

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6158807号
(P6158807)

(45) 発行日 平成29年7月5日 (2017.7.5)

(24) 登録日 平成29年6月16日 (2017.6.16)

(51) Int.Cl.
C 1 O G 11/18 (2006.01)

F I
C 1 O G 11/18

請求項の数 8 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2014-523079 (P2014-523079)	(73) 特許権者	511304464
(86) (22) 出願日	平成24年7月27日 (2012.7.27)		サウジ アラビアン オイル カンパニー
(65) 公表番号	特表2014-521789 (P2014-521789A)		サウジアラビア王国 3 1 3 1 1 ダーラ
(43) 公表日	平成26年8月28日 (2014.8.28)		ン, ボックス 5 0 0 0
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/048612	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開番号	W02013/016660		弁理士 田中 光雄
(87) 国際公開日	平成25年1月31日 (2013.1.31)	(74) 代理人	100101454
審査請求日	平成27年4月20日 (2015.4.20)		弁理士 山田 卓二
(31) 優先権主張番号	61/512, 167	(74) 代理人	100104592
(32) 優先日	平成23年7月27日 (2011.7.27)		弁理士 森住 憲一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100172605
			弁理士 岩木 郁子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 下降流反応装置におけるパラフィン系ナフサの流動接触分解

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

主たる割合を占めるパラフィン系ナフサの供給ストリームを、低級オレフィン類のエチレン、プロピレンおよびブチレン、ならびにガソリンを高い割合で含む軽質炭化水素の反応生成物へ変換促進する方法であって、

a . 3 0 (8 6 ° F) ~ 2 0 0 (3 9 2 ° F) の範囲にて沸点を有する最低 4 0 重量 % のパラフィン系ナフサを含有する供給ストリーム、または最低 6 0 重量 % のパラフィン系ナフサとナフテン系化合物の組み合わせを含有する供給ストリームを、第一の下降流反応装置の頂部に導入し、それを触媒と混合すること ;

b . 供給ストリームと触媒の混合物が第一の反応帯での滞留時間を 0 . 1 秒 ~ 5 秒で、
4 8 0 (8 9 6 ° F) ~ 7 0 0 (1 2 9 2 ° F) の範囲にある操作温度で、触媒の供給ストリームに対する重量割合を 2 5 : 1 ~ 8 0 : 1 の範囲で第一の下降流反応装置を操作し、低級オレフィン類のエチレン、プロピレンおよびブチレン、ならびにガソリンを含む第一の反応生成物のストリームを生成すること ;

c . 第一の反応帯の下流にある第一のストリッパー帯において、第一の下降流反応装置にて生成された第一の反応生成物のストリームを使用済み触媒から分離すること ;

d . 第一の反応生成物のストリームを第一のストリッパー帯より回収すること ;

e . 第一の反応生成物のストリーム中に含有されるガソリンの少なくとも一部を第二の下降流反応装置に流すこと ;

f . 供給ストリームと触媒の混合物が第二の反応帯での滞留時間を 0 . 1 秒 ~ 5 秒で、

10

20

480 (896 °F) ~ 700 (1292 °F) の範囲にある操作温度で、触媒の供給ストリームに対する重量割合を 25 : 1 ~ 80 : 1 の範囲で第二の下降流反応装置を操作し、低級オレフィン類のエチレン、プロピレンおよびブチレン、ならびにガソリンを含む第二の反応生成物のストリームを生成すること；

g . 第二の反応帯の下流にある第二のストリッパ帯において、第二の下降流反応装置にて生成された第二の反応生成物のストリームを使用済み触媒から分離すること；

h . 第一および第二のストリッパ帯からの使用済み触媒を、補助熱源を備えた再生のための専用の再生槽に通し、該再生槽中の温度を上げ、該再生槽は使用済み触媒を受けること、使用済み触媒上に形成されたコークスの量は、再生槽に存する再生触媒の温度を操作温度の範囲にまで上げるのに十分ではなく、

再生槽は、その中に加熱された燃焼空気が通され、燃焼を支持してリフトを提供する触媒リフトライザー、および濃密相床を含み、および

補助熱源は、液体燃料および/または燃料ガスを該濃密相床に導入し、該燃料を燃やし、それにより再生触媒の温度を上げることがさらに含む；および

i . 熱再生触媒を第一の下降流反応装置の頂部および第二の下降流反応装置の頂部に再循環することを含む、方法。

【請求項 2】

パラフィン系ナフサの供給ストリームを 65 (149 °F) ~ 160 (320 °F) の範囲にある温度へ予め加熱し、ついでそれを第一の反応帯に導入する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

パラフィン系ナフサの供給ストリームを熱交換器または加熱炉で予め加熱する、請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

第一および第二の反応装置にある滞留時間が 0 . 2 秒 ~ 2 秒の範囲である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

第一および第二の下降流反応装置が連続して操作される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

第一および第二の反応生成物のストリームが、サイクロン式分離装置にて使用済み触媒から分離される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

第一および第二の反応帯の下流にある区域で、第一および第二の反応生成物および触媒にクエンチング流体を加えることをさらに含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

第一および第二の反応帯の下流にある使用済み触媒を蒸気で剥離することをさらに含む、請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願)

本願は、その内容がそのまま本明細書にて引用される、2011年7月27日出願の米国仮特許出願第 61 / 512167 号の利益を主張する。

【0002】

(発明の分野)

本発明は、パラフィン供給ストリームを接触分解させ、低級オレフィンの生成、特にプロピレンの生成を最適化するプロセスに関する。

【背景技術】

【0003】

(関連分野の記載)

歴史的には、原油処理単位から由来の直留軽質ナフサ（LSRN）は流動接触分解（FCC）ユニットにて分解された。重質ナフサは芳香族系ガソリンを生成するための改質装置の原料として使用され、そのプロセスは現在でも実施されている。アモルファス触媒および濃密相分解がFCC操作の一部を構成した。LSRNはガス、ガソリンおよびコークスに変換された。LSRNの変換は、操作条件に応じて、30%～50%の範囲にあった。現在のところ、現存するすべてのFCC装置は99%を超えて、ライザー分解プロセスを基軸とし、それは典型的にはパラフィン系ナフサストリームの分解には効果的でない。

【0004】

オレフィン系ナフサの接触分解は周知であり、現在、あらゆる型のFCC装置にて実施される。再循環された分解ナフサおよびFCCユニット、ビスプレーカーまたはコーカーからのオレフィン系ナフサは、その基質原料を用いてFCC反応装置のライザーにてプロピレンに容易に変換される。このプロセスにて、再循環より生成されるガソリンはオクタンおよび芳香族系炭化水素を多く含む。

【0005】

しかしながら、現在商業的に利用されるFCCプロセスは一つとしてLSRNを効率良く効果的に分解して、低級オレフィンおよびガソリンを高率にて生成できない。本明細書にて使用される場合、「低級オレフィン」はエチレン、プロピレンおよびブチレンを意味する。

【0006】

したがって、パラフィン系ナフサの供給ストリームを分解して軽質オレフィン生成物のストリーム、特にプロピレン含量の高いストリームを供給するプロセスを提供することが望ましい。パラフィン系ナフサの供給ストリームは、原油大気蒸留ユニットまたはトッパーから得ることができ、それは、天然ガスを回収する際の、または水素化処理（hydrotreater）もしくは水素化分解（hydrocracker）ユニットからの副生成物のストリームであるか、あるいは抽出プロセスから、または他の精製もしくは石油化学プロセスからの他の高パラフィン系ナフサのストリームである。

【発明の概要】

【0007】

したがって、本発明の目的は、パラフィン系ナフサの供給ストリームを分解して、低級オレフィンであるエチレン、プロピレンおよびブチレン、ならびにガソリンを高い割合で生成するプロセスを提供することである。

【0008】

本明細書に記載のプロセスは、専用の触媒再生装置からの触媒または触媒系を、触媒：オイルを25：1～80：1の重量割合で利用する独立した下降流反応帯に、流動触媒を用いて、特定の性質を有するパラフィン系ナフサを軽質オレフィン類、すなわちエチレン、プロピレンおよびブチレン、ならびに芳香族系ガソリンに変換する流動接触分解プロセスを広く包含する。

【0009】

主に、低級オレフィン類の、エチレン、プロピレンおよびブチレンと、ガソリンとからなる生成物のストリームを下降流反応装置にて生成する本明細書に記載のプロセスにて、供給ストリームは少なくとも約40%のパラフィン系ナフサを含有する供給ストリームに、あるいは最低60重量%のパラフィン系とナフテン系とを合わせた化合物を含有する供給ストリームに限定される。本明細書に記載のプロセスにて使用される供給ストリームは、オレフィン系化合物をわずか10%だけ、好ましくはそれより少ない量で含有すべきである。供給ストリーム中のオレフィン含量が増えるにつれて、パラフィン系化合物の変換は減少し、その結果、回収される反応生成物のストリーム中の低級オレフィン類の最適収量よりも小さくなる。

【0010】

本明細書にて使用されるように、「パラフィン系ナフサ」および「パラフィン系ナフサ

10

20

30

40

50

の供給ストリーム」は、約 232 (450 °F) までのペンタン (C₅) 炭化水素の範囲で沸点に達し、約 40 ~ 80 重量%の飽和パラフィン系成分を含有し、オレフィン系成分を約 10 重量%よりも少ない量で含有する、炭化水素の供給ストリームを包含する。「パラフィン系ナフサ」はまた、パラフィン系ナフサおよびナフテン系化合物を併せて含有する供給物を包含する。

【0011】

本明細書に記載のプロセスにて有用なパラフィン系ナフサの供給ストリームは、軽質、中質、重質パラフィン系ナフサを含み得る、パラフィン系化合物の高含量により特徴付けられる。それらは、原油を蒸留することにより、天然ガスを回収する際の副産物として、水素化処理、水素添加分解およびナフサ改質プロセスを介して、あるいは他の精製または石油化学工場からの他の沸点の範囲にあるナフサより得ることができる。それらはまた、フィッシャー - トロプシュ変換法より由来のナフサ、または石炭、油砂、シェール油または熱分解を起源とする非在来型油より得られるナフサも包含しうる。

10

【0012】

本明細書にて使用される「フルレンジ・ナフサ」は、30 (86 °F) ~ 200 (392 °F) に沸点を有する炭化水素の留分をいう。軽質ナフサは30 (86 °F) ~ 90 (194 °F) で沸点に達する留分であって、5 ~ 6 個の炭素原子を有する分子からなる。重質ナフサは90 (194 °F) ~ 200 (392 °F) で沸点に達し、6 ~ 12 個の炭素原子を有する分子からなる。パラフィン系ナフサの供給ストリームは主に飽和パラフィン系化合物を含み、残りの成分が、組成の降順にて、ナフテン類、芳香族およびオレフィン類とすることができ、オレフィン類の構成がストリーム全体の10重量%未満であるのが好ましい。

20

【0013】

本発明のプロセスにおいて使用するのに適したパラフィン系ナフサの供給ストリームは、原油または他の大気分画カラムより、および天然ガスの抽出プロセスより得ることができる。また、パラフィン含有の炭化水素を生成する他のプロセスからも得ることができる。例えば、オレフィン系および芳香族系供給ストリームよりパラフィン系炭化水素を生成する精製および石油化学の分野で利用される水素化処理、水素化分解および抽出プロセスが本発明のプロセスにて使用するのに適する。天然ガスの生成より得られ、ナフサの温度範囲にて沸点に達する、パラフィン系ナフサ含有のガス凝縮物が本発明のプロセスにて使用するのに適する。

30

【0014】

一般に、密度が軽いナフサほどパラフィン系化合物の割合が大きい。パラフィン系炭化水素を約 40 重量%よりも多く含有するが、約 315 (599 °F) よりも高い範囲で沸点に達し、当該分野にて重油とみなされない原料は、本発明のプロセスにて原料として使用するのに適している。

【0015】

凝縮物は、典型的な原油よりも組成中より軽質である、天然ガスの生成における副生成物である。天然ガス、または一定の範囲にて沸点に達するパラフィン系ナフサよりも重いケロシンまたは軽質ディーゼルなどの他の軽質留分から由来の凝縮物は、本発明における原料として使用するのに適している。

40

【0016】

重質留分が20重量%未満で、40重量% ~ 100重量%のナフサの沸騰範囲の材料を含有する凝縮物または軽質原油は、本発明のプロセスにおける原料として使用するのに適している。

【0017】

典型的な凝縮物は、全体として、約 50 % のナフサと、残りの 50 % が 315 (599 °F) まですべて沸点に達するケロシンまたはディーゼルとから主として構成され得る。ほんの微量のメタロポリフィリンおよびアスファルテンなどの汚染物質を有する、沸点が約 370 (398 °F) より高い原料も利用され得る。当業者によって理解されるように

50

、汚染物質は触媒毒であると考えられ、望ましくない化学反応も生じさせうる。

【0018】

本明細書に記載のプロセスは、

a．パラフィン系ナフサの供給ストリーム（上記したパラフィン系ナフサとナフテン系化合物を合わせた供給ストリームを包含する）を下降流反応装置の上部に導入する工程；

b．再生触媒を下降流反応装置に導入し、それをパラフィン系ナフサの供給ストリームと、触媒：供給ストリームを約25：1～80：1の範囲にある重量割合にて混合する工程；

c．触媒と供給ストリームの混合物を、温度が約480（896°F）～700（1292°F）の範囲に維持されている下降流反応装置にある反応帯に約0.1～5秒の滞留時間で通し、パラフィン系ナフサを分解させる工程；

d．低級オレフィンおよびガソリンを含有する反応生成物のストリームを使用済み触媒より分離する工程；

e．反応生成物のストリームを回収する工程；および

f．下降流反応装置からの使用済み触媒を再生のための専用の再生槽に移し、下降流反応装置に再循環させる工程を含む。

【図面の簡単な説明】

【0019】

本発明のプロセスを以下にさらに詳細に記載する。添付した図面に関して、その中で同一または類似する符号は同一または類似する構成部材に言及するように使用される。

【0020】

【図1】パラフィン系ナフサの供給ストリームまたはパラフィン系ナフサとナフテン系化合物を合わせた供給ストリームを接触分解するための装置の一の実施態様の模式図である。

【0021】

【図2】パラフィン系ナフサの供給ストリームまたはパラフィン系ナフサとナフテン系化合物を合わせた供給ストリームを接触分解するのに適する装置の一の実施態様の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本明細書に記載されるプロセスおよびシステムは、パラフィン系ナフサの供給ストリーム（上記されるパラフィン系ナフサとナフテン系化合物を合わせた供給ストリームを包含する）の流動接触分解に効果的である。パラフィン系ナフサの供給ストリームを、下降流反応装置の上部に、再生触媒と共に、触媒の供給ストリームに対する重量割合を約25：1～80：1の範囲で導入する。触媒と供給ストリームの混合物を、温度が約480（896°F）～700（1292°F）の範囲に維持されている下降流反応装置にある反応帯を約0.1～5秒の滞留時間で通し、該供給ストリームを分解する。低級オレフィンおよびガソリンを含有する反応生成物は使用済み触媒より分離され、回収される。使用済み触媒を下降流反応装置から再生のための専用の再生槽に移し、下降流反応装置に再循環する。

【0023】

簡潔にするため、通例使用される多くのバルブ、温度センサー、電気プロセスコントローラー等であって、流動接触分解の分野における当業者に周知のものは、添付した模式図には記入していない。例えば、エアサプライ、触媒ホッパーおよび燃焼排ガス操作および熱回収などの通常のFCCシステムに使用されるアクセスリーシステムも図示していない。同様に、補充および使用/平衡触媒の貯蔵のために設けられる、再生装置と取り外し可能な、未使用および使用済み触媒のホッパーも図示していない。

【0024】

図1に関して、一のシステム、下降流接触分解反応装置10および専用触媒再生ユニッ

10

20

30

40

50

ト 20 を含むシステムを模式的に図示する。本明細書に記載の方法を実施するにおいて、熱再生触媒は移送ライン 28 を介して運ばれ、反応装置 10 の上部に導入される。供給ライン 13 が、熱パラフィン系ナフサの供給ストリーム 12 をパラフィン系ナフサ供給物を加熱する予熱槽 70 から導入し、再生ユニット 20 から流入する再生触媒と混合する。予熱槽 70 は、熱交換器にて、例えば、熱源として過熱蒸気を用いて、供給物の温度を約 150 (302 °F) ~ 315 (599 °F) の温度に昇温させ、供給物をすべてまたは大部分を気化させ、それを複数の噴射ノズル 13 A を介して導入する。気化したパラフィン系ナフサと触媒の混合物は、約 480 (896 °F) ~ 705 (1301 °F) の温度に維持されている反応帯 14 に入る。触媒のナフサに対する割合は、一般に、重量に基づいて約 25 : 1 ~ 80 : 1、ある実施態様にて、約 30 : 1 ~ 50 : 1 の範囲にある。混合物の反応帯にある滞留時間は約 0.1 ~ 5 秒で、ある実施態様にて約 0.2 ~ 2 秒である。

10

【0025】

低級オレフィンのエチレン、プロピレンおよびブチレン、ならびにガソリンを含有する軽質反応生成物のストリームを、分解反応の他の副生成物と一緒に、反応生成物ライン 15 を介して回収し、さらなる分別、生成物の回収および処理のために取り出す。

【0026】

ストリップング蒸気をスチームライン 16 を介して入れ、比較的容易に除去可能な炭化水素を使用済み触媒より除去する。これらのガスは下降流反応装置 10 より排出され、ストリッパ槽 17 の上部に導入され、そこでこれらの混合ガスは、既知のプロセスに従って反応生成物を回収するために、一または複数のサイクロン型分離装置 18 を通り、ライン 15 を介してストリッパ槽の外に出す。

20

【0027】

下降流反応装置 10 からの使用済み触媒はストリッパ槽 17 より移送ライン 19 を介して排出され、触媒再生装置 20 の下部より伸びる、ジブチューブ (dip tube) 21 (例えば、リフトライザー) の下部末端に導入される。ジブチューブ 21 の末端で使用済み触媒の移送ライン 19 の下方から、熱交換器 72 または他の加熱装置を通過した熱風を加圧エアライン 22 を介して導入する。下降流反応装置 10 の操作について、さらなる詳細な記載を本明細書にて提供する。

【0028】

下降流反応装置 10 についての器具の配置および選択ならびに特定の操作の特徴およびパラメータは、パラフィン系ナフサフィードの特定量および流速に依存し、最終的には原料に応じて変化する。ある特定の操作条件は、下記に、および実施例に記載される。

30

【0029】

上記されるように、680 (1256 °F) ~ 815 (1499 °F) で加熱再生された触媒を、再生装置 20 から、例えば、下方に向かう、通常は移送ラインまたは立て管と称される、コンデットまたはパイプ 28 を介して、下降流反応装置 10 の頂部にある取り外し式のウェルまたはホッパー 11 および上記した反応帯 14 に移す。熱触媒流は、反応帯 14 の混合帯またはフィード射出帯 14 A に入る前に、ウェル 11 にて安定化される。圧力安定化ライン 30 は下降流反応装置 10 の頂部を再生装置 20 の頂部を連結し、2 つの槽の間で圧力が容易に平衡となるようにする。

40

【0030】

パラフィン系ナフサの原料は、再生触媒を下降流反応装置 10 に導入する箇所のすぐ近傍に配置された複数のフィード射出ノズル 13 A を介して混合帯 14 A に射出される。複数の射出ノズル 13 A は触媒およびオイルの完全かつ均一な混合物を産生する。パラフィン系ナフサの原料が熱触媒と接触すると、分解反応が生じる。炭化水素の分解生成物および未反応のナフサ供給物の反応性蒸気および触媒の混合物は、下降流反応装置の反応帯の残りの部分を速やかに流れ、該反応装置の底部にある迅速分離帯 31 に流入する。混合物の反応帯での滞留時間は当該分野にて公知の装置および操作に従って調節される。

【0031】

50

特定の実施態様にて、サイクロン型分離装置は、米国特許第 6 1 4 6 5 9 7 号の記載に従って、構築かつ操作される。なお、かかる文献の開示は本明細書にそのまま引用される。この型の分離装置の態様は、下降流反応装置からの触媒および生成物の蒸気の反応混合物を、反対側が平板で密封されている内側シリンダーに入れることである。シリンダーの側面には、軸方向に伸長し、円周方向にて一定の間隔で複数の細長いスリットが設けられており、同数の曲線状の、または平坦な案内羽根が取り付けられている。これらのスリットおよび羽根は、軸方向に伸長しており、流れる触媒および蒸気の混合物の経路を変更し、その混合物を内側と別の外側のシリンダーの間で定められる空間に導く。この環状間隙に入った混合物は案内羽根により内側シリンダーの本体の円周方向にらせん状に流れることを強いられ、その結果としてスパイラルフローにより発生した遠心力によって固形粒子が該蒸気より分離される。触媒は分離装置から外側シリンダーの底部より出て行き、蒸気は該分離装置から外側シリンダーの頂部より出て行く。

10

【 0 0 3 2 】

反応温度、すなわち、下降流反応装置の出口温度は、再生装置 2 0 から取り外し可能なウェル 1 1 および混合帯 1 4 A への再生触媒の流れを調節する触媒のスライド弁（図示せず）を開閉することにより調節される。吸熱分解反応に要する熱は、再生触媒により供給される。熱再生触媒の流速を変えることにより、操作の厳格性または分解条件を調節し、軽質オレフィン系炭化水素およびガソリンを所望の収量で生成することができる。

【 0 0 3 3 】

温度を制御する必要があるならば、分離装置に入る直前の反応帯 1 4 の底部付近にナフサ供給物、再生分解ナフサまたは他の軽質オレフィン系炭化水素のためのクエンチインジェクション 5 0 を設けることができる。このクエンチインジェクションは、分解反応を速やかに抑え、または停止させ、分解の厳格性を調節するのに利用することができ、付加されたプロセスに柔軟性を提供する。

20

【 0 0 3 4 】

迅速分離帯 3 1 は、下降流反応装置 1 0 の末端部と共に、触媒ストリッパ 1 7 と称される大きな槽の上部に収容される。迅速分離装置は、反応性蒸気と触媒を、直接的にストリッパ槽 1 7 の頂部に方向付ける。

【 0 0 3 5 】

反応装置の蒸気ストリームは、迅速分離装置 3 1 の出口からストリッパ槽 1 7 中に上方に移動され、ストリップされた炭化水素生成物の蒸気および槽 1 7 の触媒剥離セクションからの剥離ガスと合わさって、さらに混入した触媒粒子を蒸気より分離する、サイクロン 1 8 などの一般的分離手段に通される。該サイクロンにより分離装置から除去される触媒は、剥離セクションにある迅速分離装置より回収される触媒の床の中に排出するためのサイクロンジブレッグ (dipleg) (図示せず) を介してストリッパ槽 1 7 の底部に向かう。

30

【 0 0 3 6 】

合わせた蒸気のストリームをサイクロンに通し、反応生成物のストリームとしてストリッパ槽の外側に出した後、該蒸気ストリームは、一般に反応装置の蒸気ライン 1 5 と称されるコンデットまたはパイプを介して適当な生成物回収システムに向かう。

40

【 0 0 3 7 】

迅速分離装置およびサイクロンジブレッグからの触媒は、その中に蒸気などの適当な剥離ガスが蒸気ライン 1 6 を介して導入される触媒の剥離セクションを含むストリッパ反応装置槽 1 7 のより低いセクションに流れる。その剥離セクションには、触媒のポアまたは触媒粒子の間に残っている炭化水素を取り除くために、その全体にわたって、下方に流れる触媒が、蒸気であり得る上方に流れる剥離ガスと対向して通るような、数個のバッフルまたは構造化パッキン (図示せず) が設けられている。

【 0 0 3 8 】

剥離された使用済み触媒は、燃焼用空気ストリーム 2 2 の一部により、再生装置 2 0 の終点であるリフトライザー 2 1 を介して移送される。次に、使用済み触媒をコンデット 2

50

3を介して導入される付加的な燃焼用空気と接触させ、蓄積したコークスの燃焼を調節する。燃焼排ガスをコンデット24を通して再生装置より除去する。再生装置中、副生成物であるコークスの燃焼により生成される熱を触媒に移し、反応装置槽10での吸熱分解反応のための熱を提供するのに必要な温度まで上げる。

【0039】

再生装置20を操作する方法の特定の実施態様にて、分解プロセスにて触媒上に形成されるコークスは濃密相床41にて燃やされ、触媒活性は該触媒が下降流反応装置10に再循環させる前に復元される。触媒を再生することにより得られる熱は、再生触媒により再生装置から下降流反応装置に移動する。この熱触媒を下降流反応装置射出帯への入口にあるフィード射出セクションにてナフサと混合する。この熱触媒は、パラフィン系ナフサを気化し、分解反応を下方向に向かって流れる反応帯で開始させるのに必要な熱を移動させ、上記されるようにパラフィン系ナフサを分解する。

10

【0040】

パラフィン系ナフサの供給ストリームの分解反応にて、ユニット全体の操作効率は、分解反応の間に生成されるコークスの量が限定的であることで悪影響を受ける。再生装置20で燃焼された場合に、生成されるコークスの量は、下降流反応装置中のパラフィン系ナフサの分解反応に必要とされる温度まで触媒を加熱するのに、および約660 (1220 °F) ~ 815 (1499 °F)の望ましい再生温度を達成するのに、十分ではない。

【0041】

20

したがって、本明細書に記載のプロセスのある実施態様にて、反応装置と再生システムの組み合わせにおいて熱平衡を達成するためには、燃料の添加が必要とされる。ストリッパ用トーチオイルと称される燃料を、ストリッパ燃料ライン52の末端にあるノズルを介して剥離帯17にある触媒に添加する。この燃料が剥離される使用済み触媒により吸着され、後に再生装置20にて燃焼され、触媒を昇温させる。触媒床内での十分な燃焼および熱生成を確保するために、再生装置用トーチオイルと称される燃料も再生装置の燃料ライン53の端部にあるノズルを介して濃密床に射出され、そこで消費されて付加的な熱を触媒に提供する。

【0042】

ストリッパ用トーチオイルおよび再生装置用トーチオイルの燃料は供給源が同一または別とすることができる。適当な燃料はリーンオイルあるいはナフサ、ケロシン、ディーゼル、ファーンズオイル、熱分解オイルまたは精製または石油化学工場から由来の他の副生成物のストリームなどの軽質炭化水素オイルであり、触媒、鉄スケールまたはコークスなどの微量の固形微細材料、ならびにニッケル、バナジウム、ナトリウム、カルシウムなどの触媒を汚染し、失活させる可能性のある微量の触媒汚染物質を含有する。

30

【0043】

主にブタンおよびプロパンを含有する燃料ガスまたは液化石油ガス(LPG)を用いて、再生装置20での再生装置用トーチオイルを捕捉することもできる。分解されるナフサの副生成物も該プロセスに必要な燃料のすべてまたは一部として使用され得る。

【0044】

40

空気ヒーター72は、スタート・アップで、必要ならば、連続的使用で、空気を約650 (1202 °F)まで加熱し、触媒を再生するための付加的な熱を付与し、プロセス全体の熱平衡を満足させるために設けられている。空気ヒーターに提供される燃料は燃料ガスまたはLPGとすることができる。空気コンプレッサー(図示せず)は、スタート・アップのため、および熱風を触媒リフトライザーに供給し、再生するという連続的操作のためにライン40を介して空気ヒーター72に空気を供給する。

【0045】

本明細書に記載のプロセスにて使用され得る触媒または触媒システムは限定されるものではない。特定の実施態様にて、適当な触媒成分はゼオライトおよびマトリックスである。FCCプロセスでの使用に適するゼオライトは、Y型、H-EY型、USY型およびR

50

E - U S Y 型である。特定の実施態様にて、F C C プロセスにて低級オレフィンを生成し、ガソリンオクタンを増加させるのに使用される適当な形状選択的触媒は Z S M - 5 ゼオライト結晶および他のペンタシル型触媒構造物である。このペンタシル構造物は、他のゼオライトおよびマトリックス成分との一の成分として、あるいは添加剤として触媒粒子とすることができる。この Z S M - 5 添加剤は他の分解触媒ゼオライトおよびマトリックス構造物と混合され、好ましくは本明細書に記載の方法にて使用され、下降流反応装置におけるパラフィン系ナフサの分解を最大かつ最適とすることができる。

【 0 0 4 6 】

適当な触媒成分の例が、米国特許第 5 9 0 4 8 3 7 号および第 6 0 4 5 6 9 0 号に記載されており、それらは本明細書に引用される。マトリックスは、カオリン、モンモリロナイト、ハロイサイトおよびベントナイトなどのクレイ、およびアルミナ、シリカ、ボリア、クロミア、マグネシア、ジルコニア、チタニアおよびシリカ - アルミナ、ならびにそれらの混合物などの無機多孔性酸化物を包含する。

10

【 0 0 4 7 】

超安定性 Y 型ゼオライトに加えて、その各々が超安定性 Y 型ゼオライトよりも小さな細孔を有する、結晶アルミノシリケートまたはシリコアルミノホスフェート (S A P O) を含む触媒が使用され得る。アルミノシリケートゼオライトおよび S A P O は Z S M - 5、S A P O - 5、S A P O - 1 1 および S A P O - 3 4 を包含する。ゼオライトまたは S A P O は超安定性 Y 型ゼオライトを含有する触媒粒子に含まれ得、あるいは他の触媒粒子に含有され得る。

20

【 0 0 4 8 】

加えて、フェリエライトおよびモレキュラーシーブなどの他のゼオライトおよび柱状クレイとして一般に知られているインターレースドクレイのマトリックスもまた、本発明のプロセスにて使用され、下降流反応装置におけるパラフィン系ナフサの分解を最大かつ最適とすることができる。

【 0 0 4 9 】

触媒または触媒システムは、下方に流れる反応帯にて機能し、ガスおよびコークスの望ましくない副生成物を最小としながら、ナフサフィードから低級オレフィンを高割合で生成するような最適条件下でパラフィン系ナフサを分解する。

【 0 0 5 0 】

30

図 2 は、第一の下降流反応装置のライン 1 5 より回収される反応生成物のストリームを分別操作 (図示せず) に供し、別個の最終生成物のストリームとして、低級オレフィン、すなわち、エチレン、プロピレンおよびブチレン、ならびにガソリンを回収する、さらなる実施態様を示す。軽質サイクルオイルおよびスラリーオイルからなる残りの副生成物を回収する。乾燥ガスとしての水素およびメタン、および軽質炭化水素のエタン、メタン、プロパンおよびブタンを含む他の副生成物を回収し、他の精製および石油化学プロセスにて使用され、あるいはまた触媒を本発明のプロセスにて再生する際の燃料として使用され得る。

【 0 0 5 1 】

精留装置にて回収されるガソリンは、再循環ストリーム 6 2 として隣接する補助下降流反応装置 6 0 に流れ、さらに分解されて、第一下降流反応装置 1 0 から由来のガソリン生成物で生成される C₅、C₆ および高級オレフィン種から付加的なプロピレンを生成する。再循環ストリーム 6 2 を熱交換器 7 3 にて加熱し、その加熱された再循環ストリーム 6 3 を補助下降流反応装置 6 0 の反応帯 1 4 に充填し、分別操作 (図示せず) により回収される付加的なプロピレンを含有する反応ストリーム 6 5 を生成する。

40

【 0 0 5 2 】

この第二または補助下降流反応装置 6 0 が構築され、その供給物がオレフィン系ガソリンの生成物である再循環ストリーム 6 2 であることを除いて、該反応装置は図 1 に記載される下降流反応装置 1 0 と同じように機能する。加えて、存在する精製または石油化学プロセスから由来のオレフィン系ガソリン生成物のストリームを用いて原料を補助下降流反

50

応装置 60 に補充することもできる。

【0053】

本明細書に記載のプロセスの柔軟性はまた、好ましくは、本発明のプロセスの操作パラメータの範囲内で用いることが好ましい、軽質パラフィン系ナフサよりも密度の高い重質供給ストリームの使用をも可能とするが；当業者により理解されるように、所望の低級オレフィンを生成する収率はパラフィン系ナフサの供給ストリームより得られる収率より低いであろう。

【0054】

下降流反応装置は、重力を利用して反応帯での滞留時間を減らし、ライザー型反応装置と比べてより多量の熱再生触媒を循環させることができ、それにより触媒のオイルに対する割合をより高くすることができる。これらの熱再生触媒にて触媒のオイルに対する高割合は、ライザー反応装置を利用して得ることができるよりも、選択性が高く、または軽質オレフィンに対して生成物をより高い収率で、パラフィン系ナフサ原料のより良好な変換をもたらす。

【0055】

下降流反応装置は既存の FCC ライザー反応装置帯と比較したその反応装置の分解帯の長さ起因して付加的な利点を有し、その長さは本明細書に記載のプロセスに適する下降流反応装置にて利用される長さの 2 倍または 3 倍以上である。したがって、FCC ライザー反応装置の設計は、主として、本発明のプロセスにあるようなパラフィン系ナフサの供給ストリームを分解する反応速度よりもむしろ触媒循環および機械的要求に基づいて決定される。

【0056】

本明細書に記載のプロセスにて利用されるパラフィン系ナフサの供給ストリームは、飽和化合物を高レベルで含有し、オレフィン類の含量は低い。非分解の精製および石油化学プロセスにより生成されるパラフィン系ナフサもまたオレフィン類を含有しうる。本発明のプロセスに従って、ナフサのパラフィン類を効果的かつ効率的で触媒的に分解するためには、これらオレフィン類がパラフィン類にダメージを与えてその活性な触媒の分解部位について競合するので、供給ストリームのオレフィン含量は最小とされる。

【0057】

実施例

図 1 の配置のベンチスケールのパイロットユニットを、本明細書に記載のプロセスにて用いるのに適する典型的な供給ストリームを代表する 2 種のパラフィン系ナフサの原料について、下降流反応装置における分解条件下で操作した。得られた結果をシミュレーションモデルにて用い、フルスケールの下降流反応装置ユニットでの操作条件にまで進展させた。

【0058】

表 1 は 2 種のナフサストリームを分解することから由来の生成物の特性および収率を列挙するものであり、かくして軽質オレフィン類の生成についてパラフィン系ナフサの分解の可能性を示すものである。フルレンジナフサ (FRN) のストリームは、 C_{5-} 約 230 (446 °F) の範囲にて沸騰する典型的な成分を含んでいた。軽質留分ナフサ (LCN) のストリームは、その 50 % および 95 % より低い沸点により示されるように、FRN のより軽質な一群である。

【0059】

実施例にて使用される触媒は、共に市販されている、形状選択的 ZSM-5 ゼオライト型クラッキング触媒添加物とブレンドされた典型的な低希土類、低水素移動、USY ゼオライトクラッキング触媒であった。

【表 1】

表 1

供給原料の型		軽質留分ナフサ	フルレンジナフサ
典型的な特性			
比重 g m / c c		0 . 6 6 6	0 . 7 2 2
蒸留操作			
容量%	° C / ° F	° C / ° F	
I B P	3 2 9 0	4 5 1 1 3	
1 0 %	4 4 1 1 1	7 3 1 6 3	
3 0 %	4 9 1 2 0	8 8 1 9 0	
5 0 %	5 6 1 3 3	1 0 2 2 1 6	
7 0 %	6 6 1 5 1	1 2 1 2 5 0	
9 0 %	8 2 1 8 0	1 5 3 3 0 7	
9 5 %	8 9 1 9 2	1 7 6 3 4 9	
P O N A 容量%			
パラフィン系	8 1	6 3	
オレフィン系	0	0	
ナフテン系	1 3	2 8	
芳香族系	2	9	
操作条件			
触媒の型	U S Y + Z S M - 5		
温度℃ (° F)	6 5 0 (1 2 0 2)		
生成物の収率、重量%			
エチレン	1 0 . 9	1 0 . 4	
プロピレン	2 1 . 1	1 8 . 0	
ブチレン	8 . 6	8 . 3	
乾燥ガス (H ₂ +C ₁)	3 . 6	3 . 2	
エタン	4 . 5 8	3 . 3	
プロパン	7 . 6	8 . 0	
ブタン	6 . 3	9 . 2	
ガソリン	3 7 . 0	3 9 . 2	
軽質炭化水素への変換 重量%	6 3 . 0	6 0 . 8	

【 0 0 6 0 】

上記した表に示されるように、同じ反応装置の温度で、プロピレンの収率は L C N では 2 1. 1 重量%で、F R N では 1 8 重量%であった。L C N では原料成分がより軽質であるため、プロピレンへの変換は高くなる。F R N からのガソリンの収率が高いのは、L C N 中の成分と比べて、分解が相対的に困難である、重質な芳香族炭化水素の含有量が高く、変換速度が低いためである。これらの試験からのデータは L C N および F R N の両方がプロピレンを高割合で生成する優れた原料であることを示すものである。

【 0 0 6 1 】

本発明は上記にて記載され、特定の好ましい実施態様に関して図面にて記載されており、種々の修飾および変更がこの記載に基づき当業者によりなされうるものであり、したがって発明の範囲は以下の特許請求の範囲により決定されることが理解される。

本発明の好ましい態様は、以下を包含する。

[1] 主たる割合を占めるパラフィン系ナフサの供給ストリームを、低級オレフィン類のエチレン、プロピレンおよびブチレン、ならびにガソリンを高い割合で含む軽質炭化水素の反応生成物へ変換促進する方法であって、

a . 3 0 (8 6 ° F) ~ 2 0 0 (3 9 2 ° F) の範囲にて沸点を有する最低 4 0 重量%のパラフィン系ナフサを含有する供給ストリーム、または最低 6 0 重量%のパラフィ

ン系ナフサとナフテン系化合物の組み合わせを含有する供給ストリームを、下降流反応装置の頂部に導入し、それを触媒と混合すること；

b．供給ストリームと触媒の混合物が反応帯での滞留時間を0.1秒～5秒で、480（896°F）～700（1292°F）の範囲にある操作温度で、触媒の供給ストリームに対する重量割合を25：1～80：1の範囲で下降流反応装置を操作し、低級オレフィン類のエチレン、プロピレンおよびブチレン、ならびにガソリンを含む反応生成物のストリームを生成すること；

c．反応帯の下流にあるストリッパー帯において、下降流反応装置にて生成された反応生成物のストリームを使用済み触媒から分離すること；

d．反応生成物のストリームをストリッパー帯より回収すること；

e．ストリッパー帯からの使用済み触媒を、補助熱源を備えた再生のための専用の再生槽に通し、該再生槽中の温度を上げ、該再生槽は下降流反応装置からのみ使用済み触媒を受け、および適宜、他の反応装置では触媒がストリームから回収されたパラフィン系ナフサまたは副生成物と接触してもよいこと；および

f．熱再生触媒を下降流反応装置の頂部に再循環することを含む、方法。

[2]パラフィン系ナフサの供給ストリームを65（149°F）～160（320°F）の範囲にある温度へ予め加熱し、ついでそれを反応帯に導入する、[1]記載の方法。

[3]供給ストリームを熱交換器または加熱炉で予め加熱する、[2]記載の方法。

[4]反応装置にある滞留時間が0.2秒～2秒の範囲である、[1]記載の方法。

[5]下降流反応装置が連続して操作される、[1]記載の方法。

[6]反応生成物のストリームが、サイクロン式分離装置にて使用済み触媒から分離される、[1]記載の方法。

[7]反応帯の下流にある区域で、反応生成物および触媒にクエンチング流体を加えることをさらに含む、[1]記載の方法。

[8]反応帯の下流にある使用済み触媒を蒸気で剥離することをさらに含む、[1]記載の方法。

[9]再生槽が、その中に加熱された燃焼空気が通され、燃焼を支持してリフトを提供する、触媒リフトライザーを含む、[1]記載の方法。

[10]再生槽が、更に付加的な加熱された燃焼空気が加えられる濃密相床を含む、[9]記載の方法。

[11]使用済み触媒上に形成されたコークスの量が、再生槽に存する再生触媒の温度を操作温度の範囲にまで上げるのに十分ではなく、液体燃料をストリッパー帯にある触媒に添加することをさらに含む、[1]記載の方法。

[12]再生槽が濃密相床を含み、補助熱源として液体燃料および/または燃料ガスを該濃密相床に導入し、該燃料を燃やし、それにより再生触媒の温度を上げることをさらに含む、[10]記載の方法。

[13]付加的にエチレン、プロピレンおよびブチレンを生成するために、反応生成物のストリーム中に含有されるガソリンの少なくとも一部を補助下降流反応装置に流すことをさらに含む、[1]記載の方法。

[14]補助反応装置が下降流接触分解反応装置であり、補助下降流反応装置からの使用済み触媒を再生槽に流し、該再生槽からの再生触媒を補助下降流反応装置に再循環させることをさらに含む、[13]記載の方法。

10

20

30

40

【図 1】

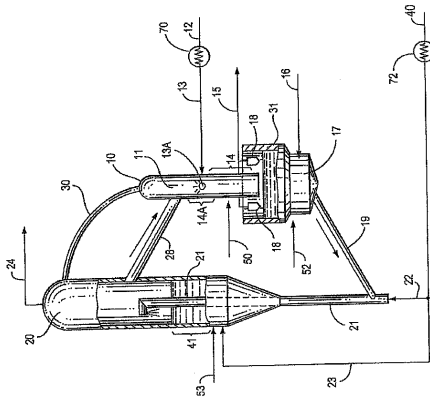


FIG. 1

【図 2】

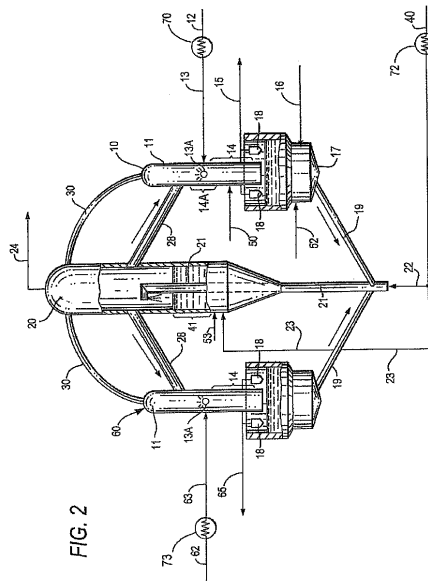


FIG. 2

フロントページの続き

- (72)発明者 クリストファー・エフ・ディーン
アメリカ合衆国 7 7 0 0 6 テキサス州ヒューストン、ロベット・ブールバード 4 0 8 番
- (72)発明者 アラン・バーケット・フォックス
サウジアラビア 3 1 3 1 1 ダーラン、サウディ・アラムコ、ピー・オー・ボックス 5 4 4 2
- (72)発明者 ダニエル・シー・ロングタッフ
サウジアラビア 3 1 3 1 1 ダーラン、サウディ・アラムコ、ピー・オー・ボックス 1 2 0 8 0

審査官 柴田 啓二

- (56)参考文献 特開平 0 2 - 1 0 3 2 8 5 (J P , A)
特表 2 0 0 9 - 5 4 3 8 9 9 (J P , A)
特表 2 0 0 0 - 5 0 0 8 2 0 (J P , A)

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