

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4671089号
(P4671089)

(45) 発行日 平成23年4月13日(2011.4.13)

(24) 登録日 平成23年1月28日(2011.1.28)

(51) Int.Cl. F I
C 1 O G 51/06 (2006.01) C 1 O G 51/06
C 1 O G 11/18 (2006.01) C 1 O G 11/18

請求項の数 17 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2001-545489 (P2001-545489)	(73) 特許権者	500393413
(86) (22) 出願日	平成12年11月28日(2000.11.28)		アンスティテュ フランセ デュ ペトロ ール
(65) 公表番号	特表2003-517088 (P2003-517088A)		フランス国 セデクス リール マルメゾ ン アブニュー ド ボアプレオ 1 エ 4
(43) 公表日	平成15年5月20日(2003.5.20)	(74) 代理人	100060874
(86) 国際出願番号	PCT/FR2000/003315		弁理士 岸本 瑛之助
(87) 国際公開番号	W02001/044409	(74) 代理人	100079038
(87) 国際公開日	平成13年6月21日(2001.6.21)		弁理士 渡邊 彰
審査請求日	平成19年11月26日(2007.11.26)	(74) 代理人	100083149
(31) 優先権主張番号	99/15747		弁理士 日比 紀彦
(32) 優先日	平成11年12月14日(1999.12.14)	(72) 発明者	ポーンチエ ルノー フランス国 ヴィエンヌ リュジネ ル ヴィラージュ (番地なし)
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 少なくとも1つのライザー反応器と、少なくとも1つのドロPPER反応器とを並列状に含む接触クラッキング方法および装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも一方(30)がライザーである少なくとも2つの反応帯域における少なくとも1つの炭化水素仕込原料のエントレインメント床または流動床での接触クラッキング方法であって、該方法において、仕込原料(31)と、少なくとも1つの再生帯域(3)から来る触媒(35)とをライザー反応帯域の下部に導入し、仕込原料と触媒とを前記帯域において下から上に循環させ、第1分離帯域(38)において、第1生成ガスをコークス化触媒から分離し、該触媒を、ストリッピングガスを用いてストリッピング(40)し、第1クラッキングおよびストリッピング流出物(42)を回収し、コークス化触媒を、再生帯域に再循環(45)し、該コークス化触媒の少なくとも一部を、酸素含有ガスを用いて再生する方法において、少なくとも1つの再生帯域(3)から来る触媒(12)と炭化水素仕込原料(19)とを、少なくとも1つのドロPPER反応帯域(16)の上部に導入し、該触媒および前記仕込原料を適当な条件下に該帯域において上から下に循環させ、第2分離帯域(20)にてコークス化触媒を第2生成ガスから分離し、該第2生成ガス(24)を回収し、該コークス化触媒を再生帯域に再循環(25)することを特徴とする、接触クラッキング方法。

【請求項2】

ドロPPER反応器からの出口温度が、ライザー反応器からの出口温度よりも高い、請求項1記載の方法。

【請求項3】

第2分離帯域から来る触媒を、ストリッピングガスを用いてストリッピングする、請求

項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

触媒を、連続する 2 つの再生帯域において再生し、第 1 分離帯域から来る再生すべき触媒を、適当な温度で作用する第 1 再生帯域に導入し、ついで少なくとも一部再生された触媒を、より高温で作用する第 2 再生帯域に搬送し、第 2 再生帯域から来る再生触媒を、ライザー反応帯域およびドロPPER反応帯域に導入する、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 5】

第 2 分離帯域から来る触媒を、第 1 再生帯域に再循環する、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

触媒を、第 1 再生帯域の濃密帯域に再循環する、請求項 5 記載の方法。

10

【請求項 7】

触媒を、リフトを用いて第 1 再生帯域の希薄帯域に再循環する、請求項 5 記載の方法。

【請求項 8】

第 2 分離帯域から来る触媒を、リフトを用いて第 2 再生帯域に再循環する、請求項 4 記載の方法。

【請求項 9】

仕込原料を、触媒の流れに対する向流注入によってライザー反応帯域およびドロPPER反応帯域に導入する、請求項 1 ~ 8 のうちのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

操作条件が、下記：すなわち

20

- ・ライザー反応帯域 (AR) において：
 - ・触媒温度 (AR 出口) : 480 ~ 600 度、
 - ・触媒 / 仕込原料比 (C/O) : 4 ~ 9 、および
 - ・滞留時間 : 0.5 ~ 4 秒であり、
- ・ドロPPER反応帯域 (DR) において：
 - ・触媒温度 (DR 出口) : 500 ~ 650 度、
 - ・触媒 / 仕込原料比 (C/O) : 8 ~ 20 、および
 - ・滞留時間 : 0.1 ~ 2 秒である、

請求項 1 ~ 9 のうちのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

30

反応帯域の各々に供給される仕込原料が、新品仕込原料と呼ばれる未クラッキング仕込原料、下流での分別により生じた物質の一部の再循環物あるいはこれら 2 つの混合物である、請求項 1 ~ 10 のうちのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 12】

ライザー反応帯域の仕込原料が、減圧蒸留分あるいは常圧蒸留残渣あるいは下流での分別により生じた物質の一部の再循環物であり、ドロPPER反応帯域の仕込原料が、未クラッキング仕込原料あるいは下流での分別により生じた物質の一部の再循環物である、請求項 11 記載の方法。

【請求項 13】

炭化水素仕込原料のエントレインメント床または流動床での接触クラッキング装置であって、下記：すなわち

40

- ・下部入口および上部出口を有する少なくとも 1 つの実質上垂直なライザー反応器(30)と、
- ・少なくとも 1 つのコークス化触媒再生器(3)に連結されかつ前記下部入口に連結された第 1 再生触媒供給手段(35)と、
- ・ライザー反応器の下部入口より上に配置された第 1 仕込原料供給手段(31)と、
- ・ライザー反応器(30)の上部出口に連結された、第 1 ガス相からのコークス化触媒の第 1 分離室(38)であって、前記分離室は、触媒のストリップング室(40)を備えかつガス相の上部出口とコークス化されストリップングされた触媒の下部出口とを有し、前記下部出口は、第 1 触媒再循環手段(45)を介して触媒の再生器に連結された、第 1 分離室(38)と

50

を備える装置において、該装置が、

- ・上部入口および下部出口を有する実質上垂直な少なくとも1つのドロPPER反応器(16)と、
- ・前記コークス化触媒再生器(3)に連結されかつドロPPER反応器の前記上部入口に連結された第2再生触媒供給手段(12)と、
- ・第2供給手段(12)より下に配置された第2仕込原料供給手段(19)と、
- ・ドロPPER反応器の下部出口に連結されかつ第2ガス相出口およびコークス化触媒出口を有する、第2ガス相からのコークス化触媒の第2分離室(20)と、
- ・第2分離室の前記触媒出口に連結されかつ再生器に連結されたコークス化触媒の第2再循環手段(25)と

を有することを特徴とする、接触クラッキング装置。

10

【請求項14】

第2分離室が、該室と通じる触媒ストリップング室を有する、請求項13記載の装置。

【請求項15】

コークス化触媒の連続する2つの再生器(2)(3)と、第1再生器(2)から第2再生器(3)への触媒の循環手段とを備える装置において、前記第1および第2触媒供給手段(35)(12)が第2再生器(3)に連結され、第1分離室の前記下部出口が第1再循環手段(45)を介して第1再生器に連結されたことを特徴とする、請求項13または14記載の装置。

【請求項16】

第2再循環手段(25)が、第2再生器に連結されたリフト(29)を備える、請求項15記載の装置。

20

【請求項17】

第1および第2触媒再循環手段が、ライザー反応器およびドロPPER反応器の出口における触媒の温度測定手段によって調節される流量制御弁(27)(36)を各々備える、請求項13～16のうちのいずれか1項記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、少なくとも1つの再生帯域から来る触媒の少なくとも1つのドロPPER反応器と少なくとも1つのライザー反応器とからなる並列状の反応器を備えるエントレインメント床接触クラッキング(FCC)方法および装置に関する。

30

【0002】

【従来の技術】

今日、石油精製は、処理すべき仕込原料の観点から、また生成される流出物の多様性の観点から、装置に要求されるフレキシビリティ(適応性)を重要視している。

【0003】

そのように、FCCは、次第に重質になる仕込原料(例えば10までのコンラドソン炭素数、および1.0までの d_{4}^{15})を許容するように発達しなればならなかったし、同時に、そのガソリン留分収率は、増加しなればならなかった。石油化学工業において需要が伸びているプロピレン収率もまた増加しなればならなかった。

40

【0004】

微細水滴状形態の仕込原料の注入を用いる2重再生を含む接触クラッキング装置の特別な特徴は、重質留分を用いるの必要性に応えるものであった。

最近、同じ意味において、この装置に、熱抽出モジュール(規準寸法)(catcooler exchanger module)が追加された。これによって抽出される熱は、コンラドソン炭素に上限を設けずに仕込原料を処理することを可能にする。

【0005】

重質仕込原料処理の関係において、短い滞留時間(0.1～1秒)を用いるドロPPER反応器の概念が開発されておりかつ特許されている。これにより、苛酷なクラッキング条件(例えば650まで上昇される温度、触媒の大きな循環比、すなわち仕込原料に対する

50

触媒の重量比すなわちC/O、10～20)が使用できる。苛酷なクラッキング条件によって、転換率を最大限にすることが可能になる。しかしながら、優れた選択率を得るために、熱劣化反応が優勢になること(コークスの過剰生産、クラッキング超過による高品質化が可能な物質の損失)を回避するために、反応器内の炭化水素の滞留時間を調節しかつ制限することが最も重要になる。炭化水素と触媒の接触は、触媒および炭化水素の間の限られた接触時間内に正確に行われねばならない。国際特許出願PCT/FR97/01627に記載されているように、適当な混合装置と組み合わせられるドロッパー反応器によって、従来の技術に比してコークスおよび乾燥ガスのような高品質化が不可能な物質を最小限にして、高品質化が可能な物質(LPG、ガソリン)の選択性を最適化することが可能になる。

10

【0006】

従って、フレキシビリティ(適応性)の目的に応えるために、伝統的なライザーと、短い滞留時間を用いるドロッパーとを組み合わせる考えが生じる。フランス特許出願FR98/14319には、一連の直列状ドロッパーおよびライザーが記載されている。主要ライザーの温度およびC/Oとは非常に異なる条件下に操作される第2反応器の利点が、該特許出願に詳細に記載されている。特に、この第2反応器は、有利には、従来の反応器に対して最少のコークス量しか生産しないことにより、重質仕込原料の追加的処理能力を示す。さらに高品質化可能な留分(LPG、ガソリン)の収率を最大限にするために、主要ライザーにより生じる(再循環物と呼ばれる)所望でないいくつかの留分(低い品質、すなわち硫黄または芳香族化合物の含有量のないいくつかの規格を遵守しない留分)をクラッキングすることも可能になる。

20

【0007】

この特許の実施例において、新品仕込原料は、ライザーの底部に導入される。ライザーから生成されるLCOは、ドロッパーの仕込原料として導入される。そのような構成によって、相対的に苛酷なクラッキング条件下にLCOの排出によってガソリン収率を最大限にすることが可能になる。

【0008】

しかしながら、ドロッパーおよびライザーを直列状に用いるこのシステムの不都合は、大きな仕込原料処理能力のドロッパーについて、ライザー反応器が、ドロッパー内の通過によって部分失活される無視できない量の触媒を用いて作用することである(触媒上のコークス堆積に由来する失活)。その結果、これは効率を低下させて、このような組み合わせから十分な潜在能力を引き出すことが不可能になる。

30

【0009】

ストーンおよびウェブスター(Stone et Webster)による特許された別の構成は、共通の再生帯域において再生触媒を用いて作用させながら、並列状に2基のライザーを設置することからなる。いくつかの型の再循環物の相互連結は、2基のライザー間で可能であるが、この場合、クラッキング条件(C/O、出口温度および滞留時間)が非常に類似する。これらによって、一方のライザーにおいて、苛酷な条件でのクラッキングの適用を受けべき現実的に超耐熱性(refractory)である留分(例えばHCO)を処理することが不可能になる。

40

【0010】

こういう次第で、米国特許US-A-5009769には、並列状で作用する2基の接触ライザー反応器を備える装置が記載されている。該反応器において、再生触媒は、2基の再生器を備える再生帯域内を循環する。この装置は、非常に多様性のある仕込原料を処理するのに適合される。しかしながら、該装置は、ほぼ同一の触媒循環条件下に作用する(第1反応器についてのC/O=5～10および滞留時間1～4秒、並びに第2反応器についてのC/O=3～12および滞留時間1～5秒)。2基の反応器の各々によって得られる物質の範囲は、これらの条件下においてほぼ同じである。

【0011】

さらに米国特許US-A-4116814には、粒子の再生器に連結された、並列状の2

50

基のライザー反応器の場合が説明されている。

【0012】

【発明の構成】

本特許明細書に示される考えは、従来のクラッキング条件下に作用するライザー（例えばC/O 5～7、出口温度510～530、滞留時間1～2秒）と、苛酷なクラッキング条件下に作用するドロッパー（例えばC/O 10～20、出口温度560～620、滞留時間0.2～0.5秒）との並列状の組み合わせからあらゆる潜在能力を引き出すことである。この組み合わせによって、ガソリンの生産高を最大限にするために、クラッキングが困難な超耐熱性仕込原料である、ライザーで生成されるHCOまたはLCOをドロッパーに再循環することが可能になる。しかしながら、さらにこの組み合わせによって、ライザーで製造されるガソリンあるいはさらには（重質または軽質）ガソリンの1つのフラクションのみをドロッパーに再循環させることによって、オレフィン類、特にプロピレンの生産高を最大限にすることも可能である。

10

【0013】

本発明の目的は、先行技術の不都合を改善することである。

【0014】

別の目的は、苛酷な反応条件下に、この型の条件に適合される反応器である、ドロッパーすなわち下降流反応器において、およびあまり苛酷でない条件でのライザーすなわち上昇流反応器において、重質炭化水素と同様に軽質炭化水素もクラッキングを行って、各型の反応器の要求に応える非常に異なる物質の生成を促進することである。

20

【0015】

このようにして、触媒の少なくとも1つの再生工程と、少なくとも1つの再生器について並列状で使用される前記反応器の組み合わせを含むクラッキング装置から、例えば苛酷な接触クラッキング条件下に作用するドロッパー反応器を用いて、より多くのプロピレンと、あまり苛酷でないクラッキング条件下に作用するライザー反応器を用いて、より多くのガソリンとを同時に経済的に得ることが可能であるのが証明された。

【0016】

より正確には、本発明は、少なくとも一方の帯域がライザーである、少なくとも2つの反応帯域における少なくとも1つの炭化水素仕込原料のエントレインメント床または流動床での接触クラッキング方法に関する。この方法において、仕込原料と、少なくとも1つの再生帯域から来る触媒とをライザー反応帯域の下部に導入し、仕込原料と触媒とを前記帯域において下から上に循環させ、第1分離帯域において第1生成ガスをコークス化触媒から分離し、該触媒を、ストリップングガスを用いてストリップングし、第1クラッキングおよびストリップング流出物を回収し、コークス化触媒を、再生帯域に再循環し、該コークス化触媒の少なくとも一部を、酸素含有ガスを用いて再生する。この方法は、少なくとも1つの再生帯域から来る触媒と炭化水素仕込原料とを、少なくとも1つのドロッパー反応帯域の上部に導入し、該触媒および前記仕込原料を適当な条件下に該帯域において上から下に循環させ、第2分離帯域にてコークス化触媒を第2生成ガスから分離し、該第2生成ガスを回収し、該コークス化触媒を、再生帯域に再循環することを特徴とする。

30

【0017】

本方法の特徴によれば、ドロッパー反応器の出口における触媒温度は、ライザー反応器の出口における触媒温度よりも高いものである。

40

【0018】

別の有利な特徴によれば、第2分離帯域から来る触媒を、通常蒸気である再循環ガスを用いてストリップングし、これにより生じた炭化水素を、一般にクラッキングガスと共に回収する。

【0019】

好ましくは、コークス化触媒を、連続する2つの再生帯域において再生する。該帯域の各々は、コークス化触媒の再生により生じた燃焼ガスを適切に排出する。第1分離帯域から来る再生すべき触媒は、適当な温度で作用する第1再生帯域に導入される。こうして少な

50

くとも一部再生された触媒は、より高い温度で作用する第2再生帯域に搬送される。第2再生帯域から来る再生触媒は、ライザー反応帯域とドロPPER反応帯域とに導入される。

【0020】

第2分離帯域から来るコークス化触媒は、重力による流れによって第1再生帯域の一般に濃密帯域に再循環されるか、あるいは駆動力(driving force) (揚力: lift) として流動化用空気を含む上昇塔を用いる流れによって、一般に第1再生帯域の希薄帯域に再循環されてもよい。

【0021】

第2分離帯域から来る触媒を、リフトを用いて第2再生帯域の濃密帯域か、あるいは希薄帯域に再循環するのが有利である。

10

【0022】

炭化水素仕込原料を、あるいは該炭化水素仕込原料が異なっている場合には、これらの各々を、触媒の流れと並流での、または向流での、あるいは一方に対しては向流および他方に対して並流での注入によって、ライザー反応帯域とドロPPER反応帯域とに導入してもよい。しかしながら、2帯域における向流での注入が、導入される細かい水滴状物の優れた気化にとって好ましい。

【0023】

仕込原料の接触クラッキング操作条件は、通常次の通りである：

- ・ライザー反応帯域において (AR)：
- ・触媒温度 (AR 出口)：480～600、好ましくは500～550
- ・触媒/仕込原料 (C/O)：4～9、好ましくは5～7、および
- ・滞留時間：0.5～4秒、好ましくは1～2秒であり、
- ・ドロPPER反応帯域 (DR) において：
- ・触媒温度 (DR 出口) = 500～650、好ましくは560～620、
- ・触媒/仕込原料 (C/O)：8～20、好ましくは10～15、および
- ・滞留時間：0.1～2秒、好ましくは0.2～1秒である。

20

【0024】

反応帯域の各々に供給される仕込原料は、新品仕込原料と呼ばれる未クラッキング仕込原料、下流での分別により生じた物質の一部の再循環物、およびこれら2つの混合物であってよい。

30

【0025】

反応帯域のうち一方の帯域の仕込原料は、他方の帯域を循環する仕込原料よりも重質か、あるいは軽質であってよい。より詳しくは、ライザー反応帯域の仕込原料は、減圧留分または常圧残渣またはドロPPER反応帯域により生じた物質の一部の再循環物であってよい。ドロPPER帯域の仕込原料は、未クラッキング仕込原料またはライザー反応帯域により生じた物質の一部の再循環物、好ましくはガソリン留分またはLCO留分である。

【0026】

本方法の特徴によれば、ドロPPER反応器内を循環する仕込原料、例えば再循環物 (LCO留分、HCO留分またはガソリン留分) の流量は、ライザー反応帯域において転換すべき仕込原料の流量の50重量%未満であってよい。

40

【0027】

本発明による構成の利点は、次の通りである：

- ・ライザーのクラッキング条件とは無関係の苛酷なクラッキング条件下において、どのような新品または再循環仕込原料でもドロPPERループによって処理できる可能性、
- ・ドロPPERループがライザーループとは無関係であるので、該ドロPPERループの操作の簡便性、
- ・ドロPPERループが、圧力収支を充足させる条件で再生器周辺のいかなる場所にも配置されうることによる、該ドロPPERループの使用の簡便性。このことは、第1ライザーと並列である第2ライザーを用いて実施をすることを実質上不可能にする。何故なら、この場合、圧力収支は最小の高さを課し、故にドロPPERの典型的な値 (1秒未満) に入る滞留

50

時間を課す。換言すれば、並列状で作用する2基のライザーのクラッキング条件を実際に区別することは実質上非常に困難である。

【0028】

・ドロップーループは、既存のクラッキング装置の大部分に、1つまたは2つの再生器に、および/または、クライアントの需要に最も適する分離、ストリッピングおよび触媒移送装置に、適合されうる。

【0029】

・従来装置と比較して、コークスおよび乾燥ガスのような高品質化できない物質に対する選択性を最小にすることによるドロップー反応器の技術を用いて、高品質化が可能な物質（LPG、ガソリン）についての選択性を最適化する一方で、ドロップーにおける非常に苛酷な条件での生産に起因する転換率を最大限にする。

10

【0030】

・各反応器（ドロップー、ライザー）は、新たに再生された触媒を用いて操作される。

【0031】

・各反応器の操作条件は、特にC/Oに関して、互いに無関係である。直列状構成における場合においてはそうではない。

【0032】

・直列状に構成された反応器の場合には存在するカップリングが存在しないので、反応器の出口温度に関して各反応器におけるクラッキング条件の規制に問題が存在しない。

【0033】

・ドロップーループに因る触媒冷却効果の発生。所定の仕込原料について、ドロップーにおける一定の循環レベル（C/O）から、熱抽出効果が得られる：すなわち再生器内、あるいは再生構造が2段階の場合ドロップーからのコークス化触媒が戻る再生器に依存して第1または第2再生器内の温度が低下する。

20

【0034】

ドロップー反応器装置は、形成されるコークス量を最少限にしうる。これは、同等のライザー反応器内よりも触媒上により少ないコークス量を結果的に生じる。触媒の循環が、同量の仕込原料に対して大きい場合（高いC/O）、再生器内におけるこの追加的コークスの燃焼によって放出される熱量が、ドロップー反応器内の仕込原料の気化によって消費される熱と、反応熱との量よりも実質的に少なくなるように、コークス量は非常に有意に削減される。全体的に、再生側の触媒は、単一の伝統的なライザーを備える先行技術の構成に比して冷却される。

30

【0035】

この熱抽出効果は、再生側の熱交換器(catcooler)によって、あるいはさらにはライザーまたはドロップー反応器内での触媒の流れ方向において仕込原料注入の下流における化学的に実質上不活性な再循環物(MTC)の気化によって同等に得られうるものであり、それによって、より高いコンラドソン炭素数を有する仕込原料を処理することが可能になり、あるいは仕込原料の流量を増加させることが可能になり、あるいはライザーまたはドロップーにおける触媒の循環(C/O)を増加させるために再生器における温度の低下を活用することが可能になる。その結果、反応および反応側の気化に必要な熱は、再生器におけるコークスの燃焼によって加熱された再生触媒によって供給される。反応器の出口温度を一定に維持するために、熱抽出効果によって、一定流量の仕込原料を有する触媒の循環の増加が要求され、それ故にこのようにして優れた触媒活性（より多くの活性部位）の享受がもたらされる。より超耐熱性である仕込原料が、ドロップー内で処理されうる。

40

【0036】

これらすべての理由において、共通の再生装置についてライザーおよびドロップーの並列状での組み合わせは、既存装置の改造においてと同様に、新規装置の建造においても非常に有益である。

【0037】

本発明は、炭化水素仕込原料のエントレインメント床または流動床での接触クラッキング

50

装置にも関し、該装置は、下記：すなわち

- ・下部入口および上部出口を有する少なくとも1つの実質上垂直なライザー反応器と、
- ・少なくとも1つのコークス化触媒の再生器に連結されかつ前記下部入口に連結された第1再生触媒供給手段と、
- ・ライザー反応器の下部入口より上に配置された第1仕込原料供給手段と、
- ・ライザー反応器の上部出口に連結された、第1ガス相からのコークス化触媒の第1分離室であって、前記分離室は、触媒のストリッピング室を備え、該ストリッピング室は、ガス相の上部出口とコークス化されストリッピングされた触媒の下部出口とを有し、前記下部出口は、第1触媒再循環手段を介して触媒の再生器に連結された、第1分離室とを備え、また該装置は、下記：

- ・上部入口および下部出口を有する実質上垂直な少なくとも1つのドロPPER反応器と、
- ・前記コークス化触媒の再生器に連結されかつ前記ドロPPER反応器の前記上部入口に連結された第2再生触媒供給手段と、
- ・第2再生触媒供給手段より下に配置された第2仕込原料供給手段と、
- ・ドロPPER反応器の下部出口に連結されかつ第2ガス相出口およびコークス化触媒出口を有する、第2ガス相からのコークス化触媒の第2分離室と、
- ・第2分離室の前記触媒出口に連結されかつ再生器に連結された第2コークス化触媒再循環手段とを備えることを特徴とする。

【0038】

装置の一変形例によれば、クラッキング流出物からの触媒の第2分離室は、ストリッピング室を含まなくてもよい。この場合、例えば水蒸気による予備ストリッピング手段が、分離室に導入されてもよい。蒸気の排出は、クラッキング流出物と予備ストリッピング流出物とを用いて行われてよい。

【0039】

別の変形例によれば、第2分離室は、該室に通じる、ストリッピングの蒸気注入を用いる触媒のストリッピング室を備える。この室は、例えば本出願人のフランス特許出願FR 98 / 09672に記載されている。クラッキングおよびストリッピングの流出物は、一般に共通手段を用いて排出される。

【0040】

装置の別の有利な特徴によれば、該装置は、第2再生器が第1再生器より上に配置される、重ねられた2基のコークス化触媒再生器と、第1再生器から第2再生器に向かう触媒循環手段とを備える。前記第1および第2触媒供給手段は、第2再生器に連結される。第1分離室の下部出口は、第1再循環手段を介して第1再生器に連結される。

【0041】

本発明は、添付図面を検討することによってよりよく理解される。この図面では、一方が、触媒のライザー反応器であり、他方が触媒のドロPPER反応器である、2基の接触クラッキング反応器に並列状に連結される、コークス化触媒用の重ねられた2基の再生器を含む装置の特に有利な実施の形態が説明される。

【0042】

図面によれば、コークス化触媒の再生帯域(1)は、重ねられた2つの再生室(2)(3)を備える。該再生室内で触媒は流動床で再生され、図面には表示されない手段によって、空気は各室の底部に導入される。各室は、それ自体の適切な集塵手段(サイクロン)(4)(5)と、コークスの燃焼流出物の排出手段(9)(10)とを備える。各室(2)(3)内の圧力は、少なくとも一部集塵された燃焼流出物の排出管路上に配置される弁によって調節されてよい。触媒は、リフト(6)を用いて2つの室の間を搬送される。空気は、一般に十分な速度で、インジェクタ(7)を介して底部に導入され、この空気によって、触媒を2つの室間を搬送することが可能になる。典型的には、再生に必要な空気の割合は、より低温(例えば670)で作用する下部室(2)内では30~70%であり、より高温(例えば770)で作用する上部室(3)内では15~40%であり、触媒を搬送するためにリフト内を循環する空

10

20

30

40

50

気5～20%である。プラグ弁型のソリッドバルブ(8)によって、室(2)(3)間の循環流量を調節することが可能である。

【0043】

下部室すなわち第1再生器(2)より上に配置される上部室すなわち第2再生器(3)から来るほぼ再生された触媒は、水平線に対して通常30～70度の角度で傾斜した導管(12)を経て濃密床(11)からストリッパードラム(13)に搬送される。ストリッパードラム(13)において、触媒の循環は緩慢になり、圧力平衡管路(14)を通過して第2再生室(3)へのガスバブルの排出を場合によっては可能にする。次いで触媒は加速されて、移送管(15)を通過してドロップパー反応器(16)の入口まで下降する。再生室からの全体行程の間、触媒は、搬送中に少量のガスの添加によって流動化状態に維持される。触媒が、このように流動化状態に維持される場合、これによって、ドロップパーの入口において、外部サイクロン(5)により生じた煙霧(ヒューム)の圧力よりも高い圧力を得ることが可能になる。

10

【0044】

ドロップパー(16)は、再生触媒導入手段(17)を備える。これら導入手段は、弁(17)の下に配置される接触帯域(18)において、ソリッドバルブ、オリフィスまたは単に導管の開口部であってよい。該接触帯域において、触媒は、一般に噴霧器からなるインジェクタ(19)を介して導入される炭化水素仕込原料と、例えば向流で遭遇する。該噴霧器内では、仕込原料は、水蒸気のような補助流体の導入によって、水滴状に微細に噴霧化されている。触媒導入手段は、仕込原料導入手段より上に配置される。接触帯域(18)と、触媒からの炭化水素分離手段(20)との間に、図面上に垂直に表示される、実質的に長く伸びた形状の反応帯域(21)を場合によっては配置してよいが、この条件は限定的ではない。接触帯域(18)および反応帯域(21)内での炭化水素の平均滞留時間は、例えば650ms未満、好ましくは50～500msである。次いで、例えばフランス特許出願FR98/09672において滞留時間は最大限に制限されねばならないと記載されているように、ドロップパーの流出物は、分離器(20)内で分離される。従って、分離器のガス流出物(クラッキング済みガス)は、管路(23)上の下流に配置される例えば外部サイクロン(22)を通過して補足的集塵工程を受けてよい。これらガス流出物(クラッキング済みガス)は、管路(24)を経て排出される。さらに物質熱劣化を抑制するために、例えば液体炭化水素を、管路(24)を経てサイクロン(22)から排出されるガス流出物に注入するか、あるいは前記サイクロンの上流にある分離器(20)からのクラッキング済みガスの出口に直接注入することによって、ガス流出物を冷却することも可能である。従って、分離器(20)内で分離された触媒は、ドロップパーからの出口温度に関係して流量を調節する弁(27)を有する導管(26)を通過して上昇塔(25)の底部に直接再導入されるか、あるいは導管または開口部(30)を通過してストリッピングの流動床(28)に導入される。従って、流動床(28)内の触媒は、導管(26)を通過して上昇塔(25)に移送される前に、先行技術において記載されている手段を介してストリッピング(例えば水蒸気、窒素、アンモニア、水素あるいはさらに炭素原子数3未満の炭化水素のような軽質ガスとの接触)を受ける。ストリッピングのガス流出物は、一般に同じ手段(23)(22)を介して流動床(28)から排出される。該手段(23)(22)によって、管路(24)を経てドロップパー(16)からガス流出物の排出が可能になる。コークス化触媒は、流動化ガス(29)を用いて第2再生器の濃密流動床(3)に再び上昇される。

20

30

40

【0045】

ライザー反応帯域(30)は、実質的に長く伸びた管状帯域であり、その多数の例が先行技術に記載されている。図に示される例において、炭化水素仕込原料は、一般に噴霧器からなる手段(31)を介して導入される。該噴霧器内において、仕込原料は、一般に該手段(31)を通過して導入される、水蒸気のような補助流体の導入によって、水滴状に微細に噴霧化されている。触媒導入手段は、仕込原料導入手段より下に配置される。仕込原料は、触媒の入口より上に導入される。

【0046】

ライザー(30)内へのこれら触媒導入手段は、ドロップパーに供給されるストリッパードラム(13)と同種のストリッパードラム(32)を備える。このストリッパードラム(32)は、導管(1

50

2)の角度とほぼ同じ角度で傾斜した導管(33)を介して第2触媒再生器(3)の濃密相に連結される。さらにストリッパードラム(32)は、圧力平衡管路(34)を介して希薄流動床に連結される。該ストリッパードラムの底部において、先ず垂直でありついで傾斜する管路(35)が、ライザーの下部に連結される。管路(35)上に配置される制御弁(36)によって、触媒の出口温度とライザーの上部における流出物とに応じてライザーの入口での再生触媒の流量が規制される。注入手段(37)を介してライザーの底部に導入される流動化ガスは、仕込原料との並流で触媒をライザー内に循環させる。図示されない一変形例によれば、仕込原料は、ライザーの底部に向かう流れとは向流で注入されてもよい。仕込原料のインジェクタより上に、ライザーのクラッキング流出物の下流における蒸留に由来する軽質炭化水素留分またはより重質な留分(例えばLCOまたはHCO)の注入が、このライザーに行われてよい。導入される留分は、ライザー内に導入される仕込原料の10~50重量%であってよく、かつガソリンの生産高を最大限にすることに貢献しうる。

【0047】

クラッキング反応は、ライザー内で行われる。ついでクラッキング流出物は、例えば国際特許出願PCT FR 98/01866に記載されているように、分離器(38)において分離される。従って、分離により生じた触媒は、導管(41)または開口部を通して分離器より下に配置されるストリッピング室(40)の流動床(39)に導入される。ついで該室(39)(40)内の触媒は、図示されない手段を用いてストリッピング(例えば水蒸気、窒素、アンモニア、水素またはさらには炭素原子数3未満の炭化水素のような軽質ガスとの接触)を受ける。

【0048】

次いでストリッピング済み触媒は、導管(45)を介して第1再生室(2)の濃密床に移送される。分離器(38)内で分離されたクラッキングおよびストリッピングガス流出物は、導管(42)を通して、例えば該室(39)(40)の内部にあるサイクロンのような第2分離器へ排出され、ついで導管(44)を経て下流の分別区域に搬送される。

【0049】

【発明の実施の形態】

例として、本発明を例証するものとして、重質仕込原料を処理する従来のライザー反応器を具備しかつ図面に示されるダブル再生システムを備える工業装置を用いて得られる結果と、ドロップパー反応器を並列状に配置することによって得られる結果とを比較した。従って、ライザー反応器を用いて生成される、各実施例において異なる、2つの留分が、この新規反応器に供給される。

【0050】

この比較結果は、ライザー反応器と、検討される留分のクラッキングによって行われるパイロットテストとを備えた装置を用いて得られる工業的結果に基づいている。全体において装置の熱収支を充足しうる新規条件は、モデル方法を用いて再計算された。

【0051】

新品仕込原料(減圧留分)は、次の特徴を有した:

- ・密度 d^{15} : 0.937
- ・硫黄含有量 : 0.5%
- ・コンラドソン炭素 : 5.8%

該新品仕込原料は、添付図面に示されるように、ダブル再生装置から触媒を供給されるライザーの底部に注入された。この触媒は、ゼオライトYをベースとしており、次の特徴を有していた:

- ・粒度 : 70マイクロメータ
- ・BET比表面積 (m^2/g) : 146
- ・ゼオライトYの比表面積 (m^2/g) : 111
- ・マトリックスの比表面積 (m^2/g) : 35

触媒は、第2再生器に由来した。

【0052】

クラッキング流出物は、蒸留された。得られたHCO留分の一部と、重質ガソリン留分(170~200)の全体とは、ライザーに再循環された。この再循環物は、HCO49.3%と重質ガソリン留分50.7%とからなり、ライザーにおける新品仕込原料の27.1重量%を表した。補足的留分は、仕込原料としてドロッパーに再循環された。該ドロッパーは、第2再生器から来る触媒を順番に供給された。

【0053】

ライザーに連結されたストリッパーから来るコークス化触媒は、第1再生器の濃密相に再循環される一方で、ドロッパーに連結されたストリッパーから来るコークス化触媒は、リフトを介して第2再生器の濃密相に再循環された。

【0054】

[実施例1]

実施例1では、ライザーで生成されたガソリン留分の23.4重量%、すなわちライザーにおける新品仕込原料に対する10重量%を、仕込原料としてドロッパーに再循環した。

【0055】

ライザーのC/Oを増加させることによって、ライザーにおける条件を維持した(ROTおよび再循環物)。結果を表1に示す。

【0056】

表1中:

AR = ライザー反応器(滞留時間: 1秒)
DR = ドロッパー反応器(滞留時間: 0.4秒)
REG1 = 第1再生室
REG2 = 第2再生室

【表1】

10

20

表 1

		ARのみ	AR+DR
FCC 装置仕込原料 (FCC UF)	Kg/s	48.08	48.08
炭化水素再循環物 AR	新品仕込原料%	27.14	27.14
C/O AR	-	6.33	6.87
T 出口 AR (ROT)	℃	516	516
T 新品仕込原料 AR	℃	174	174
T 再循環物 AR	℃	178	178
T REG 1	℃	692	686
T REG 2	℃	778	757
再生に使用される空気	t/h	173.5	194.1
割合 (空気 reg 1/全体空気)	%	65.7	61.2
C/O DR	-	-	14.95
T 出口 DR	℃	-	620
T 仕込原料 DR	℃	-	35
収率			
乾燥ガス	% FCC UF	4.77	4.94
プロパン	% FCC UF	0.95	1.25
プロピレン	% FCC UF	4.31	6.61
C ₃ 留分 (プロパン+プロピレン)	% FCC UF	5.26	7.86
C ₄ 留分	% FCC UF	6.61	8.08
ガソリン	% FCC UF	42.72	39.51
LCO	% FCC UF	22.48	21.38
スラリー	% FCC UF	10.03	9.24
コークス	% FCC UF	8.13	8.99
	% FCC UF	100.0	100.0
転換率	%	67.49	69.38

【 0 0 5 7 】

ガソリン収率を十分に維持する一方で、ドロッパーでの非常に苛酷なクラッキングを用いて相当量のプロピレン (5 3 % 以上) を製造することが可能であるのが認められた。さらに第 2 再生器の温度は、 2 1 だけ低下した (catcooler 効果) 。新品仕込原料の転換率取得 1 . 9 % を、 L C O およびスラリーの排出によって得た。

【 0 0 5 8 】

[実施例 2]

この第 2 実施例では、 H C O 留分 (すなわちスラリー) 9 9 . 7 重量 % 、 すなわち新品仕込原料に対する 1 0 重量 % を、仕込原料としてドロッパーに再循環した。

【 0 0 5 9 】

ライザーにおける条件を、ライザーの C / O を増加させることによって維持した (R O T および再循環物) 。結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 0 】

表 2 中 :

A R = ライザー反応器

D R = ドロッパー反応器

10

20

30

40

50

REG 1 = 第1再生室

REG 2 = 第2再生室

【表2】

表2

		ARのみ	AR+DR
FCC装置仕込原料 (FCC UF)	Kg/s	48.08	48.08
炭化水素再循環物 AR	新品仕込原料%	27.14	27.14
C/O AR	-	6.33	6.60
T 出口 AR (ROT)	℃	516	516
T 新品仕込原料 AR	℃	174	174
T 再循環物 AR	℃	178	178
T REG 1	℃	692	689
T REG 2	℃	778	767
再生に使用される空気	t/h	173.5	190.1
割合 (空気 reg 1/全体空気)	%	65.7	61.4
C/O DR	-	-	9.7
T 出口 DR	℃	-	603
T 仕込原料 DR	℃	-	180
収率			
乾燥ガス	% FCC UF	4.77	4.98
プロパン	% FCC UF	0.95	1.10
プロピレン	% FCC UF	4.31	4.85
C ₃ 留分 (プロパン+プロピレン)	% FCC UF	5.26	5.95
C ₄ 留分	% FCC UF	6.61	7.48
ガソリン	% FCC UF	42.72	45.07
LCO	% FCC UF	22.48	23.44
スラリー	% FCC UF	10.03	4.27
コークス	% FCC UF	8.13	8.81
	% FCC UF	100.0	100.0
転換率	%	67.49	72.29

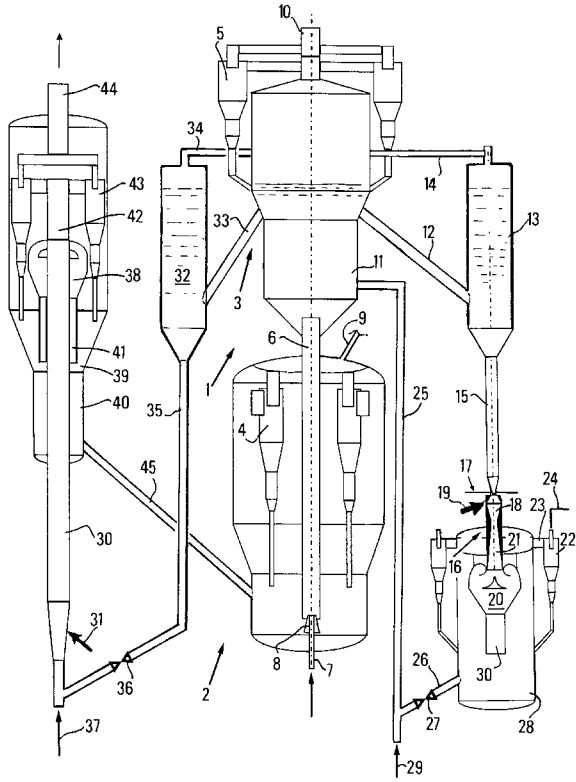
【0061】

装置の全体のコークス収率を相対的に低く維持することによって、ドロップパーでの非常に苛酷なクラッキングを用いてHCO (スラリー) を相当量 (転換率57%) に転換することが可能であるのが認められた。さらに第2再生器の温度は、11 降下した (catcooler 効果)。新品仕込原料の転換率取得4.8%を、スラリーの排出によって得た。これは、高品質化される物質の優れた収率 (LPG 1.5%以上、およびそのほかにガソリン2.3%) を生じた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本発明の実施例を示すフローシートである。

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 ルロワ パトリック
フランス国 リヨン リュ ヴォーバン 74
- (72)発明者 ルパージュ ジャン ポール
フランス国 リイル マルメゾン リュ ジュヌヴィエーヴ クチュリエ 16
- (72)発明者 エスペイヤク マルスラン
フランス国 ヴィロフレ リュ ガブリエル ペリ 16

審査官 近藤 政克

- (56)参考文献 米国特許第04116814(US,A)
米国特許第05009769(US,A)
仏国特許出願公開第02785907(FR,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C10G 51/06
C10G 11/18