は、約90°F～約130°Fの温度及び約120psig～約300psigの範囲の圧力で動作するアミン吸収装置01に送られる。当業者に周知であるように、アミン吸収装置01は、酸性ガスをオフガス供給流101から除去するためにアミン吸収装置01で用いられるアミン吸収剤を再生するためのアミン再生装置09に動作可能なように接続され、これは、10

50

9 (即ち、飽和ガス吸収装置からアミン再生装置へのリッチアミン) 及び 109b (即ち、アミン再生装置から飽和ガスアミン吸収装置へのリーンアミン) を通って動作可能なよう接続される。

【0033】

流 105 の例えは FCC ガスからの不飽和製油所ガスはアミン吸収装置 05 に送られ、これは 109a (即ち、不飽和ガス吸収装置からアミン再生装置へのリッチアミン) 及び 109c (即ち、アミン再生装置から不飽和ガスアミン吸収装置へのリーンアミン) を通ってアミン再生装置 09 にも動作可能なよう接続される。ライン 106 のアミン吸収装置 05 からの流出物は、選択的脱酸素反応器 06 に送られ、酸素は水に、酸化窒素はアンモニア及び水に変換される。

10

【0034】

図 1 の先行技術の実施形態において、流 102 のアミン処理飽和 (又はほぼ飽和) オフガスは、多段圧縮システム装置 02 において約 300 psig ~ 約 550 psig の範囲の圧力にて圧縮され、そこで、飽和オフガス流 103 (即ち、圧縮から脱酸素への飽和又はほぼ飽和オフガス) は、中間圧縮段階で、又は酸素変換のための最終圧縮段階の排出で配置され得る脱酸素反応器 03 に送られる。脱酸素反応器流 104 からの流出物 (即ち、脱酸素から汚染物質除去への飽和又はほぼ飽和オフガス) は、乾燥を含む汚染物質除去 04 に流れる。乾燥及び処理した飽和ガス流 141 (即ち、汚染物質除去から極低温回収への飽和又はほぼ飽和オフガス) は、別の又は連結した極低温生成物回収セクション 40 に流れる。

20

【0035】

図 1 の先行技術の実施形態において、107 を通る脱酸素反応器 06 からの不飽和ガス流出物 (即ち、脱酸素から圧縮への不飽和オフガス) は、単段又は多段圧縮システム装置 07 において約 300 psig ~ 約 550 psig の範囲の圧力に圧縮され、そこで、108 を通る不飽和オフガス流 (即ち、圧縮から汚染物質除去への不飽和オフガス) は、乾燥を含む、汚染物質除去装置 08 に送られる。乾燥及び処理した不飽和ガス流は、142 (即ち、汚染物質除去から極低温回収への不飽和オフガス) を通って、別の又は連結した極低温生成物回収セクション 40 に流れる。

20

【0036】

図 2 の特許請求された方法の実施形態において、131 を通る脱酸素反応器 06 からの不飽和ガス流出物 (即ち、脱酸素から分解ガスの圧縮までの不飽和ガス) は、主な分解ガスの圧縮、苛性洗浄及び乾燥のセクション 30 に送られる。これにより、図 1 の先行技術で具体化されているような圧縮と汚染物質除去とを、即ち、圧縮 07 と汚染物質除去 08 とを分ける必要性がなくなる。

30

【0037】

図 1 の先行技術の実施形態において、伝統的な熱分解液体供給原料 (C₄、C₅ 等を含有) 115 (即ち、伝統的な熱分解液体供給原料) 及び伝統的な熱分解ガス供給原料 (C₂、C₃ 等) 110 (即ち、伝統的な熱分解ガス供給原料) は、供給原料飽和装置 10 及び / 又は希釀蒸気発生装置 25 並びに熱分解炉 15 を含む、熱分解セクションに供給される。125 を通る処理水は希釀蒸気発生装置又は飽和装置に供給される。

40

【0038】

図 2 の特許請求された方法の特定の実施形態において、ライン 102 のアミン処理飽和オフガス (即ち、アミン吸収装置からの飽和又はほぼ飽和オフガス) は、ガス供給原料飽和装置 10 及び / 又は希釀蒸気発生装置 25、並びに熱分解炉 15 を含む、熱分解セクションに直接送られる。これにより、図 1 の先行技術に具体化されているような飽和ガスの圧縮と、脱酸素と、汚染物質除去とを、即ち、飽和又はほぼ飽和圧縮システム 02 と、飽和又はほぼ飽和脱酸素反応器 03 と、飽和又はほぼ飽和ガス汚染物質除去装置 04 とを分ける必要性がなくなる。

【0039】

したがって、本発明の方法により、図 1 に示されているような圧縮 02、脱酸素 03 及

50

び残りの汚染物質除去 0 4 の先行技術のステップが不要となる。現在特許請求されている方法は、図 1 に流 1 0 2 として示したアミン処理 0 1 飽和（又はほぼ飽和）ガスを対象とし、それを図 2 に示した熱分解炉の供給原料 1 1 0 に直接送る。さらに、不飽和ガス、例えば FCC ガスに対して、図 1 に示したように不飽和ガス圧縮 0 7 と不飽和ガス汚染物質除去 0 8 とを分ける必要がなくなる。

【 0 0 4 0 】

図 1 と 2 の両方に示した公知の従来の方式において、炉流出流 1 2 0（即ち、合わせた炉流出物）は急冷及び急冷水洗浄装置 2 0 で急冷され、次いで流 1 3 0（即ち、急冷から圧縮への分解ガス）は分解ガスの圧縮、苛性洗浄及び乾燥用装置 3 0 で圧縮される。また、装置 3 0 において、分解ガスは、苛性洗浄セクションでの酸性ガス除去を経て、当業者に公知の条件下で乾燥される。

10

【 0 0 4 1 】

図 1 と 2 の両方に示した公知及び従来の方法において、圧縮流出物は、分解ガスの汚染物質除去装置 3 5 において 1 3 5 を通って汚染物質除去を経る。最終生成物は、当業者に公知の条件下で 1 4 0（即ち、分解ガスから極低温生成物回収へ）を通って極低温生成物回収装置 4 0 において分離される。1 1 3 を通る再生エタン及び 1 1 4 を通る再生プロパンは、ガス供給原料飽和装置 1 0 及び炉への飽和ガス供給原料 1 1 6 を通って炉 1 5 に送られるか、又は直接炉 1 5 に送られる。極低温生成物回収装置 4 0 から、1 5 1 を通って水素生成物、1 5 2 を通って燃料ガス生成物、1 5 3 を通ってポリマー等級のエチレン生成物、1 5 4 を通ってポリマー（又は、化学）等級のプロピレン生成物、1 5 5 を通って粗（又は水素化）C₄ 生成物、1 5 6 を通って粗（又は水素化）熱分解ガソリン生成物が回収され、急冷及び急冷水洗浄装置 2 0 から熱分解燃料油生成物が回収される。

20

【 0 0 4 2 】

本発明を、好ましい実施形態を参照しながら説明してきたが、当業者であれば思い浮かぶであろう、様々な変更、付加及び削除を本発明の精神及び範囲から逸脱することなく加えることができる。

【 0 0 4 3 】

図 2 に示した方法の物質収支は、以下の予測的実施例の表に示されている。全ての装置は定常状態の連続流の条件に基づくものである。

【 0 0 4 4 】

30

【表1】

表1 本発明の方法で有用な供給原料の例示的全物質収支を示す。

表1

エチレンプラント		
供給原料	kg/hr	kTa
S/O C2	0.15	
S/O C3	0.3	
TLX Pout, psia	35.7	
全飽和ガス	155933.8	1309.844
炉に対するコークガス	90762	762.4008
炉に対する製油所C3	65476.19	550
回収に対するFCCガス	134968	1133.731
合計	447140	3755.976
生成物		
製油所に対するC4+	23652	198.6768
水素生成物	14690	123.396
燃料に対する残渣ガス	159936	1343.462
エチレン生成物	192976	1620.998
プロピレン生成物	33942	285.1128
粗C ₄ 生成物	9733	81.7572
粗熱分解ガソリン	10878	91.3752
燃料油	1333	11.1972
合計	447140	3755.976

10

20

30

【0045】

【表2】

表2: エタンリッチ供給原料としてオレフィンを生成する本方法において有用な
製油用処理反応器からの上流オフガス供給原料の予測的例を示す。

表2

エタン炉に対する供給原料		合計			例1: 飽和製油所 オフガス		例2: ユーカー オフガス		例3: エタン再生	
		kg/hr	mols/hr	wt%	kg/hr	wt%	kg/hr	wt%	kg/hr	wt%
1	水素	10428	5172.619	3.53	9431	9.87	997	1.1	0	0
2	メタン	57184	3564.421	19.36	14596	15.27	42588	46.92	0	0
3	CO	469	16.74342	0.16	0	0	469	0.52	0	0
4	アセチレン	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	エチレン	5524	196.906	1.87	0	0	4507	4.97	1017	0.93
6	エタン	212219	7057.499	71.85	68863	72.05	35672	39.3	107684	98.79
7	メチルアセチレン	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	プロパジエン	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	プロピレン	1810	43.01331	0.61	3	0	1502	1.65	305	0.28
10	プロパン	2390	54.1987	0.81	618	0.65	1772	1.95	0	0
11	1,3ブタジエン	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	1ブテン	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13	イソブテン	1259	22.43887	0.43	0	0	1259	1.39	0	0
14	シス2ブテン	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	トランス2ブテン	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16	イソブタン	46	0.791411	0.02	0	0	46	0.05	0	0
17	ブタン	782	13.45399	0.26	0	0	782	0.86	0	0
18	1,3シクロヘキサジエン	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	イソブレン	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	C13ペンタジエン	0	0	0	0	0	0	0	0	0
21	1ペンテン	0	0	0	0	0	0	0	0	0
22	イソペンタン	0	0	0	0	0	0	0	0	0
23	ペンタン	0	0	0	0	0	0	0	0	0
24	1ヘキセン	38	0.451505	0.01	0	0	38	0.04	0	0
25	ベンゼン	96	1.228957	0.03	0	0	96	0.11	0	0
26	トルエン	96	1.04187	0.03	0	0	96	0.11	0	0
27	オキシレン	38	0.35792	0.01	0	0	38	0.04	0	0
28	C9-200C	57	0.471074	0.02	0	0	57	0.06	0	0
29	燃料油	57	0.341317	0.02	0	0	57	0.06	0	0
30	N2	2854	101.8798	0.97	2068	2.16	786	0.87	0	0
	合計	295346		100	95579	100	90762	100	109005	100

【0046】

10

20

30

40

【表3】

表3：全てオレフィンを生成する本方法において有用である「フレッシュ (fresh)」製油所プロパン、飽和製油所ガスからのプロパンリッチ流及び製油所再生プロパンからのオフガス供給原料の予測的例を示す。

表3

プロパンリッチ炉に対する供給原料									
		合計		例4： フレッシュ製油所 プロパン		例6： 飽和製油所 ガスからの C ₃ リッチ流		例5： プロパン再生	
		kg/hr	wt%	kg/hr	wt%	kg/hr	wt%	kg/hr	wt%
1	水素	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
2	メタン	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
3	CO	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
4	アセチレン	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
5	エチレン	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
6	エタン	3301	2.36	655	1.00	2646	7.21	0	0.00
7	メチルアセチレン	7	0.01	0	0.00	0	0.00	7	0.02
8	プロパジエン	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
9	プロピレン	4423	3.17	2619	4.00	13	0.04	1791	4.78
10	プロパン	129985	93.10	60893	93.00	33447	91.13	35645	95.19
11	1,3ブタジエン	2	0.00	0	0.00	0	0.00	2	0.01
12	1ブテン	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
13	イソブテン	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
14	シス2ブテン	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
15	トランス2ブテン	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
16	イソブタン	1517	1.09	982	1.50	535	1.46	0	0.00
17	ブタン	389	0.28	327	0.50	62	0.17	0	0.00
18	1,3シクロペンタジエン	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
19	イソブレン	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
20	C13ペンタジエン	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
21	1ペンテン	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
22	イソペンタン	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
23	ペンタン	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
24	1ヘキセン	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
25	ベンゼン	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
26	トルエン	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
27	オキシレン	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
28	C9-200C	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
29	燃料油	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
	合計	139624	100.00	65476.19	100.00	36702	100.00	37445	100.00

【0047】

【表4】

表4：本方法の流出物及び回収生成物の予測的例を示す。

表4

複合炉流出物				
	例7： 全C2炉流出物		例8： 全C3炉流出物	
主要成分	エタン		プロパン	
主要成分の変換率%	65		74	
DS/HC, lb/lb	0.15		0.3	
TLX出口圧力, psia	35.7		35.7	
	kg/hr	wt%	kg/hr	wt%
水素	17906	6.062638	1705	1.221163
メタン	72443	24.52785	23172	16.59636
CO	683	0.231251	27	0.019338
アセチレン	862	0.291857	301	0.215584
エチレン	117974	39.9438	37109	26.57838
エタン	74252	25.14034	6989	5.005694
メチルアセチレン	57	0.019299	109	0.078068
プロパジエン	57	0.019299	76	0.054433
プロピレン	1602	0.542407	27446	19.6575
プロパン	256	0.086677	33826	24.22701
1,3ブタジエン	2219	0.751312	2078	1.488315
1ブテン	294	0.099543	1013	0.725536
イソブテン	20	0.006772	345	0.247097
シス2ブテン	50	0.016929	170	0.121758
トランス2ブテン	81	0.027425	217	0.155421
イソブタン	0	0	76	0.054433
ブタン	804	0.272219	309	0.221313
1,3シクロペンタジエン	365	0.123582	883	0.632426
イソプレン	0	0	18	0.012892
C13ペンタジエン	129	0.043677	461	0.33018
1ペンテン	79	0.026748	142	0.101704
イソペンタン	0	0	0	0
ペンタン	0	0	5	0.003581
1ヘキセン	100	0.033858	388	0.277895
ベンゼン	1417	0.47977	1573	1.126621
トルエン	163	0.055189	357	0.255692
オキシレン	116	0.039275	314	0.224895
C9-200C	77	0.026071	174	0.124623
燃料油	492	0.166582	338	0.242084
N2	2852	0.965634	0	0
合計	295350	100	139621	100

【0048】

本発明のある種の好ましい実施形態及び代替実施形態を、本発明を開示する目的で記載したが、開示された実施形態の修正は当業者であれば思いつく可能性がある。したがって、添付の特許請求の範囲は、本発明の精神及び範囲から逸脱することなく本発明の全ての実施形態及びその修正を扱うことが意図されている。

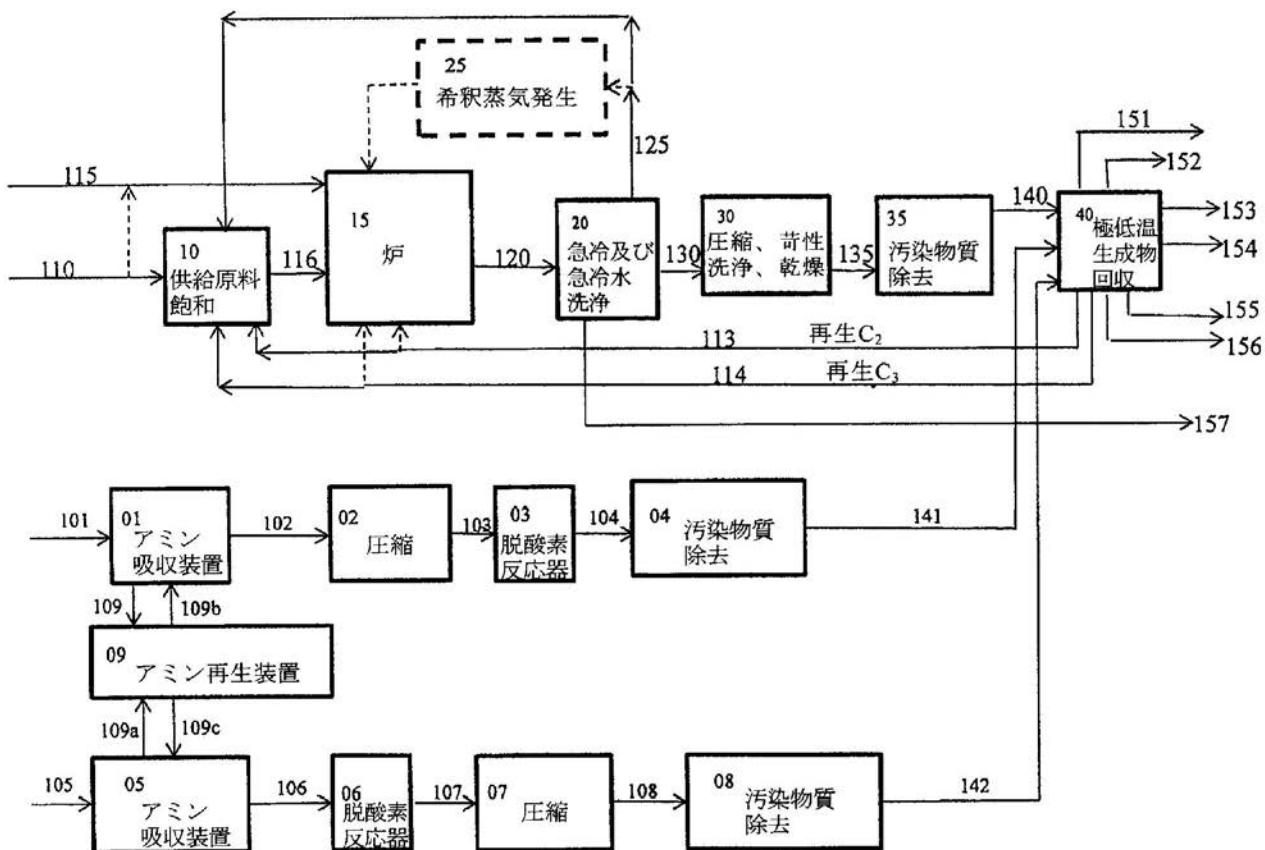
10

20

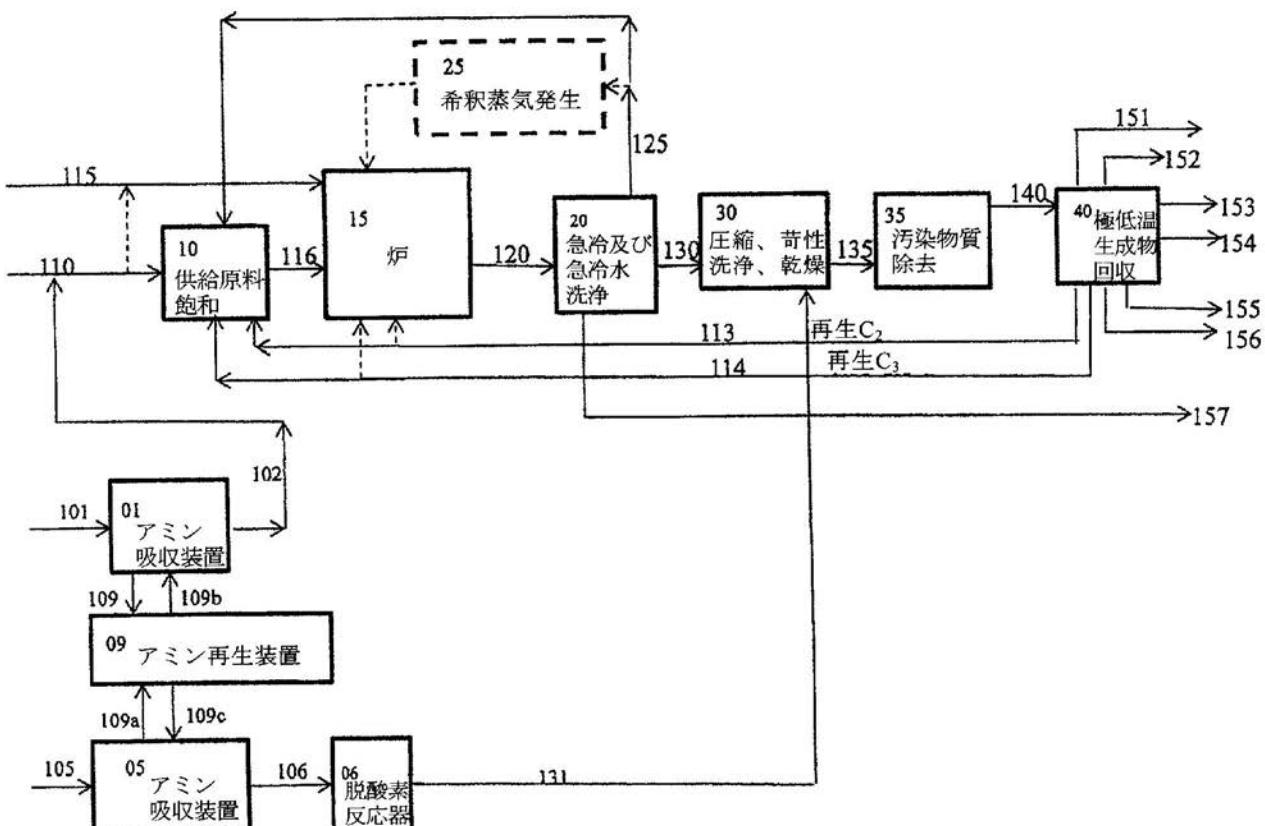
30

40

【図1】



【 図 2 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

CONTINUATION IN U.S.

International application No.

PCT/US 11/49117

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(8) - C07C 5/32 (2012.01)
USPC - 585/654; 585/303; 208/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC(8) -- C07C 5/32 (2012.01)
USPC -- 585/654; 585/303; 208/78

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

IPC(8) -- C07C 5/32; C07C (2012.01)
USPC -- 585/654; 585/303; 208/78Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
PubWest (PGPB, USPT, USOC, EPAB, JPAB); DialogWeb (File 348 European Patents Fulltext; File 349 WIPO/PCT Patents Fulltext); USPTO; Espacenet; Google Patents; Google Scholar; Google -- CRACK\$ ETHANE FURNACE HYDROGENAT\$ OFF-GAS PROPANE PYROLYS\$ REFINERY SATURATED

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4,464,189 A (Tedder) 07 August 1984 (07.08.1984) col 1, ln 16-21	1-15
Y	US 2,967,205 A (Coberly) 03 January 1961 (03.01.1961) col 1, ln 16-21; col 2, ln 26-31; col 8, ln 1-9; claim 8	1-15
Y	US 2006/0276679 A1 (Little et al.) 07 December 2006 (07.12.2006) Fig 2; para [0006]; [0011]; [0028]; [0047];	1-15
Y	US 6,171,472 B1 (Lokhandwala et al.) 09 January 2001 (09.01.2001) Fig 4; col 16, ln 14-19	4,12,13,14
A	US 2008/0045613 A1 (Dierickx) 21 February 2008 (21.02.2008) para [0009]; [0023]; [0024]; claim 1; abstract	1-15
A	US 5,220,097 A (Lam et al.) 15 June 1993 (15.06.1993) abstract; claim 8; claim 13	1-15
A	US 4,584,947 A (Chittick) 29 April 1986 (29.04.1986) abstract	1-15
A	US 4,520,217 A (Minet et al.) 28 May 1985 (28.05.1985) abstract	1-15
A	US 2,645,673 A (Hasche) 14 July 1953 (14.07.1953) col 1, ln 4-25	1-15

 Further documents are listed in the continuation of Box C.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 03 January 2012 (03.01.2012)	Date of mailing of the international search report 11 JAN 2012
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201	Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

フロントページの続き

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

(74)代理人 100131093

弁理士 堀内 真

(72)発明者 マラティー ウェイディー

アメリカ国 テキサス77077-4108 ヒューストン ドレクセルブルック ドライブ 1
1802

(72)発明者 マッキュー リチャード エイチ.

アメリカ国 テキサス77079 ヒューストン シルバーゲート ドライブ 838

(72)発明者 ブラウン デイビッド ジェイ.

ベルギー国 イットゥル ピー-1460 1 ル デ フラウ

(72)発明者 ラーソン ウィリアム

アメリカ国 テキサス77096 ヒューストン スペルマン ロード 5711

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC12 BC10 BC11 BC31 BD10 BE60