(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5180218号
(P5180218)
(45)発行日　平成25年4月10日(2013.4.10)　(24)登録日　平成25年1月18日(2013.1.18)

(51)Int.Cl.　　F I
*C10G 7/00 (2006.01)*　　C10G 7/00
*C10G 11/18 (2006.01)*　　C10G 11/18

請求項の数 19　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願2009-530589 (P2009-530589)
(86)(22)出願日　平成19年9月27日 (2007.9.27)
(65)公表番号　特表2010-505035 (P2010-505035A)
(43)公表日　平成22年2月18日 (2010.2.18)
(86)国際出願番号　PCT/US2007/079635
(87)国際公開番号　WO2008/039891
(87)国際公開日　平成20年4月3日 (2008.4.3)
審査請求日　平成21年3月26日 (2009.3.26)
(31)優先権主張番号　11/540,110
(32)優先日　平成18年9月28日 (2006.9.28)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(73)特許権者　598055242
ユーオーピー　エルエルシー
アメリカ合衆国　６００１７　イリノイズ，デス　プレインズ，イースト　アルゴンクイン　ロード　２５，ピー．オー．ボックス　５０１７
(74)代理人　100140109
弁理士　小野　新次郎
(74)代理人　100089705
弁理士　社本　一夫
(74)代理人　100075270
弁理士　小林　泰
(74)代理人　100080137
弁理士　千葉　昭男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】軽質オレフィン系炭化水素処理における隔壁分離

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
Ｃ$_5$～Ｃ$_{9+}$の炭化水素を含んでなるナフサ原料油を処理する方法であって、
Ｃ$_5$～Ｃ$_{9+}$の炭化水素を含んでなるナフサ原料油（２７６）を隔壁分離カラム（２８０）に導入すること、及び
該原料油を５個から６個の炭素原子を含む化合物を含んでなる軽質留分（２８２）、７個から８個の炭素原子を含む化合物を含み７２℃から７８℃（１６２°Ｆから１７２°Ｆ）の範囲での５％カットポイントの真沸点（ＴＢＰ）を有する中間留分（２８４）、及び８個を超える炭素原子を含む化合物を含んでなる重質留分（２８６）に分離すること、
を含んでなる方法。
【請求項２】
５個から６個の炭素原子を含む前記軽質留分化合物の少なくとも一部を分解し、Ｃ$_2$及びＣ$_3$オレフィンを含んでなる分解オレフィン排出液を生成することをさらに含んでなる、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
７個から８個の炭素原子を含む前記中間留分化合物から芳香族炭化水素を回収することをさらに含んでなる、請求項１に記載の方法。
【請求項４】
８個を超える炭素原子を含む前記重質留分化合物を選択的にガソリン炭化水素含有流に混合することをさらに含んでなる、請求項１に記載の方法。

【請求項５】
重質炭化水素原料油を接触分解して前記ナフサ原料油を形成することをさらに含んでなる請求項１に記載の方法。
【請求項６】
前記接触分解が、流動反応器域（２１４）で重質炭化水素原料油を炭化水素分解触媒に接触させて、軽質オレフィンを含むある範囲の炭化水素生成物を含んでなる炭化水素排出液（２１６）を生成することを含む、請求項５に記載の方法。
【請求項７】
前記炭化水素分解触媒が、大孔隙径のモレキュラーシーブを含んでなる第１の成分及び中孔隙径以下のゼオライトを含んでなる第２の成分を含む触媒組成物を有し、前記中孔隙径以下のゼオライトは少なくとも１．０ｗｔ％の前記触媒組成物を構成する、請求項６に記載の方法。
【請求項８】
前記重質炭化水素原料油と炭化水素分解触媒との接触が、前記重質炭化水素原料油を、再生触媒及びコークス化触媒を含んでなる混合触媒と流動反応器域において炭化水素分解反応条件で接触させ、軽質オレフィンを含む炭化水素生成物を含有する分解流を生成することを含んでなる、請求項７に記載の方法。
【請求項９】
前記炭化水素排出液（２１６）を分離部（２２２）において分離し、少なくとも１つの分離器液体流（２３２）及び分離器蒸気流（２３４）を形成することをさらに含んでなり、前記少なくとも１つの分離器液体流は$C_{3+}$の炭化水素を含んでなり、前記分離器蒸気流は$C_{3-}$の炭化水素を含んでなる、請求項６に記載の方法。
【請求項１０】
前記分離器蒸気流（２３４）を吸収域（２３６）において処理し、$C_{2-}$の炭化水素を含んでなる吸収域排出液流（２５４）を形成することをさらに含んでなる請求項９に記載の方法。
【請求項１１】
前記分離器蒸気流（２３４）を吸収域（２３６）において処理して吸収域排出液流（２５４）を形成することが、前記分離器蒸気流（２３４）を第１吸収塔（２４０）において第１の吸収材溶媒と接触させ、前記第１の吸収材溶媒中の$C_{3+}$の炭化水素を含んでなる回帰工程流（２４３）及び$C_{2-}$の材料を含んでなる塔頂流（２４４）を形成することを含む、請求項１０に記載の方法。
【請求項１２】
前記分離器液体流（２３２）から$C_{2-}$の材料を分離し、$C_{3+}$の工程流（２６６）を形成すること；及び
前記$C_{3+}$の工程流から$C_{5+}$の材料を分離し、$C_{5+}$の材料を含んでなる第１の生成物工程流（２７４）及び$C_3$及び$C_4$炭化水素を含んでなる第２の生成物工程流（２７２）を形成すること、
をさらに含んでなる請求項１１に記載の方法。
【請求項１３】
$C_{5+}$の材料を含んでなる前記第１の生成物工程流（２７４）の少なくとも一部（２４２）を前記第１の吸収材溶媒として前記第１吸収塔に導入することをさらに含んでなる請求項１２に記載の方法。
【請求項１４】
石油化学原料油を製造するための方法であって、
炭化水素原料を流動接触分解反応器域に導入し、$C_5$～$C_{9+}$の炭化水素を含むナフサ原料油を含む反応器域排出液を生成すること、
$C_5$～$C_{9+}$の炭化水素を含む該ナフサ原料油の少なくとも一部を、該反応器域排出液から回収すること、
$C_5$～$C_{9+}$の炭化水素を含む該回収されたナフサ原料油の少なくとも一部を隔壁分離

カラムに導入し、該原料油を、５個から６個の炭素原子を含有する化合物を含む軽質留分、７個から８個の炭素原子を含有する化合物を含み７２℃から７８℃（１６２°Ｆから１７２°Ｆ）の範囲での５％カットポイントの真沸点（ＴＢＰ）を有する中間留分、及び８個を超える炭素原子を含有する化合物を含む重質留分に分離すること、

５個から６個の炭素原子を含有する該軽質留分化合物の少なくとも一部を分解し、$C_2$及び$C_3$オレフィンを含む分解されたオレフィン排出液を形成すること、

７個から８個の炭素原子を含有する該中間留分化合物から芳香族炭化水素を回収すること、及び

８個を超える炭素原子を含有する該重質留分化合物をガソリン炭化水素含有流に選択的に混合すること、

を含んでなる方法。

【請求項１５】

前記炭化水素原料を流動接触分解反応器域に導入して反応器域排出液を生成することが、流動反応器域で重質炭化水素原料油を炭化水素分解触媒に接触させて、軽質オレフィンを含むある範囲の炭化水素生成物を含んでなる炭化水素排出液を生成することを含み、該炭化水素分解触媒が、大孔隙径のモレキュラーシーブを含んでなる第１の成分及び中孔隙径以下のゼオライトを含んでなる第２の成分を含む触媒組成物を有し、前記中孔隙径以下のゼオライトが少なくとも１．０ｗｔ％の該触媒組成物を構成する、請求項１４に記載の方法。

【請求項１６】

前記反応器域排出液からナフサ原料油の少なくとも一部を回収することが、反応器域排出液を分離部において分離して少なくとも１つの分離器液体流及び分離器蒸気流を形成することを含み、該少なくとも１つの分離器液体流は$C_{3+}$の炭化水素を含んでなり、該分離器蒸気流は$C_{3-}$の炭化水素を含んでなる、請求項１４に記載の方法。

【請求項１７】

前記分離器蒸気流を吸収域において処理し、$C_{2-}$の炭化水素を含んでなる吸収域排出液流を形成することをさらに含んでなる、請求項１６に記載の方法。

【請求項１８】

前記分離器蒸気流を吸収域において処理して吸収域排出液流を形成することが、前記分離器蒸気流を第１吸収塔において第１の吸収材溶媒と接触させ、前記第１の吸収材溶媒中の$C_{3+}$の炭化水素を含んでなる回帰工程流及び$C_{2-}$の材料を含んでなる塔頂流を形成することを含む、請求項１７に記載の方法。

【請求項１９】

前記分離器液体流から$C_{2-}$の材料を分離し、$C_{3+}$の工程流を形成すること、

前記$C_{3+}$の工程流から$C_{5+}$の材料を分離し、$C_{5+}$の材料を含んでなる第１の生成物工程流及び$C_3$及び$C_4$炭化水素を含んでなる第２の生成物工程流を形成すること、及び

$C_{5+}$の材料を含んでなる前記第１の生成物工程流の少なくとも一部を前記第１の吸収材溶媒として前記第１吸収塔に導入すること、をさらに含んでなる請求項１８に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、一般的に炭化水素処理に関し、特に、得られるナフサ工程流を隔壁分離カラムによって処理し、特定の所望な範囲の炭素原子を含む炭化水素から成る工程流を形成又は得ることに関する。

【背景技術】

【０００２】

世界中の石油化学産業の大部分が、軽質オレフィン系材料の製造及び重合、オリゴマー化、アルカリ化、及び周知の化学反応による非常に多くの重要な化学製品の製造における

その二次利用に関係している。軽質オレフィンには、エチレン、プロピレン、及びそれらの混合物が挙げられる。このような軽質オレフィンは、現代の石油化学産業及び化学産業において不可欠な成分である。

【０００３】

従来、軽質オレフィンは、例えば石油資源に由来する炭化水素の蒸気分解又は接触分解によって製造されてきた。重質炭化水素流の流動接触分解（ＦＣＣ）は、通常、減圧軽油、減圧蒸留残油（reduced crude）、又は他の比較的高沸点の炭化水素源のような出発材料と、微粉化又は粒子状固形材料からなる触媒とを接触させることによって行われる。触媒は、ガス又は蒸気を十分な速度で触媒内を通過伝達させることによって流体状で輸送され、望ましい流体輸送形態が得られる。石油と流動材料の接触により、分解(cracking)反応が触媒される。

【０００４】

通常、分解反応によって触媒表面にコークスが析出する。一般に、反応域に存在する触媒は、「使用済み触媒（spent）」と称される。すなわち、その触媒は、触媒表面にコークスが析出することによって部分的に不活性化されている。コークスは水素及び炭素からなり、出発物質と共に工程に加わる可能性のある他の物質（例えば硫黄及び金属）を微量含んでいる場合がある。コークスの存在によって、使用済み触媒の触媒活性が阻害される。コークスは、分解反応が起こる触媒表面の酸性部位をブロックすると考えられている。通常、使用済み触媒は、吸着した炭化水素やガスを触媒から除去するストリッパーに送られ、次に再生器へ送られて酸素含有ガスによる酸化によってコークスが除去される。コークス含有量の低減した触媒資材(inventory)は、以後ストリッパー中の使用済み触媒との対比で再生触媒と呼ぶが、反応域に戻すために回収される。触媒表面からのコークスの酸化は大量の熱を放出し、熱の一部は一般に燃焼排ガスと呼ばれるコークスの酸化による気体生成物と共に再生器から散逸する。残った熱は、再生触媒と共に再生器から出て行く。流動触媒は、継続的に反応域と再生域間を循環する。流動触媒は、触媒機能を提供するだけでなく、熱を各域間に伝達する媒介手段としても作用する。ＦＣＣ処理は、米国特許第５，３６０，５３３号(Tagamolilaら)、第５，５８４，９８５号(Lomas)、第５，８５８，２０６(Castillo)、及び第６，８４３，９０６号(Eng)に詳細に記述されており、各特許の内容は参照により本明細書に組み込まれる。様々な接触域、再生域、及びストリッピング域についての個別の詳細は、各域間に触媒を送る配置とともに、当業者に周知である。

【０００５】

このようなＦＣＣ処理によって、通常、ある範囲の炭素原子を有する炭化水素生成物の分布を含む生成物流又は排出液流が生成される。したがって、このような処理も通常は、そのまま又は次の処理後もしくは付加的処理後に使用する炭化水素生成物の特定の留分又は部分を回収するための炭化水素の回収処理と関連している。例えば、エチレン及びプロピレンは、対応又は関連する重合単位で使用するポリマーグレードの原料油の形態のような好ましい生成物として回収できる。より具体的には、ＦＣＣ装置からの分解蒸気は、ガス流、ガソリン留分(gasoline cut)、軽質サイクルオイル（ＬＣＯ）、及び、重質サイクルオイル（ＨＣＯ）成分を含む精製油(clarified oil)（ＣＯ）を提供する分離域（通常は主精留塔の形態）に入る。従来のＦＣＣ処理では、通常このようなガス流はガス濃縮システムによってさらに処理されて、例えば、乾式ガス流（すなわち水素、$C_1$及び$C_2$炭化水素並びに通常は５ｍｏｌ％未満の$C_{3+}$の炭化水素）、一般に湿式ガスとも呼ばれる混合液化石油ガス（ＬＰＧ）流（すなわち$C_3$及び$C_4$炭化水素）、及び安定化ナフサ流が生成する。その後、ナフサはストリップされ$C_{2-}$の材料を除去し、次いで脱ブタン化されてＬＰＧを除去することができる。

【０００６】

さまざまな石油化学用途（例えば、ポリエチレンやポリプロピレンなどへの用途）におけるエチレン及びプロピレンなどの軽質オレフィンに対する必要性や需要の増加及び、環境への配慮からガソリン混合成分として一般的に望ましくないブチレンやペンテンのよう

な重質オレフィンの生成を減少させるという要望を考慮して、重質炭化水素原料油の分解反応処理を行い、得られた生成物スレート(slate)における軽質オレフィンの相対量を増加させることが望ましい。

【０００７】

研究努力によって、より高相対収率の軽質オレフィン（すなわちエチレン及びプロピレン）を生成又は得るＦＣＣ処理が開発されている。このような処理は、米国特許第６，５３８，１６９号(Pittmanら)に、詳細な記述があり、その内容は参照によって本明細書に完全に組み込まれる。そこに開示されているように、炭化水素供給流は再生触媒及びコークス化(coked)触媒を含む混合触媒と接触可能であることが好ましい。この触媒は、第１の成分及び第２の成分を含む組成物を有する。第２の成分は、中位の孔隙径以下のゼオライトを含み、そのゼオライトは少なくとも１ｗｔ％の触媒組成物を構成する。接触はライザー内で行われ、供給流中で炭化水素を分解し、軽質オレフィン及びコークス化触媒を含む炭化水素生成物を含む分解流を得る。分解流は、炭化水素供給流がライザー内で混合触媒と平均２秒以下接触するようにライザーの一端から排出される。

【０００８】

また、より重質な炭化水素生成物、特に$C_4$～$C_6$オレフィンのような重質オレフィンを軽質オレフィンへ反応（すなわち分解）させることにより、少なくともある種の炭化水素処理によって生ずる軽質オレフィンの量をさらに増加することができると提案されている。米国特許第５，９１４，４３３号（Marker）には、その全体の開示が参照により本明細書に完全に組み込まれるものとするが、１分子あたり２個から４個の炭素原子を有するオレフィンを含む軽質オレフィン類を酸素添加原料油（oxygenate feedstock）から製造する方法が開示されている。この方法は、アルミノリン酸金属塩触媒を含む酸化変換域に酸素添加原料油を送り、軽質オレフィン流を生成することを含む。プロピレン流及び／又は混合ブチレンを前記軽質オレフィン流から分留及び分解し、エチレン及びプロピレン生成物の収率を高める。

【０００９】

このようなＦＣＣやオレフィン分解処理は、一般に所望の軽質オレフィンの製造に効果的であると立証されているが、さらなる改善が模索され続けている。特に、単純化と必要に応じたさらなる後処理工程の効率及び／又は有効性の増加の両方又は一方を計るために、ＦＣＣ後の工程流処理の改善が模索されてきた。より具体的には、得られた排出材料の処理、特にこれまで通常得ることができたものよりも炭化水素生成物の望ましいより高純度の分離物(split)を生成する際のさらなる改善、さらにはより高いエネルギー効率の同処理が特に模索されており、望まれている。

【発明の概要】

【００１０】

本発明の全般的な目的は、軽質オレフィンの相対量を増加させるために設計かつ実行されるＦＣＣ処理で生じるような炭化水素流の改良された処理を提供することである。

本発明のより具体的な目的は、上記の問題のひとつあるいはそれ以上を克服することである。

【００１１】

本発明の全般的な目的は、$C_5$～$C_{9+}$の炭化水素を含むナフサ原料油の特定の処理を通じて、少なくとも部分的に達成することができる。好適な一態様に従えば、このような処理は$C_5$～$C_{9+}$の炭化水素を含むナフサ原料油を隔壁分離カラムに導入すること、及び該原料油を５個から６個の炭素原子を含有する化合物を含む軽質留分、７個から８個の炭素原子を含有する化合物を含む中間留分、及び８個を超える炭素原子を含有する化合物を含む重質留分に分離することを含む。

【００１２】

一般に、先行技術では、このようなＦＣＣ処理による所望の炭化水素生成物の好適な分離物と同程度の純度の高い分離物を生成あるいは提供する処理を提供又は得ることができない。特に、所望のようなエネルギー効率の良い方法で同様の処理を提供することができ

ない。

【００１３】

本発明は、さらに石油化学原料油を製造するための方法を含む。一態様に従えば、このような方法は炭化水素原料を流動接触分解反応器域に導入し、$C_5$～$C_{9+}$の炭化水素を含むナフサ原料油を含む反応器域排出液を生成することを含む。$C_5$～$C_{9+}$の炭化水素を含む該ナフサ原料油の少なくとも一部は、該反応器域排出液から回収される。$C_5$～$C_{9+}$の炭化水素を含む該回収されたナフサ原料油の少なくとも一部は隔壁分離カラムに導入され、該原料油を５個から６個の炭素原子を含有する化合物を含む軽質留分、７個から８個の炭素原子を含有する化合物を含む中間留分、及び８個を超える炭素原子を含有する化合物を含む重質留分に分離する。５個から６個の炭素原子を含有する該軽質留分化合物の少なくとも一部は分解され、$C_2$及び$C_3$オレフィンを含む分解されたオレフィン排出液を形成する。芳香族炭化水素は、７個から８個の炭素原子を含有する該中間留分化合物から回収される。８個を超える炭素原子を含有する該重質留分化合物が選択的にガソリン炭化水素含有流に混合される

【００１４】

本発明は、石油化学原料油を製造するための装置をさらに含む。一態様に従えば、このような装置は流動接触分解反応器域を含み、そこで炭化水素原料が反応して$C_5$～$C_{9+}$の炭化水素を含有するナフサ原料油を含む反応器域排出液が生成される。さらに、該装置は回収域を含み、そこで該反応器域排出液から$C_5$～$C_{9+}$の炭化水素を含んでなる該ナフサ原料油の少なくとも一部が回収される。隔壁分離カラムが提供され、$C_5$～$C_{9+}$の炭化水素を含んでなる該回収されたナフサ原料油の少なくとも一部が分離され、５個から６個の炭素原子を含有する化合物を含んでなる軽質留分、７個から８個の炭素原子を含有する化合物を含んでなる中間留分、及び８個を超える炭素原子を含有する化合物を含んでなる重質留分が生成される。軽質留分化合物分解域が提供され、そこで５個から６個の炭素原子を含有する該軽質留分化合物の少なくとも一部が分解され、$C_2$及び$C_3$オレフィンを含んでなる分解されたオレフィン排出液が生成される。さらに、該装置は芳香族炭化水素回収域を含み、そこで芳香族炭化水素は、７個から８個の炭素原子を含有する該中間留分化合物から回収される。また、該装置は混合域を含み、そこで８個を超える炭素原子を含有する該重質留分化合物が選択的に混合され、ガソリン炭化水素含有流となる。

【００１５】

本明細書で使用される「軽質オレフィン」という呼称は、一般に$C_2$及び$C_3$オレフィン類、すなわちエチレン及びプロピレンの一方又はその組み合わせを指すものとする。

以下でより詳しく述べるように、本明細書における「高エチレン炭化水素含有流」という呼称は、通常少なくとも２０パーセントのエチレンを含み、少なくとも特定の好適な態様に従えば、少なくとも２５パーセントのエチレン、少なくとも３０パーセントのエチレン、少なくとも３５パーセントのエチレン、少なくとも４０パーセントのエチレン、又は４０から６０パーセントのエチレンを選択的に含む炭化水素含有流を一般的に指すものとする。

【００１６】

「$C_x$炭化水素」という呼称は、下付き文字「ｘ」によって表わされる炭素原子数を有する炭化水素分子を指すものとする。同様に、「$C_x$含有流」という用語は、$C_x$炭化水素を含む流れを指す。「$C_{x+}$炭化水素」という用語は、下付き文字「ｘ」によって表わされる数以上の炭素原子数を有する炭化水素分子を指す。例えば、「$C_{4+}$炭化水素」は、$C_4$、$C_5$及びそれより多い炭素数を有する炭化水素を含む。「$C_{x-}$炭化水素」という用語は、下付き文字「ｘ」によって表わされる数以下の炭素原子数を有する炭化水素分子を指す。例えば、「$C_{4-}$炭化水素」は、$C_4$、$C_3$及びそれより少ない炭素数を有する炭化水素を含む。

【００１７】

他の目的及び利点は、添付の特許請求の範囲及び図面と共に説明される以下の詳細な記述により、当業者に明らかなものとなるであろう。

【図面の簡単な説明】
【００１８】
【図１】図１は、重質炭化水素原料油を接触分解し、そこから所望な炭化水素留分を回収するシステムの簡易概略図である。
【図２】図２は、一態様に従う隔壁分離カラムの簡易概略図である。
【発明を実施するための形態】
【００１９】
適切な重質炭化水素原料油を分解し、好適な態様に従って、そこから生ずる排出液を隔壁分離カラムで処理することで、従来一般に得ることができたものよりも炭化水素生成物の所望のより純度の高い分離物を含む炭化水素生成物流を生成又は形成し、より詳細には、好ましくはよりエネルギー効率の高いと思われる方法で同処理を行うことができる。
【００２０】
図１は、本発明の一態様に従って、全体として参照番号２１０で表わされる重質炭化水素原料油を接触分解し、それにより生じる排出液から選択的に炭化水素留分を得るための装置を概略的に示す。当然のことだが、以下の記述は、後述の特許請求の範囲を不必要に限定しようとするものではない。当業者及び本明細書に記載される教示に誘導された者は、図示の装置又はプロセス・フローチャートが、熱交換器、プロセス制御システム、ポンプ、分別システム等を含む工程装置の様々な一般要素又は従来の要素を省略することによって簡素化されていることを認識かつ理解するであろう。また、図示されたプロセスフローは本発明の基礎的な全体概念から逸脱することなく、多くの側面において修正可能であることが分かる。
【００２１】
装置２１０では、適切な重質炭化水素原料油流がライン２１２を通じて流動反応器域２１４へ導入され、重質炭化水素原料油が炭化水素分解触媒域と接触し、軽質オレフィン類などの様々な炭化水素生成物を含む炭化水素排出液を生成する。
【００２２】
このような態様を実施する際の使用に適した流動接触分解反応器域は、上記の米国特許第６，５３８，１６９号(Pittmanら)に記載されるように、分離容器、再生器、混合容器、及び転化を行う空気輸送域を提供する垂直ライザー(vertical riser)を含むことができる。この配置は、具体的に記された方法で触媒を循環させ、仕込み原料と接触させる。
【００２３】
より具体的には、そこに記載されているように、触媒は通常、同じ基質に担持されていてもされていなくてもよい二つの成分を含む。この二つの成分は、装置全体を循環する。第１の成分は、流動接触分解技術で使用される周知の触媒のいずれか（例えば、活性非晶質粘土触媒及び／又は高活性結晶性モレキュラーシーブ）を含むことができる。モレキュラーシーブ触媒は、所望の生成物に対する選択性が大きく改善されているために、非晶質触媒よりも好ましい。ゼオライトは、ＦＣＣ処理において最も一般的に使用されるモレキュラーシーブである。第１の触媒成分は、Ｙ型ゼオライトのような大孔隙径ゼオライト、活性アルミナ材料、シリカ又はアルミナのどちらかを含む結合剤材料、及びカオリンのような不活性充填剤を含むことが好ましい。
【００２４】
第１の触媒成分に適したゼオライト・モレキュラーシーブは、大きな平均孔隙径を持っていなければならない。典型的には、大孔隙径モレキュラーシーブは、１０を超える、典型的には１２以上の員環により画定された有効径０．７ｎｍを超える開口を持つ孔隙を有する。大孔隙の孔隙径指数は３１より大きい。適切な大孔隙径ゼオライト成分には、Ｘ型及びＹ型ゼオライトのような合成ゼオライト、モルデナイト、及びフォージャサイトが挙げられる。第１の触媒成分では、低希土類含有率のＹ型ゼオライトが好ましいことが分かっている。低希土類含有率は、１．０ｗｔ％以下の希土類酸化物が触媒のゼオライト部分に担持されていることを意味する。Ｗ．Ｒ．Ｇｒａｃｅ社製のＯｃｔａｃａｔ（商標）触媒は適切な低希土類Ｙ型ゼオライト触媒である。

【００２５】
第２の触媒成分は、ＺＳＭ－５、ＺＳＭ－Ｉｌ、ＺＳＭ－１２、ＺＳＭ－２３、ＺＳＭ－３５、ＺＳＭ－３８、ＺＳＭ－４８、及び他の同様の材料によって例示される中孔隙径又はより小孔隙径のゼオライト触媒を含有する触媒を含む。米国特許第３，７０２，８８６号にはＺＳＭ－５が記載されている。他の適切な中孔隙径又はより小孔隙径のゼオライトとしては、フェリエライト、エリオナイト、及びPetroleos de Venezuela, S.A.によって開発されたＳＴ－５が挙げられる。第２の触媒成分は、シリカ又はアルミナのような結合剤材料、及びカオリンのような不活性充填剤材料を含む基質上に、中孔隙径又はより小孔隙径のゼオライトを分散させることが好ましい。また、第２の成分は、ベータゼオライトのような他の活性材料を含んでいてもよい。これらの触媒組成物は、１０ｗｔ％から２５ｗｔ％又はそれ以上の結晶性ゼオライト含有量及び７５ｗｔ％から９０ｗｔ％の基質材料含有量を有する。２５ｗｔ％の結晶性ゼオライト材料を含む触媒が好ましい。結晶性ゼオライトの含有量がより大きい触媒は、十分な耐摩耗性(attrition resistance)を有する場合には使用可能である。中孔隙径又はより小孔隙径のゼオライトは、０．７ｎｍ以下の有効孔隙径、１０以下の員環、及び３１未満の孔隙径指数を有することで特徴づけられる。

【００２６】
触媒組成物全体は、中孔隙径から小孔隙径のゼオライトを１ｗｔ％から１０ｗｔ％、好ましくは１．７５ｗｔ％以上含んでいなければならない。第２の触媒成分が２５ｗｔ％の結晶性ゼオライトを含む場合、この組成物は第２の触媒成分を４ｗｔ％から４０ｗｔ％、好ましくは７ｗｔ％以上を含む。ＺＳＭ－５及びＳＴ－５型ゼオライトが特に好ましい、というのも、これらの高いコークス抵抗性(coke resistivity)により触媒組成物がライザー中を複数回通過した場合に活性分解部位を確保する傾向にあり、それにより全体の活性が維持されるからである。第１の触媒成分は、触媒組成物の残部(balance)を含む。触媒組成物における第１及び第２の成分の相対的割合は、ＦＣＣ装置全体で実質的に変わらない。

【００２７】
触媒組成物の第２の成分における高濃度の中孔隙径又はより小孔隙径のゼオライトは、より軽質なナフサの範囲にある分子をさらに分解することによって軽質オレフィンに対する選択性を改善する。しかし同時に、それにより得られるより低濃度の第１の触媒成分は、なお十分な活性を示し、より重質の仕込み分子(heavier feed molecules)をかなり高水準で転化することができる。

【００２８】
本発明に従う処理に適した相対的により重質な仕込み材料には、従来のＦＣＣ原料油又は高沸点もしくは残留仕込み材料を含む。一般的な従来の原料油は、典型的には常圧残油の真空分別によって調製される炭化水素材料であり、３１５°Ｃから６２２°Ｃ（６００°Ｆから１１５０°Ｆ）の広範な沸点範囲を有し、より典型的には３４３°Ｃから５５１°Ｃ（６５０°Ｆから１０２５°Ｆ）のより狭い範囲の沸点を有する減圧軽油である。重質仕込み材料又は残留仕込み材料、すなわち４９９°Ｃ（９３０°Ｆ）より高温で沸騰する炭化水素留分も好適である。本発明の流動接触分解は、典型的には、１７７°Ｃ（３５０°Ｆ）より高温で沸騰するナフサ範囲にある炭化水素よりも重質な材料油に最適である。

【００２９】
排出液又は少なくともその選択された一部は、流動反応器域２１４からライン２１６を通って、主精留塔部２２２及び段階的圧縮部２２４等を含む炭化水素分離システム２２０を通過する。主精留塔部２２２は、関連した主精留塔頂部高圧受槽（main column overhead high pressure receiver）を備える主精留塔分離器を含むことが好ましく、そこでは流動反応器域の排出液が、ライン２２６を通過するような主精留塔蒸気流及びライン２３０を通過するような主精留塔液体流を含む所望の留分に分離される。

【００３０】

説明及び考察を容易にするために、他の留分ライン、例えば重質ガソリン流、軽質サイクルオイル（ＬＣＯ）流、重質サイクルオイル（ＨＣＯ）流、及び精製油(ＣＯ)流についてはここでは示さず、これ以降にも具体的に記述していない。

【００３１】

主精留塔蒸気ライン２２６は、２段階の圧縮を構成するような段階的圧縮部２２４に導かれる。段階的圧縮部２２４は、ライン２３２中に高圧分離器液体流を形成し、ライン２３４中に高圧分離器蒸気流を形成する。このような高圧液体及び高圧蒸気の圧力は可変であるが、実際にはこのような流れは典型的に１３７５ｋＰａｇから２１００ｋＰａｇ（２００ｐｓｉｇから３００ｐｓｉｇ）の範囲の圧力である。また、圧縮部２２４は、主により重質な炭化水素材料からなり、ライン２３５を通って主精留塔部２２２に戻されるようなスピルバック（spill back）材料の流れを形成することとなる。

【００３２】

高圧分離器液体流は、$C_{3+}$の炭化水素を含み、実質的に二酸化炭素を含まない。高圧分離器蒸気流は、$C_{3-}$の炭化水素及び多少の二酸化炭素を含む。

分離器蒸気流ライン２３４は、ライン２３７を通って、全体として参照番号２３６で表わされている吸収域に導かれる。吸収域２３６は、第１吸収塔２４０を含み、そこで分離器蒸気流が、ライン２４２によって供給される脱ブタン化ガソリン材料及びライン２３０によって供給される主精留塔液体流と接触して$C_{3+}$の炭化水素を吸収し、$C_2$及びより低沸点留分をこのガスから第１吸収塔２４０に分離する。一般に吸収域２３６は複数の段を適切に含む第１吸収塔及びそれぞれの間に間隔をおいて設置され所望な吸収を達成するのに役立つ少なくとも１つ、好ましくは２つ以上の中間冷却器を含む。このような第１吸収塔は、実際には各組の中間冷却器の間に５つの吸収塔段を含む。そこで、好適な一態様に従って、所望な吸収を得るための第１吸収塔は、少なくとも１５の理想段(ideal stage)を含み、各段の間に適切な間隔をおいて少なくとも２つの中間冷却器を備えるのが好ましい。別の好適な態様においては、所望の吸収を達成するための適切で好適な第１吸収塔は、少なくとも２０の理想段を含み、それぞれの間に適切な間隔をおいた少なくとも３つの中間冷却器を備えるのが好ましい。さらに別の好適な態様においては、所望の吸収を達成するための適切で好適な第１吸収塔は、少なくとも２０から２５の理想段を含み、それぞれの間に適切な間隔をおいた４つ以上の中間冷却器を備えるのが好ましい。本発明のより広範な実施は、少なくとも特定の好適な態様においては不必要に限定されるものではないが、１つ又はそれ以上のこのような第１吸収塔冷却器に、所望な吸収の達成を助けるための冷媒としてプロピレンを使用することは有益であることが分かっている。

【００３３】

脱ブタン化ガソリン及び主精留塔液に吸収された$C_{3+}$の炭化水素は、後述のように本発明に従うさらなる処理のために、ライン２４３を通過することができる。

第１吸収塔２４０からのオフガスは、ライン２４４を通って第２吸収塔すなわちスポンジ吸収塔（sponge absorber）２４６に流れる。第２吸収塔２４６は、オフガスをライン２５０からの軽質サイクルオイルに接触させる。軽質サイクルオイルは、$C_4$以上の残留炭化水素のほとんどを吸収し、ライン２５２を経て主精留塔に戻る。$C_{2-}$の炭化水素流は、当技術分野において知られるようなさらなる処理又は加工のために、オフガスとしてライン２５４中の第２すなわちスポンジ吸収塔２４６から回収される。好適な態様に従って、ライン２５４中の第２すなわちスポンジ吸収塔２４６から回収された流体は、本明細書で定義されているような、高エチレン炭化水素含有流であることが好ましい。

【００３４】

ライン２３２中の分離器液体流及びライン２４３からの内容物はライン２６０を通って、ライン２６４中の$C_2$及びより軽質なガスの大部分を除去するストリッパー２６２に流れる。実際には、このようなストリッパーは、ストリッパー底部における$C_2$／$C_3$モル比が０．００１未満、好ましくは０．０００２から０．０００４以下で、１６５０ｋＰａｇから１８００ｋＰａｇ（２４０ｐｓｉｇから２６０ｐｓｉｇ）の圧力の範囲で好適に稼働することができる。

【００３５】
図示するように、ライン２６４中の$C_2$及びより軽質なガスは、ライン２３４からの高圧分離器蒸気と好適に混合され、第１分離塔２４０に流れ込むライン２３７を形成することができる。ストリッパー２６２は、ライン２６６を経て$C_{3+}$の液体炭素流を脱ブタン化塔２７０に供給する。好適な一態様に従えば、適切なこのような脱ブタン化塔は、９６５ｋＰａｇから１１０５ｋＰａｇ（１４０ｐｓｉｇから１６０ｐｓｉｇ）の圧力範囲で好適に稼働し、塔頂部に５ｍｏｌ％以下の$C_5$炭化水素、及び塔底部に５ｍｏｌ％以下の$C_4$炭化水素を含む冷却器（図不示）を含む。より好ましくは、塔頂部における$C_5$炭化水素の相対量は１ｍｏｌ％から３ｍｏｌ％未満であり、塔底部における$C_4$炭化水素の相対量は１ｍｏｌ％から３ｍｏｌ％未満である。

【００３６】
脱ブタン化塔２７０からの$C_3$及び$C_4$炭化水素流は、当技術分野で知られるようなさらなる処理又は加工のために、ライン２７２によって塔頂に向かう。
ライン２７４は、脱ブタン化ガソリン流を脱ブタン化塔２７０から回収する。脱ブタン化ガソリン流の一部は、ライン２４２を通って第１吸収塔２４０に戻され、第１の吸収溶剤となる。脱ブタン化ガソリン流の他の部分は、ライン２７６を通過してナフサスプリッター２８０に到達する。

【００３７】
好適な一態様に従えば、ナフサスプリッター２８０は、その内部に隔壁２８１が位置しているような隔壁分離カラムの形態であるのが好ましい。このような隔壁分離カラム式ナフサスプリッターは、その内部に導入される脱ブタン化ガソリンを５個から６個の炭素原子を含有する化合物を含む軽質留分流、７個から８個の炭素原子を含有する化合物を含む中間留分流、及び８個を超える炭素原子を含有する化合物を含む重質留分流に分離するのに有効であるのが好ましい。より具体的には、このような隔壁分離カラムは、一般的には３４ｋＰａｇから１０４ｋＰａｇ（５ｐｓｉｇから１５ｐｓｉｇ）の範囲の冷却器圧力で稼働させることができ、一態様に従えば、５５ｋＰａｇから８５ｋＰａｇ（８ｐｓｉｇから１２ｐｓｉｇ）の冷却器圧で稼働させることができる。

【００３８】
典型的には、このような隔壁分離カラムは、単純な側流抜き出しカラム（sidedraw column）よりも高いエネルギー効率で稼働し、また、好適には従来の側流抜き出しカラムによって通常得られるものよりも純度の高い生成物の分離を実現する。

【００３９】
さらに、好適な態様に従えば、隔壁カラムで生成又は形成される生成物は、７２°Ｃから７８°Ｃ（１６２°Ｆから１７２°Ｆ）の範囲で、より具体的には７５°Ｃ（１６７°Ｆ）での９５％カットポイントに真沸点［True Boiling Point（ＴＢＰ）］を有する留出物及び、７２°Ｃから７８°Ｃ（１６２°Ｆから１７２°Ｆ）の範囲、より具体的には７５°Ｃ（１６７°Ｆ）での５％カットポイントにＴＢＰならびに１６７°Ｃから１７３°Ｃ（３３３°Ｆから３４３°Ｆ）の範囲、より具体的には１７０°Ｃ（３３８°Ｆ）での９５％カットポイントにＴＢＰを有する副生物を含むのが好ましい。

【００４０】
当業者及び本明細書に提示される教示に誘導された者には明らかなように、このような軽質、中間、及び重質留分流は、必要に応じてさらなる処理又は生成物回収のいずれかのために、それぞれが対応するライン２８２，２８４，２８６を適切に通過するのが好ましい。

【００４１】
例えば、図示の態様において、ライン２８２における$C_5$～$C_6$含有流は、軽質留分化合物分解域２８３を通過し、そこで５個から６個の炭素原子を含有する軽質留分化合物（例えば$C_5$～$C_6$オレフィン）の少なくとも一部が、例えば当技術分野で既知の方法で分解され、ライン２８８中を通過する$C_2$及び$C_3$オレフィンを含む分解オレフィン排出液及び、場合によってはライン２８９を通過するパラフィンパージ流を形成する。

【００４２】
ライン２８４中のＣ$_{7}$～Ｃ$_{8}$含有流は、必要に応じて、さらに所望の処理をするために芳香族化合物回収域２８５を通過させ、例えば、そこでは当技術分野で既知のような方法で、中間留分化合物からライン２９１中の流れとして芳香族炭化水素が回収できることが好ましい。
【００４３】
ライン２８６中の８個を超える炭素原子を含有する化合物を含む重質留分流は、混合域２８７に流入し、そこで８個を超える炭素原子を含む重質留分化合物が選択的にライン２９３として示されるガソリン炭化水素含有流に混合される。
【００４４】
図２を参照すると、一態様に従う隔壁分離カラム３１０の簡易概略図が示されている。隔壁分離カラム３１０は、その内部に配置された隔壁３１１を含み、複数の段（図不示）を含むのが好ましく、また、全体として参照番号３１２によって表わされているように、中央すなわち中間隔壁部、上部すなわち頂部３１４、及び下部すなわち底部３１６で通常構成されている。図示のように、上部３１４は、中央隔壁部３１２より内径が小さいのが好ましく、下部３１６は、中央隔壁部３１２より直径が大きいのが好ましい。好適な一態様に従えば、上部すなわち頂部３１４は、４から１２の範囲の段を含むのが好ましく、より好ましくは８段であり；中央部すなわち中間部３１２は９から１７の範囲の段を含むのが好ましく、より好ましくは１３段であり；下部すなわち底部３１６は４から１２の段を含むのが好ましく、より好ましくは８段である。
【００４５】
好適な態様に従えば、図示のように、ナフサ仕込み材料は、ライン３２０を経て中央隔壁部３１２に導入可能であるのが好ましい。好適な態様に従えば、軽質留分はライン３２２を経て上部すなわち頂部３１４から回収することができる。好適な態様に従えば、中間留分はライン３２４を経て中央部すなわち中間部３１２から副産物として回収される。好適な態様に従えば、重質留分はライン３２６を経て下部すなわち底部３１６から回収される。
【００４６】
従って、本明細書に記載されるように、隔壁分離カラムを組み込んで使用することによって、本発明はＦＣＣ排出液処理のためのより高純度の所望の生成分離物を提供し、従来このような排出液流の処理において実現したものよりも一般的に高いエネルギー効率で同処理を行う。
【００４７】
本明細書に例示的に開示された本発明は、本明細書に具体的に開示されていない何らかの要素、部品、工程、構成要素、又は成分なしに実施できる。
前述の詳細な説明において、本発明は、その特定の好適な態様に関連して既述され、多くの詳細が例示のために説明されてきたが、当業者にとって本発明は別の態様が可能であり、本明細書に記載される詳細のいくつかは本発明の基本理念から逸脱することなく大幅に変更可能であることが明らかである。

【図１】

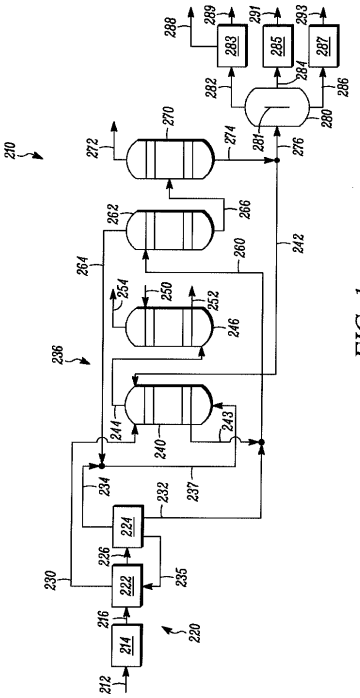


FIG. 1

【図２】

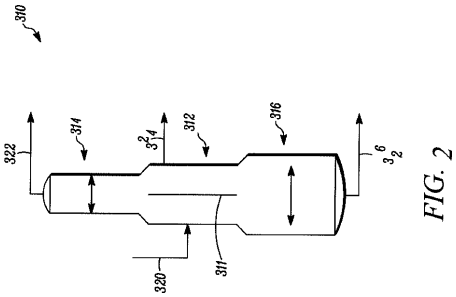


FIG. 2

フロントページの続き

(74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行
(74)代理人 100133765
弁理士 中田 尚志
(72)発明者 シュルツ, マイケル・エイ
アメリカ合衆国イリノイ州６００１７－５０１７, デス・プレインズ, イースト・アルゴンクイン・ロード ２５, ピー・オー・ボックス ５０１７, ユーオーピー エルエルシー
(72)発明者 カウチ, キース・エイ
アメリカ合衆国イリノイ州６００１７－５０１７, デス・プレインズ, イースト・アルゴンクイン・ロード ２５, ピー・オー・ボックス ５０１７, ユーオーピー エルエルシー

審査官 細井 龍史

(56)参考文献 特表２００４－５０８９２３（ＪＰ, Ａ）
米国特許出願公開第２００３／０１１６４７４（ＵＳ, Ａ１）
特表２００３－５１７５０５（ＪＰ, Ａ）
米国特許第０６５３８１６９（ＵＳ, Ｂ１）
米国特許第０６９２７３１４（ＵＳ, Ｂ１）
特表平０７－５０７０７８（ＪＰ, Ａ）
特開２００５－２７０８５１（ＪＰ, Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C10G 1/00-99/00