

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6151716号
(P6151716)

(45) 発行日 平成29年6月21日(2017.6.21)

(24) 登録日 平成29年6月2日(2017.6.2)

(51) Int.Cl.

C 10 G 69/06 (2006.01)

F 1

C 10 G 69/06

請求項の数 16 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2014-554900 (P2014-554900)
 (86) (22) 出願日 平成25年1月27日 (2013.1.27)
 (65) 公表番号 特表2015-505571 (P2015-505571A)
 (43) 公表日 平成27年2月23日 (2015.2.23)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2013/023332
 (87) 國際公開番号 WO2013/112965
 (87) 國際公開日 平成25年8月1日 (2013.8.1)
 審査請求日 平成28年1月27日 (2016.1.27)
 (31) 優先権主張番号 61/591,811
 (32) 優先日 平成24年1月27日 (2012.1.27)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 511304464
 サウジ アラビアン オイル カンパニー
 サウジアラビア王国 31311 ダーラ
 ン, ボックス 5000
 (74) 代理人 100081422
 弁理士 田中 光雄
 (74) 代理人 100101454
 弁理士 山田 卓二
 (74) 代理人 100104592
 弁理士 森住 憲一
 (74) 代理人 100197572
 弁理士 尼崎 匡

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】原油の直接処理のための水素処理および蒸気熱分解統合プロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

原油を直接処理してオレフィンおよび芳香族石油化学製品を生産するための水素処理および蒸気熱分解統合プロセスであつて、

a . 前記原油と水素を、低減された混入物含量、増加したパラフィン度、低下した鉱山局相関インデックス、および増加した米国石油協会比重度を有する水素化処理流出物を生産するのに効果的な条件下で動作する水素化処理ゾーンに装填するステップ、

b . 前記水素化処理ゾーン反応装置流出物を高圧分離器中で分離し、洗浄して追加の水素源として前記水素化処理ゾーンに再利用するガス部分、および液体部分を回収するステップ、

c . 前記高圧分離器からの前記液体部分を低圧分離器中でガス部分および液体部分に分離するステップ、

d . 前記低圧分離器からの液体部分を、蒸気熱分解ゾーン中で、蒸気の存在下、熱分解して混合生成物流を生成するステップ、

e . 前記低圧分離器からの前記ガス部分を前記混合生成物流と組み合わせて低圧分離器からのガスおよび熱分解された混合生成物流の混合物を製造するステップ、

f . 前記低圧分離器からのガスおよび熱分解された混合生成物流の混合物を、水素、オレフィン、芳香族化合物および熱分解燃料油に分離するステップ、

g . ステップ(f)で回収された水素を精製し、それをステップ(a)で再利用するステップ、

10

20

h . 前記分離された混合生成物流からオレフィンおよび芳香族化合物を回収するステップ、および

i . 前記分離された混合生成物流から熱分解燃料油を回収するステップ、
を含む、前記統合プロセス。

【請求項 2】

新しい水素を用いて前記プロセスを開始し、さらに、ステップ(g)から回収された水素は、反応が平衡に達するときに、充分な水素を、ステップ(a)において水素化処理ゾーンへ供給する、請求項 1 に記載の統合プロセス。

【請求項 3】

ステップ(f)が、

10

ステップ(e)からの混合物を複数の圧縮段階で圧縮するステップ、

前記圧縮された混合物を苛性処理して硫化水素および二酸化炭素の含量が低減した混合物を生成するステップ、

硫化水素および二酸化炭素の含量が低減した前記混合物流を圧縮するステップ、

硫化水素および二酸化炭素の含量が低減した前記圧縮された混合物を脱水するステップ、

、

硫化水素および二酸化炭素の含量が低減した前記脱水された圧縮混合物から水素を回収するステップ、ならびに

硫化水素および二酸化炭素の含量が低減した前記脱水された圧縮混合物の残部から、ステップ(h)のようにオレフィンおよび芳香族化合物を得てかつステップ(i)のように熱分解燃料油を得るステップ、

20

を含み、さらに

ステップ(g)が、硫化水素および二酸化炭素の含量が低減した前記脱水された圧縮混合物から回収された水素を前記水素化処理ゾーンで再利用するために精製するステップを含む、

請求項 1 に記載の統合プロセス。

【請求項 4】

硫化水素および二酸化炭素の含量が低減した前記脱水された圧縮混合物から水素を回収するステップが、前記熱分解ステップのバーナーおよび / またはヒーター用の燃料として使用するために別々にメタンを回収するステップをさらに含む請求項 3 に記載の統合プロセス。

30

【請求項 5】

前記熱分解ステップが、水素化処理流出物を蒸気熱分解ゾーンの対流部で加熱すること、前記加熱された水素化処理流出物を蒸気留分および液体留分に分離すること、前記蒸気留分を蒸気熱分解ゾーンの熱分解部に送ること、および前記液体留分を排出することを含む請求項 1 に記載の統合プロセス。

【請求項 6】

前記排出された液体留分が、ステップ(i)で回収された熱分解燃料油とブレンドされる請求項 5 に記載の統合プロセス。

【請求項 7】

前記加熱された水素化処理流出物を蒸気留分と液体留分に分離するステップが、物理的および機械的分離に基づく気液分離装置を使って行われる請求項 5 に記載の統合プロセス。

40

【請求項 8】

前記気液分離装置が、

入口部および移行部を有する予備回転要素であって、前記入口部が前記流動流体混合物を受け入れる入口および曲線形導管を有する前記予備回転要素、

制御されたサイクロン型部分であって、

前記曲線形導管および前記サイクロン型部分を融合した前記予備回転要素に隣接する入口、

50

前記サイクロン型部材の上端に配置された蒸気が通る上昇管部、
を有する前記サイクロン型部分、
および

液体が通る液体収集器／沈降部、
を含む請求項 7 に記載の統合プロセス。

【請求項 9】

原油を直接処理してオレフィンおよび芳香族石油化学製品を生産するための水素処理および蒸気熱分解統合プロセスであって、

a . 前記原油と水素を、低減された混入物含量、増加したパラフィン度、低下した鉱山局相関インデックス、および増加した米国石油協会比重度を有する水素化処理流出物を生産するのに効果的な条件下で動作する水素化処理ゾーンに装填するステップ、

b . 前記水素化処理ゾーン反応装置流出物を高圧分離器中で分離し、洗浄して追加の水素源として前記水素化処理ゾーンに再利用するガス部分、および液体部分を回収するステップ、

c . 前記高圧分離器からの前記液体部分を低圧分離器中でガス部分および液体部分に分離するステップ、

d . 前記低圧分離器からの前記液体部分を重質留分および軽質留分へ水素化処理流出物分離ゾーンにおいて分離するステップ、

e . 工程 (d) からの軽質留分を、蒸気熱分解ゾーン中で、蒸気の存在下、熱分解して混合生成物流を生成するステップ、

f . 前記低圧分離器からの前記ガス部分を前記混合生成物流と組み合わせて低圧分離器からのガスおよび熱分解された混合生成物流の混合物を製造するステップ、

g . 前記低圧分離器からのガスおよび熱分解された混合生成物流の混合物を、水素、オレフィン、芳香族化合物および熱分解燃料油に分離するステップ、

h . ステップ (g) で回収された水素を精製し、それをステップ (a) で再利用するステップ、

i . 前記分離された混合生成物流からオレフィンおよび芳香族化合物を回収するステップ、および

j . 前記分離された混合生成物流から熱分解燃料油を回収するステップ、および

k . 工程 (d) からの重質留分を工程 (g) で回収された熱分解燃料油とブレンドするステップ

を含む、前記統合プロセス。

【請求項 10】

新しい水素を用いて前記プロセスを開始し、さらに、ステップ (h) から回収された水素は、反応が平衡に達するときに、充分な水素を、ステップ (a) において水素化処理ゾーンへ供給する、請求項 9 に記載の統合プロセス。

【請求項 11】

ステップ (g) が、

ステップ (f) からの混合物を複数の圧縮段階で圧縮するステップ、

前記圧縮された混合物を苛性処理して硫化水素および二酸化炭素の含量が低減した生成物を生成するステップ、

硫化水素および二酸化炭素の含量が低減した前記混合物流を圧縮するステップ、

硫化水素および二酸化炭素の含量が低減した前記圧縮された混合物を脱水するステップ、

、
硫化水素および二酸化炭素の含量が低減した前記脱水された圧縮混合物から水素を回収するステップ、ならびに

硫化水素および二酸化炭素の含量が低減した前記脱水された圧縮混合物の残部から、ステップ (i) のようにオレフィンおよび芳香族化合物を得てかつステップ (j) のように熱分解燃料油を得るステップ、

を含み、さらに

10

20

30

40

50

ステップ(h)が、硫化水素および二酸化炭素の含量が低減した前記脱水された圧縮混合物から回収された水素を前記水素化処理ゾーンで再利用するために精製するステップを含む、

請求項 9 に記載の統合プロセス。

【請求項 1 2】

硫化水素および二酸化炭素の含量が低減した前記脱水された圧縮混合物から水素を回収するステップが、前記熱分解ステップのバーナーおよび / またはヒーター用の燃料として使用するために別々にメタンを回収するステップをさらに含む請求項 1 1 に記載の統合プロセス。

【請求項 1 3】

前記熱分解ステップが、水素化処理流出物を蒸気熱分解ゾーンの対流部で加熱すること、前記加熱された水素化処理流出物を蒸気留分および液体留分に分離すること、前記蒸気留分を蒸気熱分解ゾーンの熱分解部に送ること、および前記液体留分を排出することを含む請求項 9 に記載の統合プロセス。

【請求項 1 4】

前記排出された液体留分が、ステップ(j)で回収された熱分解燃料油とブレンドされる請求項 1 3 に記載の統合プロセス。

【請求項 1 5】

前記加熱された水素化処理流出物を蒸気留分と液体留分に分離するステップが、物理的および機械的分離に基づく気液分離装置を使って行われる請求項 1 3 に記載の統合プロセス。

20

【請求項 1 6】

前記気液分離装置が、
入口部および移行部を有する予備回転要素であって、前記入口部が前記流動流体混合物を受け入れる入口および曲線形導管を有する前記予備回転要素、
制御されたサイクロン型部分であって、
前記曲線形導管および前記サイクロン型部分を融合した前記予備回転要素に隣接する入口、
前記サイクロン型部材の上端に配置された蒸気が通る上昇管部、
を有する前記サイクロン型部分、
および

30

液体が通る液体收集器 / 沈降部、
を含む請求項 1 5 に記載の統合プロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

関連出願

本出願は、2012年1月27日出願の米国特許仮出願第 61/591,811 号の利益を主張する。この開示は、参照によってその全体が本明細書に組み込まれる。

40

【背景技術】

【0 0 0 2】

発明の分野

本発明は、原油の直接処理によりオレフィンや芳香族化合物などの石油化学製品を生産するための水素処理および蒸気熱分解統合プロセスに関する。

【0 0 0 3】

関連技術の説明

低級オレフィン（すなわち、エチレン、プロピレン、ブチレン及びブタジエン）および芳香族化合物（すなわち、ベンゼン、トルエンおよびキシレン）は、石油化学製品および化学工業において広く使用される基本的な中間体である。熱分解、または蒸気熱分解は、典型的な例では、蒸気の存在下で、かつ、酸素非存在下におけるこれらの物質の形成のため

50

の主要なタイプのプロセスである。蒸気熱分解用の供給原料には、石油ガス、およびナフサ、ケロシンおよびガス油などの留出物を含むことができる。通常、これらの供給原料の入手可能性は、限られており、原油製油所において高価で、エネルギー大量消費型プロセスステップが必要となる。

【0004】

蒸気熱分解反応装置用の供給原料として重質炭化水素を使って調査を行った。従来の主要な重質炭化水素熱分解操作の主な欠点は、コークス形成である。例えば、重質液体炭化水素の水蒸気分解プロセスは、米国特許第4,217,204号で開示されている。この特許では、コークス形成を最小限にするために、溶融塩のミストが水蒸気分解反応ゾーン中に導入される。一例では、3.1重量%のコンラドソン残留炭素分を有するアラビア軽質原油を使って、溶融塩の存在下で、624時間にわたり熱分解装置の操作を継続できた。溶融塩の添加のない比較例では、水蒸気分解反応装置は、反応装置中でのコークス形成が原因で管が詰まり、たった5時間後には運転不能となった。

【0005】

さらに、蒸気熱分解反応装置用の供給原料として重質炭化水素を使ったオレフィンおよび芳香族化合物の収量と分布は、軽質炭化水素供給原料を使った場合とは異なる。重質炭化水素は、より高い鉱山局相関インデックス(BMC I)により示されるように、軽質炭化水素より芳香族化合物含量が多い。BMC Iは、供給原料の芳香族性の測定値であり、以下のように計算される。

$$BMC\text{ I} = 87552 / VAPB + 473.5 * (sp.\text{ gr.}) - 456.8 \quad (1)$$

式中、

$VAPB$ = 容積平均沸点(ランキン目盛)、

$sp.\text{ gr.}$ = 供給原料の比重。

【0006】

BMC Iが小さくなると、エチレンの収量は、増加することが期待される。従って、蒸気熱分解でより高い収量で目的のオレフィンを得る一方で、反応装置のコイル部中でのより多くの望ましくない生成物およびコークスの形成を避けるために、通常、高パラフィン系または低芳香族系の原料の供給が好ましい。

【0007】

蒸気分解装置中の絶対コークス形成速度が、Cai et al.、「Coke Formation in Steam Crackers for Ethylene Production」、Chem. Eng. & Proc., vol. 41, (2002)、199-214、で報告されている。一般的には、絶対コークス形成速度は、昇順で、オレフィン > 芳香族化合物 > パラフィン類の順である(オレフィンは、重質オレフィンを表す)。

【0008】

これらの石油化学製品に対する増大する需要に対応できるようにするために、粗原油(raw crude oil)などの他のタイプの大量に入手可能な供給原料が、生産者にとって魅力的になっている。原油供給原料の使用は、精油所がこれらの石油化学製品生産のボトルネックになる可能性を最小化するか、または除くことができるであろう。

【0009】

蒸気熱分解プロセスは、よく発達し、その意図された目的に対しては適切であるが、供給原料の選択は、極めて限定されてきた。

【発明の概要】

【0010】

本明細書に記載のシステムとプロセスは、原油供給原料の直接処理を可能としてオレフィンおよび芳香族化合物を含む石油化学製品を生産するための、水素化処理ゾーンと統合された蒸気熱分解ゾーンを提供する。

【0011】

原油の直接処理用の水素処理および蒸気熱分解統合プロセスは、オレフィン系および芳

10

20

40

50

香族系石油化学製品を生産するために提供される。低減された混入物含量、増加したパラフィン度 (paraffinicity)、低下した鉱山局相関インデックス、および増加した米国石油協会比重度を有する還元された水素化処理流出物を生成するのに効果的な条件下で動作している水素化処理ゾーンに原油および水素が装填される。水素化処理流出物は、蒸気の存在下で熱分解され、混合生成物流を生成し、これが分離される。混合生成物流から水素が精製され水素化処理ゾーンに再利用され、分離された混合生成物流からオレフィンと芳香族化合物が回収される。

【0012】

本明細書で使われる用語の「原油」は、従来の供給源からの全原油、いくつかの前処理を受けた原油を含むと理解されるべきである。また、原油という用語は、水・油分離；および／またはガス・油分離；および／または脱塩；および／または安定化の処理を受けているものを含むと理解されたい。10

【0013】

本発明のプロセスの他の態様、実施形態、および利点は、以下で詳細に考察される。さらに、前出の情報および以下の詳細説明の両方は、単に、種々の態様および実施形態の例示的実施例であり、請求された特徴および実施形態の本質および特性の理解のために概要またはフレームワークを提供することを意図していることは理解されよう。付随する図は、例示であり、本発明のプロセスの種々の態様と実施形態のさらなる理解を得るために提供される。本発明は、添付図に言及しながら、以下でさらに詳細に説明される。20

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本明細書記載の統合プロセスの実施形態のプロセスフローを示す図である。

【図2】図2A～2C。本明細書記載の統合プロセスにおける特定の蒸気熱分解ユニットの実施形態で使われる気液分離装置の斜視、上面、および側面概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

水素化処理および蒸気熱分解統合プロセスならびにシステムを含むプロセスフロー図を図1に示す。通常、統合システムは、選択的接触水素化処理ゾーン、任意選択の分離ゾーン20、蒸気熱分解ゾーン30および生成物分離ゾーンを含む。

【0016】

選択的水素化処理ゾーンは、原油供給原料1ならびに蒸気熱分解生成物流から再利用される水素2、および必要に応じ補填用水素の混合物を受け取る入口を備えた水素化反応ゾーン4を含む。水素化反応ゾーン4は、水素化処理流出物5を排出する出口をさらに含む。30

【0017】

水素化反応装置からの反応装置流出物5は、熱交換器（図示せず）中で冷却され、高圧分離器6に送られる。分離器の頂上流7は、アミンユニット12中で浄化され、生じた水素リッチガス流13は、リサイクルコンプレッサー14に送られ、リサイクルガス15として水素化反応装置で使用される。高圧分離器6からの実質的に液相である塔底流8は、冷却されて低圧冷間分離器9に導入され、ここでガス流と液体流10に分けられる。低圧冷間分離器からのガスは、水素、H₂S、NH₃およびC₁～C₄炭化水素などのいずれかの軽質炭化水素を含む。典型的な例では、これらのガスは、フレア処理または燃料ガス処理などのさらなる処理のために送られる。特定の本明細書の実施形態では、水素は、水素、H₂S、NH₃およびC₁～C₄炭化水素などのいずれかの軽質炭化水素を含むガス流11を、蒸気分解装置生成物44と組み合わせることにより回収される。液体流10の全体または一部は、蒸気熱分解ゾーン30への供給原料の機能を果たす。40

【0018】

特定の実施形態では、任意選択の分離ゾーン20（図1の点線で示される）を用いて、塔底流10の重質留分、すなわち、液相の水素化処理ゾーン流出物が低圧分離器9から取りだされる。分離ゾーン20は、通常、液体流10を受け入れる入口、軽質成分を含む軽

10

20

30

40

50

質留分 22 を排出する出口および重質成分を含む重質留分 21 を排出する出口を含み、この排出留分 21 は、生成物分離ゾーン 70 からの熱分解燃料油と組み合わせることができる。特定の実施形態では、分離ゾーン 20 は、1つまたは複数のフラッシュ槽を含む。

【 0 0 1 9 】

さらなる実施形態では、分離ゾーン 20 は、サイクロン型相分離装置、または蒸気および液体の物理的または機械的分離に基づく他の分離装置を含むか、またはこれらから実質的に構成される（すなわち、フラッシュゾーンがない場合に動作する）。気液分離装置の一例が、図 2 A ~ 2 C により図示され、また、これらに基づき説明される。また、気液分離装置の類似の配置が米国特許公開第 2011 / 0247500 号に記載されている。この特許は、参照によってその全体が本明細書に組み込まれる。分離ゾーンが蒸気と液体の物理的または機械的分離に基づく分離装置を含むか、または実質的にこれらから構成される実施形態では、カットポイントは、例えば、真空残油の範囲の留分を除くために、装置に入る物質の気化温度および流体速度に基づいて調節できる。

10

【 0 0 2 0 】

通常、蒸気熱分解ゾーン 30 は、対流部 32、および当技術分野で既知の蒸気熱分解単位操作、すなわち、蒸気の存在下で熱分解供給原料を対流部へ装填すること、に基づいて操作できる熱分解部 34 を含む。さらに、任意選択の特定の本明細書記載の実施形態（図 1 の点線で示す）では、気液分離部 36 は、部分 32 と部分 34 との間に収容される。対流部 32 からの加熱水蒸気分解供給原料が通過する気液分離部 36 は、蒸気と液体の物理的または機械的分離に基づく分離装置であってよい。

20

【 0 0 2 1 】

一実施形態では、気液分離装置は、図 2 A ~ 2 C により図示され、また、これらに基づき説明される。また、気液分離装置の類似の配置が米国特許公開第 2011 / 0247500 号に記載されている。この特許は、参照によってその全体が本明細書に組み込まれる。この装置では、蒸気と液体がサイクロン型配列中を通過し、それにより、装置は、等温的に、かつ、極めて短い滞留時間で動作する。一般に、蒸気は、円形パターンで旋回されて力を生じ、そこでは、より重い滴および液体が捕捉されて、燃料油 38 として液体出口まで向かわされ、例えば、熱分解燃料油ブレンドに付加され、蒸気は、蒸気出口を通って装填物 37 として熱分解部 34 へ向かわされる。気化温度および流体速度を変えて、大凡の温度カットオフポイントを、例えば、特定の実施形態では、残油燃料油ブレンドに適合する、例えば、約 540 に調節する。

30

【 0 0 2 2 】

急冷ゾーン 40 は、蒸気熱分解ゾーン 30 の出口と流体連通している入口、急冷溶液 42 を受け入れるための入口、中間体急冷混合生成物流 44 を排出する出口および急冷溶液 46 を排出する出口を含む。

【 0 0 2 3 】

通常、中間体急冷混合生成物流 44 は、中間体生成物流 65 および水素 62 に変換され、これは、本プロセスで精製され、リサイクル水素 2 として水素化反応ゾーン 4 で使用される。通常、中間体生成物流 65 は、分離ゾーン 70 中で最終産物と残油に分別される。この分離ゾーンは、例えば、当業者には既知の、脱エタン塔、脱プロパン塔および脱ブタン塔を含む複数の分留塔などのひとつまたは複数の分離ユニットであってよい。例えば、適切な装置は、「エチレン」、ウルマン工業化学百科事典、12巻、531 - 581 ページ、特に、図 24、図 25 および図 26 に記載されている。この文献は、参照により本明細書に組み込まれる。

40

【 0 0 2 4 】

通常、生成物分離ゾーン 70 は、生成物流 65 流体と連通している入口、および複数の生成物出口 73 ~ 78 を含む。これらの出口には、メタン排出用の出口 78、エチレン排出用の出口 77、プロピレン排出用の出口 76、ブタジエン排出用の出口 75、混合ブチレン排出用の出口 74、および熱分解ガソリン排出用の出口 73 が含まれる。さらに、熱分解燃料油 71 排出用出口が備えられる。任意選択で、フラッシュゾーン 20 からの重質

50

留分 21 および気液分離部 36 からの燃料油部分 38 の片方、または両方を熱分解燃料油 71 と組み合わせて、熱分解燃料油ブレンド 72 として、例えば、敷地外の精油所で更に処理される低硫黄燃料油ブレンドとして回収できる。6つの生成物出口が示されているが、例えば、採用される分離ユニットの配置および収量や分布要件に応じて、さらに少ない、またはさらに多い出口を備えてもよいことに留意されたい。

【0025】

図 1 で示す配置を採用するプロセスの実施形態では、供給原油原料 1 は、有効量の水素 2 および 15 と混合され、300 ~ 450 の範囲の温度で混合物 3 が選択的水素化反応ゾーン 4 の入口に装填される。特定の実施形態では、水素化反応ゾーン 4 は、同一所有者の米国特許公開第 2011/0083996 号ならびに国際公開第 WO2010/009077 号、同 WO2010/009082 号、同 WO2010/009089 号および同 WO2009/073436 号に記載されている 1つまたは複数の単位操作を含む。これらの全ての特許は、参照によってその全体が本明細書に組み込まれる。例えば、水素化処理ゾーンは、有効量の水素化脱金属触媒を含む 1つまたは複数のベッド、および水素化脱芳香族化、水素化脱窒素、水素化脱硫および / または水素添加分解機能を有する有効量の水素化反応触媒を含む 1つまたは複数のベッドを含むことができる。追加の実施形態では、水素化反応ゾーン 4 は、3つ以上の触媒ベッドを含んでもよい。さらなる実施形態では、水素化反応ゾーン 4 は、例えば、異なる機能の 1つまたは複数の触媒ベッドをそれぞれ含む複数の反応容器を含む。

【0026】

水素化反応ゾーン 4 は、供給原油原料を水素化脱金属化、水素化脱芳香族化、水素化脱窒素化、水素化脱硫化、および / または水素化分解化するのに効果的なパラメータ下で動作する。特定の実施形態では、水素化処理は次の条件下で行われる：300 ~ 450 の範囲の操作温度；30 bars ~ 180 bars の範囲の操作圧力；および 0.1 h⁻¹ ~ 10 h⁻¹ の範囲の液空間速度。特に、水素化処理ゾーンで供給原料として原油を使う場合、例えば、常圧残油に対して採用される同じ水素化処理単位操作に比べて、利点が立証される。例えば、370 ~ 375 の範囲の開始温度または動作温度で、失活速度は、凡そ 1 / 月である。対照的に、残油が処理された場合は、失活速度は、約 3 / 月 ~ 4 / 月に近くなるであろう。常圧残油の処理には、典型的な例では、凡そ 200 bars の圧力を採用するが、一方、原油が処理される本プロセスでは、100 bars の低い圧力で動作可能である。さらに、供給原料の水素含量の増加のために高レベルの飽和を実現するために、このプロセスは、常圧残油に比べて、高スループットで動作させることができる。常圧残油に対する LHSV は通常 0.25 であるのに対し、この LHSV は 0.5 に達し得る。予想外の知見は、原油を処理する際、失活速度が通常観察される方向とは逆になることである。低スループット (0.25 hr⁻¹) 時の失活は、4.2 / 月であり、高スループット (0.5 hr⁻¹) 時の失活は、2.0 / 月である。産業界で考えられる全ての原料供給で、逆の現象が観察される。これは、触媒の洗浄効果に起因する考えることができる。

【0027】

水素化処理ゾーン 4 からの反応装置流出物 5 は、交換器（図示せず）中で冷却され、高圧冷間または熱間分離器 6 に送られる。分離器の頂上流 7 は、アミンユニット 12 中で洗浄され、得られた水素リッチガス流 13 は、リサイクルコンプレッサー 14 に通され、水素化反応ゾーン 4 でリサイクルガス 15 として使用される。高圧分離器 6 からの実質的に液相である分離器塔底流 8 は、冷却された後、低圧冷間分離器 9 に導入される。水素、H₂S、NH₃ および C₁ ~ C₄ 炭化水素を含みうるいずれかの軽質炭化水素などの残留ガス流 11 は、通常、低圧冷間分離器から放出でき、フレア処理または燃料ガス処理などのさらなる処理用に送られる。本プロセスの特定の実施形態では、水素は、流れ 11 (点線で示される) を、蒸気分解装置生成物からの熱分解ガスである流れ 44 と組み合わせることにより回収される。低圧分離器 9 からの塔底流 10 は、任意選択で、分離ゾーン 20 に送られるか、または直接に蒸気熱分解ゾーン 30 へ送られる。

10

20

30

40

50

【0028】

水素化処理流出物10は、低減含量の混入物（すなわち、金属、硫黄および窒素）、増加したパラフィン度、低下したBMC I、および増加した米国石油協会（A P I）比重度を有する。水素化処理流出物10は、任意選択で、分離ゾーン20に運ばれ、重質留分が塔底流21として取りだされ、残りのより軽質な留分が熱分解供給原料22として提供される。分離ゾーン20が使われない特定の実施形態では、水素処理流出物10は、塔底流分離のない熱分解原料供給流として機能する。

【0029】

例えれば、供給原料の沸点に対応する初期沸点および約370～約600の範囲の最終沸点を有する熱分解供給原料流は、有効量の蒸気の存在下で対流部32の入口に運ばれ、例えれば、蒸気入口から導入される。対流部32では、混合物は、例えれば、1つまたは複数の廃棄熱流または他の適切な加熱配置を使って所定の温度に加熱される。熱分解供給原料流および追加の蒸気の加熱混合物は、熱分解部34に送られ、混合生成物流39を生成する。特定の実施形態では、部分32からの加熱混合物は、気液分離部36を通過する。この気液分離部36では、部分38が熱分解燃料油71との混合に適する燃料油成分として使用可能という理由で排出される。

10

【0030】

蒸気熱分解ゾーン30は、留分22（または分離ゾーン20が採用されない実施形態では、流出物10）を、エチレン、プロピレン、ブタジエン、混合ブタジエンおよび熱分解ガソリンなどの所望の生成物に熱分解するのに効果的なパラメータ下で動作する。特定の実施形態では、熱分解部中の水蒸気分解は、次の条件を使って行われる：400～900の範囲の対流部および熱分解部の温度；対流部中の0.3：1～2：1の範囲の蒸気／炭化水素比；および0.05秒～2秒の範囲の対流部および熱分解部での滞留時間。

20

【0031】

特定の実施形態では、気液分離部36は、図2A～2Cに示すような1つまたは複数の気液分離装置80を含む。気液分離装置80は経済的に動作し、かつ電力または薬品供給の必要がないためメンテナンスフリーである。通常、装置80は、気液混合物の受け入れ用入口ポート、分離された蒸気および液体をそれぞれ排出および収集するための蒸気出口ポートおよび液体出口ポート、などの3つのポートを含む。装置80は、球状流（globe flow）予備回転部（pre-rotation section）による流入混合物の線形速度から回転速度への変換、蒸気を液体（残油）から予備分離するための制御された遠心効果、および液体（残油）から蒸気の分離を促進するサイクロン効果、を含む現象の組み合わせに基づいて動作する。これらの効果を達成するために、装置80は、予備回転部88、制御されたサイクロン型垂直部90および液体収集／沈降分離部92を含む。

30

【0032】

図2Bに示すように、予備回転部88は、断面（S1）と断面（S2）との間に、制御された予備回転要素、および断面（S2）と断面（S3）との間に配置され、制御されたサイクロン型垂直部90への連結要素を含む。直径（D1）である入口82から来る気液混合物は、断面（S1）で接線方向に装置に入る。流入流の入口部（S1）の面積は、下記の式に従って、入口82の面積の少なくとも10%である：

40

【数1】

$$\frac{\pi * ([D1])^2}{4}$$

4

(1)

【0033】

予備回転要素88は、曲線形流路を画定し、入口断面S1から出口断面S2に向かって連続的に減少または増加する断面を特徴とする。特定の実施形態では、制御された予備回

50

転要素の出口断面 (S 2) と入口断面 (S 1) との間の比率 (S 2 / S 1) は、0.7 ~ 1.4 の範囲にある。

【0034】

混合物の回転速度は、予備回転要素 88 の中心線の曲率半径 (R 1) に依存し、中心線は、予備回転要素 88 の連続的に変化する断面の中心点を結ぶ曲線として定義される。特定の実施形態では、150° ~ 250° の開角 (R 1) 範囲で、曲率半径 (R 1) は、R 1 / D 1 として 2 ~ 6 の範囲である。

【0035】

入口断面 S 1 の断面形状は、ほぼ正方形として示したが、矩形、丸みを帯びた矩形、円、橢円、または他の直線構成形状、曲線形状または前述の形状の組み合わせであってよい。特定の実施形態では、流体が通過する予備回転要素 38 の曲線形流路に沿った断面形状は、例えば、ほぼ正方形から長方形へと連続的に変化する。長方形へと連続的に変化する要素 88 の断面は、好都合にも、開口面積を最大化し、従って、早期の段階での液体混合物からガスの分離および均一速度プロファイルの達成、ならびに流体流中の剪断応力の最小化を可能とする。

10

【0036】

制御された予備回転要素 88 の断面 (S 2) からの流体流は、部分 (S 3) から連結要素を経由して制御されたサイクロン型垂直部 90 へ送られる。連結要素は開口領域を含み、この領域は制御されたサイクロン型垂直部 90 の入口に向かって開かれて連結されるか、またはこの入り口と一体化している。流体流は制御されたサイクロン型垂直部 90 に高回転速度で入り、サイクロン効果を作り出す。特定の実施形態では、連結要素の出口断面 (S 3) と入口断面 (S 2) との比率 (S 3 / S 1) は、2 ~ 5 の範囲にある。

20

【0037】

高回転速度の混合物は、サイクロン型垂直部 90 に入る。動力学的エネルギーは減少し、蒸気がサイクロン効果により液体から分離する。サイクロンは、サイクロン型垂直部 90 に上位レベル 90a および下位レベル 90b を形成する。上位レベル 90a では、混合物は高濃度の蒸気を特徴とし、一方、低位レベル 90b では、混合物は高濃度の液体を特徴とする。

【0038】

特定の実施形態では、サイクロン型垂直部 90 の内径 D 2 は、D 2 / D 1 として 2 ~ 5 の範囲であり、その高さに方向に一定であってよく、上部 90a の長さ (L U) は、L U / D 2 として 1.2 ~ 3 の範囲であり、低部 90b の長さ (L L) は、L L / D 2 として 2 ~ 5 の範囲である。

30

【0039】

蒸気出口 84 に近接するサイクロン型垂直部 90 の端部は、蒸気熱分解ユニットの熱分解部に連結された部分的開口放出上昇管に連結される。特定の実施形態では、部分的開口放出管の直径 (D V) は、D V / D 2 として、0.05 ~ 0.4 の範囲である。

【0040】

従って、特定の実施形態では、また、流入混合物の性質に応じて、その中の大きな容量の蒸気留分が装置 80 の出口 84 から直径 D V の部分的開口放出管を通って出て行く。低蒸気濃度の、または蒸気を含まない液相（例えば、残油）が断面積 S 4 のサイクロン型垂直部 90 の底部分を通って出て行き、液体収集器および沈降管 92 中にを集められる。

40

【0041】

特定の実施形態では、サイクロン型垂直部 90 と、液体収集器および沈降管 92 との間の連結領域は、90° の角度である。特定の実施形態では、液体収集器と沈降管 92 の内径は、D 3 / D 1 として 2 ~ 4 の範囲であり、管長さ全体にわたり一定で、液体収集器と沈降管 92 の長さ (L H) は、L H / D 3 として、1.2 ~ 5 の範囲である。低蒸気容量率の液体は、直径 D L の管 86 を通って装置から取り出される。特定の実施形態では、管 86 は、D L / D 3 として、0.05 ~ 0.4 の範囲であり、沈降管の底部または底部の近くに配置される。

50

【 0 0 4 2 】

種々の部材が別々に、また、別々の部分と一緒に記載されているが、装置 80 は、例えば、鋳造または型成形された一体化構造として形成でき、または、例えば、本明細書記載の部材および部分に正確に対応しても、そうでなくてもよい別々の部品を溶接または他の方法で一緒に結合させて、組み立てることはできるることは当業者には理解されよう。

【 0 0 4 3 】

種々の寸法が直径として記述されているが、これらの値は、構成部品が円筒形でない場合の実施形態における等価な有効径であってもよいことは理解されよう。

【 0 0 4 4 】

混合生成物流 39 は、別の入口を介して導入される急冷溶液 42（例えば、水および／または熱分解燃料油）と共に急冷ゾーン 40 の入口に送られ、例えば、約 300 の低下した温度の中間体急冷混合生成物流 44 を生成し、消費された急冷溶液 46 が排出される。典型的な例では、分解装置からのガス混合物流出物 39 は、水素、メタン、炭化水素、二酸化炭素および硫化水素の混合物である。水またはオイル急冷により冷却後、混合物 44 は、通常、4 ~ 6 段の多段コンプレッサーゾーン 51 で圧縮され、圧縮ガス混合物 52 を生成する。圧縮ガス混合物 52 は、苛性処理ユニット 53 で処理され、硫化水素および二酸化炭素不含のガス混合物 54 が生成される。ガス混合物 54 は、コンプレッサーゾーン 55 でさらに圧縮され、得られた熱分解ガス 56 は、通常、ユニット 57 中で極低温処理を受けて脱水され、モレキュラーシーブを使ってさらに乾燥される。

【 0 0 4 5 】

ユニット 57 からの低温分留ガス流 58 は、脱メタン塔 59 に送られ、そこから、分解ガス流由来の水素とメタンを含む塔頂流 60 が生成される。その後、脱メタン塔 59 からの塔底流 65 は、さらなる処理のために、脱エタン塔、脱プロパン塔および脱ブタン塔などの分留塔を含む生成物分離ゾーン 70 に送られる。脱メタン塔、脱エタン塔、脱プロパン塔および脱ブタン塔の異なる配置を含むプロセス構成も採用可能である。

【 0 0 4 6 】

本明細書に記載のプロセスでは、脱メタン塔 59 でのメタンの分離およびユニット 61 中の水素回収後、通常、80 ~ 95 v o l % の純度の水素 62 が得られる。ユニット 61 中での回収方法には、極低温回収（例えば、約 -157 の温度で）が含まれる。その後、水素流 62 は、圧力スイング吸着（P S A）ユニットなどの水素精製ユニット 64 に送られて 99 . 9 % + の純度の水素流 2 が得られるか、または膜分離ユニットに送られて約 95 % の純度の水素流 2 が得られる。精製された水素流 2 は、次に、水素化処理ゾーン用に必要な水素の主要成分として機能するように再利用される。さらに、少量の部分がアセチレン、メチルアセチレンおよびプロパジエンの水素添加反応用に利用できる（図示せず）。さらに、本明細書に記載のプロセスでは、メタン流 63 は、任意選択で、蒸気分解装置に再利用して、バーナーおよび／またはヒーター用の燃料として使用できる。

【 0 0 4 7 】

脱メタン塔 59 からの塔底流 65 は、生成物分離ゾーン 70 の入口に運ばれ、それぞれ、出口 78、77、76、75、74 および 73、を経由して排出されるメタン、エチレン、プロピレン、ブタジエン、混合ブチレンおよび熱分解ガソリンに分離される。通常、熱分解ガソリンは C5 ~ C9 炭化水素を含み、ベンゼン、トルエンおよびキシレンがこの留分から抽出できる。任意選択で、フラッシュゾーン 20 からの未蒸発重質液体留分 21 および気液分離部 36 から受け入れを拒絶された部分 38 の片方または両方を、熱分解燃料油 71（例えば、最低沸点 C10 化合物（「C10 +」流として知られる）の沸点より高い温度で沸騰する物質）と組み合わせて、この混合流を熱分解燃料油ブレンド 72、例えば、敷地外の精油所でさらに処理される低硫黄燃料油ブレンドとして取り出すことができる。

【 0 0 4 8 】

特定の実施形態では、選択的水素化処理または水素処理プロセスでは、芳香族化合物、特に多環芳香族化合物の飽和とその後の穏やかな水素添加分解により、供給原料のパラフ

10

20

30

40

50

イン含量を高める（またはBMCを下げる）ことができる。原油を水素処理する場合、金属、硫黄および窒素などの混入物は、供給原料を、脱金属、脱硫および／または脱窒素の触媒機能を有する一連の層状触媒を通過させることにより、除去できる。

【0049】

一実施形態では、触媒が水素化脱金属（HDM）および水素化脱硫（HDS）を遂行する順序は以下の通りである。

a . 水素化脱金属触媒。HDM部の触媒は、通常、約 $140 \sim 240 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積のガンマアルミナ支持体に担持される。この触媒は、例えば、 $1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ を越える非常に高い気孔容積を持つとして最もよく表現される。孔径それ自体は、通常、主にマクロ多孔性である。これは、触媒表面上での金属および任意のドーパントの取り込み用の大きな容積を与えるのに必要である。典型的な例では、触媒表面上の活性金属は、Ni / Ni + Moの比率が0.15未満のニッケルおよびモリブデンの硫化物である。かなりのニッケルおよびバナジウムが除去の間に供給原料自体から沈着し、触媒として機能することが予想されるので、HDM触媒上のニッケルの濃度は、他の触媒より低い。使われるドーパントは、リン（例えば、米国特許公開第2005/0211603号を参照されたい。この特許は、参照によって本明細書に組み込まれる）、ホウ素、シリコンおよびハロゲンの内の1種または複数種であってよい。触媒は、アルミナ押出成形品またはアルミナビーズの形であってよい。特定の実施形態では、金属の取り込みがベッドの上部で30～100%の範囲になるので、アルミナビーズを使って、反応装置中の触媒HDMベッドの取り出しを容易にする。

10

b . また、中間触媒を使って、HDMとHDS機能との間の移行を行わせることができる。それは中間金属充填材および孔径分布を有する。HDM / HDS反応装置中の触媒は実質的には押出成形品の形態のアルミナ支持体、任意選択で、VI族（例えば、モリブデンおよび／またはタンクスチレン）の少なくとも1種の触媒金属、および／またはVII族（例えば、ニッケルおよび／またはコバルト）の少なくとも1種の触媒金属から構成される。また、触媒は、任意選択で、ホウ素、リン、ハロゲンおよびシリコンから選択される少なくとも1種のドーパントを含む。物理学的性質には、約 $140 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積、少なくとも $0.6 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の気孔体積、およびメソポーラスであり $12 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲の気孔が含まれる。

20

c . HDS部の触媒は、HDM範囲のより高端側に近い、例えば、約 $180 \sim 240 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の典型的表面積を備えたガンマアルミナベース支持材料を有するものを含んでもよい。この必要とされるHDSのより広い表面は、例えば、 $1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ より小さい、比較的小さい気孔体積を生ずる。触媒は、モリブデンなどの少なくとも1種のVI族元素、およびニッケルなどの少なくとも1種のVII族元素を含む。また、触媒は、ホウ素、リン、シリコンおよびハロゲンから選択される少なくとも1種のドーパントを含む。特定の実施形態では、コバルトを使って、比較的高いレベルの脱硫を行える。活性相用の金属充填材は、必要な活性がより高いので、より多くなり、その結果、モル比率Ni / Ni + Moは、0.1～0.3の範囲であり、(Co + Ni) / Moモル比率は、0.25～0.85の範囲である。

30

d . 例えば、App1.Catal.A General、204(2000)251に記載のように、最終触媒（任意選択で、第2および第3触媒を置換してもよい）は、（水素化脱硫の一次機能よりは）供給原料の水素添加を行うように設計される。また、触媒はNiにより活性化されるであろうし、また、支持体は大きな気孔のガンマアルミナとなる。物理学的性質には、HDM範囲のより高端側に近い、例えば、 $180 \sim 240 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積が含まれる。この必要とされるHDSのより広い表面は、例えば、 $1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ より小さい、比較的小さい気孔容積を生ずる。

40

【0050】

下表1と2に示すように比較例を実施した。常圧残油を水素化ユニットへの供給原料として使用した。未処理原油を蒸留して、370超で沸騰させて軽質ナフサ留分、重質ナフサ留分、ケロシン留分、ディーゼル留分および常圧残油留分を生産した。常圧残油留分

50

を水素処理して、370超で沸騰させて得られる軽質ナフサ留分、重質ナフサ留分、ケロシン留分、ディーゼル留分、常圧残油留分、および540超で沸騰させて得られる真空残油留分を含む水素処理流出物を生産した。真空残油留分を除く水素処理流出物を蒸気熱分解反応装置に通し、エチレンを生産した。エチレン収率は、未処理原油から6.5wt%、または蒸気熱分解への供給原料から21.6wt%であった。

【0051】

別の操作では、全原油供給原料を、図1で記載のプロセスに従い処理した。370～540で沸騰させて得られる軽質ナフサ留分、重質ナフサ留分、ケロシン留分、ディーゼル留分、ガス油留分、および540超で沸騰させて得られる真空残油留分を含む水素処理流出物を生産した。真空残油留分を除くこの水素処理流出物を蒸気熱分解反応装置へ通し、エチレンを生産した。エチレンの収率は、全原油供給原料をベースにして19.1wt%、または蒸気熱分解ゾーンへの供給原料をベースにして23.3wt%であった。このプロセスで、全原油供給原料ベースのエチレンの収率は、常圧残油を蒸気熱分解ゾーンへの供給原料として使ったプロセスの収率の約3倍であった。10

【表1】

全原油処理と常圧残油処理の比較											
		常圧残油処理				全原油処理					
		未処理原油蒸留	流れB 6(常圧残油)の水素処理	H T除く流れD 1～D 6の蒸気熱分解		水素処理アラビア軽質	流れH 1～H 5の蒸気熱分解				
流量, kg/hr		56,975	25,229	17,054		56,975	46,599				
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
流れNo.	留分	収率, wt%	流量(kg/hr)	収率, wt%	流量(kg/hr)		流量(kg/hr)	収率, wt%	流量(kg/hr)	収率, wt%	流量(kg/hr)
1	L.ナフサ	7.9	4,524	2.0	494			4.5	2,575		
2	H.ナフサ	10.2	5,817	2.5	641			8.5	4,863		
3	ケロシン	17.0	9,680	6.7	1,683			19.9	11,321		
4	ディーゼル	20.6	11,725	13.3	3,363			19.6	11,176		
5	GO (370-540°C)	-		-				29.2	16,664		
6	370+常圧残油	44.3	25,229	43.1	10,873						
7	真空残油, 540°C+	-	-	32.4	8,174			18.2	10,376		
8	エチレン 収率, wt% FF	-	-	-	-	21.6	3,680			23.3	10,858
9	エチレン 収率, wt% 原油	-	-	-	-	6.5				19.1	10,858
	合計	100.0	56,975	100	25,229			100.0	56,975		

【0052】

下表2に示すように、常圧残油でなく全原油を使った処理のさらなる利点には、大きく低減された水素消費、供給原料ベースでの高収率のエチレン生成物、および最小化された全処理と資本投資コストが含まれる。

【表2】

全原油処理と常圧残油処理の比較		
	常圧残油処理	全原油処理
操作圧力	>150 bar	100-150 bar
LHSV	0.25	0.5-0.7
失活速度	4-5°C/月	1-2°C/月
水素消費	1000 scf/bbl	377 scf/bbl
生成物の硫黄含量	5000-10,000 ppmw	<500 ppmw
蒸留コスト	あり、大気中のみ	なし

10

【0053】

本明細書記載の方法とシステムは、既知の蒸気熱分解プロセスに対し改善できる：オレフィンおよび芳香族化合物などの石油化学製品の生産のための供給原料としての原油の使用；

オレフィンの高収率のために、蒸気熱分解ゾーンへの供給原料の水素含量が富化される；特定の実施形態では、最初の全原油からコークス前駆物質が著しく除去され、ラジアントコイル中のコークス形成を減少させる；および

金属、硫黄および窒素化合物などのさらなる不純物も、出発供給原料から著しく除去され、最終生成物の後処理の必要性がなくなる。

【0054】

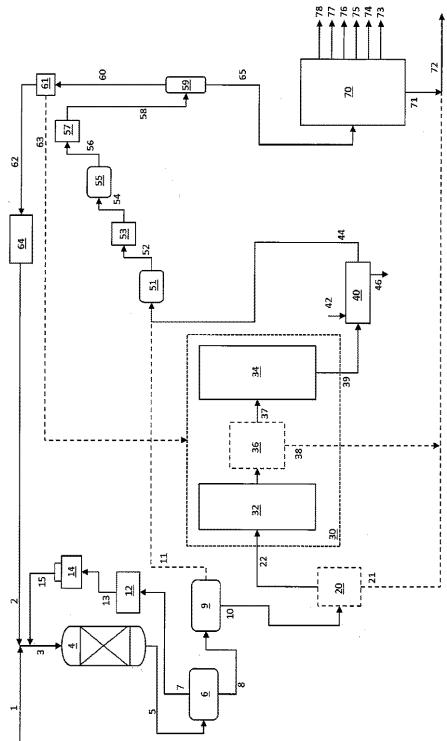
20

さらに、水蒸気分解ゾーンから生成された水素が水素化処理ゾーンに再利用され、新しい水素の要求量が最小限になる。特定の実施形態では、本明細書記載の統合システムは、操作を開始するためのみに新しい水素を必要とする。反応が平衡に達してしまうと、水素精製システムは、全システムの動作を維持するのに充分な高純度の水素を提供できる。

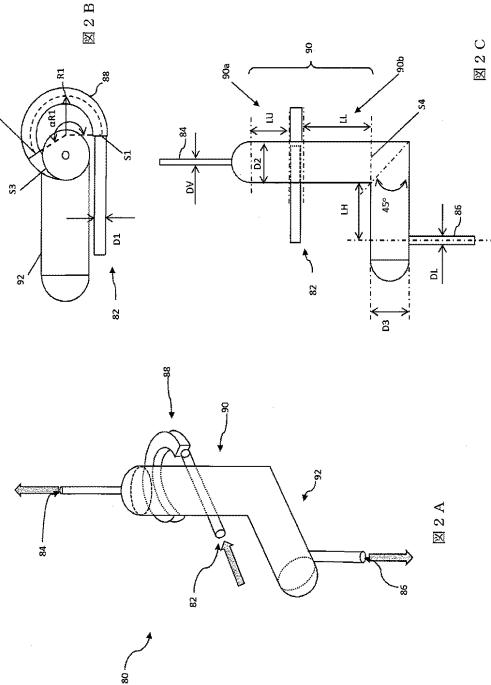
【0055】

本発明の方法とシステムが、上記および添付図で説明されてきたが、当業者なら変更は明白であり、発明の保護の範囲は、以下の請求項により規定されるべきものである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 ラヒール・シャフィ
サウジアラビア31311ダーラン、サウディ・アラムコ、ピー・オー・ボックス8925
(72)発明者 フリオ・アセルメイエル
サウジアラビア31311ダーラン、サウディ・アラムコ、ピー・オー・ボックス1553
(72)発明者 アブデヌール・ブラース
サウジアラビア31311ラス・タヌラ、サウディ・アラムコ、ピー・オー・ボックス1634
(72)発明者 イブラヒム・エイ・アバ
サウジアラビア31311ダーラン、サウディ・アラムコ、ピー・オー・ボックス14043
(72)発明者 アブドゥル・ラーマン・ザフェール・アクラ
サウジアラビア31311ダーラン、サウディ・アラムコ、ピー・オー・ボックス11217

審査官 森 健一

(56)参考文献 特開昭58-098387(JP,A)
米国特許出願公開第2007/0090020(US,A1)
特開2005-200631(JP,A)
国際公開第2011/073226(WO,A1)
特開昭52-023004(JP,A)
米国特許出願公開第2007/0095032(US,A1)
米国特許出願公開第2011/0247500(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10G 1/00 - 99/00