(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5430955号
(P5430955)
(45)発行日　平成26年3月5日(2014.3.5)　(24)登録日　平成25年12月13日(2013.12.13)

(51)Int.Cl.　F I
C10G 11/18 (2006.01)　C10G 11/18

請求項の数 7　外国語出願　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願2009-12840(P2009-12840)
(22)出願日　平成21年1月23日(2009.1.23)
(65)公開番号　特開2009-173930(P2009-173930A)
(43)公開日　平成21年8月6日(2009.8.6)
審査請求日　平成23年8月12日(2011.8.12)
(31)優先権主張番号　P10800236-3
(32)優先日　平成20年1月24日(2008.1.24)
(33)優先権主張国　ブラジル(BR)

(73)特許権者　591005349
ペトロレオ　ブラジレイロ　ソシエダ　アノニマ　－　ペトロブラス
ブラジル国　リオ　デジャネイロ州，リオ　デ　ジャネイロ，アベニダ　レプブリカド　チリ，ナンバー　６５
(74)代理人　110000855
特許業務法人浅村特許事務所
(74)代理人　100066692
弁理士　浅村　皓
(74)代理人　100072040
弁理士　浅村　肇
(74)代理人　100107504
弁理士　安藤　克則

最終頁に続く

(54)【発明の名称】低芳香族性中間留分製造のための流動式接触分解の方法と装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

低芳香族性中間留出物を製造するための流動式接触分解方法であって、下記工程：

（ａ）例えば重質真空ガスオイル、又は常圧残油、又は任意の割合でのこれらの混合物のような、炭化水素の重質留分から成るフィードＡに、（ｉ）５２０℃～５６０℃の範囲内で変化する温度において；（ｉｉ）弱酸性又は塩基性特性の低活性分解触媒を用い、ここで、触媒の低い触媒活性が、１０の触媒／油比率、５４０℃の反応温度、及び１０秒間未満のフィード－触媒接触時間によるＦＣＣに典型的な操作条件下で、高くとも４０％のＦＣＣフィード転換率に制限されるものであると定義され；（ｉｉｉ）８～１５の範囲内の触媒／油比率で；そして（ｉｖ）３０～１２０秒間の範囲内の接触時間で；操作される高濃度床ＦＣＣ反応器（２）のライザー（１）において、水素を添加せずに、流動式接触分解反応を受けさせる工程；

（ｂ）上記反応で得られた流出物Ｂを該高濃度床接触分解反応器（２）の頂部から取り出して、これに分留塔（９）における分留を受けさせて、ガス再生区分に送られるガス留分Ｃと、さらに、両方が低芳香族性である軽質ナフサ留分Ｄ及び中間留出物Ｅを得て、これらをその後の処理及び販売のために送る工程

を含む方法。

【請求項２】

工程（ａ）における温度が５４０℃である、請求項１記載の低芳香族性中間留出物を製造するための流動式接触分解方法。

【請求項３】
工程（ａ）における触媒／油比率が１０である、請求項１記載の低芳香族性中間留出物を製造するための流動式接触分解方法。
【請求項４】
工程（ａ）における接触時間が７０～９０秒間の範囲内である、請求項１記載の低芳香族性中間留出物を製造するための流動式接触分解方法。
【請求項５】
分解触媒として、（ｉ）低触媒活性、弱酸性若しくは塩基性特性を有し、その上、プロトン形の若しくは希土類によって交換された酸性ゼオライトを低濃度で含有する又は含有しない触媒であって、さらに、例えばアルミニウム及び／又はケイ素の酸化物及び水酸化物並びに粘土のような、ＦＣＣ触媒に典型的なマトリックスの他の成分によって処方され、その酸性及び活性が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、三価金属若しくは遷移金属による浸出及び／又はドーピングによって調節されることができる触媒及び（ｉｉ）ドーピングされた又は熱的及び／又は化学的に処理された、例えば、遷移金属の水酸化物及び酸化物、水酸化物及び酸化物の混合誘導体、カチオン性及びアニオン性粘土、リン酸塩、ヒドロキシリン酸塩、及びシリカ－アルミナリン酸塩のような、塩基性特性又は低プロトン酸性を有する他の物質によって処方された触媒が用いられることを特徴とする、請求項１記載の低芳香族性中間留出物を製造するための流動式接触分解方法。
【請求項６】
流出物Ｂが５重量％未満の芳香族化合物（C_{10}及びC_{11}）含量を有することを特徴とする、請求項１記載の低芳香族性中間留出物を製造するための流動式接触分解方法。
【請求項７】
請求項１～６のいずれかに記載の方法によって低芳香族性中間留出物を製造するための流動式接触分解装置であって、末端に高濃度床ＦＣＣ反応器（２）を有するライザー（１）を含み、高濃度床ＦＣＣ反応器（２）が精留塔（３）に接続し、精留塔（３）が次には、高濃度床ＦＣＣ反応器（２）内のレベルを制御する機能を有するバルブ（５）を備えた管（４）を経て、再生器（６）に接続し；該再生器からの触媒が管（７）を通ってライザー（１）に再循環され、管（７）中の触媒の流動がバルブ（８）によって制御される装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
（発明の分野）
本発明は、種々な起源の重質炭化水素フィードストックから、水素を添加せずに、低芳香族性中間留分を製造するための流動式接触分解（ＦＣＣ）の方法及び装置に関する。
【０００２】
本発明はさらに、上記生成物を製造するためのＦＣＣ装置に関する。
【背景技術】
【０００３】
（発明の背景）
ＦＣＣ方法の目的は、例えば、重質真空ガスオイル（ＨＶＧＯ）と呼ばれる、真空塔からのサイドカットから製造される製油所流出物、若しくは常圧残油（ａｔｍｏｓｐｈｅｒｉｃ ｒｅｓｉｄｕｅ）（ＡＴＲ）と呼ばれる、常圧塔（ａｔｍｏｓｐｈｅｒｉｃ ｔｏｗｅｒｓ）の塔底からの流出物、又はこれら流出物の混合物のような、一般に３２０～３９０℃の範囲内、若しくはそれ以上の初期沸点（ＩＢＰ）と、８～２８°ＡＰＩの範囲内の典型的な密度を有する高分子量の液体炭化水素を、例えば、ガソリン（ＩＢＰ約３０℃）及び液化石油ガス（ＬＰＧ）（最大蒸気圧、３７．８℃において１５ｋｇｆ／ｃｍ^2）のような軽質炭化水素に転換させることである。
【先行技術文献】
【特許文献】

【０００４】
【特許文献１】ＦＣＣ方法の段階は当業者に周知であり、種々な特許資料に記載されている。ブラジル特許ＰＩ９３０３７７３－２に記載された方法は、特に重要であると考えられ、その全体で本明細書に援用される。　ＦＣＣ方法は長い間存在していたにもかかわらず、例えばガソリン及びＬＰＧのような、より大きな付加価値のある誘導体の生産を高めることによって、該ＦＣＣ方法を改良する方法が絶えず求められている。一般に、ＦＣＣ方法の主要な目的は、これらの高価値誘導体の生産高を最大化することであると言うことができる。　前記高価値誘導体の生産高の最大化は、基本的には２方法で達成される。第１には、重質製品（精製油）と軽質循環油（ｌｉｇｈｔ　ｃｙｃｌｅ　ｏｉｌ）（ＬＣＯ）の両方の生産高の減少に相当する、いわゆる“転換”を増強することによる。第２には、コークスと燃料ガスの収率を低減することによる、即ち、前記高価値誘導体を考慮して、該方法の“選択性”を低下させることによる。　ＬＰＧとガソリンに対する該方法の選択性を増強したときの燃料ガスとコークスの生産量の低下は、付加的な、有利な成果として、小型の送風機と湿式ガスコンプレッサの使用を可能にする、一般に、高エネルギー消費量を伴う大型装置はＦＣＣユニットの容量を限定する。さらに、付加価値の高い製品の増加を促進することは、経済的に有利である。　考慮すべき重要な観点は、精製者のニーズに従ってＬＰＧの生産を高めるという可能な利益又はニーズである。該方法の重要な態様が、触媒とフィードとの初期接触であることは、当業者に周知である、該接触は高価値製品を生成することによって該方法の転換と選択性に決定的な影響を及ぼす。ＦＣＣ方法では、予熱した炭化水素フィードを転換帯又は“ライザー（ｒｉｓｅｒ）”の底部近くに注入する、該フィードはそこで再生触媒流と接触して、該触媒流から充分な熱量を受け取って、気化して、該方法において優位を占める吸熱反応の必要条件を満たす。　化学反応が行われる箇所である、直径約０．５ｍ～２．０ｍ、高さ２５～４０ｍの工業単位の寸法を有するライザーを出た後に、その表面上及びその孔中にコークスが沈着した使用済み触媒を反応生成物から分離して、再生器に送り、そこでコークスを焼却して、触媒の活性を回復し、熱を発生させる、該熱は触媒によって該ライザーに移されて、該方法によって利用されることになる。　ライザー中のフィードの導入点を支配する状態は、反応で形成される生成物にとって決定的に重要である。この領域において、フィードは再生触媒と最初に混合され、フィードはその成分の沸点まで加熱されて、これらの成分の大部分が気化する。ライザー中の炭化水素の典型的な滞留時間は約１～４秒間である。　接触分解の反応が行われるためには、気化した炭化水素分子が触媒粒子（約７０μｍのサイズである）と接触して、該触媒の中細孔及び微細孔に浸透して、酸性サイトで反応するように、触媒との混合領域においてフィードの気化が迅速に行われることが必要である。この迅速な気化の達成に失敗すると、該フィードの液体留分の熱分解が生じる。　熱分解が、主として残留フィードの分解において、例えばコークス及び燃料ガスのような副生成物の形成を促進することが知られている。該コークスは、酸性サイトを汚染して（ｐｏｉｓｏｎ）、最終的には、触媒の孔をブロックする可能性がある。それ故、ライザーの底部における熱分解は、ＦＣＣプロセスの目的である接触分解と好ましくなく競合する。　フィードの転換の最適化は、通常、再生器において触媒からコークスを最大限に除去することを必要とする。コークスの燃焼は、不完全燃焼又は完全燃焼の状態で行われることができる。　不完全燃焼では、コークスの燃焼によって発生したガスは、主として、ＣＯ２、ＣＯ及びＨ２Ｏから構成され、再生触媒中のコークスの含有量は０．１～０．３重量％のオーダーである。非常に過剰な酸素の存在下で行われる、完全燃焼では、該反応中に生成したＣＯの実際に全てがＣＯ２に転化する。　ＣＯからＣＯ２への酸化反応は非常に発熱性であり、その結果、完全燃焼はかなりの熱を放出しながら行われ、非常に高い再生温度をもたらす。しかし、完全燃焼は０．１重量％未満、好ましくは０．０５重量％未満のコークスを含有する触媒を生じて、この観点では、不完全燃焼よりも有利であり、低い触媒／油比率を補う。この事実の説明は、完全燃焼が触媒再生に有利に作用し、触媒をより大きく活性にするばかりでなく、その後のＣＯ燃焼のためのボイラーの使用を回避することである。　使用済み触媒中のコークスが増加すると、再生器における循環触媒の質量単位当たりのコーク

ス燃焼の増加が生じる。慣用的なＦＣＣユニットでは、熱が再生器から燃焼ガスによって、より効果的には、高温再生触媒流によって除去される。使用済み触媒上のコークスの含有量が増加すると、再生触媒の温度及び再生器と反応器の間の温度差が上昇する。　それ故、反応器の熱要求を満たし、同じ反応温度を維持するためには、通常は触媒循環率と呼ばれる、反応器への再生触媒流量の減少が必要である。しかし、再生器と反応器との間の温度差が大きくなるために必要な触媒循環率の低下は、コークス含有量の増加の初期効果とは対照的に、触媒／油比率の低下を生じて、転換率を低下させ、触媒上のコークス沈着を減少させる。　したがって、再生器から反応器への触媒の循環は、ライザーの熱要求によって及びコークス生成に依存して、再生器中で確立される温度によって、決定される。ライザー中でのコークス生成は前記触媒循環によって影響されるので、接触分解プロセスは熱平衡の状態下で機能すると結論され、そして上記理由から、あまり高い温度での操作は好ましくない。　一般に、現代のＦＣＣ触媒によると、再生器の温度、したがって、再生触媒の温度は７６０℃未満に、好ましくは７３２℃未満に維持される、この理由は、この値を超えると、活性の低下が非常に深刻になるからである。好ましい操作温度範囲は６８５℃～７１０℃である。下限値は、主として、コークスの適当な燃焼を保証する必要性によって決定される。　処理するフィードが重質になればなるほど、コークス生成が増加する傾向があり、完全燃焼による操作は、再生器の温度を許容限界内に維持するために、触媒冷却器の設置を必要とする。一般に、触媒冷却器は再生器からの触媒流の熱を奪って、実質的に冷却された触媒流をこの再生器に戻す。　特許文献における種々な研究は、ライザーの出口温度を変化させずに、気化される残留フィードの割合を高めるために、フィード注入領域での混合物温度の上昇を容易にするという目的で、分解すべき主要フィードの注入点より上方の箇所でライザー中に、例えば水又は他の石油留分のような、補助流を注入することを提案している。

【特許文献２】このアプローチは、米国特許第４，８１８，３７２号に記載されており、該特許は、上昇反応器又は下降反応器（ａｓｃｅｎｄｉｎｇ　ｏｒ　ｄｅｓｃｅｎｄｉｎｇ　ｒｅａｃｔｏｒ）において、圧力下で、再生分解触媒と接触させながら、炭化水素フィードを導入するためのデバイス、及び該フィードと該触媒が接触する反応帯の下流で補助流体を注入するための少なくとも１つのデバイスを含む、温度制御付のＦＣＣ装置を開示し、これによって、フィードと触媒との混合領域に高温が達することを特許請求している。この特許は、その主要な効果が前記流体の注入領域の冷却である、不活性な外部流体を、温度制御及び触媒循環の増強と共に用いている。

【特許文献３】米国特許第４，８１８，３７２号の教示によると、ライザーの頂部の温度（反応温度又はＴＲＸ）を変化させずに、ライザーの最初の区分を比較的高温に維持するようにライザーの温度プロフィルを制御する目的のために、ライザーの上部箇所に外部流を別に注入する。米国特許第５，０８７，３４９号に教示されるように、重質ナフサを再循環させることによって、この制御を達成することができる。

【特許文献４】この同じ目的を有して、米国特許第５，３８９，２３２号は、重質ナフサをライザーの上部箇所に再循環させることを教えている。

【特許文献５】米国特許第４，７６４，２６８号は、ナフサの過分解反応を最小にする目的で、ライザーの頂部にＬＣＯ流を注入することを提案している。

【特許文献６】米国特許第５，９５４，９４２号に教示された、同様な代替策は、ライザーの上部領域における補助蒸気流による“クエンチ”又は急冷によって転換を増強することを目的とする。

【特許文献７】公開ＷＯ９３／２２４００は、例えばＬＣＯのような分解生成物をライザーに沿って注入する可能性を述べており、この目的は、ライザーを冷却して、その結果、触媒循環の増強を容易にして、ＺＳＭ－５に基づく添加物の性能の改良を可能にすることである。慣用的なＦＣＣの主要生成物であるガソリンの市場が悪化するまでの高品質中間留出物の需要の増大に留意して、ＬＣＯ生産高を高める目的で、ＦＣＣユニットの操作形式の変化が考えられている。幾つかの技術論文が、中間留分の収率を高め、前記留分中の芳香族化合物含量を減ずるために、プロセス厳しさ（ｐｒｏｃｅｓｓ　ｓｅｖｅｒｉｔｙ

）の緩和を達成するように、触媒系及びプロセス変数を変えることを考察している。操作条件の中には、下記条件：反応温度の低下；触媒／油比率の低下；触媒活性の低下が包含される。　これらの手段の全ては、転換を減じ、その結果、デカンテッド・オイル（ｄｅｃａｎｔｅｄ　ｏｉｌ）の生産量を増加させることを目的とする。

【特許文献８】米国特許第６，４１６，６５６号は、ディーゼルとＬＰＧの収量を同時に高める方法を教示する。この方法では、ガソリンをフィード・ノズルの下方から注入して、再分解して、ＬＰＧの収量を高める。プロセス・フィードはライザーに沿った複数の箇所から注入して、接触時間を短くし、それによって、ＬＣＯの収量を高める。しかし、中間留出物に対するＦＣＣライザーの厳しさが緩和されることは、これらの条件下でのナフサの分解があまり効果的でないことを意味する。

【特許文献９】やはりＦＣＣプロセスで発生される生成物中のＬＣＯを最大化し、芳香族化合物を低減するための、最近公開された特許、ＷＯ２００７／０８２６２９は、それらの特性に基づいて、本発明に適用することができる触媒の使用を記載している。しかし、前記公開特許では、該プロセスは好ましくは２段階で行われ、この場合、第１段階は低い厳しさの緩和な操作条件を用い、第２段階は慣用的なゼオライトＦＣＣ触媒を用いる。したがって、該プロセスで高い転換率を得るためには、慣用的なハードウェアによる、即ち、ライザーにおける分解反応による２つのＦＣＣユニットを設置することが必要である。

【非特許文献】

【０００５】

この課題に関する幾つかの重要な参考文献を以下にリストする：

【非特許文献１】（ａ）Ｒ．Ｗ．ＰＥＴＥＲＭＡＮ著、「ＦＣＣ：方法及び触媒からの留出物収量は、ＬＣＯの最大化のために変化する」、Ｃａｔａｌｙｓｔｓ　Ｃｏｕｒｉｅｒ；

【非特許文献２】（ｂ）Ｈｙｄｒｏｃａｒｂｏｎ　Ｐｕｂｌｉｓｈｉｎｇ　Ｃｏｍｐａｎｙ　２００４、「ウルトラ２－クリーン・ディーゼル燃料を生成するための最新式水素化処理及び炭化水素テクノロジー」；

【非特許文献３】（ｃ）流動接触分解の進歩に関する第５回国際シンポジウム（第２１８回Ｎａｔｉｏｎａｌ　ｍｅｅｔｉｎｇ、Ａｍｅｒｉｃａｎ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｓｏｃｉｅｔｙ　１９９９）、「ＦＣＣからのディーゼルオイル生産最大化に関する研究」；

【非特許文献４】（ｄ）Ｏｉｌ　ａｎｄ　Ｇａｓ　Ｊｏｕｒｎａｌ（Ａｕｇｕｓｔ，１９７０）、「新しい開発が中間留分の生産を高める」。

【０００６】

ＬＣＯはＦＣＣの副生成物の１つであり、収量の１５％～２５％を表し、典型的には２２０℃～３４０℃の蒸留範囲に相当する。通常、ＬＣＯは高濃度の芳香族化合物を有し、これは前記ＬＣＯ留分中に存在する総炭化水素の８０重量％超でさえある。状況によっては、ＬＣＯ流を最大にするようなやり方でＦＣＣを操作することが有利であり、この場合には、ＬＣＯをディーゼル・オイルのプールに入れることが望ましい。ＬＣＯ中の芳香族化合物が高濃度であることは、該ＬＣＯがディーゼル・エンジンにおける非常に不良なノック特性（低いセタン価）と高密度を有することを意味する。芳香族化合物含量が高いことは、さらに、水素添加（ｈｙｄｒｏｆｉｎｉｎｇ）又は脱硫によって該ＬＣＯを改質することを困難にする。

【０００７】

ＦＣＣにおける中間留分を最大化するための最も一般的な操作形式では、反応温度を極端に低い値（４５０℃～５００℃）に下げて、触媒の循環を最少にし、低活性の触媒を用いる。これらの手段の全ては、収量を高め、製造されるＬＣＯの品質を改良する（芳香族化合物の含量を低下させる）。この操作形式に伴う問題は、同時に、この操作形式が、通常、低価値燃料油に用いられる、ＦＣＣにおける残油留分（ｒｅｓｉｄｕａｌ　ｆｒａｃｔｉｏｎ）（３４０℃＋カット）の増加を促進することである。

【０００８】

低い反応温度の結果である、ライザー後領域（ｐｏｓｔ－ｒｉｓｅｒ　ｒｅｇｉｏｎ）

における低温での操作の結果として、触媒の精留効率（ｒｅｃｔｉｆｉｃａｔｉｏｎ ｅｆｆｉｃｉｅｎｃｙ）が損なわれるばかりでなく、ＦＣＣ生成物の重質留分が反応器の器壁及び内部の表面上で凝縮し、分離器の器壁上でコークスが形成されることになる。コークス形成の現象は、主として、重質フィードを処理するユニットにおいて、迅速分離系を装備した反応器の特徴である。凝縮物の薄膜（ｆｉｎｅ ｆｉｌｍ）からのコークス形成は、該ユニットのキャンペインを通して続き、一般に、最後には、分離器の内部の大きな割合を占有する、数トンのコークスが存在することになる。

【０００９】

このコークス形成は、重大な発火の危険性を与えるので、出発メインテナンスがユニットに作用する前に除去しなければならない、さもないと、この除去に起因する予定（ｔｉｍｅｔａｂｌｅ）の遅れのために製油所に重要な損失を与えることになる。さらに、分離器の内側で形成されたこのコークスが該キャンペイン中に落下して、触媒の流動をブロックして、ユニットの予定外のシャットダウンをしばしば招来する可能性がある。両方の場合に、収益の損失が生じる。

【００１０】

米国特許第６，４１６，６５６号は、ディーゼルとＬＰＧの収量を同時に高める方法を教示する。この方法では、ガソリンをフィード・ノズルの下方から注入して、再分解して、ＬＰＧの収量を高める。プロセス・フィードはライザーに沿った複数の箇所から注入して、接触時間を短くし、それによって、ＬＣＯの収量を高める。しかし、中間留出物に対するＦＣＣライザーの厳しさが緩和されることは、これらの条件下でのナフサの分解があまり効果的でないことを意味する。

【００１１】

列挙した参考文献を検討すると、文献が、個別にも組み合わせても、本出願の達成をもたらした、出願人によって行われた研究に起因する系及びプロセス特徴を開示も示唆もしないことが分かる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１２】

弱酸性又は塩基性特性の触媒と組み合わせた、長い触媒－油接触時間で操作する高濃度床反応器（ｄｅｎｓｅ－ｂｅｄ ｒｅａｃｔｏｒ）の使用は、慣用的なＦＣＣ温度で工業的ユニットを操作しながら、したがって、低温での操作に起因する全ての問題を回避しながら、有利に、そして先行技術とは異なって、本発明に低芳香族性の中間留出物を製造する可能性を与える。その上、プロセス転換率の高い値で操作する工業的ユニットで見出される値と同様なボトムズ転換率と言う結果が生じる。

【課題を解決するための手段】

【００１３】

さらに詳しくは、本発明は、フィードの組成を調節して、フィードをより軽質な炭化水素に転化して、分解生成物中の飽和炭化水素の製造を高めることを可能にする反応機構を促進する、弱酸性又は塩基性特性の慣用的触媒系よりも低活性の触媒系を用いる接触分解方法に関する。これらの触媒系は、特定の反応系において、慣用的な接触分解方法で得られると同様な転換レベルに達し、同時に生成物中の芳香族炭化水素の発生を最少にするような、適当な操作条件下で用いられる。

【００１４】

この方法を適用すると、C_{10}／C_{11}芳香族化合物が５重量％未満である芳香族性を有し、それ故、水素化仕上げ処理又は脱硫後に、ディーゼル・プールに入れるために適した特性を有する中間留出物を得ることが可能になる。

【００１５】

この目的の実現のために、反応器が噴流床流体力学を有する慣用的ＦＣＣ方法に比較して、ライザー中に長い接触時間を与える高濃度床ＦＣＣ反応器を用いる。このことは、ゼオライトＹに基づく高活性触媒を用いる、慣用的なＦＣＣユニットにおいて処理されるレ

ベルと同様なプロセス転換レベルを保証する。

【００１６】

しかし、大きな相違は、本発明の適用によって、生成物中の芳香族炭化水素の製造が低下することである。適当な触媒系と提案したプロセス構成とを組み合わせる結果として、慣用的なＦＣＣユニットで製造されるＬＣＯ留分の典型的なセタン価よりも約１５ポイント高いセタン価を有し、ディーゼルの沸点範囲と同様な沸点範囲を有する中間留出物流が得られる。さらに、該プロセスは、脱硫後に石油化学ナフサとして用いることができるガソリンを製造する。

【００１７】

本発明は、慣用的なＦＣＣプロセスで用いられる反応温度と同様な反応温度でＦＣＣが操作されるときに、低い厳しさでのＦＣＣの操作に起因する幾つかの問題の解決策を提供する。本発明の概念によると、低い厳しさの条件とは、４６０℃～５２０℃の範囲内の反応温度を意味する。重質フィードの場合には、この範囲の反応温度は、精留効率の顕著な低下を生じて、再生器への炭化水素のエントレインメント（ｅｎｔｒａｉｎｍｅｎｔ）に対する、そしてそれ故の再生器の加熱に対する顕著な効果をもたらす。この効果に、３．０～６．０の範囲内の触媒／油比率で生じる、ライザーの低い熱要求が関連して、再生器の温度の累積的上昇と共に、デカンテッド・オイルの生産量を高める。

【００１８】

本発明では、反応器はＦＣＣユニットで通常用いられる温度において、接触時間と触媒／油比率に基づいてプロセス厳しさを高めて、操作される。このプロセス概念と、弱酸性を有する又は塩基性特性を有する低活性の触媒とを組み合わせると、高い転換率及び低芳香族性を伴って操作することが可能になる。

【００１９】

残留炭化水素を取り出すための使用済み触媒の精留段階は、厳しさを減ずるために中程度の温度で該ユニットを操作する必要がないので、慣用的ＦＣＣユニットで達成される効率と同様な効率を有する。

【００２０】

したがって、この技術では、高い触媒／油比率及び長い接触時間で操作される高濃度床反応器を用いて、水素を添加せずに、低芳香族性中間留出物を製造し、低収量のデカンテッド・オイルを製造する、重質フィードの接触分解方法を考案する。

【００２１】

前記方法は、反応器から生じる軽質生成物中の芳香族分子の形成を部分的に抑制しながら、分解反応を促進する触媒を用いる。

【００２２】

やはりＦＣＣプロセスで発生される生成物中のＬＣＯを最大化し、芳香族化合物を低減するための、最近公開された特許、ＷＯ２００７／０８２６２９は、それらの特性に基づいて、本発明に適用することができる触媒の使用を記載している。しかし、前記公開特許では、該プロセスは好ましくは２段階で行われ、この場合、第１段階は低い厳しさの緩和な操作条件を用い、第２段階は慣用的なゼオライトＦＣＣ触媒を用いる。したがって、該プロセスで高い転換率を得るためには、慣用的なハードウェアによる、即ち、ライザーにおける分解反応による２つのＦＣＣユニットを設置することが必要である。

【００２３】

上記公開特許とは対照的に、本発明は、高濃度床反応器の使用に基づいて、単一段階で全転換を行う方法を提供する。その上、提案する発明は、高い触媒／油比率と極度に長い接触時間を用いるので、採用する操作条件は、中間留出物を最大化する諸方法に比べて、高度に厳しいものになると考えられる。

【００２４】

したがって、本発明は、経済的にさらに魅力的であって、明細書に記載する実施例によると、収率及び品質に関して非常に優れた結果を与える代替方法を提供する。要約すると、提案する発明は、長い接触時間で操作する１段階のみのプロセスにおける１つのみの低

活性触媒系の使用を考える、これは文献では予見されない組み合わせである。

【００２５】

本発明による方法の総合的結果は、低芳香族性中間留出物と石油化学ナフサの収率の増加であり、前記方法と、前記方法を実施するための装置を本出願に記載して、特許請求する。

【００２６】

（発明の概要）

本発明は、低芳香族性の中間留出物を製造するためのＦＣＣ方法であって、下記工程：（ａ）例えば重質真空ガスオイル、又は常圧残油、又は任意の割合でのこれらの混合物のような、炭化水素の重質留分から成るフィードに、（ｉ）５２０℃～５６０℃の範囲内で変化する温度、好ましくは約５４０℃において；（ｉｉ）弱酸性（ｒｅｄｕｃｅｄ　ａｃｉｄｉｔｙ）又は塩基性特性の低活性分解触媒を用いて；（ｉｉｉ）８～１５の範囲内、好ましくは１０の触媒／油比率で；そして（ｉｖ）３０～１２０秒間の範囲内、好ましくは７０～９０秒間の範囲内の接触時間で；操作される高濃度床ＦＣＣ反応器のライザーにおいて、水素を添加せずに、流動式接触分解反応を受けさせる工程；

（ｂ）上記反応で得られた流出物（ｅｆｆｌｕｅｎｔ）を該高濃度床接触分解反応器の頂部から取り出して、これに分留塔における分留を受けさせて、ガス再生区分に送られるガス留分と、さらに、両方が低芳香族性である軽質ナフサ留分及び中間留出物を得て、これらをその後の処理及び販売のために送る工程

を含む方法に関する。

【００２７】

本発明はさらに、末端に高濃度床ＦＣＣ反応器を有するライザーを含む装置に関する、該反応器では、流動式接触分解反応が、水素を添加せずに、行われて、流出物が得られ、該流出物は分留塔において分留された後に、脱硫後にディーゼル・プールに組み入れ可能な低芳香族性中間留出物と、スタビライザー塔（ｓｔａｂｉｌｉｚｅｒ　ｔｏｗｅｒ）での分離及び脱硫後に石油化学ナフサとして販売可能な、やはり低芳香族性のバフサ留分を生成する。

【００２８】

さらに、該ナフサ留分は慣用的ＦＣＣユニットに送って、そこで、再分解を受けて高オクタン・ガソリンを製造することができる。

【発明の効果】

【００２９】

本発明は、長い接触時間で操作する１段階のみのプロセスにおいて１つのみの低活性触媒系を用いて、低芳香族性の中間留出物と石油化学ナフサの収率の増加を可能にする。

【図面の簡単な説明】

【００３０】

次に、本発明によって、低芳香族性の中間留出物と高オクタン・ガソリンを製造するためのＦＣＣ方法及び装置を、本明細書の一体部分である、以下に記載する図面に基づいて、詳細に説明する。

【図１】図１は、本発明の方法の実施に用いる装置の概略系統図を示す。

【図２】図２は、慣用的ＦＣＣ方法と本発明の方法との比較転換データによるグラフを示す。

【図３】は、慣用的ＦＣＣ方法と本発明の方法との、中間留出物の留分中の芳香族化合物含量に関して得られた結果の比較データによるグラフを示す。

【発明を実施するための形態】

【００３１】

（発明の詳細な説明）

理解を深めるために、次に、本発明によって低芳香族性の中間留出物を製造するためのＦＣＣ方法を、各構成要素の識別番号に従って、図面を参照しながら詳細に説明する。

【００３２】

図１は、ＨＶＧＯ型の留分又はＡＴＲ型の留分又は任意の割合での両者の混合物から成るフィードＡを、１５０℃～３００℃の範囲内の制御注入温度で、ライザー（１）の底部に注入する高濃度床ＦＣＣユニットを含む、本発明の概略系統図を示す。反応温度は５２０℃～５６０℃の範囲内に制御され、好ましくは約５４０℃に維持される。炭化水素と触媒の混合物はライザー（１）を通って移動して、高濃度床ＦＣＣ反応器（２）中に放出されて、そこで分解反応は該高濃度床中で持続する。反応器における触媒／油比率は８～１５の範囲内で変化し、好ましくは１０であり、ライザー（１）と高濃度床ＦＣＣ反応器（２）のアセンブリにおける触媒と炭化水素との接触時間は３０～１２０秒間の範囲内で変化することができるが、好ましくは、７０～９０秒間の範囲内に維持すべきである。

【００３３】

高濃度床ＦＣＣ反応器（２）の反応器（ｖｅｓｓｅｌ）から、触媒は反応器の下部の環状領域における精留器（３）に直接流動して、そこから、蒸気精留後に、触媒は管（４）を通って再生器に送られる。反応器（２）における触媒床のレベルはバルブ（５）によって制御される。再生器からの触媒は、管（７）を経てライザー（１）に再循環され、管（７）中の触媒の流動はバルブ（８）によって制御される。

【００３４】

これらの条件下で、高濃度床ＦＣＣ反応器（２）は流出物Ｂを製造し、流出物Ｂは、分留塔（９）における分留後に、ガス再生区分に送られるガス留分Ｃ、脱硫後に石油化学ナフサとして販売されることができる軽質ナフサＤ、脱硫後にディーゼル・プールに組み入れることができる低芳香族性の中間留出物Ｅ、及び通常は燃料油用に予定されるボトム生成物Ｆを生成する。

【００３５】

再生器（３）における触媒の温度は約５４０℃であり、この温度は慣用的操作の典型的な温度であり、高効率の精留を可能にして、低い厳しさでの精留の欠点を解消する。再生器（６）における床の温度は、高濃度床反応器へのフィードの温度を１５０℃～３００℃の範囲内に適当に制御することによって、６８５℃～７１０℃の温度範囲に調節することが好ましい。

【００３６】

本発明はさらに、慣用的ＦＣＣ触媒と比較して、芳香族化合物の製造を最少にする、弱酸性又は塩基性特性の低活性分解触媒の使用に関わる、別の態様をも包含する。該触媒の低い触媒活性は、それが約１０の触媒／油比率、５４０℃の反応温度及び１０秒間未満のフィードと触媒との接触時間におけるＦＣＣに典型的な、操作条件においても、高くとも４０％の典型的なＦＣＣフィード転換率を与えることを特徴とする。本発明において望ましい触媒は、慣用的なＦＣＣ触媒に主要有効成分として通常用いられる、プロトン形の又は希土類と交換された酸性ゼオライトを低濃度で有さなければならない、又は有さないことが好ましい。本発明に適した触媒組成物は、該触媒に適当な物理的性質を与えるために、例えばアルミニウム及び／又はケイ素の酸化物及び水酸化物並びに粘土のような、ＦＣＣ触媒マトリックスの他の成分を包含することができ、これらの触媒の酸性及び活性は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、三価金属若しくは遷移金属による浸出（ｌｉｘｉｖｉａｔｉｏｎ）及び／又はドーピングによって調節することができる。さらに、ドーピングされた又は熱的及び／又は化学的に処理された、例えば、遷移金属の水酸化物及び酸化物、水酸化物及び酸化物の混合誘導体、カチオン性及びアニオン性粘土、リン酸塩、ヒドロキシリン酸塩、及びシリカ－アルミナリン酸塩のような、塩基性特性又は低プロトン酸性を有する他の物質によって、任意に、本発明に必要な触媒組成物を構成することもできる、又は該物質を該触媒組成物中に組み入れることもできるが、脱水素活性を促進する成分の存在を回避することが重要である。定義したとおりの本発明の触媒は、その低い活性が分解反応中の触媒とフィードとの長い接触時間によって、生成物の芳香族化合物含量の増加を有意に促進することなく、補われるので、飽和炭化水素の形成を、芳香族化合物に不利なまでに、促進する。

【００３７】

次には、本発明を実施例によって説明するが、この実施例は、本発明を限定するものと解釈すべきではなく、本発明の課題が完全に達成されたことを実証すると言う目的のみを有するものである。

【実施例】

【００３８】

（実施例）

動力学的研究に適し、その設計特徴によって長い滞留時間による操作を可能にするＣＲＥＣ型撹拌式反応器（ＬＡＳＡ，Ｈ．Ｉ．（１９９２）－米国特許第５，１０２，６２８号）である、流動床ユニットにおいて、慣用的ゼオライト触媒（“Ａ”と呼ぶ）及び、本発明において推奨する、他の低活性非ゼオライト触媒（“Ｂ”と呼ぶ）に、ブラジル石油に典型的なガスオイル・フィード（表１）を用いて、比較試験を行った。触媒を反応室に装入し、高速で回転するインペラによる上昇運動によって流動状態に維持した。反応器が望ましい反応条件下にあるときに、フィードを注入し、必要な反応時間に達したならば、その後に生成物を取り出して、ガスクロマトグラフィーによって分析する。ここに提示した実験では、約１０の一定の触媒／フィード比率を用いた。製造者によってＦＣＣプロセスにおいて中間留分（ＬＣＯ）を最大化する操作用と勧められた、慣用的なＦＣＣ触媒“Ａ”は、この用途のために推奨される４８０℃の温度（これは、ガソリンを最大化するためのより大きい厳しさの、通常操作で用いられる温度よりも低い）において試験した。これは参考ケースである。

【００３９】

本発明の範囲を説明することを意図するケースは、触媒“Ｂ”、塩基性特性と相対的に低い分解活性を有する混合アルミニウム－マグネシウム酸化物を、慣用的なＦＣＣに典型的な反応温度５４０℃において用いた。

【００４０】

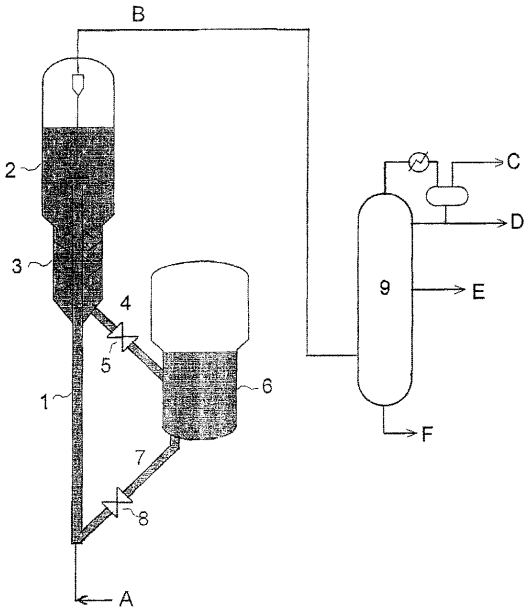
図２から知ることができるように、充分な滞留時間を与えると、本発明で推奨する系は、参考ケースの転換レベルと同様な転換レベルに達し、同時に、中間留分の同様な収率に達することができる。しかし、図３に示すように、同じ転換率又はボトム／残油（ｂｏｔｔｏｍ／ｒｅｓｉｄｕｅ）の同じ収率に関して、中間留分中の結果としての芳香族化合物含量（C_{10}－C_{11}）は、本発明のために推奨される系のケースでは有意に低い、したがって、本発明の方法が明確に有利であることが実証される。

【００４１】

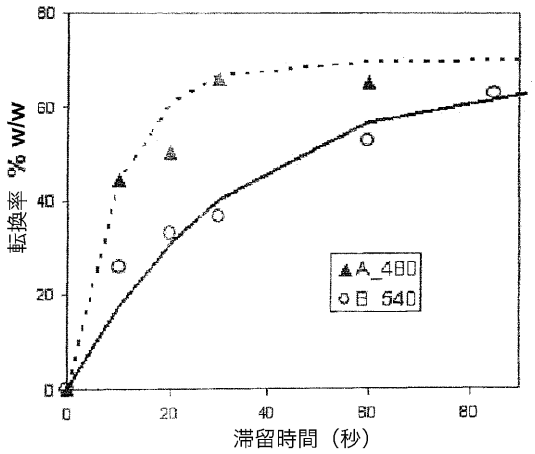
【表１】

表 1	
MARLIN - REPLAN PETROLEUM	結果
密度（20/4°C）	0.9519
°API	16.5
粘度（60°C）(ASTM D 455); cSt.	107
粘度（82.2°C）(ASTM D 455), cSt.	35.06
粘度（100°C ）(ASTM D 455), cSt	17.72
屈折率（70°C）(ASTM D 1774)	1.5135
硫黄 (ASTM D 5354), ppm	7116
蒸留 **(ASTM D 97) °C**	
IBP	291.1
5%	355.8
10%	381.4
30%	430.5
50%	460.6
70%	493.7
90%	535.3
95%	555.8
FBP	621.1
炭化残留物 (ASTM D 524), wt.%	1.23
アニリン点 (ASTM D 611) °C	72.5
総窒素 (Antek), ppm	3246
塩基性窒素 (UOP 269), ppm	1307
HPLC/SFC, wt.%	
飽和化合物	51.1
単環芳香族	18.3
二環芳香族	18.9
三環芳香族	8.1
多環芳香族	3.6

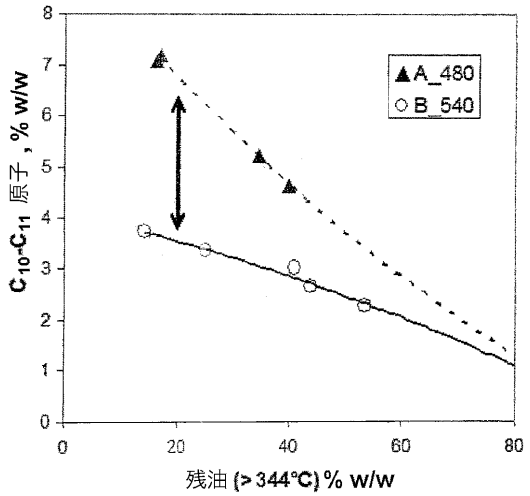
【図１】


B
2
3
4
5
1
6
7
8
A
9
C
D
E
F

【図２】


転換率 % w/w
滞留時間（秒）
▲A_480
○B_540
0
20
40
60
80

【図３】


C10-C11 原子 , % w/w
残油 (>344°C) % w/w
▲A_480
○B_540
0
1
2
3
4
5
6
7
8
20
40
60
80

フロントページの続き

(74)代理人 100102897
弁理士 池田 幸弘
(74)代理人 100122655
弁理士 浅野 裕一郎
(72)発明者 クラウディア マリア デ ラセルダ アルバレンガ バプティスタ
ブラジル国、リオ デ ジャネイロ、リオ デ ジャネイロ、チジュッカ、 ルア ディーアール．オタービオ ケリー、ヌメロ ６３、 アパルトメント ４０１
(72)発明者 エディソン モルガド ジュニオール
ブラジル国、リオ デ ジャネイロ、リオ デ ジャネイロ、メーイエル、 ルア コラソン デ マリア、ヌメロ ７２、ビーエル．０１、 アパルトメント ６０２
(72)発明者 ウィリアム リカルド ジルベルト
ブラジル国、リオ デ ジャネイロ、リオ デ ジャネイロ、 ジャルディン グアナバラ、ルア マノエル アサンプソン、 ヌメロ ９１、アパルトメント １０４

審査官 藤代 亮

(56)参考文献 特表２０１０－５４０２４２（ＪＰ，Ａ）
特表２００９－５２０５９０（ＪＰ，Ａ）
特表昭６１－５００３１６（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２３０４７３（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０４１４９９６４（ＵＳ，Ａ）
米国特許第０４３２８３８４（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
・ＩＰＣ
Ｃ１０Ｇ １１／１８