

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6360553号  
(P6360553)

(45) 発行日 平成30年7月18日(2018.7.18)

(24) 登録日 平成30年6月29日(2018.6.29)

(51) Int.Cl.

F 1

C 10 G 69/06	(2006.01)	C 10 G 69/06
C 10 G 47/00	(2006.01)	C 10 G 47/00
C 10 G 9/00	(2006.01)	C 10 G 9/00

請求項の数 25 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2016-522561 (P2016-522561)  
 (86) (22) 出願日 平成26年6月30日 (2014.6.30)  
 (65) 公表番号 特表2016-523307 (P2016-523307A)  
 (43) 公表日 平成28年8月8日 (2016.8.8)  
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2014/063851  
 (87) 國際公開番号 WO2015/000843  
 (87) 國際公開日 平成27年1月8日 (2015.1.8)  
 審査請求日 平成29年5月15日 (2017.5.15)  
 (31) 優先権主張番号 13174767.7  
 (32) 優先日 平成25年7月2日 (2013.7.2)  
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 502132128  
 サウディ ベーシック インダストリーズ  
 コーポレイション  
 サウディアラビア王国 11422 リヤ  
 ド ピーオー ボックス 5101  
 (73) 特許権者 508171804  
 サビック グローバル テクノロジーズ  
 ベスローテン フエンノートシャップ  
 オランダ国 4612 ピーエックス・ベル  
 ゲン・オプ・ゾーム、プラスティクスラ  
 ン 1  
 (74) 代理人 100073184  
 弁理士 柳田 征史  
 (74) 代理人 100090468  
 弁理士 佐久間 剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】炭化水素原料から軽質オレフィンおよび芳香族化合物を製造する方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

炭化水素原料からの軽質オレフィン炭化水素化合物の生産を増加させる方法において、  
 (a) 炭化水素原料を、300～500 の温度範囲および2～10 MPa の圧力範囲で作動する開環反応区域に供給する工程、

(b) 前記反応区域から生成された反応生成物を頭頂流および側部流に分離する工程、  
 (c) 工程 (b) からの前記側部流を、300～580 の温度範囲および0.3～5 MPa の圧力範囲で作動するガソリン水素化分解 (GHC) ユニットに供給する工程、  
 (d) 工程 (c) の前記GHCの反応生成物を、C2～C4パラフィン、水素およびメタンを含む頭頂気体流と、芳香族炭化水素化合物および非芳香族炭化水素化合物を含む流れとに分離する工程、および

(e) 前記ガソリン水素化分解 (GHC) ユニットからの前記頭頂気体流を水蒸気分解ユニットに供給する工程、  
 を有してなり、

さらに、前記工程 (b) からの前記頭頂流を前記水蒸気分解ユニットに供給する工程を含み、

前記ガソリン水素化分解 (GHC) ユニットが前記開環反応区域よりも高い温度で作動され、該ガソリン水素化分解 (GHC) ユニットが該開環反応区域よりも低い圧力で作動される方法。

## 【請求項 2】

10

20

前記炭化水素原料を芳香族化合物抽出ユニットにおいて前処理する工程をさらに含み、該芳香族化合物抽出ユニットからの底部流が前記開環反応区域に供給され、その頭頂流が前記水蒸気分解ユニットに供給される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記芳香族化合物抽出ユニットが蒸留ユニットのタイプのものである、請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記芳香族化合物抽出ユニットが溶媒抽出ユニットのタイプのものである、請求項 2 記載の方法。

【請求項 5】

前記芳香族化合物抽出ユニットが分子篩のタイプのものである、請求項 2 記載の方法。

【請求項 6】

前記溶媒抽出ユニットにおいて、その頭頂流が溶媒除去のために洗浄され、そのように回収された溶媒が前記溶媒抽出ユニットに戻され、そのように洗浄された頭頂流が前記水蒸気分解ユニットに供給される、請求項 4 記載の方法。

【請求項 7】

前記頭頂気体流から C 2 ~ C 4 パラフィンを分離する工程、およびそのように分離された該 C 2 ~ C 4 パラフィンを水蒸気分解ユニットの炉区域に供給する工程をさらに含む、請求項 1 から 6 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

前記 C 2 ~ C 4 パラフィンを、それぞれ、C 2 パラフィン、C 3 パラフィンおよび C 4 パラフィンを主に含む個々の流れに分離する工程、および各個々の流れを前記水蒸気分解ユニットの特定の炉区域に供給する工程をさらに含む、請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

前記頭頂気体流から C 2 ~ C 4 パラフィンを分離する工程が低温蒸留または溶媒抽出により行われる、請求項 1 から 7 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

前記水蒸気分解ユニットの反応生成物を、C 2 ~ C 6 アルカンを含む頭頂流と、C 2 オレフィン、C 3 オレフィンおよび C 4 オレフィンを含む中間流と、C 9 + 炭化水素を含む第 1 の底部流と、芳香族炭化水素化合物および非芳香族炭化水素化合物を含む第 2 の底部流とに分離する工程をさらに含む、請求項 1 から 8 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

前記頭頂流を前記水蒸気分解ユニットに戻す工程をさらに含む、請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

前記第 2 の底部流を前記ガソリン水素化分解 (GHC) ユニットに供給する工程をさらに含む、請求項 10 または 11 記載の方法。

【請求項 13】

カーボンブラックオイル (CBO) および分解蒸留物 (CD) を主に含有する前記第 1 の底部流を前記開環反応区域に供給する工程をさらに含む、請求項 10 または 11 記載の方法。

【請求項 14】

前記ガソリン水素化分解 (GHC) ユニットの反応生成物からの前記底部流を、BTX が豊富な分画と、重質分画とに分離する工程をさらに含む、請求項 1 から 13 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 15】

前記ガソリン水素化分解 (GHC) ユニットからの前記頭頂流を脱水素化ユニットに供給する工程をさらに含む、請求項 1 から 14 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 16】

前記開環反応区域からの前記頭頂流を脱水素化ユニットに供給する工程をさらに含む、

10

20

30

40

50

請求項 1 から 1 5 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 7】

工程 (a) の前記炭化水素原料から単環芳香族化合物が豊富な流れを回収する工程、およびそのように回収された流れをガソリン水素化分解 (GHC) ユニットに供給する工程をさらに含む、請求項 1 から 1 6 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 8】

前記水蒸気分解ユニットの反応生成物から水素を回収する工程、そのように回収された水素を前記ガソリン水素化分解 (GHC) ユニットおよび / または前記開環反応区域に供給する工程をさらに含む、請求項 1 から 1 7 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 9】

前記脱水素化ユニットから水素を回収する工程、およびそのように回収された水素を前記ガソリン水素化分解 (GHC) ユニットおよび / または前記開環反応区域に供給する工程をさらに含む、請求項 1 から 1 8 いずれか 1 項記載の方法。

10

【請求項 2 0】

前記開環反応区域中への前記炭化水素原料が、軽油、真空軽油 (VGO)、ナフサおよび前処理ナフサ、またはそれらの組合せの群から選択される、請求項 1 から 1 9 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 1】

前記開環反応区域において一般的な工程条件が、300 から 500 の温度、および 2 から 10 MPa の圧力、芳香族水素化触媒上の 1,000 kg の原料当たり 100 から 300 kg の水素と共に、並びに結果として生じた流れを、200 から 600 の温度および 1 から 12 MPa の圧力で、環開裂触媒上に結果として生じた流れ 1,000 kg 当たり 50 から 200 kg の水素と共に環開裂ユニットに通過させる工程を含む、請求項 1 から 2 0 いずれか 1 項記載の方法。

20

【請求項 2 2】

前記ガソリン水素化分解 (GHC) ユニットにおいて一般的な工程条件が、300 ~ 580 の温度、300 ~ 5000 kPa のゲージ圧、0.1 ~ 10 h<sup>-1</sup> の重量空間速度 (WHSV) である、請求項 1 から 2 1 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 3】

前記水蒸気分解ユニットにおいて一般的な工程条件が、約 750 ~ 900 の反応温度、50 ~ 1000 ミリ秒の滞留時間、および大気圧から 175 kPa のゲージ圧までの圧力を含む、請求項 1 から 2 2 いずれか 1 項記載の方法。

30

【請求項 2 4】

工程 (d) において得られた前記芳香族炭化水素化合物および非芳香族炭化水素化合物を含む流れが、前記開環反応区域および前記ガソリン水素化分解 (GHC) ユニットのいずれにも再循環されない、請求項 1 から 2 3 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 5】

工程 (e) において、前記ガソリン水素化分解 (GH) ユニットからの前記頭頂流が前記水蒸気分解ユニットの炉区域に直接供給される、請求項 1 から 2 4 いずれか 1 項記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭化水素原料から軽質オレフィンおよび芳香族化合物を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

慣習的に、原油は、蒸留によって、ナフサ、軽油および残油などの数多くの留分 (cuts) に処理される。これらの留分の各々には、ガソリン、ディーゼル燃料および灯油などの輸送燃料の製造またはいくつかの石油化学製品および他の処理ユニットへの供給物としてな

50

どの数多くの潜在的な用途がある。

【0003】

ナフサおよびいくつかの軽油などの軽質原油留分は、炭化水素供給流を蒸発させ、水蒸気で希釈し、次いで、炉（反応装置）管内で短い滞留時間（1秒未満）、非常に高温（800から860）に曝す、水蒸気分解などのプロセスによって、軽質オレフィンおよび単環芳香族化合物の製造に使用できる。そのようなプロセスにおいて、供給流中の炭化水素分子は、供給分子と比べて（平均で）より短い分子および水素対炭素比がより低い分子（オレフィンなど）に転換される。このプロセスにより、有用な副生成物としての水素並びにメタンおよびC9+芳香族化合物と縮合芳香族種（縁を共有する2つ以上の芳香環を含む）などの大量の価値の低い副産物が生成される。

10

【0004】

典型的に、残油などのより重質の（または沸点のより高い）芳香族種は、原油からのより軽質（蒸留可能な）生成物の収率を最大にするために原油精製所内でさらに処理される。この処理は、水素化分解（それにより、水素化分解供給物は、水素の同時添加により、供給分子のある分画をより短い炭化水素分子に分解する条件下で、適切な触媒に曝露される）などのプロセスによって行うことができる。重質精製流の水素化分解は、典型的に、高圧かつ高温で行われ、それゆえ、資本コストが高く付く。

【0005】

原油蒸留およびより軽質の蒸留流分の水蒸気分解のそのような組合せのある側面は、原油の分留に関連する資本コストと他のコストである。より重質の原油留分（すなわち、約350を超えて沸騰するもの）は、置換芳香族種、特に置換縮合芳香族種（縁を共有する2つ以上の芳香環を含む）が比較的豊富であり、水蒸気分解条件下では、これらの材料は、C9+芳香族化合物および縮合芳香族化合物などの重質副生成物を多量に生成する。それゆえ、原油蒸留および水蒸気分解の従来の組合せの結果、より重質の留分からの価値のある生成物の分解収率は十分に高いとは考えられないで、または少なくとも別の精製の価値と比べた場合、原油の相当な分画は水蒸気分解装置により処理されない。

20

【0006】

上述した技術の別の側面は、軽質原油留分（ナフサなど）のみが水蒸気分解により処理された場合でさえ、供給流のかなりの割合が、C9+芳香族化合物および縮合芳香族化合物などの価値の低い重質副生成物に転化されることである。典型的なナフサと軽油に関して、これらの重質副生成物は、全生成物の収量の2から25%を占めるであろう（非特許文献1）。このことは、従来の水蒸気分解装置の規模で、価値の低い材料中の高価なナフサの著しい経済的降格を示すが、これらの重質副生成物の収量では、通常、これらの材料を、より価値の高い化学物質を多量に生成するであろう流れに価値を高める（例えば、水素化分解により）のに必要な資本投資が正当化されない。これは一部には、水素化分解プラントは資本コストが高く、ほとんどの石油化学プロセスと同様に、これらのユニットの資本コストは、概して、0.6または0.7の倍率に乗せられた処理量に対応する。その結果、小規模の水素化分解ユニットの資本コストは、水蒸気分解装置により生じた重質副生成物を処理するためのそのような投資を正当化するのには高すぎると、通常考えられる。

30

【0007】

残油などの重質精製流の従来の水素化分解の別の側面は、これは、所望の全体の転化率を達成するために選択された妥協条件下で行われることである。供給流は、分解の容易さが様々である種の混合物を含んでいるので、これにより、比較的水素化分解が容易な種の水素化分解によって形成された蒸留可能な生成物のいくらかが、水素化分解がより難しい種を水素化分解するのに必要な条件下でさらに転化されることになる。これにより、水素の消費量およびそのプロセスに関連する熱管理の難しさが増し、またより価値のある種を犠牲にして、メタンなどの軽質分子の収率が増してしまった。

【0008】

原油蒸留およびより軽質の蒸留流分の水蒸気分解のそのような組合せの結果は、熱分解

40

50

を促進するのに必要な高温に混合された炭化水素および水蒸気流をさらす前に、これらの留分の完全な蒸発を確実にすることが難しいので、水蒸気分解炉管は、通常、沸点が約350より高い材料を多量に含有する留分の処理に適していないことである。分解管の高温区域に液体炭化水素の液滴が存在する場合、管の表面上にコークスが急激に堆積し、これにより、熱伝導が低下し、圧力降下が増加し、最終的に、分解管の作動を抑制して、コークスを取り除くために管の操業を停止させる必要が生じる。この難点のために、元の原油のかなりの割合を、水蒸気分解装置により、軽質オレフィンと芳香族種に処理することができない。

【0009】

UOPのLCO Unicrackingプロセスでは、部分転化水蒸気分解を使用して、単純なワンススルーフローで高品質のガソリンおよびディーゼル燃料のストックを製造する。その原料は、前処理触媒上で処理され、次いで、同じ段階で水素化分解される。その生成物は、続いて、液体を再循環する必要なく、分離される。このLCO Unicrackingプロセスは、より低圧の運転のために設計することができる、すなわち、圧力要件は、高苛酷度水素化処理よりもいくぶん高いが、従来の部分転化および完全転化水素化分解ユニットの設計より著しく低くなる。アップグレードした中間蒸留生成物は、適切な超低硫黄ディーゼル(ULSD)混合成分を作り出す。LCOの低圧水素化分解からのナフサ生成物は、超低硫黄であり、オクタン価が高く、超低硫黄ガソリン(ULSG)プールに直接ブレンドすることができる。

【0010】

特許文献1は、2つ以上の縮合芳香環を有する化合物を処理して、少なくとも1つの環を飽和させ、次いで、その化合物の芳香族部分から、生じた飽和環を開裂して、C2~4アルカン流および芳香族流を生成するプロセスに関する。そのようなプロセスは、炭化水素(例えば、エチレン)(流)分解装置と、この分解装置からの水素が、2つ以上の芳香環を有する化合物を飽和させ、開裂するように使用され、C2~4アルカン流が水蒸気分解装置に供給されるように統合されるか、もしくは石油化学製品の生産に適した流れを製造するために、油砂、タールサンド、シェール油または縮合環芳香族化合物の含有量が多い任意の油の処理からの重質残油を処理するための、炭化水素分解装置(例えば、水蒸気分解装置)およびエチルベンゼンユニットと統合されることがある。

【0011】

特許文献2は、水蒸気分解ユニットへの原料のパラフィン含有量を改善するプロセスであって、芳香族炭化水素をナフテンに転化させる条件で作動する触媒およびナフテンをパラフィンに転化させる条件で作動する触媒を含む開環反応装置中に、C5からC9直鎖パラフィンを含むC5からC9炭化水素を含む供給流を通過させる工程、第2の供給流を生成する工程；および第2の供給流の少なくとも一部を水蒸気分解ユニットに通す工程をしてなるプロセスに関する。

【0012】

特許文献3は、環状アルカン、アルケン、環状アルケンおよび/または芳香族化合物を含有する、熱または触媒転化プラントからの分画および鉱油分画からn-アルカンを製造するプロセスに関する。より詳しくは、この公報は、芳香族化合物が豊富な鉱油分画を処理するプロセスであって、芳香族化合物の水素化後に得られる環状アルカンが、添加された炭素のものよりもできる限り小さい鎖長のn-アルカンに転化されるプロセスを称する。

【0013】

特許文献4は、多環芳香族化合物を含む炭化水素原料の単環芳香族化合物の含有量を増加させるための触媒およびプロセスであって、単環芳香族化合物の增加が、不要な化合物を減少させつつ、ガソリン/ディーゼル燃料の収率を増加させることにより達成でき、それによって、相当な量の多環芳香族化合物を含む炭化水素をアップグレードする経路を提供する、触媒およびプロセスに関する。

【0014】

特許文献5(仏国特許発明第2364879号および同第2366239号明細書に対

10

20

30

40

50

応)は、水素添加分解(hydrogenolysis)または水素化分解(hydrocracking)と、その後の水蒸気分解により得られる、軽質オレフィン炭化水素、主に、それぞれ、分子当たり2および3の炭素原子を有するもの、詳しくは、エチレンおよびプロピレンを製造する選択的プロセスに関する。

【0015】

特許文献6は、水素の存在下で石油の炭化水素の供給物を熱分解する方法であって、その水素化分解プロセスが、0.01秒と0.5秒の非常に短い滞留時間および625から1000に及ぶ反応装置の出口での温度範囲で、反応装置の出口での5および70バル(約500kPaおよび7MPa)の圧力下で行われる方法に関する。

【0016】

上述したLCOプロセスは、単環芳香族化合物および二環芳香族化合物を含有する流れであるLCOのナフサへの完全転化水素化分解に関する。完全転化水素化分解の結果、高ナフテン、低オクタンのナフサが得られ、これは、生成物のブレンドに必要なオクタンを製造するために改質しなければならない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【特許文献1】米国特許第7513988号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2005/0101814号明細書

【特許文献3】米国特許第7067448号明細書

20

【特許文献4】米国特許出願公開第2009/173665号明細書

【特許文献5】米国特許第4137147号明細書

【特許文献6】米国特許第3842138号明細書

【非特許文献】

【0018】

【非特許文献1】Table VI, Page 295, Pyrolysis: Theory and Industrial Practice by Lyle F. Albright et al, Academic Press, 1983

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

30

本発明の課題は、ナフサ、ナフサコンデンセートおよび重質残滓供給物を芳香族化合物およびLPG分解装置の供給物にアップグレードする方法に提供することにある。

【0020】

本発明の別の課題は、炭化水素原料から軽質オレフィンおよび芳香族化合物を製造する方法であって、エチレンとプロパンの高収率を達成できる方法を提供することにある。

【0021】

本発明の別の課題は、炭化水素原料から軽質オレフィンおよび芳香族化合物を製造する方法であって、幅広い炭化水素原料を処理できる、すなわち、供給物の融通性が高い方法を提供することにある。

【0022】

40

本発明の別の課題は、炭化水素原料から軽質オレフィンおよび芳香族化合物を製造する方法であって、芳香族化合物の高収率を達成できる方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0023】

本発明は、炭化水素原料からの軽質オレフィン炭化水素化合物の生産を増加させる方法であって、

(a)炭化水素原料を開環のための反応区域に供給する工程、  
 (b)その反応区域から生成された反応生成物を頭頂流および側部流に分離する工程、  
 (c)工程(b)からの側部流をガソリン水素化分解(GHC)ユニットに供給する工程、

50

(d) 工程(c)のGHCの反応生成物を、C2～C4パラフィン、水素およびメタンを含む頭頂気体流と、芳香族炭化水素化合物および非芳香族炭化水素化合物を含む流れとに分離する工程、および

(e) ガソリン水素化分解(GHC)ユニットからの頭頂気体流を水蒸気分解ユニットに供給する工程、  
を有してなる方法に関する。

【0024】

これらの工程(a)～(e)に基づいて、本発明の課題の1つ以上を達成できる。本願の発明者等は、完全転化水素化分解工程を使用して、GHCにおいて生成されたナフテン系ナフサを高品質のBTX流および非常に良好なLPG分解装置の供給物に直接転化できることを発見した。LCO-Xプロセスに対する違いは、芳香環(または二環および三環芳香族化合物の開環の場合には、最後の芳香環)を維持することに加え、本発明は、前記ナフテン種を單一段階プロセスにおいて、主としてBTXに転化すること、並びに水蒸気分解に適した高価値のLPG生成物を生じない、または高品質のBTXの直接の生産を行わない改質装置の必要ない、GHCにおける特定の条件の結果である。開環工程を使用した場合、GHC処理工程の利点は、得られた芳香族生成物がアップグレードされて、化学製品の生産に適していないであろうし、ガソリンの混合にしか価値がない高級単環芳香族化合物の混合物ではなく、BTXおよびLPGを生成することである。本発明は、GHCプラットホームを使用して、高品質のBTXおよび高価値のLPG分解装置の供給物を直接生成すること、すなわち、LCOプロセスにおいて生成される高級単環芳香族化合物の「側鎖」をアップグレードすることに一層集中している。さらに、本発明によれば、パラフィン種が、高価値のLPG(およびさらに下流で「再び求められる」水素)に転化され、ナフテン種は、BTXに転化され、すなわち、芳香環が維持され、多環芳香族成分が分解されて、最後の芳香環が維持される。本発明における工程段階の組合せにより、本願の発明者等が、得られるBTXの量に対して、軽質オレフィンをもたらすLPGの量を効果的に制御することができる。

【0025】

開環のための反応区域における好ましい工程条件は、前記供給流を、300から500の温度、および2から10MPaの圧力で、芳香族水素化触媒上に1,000kgの原料当たり100から300kgの水素と共に環飽和ユニットに通過させること、並びに結果として生じた流れを、200から600の温度および1から12MPaの圧力で、環開裂触媒上に結果として生じた流れ1,000kg当たり50から200kgの水素と共に環開裂ユニットに通過させることを含む。結果として生じた生成物は、C2～4アルカン流、液体パラフィン流および芳香族流に分離することができる。この芳香族水素化触媒は、Ni、W、およびMoからなる群より選択される1種類以上の金属を0.0001から5質量%含む。環開裂触媒は、担体上の、Pd、Ru、Is、Os、Cu、Co、Ni、Pt、Fe、Zn、Ga、In、Mo、W、およびVからなる群より選択される1種類以上の金属を0.0001から5質量%含む、すなわち、この担体は、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-23、ベータおよびMCM-22の特徴を有する合成ゼオライトの群から選択される。

【0026】

好ましい実施の形態において、本発明の方法は、炭化水素原料を芳香族化合物抽出ユニット内で前処理する工程をさらに含み、その芳香族化合物抽出ユニットからの底部流は前記開環のための反応区域に供給され、その頭頂流は前記水蒸気分解ユニットに供給される。

【0027】

この芳香族化合物抽出ユニットは、蒸留ユニット、溶媒抽出ユニット、および分子篩、またはそれらの組合せのタイプの群から選択される。

【0028】

溶媒抽出ユニットの実施の形態において、その頭頂流は溶媒除去のために洗浄され、そ

10

20

30

40

50

のように回収された溶媒は前記溶媒抽出ユニットに戻され、そのように洗浄された頭頂流は前記水蒸気分解ユニットに供給される。そのような抽出ユニットにおいて、液体の炭化水素供給物は、溶媒抽出工程において、最初に、適切な溶媒抽出塔において芳香族化合物の分離に関して選択的な非混和性溶媒と接触させられる。芳香族化合物の分離に関して選択的な非混和性溶媒の沸点は、分離すべき成分、すなわち、芳香族化合物およびナフテンを含有する抽出物の沸点よりも高くなければならない。非混和性溶媒と抽出物との間の好ましい温度差は10から20の範囲にある。その上、非混和性溶媒は、適用温度で分解してはならない、すなわち、非混和性溶媒は、特定の工程温度で温度安定性でなければならない。溶媒の例に、スルホラン、テトラエチレングリコールまたはN-メチルピロリドンがある。これらの種は、大抵、水および/またはアルコールなどの、他の溶媒または他の化学物質（共溶媒と呼ばれることもある）との組合せで使用される。本発明の方法において水素化分解触媒を損傷する危険を最小にするために、スルホランなどの非窒素含有溶媒を使用することが好ましい。その溶媒は（多量の溶解炭化水素を含有する場合でさえ）は、炭化水素種よりも密度が高いので、抽出塔のベースとは別である傾向にあり、そこから引き出される。この「豊富な溶媒(rich solvent)」（すなわち、溶解した炭化水素を含有する溶媒）は、供給物の液体中に存在した芳香族種、並びに軽質パラフィン、ナフテン種および供給物中に存在する有機硫黄種のいくつかなどの、溶媒中にいくぶん可溶性である他の種を含有している。従来の技術では、非芳香族炭化水素種の存在により、これらの種を蒸留塔中の「豊富な溶媒」から除去し（沸点がより低い芳香族化合物のいくつかと共に）、溶媒抽出塔に戻すことを必要とする難点が生じる。芳香族生成物流が非芳香族化合物の汚染物を実質的に含まないことを確実にするために、たとえ微量でもこれらの種を溶媒から除去するのにかなりの量のエネルギーを費やす必要がある。10

#### 【0029】

好ましい実施の形態によれば、前記水蒸気分解ユニットの反応生成物は、C2～C6アルカンを含む頭頂流と、C2オレフィン、C3オレフィンおよびC4オレフィンを含む中間流と、C9+炭化水素を含む第1の底部流と、芳香族炭化水素化合物および非芳香族炭化水素化合物を含む第2の底部流とに分離される。20

#### 【0030】

本発明の方法は、その頭頂流をその水蒸気分解ユニットに戻す工程をさらに含む。

#### 【0031】

本発明の好ましい実施の形態において、第2の底部流は前記ガソリン水素化分解（GHC）ユニットに供給される。カーボンブラックオイル（CBO）および分解蒸留物（CD）を主に含有する第1の底部流を開環のための反応区域に供給することも好ましい。別の実施の形態によれば、前記ガソリン水素化分解（GHC）ユニットの反応生成物からの底部流が、BTXが豊富な分画と、重質分画とに分離される。30

#### 【0032】

前記ガソリン水素化分解（GHC）ユニットからの頭頂流が、特にそのC3～C4分画が、脱水素化ユニットに送られることが好ましい。それに加え、開環のための反応区域からの頭頂流を、特にそのC3～C4分画を脱水素化ユニットに供給することも好ましい。

#### 【0033】

本発明によれば、それゆえ、前記LPGの豊富な分画は、前記水蒸気分解ユニットおよび/または前記脱水素化ユニットのいずれに送ることもできる。これにより、高いレベルの融通性および生成物の多様性が与えられる。開環のための反応区域からの頭頂流およびガソリン水素化分解（GHC）ユニットからの頭頂気体流は、LPGの豊富な分画として示すことができる。40

#### 【0034】

プロパンおよびブタンなどの低級アルカンの脱水素化のためのプロセスは、低級アルカン脱水素化プロセスと記載される。「プロパン脱水素化ユニット」という用語は、プロパン供給流が、プロピレンおよび水素を含む生成物に転化される石油化学プロセスユニットに関する。したがって、「ブタン脱水素化ユニット」という用語は、ブタン供給流をC4

10

20

30

40

50

オレフィンに転化するためのプロセスユニットに関する。

【0035】

本発明の方法は、工程(a)の前記炭化水素原料から単環芳香族化合物の豊富な流れを回収し、このように回収された流れを前記ガソリン水素化分解(GHC)ユニットに供給する工程、および前記芳香族化合物抽出ユニットの底部流から単環芳香族化合物の豊富な流れを回収し、このように回収された流れを前記ガソリン水素化分解(GHC)ユニットに供給する工程をさらに含む。

【0036】

水素消費量の観点から、前記水蒸気分解ユニットの反応生成物から水素を回収し、そのように回収された水素を前記ガソリン水素化分解(GHC)ユニットおよび/または開環のための反応区域に供給すること、特に、前記脱水素化ユニットから水素を回収し、そのように回収された水素を前記ガソリン水素化分解(GHC)ユニットおよび/または開環のための反応区域に供給することが好ましい。

10

【0037】

開環のための反応区域に供給すべき好ましい炭化水素原料の例は、軽油、真空軽油(VGO)、ナフサおよび前処理ナフサ、またはそれらの組合せの群から選択される。

【0038】

前記開環のための反応区域において一般的な工程条件は、上述されている。

【0039】

前記ガソリン水素化分解(GHC)ユニットにおいて一般的な工程条件は、300~450の温度、300~5000kPaのゲージ圧、および0.1~10h<sup>-1</sup>の重量空間速度、好ましくは、300~400の温度、600~3000kPaのゲージ圧、および0.2~2h<sup>-1</sup>の重量空間速度を含む。

20

【0040】

前記水蒸気分解ユニットにおいて一般的な工程条件は、後で論じられる。

【0041】

本発明の方法において、前記水蒸気分解ユニットに直接送るべき原料の好ましい例としては、連続した開環のための反応区域およびガソリン水素化分解(GHC)ユニットにおいて処理されない炭化水素原料が挙げられる。

30

【0042】

本発明はさらに、水蒸気分解ユニットのための原料としての、多段階で開環された水素化分解炭化水素原料の気体軽質分画の使用にさらに関する。

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図1】工程のスキームを示す流れ図

【発明を実施するための形態】

【0044】

ここに用いた「原油」という用語は、地層から抽出された未精製形態の石油を称する。アラビアン・ヘビー原油、アラビアン・ライト原油、他の湾岸国の原油、ブレント原油、北海原油、北および西アフリカ産原油、インドネシア産原油、中国産原油、およびそれらの混合物だけでなく、シェール油、タールサンドおよびバイオ油を含むどんな原油も、本発明の方法のための原料物質として適している。原油が、ASTM D287標準により測定して、20°APIを超えるAPI比重を有する従来の石油であることが好ましい。使用する原油が、30°APIを超えるAPI比重を有する軽質原油であることがより好ましい。その原油がアラビアン・ライト原油を含むことが最も好ましい。アラビアン・ライト原油は、典型的に、32~36°APIの間のAPI比重および1.5~4.5質量%の間の硫黄含有量を有する。

40

【0045】

ここに用いた石油化学製品("petrochemicals"および"petrochemical products")という用語は、燃料として使用されない、原油に由来する化学製品に関する。石油化学製品は

50

、化学製品および高分子を製造するための基礎原料として使用されるオレフィン類および芳香族化合物を含む。高価値の石油化学製品としては、オレフィン類および芳香族化合物が挙げられる。典型的な高価値のオレフィンとしては、以下に限られないが、エチレン、プロピレン、ブタジエン、ブチレン-1、イソブチレン、イソブレン、シクロペンタジエンおよびスチレンが挙げられる。典型的な高価値の芳香族化合物としては、以下に限られないが、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびエチルベンゼンが挙げられる。

#### 【0046】

ここに用いた「燃料」という用語は、エネルギー担体として使用される原油に由来する生成物に関する。明確な化合物の一群である石油化学製品とは異なり、燃料は、典型的に、様々な炭化水素化合物の複合混合物である。石油精製所で通常製造される燃料としては、以下に限られないが、ガソリン、ジェット燃料、ディーゼル燃料、重油燃料、および石油コークスが挙げられる。

#### 【0047】

ここに用いた「原油蒸留ユニットにより生じた気体」または「気体分画」という用語は、周囲温度で気体である原油蒸留プロセスにおいて得られる分画を称する。したがって、原油蒸留に由来する「気体分画」は、主にC1～C4炭化水素を含み、硫化水素および二酸化炭素などの不純物をさらに含むことがある。本明細書において、原油蒸留により得られる他の石油分画は、「ナフサ」、「灯油」、「軽油」および「残油」と称される。ナフサ、灯油、軽油および残油という用語は、ここでは、石油精製プロセスの分野において一般的な通義を有するものとして使用される；Alfke et al. (2007) Oil Refining, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry and Speight (2005) Petroleum Refinery Processes, Krik-Othmer Encyclopedia of Chemical Technologyを参照のこと。この点に関して、原油に含まれる炭化水素化合物の複合混合物および原油蒸留プロセスに対する技術的な限界のために異なる原油蒸留分画の間には重複があるであろうことを留意のこと。ここに用いた「ナフサ」という用語は、好ましくは、約20～200、より好ましくは30～190の沸点範囲を有する、原油蒸留により得られる石油分画に関する。軽質ナフサは、好ましくは、約20～100、より好ましくは約30～90の沸点範囲を有する分画である。重質ナフサは、好ましくは、約80～200、より好ましくは約90～190の沸点範囲を有する。ここに用いた「灯油」という用語は、好ましくは、約180～270、より好ましくは約190～260の沸点範囲を有する、原油蒸留により得られる石油分画に関する。ここに用いた「軽油」という用語は、好ましくは、約250～360、より好ましくは約260～350の沸点範囲を有する、原油蒸留により得られる石油分画に関する。ここに用いた「残油」という用語は、好ましくは、約340超、より好ましくは約350超の沸点を有する、原油蒸留により得られる石油分画に関する。

#### 【0048】

「芳香族炭化水素」または「芳香族化合物」という用語は、当該技術分野で非常によく知られている。したがって、「芳香族炭化水素」という用語は、仮想的局在構造（ケクレ構造）の安定性より著しく大きい安定性（非局在化のために）を有する環状共役炭化水素に関する。所定の炭化水素の芳香族性を決定するための最も一般的な方法は、1H NMRスペクトルにおけるジアトロピシティー(diatropicity)、例えば、ベンゼン環のプロトンについて7.2から7.3 ppmの範囲にある化学シフトの存在の観察である。

#### 【0049】

「ナフテン炭化水素」または「ナフテン」もしくは「シクロアルカン」という用語は、ここでは、既定の意味を有するものとして使用され、したがって、その分子の化学構造中に炭素原子の環を1つ以上有するタイプのアルカンに関する。

#### 【0050】

「オレフィン」という用語は、ここでは、既定の意味を有するものとして使用される。したがって、オレフィンは、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する不飽和炭化水素化合物に関する。「オレフィン」という用語が、エチレン、プロピレン、ブタジエン、

10

20

30

40

50

ブチレン - 1、イソブチレン、イソブレンおよびシクロペントジエンの 2 つ以上を含む混合物に関することが好ましい。

【 0 0 5 1 】

ここに用いた「 L P G 」という用語は、「液化石油ガス」という用語の既定の頭字語に関する。 L G P は、概して、 C 2 ~ C 4 炭化水素のブレンド、すなわち、 C 2 、 C 3 、および C 4 炭化水素の混合物からなる。

【 0 0 5 2 】

ここに用いた「 B T X 」という用語は、ベンゼン、トルエンおよびキシレンの混合物に関する。

【 0 0 5 3 】

ここに用いたように、「 # 」が正の整数である、「 C # 炭化水素」という用語は、 # 個の炭素原子を有する全ての炭化水素を記述することを意味する。さらに、「 C # + 炭化水素」という用語は、 # 以上の炭素原子を有する全ての炭化水素分子を記述することを意味する。したがって、「 C 5 + 炭化水素」という用語は、 5 以上の炭素原子を有する炭化水素の混合物を記述することを意味する。したがって、「 C 5 + アルカン」という用語は、 5 以上の炭素原子を有するアルカンに関する。

【 0 0 5 4 】

ここに用いたように、「水素化分解ユニット」または「水素化分解装置」という用語は、水素化分解プロセス、すなわち、高い水素分圧の存在により支援される触媒分解プロセスがその中で行われる精製ユニットに関する; 例えば、 Alfke et al. (2007) loc.cit を参考のこと。このプロセスの生成物は、飽和炭化水素および、温度、圧力、空間速度および触媒活性などの反応条件に応じて、 B T X を含む芳香族炭化水素である。水素化分解に使用される工程条件は、一般に、 2 0 0 ~ 6 0 0 の工程温度、 0 . 2 ~ 2 0 M P a の高圧、 0 . 1 ~ 1 0 h <sup>-1</sup> の間の空間速度を含む。

【 0 0 5 5 】

水素化分解反応は二機能性機構により進み、この機構は酸性機能と水素化機能を必要とし、酸機能は、分解と異性化を与え、供給物中に含まれる炭化水素化合物に含まれる炭素 - 炭素結合の破壊および / または再配置をもたらす。水素化分解プロセスに使用される多くの触媒は、様々な遷移金属、または金属硫化物をアルミナ、シリカ、アルミナ - シリカ、マグネシアおよびゼオライトなどの固体担体と混合することによって形成される。

【 0 0 5 6 】

ここに用いたように、「ガソリン水素化分解ユニット」または「 G H C 」という用語は、以下に限られないが、改質ガソリン、 F C C ガソリンおよび分解ガソリン(パイガス)を含む精製ユニット由来軽質蒸留物などの芳香族炭化水素化合物が比較的豊富な複合炭化水素供給物を L P G および B T X に転化させるのに適した水素化分解プロセスであって、 G H C 原料中に含まれる芳香族化合物の 1 つの芳香環を完全なままに維持するが、その芳香環から側鎖のほとんどを除去するように最適化されたプロセスを実施するための精製ユニットを称する。したがって、ガソリン水素化分解により生じる主要な生成物は B T X であり、そのプロセスは、化学用 B T X を提供するために最適化することができる。ガソリン水素化分解が行われる炭化水素供給物が精製ユニット由来軽質蒸留物を含むことが好ましい。ガソリン水素化分解が行われる炭化水素供給物が、複数の芳香環を有する炭化水素を 1 質量 % 以下しか含まないことがより好ましい。ガソリン水素化分解条件が、好ましくは、 3 0 0 ~ 5 8 0 、より好ましくは 4 5 0 ~ 5 8 0 、さらにより好ましくは 4 7 0 ~ 5 5 0 の温度を含む。芳香環の水素化が有力になるので、それより低い温度は避けなければならない。しかしながら、触媒が、スズ、鉛またはビスマスなどの、触媒の水素化活性を低減させるさらに別の元素を含む場合、ガソリン水素化分解のためにより低い温度を選択してもよい; 例えば、国際公開第 0 2 / 4 4 3 0 6 A 1 号および同第 2 0 0 7 / 0 5 5 4 8 8 号を参照のこと。反応温度が高すぎる場合、 L P G (特に、プロパンおよびブタン) の収率が低下し、メタンの収率が上昇してしまう。触媒活性は、触媒の寿命に亘り低下するであろうから、水素化分解の転化率を維持するために、触媒の寿命に亘り反応装

置の温度を徐々に上昇させることが都合良い。このことは、作動サイクルの開始時の最適温度が、水素化分解温度範囲の下端であることを意味する。その最適反応装置温度は、好ましくは、サイクルの終わり（触媒が交換されるまたは再生される直前）に、その温度が水素化分解温度範囲の上端であるように選択されるように、触媒が失活するにつれて、上昇する。

【0057】

炭化水素供給流のガソリン水素化分解は、好ましくは、0.3～5 MPaのゲージ圧、より好ましくは0.6～3 MPaのゲージ圧、特に好ましくは1～2 MPaのゲージ圧、最も好ましくは1.2～1.6 MPaのゲージ圧で行われる。反応装置の圧力を上昇させることにより、C5+非芳香族化合物の転化率を増加させることができるが、これにより、メタンの収率および芳香環のシクロヘキサン種（LPG種に分解することができる）への水素化も増加する。これにより、圧力が上昇するにつれて芳香族類の収率が減少し、いくつかのシクロヘキサンおよびその異性体のメチルシクロペンタンは、完全には水素化分解されないので、1.2～1.6 MPaの圧力で結果として生じたベンゼンの純度が最適である。

【0058】

炭化水素供給流のガソリン水素化分解は、好ましくは、0.1～1.0 h<sup>-1</sup>の重量空間速度（WHSV）、より好ましくは0.2～6 h<sup>-1</sup>の重量空間速度、最も好ましくは0.4～2 h<sup>-1</sup>の重量空間速度で行われる。空間速度が速すぎると、BTX共沸パラフィン成分の全てが水素化分解されるわけではなく、それゆえ、反応装置生成物の単純な蒸留によって、BTX仕様を達成することはできなくなる。低すぎる空間速度では、プロパンとブタンを犠牲にして、メタンの収率が上昇してしまう。意外なことに、最適な重量空間速度を選択することによって、ベンゼン共沸物の十分に完全な反応が達成されて、液体を再循環する必要なく、仕様を満たすBTXが生じることが分かった。

【0059】

したがって、好ましいガソリン水素化分解条件は、450～580 の温度、0.3～5 MPaのゲージ圧、および0.1～1.0 h<sup>-1</sup>の重量空間速度を含む。より好ましいガソリン水素化分解条件は、470～550 の温度、0.6～3 MPaのゲージ圧、および0.2～6 h<sup>-1</sup>の重量空間速度を含む。特に好ましいガソリン水素化分解条件は、470～550 の温度、1～2 MPaのゲージ圧、および0.4～2 h<sup>-1</sup>の重量空間速度を含む。

【0060】

「芳香環開環ユニット」は、芳香環開環プロセスがその中で行われる精製ユニットを称する。芳香族の開環は、LPGと、工程条件に応じて、軽質蒸留物（ARO由来ガソリン）とを生成するために、灯油と軽油の沸点範囲内の沸点を有する芳香族炭化水素が比較的豊富な供給物を転化するのに特に適した特定の水素化分解プロセスである。そのような芳香環開環プロセス（AROプロセス）は、例えば、米国特許第3256176号および同第4789457号の各明細書に記載されている。そのようなプロセスは、ただ1つの固定床触媒反応装置、または未転化材料から所望の生成物を分離するための1つ以上の分別ユニットと一緒に直列になった2つのそのような反応装置のいずれからなってもよく、また反応装置の一方または両方に未転化材料を再循環させる能力も含んでよい。反応装置は、200～600、好ましくは300～400 の温度、5～20質量%の水素（炭化水素原料に対して）と共に、3～35 MPa、好ましくは5～20 MPaの圧力で運転されることがある、その水素は、水素化 - 脱水素化および環開裂の両方に活性である二元機能触媒の存在下で、炭化水素原料と並流で流れても、または炭化水素原料の流動方向と向流に流れてもよく、その芳香環飽和および環開裂が行われることがある。そのようなプロセスに使用される触媒は、アルミナ、シリカ、アルミナ - シリカおよびゼオライトなどの酸性固体上に担持された金属形態または金属硫化物形態の、Pd、Rh、Ru、Ir、Os、Cu、Co、Ni、Pt、Fe、Zn、Ga、In、Mo、WおよびVからなる群より選択される元素を1つ以上含む。この点に関して、ここに用いた「上に担持された」と

10

20

30

40

50

いう用語は、1つ以上の元素を触媒担体と併せ持つ触媒を提供するためのどの従来の様式も含む。さらなる芳香環開環プロセス（AROプロセス）が、米国特許第7513988号明細書に記載されている。したがって、そのAROプロセスは、芳香族水素化触媒の存在下での、100～500、好ましくは200～500、より好ましくは300～500の温度、5～30質量%、好ましくは10～30質量%の水素（炭化水素原料に対して）と共に2～10MPaの圧力での芳香環飽和、および環開裂触媒の存在下での、200～600、好ましくは300～400の温度、5～20質量%の水素（炭化水素原料に対して）と共に1～12MPaの圧力での環開裂を含むことがあり、その芳香環飽和および環開裂は、1つの反応装置または2つの連続した反応装置において行われてもよい。芳香族水素化触媒は、耐火性担体、典型的にアルミナ上のNi、WおよびMoの混合物を含む触媒などの従来の水素化／水素化処理触媒であってよい。環開裂触媒は、遷移金属または金属硫化物成分および担体を含む。その触媒が、アルミナ、シリカ、アルミナ-シリカおよびゼオライトなどの酸性固体上に担持された金属形態または金属硫化物形態の、Pd、Rh、Ru、Ir、Os、Cu、Co、Ni、Pt、Fe、Zn、Ga、In、Mo、WおよびVからなる群より選択される元素を1つ以上含むことが好ましい。触媒組成、作動温度、作動空間速度および／または水素分圧のいずれか1つまたは組合せを適用することによって、そのプロセスを、完全な飽和とそれに続く全環の開裂の方向に、または1つの芳香環を不飽和に維持し、その後、その1つを除いて全ての環の開裂の方向に導くことができる。後者の場合、そのAROプロセスにより、1つの芳香環を有する炭化水素化合物が比較的豊富な軽質蒸留物（「AROガソリン」）が生成される。

#### 【0061】

ここに用いたように、「脱芳香族化ユニット」という用語は、混合炭化水素供給物からのBTXなどの芳香族炭化水素の分離のために精製ユニットに関する。そのような脱芳香族化プロセスは、Folkins (2000) Benzene, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistryに記載されている。したがって、プロセスは、混合炭化水素流を、芳香族化合物が豊富な第1の流れと、パラフィンおよびナフテンが豊富な第2の流れとに分離するために存在する。芳香族炭化水素および脂肪族炭化水素の混合物から芳香族炭化水素を分離する好ましい方法は溶媒抽出である；例えば、国際公開第2012/135111A2号を参照のこと。芳香族溶媒抽出に使用される好ましい溶媒は、工業的芳香族化合物抽出プロセスに一般に使用される溶媒であるスルホラン、テトラエチレングリコールおよびN-メチルピロリドンである。これらの種は、しばしば、水および／またはアルコールなどの他の溶媒または他の化学物質（共溶媒と呼ばれることがある）と組み合わせて使用される。スルホランなどの窒素不含有溶媒が特に好ましい。そのような溶媒抽出に使用される溶媒の沸点は、抽出すべき芳香族化合物の沸点よりも低い必要があるので、250、好ましくは200を超える沸点範囲を有する炭化水素混合物の脱芳香族化には、工業的に適用されている脱芳香族化プロセスはそれほど好ましくない。重質芳香族化合物の溶媒抽出が当該技術分野に記載されている；例えば、米国特許第5880325号明細書を参照のこと。あるいは、分子篩分離または沸点に基づく分離などの、溶媒抽出以外の他の公知の方法を、脱芳香族化プロセスにおける重質芳香族化合物の分離に適用することができる。

#### 【0062】

混合炭化水素流を、主にパラフィンを含む流れおよび主に芳香族化合物とナフテンを含む第2の流れに分離するプロセスは、3つの主要な炭化水素処理塔：溶媒抽出塔、ストリッピング塔および抽出塔を備えた溶媒抽出ユニット内でその混合炭化水素流を処理する工程を有してなる。芳香族化合物の抽出に選択的な従来の溶媒は、軽質ナフテン種およびより少ない程度で、パラフィン種を溶解させるのにも選択的であり、それゆえ、溶媒抽出塔の基部を出る流れは、溶解した芳香族種、ナフテン種および軽質パラフィン種と共に溶媒を含む。溶媒抽出塔の頂部から出る流れ（ラフィネート流としばしば称される）は、選択された溶媒に対して比較的不溶性のパラフィン種を含む。溶媒抽出塔の基部を出る流れは、次いで、蒸留塔において、蒸発ストリッピングに施される。ここでは、各種は、溶媒の存在下での相対的な揮発度に基づいて分離される。溶媒の存在下では、軽質パラフィン種

は、同じ炭素原子数のナフテン種および特に芳香族種よりも高い相対的な揮発度を有し、それゆえ、軽質パラフィン種の大半は、蒸発ストリッピング塔からの塔頂流に濃縮されるであろう。この流れは、溶媒抽出塔からのラフィネート流と組み合わされても、または別個の軽質炭化水素流として収集されてもよい。ナフテン種および特に芳香族種の大半は、それらの比較的低い揮発度のために、この塔の基部から出る溶媒と溶解炭化水素の混合流中に維持される。抽出ユニットの最終的な炭化水素処理塔において、溶媒は、蒸留によって、溶解炭化水素種から分離される。この工程において、比較的沸点の高い溶媒は、その塔から基部流として回収され、一方で、主に芳香族種およびナフテン種を含む溶解炭化水素は、この塔の頂部から出る蒸気流として回収される。この後者の流れは、しばしば、抽出物と称される。

10

## 【0063】

本発明の方法は、接触改質または流動接触分解などの、下流の精製プロセスにおける触媒の失活を防ぐために、特定の原油分画から硫黄を除去する必要があることがある。そのような水素化脱硫プロセスは、「HDSユニット」または「水素化処理機(hydrotreater)」内で行われる；Alfke (2007) loc. citを参照のこと。一般に、水素化脱硫反応は、促進剤の有無にかかわらず、アルミナ上に担持された、Ni、Mo、Co、WおよびPtからなる群より選択される元素を含む触媒の存在下で、200～425、好ましくは300～400の高温およびゲージ圧で1～20 MPa、好ましくは1～13 MPaの高圧で、固定床反応装置内で行われ、ここで、触媒は硫化物形態にある。

20

## 【0064】

さらなる実施の形態において、前記方法は、水素化脱アルキル化工程をさらに含み、ここで、BTX（または生成されたBTXのトルエンおよびキシレン分画のみ）が、ベンゼンおよび燃料ガスを含む水素化脱アルキル化生成物流を生成するのに適した条件下で、水素と接触させられる。

## 【0065】

BTXからベンゼンを生成する工程段階は、水素化分解生成物流中に含まれるベンゼンを、水素化アルキル化の前にトルエンおよびキシレンから分離する工程を含むこともある。この分離工程の利点は、水素化脱アルキル化反応装置の能力が高まることである。ベンゼンは、従来の蒸留によってBTX流から分離することができる。

## 【0066】

C6～C9芳香族炭化水素を含む炭化水素混合物の水素化脱アルキル化のプロセスは、当該技術分野で周知であり、熱水素化脱アルキル化および接触水素化脱アルキル化を含む；例えば、国際公開第2010/102712A2号を参照のこと。接触水素化脱アルキル化プロセスは一般に、熱水素化脱アルキル化よりもベンゼンに対する選択性が高いので、この接触水素化脱アルキル化が好ましい。接触水素化脱アルキル化が使用されることが好ましく、ここでは、水素化脱アルキル化触媒は、担持酸化クロム触媒、担持酸化モリブデン触媒、シリカまたはアルミナ上白金およびシリカまたはアルミナ上酸化白金からなる群より選択される。「水素化脱アルキル化条件」としてもここに記載される、水素化脱アルキル化に有用な工程条件は、当業者により容易に決定することができる。熱水素化脱アルキル化に使用される工程条件は、例えば、獨国特許出願公開第1668719A1号明細書に記載されており、600～800の温度、3～10 MPaのゲージ圧および15～45秒間の反応時間を含む。好ましい接触水素化脱アルキル化に使用される工程条件は、国際公開第2010/102712A2号に記載されており、500～650の温度、3.5～8 MPa、好ましくは3.5～7 MPaのゲージ圧、および0.5～2 h<sup>-1</sup>の重量空間速度を含むことが好ましい。水素化脱アルキル化生成物流は、典型的に、冷却と蒸留の組合せによって、液体流（ベンゼンおよび他の芳香族化合物種を含有する）および気体流（水素、H<sub>2</sub>S、メタンおよび他の低沸点炭化水素を含有する）に分離される。この液体流は、蒸留により、ベンゼン流、C7からC9芳香族化合物物流および必要に応じて、芳香族化合物が比較的多い中間蒸留物流にさらに分離してもよい。このC7からC9芳香族化合物物流は、全体の転化率およびベンゼンの収率を増加させるために、再循環流とし

30

40

50

て反応装置区域に戻すように供給してもよい。ビフェニルなどの多環芳香族種を含有する芳香族化合物は、反応装置に再循環されないことが好ましいが、別の生成物流として輸送され、中間蒸留物（「水素化脱アルキル化により生成される中間蒸留物」）として統合プロセスに再循環してもよい。多量の水素を含有する前記気体流は、再循環ガス圧縮機により水素化脱アルキル化ユニットに戻すように再循環されても、または供給物として水素を使用する任意の他の精製所に送られてもよい。反応装置供給物中のメタンおよびH<sub>2</sub>Sの濃度を制御するために再循環ページガスを使用してもよい。

#### 【0067】

ここに用いたように、「気体分離ユニット」という用語は、原油蒸留ユニットにより生成される気体および／または精製ユニット由来の気体中に含まれる様々な化合物を分離する精製ユニットに関する。気体分離ユニットにおいて別個の流れに分離されるであろう化合物は、エタン、プロパン、ブタン、水素および主にメタンを含む燃料ガスを含む。その気体の分離に適したどの従来の方法を使用してもよい。したがって、その気体は、多数の圧縮段階に施されることがあり、ここで、CO<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>Sなどの酸性気体が圧縮段階の間で除去されるであろう。それに続く工程において、生成された気体は、カスケード冷凍システムの各段階に亘り、気相中にはほぼ水素しか残っていない状態まで部分的に凝縮されるであろう。その後、様々な炭化水素化合物が蒸留により分離されるであろう。

#### 【0068】

アルカンのオレフィンへの転化のためのプロセスは、「水蒸気分解」または「熱分解」を含む。ここに用いたように、「水蒸気分解」という用語は、飽和炭化水素が、エチレンおよびプロピレンなどのより小さい、しばしば不飽和の炭化水素に分解される石油化学プロセスに関する。水蒸気分解において、エタン、プロパンおよびブタンなどのガス状炭化水素供給物、またはそれらの混合物（気体熱分解）、もしくはナフサまたは軽油などの液体炭化水素供給物（液体熱分解）は、水蒸気で希釈され、酸素の不在下で炉内において手短に加熱される。典型的に、反応温度は750～900であるが、その反応は、非常に手短に、通常は50～1000ミリ秒の滞留時間でしか行われない。好ましくは、比較的低い工程圧力は、大気圧から175kPaのゲージ圧であるように選択されるべきである。最適条件での分解を確実にするために、炭化水素化合物であるエタン、プロパンおよびブタンがそれぞれの専用の炉内で別々に分解されることが好ましい。分解温度に達した後、気体が急冷されて、移送ラインの熱交換器内で、または冷却油を使用した急冷ヘッダの内部で反応を停止させる。水蒸気分解により、反応装置の壁上に、炭素の一形態であるコークスがゆっくりと堆積する。デコーキングには、炉をプロセスから隔離する必要があり、次いで、水蒸気流または水蒸気／空気混合物を炉のコイルに通過させる。これにより、硬い固体の炭素層が一酸化炭素と二酸化炭素に転化される。この反応が一旦完了したら、炉をラインに戻す。水蒸気分解により生成される生成物は、供給物の組成、炭化水素対水蒸気の比率および分解温度と炉内の滞留時間に依存する。エタン、プロパン、ブタンまたは軽質ナフサなどの軽質炭化水素供給物により、エチレン、プロピレン、およびブタジエンを含む、より軽質の高分子等級のオレフィンが多い生成物流が生じる。より重質の炭化水素（全範囲および重質ナフサおよび軽油分画）も、芳香族炭化水素の多い生成物を生じる。

#### 【0069】

水蒸気分解により生じた様々な炭化水素化合物を分離するために、その分解ガスは分別ユニットに施される。そのような分別ユニットは、当該技術分野で周知であり、重質蒸留物（「カーボンブラックオイル」）および中間蒸留物（「分解蒸留物」）が軽質蒸留物および気体から分離される、いわゆるガソリン分留装置を含むことがある。それに続く随意的な急冷塔において、水蒸気分解により生成される軽質蒸留物（「分解ガソリン」または「パイガス」）のほとんどは、軽質蒸留物を凝縮することによって、気体から分離されるであろう。それに続いて、気体に多数の圧縮段階が施されてもよく、ここで、軽質蒸留物の残りが、圧縮段階の間で気体から分離される。酸性気体（CO<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>S）も圧縮段階の間で除去されるであろう。続く工程において、熱分解により生成された気体は、カス

10

20

30

40

50

ケード冷凍システムの各段階で、気相中にはほぼ水素しか残っていない状態に部分的に凝縮されるであろう。様々な炭化水素化合物は、続いて、単純な蒸留により分離してよく、ここで、エチレン、プロピレンおよびC4オレフィンが、水蒸気分解により生成される最も重要な高価値の化学物質である。水蒸気分解により生成されるメタンは、一般に、燃料ガスとして使用され、水素は、分離され、水素化分解プロセスなどの、水素を消費するプロセスに再循環されてもよい。水蒸気分解により生成されるアセチレンは、エチレンに選択的に水素化されることが好ましい。分解ガス中に含まれるアルカンを、オレフィン合成のためのプロセスに再循環してもよい。

#### 【0070】

ここに用いた「プロパン脱水素化ユニット」という用語は、プロパン供給流が、プロピレンおよび水素を含む生成物に転化される石油化学プロセスユニットに関する。したがって、「ブタン脱水素化ユニット」という用語は、ブタン供給流をC4オレフィンに転化するためのプロセスユニットに関する。プロパンおよびブタンなどの低級アルカンの脱水素化のためのプロセスは共に、低級アルカン脱水素化プロセスと記載される。低級アルカンの脱水素化のためのプロセスは、当該技術分野に周知であり、酸化的脱水素化プロセスおよび非酸化的脱水素化プロセスを含む。酸化的脱水素化プロセスにおいて、プロセス加熱は、供給物中の低級アルカンの部分酸化により与えられる。本発明の文脈において好ましい、非酸化的脱水素化プロセスにおいて、吸熱脱水素化反応のためのプロセス加熱は、燃料ガスの燃焼により得られる高温燃焼排ガスまたは水蒸気などの外部熱源により与えられる。非酸化的脱水素化プロセスにおいて、その工程条件は、一般に、540～700の温度および25～500kPaの絶対圧を含む。例えば、このUOP Oleflexプロセスは、移動床反応装置内においてアルミナ上に担持された白金含有触媒の存在下で、プロパンの脱水素化によりプロピレンを、(イソ)ブタンの脱水素化により(イソ)ブチレン(またはその混合物)を形成することを可能にする; 例えば、米国特許第4827072号明細書を参照のこと。このUhde STARプロセスは、亜鉛-アルミナスピネル上に担持された促進白金触媒の存在下で、プロパンの脱水素化によりプロピレンを、またはブタンの脱水素化によりブチレンを形成することを可能にする; 例えば、米国特許第4926005号明細書を参照のこと。このSTARプロセスは、オキシ脱水素化の原理を適用することによって、最近改良された。反応装置の補助断熱区域において、中間生成物からの水素の一部が、添加酸素により選択的に転化されて、水を形成する。これにより、熱力学的平衡がより高い転化率にシフトし、より高い収率が達成される。吸熱脱水素化反応に必要な外部熱も、発熱水素転化によりある程度供給される。Lummus Catofinプロセスは、循環基準で作動する数多くの固定床反応装置を利用する。その触媒は、18～20質量%のクロムが含浸された活性化アルミナである; 例えば、欧州特許出願公開第0192059A1号および英国特許出願公開第2162082A号の各明細書を参照のこと。このCatofinプロセスには、このプロセスがロバスト性であり、白金触媒を汚染するであろう不純物を取り扱うことができるという利点がある。ブタンの脱水素化プロセスにより生成される生成物は、ブタン供給物の性質および使用されるブタン脱水素化プロセスに依存する。Catofinプロセスは、ブタンの脱水素化により、ブチレンを形成することも可能にする; 例えば、米国特許第7622623号明細書を参照のこと。

#### 【0071】

本発明を次の実施例において論じるが、その実施例は、保護の範囲を制限するものとして解釈すべきではない。

#### 【実施例】

#### 【0072】

工程スキームが唯一の図面に見つけられる。炭化水素原料29が、開環のための反応区域4に供給され、その反応区域から生成された反応生成物が頭頂流9および側部流13に分離される。この側部流13はガソリン水素化分解(GHC)ユニット5に供給され、その GHC ユニット 5 の反応生成物は、C2～C4パラフィン、水素およびメタンなどの軽

10

20

30

40

50

質成分を含む頭頂気体流33と、芳香族炭化水素化合物および非芳香族炭化水素化合物を主に含む流れ15とに分離される。ガソリン水素化分解(GHC)ユニット5からの頭頂気体流33は原料8として水蒸気分解ユニット1に供給される。

【0073】

好ましい実施の形態において、炭化水素原料7は供給物28および供給物12に分割することができ、この供給物28は芳香族化合物抽出ユニット3において前処理される。芳香族化合物抽出ユニット3から、底部流34が前記開環のための反応区域4に供給され、その頭頂流26は前記水蒸気分解ユニット1に供給される。芳香族化合物抽出ユニット3は、蒸留ユニット、溶媒抽出ユニットおよび分子篩、またさらにはそれらの組合せのタイプの群から選択される。例えば、軽質ナフサ6は、水蒸気分解ユニット1に直接送られる原料である。

【0074】

好ましい実施の形態において、前記C2～C4パラフィンが前記頭頂気体流33から分離され、そのように分離されたC2～C4パラフィンは水蒸気分解ユニット1の炉区域に送られる。別の好ましい実施の形態において、そのC2～C4パラフィンは、それぞれ、C2パラフィン、C3パラフィンおよびC4パラフィンを主に含む個々の流れに分離され、各個々の流れは水蒸気分解ユニット1の特定の炉区域に供給される。前記頭頂気体流33からのC2～C4パラフィンのそのような分離は、低温蒸留または溶媒抽出により行われる。

【0075】

前記水蒸気分解ユニット1の反応生成物18は、分離装置2において、C2～C6アルカンを含む頭頂流17と、C2オレフィン、C3オレフィンおよびC4オレフィンを含有する中間流14と、C9+炭化水素を含む第1の底部流19と、芳香族炭化水素化合物および非芳香族炭化水素化合物を含む第2の底部流10とに分離される。第2の底部流10はパイガスを含む。水素とメタンを同様に分離装置2から回収し、他のどこかで再利用することができる。頭頂流17は水蒸気分解ユニット1に戻される。第2の底部流10はガソリン水素化分解(GHC)ユニット5に供給される。カーボンブラックオイル(CBO)および分解蒸留物(CD)を主に含有する第1の底部流19は、開環のための反応区域4に供給される。

【0076】

好ましい実施の形態において、ガソリン水素化分解(GHC)ユニット5からの流れ15は、BTXが豊富な分画と、重質分画とにさらに分離される(図示せず)。ガソリン水素化分解(GHC)ユニット5からの頭頂流33は流れ8および流れ20に分割され、この流れ20は脱水素化ユニット23に供給される。上述したように、頭頂流33のC3～C4分画のみを脱水素化ユニット23に送ることが好ましい。開環のための反応区域4からの頭頂流9も、脱水素化ユニット23および/または水蒸気分解ユニット1に供給することができる。この流れ9について、流れ9のC3～C4分画のみを脱水素化ユニット23に送ることも好ましい。好ましい実施の形態によれば、このC3～C4分画は、單一ブロセスユニットにおいて流れ9および流れ33の両方から回収され、これらのC3～C4分画は脱水素化ユニット23に送られる。これは、適切な処理後、水素およびメタンが、流れ20を脱水素化ユニット23に送る前に、流れ9および流れ33から回収されることを意味する。

【0077】

好ましい実施の形態において、単環芳香族化合物の豊富な流れ25が前記炭化水素原料24から回収され、そのように回収された流れ25が前記ガソリン水素化分解(GHC)ユニット5に直接供給される。原料24の残りの部分32は開環のための反応区域4に送られる。

【0078】

水素27は、水蒸気分解ユニット1の反応生成物から回収することができ、そのように回収された水素27は、それぞれ、ライン22およびライン31を通じて、前記ガソリン

10

20

30

40

50

水素化分解 (GHC) ユニット 5 および / または前記開環のための反応区域 4 に送ることができる。別の実施の形態において、前記脱水素化ユニット 23 から水素 21 を回収することも可能であり、そのように回収された水素 21 を、前記ガソリン水素化分解 (GHC) ユニット 5 および / または前記開環のための反応区域 4 に送ることができる。

【0079】

図面の工程スキームによれば、原料 7 を原料 28 および原料 12 に分割することができ、この原料 12 は芳香族化合物抽出ユニット 3 における抽出を経ない。原料 12 は、適切な場合、他のタイプの原料 29 と混合することができ、混合原料 16 は、必要に応じて、ユニット 3 の底部流 34 と混合された後、今では、参考番号 24 により示されている。好みしい実施の形態において、単環芳香族化合物 25 が、ユニット 30 内で原料から分離され、そのように得られた流れ 32 がユニット 4 に供給される。

10

【0080】

ここに開示された実施例は、いくつか場合の区別をしている。

【0081】

ケース 1 によれば、原料としての灯油が水蒸気分解ユニットに直接送られる (比較例)。

【0082】

ケース 2 (本発明による実施例) によれば、原料としての灯油が開環のための反応区域に送られ、その側部流がガソリン水素化分解 (GHC) ユニットに送られ、GHC からの LPG 分画が水蒸気分解される。

20

【0083】

ケース 3 (本発明による実施例) によれば、原料としての灯油が芳香族化合物抽出ユニットにおいて最初に前処理され、そのパラフィン分画が水蒸気分解ユニットに送られ、ナフテンおよび芳香族化合物分画が開環のための反応区域に送られ、その側部流がガソリン水素化分解 (GHC) ユニットに送られ、GHC からの LPG 分画が水蒸気分解される。

【0084】

ケース 4 (本発明による実施例) はケース 2 と似ているが、ケース 4 の原料は、今度は LVGO である。

【0085】

灯油と LVGO の特徴が表 1 に見つけられる。

30

【0086】

【表 1】

表1:灯油およびLVGOの特徴

		灯油	LVGO
n-パラフィン	wt-%	23.7	18.3
i-パラフィン	wt-%	17.9	13.8
ナフテン	wt-%	37.4	35.8
芳香族化合物	wt-%	21.0	32.0
密度60° F	kg/L	0.810	0.913
IBP	°C	174	306
BP10	°C	196	345
BP30	°C	206	367
BP50	°C	216	384
BP70	°C	226	404
BP90	°C	242	441
FBP	°C	266	493

40

【0087】

水蒸気分解ユニットの条件は以下のとおりである：エタンおよびプロパン炉：コイル出口温度 = 845 、水蒸気対油比 = 0.37 ; C4 炉：コイル出口温度 = 820 、水蒸

50

気対油比 = 0 . 37 ; 液体炉 : コイル出口温度 = 820 、水蒸気対油比 = 0 . 37 。

【0088】

表2は、装置の境界内生成物分量（原料の質量%）を示している。

【0089】

【表2】

表2:装置の境界内生成物分量(原料の質量%)

装置の境界内生成物分量	ケース1 灯油:SC	ケース2 灯油: 部分開環+ GHC+SC	ケース3 灯油:脱芳香族、 パラフィン:SC、 芳香族+ナフテン: 部分開環+GHC	ケース4 LVGO: 部分開環+ GHC+SC
H2生産(SC)	0.6	2.5	1.6	2.5
H2消費(部分開環+GHC)	0	3.5	2.1	4.5
CH4	14.4	18.6	15.8	18.9
エチレン	29.0	47.7	42.6	48.6
プロピレン	15.1	12.4	15.4	12.6
ブタジエン	4.9	2.4	4.1	2.5
イソブテン	2.0	0.5	0.9	0.5
ベンゼン	7.9	5.4	7.2	5.0
TX留分	4.0	6.4	7.1	5.6
スチレン	1.6	3.0	3.2	2.6
他のC7~C8	2.3	0.3	0.6	0.3
C9樹脂供給物	4.8	0.1	0.2	0.1
CD	1.6	0.0	0.2	0.0
CBO	11.6	0.5	1.0	0.6
高価値化学物質の%	66.8	78.1	81.1	77.7

10

20

30

【0090】

各ケースについて、水素バランスを計算した。それぞれ、ケース1では、H2バランスは+0.6%であり、ケース2では、H2バランスは-1.0%であり、ケース3では、H2バランスは-0.5%であり、ケース4では、H2バランスは-2.0%である。

【0091】

先に示したデータは、ディーゼル燃料の開環のための反応区域およびガソリン水素化分解(GHC)の存在により、芳香族化合物がBTXおよびLPGに転化され、ナフテンがLPGに転化されることを示している。このLPGからの水蒸気分解装置の生成物は、オレフィン収率(エチレンおよびプロピレン)が増加し、CH4収率が増加し、C9+収率が減少している(ケース1におけるようなディーゼル燃料のすぐの水蒸気分解と比べて)。本願の発明者等は、この効果がLVGOおよびHVG0にも適用されることを発見した。開環のための反応区域には追加のH<sub>2</sub>が必要であること、すなわち、ケース2、3および4については負の水素バランスを留意のこと。さらに、プロパン脱水素化(PDH)/ブタン脱水素化(BDH)の選択肢を適用した場合、正の水素バランスを達成できる。その上、エチレンの増加も、本発明により方法において極めて著しい。

【符号の説明】

【0092】

- 1 水蒸気分解ユニット
- 2 分離装置
- 3 芳香族化合物抽出ユニット
- 4 開環のための反応区域芳香族化合物抽出ユニット
- 5 ガソリン水素化分解ユニット
- 23 脱水素化ユニット
- 30 ユニット

40

【 図 1 】

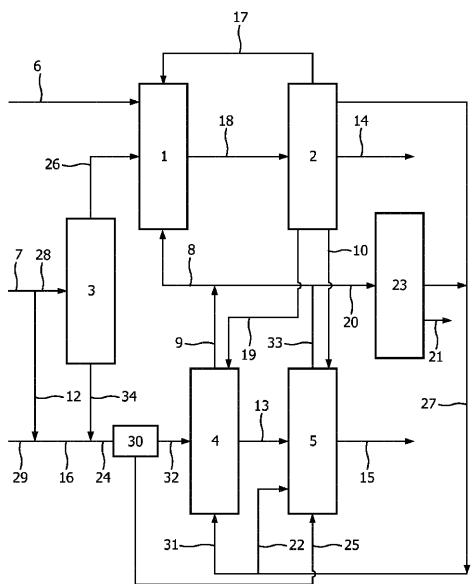


FIG. 1

---

フロントページの続き

(72)発明者 オプリンス,アルノ ヨハネス マリア  
オランダ王国 NL - 6160 ヘーアー ヘレーン ピーオー ボックス 3008 サビック  
インテレクチャル プロパティー グループ

審査官 森 健一

(56)参考文献 特表2009-508881(JP, A)  
米国特許第04137147(US, A)  
特表2008-544061(JP, A)  
特開昭48-068506(JP, A)  
特開昭54-009230(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10G 1/00 - 99/00