

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第6464199号  
(P6464199)

(45) 発行日 平成31年2月6日 (2019.2.6)

(24) 登録日 平成31年1月11日 (2019.1.11)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 O G 51/02 (2006.01)

C 1 O G 51/02

C 1 O G 69/06 (2006.01)

C 1 O G 69/06

請求項の数 12 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2016-570167 (P2016-570167)	(73) 特許権者	503013200
(86) (22) 出願日	平成26年12月23日 (2014.12.23)		サウジ ベーシック インダストリーズ
(65) 公表番号	特表2017-510687 (P2017-510687A)		コーポレイション
(43) 公表日	平成29年4月13日 (2017.4.13)		SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/079235		サウジアラビア王国, リヤド 11422
(87) 国際公開番号	W02015/128044		, ビー. オー. ボックス 5101
(87) 国際公開日	平成27年9月3日 (2015.9.3)	(73) 特許権者	508171804
審査請求日	平成29年9月21日 (2017.9.21)		サビック グローバル テクノロジーズ
(31) 優先権主張番号	14156628.1		ベスローテン フェンノートシャップ
(32) 優先日	平成26年2月25日 (2014.2.25)		オランダ国4612 ビーエックス・ベル
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ゲン・オブ・ゾーム, プラスティクスラー
		(74) 代理人	100105924
			弁理士 森下 賢樹
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 逐次分解方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分解ユニットのカスケードにおける炭化水素供給原料の熱分解のための逐次分解方法であって、前記炭化水素供給原料を炉内で所定の最大温度に加熱し、前記分解ユニットのカスケードにおいて熱分解し、

- a. 前記炭化水素供給原料を前記炉内で分解温度 T 1 に加熱するステップと；
- b. 加熱した炭化水素供給原料を、温度 T 1 で運転する第 1 の分解ユニットへ導入するステップと；
- c. 生成物の流れを前記第 1 の分解ユニットから第 1 の分画へ流すステップと；
- d. 前記第 1 の分画から、370 未満で沸騰する軽質留分と370 超で沸騰する重質留分を別個の流れとして回収するステップと；
- e. 前記第 1 の分画からの前記重質留分を、温度 T 2 で運転する第 2 の分解ユニットへ導入するステップと；
- f. 生成物の流れを前記第 2 の分解ユニットから第 2 の分画へ流すステップと；
- g. 前記第 2 の分画から、370 未満で沸騰する軽質留分と370 超で沸騰する重質留分を別個の流れとして回収するステップと；
- h. 前記第 2 の分画からの前記重質留分を、温度 T 3 で運転する第 3 の転換ユニットへ導入するステップと、を備え、

温度 T 1 は温度 T 2 に等しくなく、温度 T 2 は温度 T 3 に等しくなく、第 1 の分解ユニット内の温度 T 1、第 2 の分解ユニット内の温度 T 2 および第 3 の転換ユニット内の温度

T 3 は T 1 < T 2 < T 3 の関係にあることを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記第 1 の分画からの前記重質留分が、前記第 2 の分解ユニットへ導入する前に加熱されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記第 2 の分画からの前記重質留分が、前記第 3 の転換ユニットへ導入する前に加熱されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

T 1 の温度範囲が ( 2 5 0 ~ 4 3 0 ) であり、T 2 の温度範囲が ( 3 9 0 ~ 4 6 0 ) であり、T 3 の温度範囲が ( 4 4 0 ~ 5 3 0 ) であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 5】

前記第 1 の分画で使われる条件が、前記第 2 の分画で使われる条件に相当することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記第 3 の転換ユニット内の供給原料の滞留時間が、前記第 1 のおよび第 2 の分解ユニットのいずれか 1 つにおける滞留時間より長いことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記第 3 の転換ユニットがスラリーハイドロクラッカーであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 8】

前記炭化水素供給原料が、原油蒸留ユニット ( C D U ) および / または減圧蒸留ユニット ( V D U ) 由来の炭化水素を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記第 1 の分解ユニット、前記第 2 の分解ユニットおよび前記第 3 の転換ユニットの少なくとも 1 つへの供給物が溶媒と、供給物と溶媒との混合物をそれぞれのユニットへ導入する前に混合され、前記溶媒は、溶媒の合計質量に対して、芳香族分と樹脂分との合計濃度を 6 0 ~ 9 5 w t . % の範囲内で含むことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 1 0】

前記第 1 の分解ユニット、前記第 2 の分解ユニットおよび前記第 3 の転換ユニットの少なくとも 1 つに入る前の前記供給物と溶媒とを混合した混合物が、A S T M D 7 1 5 7 - 1 2 に従い測定される、1 を超える S 値を有することを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 1 1】

前記溶媒が、石油原油蒸留からの 3 5 0 ~ 5 5 0 の範囲内で沸騰する減圧軽油カットであることを特徴とする請求項 9 または 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 2】

40

前記溶媒は、原油大気圧塔のボトム、原油減圧塔のボトム、スチームクラッカー分解蒸留物および混合したプラスチック熱分解油、またはこれらの組み合わせの群から選択されることを特徴とする請求項 1 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、炭化水素供給原料を炉内で所定の最大温度に加熱し、その後、分解ユニットのカスケードにおいて熱分解する、分解ユニットのカスケードにおける炭化水素供給原料の熱分解のための逐次熱分解方法に関する。

【背景技術】

50

## 【 0 0 0 2 】

欧州特許出願公開第 0 0 0 5 6 4 3 号明細書は、石油残油を蒸留生成物およびプレミアムコークスに転換する方法に関する。最初の沸点が 3 4 0 超である重質液体炭化水素系材料を水素供与体希釈剤と混合し、4 8 0 ~ 5 4 0 の温度および 1 0 . 5 ~ 7 0 k g / c m <sup>2</sup> の圧力で運転するクラッキング炉に供給する。炉の流出物を分留装置に通し、ガスおよび蒸留物を上部からラインを通じて取り出し、ガス - 油留分を分留装置の中間部分から取り出し、水素と混合し、水素供与体希釈剤としての再利用のために触媒水素化処理装置で水素化する。水素化処理装置 1 4 からの水素化処理したガス - 油の一部を、分留装置の底部からの 5 1 0 超で沸騰するピッチ成分と混合し、コーカー炉に通し、コーキング温度に加熱する。その後、コーカー炉の流出物を、プレミアムコークスの形成のために、ディレード・コークスドラムに通す。コークスドラムからの蒸気を分留装置に戻し、コークスをコークスドラムの底部から抜き取る。また、この文献は、第 2 段階のクラッキング炉およびフラッシュを追加して、コーカー供給原料からの軽質残部を除去し、水素供与体希釈剤の第 1 の部分が、水素化処理装置を通過後、第 2 段階のクラッキング炉に供給され、第 2 の部分がコーカー炉に供給されることを教示する。

10

## 【 0 0 0 3 】

米国特許第 1 9 5 8 9 5 9 号明細書は、ガソリンまたはナフサ蒸留物などのより低い沸点の生成物の生産のための炭化水素油のクラッキングに関し、これは、新鮮できれいな充填油を加熱区域へ通すことを備え、該油を圧力下でクラッキング温度に上昇させ、最初のクラッキング区域にて生じた熱油を超大気圧でクラッキング温度に曝して、クラッキングおよび蒸発をもたらし、放出された蒸気を分画して、軽質蒸留物およびより高い沸点の凝縮物の蒸気留分を形成し、分画区域から凝縮物を抜き取り、そのように抜き取った凝縮物を流して、最初のクラッキング区域でのクラッキング温度より高いクラッキング温度に油を加熱し、そのように加熱した油を拡大消化区域に導き、そこで油を、最初のクラッキング区域での温度より高い、実質的に一定な温度およびより高い圧力下で維持して、クラッキングおよび消化をもたらし、分解した生成物を拡大区域から蒸留のための最初のクラッキング区域へ広げ、クラッキングの残留生成物が加熱区域に入るのを防ぐ。

20

## 【 0 0 0 4 】

英国特許出願公開第 2 1 3 8 8 4 0 号明細書は、重質炭化水素油を熱分解する方法に関し、該方法は、( a ) 重質炭化水素油を熱分解し、第 1 の熱分解生成物を得るための第 1 の熱分解区域に重質炭化水素油を供給するステップと；( b ) 第 1 の生成物を熱分解し、第 2 の熱分解生成物およびピッチ生成物を得るための第 2 の熱分解区域へ、第 1 の生成物を導入するステップであって、ここで、第 2 の分解区域は一連に連結された複数の分解反応器を有し、該反応器に第 1 の生成物が連続的に通過し、該反応器のそれぞれに気体の伝熱媒体が供給されて、そこで第 1 の生成物を含む液相を、熱分解をもたらしのに十分な温度に維持し、生じた蒸留可能な、分解した成分を液相からストリップし、1 つの反応器における熱分解温度は、その隣接した上流側の反応器のものより高くなるように制御され、それぞれの反応器内の蒸留可能な、分解した成分は、そこから第 2 の生成物として塔頂で除去され、下流端の反応器内の液相は、ピッチ生成物として回収のためにそこから排出されるステップと；( c ) 第 2 の生成物を重質留分および軽質留分に分離するステップと、( d ) 軽質留分を軽質生成油として回収するステップと、( e ) 同様に熱分解し、タール含有生成物を得るための第 3 の熱分解区域へ重質留分を導入するステップと；( f ) 第 2 の熱分解区域の反応器の少なくとも 1 つへタール含有生成物を再循環させるステップと、を備える。第 2 の熱分解区域において、第 1 の分解反応器での熱分解は、4 0 0 ~ 4 2 0 で行われ、第 2 の反応器での熱分解温度は 4 1 0 ~ 4 3 0 であり、第 3 の反応器での熱分解温度は 4 2 0 ~ 4 4 0 である。

30

40

## 【 0 0 0 5 】

米国特許第 3 , 2 4 5 , 9 0 0 号明細書は、炭化水素転換方法に関し、該方法では、減少した原油供給物が減圧蒸留塔に供給され、軽油が水素化分解区域に通され、C 4 - 炭化水素を含むガソリンおよびより軽質な留分が、ライン 8 を通してシステムから抜き取られ

50

、重質軽油が触媒分解区域に通され、軽質循環油が水素化分解区域に通され、重質循環油が水素化分解区域に通される。残油が溶媒脱れきに通され、ここで、脱れき油が水素化分解区域、コーキング区域、または熱分解区域に通される。

【0006】

米国特許出願公開第2012/298552号明細書は、ディレード・コーキングユニット内での全原油の熱分解のためのディレード・コーキング方法を開示し、該方法では、全原油の供給流を炉内で加熱し、ディレード・コーキングユニットへ導入し、ここで、ディレード・コーキングユニットからの気体および液体の生成物の流れは、ディレード・コーキングユニット分画塔から別個の支流であるナフサ、軽油および重質軽油として回収するために、ディレード・コーキングユニット分画塔に通され、重質軽油の一部を再循環させ、それをコーキングユニット生成物の流れと共に分画塔へ再導入する。分画塔のボトムの少なくとも一部を、全原油供給流と混合して、混合供給流を形成し、炉へ導入する。

10

【0007】

ディレード・コーキングは、典型的には原油の常圧蒸溜および減圧蒸溜からのボトムである石油残油を、固形濃縮炭素材料として石油コークスを残す液体およびガス生成物の流れへ改良し、転換するために石油精錬機で使用される熱分解プロセスである。例えば水平管タイプの加熱炉または炉が本プロセスで使用されて、485 ~ 505 の熱分解温度に達する。炉管内での短い滞留時間によって、供給材料のコーキングが、該材料がヒーターの下流の大きいコーキングドラムへ排出されるまで「遅れる」。

【0008】

20

ディレード・コーキング法の実施の際、炭化水素油を炉または他の加熱装置内でコーキング温度に加熱し、加熱した油をコーキングドラムへ導入して、気相生成物（液体炭化水素も形成する）およびコークスを生成する。ドラムは、油圧手段または機械的手段によって脱炭素できる。ディレード・コーキング法の最も多くの構成において、最初に、コーキングユニットへの新鮮な炭化水素系供給物が、コーカー生成物分画塔または分留装置へ、通常は熱交換のためへ導入され、それは、コーキングユニットヒーターへボトムとして再循環される重質コーカー油生成物と混合される。

【0009】

流動コーキングのような連続法では、コーキング反応が流動コークスベッド反応器（450 ~ 500）で起きる一方で、反応器から新しく形成されたコークスの一部が連続的に抜き取られ、別個のヒーター容器内で空気（500 ~ 600）によって加熱される。これは、ユニットを熱平衡させ、反応器温度を維持するために行われる。

30

【発明の概要】

【0010】

本発明者らは、分解反応が、形成されるジオレフィンのようなコークス前駆体にとって十分に高い一定の温度で起き、このことは、次に有用な中間留分への転換のためにより厳しい下流での改良を必要とするであろうと推測する。さらに、飽和分をジオレフィンのようなコークス前駆体へ転換し、これらの前駆体からのコークス形成を促進する副反応と競合することから、これらのプロセスからのコーキング生産量は高いと予想される。

【0011】

40

本発明の目的は、コークスの形成が低減した逐次分解方法を提供することにある。

【0012】

本発明の別の目的は、中間留分などの有用な生成物の形成が増加した逐次分解方法を提供することにある。

【0013】

本発明の別の目的は、アスファルテン分の凝集が防止された逐次分解方法を提供することにある。

【0014】

したがって、本発明は、分解ユニットのカスケードにおける炭化水素供給原料の熱分解のための逐次分解方法であって、前記炭化水素供給原料を炉内で所定の最大温度に加熱し

50

、前記分解ユニットのカスケードにおいて熱分解し、

a．前記炭化水素供給原料を前記炉内で分解温度 $T_1$ に加熱するステップと；

b．加熱した炭化水素供給原料を、温度 $T_1$ で運転する第1の分解ユニットへ導入するステップと；

c．生成物の流れを前記第1の分解ユニットから第1の分画へ流すステップと；

d．前記第1の分画から、 $370^\circ\text{C}$ 未満で沸騰する軽質留分と $370^\circ\text{C}$ 超で沸騰する重質留分を別個の流れとして回収するステップと；

e．前記第1の分画からの前記重質留分を、温度 $T_2$ で運転する第2の分解ユニットへ導入するステップと；

f．生成物の流れを前記第2の分解ユニットから第2の分画へ流すステップと；

g．前記第2の分画から、 $370^\circ\text{C}$ 未満で沸騰する軽質留分と $370^\circ\text{C}$ 超で沸騰する重質留分を別個の流れとして回収するステップと；

h．前記第2の分画からの前記重質留分を、温度 $T_3$ で運転する第3の転換ユニットへ導入するステップと、を備え、

温度 $T_1$ は温度 $T_2$ に等しくなく、温度 $T_2$ は温度 $T_3$ に等しくなく、第1の分解ユニット内の温度 $T_1$ 、第2の分解ユニット内の温度 $T_2$ および第3の転換ユニット内の温度 $T_3$ は $T_1 < T_2 < T_3$ の関係にある方法に関する。

#### 【0015】

本方法によれば、常圧または減圧蒸留残油などの炭化水素供給原料が、逐次分解プロセスに供給され、該プロセスでは、温度 $T_1$ で運転する第1の分解ユニット（好ましくは高い表面積設計の管型反応器）において、反応器の温度が、温度 $T_2$ で運転する第2の分解ユニットのものより低い値で維持される。これらの管型反応器内の滞留時間は、コークス前駆体形成を防ぐのに十分なほど短い。温度 $T_1$ で運転する第1の分解ユニットからの流出物は、 $370^\circ\text{C}$  - カットをガス状の生成物として抜き取るように運転される第1の分画分離器に送られ、より重質なものはすべて、温度 $T_2$ で運転する第2の分解ユニットに送られる。カット温度は、アスファルテン分を溶液中に保つように調節される。温度 $T_2$ で運転する第2の分解ユニットからの流出物は、好ましくは第1の分画と類似の条件を有する第2の分画に送られ、より重質な液体残渣は、温度 $T_3$ で運転する第3の転換ユニットに送られ、ここでは、更なる分解によってコークスおよび更なる生成物の形成を進めることが可能となる。温度 $T_3$ は温度 $T_2$ より高く、この第3の転換ステップのためのコーカードラムは、上流の転換反応器と比較してはるかに多い反応時間を有する。

#### 【0016】

第1の分画および第2の分画の両方、すなわち分離器での分離ステップは、不要なコークスの形成を避けるように実施すべきである。したがって、滞留時間および温度は、低く保つべきである。汚染に対処するための最小内部、おそらく特定の入口および出口を有する設備において分画を実施する。分画ステップに入る前に、生成物が存在する第1の分解ユニットまたは第2の分解ユニットまたは第3の転換ユニットは、好ましくは熱交換器で $370^\circ\text{C}$ 未満に冷却される。そのような熱交換器の例は、このような冷却をもたらすための専用の設備を使用する供給物 - 流出物タイプの交換器または熱交換器である。分画から生じる流出物は、好ましくは、下流のガスの取り扱いに十分な出口ガス圧力、例えば $0 \sim 1 \text{ bar g}$ を有する。これによって、分画から出る液状生成物が $370^\circ\text{C}$ 未満で沸騰する非常に小さい材料を有することが確実となる。この分画を出る液状生成物は、後の反応段階に必要とされる必要な圧力にポンプで汲み上げられる。この分画での滞留時間は、好ましくは $5 \text{ min}$ 以下である。好ましい実施形態によれば、生成物が存在する第1の分解ユニットまたは第2の分解ユニットまたは第3の転換ユニットは、フラッシングおよび/または熱交換、またはこれらの組み合わせによって冷却される。

#### 【0017】

本方法において、前記第1の分画からの $370^\circ\text{C}$ 超で沸騰する重質留分を、前記第2の分解ユニットへ導入する前に加熱することが好ましい。また、前記第2の分画からの $370^\circ\text{C}$ 超で沸騰する重質留分を、前記第3の転換ユニットへ導入する前に加熱することが好

10

20

30

40

50

ましい。これらの加熱ステップは、それぞれの分解ユニット内での望ましい熱分解温度を達成するために必要である。これらの加熱ステップは、異なるヒーター炉内、または異なる加熱バンクを有する同じ炉内で実施できる。加熱ステップは、コークス形成を防ぐために短い滞留時間を要する。

【0018】

したがって、本方法は、一連の分解ユニットを提供し、該ユニットにおいて、第1の分解ユニット内の温度 $T_1$ 、第2の分解ユニット内の温度 $T_2$ および第3の転換ユニット内の温度 $T_3$ は $T_1 < T_2 < T_3$ の関係にあり、特に $T_1$ の温度範囲は(250 ~ 430)、好ましくは(380 ~ 420)、 $T_2$ の温度範囲は(390 ~ 460)、好ましくは(410 ~ 460)、 $T_3$ の温度範囲は(300 ~ 530)、好ましくは(450 ~ 500)である。第3の転換ユニットがコーカードラムタイプのものである場合、 $T_3$ は、好ましくは440 ~ 530の範囲内である。第3の転換ユニットが水素化分解ユニットタイプのものである場合、 $T_3$ は、好ましくは300 ~ 530の範囲内である。ここで述べた $T_1$ 、 $T_2$ および $T_3$ の範囲は重複してもよいが、 $T_1$ から $T_2$ 、 $T_3$ へと、温度は本方法に従い上昇することに留意すべきである。

【0019】

好ましい実施形態によれば、第1の分画で一般に使われる条件は、第2の分画で一般に使われる条件に相当する。第1の分解ユニットおよび第2の分解ユニットでの運転条件は、これらのユニットにある流れがアスファルテン分を溶解した状態で有するようなものである。液体を分画から回収するための370のカット点は、アスファルテン分を溶解した状態に保つように、それぞれのユニットにある流れにおいて樹脂分および芳香族分の十分な量を保つために選択される。また、370以下のカット点は、転換区域外の沸点の観点から適切に改良した流れを取り除くように選択される。

【0020】

アスファルテン分が溶液のままであることを確実にするために、混合した供給物の転換は、第1および第2の反応器に限られる。本発明に従って、供給物全体の飽和分、芳香族分、樹脂分(SAR)が、アスファルテン分(As)が沈殿しないように限られた方法でのみ分解される。飽和分(S)、芳香族分(A)、樹脂分(R)、アスファルテン分(As)のうち、軽質物への転換が困難な順番は $As > R > A > S$ である。それ故に、アスファルテン分を沈殿させずにその転換を最大化する目的で、本方法は、Asを溶液中に保つようにR、A、Sの転換を制限する。これは、第1の2つの分解ユニットにおいて低い滞留時間を特定する理由である。したがって、この滞留時間および温度の特定は目的にかなう。分解のすべての段階の後、アスファルテンが少ない溶媒を添加することが好ましいことから、混合した供給物中のアスファルテン分の全体の組成が連続的に低下する一方で、S、A、Rの濃度が連続的に上昇する。それ故に、本発明者らは、S、A、Rの転換によって次第にアスファルテン分の完全な転換へと進むことを見出した。本方法の最終ステップはSAR転換のみであり得る。本発明者らは、本熱分解ステップのいずれも、より軽質な溶媒を液体状態に保つのをいずれにせよ促進するより高い圧力で行うことができることを見出した。

【0021】

好ましい実施形態によれば、第3の転換ユニットにおける供給原料の滞留時間が、第1および第2の分解ユニットのいずれか1つにおける滞留時間より長いことが好ましい。第1および第2の分解ユニットの両方において不要なコークス形成を防ぐために、短い滞留時間が好ましい。滞留時間は、蒸気の注入によって短くできる。第1および第2の分解ユニットにおける滞留時間は、それぞれ、0 ~ 5 min、0 ~ 5 minである。

【0022】

本発明者らは、水素が不足している場合、第3の転換ユニットは好ましくはコーカードラムであることを見出した。別の実施形態によれば、水素がオンサイトで利用可能である場合、第3の転換ユニットはスラリーハイドロクラッカーである。

【0023】

上述したように、前記第1の分画からの370 超で沸騰する重質留分を、前記第2の分解ユニットへ導入する前に加熱することが好ましい。また、前記第2の分画からの370 超で沸騰する重質留分を、前記第3の転換ユニットへ導入する前に加熱することが好ましい。第1の分解ユニットおよび第2の分解ユニットから上流に位置したヒーターでの滞留時間は0～5min、好ましくは0～3minである。そのようなヒーターは、滞留時間および供給速度により適切な長さの反応コイルを備える炉である。加熱に加えて転換が炉内で起きる。第1の分解ユニットおよび第2の分解ユニットの反応室内の炉の後に、0～3minの滞留時間が追加され、更なる分解およびコークス堆積の原因となるだろう。第3の転換ユニットのためのヒーターは、0～5minの滞留時間を有し、その後に反応室が続く。この反応室R-3での滞留時間は、この反応室がコーカードラムである場合10min～8hrsである。反応室R-3がハイドロクラッカーである場合、0.1～10hr<sup>-1</sup>のWHSVが採用される。反応室R-1またはR-2の前のヒーター入口、すなわち第1の分解ユニットおよび第2の分解ユニットでの圧力は、10～30bargの範囲内である。R-1およびR-2からの出口圧力は0～10bargである。R-3（コーカー）内の圧力は0～10bargである一方で、R-3（ハイドロクラッカー）内の圧力は50～200bargである。

#### 【0024】

供給物中でのアスファルテン分の凝集を防ぐために、第1の分解ユニット、第2の分解ユニットおよび第3の転換ユニットへの供給物の少なくとも1つの供給物を溶媒と混合することが好ましい。これは、例えば第1の分解ユニットへの供給物を溶媒と混合し、続いて、供給物と溶媒との混合物を第1の分解ユニットへ導入することを意味する。

#### 【0025】

したがって、好ましい実施形態によれば、第1の分解ユニット、第2の分解ユニットおよび第3の転換ユニットのいずれかまたはすべてへの供給物を溶媒と混合し、その後、反応器の前のそれぞれのヒーターへ導入する。使用する溶媒は、第1の分解ユニット、第2の分解ユニットおよび第3の転換ユニットまたはそれらの供給物ヒーターで一般に使われる条件で主に液体である。溶媒は、これらの反応器およびヒーターでの運転条件下で、好ましくは部分的に分解する。第1の分解ユニット、第2の分解ユニットおよび第3の転換ユニットのいずれかの反応器内での供給物および溶媒の転換は、アスファルテン分が溶解した状態のままであり、沈殿しないことを確実にするように限定される。好ましくは、第1の分解ユニット、第2の分解ユニットおよび第3の転換ユニットまたはそれらのヒーターに入る前に供給物と溶媒とを混合した混合物が、ASTM D7157-12に従い測定した1を超えるS値を有するように、使用する溶媒は、分解される供給物と比較して、芳香族分および樹脂分に富み、アスファルテン分が少ない。好ましい溶媒は、石油原油蒸留から350～550 の範囲内で沸騰する減圧軽油カットである。この用途に適した他の溶媒は、上記基準により安定な混合物を提供するであろう、原油常圧塔のボトム、原油減圧塔のボトム、スチームクラッカー分解蒸留物、混合したプラスチック熱分解油および他の芳香族分に富むそのような流れである。上述した溶媒の混合物は、ASTM D7157-12の要件を満たす限り同様に使用できる。溶媒は、供給物との混合物において溶媒1～99wt%の比率で供給物と混合される。好ましくは、溶媒は、混合した混合物中に溶媒が25～95wt%となるように、供給物と混合される。本発明者らは、好ましい溶媒が、溶媒の合計質量に対して、60～95wt.%の範囲内で芳香族分と樹脂分との合計濃度を含むことを見出した。

#### 【0026】

上述した溶媒は、分解ユニットまたはそれらの供給予熱器で一般に使われる条件で実質的に液体である。これは、溶媒の溶媒和力が減少しないようにするものである。先行技術と比較して、本発明は、それ故に、溶媒のより広い沸点範囲を使用する。典型的には、分解蒸留物またはデカント油または熱分解タール（上記欧州特許出願公開第0005643号明細書で述べられている溶媒）が、分解ユニット/炉内の熱分解条件下で実質的に蒸発し、その結果、溶液中にアスファルテン分を保つためのそれらのすべての溶媒和力が利用

10

20

30

40

50

されない。

【 0 0 2 7 】

適した炭化水素供給原料の例として、原油蒸留ユニット（ＣＤＵ）および／または減圧蒸留ユニット（ＶＤＵ）由来の炭化水素がある。

【 0 0 2 8 】

本発明は、さらに、第１の分解ユニットから後の分解ユニットまでの熱分解条件を、最も厳しくないものから最も厳しいものまで上げる、炭化水素供給原料の分解のための分解ユニットのカスケードの使用に関する。本分解プロセスを順番に、運転の厳しさを徐々に上げて行うことによって、コークス前駆体の形成がプロセスの最後のステップまで遅延し、その結果、全体のコークス生産量が、ディレード・コーキングおよび流動コーキングなどの当分野の既知のプロセスのものより低くなる。これは、本プロセスからの最終液状生成物中のジオレフィンおよび多環芳香族分などのコークス前駆体のｗｔ．％がより低いことを意味し、液状生成物をさらに改良するための水素要求（水素化分解などのプロセスにおいて）が従来の方法と比較して少ないことを意味する。

10

【 0 0 2 9 】

さらに、本発明は、コークスの形成の減少のための、炭化水素供給原料の熱分解のための分解ユニットのカスケードの使用に関する。

【 0 0 3 0 】

本発明者らは、本プロセスにおいて水素要求が全くないことから、逐次分解方法が、高価な残渣水素化分解法の可能な代替物となり得るとさらに推測する。別の実施形態は、第１のおよび第２の分解ユニットにおける逐次分解の後にコーキングドラムをＨ２消費に最適化したスラリーハイドロクラッカーで置換することに関する。

20

【 0 0 3 1 】

以下、本発明を、添付の図面と併せてさらに詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 2 】

【図１】本発明の方法の実施形態の略図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 3 】

唯一の図面に概略的に図示したプロセスおよび装置１０１を参照すると、原油蒸留ユニット（ＣＤＵ）／減圧蒸留ユニット（ＶＤＵ）１が示されており、該ユニットから底部の流れ２がヒーター１５に送られる。好ましい実施形態では、溶媒流れ２５は、第１の分解ユニット３に入る前に、流れ２と混合される。このように加熱された流れ２０は、温度Ｔ１で運転する第１の分解ユニット３に送られる。第１の分解ユニット３からの流出物４は、クーラー１６に送られ、その流出物２１は第１の分画５に送られる。該第１の分画は、第１の分解ユニット３からの流出物４を、３７０ 未満で沸騰する軽質留分６と３７０ 超で沸騰する重質留分７とに分離する。ここでの分離は、汚染を、例えば最小内部並びに具体的に設計された入口および出口ポートで最小にするように実施すべきである。重質留分７は、ヒーター１７に送られ、その流出物２２は、温度Ｔ２で運転する第２の分解ユニット８に送られる。好ましい実施形態では、溶媒の流れ２６は、第２の分解ユニット８に入る前に流れ７と混合される。第２の分解ユニット８からの流出物９は、クーラー１８に送られ、その流出物２３は、第２の分画１０に送られ、該分画１０は、３７０ 未満で沸騰する軽質留分１１と３７０ 超で沸騰する重質留分２４を提供する。第２の分画１０からの重質留分２４は、ヒーター１９に送られ、その流出物１２は、温度Ｔ３で運転するコーキングユニット１４、例えばコーカードラムに送られる。好ましい実施形態では、溶媒流れ２７は、コーキングユニット１４に入る前に、流出物１２と混合される。コーキングユニット１４は、流出物１３を提供する。クーラーユニット１６、１８内での冷却ステップは、フラッシングおよび／または熱交換、またはそれらの組み合わせによって実施できる。

30

40

【 0 0 3 4 】

50



T1の温度範囲は(250~430) であり、T2の温度範囲は(390~450) であり、T3の温度範囲は(440~530) である。

【 0 0 3 5 】

以下の実施例は、単に典型的なものであって、限定することを意図したものではないことを理解すべきである。

### 【实施例】

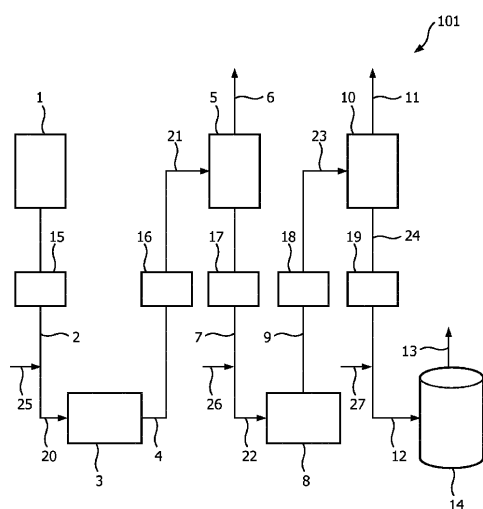
【 0 0 3 6 】

アラブ重質減圧蒸留残油（SARA分析5.4/10.4/60.3/23.9）10質量%と錦州（Jinzhou）減圧蒸留残油（17.2/29.6/51.3/1.9）90質量%とを第1の分解ユニットの上流で混合し、410の温度に加熱することによって、混合した供給物を調製する。第1の分解ユニット反応器からの流出物を、分画によって、ガスの流れと、370超で沸騰する液体流れとに分離する。370超で沸騰する液体を、第2のヒーター内で450に加熱し、第2の分解ユニットR-2に供給する。R-2からの流出物を、再びガスの流れと、370超で沸騰する液体とに分離する。この370超で沸騰する液体を、450～530で運転するコーカードラムに供給する。代替として、第2の分画からのこの370超で沸騰する液体を、300～530で運転するハイドロクラッカー、好ましくはスラリーハイドロクラッカーに供給する。第1の分解ユニット反応器への混合した供給物と、第1の分解ユニット反応器および第2の分解ユニット反応器またはそれらのヒーターにある流れを、アスファルテン分が確実に安定であり、かつ溶解しているように、ASTM D7157-12に従って評価する。反応器またはヒーターの温度を、これらの安定な溶液を確保するように調節する。

10

20

## 【图 1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ラジャゴパラン、ヴィジャヤナンド

インド国 562125 カルナータカ州 バンガロール、アティベレ ステイト ハイウェイ  
ニア セント フィロメナ スクール、オフ、サジャブラ、タルク、アネカル、チッカダナサンド  
ラ、プロット ナンバー 81 トゥー 85 ヴィレッジ、サビック リサーチ アンド テク  
ノロジー ビーヴィティー、エルティーディー、

(72)発明者 ナレイアナスワミー、ラヴィチャンダー

インド国 562125 カルナータカ州 バンガロール、アティベレ ステイト ハイウェイ  
ニア セント フィロメナ スクール、オフ、サジャブラ、タルク、アネカル、チッカダナサンド  
ラ、プロット ナンバー 81 トゥー 85 ヴィレッジ、サビック リサーチ アンド テク  
ノロジー ビーヴィティー、エルティーディー、

(72)発明者 オプリンス、アーノ ヨハネス マリア

オランダ国 エヌエル - 6160 ジーエー、ヘレーン、ピーオーボックス 3008、サビック  
インテレクチュアル プロパティー グループ内

審査官 上坊寺 宏枝

(56)参考文献 特開昭60-235890(JP,A)

特開昭59-025886(JP,A)

特開昭59-157180(JP,A)

特開昭60-255890(JP,A)

特開昭59-157181(JP,A)

特開昭54-153802(JP,A)

米国特許第03245900(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10G 5/00 - 99/00