

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4412886号
(P4412886)

(45) 発行日 平成22年2月10日(2010.2.10)

(24) 登録日 平成21年11月27日(2009.11.27)

(51) Int.Cl.

C10G 11/18 (2006.01)

F1

C10G 11/18

請求項の数 9 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2002-249000 (P2002-249000)
(22) 出願日	平成14年8月28日 (2002.8.28)
(65) 公開番号	特開2003-105346 (P2003-105346A)
(43) 公開日	平成15年4月9日 (2003.4.9)
審査請求日	平成17年8月25日 (2005.8.25)
(31) 優先権主張番号	01258820:2
(32) 優先日	平成13年8月29日 (2001.8.29)
(33) 優先権主張国	中国(CN)
(31) 優先権主張番号	01141477:4
(32) 優先日	平成13年9月27日 (2001.9.27)
(33) 優先権主張国	中国(CN)
(31) 優先権主張番号	01264042:5
(32) 優先日	平成13年9月27日 (2001.9.27)
(33) 優先権主張国	中国(CN)

(73) 特許権者	501329404 中國石油化工股▲分▼有限公司 中華人民共和国北京市朝陽區朝陽門北大街 22号
(73) 特許権者	504427813 中国石油化工股▲分▼有限公司石油化工科 学研究院 中華人民共和国北京市海淀区学院路18号
(74) 代理人	100064746 弁理士 深見 久郎
(74) 代理人	100085132 弁理士 森田 俊雄
(74) 代理人	100083703 弁理士 仲村 義平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】石油炭化水素の接触分解処理

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1) 二重管上昇流反応器の内管と、内管と外管との間の環状空間とに、予備引上げ媒体の作用下で上方に向かって流れれる触媒を触媒入口導管から供給するステップと、

(2) 前記反応器の内管と、内管と外管との間の環状空間とに炭化水素原料を供給し、その炭化水素原料が前記内管および前記環状空間内の触媒と接触して油と触媒との混合物を形成することにより、前記炭化水素原料の反応が接触分解反応条件下で行なわれ、反応オイルガスおよび触媒を含む反応流が容器の壁に沿って上方に向かって流れるようにするステップと、

(3) 内管と、内管と外管との間の環状空間との両方からの反応流が合流管の入口で合流し、この混合流が合流管を介して分離装置に入り、この分離装置で炭化水素変換生成物が使用済触媒から分離されるステップと、

(4) 前記炭化水素変換生成物をガソリン、ディーゼル油および液化ガスを含むさまざまな生成物へとさらに分離し、使用済触媒を除去および再生し、かつ再生された触媒を再利用するために前記反応器内へ再循環させるステップとを含む、石油炭化水素の接触分解処理方法であつて、

内管に供給される前記炭化水素原料が、直留ガス油、コークスガス油、脱アスファルト油、ハイドロファインド油、水素化分解テイル油、減圧ガス油、減圧残油、常圧残油およびそれらの混合物からなる群より選択され、

内管と外管との間の環状空間に供給される炭化水素原料が、気体炭化水素、精油所ガス

10

20

、ガソリン留分、ディーゼル油留分およびそれらの混合物からなる群より選択される、石油炭化水素の接触分解処理方法。

【請求項 2】

前記二重管上昇流反応器が複数の予備引上げ分配リングを含む、請求項 1 に記載の処理方法。

【請求項 3】

前記炭化水素原料の反応が、内管において、反応温度 460 ~ 580 、反応圧力 0 . 1 ~ 0 . 6 MPa 、油に対する触媒の比率 3 ~ 15 、内管におけるオイルガス滞留時間 1 . 0 ~ 10 秒、原料に接触する前の触媒温度 620 ~ 720 、およびアトマイゼーション蒸気量 1 ~ 20 重量 % の条件下で行なわれ、10

前記炭化水素原料の反応が、内管と外管との間の環状空間において、反応温度 300 ~ 680 、反応圧力 0 . 1 ~ 0 . 6 MPa 、油に対する触媒の比率 2 ~ 30 、オイルガス滞留時間 0 . 5 ~ 20 秒、およびアトマイゼーション蒸気量 1 ~ 20 重量 % の条件下で行なわれる、請求項 1 に記載の処理方法。

【請求項 4】

前記炭化水素原料の反応が、内管において、反応温度 480 ~ 550 、反応圧力 0 . 2 ~ 0 . 4 MPa 、油に対する触媒の比率 4 ~ 10 、内管におけるオイルガス滞留時間 1 . 5 ~ 5 . 0 秒、原料に接触する前の触媒温度 650 ~ 700 、およびアトマイゼーション蒸気量 2 ~ 15 重量 % の条件下で行なわれ、20

前記炭化水素原料の反応が、内管と外管との間の環状空間において、反応温度 400 ~ 600 、反応圧力 0 . 2 ~ 0 . 4 MPa 、油に対する触媒の比率 4 ~ 20 、オイルガス滞留時間 1 ~ 15 秒、およびアトマイゼーション蒸気量 1 ~ 15 重量 % の条件下で行なわれる、請求項 1 に記載の処理方法。

【請求項 5】

二重管上昇流反応器の内管と、内管と外管との間の環状空間とに供給された前記触媒が、再生された触媒、半再生された触媒、使用済触媒およびそれらの混合物からなる群より選択され、内管に供給された触媒の炭素含有量が、内管と外管との間の環状空間に供給された触媒の炭素含有量と異なり得る、請求項 1 に記載の処理方法。

【請求項 6】

前記二重管上昇流反応器が、触媒を供給するための单一の導管を有するものであり、触媒入口導管 (1) と、内管 (2) と、外管 (3) と、合流管 (4) と、予備引上げ分配リング (5) 、(6) および (7) と、供給ノズル (8) および (9) との部材を主に含み、内管 (2) および外管 (3) は同軸であり、内管の断面積と、内管と外管との間の環状空間の断面積との比率が 1 : 0 . 1 ~ 10 であり、内管 (2) の下端が触媒入口の上方のある場所に位置付けられ、内管の長さが前記反応器の全長の 10 ~ 70 % となり、合流管 (4) の一方端は外管 (3) の上端と接続され、他方端が気体 / 固体分離装置に接続され、合流管 (4) と内管 (2) との断面積の比が 1 : 0 . 2 ~ 0 . 8 であり、予備引上げ分配リング (5) 、(6) および (7) はそれぞれ反応器、内管および外管の底部に位置付けられる、請求項 1 に記載の処理方法。30

【請求項 7】

前記二重管上昇流反応器における内管の断面積と、内管と外管との間の環状空間の断面積との前記比が 1 : 0 . 2 ~ 2 であり、40

前記二重管上昇流反応器の内管の長さが、反応器の全長の 20 ~ 60 % であり、

前記二重管上昇流反応器の内管の出口端から合流管の出口端までの距離が 1 ~ 30 メートルであり、

前記二重管上昇流反応器の内管と外管との間に 2 ~ 12 本の押えワイヤまたは引張り棒が設置されることを特徴とする、請求項 6 に記載の処理方法。

【請求項 8】

前記二重管上昇流反応器が触媒を供給するための 2 つの導管を有するものであり、触媒入口導管 (21) および (22) と、内管 (35) と、外管 (36) と、合流管 (38) 50

と、予備引上げ分配リング(31)および(33)と、供給ノズル(32)および(34)との部材を主に含み、内管(35)および外管(36)が同軸であり、内管の断面積と、内管と外管との間の環状空間の断面積との比率が1:0.1~1.0であり、触媒入口導管(21)が内管(35)の下端に接続され、内管の長さが反応器の全長の10~70%であり、外管(36)の下端から内管(35)の下端までの距離が前記反応器の全長の2~20%であり、触媒入口導管(22)は外管(36)の下端に接続され、合流管(38)の一方端が外管(36)の上端に接続され、他方端が気体/固体分離装置に接続され、合流管(38)と内管(35)との断面積の比率が1:0.2~0.8であり、予備引上げ分配リング(31)および(33)が内管の底部および内管と外管との間の環状空間の底部にそれぞれ位置付けられ、供給ノズル(32)および(34)が内管および外管のそれぞれの下方部分に位置付けられる、請求項1に記載の処理方法。

【請求項9】

内管の断面積と内管と外管との間の環状空間の断面積との比率が、前記二重管上昇流反応器において1:0.1~2であり、

前記二重管上昇流反応器が、前記上昇流反応器の全長の15~50%の長さとなる内管を有し、

前記二重管上昇流反応器における外管の下端から内管の下端までの距離が、前記上昇流反応器の全長の5~15%であり、

合流管と内管との断面積の比率が、前記二重管上昇流反応器において1:0.3~0.7であり、

前記二重管上昇流反応器の内管と外管との間に2~12本の押えワイヤまたは引張り棒が設置され、

前記二重管上昇流反応器の内管の出口端から合流管の出口端までの距離が0.5~2.0メートルであることを特徴とする、請求項8に記載の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水素の不在下での石油炭化水素の接触分解(触媒分解)処理に関する。

【0002】

【従来の技術】

接触分解処理は数十年間にわたって開発されており、比較的完成した技術体系をなしているが、精製者らはなおも、ますます厳しくなる環境法および規定の要件を満たすだけでなく、市場の需要の変化に対応することにより企業に対して満足のいく経済的恩恵をもたらすような処理を模索するために、たゆまない研究および調査を行なっている。

【0003】

U.S.P. 5 0 4 3 5 2 2 および U.S.P. 5 8 4 6 4 0 3 は、従来の接触分解処理の改良に關し、これによると、触媒作用をするガソリンの部分が原料ノズルの上流で上昇流反応器に供給され、高温で高い活動度を有する再生された触媒と接触することにより、プロピレン、ブチレンなどの軽オレフィンの収率が増加し、一方ではガソリンのオクタン価が向上する。

【0004】

C.N. 1 2 7 9 2 7 0 A は、液化石油ガスおよびディーゼル油の両方の収率を同時に増すための処理を開示する。この処理でも、触媒作用をするガソリンが原料ノズルの上流で上昇流反応器に供給され、再生された触媒とまず接触し、その後反応を起こす。再処理された触媒作用をするガソリンのこの部分は、油に対する触媒の比率が高いという条件下で、高温で完全に分解され、大量の液化石油ガスを生成する。この間に、ごく少量のコーカスが触媒に堆積されるので、触媒の活動度は、より多くのディーゼル油を生成するために適切に減じられる。

【0005】

U.S.P. 3 8 9 4 9 3 3 は、遊離器(disengager)を共有する2つの上昇流反応器を用い

10

20

30

40

50

た接触分解処理を開示する。この処理では、循環軽油が上昇流反応器に供給され、再生された触媒と接触し、結果として30%未満の変換を生じる。使用済触媒は別の上昇流反応器に供給され、新規な原料および循環重油と接触する。

【0006】

C N 1 0 6 9 0 5 4 A は、炭化水素の柔軟かつ多目的の接触分解処理を開示する。この処理は、2つの独立した上昇流反応器とこれらの上昇流反応器に取付けられた2つの沈降分離システムに関する。第1の上昇流反応器では、軽炭化水素が、温度600~700、油に対する触媒の比率10~40、反応時間2~20秒、そして触媒の炭素含有量が0.1~0.4重量%の範囲に制御されている条件下で、再生された触媒と接触および反応し、使用済触媒は他方の上昇器に供給されて従来の接触分解処理条件下で重炭化水素と接觸する。
10

【0007】

U S P 4 8 2 0 4 9 3 および C N 1 1 7 4 0 9 4 A はともに、上昇流反応器の予備引上げ部分の直径を広くしており、ここでは触媒を移送するための内管を同軸に設定することにより、油と触媒との接触効果を向上させ、所望の生成物の収率を増している。上記の触媒移送用内管は、炭化水素油の供給ノズルの下のある場所に位置付けられる。

【0008】

U S P 4 3 1 0 4 8 9 および C N 1 0 9 6 0 4 7 A はともに、2つの上昇流反応器を有する接触分解ユニットを用いる。ここでは、一方の反応器は従来の接触分解の重い原料を扱うために用いられ、他方の反応器は低品質のディーゼル油または重ガソリン留分を改質する触媒のために用いられている。
20

【0009】

要するに、先行技術に開示された軽油と重油とを同時に処理するための触媒変換処理は、基本的に2つのカテゴリに分けることができる。(1) 単一の上昇流反応器を用いて軽い原料を重い原料の入口の上流点に投入するものと、(2) 2つの上昇流反応器を用いて別々の反応器で別々の原料を処理するものとである。これらの処理の第1のカテゴリは、装置をほとんど修正する必要がない。しかしながら、軽油の反応状態は基本的に固定されており、生成物の分配および生成物の特性は動作変数の最適化によって改善され得ることはほとんどない。これらの処理の第2のカテゴリは第1のカテゴリの欠点を克服しており、各上昇流反応器の動作状態は、異なる原料に適合するそれぞれの条件下で各反応を行なうように個別に調節され得る。しかしながら、第2の処理カテゴリについては、ユニットの構築および装置の再構築がともに著しく増加する。さらに、実際の工業生産においては、生産工程が複雑になることにより動作が非常に困難になってしまう。
30

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、異なる特性を有する炭化水素原料を好適な反応条件で提供でき、接触分解処理の生成物の分配および生成物の特性を明らかに向上させることができる、二重管上昇反応器を用いた石油炭化水素の接触分解処理を提供することである。

【0011】

本発明の別の目的は、接触分解処理が重油を変換する所望の能力およびよりよい生成物選択性を有するだけでなく、生産工程を簡略化し、かつ動作も容易な、石油炭化水素のリレーフィルム処理を提供することである。
40

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明において提供される接触分解処理は、以下のステップを含む。

【0013】

(1) 二重管上昇流反応器の内管と、内管と外管との間の環状空間とに、予備引上げ媒体 (pre-lifting media) の作用下で上方向に流れる触媒を入口導管から供給するステップ、

(2) 上記反応器の内管と、内管と外管との間の環状空間とに炭化水素原料を供給し、
50

その炭化水素原料が内管および環状空間内の触媒と接触して油と触媒との混合物を形成することにより、炭化水素原料の反応が接触分解反応条件下で行なわれ、容器の壁に沿って上方向に流れる反応流を形成するステップ、

(3) 内管と、内管と外管との間の環状空間との両方からの反応流が合流管の入口で合流し、その後この合流管を介して分離装置に入り、この分離装置で炭化水素生成物流が使用済触媒から分離されるステップ、および

(4) 炭化水素生成物流をガソリン、ディーゼル油および液化石油ガスを含むさまざまな生成物へとさらに分離し、使用済触媒を除去および再生し、かつ再生された触媒を再利用するために上記反応器内へ再循環させるステップ。

【0014】

10

本発明において提供される別の接触分解処理（すなわちリレー分解処理）は、主に以下のステップを含む。

【0015】

(1) 再生された触媒を触媒導管を介して二重管上昇流反応器の底部に送るステップであって、この触媒は引上げ媒体の作用下で上方に流れ、再生された触媒の20～80重量%が内管内に流れ、再生された触媒の残りの部分は内管と外管との間の環状空間に入り、予備引上げ媒体の作用下で上方に流れるステップ、

(2) 炭化水素原料を上記反応器の内管に供給してその中の触媒と接触させ、油と触媒との混合物を形成することにより、炭化水素原料の反応が接触分解反応条件下で行なわれ、容器壁に沿って上方向に流れる反応流を形成するステップ、

20

(3) 内管からの反応流と環状空間からの再生された触媒（流）とが合流管内で合流し、反応蒸気を接触分解条件下で連続的に反応させ、結果として生じる反応流を合流管を介して分離装置へ導入し、この分離装置で炭化水素生成物流が使用済触媒から分離されるステップ、および

(4) 炭化水素生成物流をガソリン、ディーゼル油および液化石油ガスを含む種々の生成物へとさらに分離し、使用済触媒を除去および再生し、再生された触媒を再利用するために上記反応器内へ再循環させるステップ。

【0016】

先行技術と比較して、本発明の有利な効果は主に以下の局面において具体化される。

【0017】

30

本発明で提供される処理は、装備が簡単で動作に柔軟性がある。重油および軽油の反応がそれらのそれぞれの反応ゾーンにおいて別々に行われ得るだけでなく、物理化学的特性および異なる原料の質量流量に従って反応条件を柔軟に調節可能であるので、生成物の分配および生成物の質を向上させるための好ましい条件を作り出すことができる。

【0018】

本発明において提供される処理は、たとえばガソリンスキーム、ディーゼル油スキーム、液化石油ガススキーム、軽オレフィンスキームなどの複数の生成スキームを柔軟に構成することができる。したがって、石油精製所は、より有益な経済的恩恵を得るために市場の需要の変動に応じて本発明の処理を用いることにより、余裕を持って生成物の分配パターンを調節することができる。

40

【0019】

本発明の処理は、接触分解生成物の分配を明らかに向上でき、乾性ガスおよびコークスの収率を減じ、液化石油ガス、ガソリンおよび／またはディーゼル油などの価値の高い生成物の収率を増すことができる。

【0020】

さらに、本発明において提供される処理はまた、生成物の品質を向上させ、石油生成物が引起す環境汚染を減じることもできる。これらの処理によりガソリンのオレフィン含有量が減じられ、ガソリンのオクタン価が増加し、ディーゼル油の凝固点が下がり、流れ改善剤（flow improvers）に対するディーゼル油の感度が増し、ディーゼル油の安定性が増し、一方で、これらの処理は、ガソリンおよびディーゼル油中の硫黄、窒素などの不純物の

50

含有量を減じるのに特定の効果を有することがわかっている。

【0021】

【発明の実施の形態】

本発明の石油炭化水素の接触分解処理および石油炭化水素の触媒リレー分解処理の両方において、二重管上昇流反応器が用いられる。この二重管上昇流反応器は、触媒を供給するための单一の導管または2つの導管、または同様の構造を有する他の反応器を有し得る。二重管上昇流反応器の構造は、以降、図面とともに詳細に説明する。

【0022】

本発明において、触媒を供給するための单一の導管を有する二重管上昇流反応器は、図1に示す構造を有する。この反応器は主に以下の部材を含む。再生された触媒の入口導管1、内管2、外管3、合流管4、予備引上げ分配リング（pre-lifting distribution rings）5、6および7、ならびに供給ノズル8および9。ここで内管2と外管3は同軸であり、内管の断面積と、内管と外管との間の環状空間の断面積との比率は1：0.1～1.0、好ましくは1：0.2～2であり、内管2の下端は再生された触媒の入口のある場所に位置付けられ、内管の長さは反応器の全長の10～70%、好ましくは20～60%となり、合流管4の一方端は外管3の上端に接続され、他方端は気体／固体分離装置に接続され、合流管4と内管2との断面積の比率は1：0.2～0.8であり、予備引上げ分配リング5、6および7は、反応器、内管および外管のそれぞれの底部に位置付けられている。固定部材10は複数本設置される。たとえば、内管と外管との間に2～12本の押えワイヤまたは引張り棒が、反応器の特定の大きさおよび設計上の要件に応じて設けられ得る。

【0023】

触媒を供給するための单一の導管を有する二重管上昇流反応器において、内管の上端（すなわち内管の出口端）から合流管の出口端までの距離は、1～30メートル（すなわち合流管の全長）、好ましくは2～20メートルである。内管、外管および合流管の間の接合モードは、要件に応じてさまざまな種類のものが設定され得る。図2は、本発明における接合モードの4つの実施例を例示しているが、本発明を限定する意図はない。

【0024】

図2に示すように、実施例Aでは、内管の上端は真直ぐな管の形状であり、外管もまた真直ぐな管の形状である。合流管と外管との内径はともに同じである。内管の内径はD1、合流管の内径はD2であり、 $D_1 : D_2 = 0.4 \sim 0.9 : 1$ である。

【0025】

図2に示すように、実施例Bでは、内管の上方出口部分の直径が広がっており、外管は真直ぐな管であり、合流管および外管は内径がともに等しい。内管の内径はD1、合流管の内径はD2である。内管の上方出口部分の高さH1と内管の内径D1との比は0.5～3：1である。内管の上方出口部分の広がり角aは5～30°である。

【0026】

図2に示すように、実施例Cでは、内管の上方出口部分の直径が広がっており、外管は直徑が狭くなった後、合流管と接続されている。内管の内径はD1、合流管の内径はD2である。内管の上方出口部分の高さH2と内管の内径D1との比率は0.5～3：1である。内管の上方出口部分の広がり角bは5～30°である。外管の狭くなった部分の底端は、内管出口の1.0D2上方と内管出口の1.0D2下方との間に位置付けられ、収束角cは10～60°である。外管の狭くなった部分の高さH3と合流管の内径D2との比率は0.5～3.0：1である。

【0027】

図2に示すように、実施例Dでは、内管の上端は真直ぐな管形状であり、外管は直徑が狭くなかった後、合流管と接続されている。内管の内径はD1、合流管の内径はD2である。外管の狭くなかった部分の底端は内管出口の1.0D2上方と内管出口の1.0D2下方との間に位置付けられ、収束角dは5～45°である。外管の狭くなかった部分の高さH4と合流管の内径D2との比率は0.5～3.0：1である。

10

20

30

40

50

【0028】

触媒を供給するための単一の導管を有する二重管上昇流反応器における内管の下端に対して、直径が広くなったもの、等しいもの、および狭くなったものについての3種類の設計が用いられ得る。たとえば図3において、内管の下方部分の入口部分の高さH5と内管の内径D1との比率は0.5~3:1であり、広がり角eは-30~30°である。外管の下端に対しても、直径が広くなったもの、等しいもの、および狭くなったものに対する3種類の設計を用いることができ、ここでの特定の設計概念は、従来の接触分解上昇流反応器における予備引上げ部分の設計と同様である。

【0029】

図1に示すように、触媒を供給するための単一の導管を有する二重管上昇流反応器の供給ノズル8は、内管の下方部分に、その全長の5~30%のところに設置され得る。また、2~4層の供給ノズルも内管に沿って設定され得る。あるいは、図3に示すように、供給ノズルは、外管の下方部分を通過した後、内管に0.1~3.0メートル入るように、反応器の中心軸に沿って設定され得る。供給ノズル9は、外管の下方部分に、その全長の5~30%の場所に設定され得る。また、2~4層の供給ノズルが外管の垂直方向に設定され得る。供給ノズル8および9は、炭化水素原料を均一に分散するのに有利な何らかの形態で用いられ得る。供給ノズル8または9は、円周方向に沿って均一に配置された2~12本の供給ノズルからなり得る。冷却剤を注入するための条件を作り出すために、合流管には冷却剤ノズルが設定され得る。要するに、比較的柔軟な供給モードを用いることができ、複数点での供給注入を内管および外管において行なうことができる。

10

【0030】

触媒を供給するための2つの導管を有する二重管上昇流反応器は、図4に示す構造を有する。この反応器は主に以下の部材を含む。触媒入口導管21および22、内管35、外管36、合流管38、予備引上げ分配リング31および33、ならびに供給ノズル32および34。ここでは、内管35と外管36とは同軸であり、内管の断面積と、内管と外管との間の環状空間の断面積との比率は1:0.1~1.0、好ましくは1:0.1~2である。触媒入口導管21は内管35の下端に接続され、この内管35は反応器の全長の10~70%、好ましくは15~50%の長さを有する。外管36の下端から内管35の下端までの距離は、反応器の全長の2~20%、好ましくは5~15%である。触媒入口導管22は、外管36の下端に接続される。合流管38の一方端は外管36の上端に接続され、他方端は気体/固体分離装置に接続される。合流管38と内管35との断面積の比率は1:0.2~0.8であり、好ましくは1:0.3~0.7である。予備引上げ分配リング31および33は、内管の底部および内管と外管との間の環状空間の底部にそれぞれ位置付けられる。供給ノズル32および34は、内管および外管のそれぞれの下方部分に位置付けられる。固定部材30は複数本設けられ、たとえば、反応器の特定のサイズおよび技術上の要件に応じて、内管と外管との間に2~12本の押えワイヤまたは引張り棒が設けられ得る。

20

【0031】

触媒を供給するための2つの導管を有する二重管上昇流反応器において、内管の上端(すなわち内管の出口端)から合流管の出口端までの距離(すなわち合流管の全長)は0.5~2.0メートル、好ましくは1~1.0メートルである。合流管内のオイルガスの線速度に応じて合流管の内径を最適化するのが望ましく、合流管内のオイルガスの線速度は、内管出口における線速度の0.5~2.0倍、好ましくは0.8~1.2倍であるべきである。予備引上げ媒体の当初の見かけ上の線速度は内管において0.3~8m/sであり、予備引上げ媒体の見かけ上の線速度は外管において0.2~1.0m/sである。

30

【0032】

内管、外管および合流管の接続領域は、要件に応じてさまざまな態様で用いられ得る。図5は4つのモードの実施例を示す。但し、反応器に対して用いるモードを限定する意図はない。

40

【0033】

50

図5に示すように、実施例A1では、内管の上端は真直ぐな管形状であり、外管もまた真直ぐな管形状である。合流管と外管との内径は等しい。内管の内径はM1、合流管の内径はM2であり、 $M_2 : M_1 = 1.5 \sim 5 : 1$ である。

【0034】

図5に示すように、実施例B1では、内管の上方出口部分は直径が広がっており、外管は真直ぐな管であり、合流管および外管の内径は等しい。内管の内径はM1、合流管の内径はM2である。内管の上方出口部分の高さN1と内管の内径M1との比率は、 $0.5 \sim 3 : 1$ である。内管の上方出口部分の広がり角 a_1 は $5 \sim 30^\circ$ である。

【0035】

図5に示すように、実施例C1では、内管の上方出口部分は直径が広がっており、外管は直径が狭くなった後、合流管と接続されている。内管の内径はM1、合流管の内径はM2である。内管の上方出口部分の高さN2と内管の内径M1との比率は $0.5 \sim 3 : 1$ である。内管の上方出口部分の広がり角 b_1 は $5 \sim 30^\circ$ である。外管の狭くなった部分の底端は、内管出口の $1.0 M_2$ 上方と内管出口の $1.0 M_2$ 下方との間に位置付けられる。外管の狭くなった部分の高さN3と合流管の内径M2との比率は、 $0.5 \sim 3.0 : 1$ である。

【0036】

図5に示すように、実施例D1では、内管の上端は真直ぐな管形状であり、外管は直径が狭くなった後、合流管と接続されている。内管の内径はM1とされ、合流管の内径はM2とされる。外管の狭くなった部分の底端は、内管出口の $1.0 M_2$ 上方と内管出口の $1.0 M_2$ 下方との間に位置付けられ、収束角 d_1 は $5 \sim 45^\circ$ である。外管の狭くなった部分の高さN4と合流管の内径M2との比率は、 $0.5 \sim 3.0 : 1$ である。

【0037】

触媒を供給するための2つの導管を有する二重管上昇流反応器における内管と外管との両方の下端の設計は、従来の接触分解上昇流反応器における予備引上げ部分の設計と基本的に同様である。予備引上げ分配リング31および33の設計もまた、従来の接触分解処理におけるものと基本的に同様である。

【0038】

触媒を供給するための2つの導管を有する二重管上昇流反応器において、供給ノズル32は、内管の下方部分に沿って内管の全長の $5 \sim 30\%$ の位置に設定される。供給ノズル34は、外管の下方部分に沿って外管の全長の $5 \sim 30\%$ の位置に設定される。供給ノズル32および34は、炭化水素原料を均一に分散させるのに有利なものであればいかなる形態で用いてもよい。供給ノズル32および34はともに2~12本の供給ノズルからなつてよく、これらのノズルは円周方向に沿って均一に配置すべきである。

【0039】

本発明において提供される処理では、触媒入口導管を介して二重管上昇流反応器の内管および内管と外管との間の環状空間にそれぞれ供給される触媒は、同じであっても異なっていてもよい。具体的に言えば、二重管上昇流反応器の内管および内管と外管との間の環状空間に供給された触媒は、高温で再生器から再生された触媒であり得る。また、これらの触媒は再生された触媒と使用済み触媒および/または半再生された触媒の混合物であり得る。あるいは、この再生された触媒は、二重管上昇流反応器の内管に供給されてもよく、半再生された触媒または使用済み触媒またはそれらの混合物は、内管と外管との間の環状空間に供給されてもよく、またその逆であってもよい。要するに、触媒入口導管に供給される触媒は、ユニットの状態、原料の特性および所望の生成物に対する要件に応じて、総合的に検討され、柔軟に再構成され得る。さらに、二重管上昇流反応器に供給されることになる触媒は触媒冷却器を介して冷却され得るか、または再生された触媒および使用済み触媒および/または半再生された触媒が触媒混合容器内で完全に混合された後に、触媒入口導管を介して二重管上昇流反応器へ供給されてもよい。

【0040】

本発明において用いられる触媒は、接触分解処理に適したいかなる触媒であってもよく、

10

20

30

40

50

その活性成分は、希土および／またはリンを含有するまたは含有しないY型またHY型ゼオライト、希土および／またはリンを含有するまたは含有しない。超安定性Y型ゼオライト、ペンタシリ構造を有するZSM-5族ゼオライトもしくは高シリカゼオライト、ゼオライト、フェリエライト、および非晶質アルミナ・シリカ触媒からなる群より選択される少なくとも1種類のゼオライトである。内管および内管と外管との間の環状空間には、異なる2種類の触媒が用いられ得る。

【0041】

本発明において提供される処理では、二重管上昇流反応器の底部、内管の底部、および内管と外管との間の環状空間の底部には、それぞれ予備引上げ媒体の入口が備えられる。予備引上げ媒体としては、蒸気、乾性ガス、またはそれらの混合物が用いられ得る。内管内の予備引上げガスの見かけ上の線速度は当初0.3～6.0m/sであり、内管と外管との間の環状空間における予備引上げガスの見かけ上の線速度は0.2～8.0m/sである。10

【0042】

内管および内管と外管との間の環状空間に供給される炭化水素原料は、気体炭化水素、精油所ガス、1次処理ガソリン留分、2次処理ガソリン留分、1次処理ディーゼル油留分、2次処理ディーゼル油留分、直留ガス油、コークスガス油、脱アスファルト油、ハイドロファインド(hydrofined)油、水素化分解テイル(tail)油、減圧(vacuum)残油、およびそれらの混合物からなる群より選択され得る。内管に供給される炭化水素原料は、直留ガス油、コークスガス油、脱アスファルト油、ハイドロファインド油、水素化分解テイル油、減圧残油、常圧(atmospheric)残油、およびそれらの混合物からなる群より選択されるのが好ましい。内管と外管との間の環状空間に供給される炭化水素原料は、気体炭化水素、精油所ガス、1次処理ガソリン留分、2次処理ガソリン留分、1次処理ディーゼル油留分、2次処理ディーゼル油留分、およびそれらの混合物からなる群より選択されるのが好ましい。20

【0043】

内管における炭化水素原料の反応条件は以下のとおりである。反応温度460～580、好ましくは480～550、反応圧力0.1～0.6MPa、好ましくは0.2～0.4MPa、油に対する触媒の比率(原料に対する触媒の重量比)3～15、好ましくは4～10、内管におけるオイルガス滞留時間1.0～10秒、好ましくは1.5～5.0秒、炭化水素原料に接触する前の触媒温度620～720、好ましくは650～700、アトマイゼーション(噴霧)蒸気量1～20重量%(炭化水素原料に基づく)、好ましくは2～15重量%。30

【0044】

内管と外管との間の環状空間における炭化水素原料の反応条件は以下のとおりである。反応温度300～680、好ましくは400～600、反応圧力0.1～0.6MPa、好ましくは0.2～0.4MPa、油に対する触媒の比率2～30、好ましくは4～20、オイルガス滞留時間0.5～20秒、好ましくは1～15秒、アトマイゼーション蒸気量1～20重量%(炭化水素原料に基づく)、好ましくは1～15重量%。内管と外管との間の環状空間における炭化水素原料の反応条件は、炭化水素原料の特性および所望の生成物の要件に照らしてさらに最適化され得る。液化石油ガスまたは軽オレフィンが主対象生成物とされる場合、比較的厳しい反応条件が採用され得る。たとえば、反応温度530～680、油に対する触媒の比率8～30、オイルガス滞留時間5～20秒などである。ガソリンおよび／またはディーゼル油を主対象生成物とする場合、比較的緩やかな動作条件を採用すべきである。たとえば、反応温度300～540、油に対する触媒の比率2～8、オイルガス滞留時間1～5秒などである。40

【0045】

内管および内管と外管との間の環状空間の両方における反応蒸気は、合流管の入口で混合され、その後合流管内で反応し続ける。ここで反応時間は0.1～3.0秒であり、反応圧力、温度、油に対する触媒の比率などは、内管および環状空間の反応条件に依存する。50

通常、反応温度は450～600℃、油に対する触媒の比率は4～12、反応圧力は0.1～0.6 MPa、蒸気と炭化水素原料との重量比は0.01～0.15:1である。

【0046】

本発明において提供される処理について図面とともに以下にさらに説明するが、限定するものではない。

【0047】

図6に示すように、触媒は、触媒供給用の単一の導管を有する二重管上昇流反応器の底部に、触媒入口導管1を介して供給され、予備引上げ媒体の作用によって上方に流れる。触媒の一部（たとえば、触媒の20～80重量%）は内管2内に流れ、触媒の残部は内管2と外管3との間の環状空間に入り、それら両方が予備引上げ媒体の作用によって上方へと流れ続ける。炭化水素原料は、内管および、内管と外管との間の環状空間へと、ノズル8および9をそれぞれ介して供給されて、触媒と接触される。それらの反応流はいずれも、容器の壁に沿って上方に流れ続ける。内管からの反応流および内管と外管との間の環状空間からの反応流は合流管4の入口で合流し、その後その混合された流れは、合流管および高速気体／固体分離装置を介して遊離器12に入り、そこで炭化水素生成物流が使用済み触媒から分離される。その後、分離された炭化水素生成物流は、後続の分離システム14に入って、種々の生成物へとさらに分離される。使用済みの触媒は除去器13内に落ち、そこで、触媒によって合流された反応オイルガスが蒸気の作用によって除去される。除去済みの触媒は再生器15に導入されて、空気でコークスが加熱除去される。再生された触媒は、再使用のために反応器へと再循環される。

10

20

【0048】

図7に示すように、触媒は、触媒供給用の単一の導管を有する二重管上昇流反応器の底部に、触媒入口導管1を介して供給され、予備引上げ媒体の作用によって上方に流れる。触媒の一部（たとえば、触媒の20～80重量%）は内管2内に流れ、触媒の残部は内管2と外管3との間の環状空間に入り、それら両方が予備引上げ媒体の作用によって上方へと流れ続ける。炭化水素原料は、反応器の内管および、内管と外管との間の環状空間へと、ノズル8および9をそれぞれ介して供給されて、触媒と接触される。それらの反応流は容器の壁に沿って上方に流れ続ける。内管からの反応流および内管と外管との間の環状空間からの反応流は合流管4の入口で合流し、その後その混合された流れは合流管および気体／固体高速分離装置を介して遊離器12に入り、そこで炭化水素生成物流が使用済みの触媒から分離される。分離された炭化水素生成物流は後続の分離システム14に入って種々の生成物へとさらに分離され、使用済みの触媒は除去器13内に落ちて、触媒によって合流された反応オイルガスが蒸気の作用によって除去される。除去後の触媒は、再生器15に供給されてコークスが空気で加熱除去され、その後、再生された触媒は混合容器16に導入されて、使用済みの触媒および／または半再生触媒と混合される。混合された触媒は再使用のために反応器へと再循環される。

30

【0049】

図8に示すように、再生された触媒は、触媒供給用の2つの導管を有する二重管上昇流反応器における内管35および、内管35と外管36との間の環状空間へと、触媒入口導管21および22をそれぞれ介して供給され、予備引上げ媒体の作用によって上方に流れる。炭化水素原料は、内管および、内管と外管との間の環状空間へと、ノズル32および34をそれぞれ介して供給されて、触媒と接触される。それらの反応流は容器の壁に沿って上方に流れれる。内管からの反応流および内管と外管との間の環状空間からの反応流は合流管38の入口で合流し、その後その混合された流れは合流管および高速気体／固体分離装置を介して遊離器12に入る。遊離器において、炭化水素生成物流が使用済みの触媒から分離される。分離された炭化水素生成物流は、後続の分離システム14に入って、種々の生成物へとさらに分離される。使用済みの触媒は除去器13内に落ち、そこで、触媒によって合流された反応オイルガスが蒸気の作用によって除去される。その後、再生された触媒は再生器15に導入されて、空気でコークスが加熱除去され、その後、再生された触媒は、再使用のために反応器へと再循環される。

40

50

【0050】

図9に示すように、再生された触媒は、二重管上昇流反応器の内管35の底部へと、触媒入口導管21を介して供給され、予備引上げ媒体の作用によって上方に流れる。使用済みの触媒の一部は、触媒入口導管22を介して内管35と外管36との間の環状空間に流れ込み、予備引上げ媒体の作用によって上方へと流れる。炭化水素原料は、内管および、内管と外管との間の環状空間へと、ノズル32および34をそれぞれ介して供給されて、触媒と接触される。それらの反応流は容器の壁に沿って上方に流れる。内管からの反応流および内管と外管との間の環状空間からの反応流は合流管38の入口で合流し、その混合流は合流管および高速気体／固体分離装置を介して遊離器12に入る。遊離器において、炭化水素生成物流が使用済みの触媒から分離される。その後、分離された炭化水素生成物流は後続の分離システム14に入り、種々の生成物へとさらに分離され、使用済みの触媒は除去器13内に落ち、そこで、触媒によって合流された反応オイルガスが蒸気の作用によって除去される。除去後の使用済み触媒の一部は、再生器15に供給されてコークスが空気で加熱除去され、その再生された触媒は内管の底部へと再循環されて再使用される。使用済み触媒の残部は、内管と外管との間の環状空間の底部へと直接再循環されて、再生処理を経ずに再使用される。

10

【0051】

図6から図9に示した上述のフローチャートのみならず、本発明において提供されたプロセスに従えば、反応器へ供給されるべき再生済み触媒、使用済み触媒および半再生済み触媒、またはそれらのうちいずれか2つの組合せを、触媒冷却器によって冷却した後に、触媒入口導管を介して二重管上昇流反応器の底部へと供給することができる。

20

【0052】

本発明において提供される石油炭化水素のリレー分解プロセスにおいて使用される反応器、触媒、原料および動作条件は、上述の二重管上昇流反応器を使用した石油炭化水素の触媒分解プロセスにおけるものと実質的に同様であり、これらの違いは、炭化水素原料が二重管上昇流反応器の内管のみに供給され、内管と外管との間の環状空間には供給されない点である。したがって、石油炭化水素のリレー分解プロセスは、上述の二重管上昇流反応器を使用した石油炭化水素の触媒分解プロセスとは、原料および動作条件の面で異なる。

【0053】

内管に供給される炭化水素原料は、気体炭化水素、精油所ガス、一次処理ガソリン留分、二次処理ガソリン留分、一次処理ディーゼル油留分、二次処理ディーゼル油留分、直留ガス油、コークスガス油、脱アルファルト油、ハイドロファインド油、水素化分解テール油、減圧ガス油、減圧残油、常圧残油、およびそれらの混合物、からなる群から選択される。

30

【0054】

内管における炭化水素原料の反応は、反応温度が480～700、好ましくは500～680、反応圧力が0.1～0.6 MPa、好ましくは0.2～0.4 MPa、油に対する触媒の比率が3～30、好ましくは4～25、内管におけるオイルガス滞留時間が1.0～10秒、好ましくは1.5～5.0秒、炭化水素原料と接触する前の触媒温度が620～800、好ましくは640～750、および、アトマイゼーション蒸気量が(原料に基づいて)1～45重量%、好ましくは2～35重量%、の条件下で行なわれる。

40

【0055】

合流管内の炭化水素の反応条件は、反応温度が490～720、好ましくは500～700、反応圧力が0.1～0.6 MPa、好ましくは0.2～0.4 MPa、油に対する触媒の比率が4～40、好ましくは5～30、合流管におけるオイルガス滞留時間が0.5～10秒、好ましくは1.0～5.0秒、および、油に対する蒸気の比率が3～45重量%、好ましくは5～35重量%、である。油に対する蒸気の比率とは、炭化水素原料に対する蒸気の重量比率を意味する。

【0056】

以下に、石油炭化水素のリレー分解プロセスを、図面と組合せてさらに説明するが、これ

50

らに限定されるものではない。

【0057】

図10に示すように、再生された触媒は、触媒供給用の単一の導管を有する二重管上昇流反応器の底部に、触媒入口導管1を介して供給され、予備引上げ媒体の作用によって上方に流れる。触媒の20～80重量%は内管2に流入し、触媒の残部は内管2と外管3との間の環状空間に入り、それらの両方が予備引上げ媒体の作用によって上方へと流れ続ける。炭化水素原料は、反応器の内管へとノズル8を介して供給されて、触媒と接触される。この反応流は、容器の壁に沿って上方に流れ続ける。内管からの反応流は、内管と外管との間の環状空間からの再生された触媒(蒸気)と合流管4の入口で合流し、その後その混合された反応流は、合流管および高速気体／固体分離装置を介して遊離器12に入り、そこで炭化水素生成物流が使用済みの触媒から分離される。分離された炭化水素生成物流は、後続の分離システム14に入って、種々の生成物へとさらに分離される。使用済みの触媒は除去器13内に落ち、そこで、触媒によって合流された反応オイルガスが蒸気の作用によって除去される。除去済みの触媒は再生器15に導入されて、空気でコークスが加熱除去される。再生された触媒は、再使用のために反応器へと再循環される。
10

【0058】

図11に示すように、再生された触媒は、触媒供給用の2つの導管を有する二重管上昇流反応器における内管35および、内管35と外管36との間の環状空間へと、触媒入口導管21および22をそれぞれ介して供給され、予備引上げ媒体の作用によって上方に流れる。炭化水素原料は、反応器の内管へとノズル32を介して供給されて、触媒と接触される。その反応流は容器の壁に沿って上方に流れる。内管からの反応流は、内管35と外管36との間の環状空間からの再生済みの触媒(蒸気)と合流管38の入口で合流し、その後その混合された流れは合流管および高速気体／固体分離装置を介して遊離器12に入る。遊離器において、炭化水素生成物流と使用済みの触媒とが分離される。分離された炭化水素生成物流は、後続の分離システム14に入って、種々の生成物へとさらに分離される。使用済みの触媒は除去器13内に落ち、そこで、触媒によって合流された反応オイルガスが蒸気の作用によって除去される。その除去済みの触媒は再生器15に導入されて、空気でコークスが加熱除去され、その再生された触媒は、再使用のために反応器へと再循環される。
20

【0059】

上述の図10および図11に示したもののみならず、石油炭化水素のリレー分解プロセスにおいては、反応器に供給されるべき再生済み触媒を、触媒冷却器で冷却した後に二重管上昇流反応器の底部に供給することができる。
30

【0060】

以下の例は、本発明において提供されるプロセスをさらに例示するものであるが、これらは限定を意図するものではない。

【0061】

各例において使用される触媒は、Catalyst Factory, Lan Zhou Petrochemical Corp.によって製造された商標LV-23の市販品であり、その主要な特性を表1に示す。各例で使用される炭化水素原料は、D a Q i n g V G OにV Rを30重量%混合したものであり、その特性を表2に示す。各例において使用されるテスト用装置は、パイロットF C Cユニットを採用した二重管上昇流反応器である。
40

【0062】

例1

この例は、本発明で提供されるプロセスを使用して軽油を主対象生成物として生成したときに得られたテスト結果を示す。

【0063】

テストの主要なステップは以下のとおりである。表1に示す原料と本ユニットの再循環された油とが混合され、その混合油は予熱炉で加熱され、二重管上昇流反応器の内管へと供給されて、再生器から流入しつつ予備引上げ媒体で引上げられた再生済み触媒と接触され
50

た。本ユニットにおいて生成された分解ガスが内管と外管との間の環状空間に供給され、その中で再生済み触媒と接触された。内管内の反応流および環状空間内の反応流はそれぞれ容器の壁部に沿って上昇し、その後合流管において互いに混合されて反応を続け、そして遊離器に入った。遊離器において、炭化水素生成物流が使用済み触媒から分離され、その後オイルガスピープラインを介して後続の分流システムに入って、種々の生成物へとさらに分流された。それらの生成物はそれぞれ計量分析された。使用済み触媒は蒸気で除去され、その後再生器に導入されて、空気でコークスが加熱除去された。再生された触媒は、再使用のために反応器へと再循環された。

【0064】

主な動作条件、生成物の分配および主要な生成物特性がそれぞれ、表3、表4および表5に示される。表4および表5から、軽油が主対象生成物として生成された場合には、ガソリン + ディーゼル油の収率が最高で77.80重量%に達し、液体生成物の合計収率が89.96重量%に及び得、それよりも低い収率で乾性ガスおよびコークスが得られることがわかる。10

【0065】

例2

この例は、本発明において提供されるプロセスを使用して、液化石油ガスを主対象生成物として生成した場合に得られたテスト結果を示す。

【0066】

テストの主要なステップは以下のとおりである。表1に示す原料が予熱炉で加熱され、その後、二重管上昇流反応器の内管へと供給されて、再生器から流入しあつ予備引上げ媒体で引上げられた再生済み触媒と接触された。本ユニットにおいて生成された350より低い蒸留範囲の軽油（ガソリン + ディーゼル油）は、内管と外管との間の環状空間に供給されて、その中で再生済み触媒と接触された。内管からの反応流および環状空間からの反応流はそれぞれ、容器の壁に沿って上昇し、合流管内で互いに混合されて反応し続け、その後遊離器に入った。遊離器において、炭化水素生成物流が使用済み触媒から分離され、その後オイルガスピープラインを介して後続の分流システムに入り、種々の生成物へとさらに分流された。それらの生成物はそれぞれ計量分析された。使用済みの触媒は蒸気で除去され、その後再生器に導入されて、空気でコークスが加熱除去された。再生された触媒は、再使用のために反応器へと再循環された。20

【0067】

主な動作条件は表3に、生成物の分配は表4に、主要な生成物特性は表5に示される。表4および表5から、液化石油ガスが主対象生成物として生成された場合には、液化石油ガスの収率は29.46重量%に及び得、液体生成物の合計収率は86.65重量%に達し得、それよりも低い収率で乾性ガスおよびコークスが得られることがわかる。30

【0068】

例3

この例は、本発明において提供されるプロセスを使用して、ガソリンを主対象生成物として生成した場合に得られたテスト結果を示す。

【0069】

テストの主要なステップは以下のとおりである。表1に示す原料と本ユニットで生成された再循環された油とが混合され、その混合油が予熱炉で加熱され、二重管上昇流反応器の内管へと供給されて、再生器から流入しあつ予備引上げ媒体で引上げられた再生済み触媒と接触された。コークスガソリン（密度0.7316 g / cm³、RON = 58.8、MON = 65.4、オレフィン含有量37.49重量%）が内管と外管との間の環状空間に供給されて、再生済み触媒と接触された。内管内の反応流および環状空間内の反応流はそれぞれ、容器の壁に沿って上昇し、合流管内で互いに混合されて反応を続け、その後遊離器に入った。遊離器において、炭化水素生成物流が使用済み触媒から分離され、その後、オイルガスピープラインを介して後続の分流システム内に入り、種々の生成物へとさらに分流された。それらの生成物はそれぞれ計量分析された。使用済みの触媒は蒸気で除去さ4050

れ、その後再生器に導入されて、空気でコークスが加熱除去された。再生された触媒は、再使用のために反応器へと再循環された。

【0070】

主な動作条件、生成物の分配および主要な生成物特性はそれぞれ、表3、表4および表5に示される。表4および表5から、ガソリンが主対象生成物として生成された場合には、ガソリンの収率は59.49重量%に及び得、軽油の収率は78.14重量%であり、液体生成物の合計収率は90.00重量%に達し得、それよりも低い収率で乾性ガスおよびコークスが得られ、良質のガソリン生成物が得られることがわかる。

【0071】

例4

10

この例は、本発明において提供されるプロセスを使用して、ディーゼル油を主対象生成物として生成した場合に得られたテスト結果を示す。

【0072】

テストの主要なステップは以下のとおりである。図7に示すように、表1に示す原料が本ユニットの再循環された油と混合され、その混合油が予熱炉で加熱され、二重管上昇流反応器の内管へと供給されて、再生済み触媒と使用済み触媒とが中で混合される触媒混合容器16からの混合触媒と接触された。コークスディーゼル油(密度0.8520 g/cm³、硫黄含有量8225 ppm、窒素含有量5018 ppm、およびセタン価47)が内管と外管との間の環状空間に供給されて、混合触媒と接触された。内管内の反応流および環状空間内の反応流はそれぞれ、容器の壁に沿って上昇し、その後合流管内で互いに混合されて反応し続け、そして遊離器に入った。遊離器内で、炭化水素生成物流が使用済み触媒から分離され、その後オイルガスピライプラインを介して後続の分流システムに入り、種々の生成物へとさらに分流された。それらの生成物はそれぞれ計量分析された。使用済みの触媒は蒸気で除去され、その後、除去された触媒の一部は再生器に導入されてコークスが空気で加熱除去され、使用済み触媒の残部は、触媒混合容器16に直接供給されて再生済み触媒と混合された。このときの再生済み触媒対使用済み触媒の混合比は2:1とされた。その後、混合触媒は、再使用のために反応器へと再循環された。

20

【0073】

主な動作条件、生成物の分配および主要な生成物特性はそれぞれ、表3、表4および表5に示される。表4および表5から、ディーゼル油が主対象生成物として生成された場合には、ディーゼル油の収率は35.13重量%に及び得、液体生成物の合計収率は89.93重量%に達し得、それよりも低い収率で乾性ガスおよびコークスが得られることがわかる。

30

【0074】

例5

30

この例は、本発明において提供されるプロセスを使用して、液化石油ガスおよびディーゼル油を主対象生成物として生成した場合に得られたテスト結果を示す。

【0075】

テストの主要なステップは以下のとおりである。表1に示す原料が本ユニットからの再循環油と混合され、その混合油が予熱炉で加熱された後に二重管上昇流反応器の内管へと供給されて、再生器から流入しつつ予備引上げ媒体で引上げられた再生済み触媒と接触された。本ユニットにおいて生成されたガソリン留分が内管と外管との間の環状空間に供給されて、再生済み触媒と接触された。内管内の反応流および環状空間内の反応流はそれぞれ、容器の壁に沿って上昇し、合流管内で互いに混合されて反応し続け、その後遊離器に入った。遊離器内で、炭化水素生成物流が使用済み触媒から分離され、オイルガスピライプラインを介して後続の分流システム内に入って種々の生成物へとさらに分流された。それらの生成物はそれぞれ計量分析された。使用済みの触媒は蒸気で除去され、その後再生器に導入されてコークスが空気で加熱除去された。再生された触媒は、再使用のために反応器へと再循環された。

40

【0076】

50

主な動作条件、生成物の分配および主要な生成物特性はそれぞれ、表3、表4および表5に示される。表4および表5から、液化石油ガスおよびディーゼル油が主対象生成物として生成された場合には、液化石油ガスの収率が19.08重量%に達し得、ディーゼル油の収率は31.46重量%に及び得、液体生成物の合計収率は88.80重量%に達し得、それよりも低い収率で乾性ガスおよびコークスが得られることがわかる。

【0077】

以下の例では、リレー分解プロセスがさらに例示されるが、これらに限定されるものではない。以下の例で使用された触媒は、中国(China)のQiLu Petrochemical Catalyst Factoryで製造された、商標がそれぞれR M G、C I P - 1およびC E Pの市販品である。これら3種類の触媒は熱水で経時処理されたが、それらの主要な特性を表6に示す。各例において使用された炭化水素原料は、VRを30重量%混合したDaQing VGOであり、その特性を表1に示す。以下の例において使用されたテスト用装置は、パイロット FCCユニットを採用した二重管上昇流反応器であった。

10

【0078】

例6

この例は、重石油炭化水素を原料として、本発明において提供されるリレー分解プロセスを使用することにより、液化石油ガス、ガソリンおよびディーゼル油がより高い収率で得られることを示す。

【0079】

テストの主要なステップは以下のとおりである。図10に示すように、再生された触媒が、触媒入口導管1を介して二重管上昇流反応器の底部に導入され、予備引上げ用蒸気の作用により上向きに流れた。その触媒の70重量%は内管2に流入し、触媒の残り30重量%は、内管2と外管3との間の環状空間に入つて、予備引上げ用蒸気の作用によって上方に流れ続けた。表1に示される炭化水素原料は予熱され、ノズル8を介して内管へと供給されて触媒と接触された。その反応流は容器の壁に沿つて上方向に流れ続けた。内管からの反応オイルガスと触媒との混合物は、合流管4において内管2と外管3との間の環状空間からの再生済み触媒流と合流し、その混合流は合流管および高速気体/固体分離装置を介して遊離器12に流入し、そこで炭化水素生成物流が使用済み触媒から分離された。分離された炭化水素生成物流は後続の分離システム14に入つて種々の生成物へとさらに分離された。使用済み触媒は除去器13内に落ち、そこで触媒によって合流された反応オイルガスが蒸気の作用により除去され、除去済み触媒は再生器15に導入されてコークスが空気で加熱除去された。再生された触媒は、再使用のために再生器へと再循環された。

20

【0080】

主な動作条件および生成物の分配が表7に示される。表7から、本発明によれば、軽炭化水素(液化石油ガス+ガソリン+ディーゼル油)の合計液体収率が86.62重量%であり、それよりも低い収率で乾性ガスおよびコークスが得られることがわかる。

30

【0081】

例7

この例は、重石油炭化水素を原料として使用したときに、本発明のリレー分解プロセスを使用することにより、プロピレン等の軽オレフィンがより高い収率で得られることを示す。

40

【0082】

テストの主要なステップは以下のとおりである。図11に示すように、再生された触媒が触媒入口導管21および22を介して、触媒供給用の2つの導管を有する二重管上昇流反応器の内管35および、内管35と外管36との間の環状空間へとそれぞれ供給され、それらの両方が予備引上げ媒体の作用により上向きに流れた。内管に供給された触媒は触媒の合計重量の40重量%であり、環状空間に供給された触媒は触媒合計重量の60重量%であった。炭化水素原料は、ノズル32を介して反応器の内管へと供給されて触媒と接触され、その反応流は容器の壁に沿つて上方向に流れた。内管からの反応流は、合流管38において内管35と外管36との間の環状空間からの再生済み触媒流と合流し、その後そ

50

の混合流は合流管および高速気体／固体分離装置を介して遊離器 12 に入った。遊離器において、炭化水素生成物流が使用済み触媒から分離された。分離された炭化水素生成物流は後続の分離システム 14 に入って種々の生成物へとさらに分離された。使用済み触媒は除去器 13 内に落ち、そこで触媒によって合流された反応オイルガスが蒸気の作用によって除去された。除去済み触媒は再生器 15 に導入されてコークスが空気で加熱除去された。再生された触媒は、再使用のために反応器へと再循環された。

【0083】

主な動作条件および生成物の分配が表 7 に示される。表 7 から、主にプロピレンからなる軽オレフィンが主対象生成物として生成された場合に、エチレン、プロピレンおよびブチレンの収率がそれぞれ 4.79%、24.01% および 15.28% に達し得、それよりも低い収率で乾性ガスおよびコークスが得られることがわかる。10

【0084】

例 8

この例は、重石油炭化水素を原料として、本発明のリレー分解プロセスを使用することにより、エチレン等の軽オレフィンがより高い収率で得られることを示す。

【0085】

テストの主要なステップは以下のとおりである。図 11 に示すように、再生された触媒が、触媒供給用の 2 つの導管を有する二重管上昇流反応器の内管 35 および、内管 35 と外管 36 との間の環状空間へと、触媒入口導管 21 および 22 を介してそれぞれ供給され、それらの両方が予備引上げ媒体の作用により上向きに流れた。内管に供給された触媒は触媒の合計重量の 50 % であり、環状空間に供給された触媒もまた、触媒合計重量の 50 % であった。炭化水素原料は、ノズル 32 を介して反応器の内管へと供給されて触媒と接触され、その反応流は容器の壁に沿って上方向に流れた。内管からの反応流は、内管 35 と外管 36 との間の環状空間からの再生済み触媒流と合流管入口 38 で合流し、その後、合流管および高速気体／固体分離装置を介して遊離器 12 に入った。遊離器において、炭化水素生成物流が使用済み触媒から分離された。分離された炭化水素生成物流は後続の分離システム 14 に入って種々の生成物へとさらに分離された。使用済み触媒は除去器 13 内に落ち、そこで触媒によって合流された反応オイルガスが蒸気の作用によって除去された。除去済み触媒は再生器 15 に導入されてコークスが空気で加熱除去された。再生された触媒は、再使用のために反応器へと再循環された。20

【0086】

主な動作条件および生成物の分配が表 7 に示される。表 7 から、本発明のプロセスを使用して主にエチレンからなる軽オレフィンを主対象生成物として生成した場合に、エチレン、プロピレンおよびブチレンの収率がそれぞれ 27.63%、17.62% および 5.06% に達し得ることがわかる。30

【0087】

比較例

比較例においては、従来の上昇流反応器が使用され、例 6 で使用したものと同様の原料、触媒および動作条件が用いられた。

【0088】

テストの主要ステップは以下のとおりである。予熱された原料が上昇流反応器に供給され、再生器から流入しつつ予備引上げ媒体で引上げられた再生済み触媒と接触された。形成された反応流は、ライザ(riser、上昇流反応器)を介して遊離器に流入し、遊離器内において、炭化水素生成物流が使用済み触媒から分離された。その後、分離された炭化水素生成物流はオイルガスパイプラインを介して後続の分流システムに入って、種々の生成物へとさらに分流された。それらの生成物はそれぞれ計量分析された。使用済みの触媒は蒸気で除去され、その後再生器に導入されて、空気でコークスが加熱除去された。再生された触媒は、再使用のために反応器へと再循環された。40

【0089】

主要な動作条件および生成物の分配は表 7 に示される。例 6 とこの比較例とを比較するこ50

とにより、本発明のプロセスが比較的強い重油変換能力および所望の生成物選択性を有することができる。

【0090】

【表1】

原料	VR を 30% 混合した DaQing VGO
密度(20°C), g/cm ³	0.8881
屈折率(70°C)	1.4784
動粘性率, mm ² /s, 80°C	31.88
100°C	18.09
冰点, °C	>50
アニリン点, °C	112.9
コンラドソン炭素値 wt. %	2.7
4成分, wt. %	
飽和炭化水素	62.1
芳香族	25.2
樹脂	12.6
アスファルテン	0.1
元素組成, wt. %	
C	85.74
H	13.01
S	0.13
N	0.20
Ni, ppm	3.0
蒸留範囲, °C	
当初	339
5%	388
10%	421
30%	473
50%	526
Uop K	12.7

10

20

30

【0091】

【表2】

触媒	LV-23
化学組成, wt. %	
Al ₂ O ₃	51.2
Na ₂ O	0.32
RE ₂ O ₃	2.0
物理的性質	
比表面積, m ² /g	228
細孔容積, ml/g	0.39
容積重, g/cm ³	0.70
消耗指數 %h ⁻¹	1.7
網目構成, v%	
0-20 μm	3.2
0-40 μm	19.2
0-80 μm	68.5
0-110 μm	81.8
0-149 μm	96.3
平均粒径, μm	66.8
パイロットユニットにおける経時条件	800°C/15h/100%蒸気
MA	61

【0092】

【表3】

10

20

例	1	2	3	4	5
対象生成物	ガリソン+テイセール	液化石油ガス	ガリソン	テイセール	液化石油ガス+テイセール
動作モード	結合動作 (Combination operation)	結合動作	結合動作	結合動作	結合動作
内管:					
原料	新規重油+循環重油	新規油	新規油+循環重油	新規油+循環重油	新規油+循環重油
新規重油供給, g/h	936	1190	1047	873	944
反応温度, °C	510	550	515	530	520
油に対する触媒の比率, w/w	5.1	8.0	6.2	4.5	5.0
反応時間, s	1.62	1.58	1.60	1.50	1.55
噴霧蒸気, wt. %	5.7	6.1	5.8	5.9	5.7
重油の循環比	0.28	0	0.15	0.39	0.26
環状空間:					
原料	分解ガス入	<350°C FCC分留油	コーケスガスリサイクル	コーケスガスリサイクル油	FCCガスリサイクル
軽油供給, g/h	561/h	143	157	137	236
(新規重油に対する) 軽油の比率, wt. %	7.8	12.0	15.0	15.7	25.0
反応温度, °C	570	620	610	540	580
油に対する触媒の比率, w/w	6.1	12.2	8.0	4.9	7.9
反応時間, s	2.46	1.67	1.32	1.47	0.91
噴霧蒸気, wt. %	3.5	8.8	8.6	8.6	8.7
合流管:					
反応温度, °C	490	530	510	475	500
油に対する触媒の比率, w/w	5.5	9.4	7.2	5.0	6.6
反応時間, s	0.60	0.64	0.51	0.53	0.41
噴霧蒸気, wt. %	4.9	8.1	6.2	6.3	6.3

【0093】
【消4】

例	1	2	3	4	5
生成スキーム	ガソリン+LCO	LPG	ガソリン	LCO	LPG+LCO
生成物の分配, wt. %					
乾性ガス	2.89	3.26	2.79	2.49	3.23
LPG	12.16	29.46	11.86	10.72	19.08
ガソリン	49.28	40.70	59.49	44.08	38.26
LCO	28.52	16.49	18.65	35.13	31.46
スラリ	0.00	3.03	0.00	0.00	0.00
コーケス	7.15	7.06	7.21	7.53	7.97
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
変換, wt. %	73.48	80.48	81.35	64.87	68.54
ガソリン+LCO, wt. %	77.80	57.19	78.14	79.21	69.72
LPG+ガソリン+LCO, wt. %	89.96	86.65	90.00	89.93	88.80

*LCOは循環軽油を示す。

LPGは液化石油ガスを示す。

【0094】

【表5】

例	1	2	3	4	5
ガソリンの特性					
密度(20°C), g/cm ³	0.7268	0.7312	0.7212	0.7255	0.7341
実測ガム, mg/100ml	3	3	4	2	3
メルカプタン硫黄, ppm	34	38	40	53	35
ジエン値, gl ₂ /100g	1.2	1.8	1.6	0.8	1.1
誘導時間, min	583	520	530	623	489
S, ppm	134	142	234	158	152
N, ppm	43	46	63	53	41
オクタン価(測定)					
RON	90.1	92.9	90.2	89.2	91.3
MON	78.4	82.5	78.6	78.1	79.5
アルカン含有量, v%	35.1	34.0	38.2	35.7	42.0
オレフィン含有量, v%	52.3	42.6	46.5	50.7	37.8
芳香族族含有量, v%	12.6	23.4	15.3	13.6	20.2
テイセールの特性					
密度, g/cm ³	0.8718	0.8805	0.8732	0.8679	0.8709
冰点, °C	-3	-10	-4	-3	-10
セタニ価	42.4	38.4	41.0	40.2	42.6
S, wt. %	0.22	0.27	0.30	0.31	0.23
N, wt. %	0.01	0.03	0.06	0.02	0.02
当初沸点, °C	209	212	211	203	204
90%蒸留点, °C	325	329	331	333	324

【0095】

【表6】

10

20

30

40

50

触媒名	RMG	CIP-1	CEP
化学組成, m%			
Al ₂ O ₃	42.2	52.0	46.3
Na ₂ O	0.19	0.09	0.04
物理的特性			
比表面積, m ² /g	206	210	152
細孔容積, cm ³ /g	0.22	0.3	0.24
容積重, g/cm ³	0.81	0.8	0.86
消耗指数 m%/h	1.4	1.6	0.91
網目構成, v%			
0-20 μm	2.6	5.2	3.6
20-40 μm	10.3	20.4	13.7
40-80 μm	51.6	61.8	42.9
>80 μm	35.5	12.6	39.8
100%蒸気経時処理条件:			
経時処理温度, °C	800	800	820
経時処理時間, h	17	17	23
経時処理後の触媒の活量*, %	69	43*	53*

注: *は熱分解活量指数を示す。

【0096】

【表7】

10

20

例	6	比較例	7	8
触媒	RMG	RMG	CIP1	CEP
主要動作条件:		ライザ		
内管:				
供給量, g/h	1108	1100	490	363
原料の予熱温度, °C	290	290	290	290
反応温度, °C	495	515	530	620
油に対する触媒の比率, w/w	5.5	7.8	5.8	15.7
反応時間, s	1.62	2.93	1.58	1.47
噴霧水, wt. %	5.8	6.0	20.1	30.0
再生温度, °C	663	672	710	845
合流管:				
反応温度, °C	515	/	580	650
油に対する触媒の比率, w/w	7.9	/	14.5	31.4
反応時間, s	1.86	/	1.56	1.73
油に対する蒸気の比率, wt. %	5.8	/	22.8	36.7
生成物の分配, wt. %				
乾性ガス	3.03	4.29	9.50	41.15
LPG	31.69	32.46	46.03	26.08
ガソリン	44.38	40.46	26.15	16.12
LCO	10.55	11.02	8.42	4.73
スラリ	4.96	6.04	3.22	1.54
コーカス	5.39	5.73	6.88	10.38
合計	100.00	100.00	100.00	100.00
変換, wt. %	84.49	82.94	88.36	93.73
LPG+ガソリン+LCO, wt. %	86.62	83.94	80.60	46.93
エチレン, wt. %	1.24	1.68	4.79	27.63
プロピレン, wt. %	11.42	11.29	24.01	17.62
ブチレン, wt. %	13.07	12.84	15.28	5.06

【図面の簡単な説明】

【図 1】 触媒を供給するための単一の導管を有する二重管上昇流反応器の概略構造図である。

【図 2】 触媒を供給するための単一の導管を有する二重管上昇流反応器における内管、外管および合流管の接合領域の概略構造図である。

【図 3】 触媒を供給するための単一の導管を有する二重管上昇流反応器における内管および外管の供給ノズルの設定モードの概略図である。

【図 4】 触媒を供給するための2つの導管を有する二重管上昇流反応器の概略構造図である。

【図 5】 触媒を供給するための2つの導管を有する二重管上昇流反応器における内管、外管および合流管の接合領域の概略構造図である。

【図 6】 二重管上昇流反応器を用いた石油炭化水素の接触分解処理の主要な流れ図である。

【図 7】 二重管上昇流反応器を用いた石油炭化水素の接触分解処理の主要な流れ図である。

【図 8】 二重管上昇流反応器を用いた石油炭化水素の接触分解処理の主要な流れ図である。

10

20

30

40

50

【図9】 二重管上昇流反応器を用いた石油炭化水素の接触分解処理の主要な流れ図である。

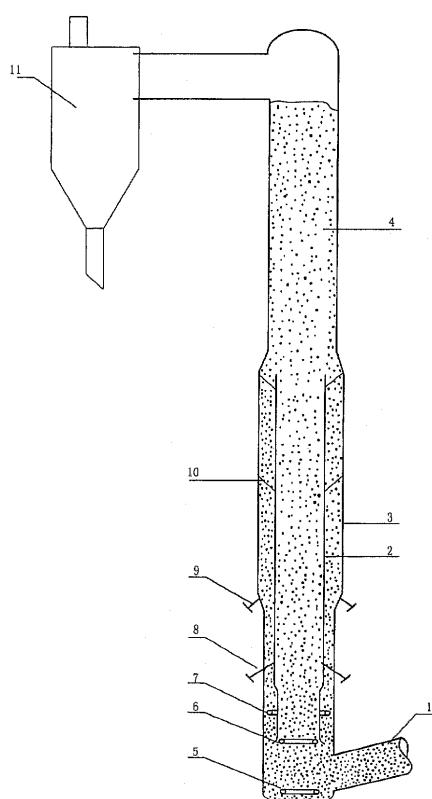
【図10】 石油炭化水素のリレー分解処理の主な流れ図である。

【図11】 石油炭化水素のリレー分解処理の主な流れ図である。

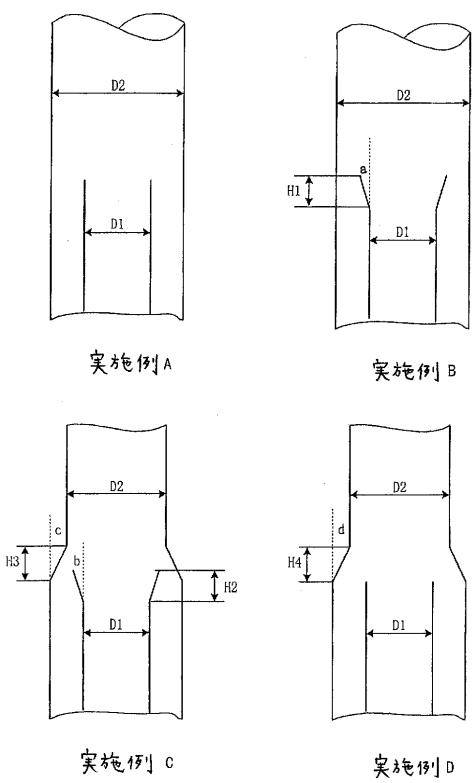
【符号の説明】

1 触媒入口導管、2 内管、3 外管、5, 6, 7 予備引上げ分配リング、8, 9 供給ノズル、10 固定部材。

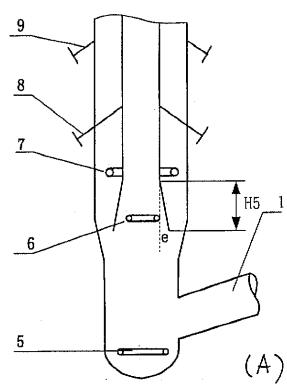
【図1】



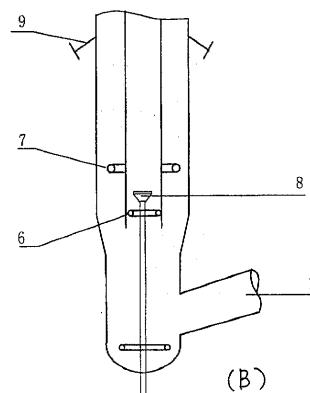
【図2】



【図3】

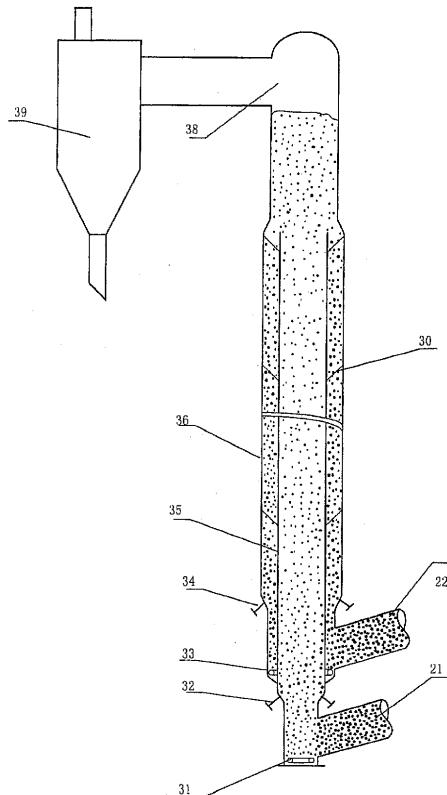


(A)

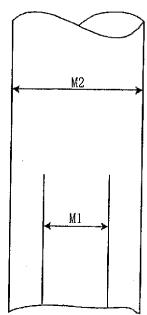


(B)

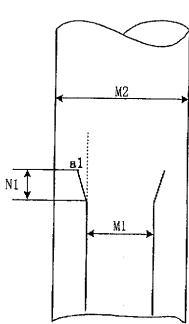
【図4】



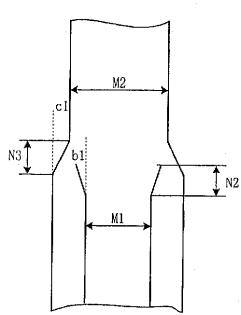
【図5】



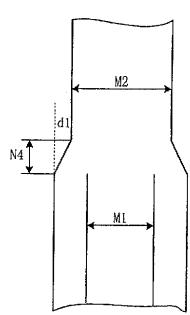
実施例 A1



実施例 B1

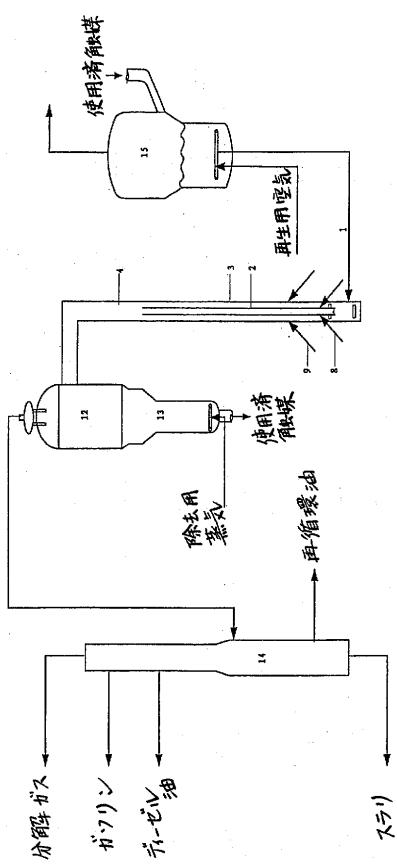


実施例 C1

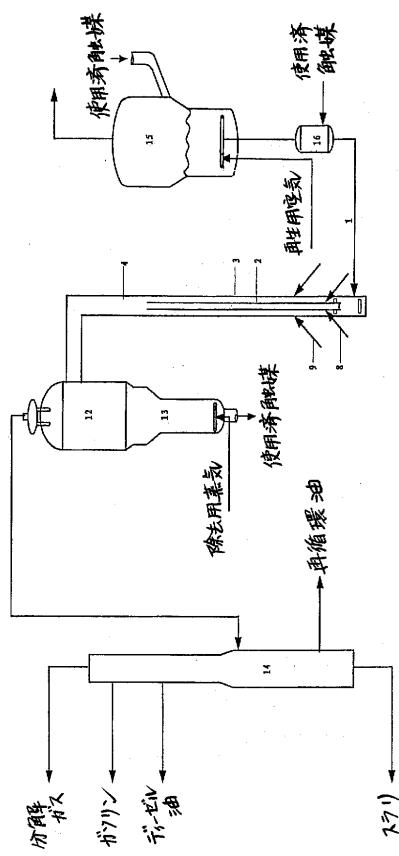


実施例 D1

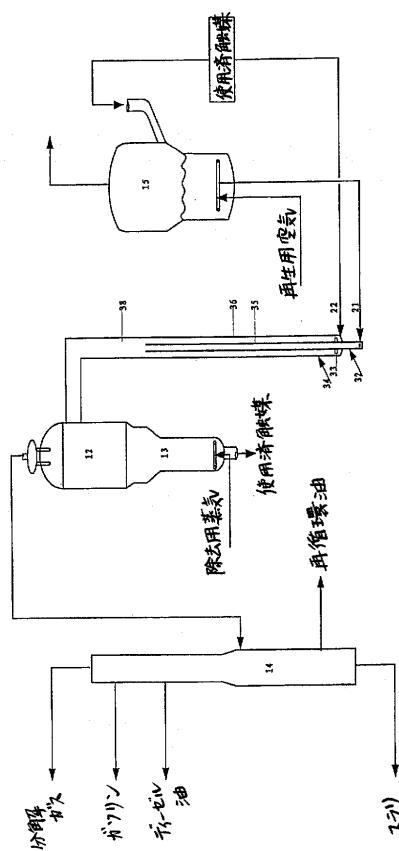
【図6】



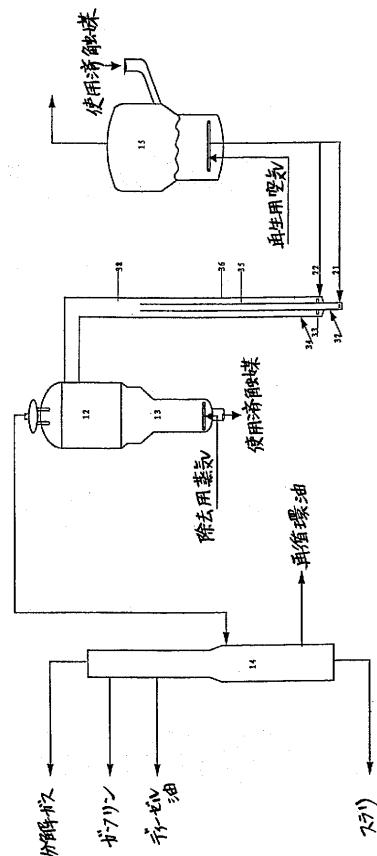
【 义 7 】



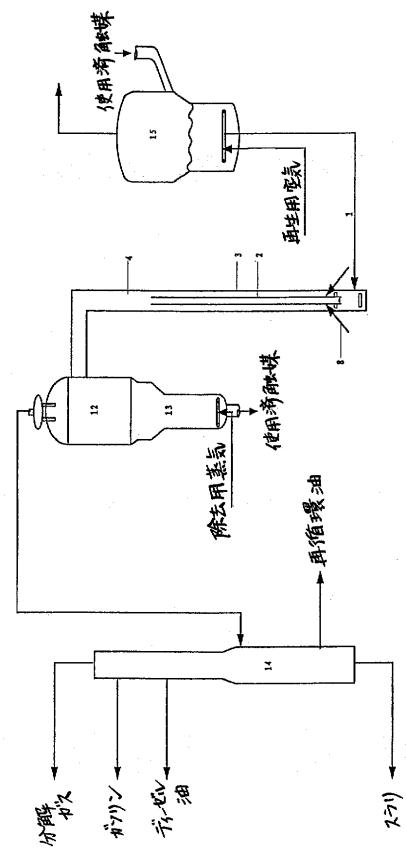
【図9】



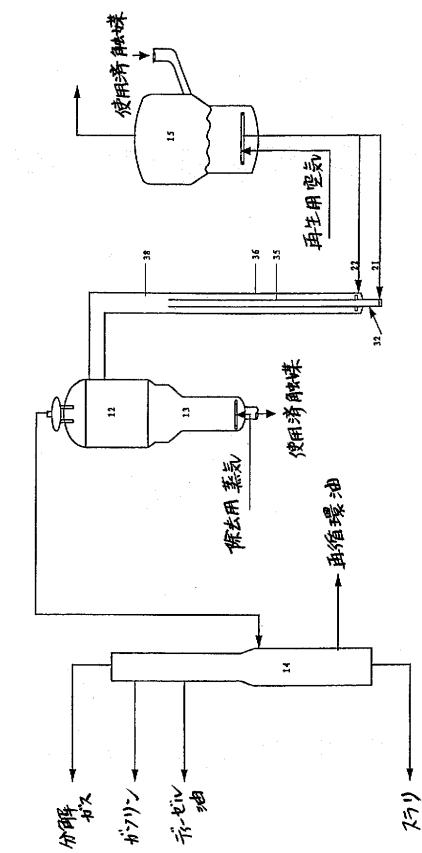
【 四 8 】



【図10】



【図 1 1】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 01134268:4
(32)優先日 平成13年10月30日(2001.10.30)
(33)優先権主張国 中国(CN)
(31)優先権主張番号 01134269:2
(32)優先日 平成13年10月30日(2001.10.30)
(33)優先権主張国 中国(CN)

(74)代理人 100096781
弁理士 堀井 豊
(74)代理人 100098316
弁理士 野田 久登
(74)代理人 100109162
弁理士 酒井 將行
(72)発明者 張 端 馳
中華人民共和国北京市海澱區學院路18號
(72)発明者 鐘 孝 湘
中華人民共和国北京市海澱區學院路18號
(72)発明者 張 久 順
中華人民共和国北京市海澱區學院路18號
(72)発明者 許 克 家
中華人民共和国北京市海澱區學院路18號
(72)発明者 張 執 剛
中華人民共和国北京市海澱區學院路18號
(72)発明者 侯 栓 第
中華人民共和国北京市海澱區學院路18號
(72)発明者 常 學 良
中華人民共和国北京市海澱區學院路18號
(72)発明者 ウ 治 國
中華人民共和国北京市海澱區學院路18號

審査官 澤村 茂実

(56)参考文献 米国特許第04417974(US,A)

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