

明 細 書

発明の名称：流動接触分解用触媒試験装置

技術分野

[0001] 本発明は、炭化水素油の流動接触分解用触媒の試験装置に関する。詳しくは、流動接触分解用パイロット装置さらには商業用流動接触分解装置（実装置）と極めて近似した反応結果が得られ、流動接触分解用触媒の評価のみならず、商業用流動接触分解装置から抜き出した触媒の評価および研究開発に適用可能な流動接触分解用触媒の試験装置に関する。

背景技術

[0002] 流動接触分解プロセスは炭化水素油から主にガソリンを製造するためのプロセスである。

[0003] 流動接触分解プロセスに用いられる触媒としては、たとえば、ゼオライトと結合材とカオリン、アルミナ等のフィラーと、必要に応じて添加剤を含む触媒が知られている。

[0004] 例えば、特許文献 1 には、（１）アルカリ土類金属および希土類金属の 1 種以上から選ばれる金属成分およびリン成分を含有した粒子径 $2 \sim 60 \mu\text{m}$ のアルミナ粒子と、（２）結晶性アルミノシリケートゼオライトとが、（３）多孔性無機酸化物マトリックスに均一に分散した炭化水素接触分解用触媒が記載されている。この触媒によれば、耐メタル性、高い活性、選択性を有し、水素およびコークの生成を抑制できると記載されている。

[0005] 特許文献 2 には、アルミナ、結晶性アルミノシリケートゼオライトおよびアルミナ以外の無機酸化物マトリックスを含有し、各成分がリン原子を含有する炭化水素の流動接触分解用触媒組成物が記載されている。この触媒を重質油炭化水素の接触分解に使用すると、ボトム（搭底油）分解能に優れ、水素、コークの生成量が低く、ガソリンや灯軽油留分が多くなると記載されている。

[0006] 特許文献 3 には、（１）特定のリン酸塩で表面気孔を修飾した —Si—O

H—A—I—骨格を有する分子フルイト、(2) 水不溶性金属塩と、(3) リン酸化合物とを含む原料混合物を水分蒸発して得られる水熱安定性の多孔性分子フルイ触媒が記載されている。この触媒は、耐水熱性が高く、ガスオレフィン収率、選択性を向上させると記載されている。

[0007] 特許文献4には、気流焼成アルミナ、シリカとアルミナを主成分とする粘土、シリカ系無機酸化物の前駆体および結晶性アルミノシリケートからなる混合物の水性スラリーを噴霧乾燥した微小球状粒子を、アルカリ金属酸化物の含有量が酸化物として1.0質量%以下になるように洗浄した後、希土類を導入する接触分解用触媒の製造方法が記載されている。この触媒を、金属を多量に含む重質炭化水素油の接触分解に使用すると、高い分解活性、高いガソリン選択性を示し、コーク、ガスの生成量が少なく、しかも高い耐水熱性を有すると記載されている。

[0008] 特許文献5には、ゼオライトと、活性マトリックス成分及び不活性マトリックス成分からなる無機酸化物マトリックスとを含有する触媒組成物を、2種以上混合した炭化水素油の流動接触分解用触媒であって、各触媒組成物は、ゼオライトの含有量がそれぞれ異なっている（ただし、一方の触媒組成物は、ゼオライトの含有量が0の場合を含む）ことを特徴とする炭化水素油の流動接触分解用触媒が記載されている。この触媒によれば、ガソリン及び中間留分が高収率で得られ、また、コークが低収率となり、更には、ボトムの分解能を高く、すなわち、重質留分の収率を低くできると記載されている。

[0009] 特許文献6には、ゼオライト及び結合剤として10～30質量%のシリカ系バインダーを含む触媒組成物Aと、ゼオライト及び結合剤として10～30質量%のアルミニウム化合物バインダーを含む触媒組成物Bとを、触媒組成物Aの質量を W_A とし、触媒組成物Bの質量を W_B として、質量比($W_A : W_B$)が10 : 90～90 : 10の範囲内の任意の割合で混合したことを特徴とする炭化水素油の流動接触分解用触媒が記載されている。この触媒によれば、ガソリン及び軽油留分が高収率で得られ、また、コークが低収率となり、

更には、ボトムの分解能を高く、すなわち、重質留分の生成を抑えることができる」と記載されている。

[0010] このような触媒特性を試験するために、米国材料試験協会（ASTM）に規定されたASTM-D3907の微小活性試験法（MAT）が知られており、常用されている。かかる微小活性試験法の模式図を図3に示す。図3中、31は固定床の触媒層であり、原料油供給ノズル32、原料油供給ポンプを介して、パージ用供給ライン33から導出されるパージ用ガスとともに原料油が反応器内に挿入される。35は加熱炉であり、36は熱電対を示す。このような微小活試験法を採用し、商業用接触分解装置から抜き出された触媒の活性、選択性等を評価し、運転の指標に用いられている。

[0011] しかしながら、商業用接触分解装置での運転成績とMATでの試験結果においては、活性レベルの動向については概ね一致するものの、活性レベル、各種生成物の収率、選択性は必ずしも一致しない場合があった。これは、MATが固定床の反応装置であり、原料炭化水素油と触媒の接触時間が大きく異なるためと考えられている。

[0012] 例えば、商業用接触分解装置での接触時間は、用いる原料炭化水素油の種類等によっても異なるが、概ね数秒であるのに対し、MATでは概ね50～120secとなる。しかも、触媒の使用量も数グラムと非常に少ない。

[0013] このため、商業用接触分解装置（実装置）を模した流動床のパイロットプラントを利用して、触媒評価の試験が行われることもある。たとえば、図4は、パイロットプラント装置の模式図を示す。図4中、41は反応塔底部、42は反応塔頂部、43は原料油供給ライン、44はセパレーター、45はストリッパ、46はリフトライン、47は再生塔、48は触媒輸送ライン、49は触媒トラップ、50は生成油回収タンク、51はフラクショネータ、52は生成ガスを示す。原料油はライン43から、触媒はライン48からそれぞれ反応塔底部41へ導入され、接触分解反応されたのち、生成物は50～52を経て留出される。

[0014] しかしながら、パイロットプラントでの試験では、活性レベル、各種生成物の収率および品質（オクタン価等）、選択性は商業用接触分解装置（実装

置)と概ね一致するが、触媒の充填量が数kgと多く、且つ、準備などを含め試験時間に長時間を要するため、試験効率が上がらないという欠点があった。さらに、パイロットプラントの製作および保守には多額の経費が必要である。

[0015] そこで、流動床を採用した新たな試験装置の開発が望まれていた。

[0016] 特許文献7には、図2に示される小型の流動床を採用した試験装置が開示されている。図2では、触媒流動床反応器21内に触媒を充填し、原料油および分散ガス用供給ノズル22から、原料油などを供給し、23および23'の触媒流動用ガス供給ノズルおよびラインから、流動用ガスが供給される。24は生成ガス、流動ガス用排出ラインである。そして反応器外部に設けられた加熱炉25で、熱電対26で温度を検出しながら接触分解反応を行う試験装置である。

[0017] そこで、本出願人は、特許文献7の小型試験装置を入手し、種々試験を行った。しかしながら、この装置は、触媒の充填量が数グラムで、原料炭化水素油との接触時間が概ね60～120secで、試験効率は良いが、パイロットプラントの試験結果との乖離は必ずしも小さくなく、したがって、実装置に用いる触媒の性能評価の上では、必ずしも十分なものとは言えるものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0018] 特許文献1：特公平5-16908号

特許文献2：特開平8-173816号公報

特許文献3：特表2009-511245号公報

特許文献4：特開昭60-193543号公報

特許文献5：特開2010-110698号公報

特許文献6：WO2009/145311号

特許文献7：USP6,069,012

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0019] 本発明者等は、このような課題を解決すべく、鋭意検討した結果、小型試験装置において、反応容器(6)の内部に隔絶した触媒流動用セル(1)を設け、このセルに触媒を充填し、上部から触媒流動用ガスを供給しながら触媒を流動状態とし、この流動触媒域に上部から反応原料炭化水素油を供給することによって、パイロットプラントでの試験結果と近似した試験結果が得られることを見出して本発明を完成するに至った。

課題を解決するための手段

[0020] 本発明に係る流動接触分解用触媒試験装置は、内部に触媒流動用セル(1)と、該触媒流動用セル(1)上に、上部からの反応原料供給ノズル(2)と触媒流動用ガス供給ノズル(3)が設けられ、下部に生成物回収ライン(5)が設けられた反応容器(6)からなることを特徴としている。

[0021] 前記触媒流動用セル(1)が円筒状であり、内径 (D_1) が1～4 cmの範囲にあり、高さ (T) が2～14 cmの範囲にあり、高さ (T) と内径 (D_1) との比 (T) / (D_1) が1.1～7.0の範囲にあり、セルの底部が下に凹の円錐状構造であることが好ましい。

[0022] 前記触媒流動用セル(1)の内容積が5～40 mlの範囲にあることが好ましい。

[0023] 試験時の前記触媒流動用セル(1)の触媒充填量が1～20 gの範囲にあることが好ましい。

[0024] 前記触媒の平均粒子径が40～100 μm の範囲にあり、嵩比重が0.5～1.1 g/mlの範囲にあることが好ましい。

発明の効果

[0025] 本発明によれば、小型であっても流動接触分解用パイロット装置さらには商業用接触分解装置と極めて近似した反応結果が得られ、流動接触分解用触媒の評価、商業用接触分解装置から抜き出した触媒の評価および研究開発に好適に用いることのできる炭化水素油の流動接触分解用触媒の試験装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]本発明にかかる流動接触分解用触媒試験装置の一態様の模式図を示す。

[図2]特許文献7に開示された流動床の小型試験装置の模式図を示す。

[図3]米国材料試験協会（ASTM）に規定されたASTM-D3907の微小活性試験装置の模式図を示す。

[図4]商業用接触分解装置を模した流動床のパイロットプラントの模式図を示す。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明に係る流動接触分解用触媒試験装置について説明する。

流動接触分解用触媒試験装置

本発明に係る流動接触分解用触媒試験装置は、内部に触媒流動用セル(1)と、該触媒流動用セル(1)上に、上部からの反応原料供給ノズル(2)と触媒流動用ガス供給ノズル(3)が設けられ、下部に生成物回収ライン(5)が設けられた反応容器(6)からなることを特徴としている。

[0028] 本発明に係る流動接触分解用触媒試験装置の1態様の模式図を図1に示す。

[0029] 図1は、触媒流動用セル1、反応原料供給ノズル2、原料油供給ポンプ2'、触媒流動用ガス供給ノズル3、触媒流動用ガス供給源3'、ノズル用支持体4、生成物回収ライン5、反応容器6、加熱炉7、および熱電対8を備えてなる。

[0030] 触媒流動用セル(1)

触媒流動用セル(1)内部に所定の接触分解触媒が挿入され、触媒が流動されて、導入された炭化水素油の接触分解を行う。かかる触媒流動用セル(1)は円筒状であり、下部に底部を有する。底部は下に凹の円錐状構造または半球状構造であることが好ましい。このような構造は、触媒流動用セルが角柱状あるいは底部が平坦である場合に比べて反応時の触媒が均一な流動状態となるため、炭化水素油の接触分解試験結果の再現性が向上し、かつ、パイロット装置と極めて近似した反応結果が得られる。

[0031] 触媒流動用セル(1)は、反応容器内部とはセル内部が隔絶しうるようにして載置される。

[0032] このような触媒流動用セルを反応容器内部に設けることで、ガソリン収率、LPG収率、コーク収率などで、パイロットプラントの試験結果と同レベルの測定結果を得ることが可能となる。その理由は明らかでないものの、特許文献7のように、反応容器そのものを使用するのではなく、反応容器と隔絶したセルを用いることで、生成物と流動触媒層を速やかに分離でき、二次反応（副反応ということがある）を抑制できるためと本発明者らは考えている。

[0033] なお、触媒流動用セルを保持する治具やストッパーなどがセル外面や底部などに設けられていてもよく、これによって反応容器内の所定の位置に触媒流動用セル(1)が設置される。触媒流動用セル上部から、後記のノズル(2)および(3)ないし支持体(4)に吊り下げるようになっていてもよい。

[0034] 円筒状セルの内径 (D_1) は1～4 cm、さらには1～3 cmの範囲にあることが好ましい。

[0035] 円筒状セルの内径 (D_1) が小さいと、触媒の流動状態が悪化し、測定精度、再現性が不十分となる場合がある。円筒状セルの内径 (D_1) が大きすぎても、原料炭化水素油の横方向への拡散が不十分となるために触媒と炭化水素油との混合状態が悪化するためか、測定精度が低下したり、また、分解が不十分となる傾向がある。

[0036] また、円筒状セルの高さ (T) は2～14 cm、さらには3～12 cmの範囲にあることが好ましい。

[0037] ここで、円筒状セルの高さ (T) とは、セルの最下部からセルの最上部までをいう。

[0038] 円筒状セルの高さ (T) が低いものは、触媒が均一に流動するための高さが不十分となり、原料炭化水素油と触媒との混合状態が悪化するためか、測定精度が低下したり、また、分解が不十分となる傾向がある。

[0039] 円筒状セルの高さ (T) が高すぎても、試験する上では問題ないが、試験

装置が大きくなるため、微小活性試験法（MAT）としての上限はこの程度であればよい。

[0040] また、前記高さ（T）と前記内径（ D_I ）との比（T）／（ D_I ）は1．1～7．0、さらには1．5～6．5の範囲にあることが好ましい。

[0041] 前記比（T）／（ D_I ）が前記範囲内にあると、触媒の均一な流動状態が得られ、原料炭化水素油と触媒との混合状態を均一に行うことができるので、測定精度を高くできる。

[0042] また、触媒流動用セル(1)の内容積は5～40ml、さらには6～30mlの範囲にあることが好ましい。

[0043] 触媒流動用セル(1)の内容積が前記範囲にあると、少量の触媒充填量であっても好適な流動状態が得られるために、炭化水素油の接触分解試験結果の再現性が向上し、かつ、パイロット装置と極めて近似した反応結果が得られる。

[0044] 試験時の触媒流動用セル(1)の触媒の充填量は、触媒流動用セル(1)の内容積、触媒の粒子径分布、触媒の嵩比重等によっても異なるが、1～20g、さらには2～15gの範囲にあることが好ましい。

[0045] 触媒の充填量が少ないとは、触媒が少ないために均一な流動状態が得られず、触媒と原料炭化水素油との接触が不均一になり、また、原料炭化水素油の使用量を少なくするために生成物の回収率が低下し、試験精度が不十分となる傾向がある。触媒の充填量が多すぎても、原料炭化水素油の使用量も多くなるため、反応後のガス生成物の発生量が増大し、前記した触媒流動用セル(1)の内容積に対して過剰となるため反応容器の内圧が急激に高まる場合があり、流動状態が不均一になったり、触媒流動用ガス供給ノズル(3)に生成ガスが逆流する等のトラブルが起きやすく、試験精度が不十分となる場合がある。

[0046] なお、さらに触媒の充填量を増やして試験をしたい場合は、前記触媒流動用セル(1)の大きさを触媒量に比例させて大きくすることもできる。本発明の試験装置は商業用接触分解装置で使用される触媒の試験、開発を目的として

設計しており、触媒の平均粒子径は40～100 μ m、好ましくは50～80 μ mの範囲にある触媒を用いることが好ましい。

[0047] 触媒の平均粒子径が前記範囲にない場合は、好適な触媒流動状態が得られないために、試験精度が不十分となる場合がある。

[0048] 上記触媒の平均粒子径は、乾式マイクロメッシュシーブ法により、20、30、45、60、75、90、105、150 μ mで篩分けし、分級した各試料の重量%を求め、積算重量%をプロットし、50重量%値を平均粒子径とする。

[0049] また、触媒の嵩比重は0.5～1.1g/ml、さらには0.6～1.0の範囲にあることが好ましい。

[0050] 触媒の嵩比重が前記範囲にない場合も、好適な流動状態が得られないために、試験精度が不十分となる場合がある。

[0051] 上記触媒の嵩比重は、UOP Method 254-65に基づいて測定する。

[0052] 具体的な測定方法としては、触媒を600℃で2時間焼成し、冷却後、25mlシリンダーに触媒をあふれるまで注ぎ、シリンダー上面からあふれた触媒を水平にすり切り、触媒の重量を測定し、下記式により算出する。

[0053] 嵩比重 (g/ml) = 触媒重量 (g) / 25 (ml)

なお、触媒流動用セル(1)の最上部には、触媒の飛散を防止するために、フィルターを設けることができ、さらにはグラスウール等と併用することもできる。

[0054] 反応原料供給ノズル(2)

前記触媒流動セル(1)に反応原料を供給するためのノズル(2)が、セル内部に設けられる。かかる反応原料供給ノズル(2)は、先端が、触媒流動用セル(1)内で、かつ触媒を流動しうるように設置される。特に反応原料供給ノズル(2)は、前記した触媒流動用セル(1)下部の円錐状構造、あるいは半球状構造を有するとき、かかる構造の中心部にノズルの先端部が位置するように設けられていることが好ましい。

- [0055] 反応原料供給ノズル(2)の先端が、円錐状構造、あるいは半球状構造の中心部にあれば、触媒と原料炭化水素油の接触がより均一になり、試験精度が高い。
- [0056] 反応原料供給ノズル(2)の先端部の断面積は0.1～4 mm²、さらには0.2～2 mm²の範囲にあることが好ましい。
- [0057] 反応原料供給ノズル(2)の先端部の断面積が前記範囲にあると、安定的に反応原料を供給することができ、良好な試験精度が得られる。
- [0058] かかる反応原料供給用(2)は、外部の反応原料供給源からポンプなどによって、反応原料を触媒流動セル(2)へ導入する。
- [0059] 触媒流動用ガス供給ノズル(3)
前記反応原料供給ノズル(2)とともに、上部からの触媒流動用ガス供給ノズル(3)が、触媒流動用セル(1)に設けられる。接触反応では、触媒を流動させるために、通常、触媒流動用のガスが供給される。
- [0060] かかる触媒流動用ガス供給ノズル(3)は、触媒、原料油との接触効率を高めるために、下部の円錐状領域、あるいは半球状領域の中心部にノズルの先端部が位置するように設けられていることが好ましい。
- [0061] 触媒流動用ガス供給ノズル(3)の先端部が円錐状領域、あるいは半球状領域にあると、好適な触媒流動状態が得られるため、良好な試験精度が得られる。
- [0062] また、前記反応原料供給ノズル(2)と触媒流動用ガス供給ノズル(3)は近接して設けられていることが好ましい。両者が近接して設けられていると、流動用ガスで好適な流動状態となった触媒が原料炭化水素油と均一に接触するので、良好な試験精度を得ることができる。
- [0063] とくに本発明では、二重管を用い、内側の内管のノズルを反応原料供給ノズル(2)として、外側の外周管を触媒流動用ガス供給ノズル(3)として、一体化させたものを用いることが好ましい。
- [0064] 図1にはかかる二重管の一態様例を示している。
- [0065] このような二重管を反応原料供給ノズル(2)、触媒流動用ガス供給ノズル(3)

)として用いると、好適な流動状態となった触媒に原料炭化水素油を供給することができるので、良好な試験精度を得ることができる。さらに、流動用ガスは原料炭化水素油を均一に分散・拡散させる役割も有しており良好な試験精度を得ることができる。

[0066] なお、二重管の外周管を反応原料供給ノズル(2)として、内管を触媒流動用ガス供給ノズル(3)として用いることもできるが、この場合は触媒と原料炭化水素油の混合状態が低下し、試験精度が不十分となることもある。

[0067] 上記した反応原料供給ノズル(2)および触媒流動用ガス供給ノズル(3)は、所定範囲の反応原料を供給でき、また、触媒を均一な流動状態にできるように適宜設計して用いることができる。

[0068] 触媒流動用ガス供給ノズル(3)の先端部の断面積は0.2～8 mm²、さらには0.4～4 mm²の範囲にあることが好ましい。

[0069] 触媒流動用ガス供給ノズル(3)の先端部の断面積が前記範囲にあれば、触媒を均一な流動状態とすることができ、良好な試験精度が得られる。

[0070] なお、触媒流動用ガスとしては、不活性ガスを用いるが、本発明の装置では、経済性の観点から窒素ガスが推奨される。

[0071] 支持体(4)

前記反応原料供給ノズル(2)と触媒流動用ガス供給ノズル(3)を所定の位置に固定できるように支持体(4)が設けられている。

[0072] 支持体(4)を設けることによって、触媒の流動状態を一定に保ち、さらに原料炭化水素油の供給位置も一定に保つことができるため、優れた試験精度が得られる。

[0073] なお、触媒流動用セル(1)の支持体は図示していないが、適宜設けることができる。例えば、前記ノズル(2)(3)に触媒流動用セル(1)を掛ける形の支持体を設けることができる。

[0074] 生成物回収ライン(5)

反応容器(6)の下部には、生成物回収ライン(5)が設けられている。触媒流動セル内反応開始とともに留出する生成物（ガス状生成物、液状生成物）お

よび触媒流動用ガスは生成物回収ライン(5)より回収されて、組成分析などに供せられる。

[0075] 反応容器(6)

反応容器(6)は、主に前記した触媒流動用セル(1)、反応原料供給ノズル(2)、触媒流動用ガス供給ノズル(3)および支持体(4)を内包し、下部に生成物回収ライン(5)を有している。反応容器(6)の大きさ、形状等は前記した触媒流動用セル(1)を内包できるとともに、外部に設ける加熱炉(7)により均一に加熱できる構造であることが好ましい。

[0076] 加熱炉(7)、温度検出器(8)

前記反応容器(6)を内部に挿入できるように環状の加熱炉(7)が設けられている。加熱炉(7)は、所定の反応温度を保持するよう適宜調整される。加熱方式としては特に限定されず、周知のものを採用可能であり、温度検出器としては、通常熱電対など周知のものが使用される。

[0077] つぎに、本発明の流動接触分解用触媒の試験装置による試験方法について説明する。

[0078] 触媒

触媒としては、炭化水素油の流動接触分解用触媒であれば特に制限はなく試験することができる。このとき、平均粒子径、嵩比重は前記した範囲にあることが好ましい。

[0079] 触媒は、特許文献5および6に開示された結晶性アルミノシリケートゼオライト、無機酸化物マトリックス成分、結合材、粘土鉱物等の混合スラリーを噴霧乾燥して得た触媒（フレッシュ触媒ということがある）を用いることもできるが、商業用接触分解装置から抜き出した触媒（平衡触媒ということがある）等も用いることができる。

[0080] フレッシュ触媒の場合は、予め概ね650～850℃で水熱処理して擬平衡化させて測定することが好ましい。また、平衡触媒に含まれるNi、V、Fe等の金属成分をフレッシュ触媒に担持し、ついで、擬平衡化して測定することもできる。平衡触媒の場合は試験目的にもよるが、通常、加熱焼成し

て炭素分を除去して試験する。

[0081] 炭化水素油（原料油）

原料油としては、減圧蒸留軽油、常圧蒸留残差油、減圧蒸留残差油、脱アスファルト油、ライトサイクルオイル（LCO）、ヘビーサイクルオイル（HCO）あるいはこれらの混合油等を使用することができる。

[0082] 試験方法

まず、反応容器(6)内の触媒流動用セル(1)に所定量の触媒を充填し、ついで、反応容器(6)を加熱炉(7)内に設置し、ついで、流動用ガスを所定速度で供給して触媒流動用セル(1)内の触媒を流動化させ、触媒層の温度が所定の反応温度となるように昇温する。

[0083] 昇温後、原料油を反応原料供給ノズル(2)より所定速度で所定時間供給して反応させる。

[0084] 反応させながら、反応容器(6)の下部に設けられた生成物回収ライン(5)より生成物を回収し、 -10°C に冷却された冷却器で生成ガスおよび生成油を分離・定量した後、生成ガス、生成油に含まれる各成分を分離・定量する。

[0085] ガス成分の分離・定量は、たとえばガスクロマトグラフィー（(株)島津製作所製：GC-20B-3S）により、水素および炭素数1～6の炭化水素を分離、定量する。

[0086] 生成油の分離・定量は、ガスクロマトグフィー（(株)島津製作所製GC-2014）により、ガソリン、LCO、HCOを分離、定量する。

実施例

[0087] 以下、実施例及び比較例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例により何ら限定されるものではない。

[0088] [実施例1]

流動接触分解用触媒試験装置

流動接触分解用触媒の試験装置としては、図1に示される構成であり、反応容器6の高さが26cm、内径2.2cm、セル1は高さが7.7cm、内径1.6cm、底部は円錐上であり、円錐角は垂線から 45° であった。また

、ノズルは二重管構造であり、反応原料供給ノズル2の先端部の断面積は1.1 mm²であり、触媒流動用ガス供給ノズル3の先端部の断面積は、2.4 mm²であった。ノズル先端部は、セル1の円錐底部の中心の部位になるように設置されたものを用いた。

[0089] 触媒流動用セルの形状は円筒状であり、内径 (D_1) が1.6 cm、高さ (T) が7.7 cm、内容積が14.4 mlである。

[0090] 流動接触分解用触媒

触媒としては、日揮触媒化成(株)製：CVZ、平均粒子径が65 μ m、嵩比重が0.77 g/ml、ゼオライト含有量が25重量%を使用した。

[0091] 擬平衡化

流動接触分解用触媒（日揮触媒化成(株)製：CVZ、平均粒子径=65 μ m、嵩比重=0.77 g/ml、ゼオライト含有量=25重量%）を600℃で1時間焼成した後、ニッケルおよびバナジウムがそれぞれ3000 ppm、500 ppmとなるようにナフテン酸ニッケルおよびナフテン酸バナジウムのトルエン溶液を吸収させ、ついで110℃で乾燥後、600℃で1.5時間焼成し、ついで、810℃で12時間スチーム処理し、再度600℃で1時間焼成して擬平衡化した。

[0092] 反応試験

前記流動接触分解用触媒試験装置の触媒流動用セル(1)に擬平衡化した触媒4.8 gを充填し、流動化ガスとしてN₂ガスを30 ml (STP)/minの条件で供給して流動化させながら、550℃に昇温した。ついで、以下の条件で反応(NO. 1)を行った。

[0093] 反応(No. 1)

原料炭化水素油として脱硫常圧残油(DSAR)と脱硫減圧蒸留軽油(DSVG O)とを1:1で混合した油を0.096 g/secの通油速度で10秒間供給した。このとき、触媒/原料炭化水素油比(C/O):5、空間速度(WHSV):72 h⁻¹、反応時間は10 secである。

[0094] 反応開始とともに、生成物回収ライン(5)より生成物を回収し、ついで、原

料炭化水素油供給終了後は反応原料供給ノズル(2)に30ml/min、かつ、触媒流動用ガス供給ノズル(3)に30ml/minの条件でN₂ガスを供給しながら、触媒上に残った生成物を回収した。その後、-10℃に冷却された冷却器で生成ガスおよび生成油を分離・定量した後、生成ガス、生成油に含まれる各成分を分離・定量した。

[0095] 反応終了後、触媒を触媒流動用セル(1)から取り出し、触媒上に残ったコークを、炭素分析装置（（株）堀場製作所製E M I A - 3 2 1 V）により定量した。分離・定量結果を基に転化率、各成分の収率を下記の規定に基づいて求めた。

[0096] ガソリンの沸点範囲：36～204℃ ライトサイクルオイル（LCO）の沸点範囲：204～343℃ ヘビーサイクルオイル（HCO）の沸点範囲：343℃以上

転化率（重量％）＝100－（LCO重量％＋HCO重量％）（重量％）

反応（NO. 2）

反応（NO. 1）において、触媒5.76gを充填し、原料炭化水素油を0.096g/secの通油速度で10秒間供給し、触媒／原料炭化水素油比（C／O）：6、空間速度（WHSV）：57hr⁻¹、反応時間は10secとした以外は同様にして反応（NO. 2）を行い、転化率、各成分の収率を求めた。

[0097] 反応（NO. 3）

反応（NO. 1）において、触媒6.72gを充填し、原料炭化水素油を0.096g/secの通油速度で10秒間供給し、触媒／原料炭化水素油比（C／O）：7、空間速度（WHSV）：49hr⁻¹、反応時間は10secとした以外は同様にして反応（NO. 3）を行い、転化率、各成分の収率を求めた。

[0098] 反応NO. 1～3の結果を転化率vs各成分の収率との関係としてグラフにプロットし、グラフから、転化率が68重量％での各成分の収率を求め、結果を表に示した。また、次の参考例1の結果における各成分の収率との差

分を表に示した。

[参考例 1]

流動接触分解用触媒試験装置

図 4 に示す従来から知られている触媒循環再生方式のパイロットプラント（日揮触媒化成(株)製：M i d g e t - 2）を用いて性能評価試験を行った。反応塔底部（41）の径は、1.28cmであり、反応塔頂部（42）の径は下部最細部0.94cm、上部最太部2.14cmであり、反応塔の全高さは81.7cmであった。

[0099] 流動接触分解用触媒

実施例 1 と同様にして擬平衡化した触媒を使用した。

[0100] 反応試験

触媒循環式の流動接触分解用触媒試験装置（日揮触媒化成(株)製：M i d g e t - 2）に擬平衡化した触媒 2 kg を仕込み、触媒を循環させながら、原料炭化水素油として脱硫常圧残油（D S A R）と脱硫減圧蒸留軽油（D S V G O）とを 1 : 1 で混合した油を 10 g / m i n の速度で供給した。このとき、反応塔頂部の温度を 520℃、反応塔底部の温度を 550℃となるよう、電気ヒーターで温度調節した。

[0101] 反応後の触媒はストリッパー(45)、リフトライン(46)を通り、再生塔(47)へ移送され、680℃の温度で空気を供給しながら、再生触媒上のコーク量が0.05質量%以下となるよう再生した。再生触媒は反応塔に循環させた。

[0102] 反応（NO. 1）

上記において、触媒循環量を 50 g / m i n、触媒／原料炭化水素油比（C / O）：5 の条件で反応を行った。

[0103] 得られた生成物は -20℃に冷却したフラクショネータで生成油と生成ガスに分けて回収した後、各成分を分離・定量した。

[0104] 転化率、各成分の収率は実施例 1 と同様の規定により求めた。

[0105] 反応（NO. 2）

上記において、触媒循環量を 70 g/min 、触媒／原料炭化水素油比（ C/O ）：7の条件で反応（NO. 2）を行った。

[0106] 得られた生成物は反応（NO. 1）と同様に分離・定量した。

[0107] 反応（NO. 3）

上記において、触媒循環量を 80 g/min 、触媒／原料炭化水素油比（ C/O ）：8の条件で反応（NO. 3）を行った。

[0108] 得られた生成物は反応（NO. 1）と同様に分離・定量した。

[0109] 反応NO. 1～3の結果を転化率 $v s$ 各成分の収率との関係としてグラフにプロットし、グラフから、転化率が68重量%での各成分の収率を求め、結果を表に示した。

[比較例1]

固定床接触分解触媒の試験装置

図3に示す、固定床接触分解触媒の試験装置（日揮触媒化成(株)製：ASTM-MAT）を使用した。ASTM-MATは、反応器34の内径が 1.56 cm 、高さが 25.7 cm であり、原料油供給ノズル32の断面積は 0.6 mm^2 である。

[0110] 流動接触分解用触媒

実施例1と同様にして擬平衡化した触媒を使用した。

[0111] 反応試験

固定床接触分解触媒の試験装置（日揮触媒化成(株)製：ASTM-MAT）の反応器下部にガラスウールを詰め、その上に、実施例1と同様にして擬平衡化した触媒 4 g を充填し、その上にガラスウールを詰めてセットした。

[0112] 反応（NO. 1）

反応器内温度を 550°C とし、原料炭化水素油として脱硫常圧残油（DSAR）と脱硫減圧蒸留軽油（DSVGO）とを1：1で混合した油を 0.0177 g/sec の通油速度で75秒間供給した。このとき、触媒／原料炭化水素油比（ C/O ）：3、空間速度（WHSV）： 16 hr^{-1} 、反応時間は 75 sec である。

[0113] 反応開始とともに、生成物回収ラインより生成物を回収し、ついで、原料炭化水素油供給終了後は反応原料供給ノズル(32)に30mlの条件でN₂ガスを供給しながら、触媒上に残った生成物を回収した。その後、-10℃に冷却された冷却器で生成ガスおよび生成油を分離・定量した後、生成ガス、生成油に含まれる各成分を分離・定量した。

[0114] 反応終了後、触媒を触媒流動用セル(1)から取り出し、触媒上に残ったコークを、炭素分析装置（（株）堀場製作所製E M I A - 3 2 1 V）により定量した。

[0115] 転化率、各成分の収率は実施例1と同様の規定により求めた。

[0116] 反応（NO. 2）

反応（NO. 1）において、原料炭化水素油の通油速度は0.0177g/secのままで供給時間を64.4秒間とし、触媒／原料炭化水素油比（C／O）：3.5、反応時間：64.4secとした以外は同様にして反応（NO. 2）を行い、転化率、各成分の収率を求めた。

[0117] 反応（NO. 3）

反応（NO. 1）において、原料炭化水素油の通油速度は0.0177g/secのままで供給時間を56.4秒間とし、触媒／原料炭化水素油比（C／O）：4、反応時間：56.4secとした以外は同様にして反応（NO. 3）を行い、転化率、各成分の収率を求めた。

[0118] 反応NO. 1～3の結果を転化率vs各成分の収率との関係としてグラフにプロットし、グラフから、転化率が68重量%での各成分の収率を求め、結果を表に示した。また、前記参考例1の結果における各成分の収率との差分を表に示した。

[0119] [比較例2]

流動接触分解用触媒試験装置

図2に示す、流動接触分解用触媒の試験装置（Kayser社製：ACE-MAT、モデルR+）を使用した。

[0120] かかる反応器21の下部内径は1.58cm、上部内径は2.29cm、

全高さは38.4 cmであり、原料油および分散用ガス供給ノズル22の原料供給部分断面積は0.2 mm²、分散用ガス供給部分断面積は1.8 mm²であった。

[0121] 流動接触分解用触媒

実施例1と同様にして擬平衡化した触媒を使用した。

[0122] 反応試験

流動接触分解用触媒の試験装置（Kayser社製：ACE-MAT、モデルR+）の反応器に実施例1と同様にして擬平衡化した触媒9 gを充填し、以下の条件で反応を行った。

[0123] 反応（NO. 1）

反応器内温度を550℃とし、原料炭化水素油として脱硫常圧残油（DSAR）と脱硫減圧蒸留軽油（DSVGO）とを1：1で混合した油を0.02 g/secの通油速度で120秒間供給した。このとき、触媒／原料炭化水素油比（C／O）：3.75、空間速度（WHSV）：8 hr⁻¹、反応時間は120 secである。

[0124] 反応開始とともに、生成物回収ライン(24)より生成物を回収し、ついで、原料炭化水素油供給終了後N₂ガスを供給して触媒上の生成物を回収した。回収した生成物を-15℃に冷却した冷却器で生成ガスおよび生成油に分離・定量した後、生成ガス、生成油に含まれる各成分を分離・定量した。その後、空気雰囲気下で反応器を700℃に昇温し、触媒に残ったコークを燃焼しながら、カーボン分析装置（Servomex社製1440D）でコークを定量した。

[0125] 転化率、各成分の収率は実施例1と同様の規定により求めた。

[0126] 反応（NO. 2）

反応（NO. 1）において、原料炭化水素油の通油速度は0.02 g/secのままで供給時間を90秒間とし、触媒／原料炭化水素油比（C／O）：5、反応時間：90 secとした以外は同様にして反応（NO. 2）を行い、転化率、各成分の収率を求めた。

[0127] 反応 (NO. 3)

反応 (NO. 1) において、原料炭化水素油の通油速度は 0.02 g/s のままで供給時間を 75 秒間とし、触媒／原料炭化水素油比 (C/O) : 6、反応時間 : 75 sec とした以外は同様にして反応 (NO. 3) を行い、転化率、各成分の収率を求めた。

[0128] 反応 NO. 1 ~ 3 の結果を転化率 vs 各成分の収率との関係としてグラフにプロットし、グラフから、転化率が 68 重量% での各成分の収率を求め、結果を表に示した。また、前記参考例 1 の結果における各成分の収率との差分を表に示した。

[0129] [表1]

		実施例 1	参考例 1	比較例 1	比較例 2
条件		550°C	520°C	550°C	550°C
H ₂	%	0.33 (-0.24)	0.57	0.75 (+0.18)	0.49 (-0.08)
C ₁	%	0.6 (-0.1)	0.7	1.2 (+0.5)	1.0 (+0.3)
C ₂ + C ₂₌	%	1.2 (+0.1)	1.1	1.8 (+0.7)	1.3 (+0.2)
LPG	%	13.2 (+1.2)	12	16.8 (+4.8)	16.7 (+4.7)
C ₃	%	0.5 (-0.1)	0.6	1.1 (+0.5)	1.0 (+0.4)
C ₃₌	%	4.3 (+0.1)	4.2	5.6 (+1.4)	5.2 (+1.0)
n-C ₄	%	0.4 (±0)	0.4	0.7 (+0.3)	0.7 (+0.3)
i-C ₄	%	1.9 (+0.3)	1.6	2.3 (+0.7)	2.6 (+1.0)
C ₄₌	%	6.1 (+0.9)	5.2	7.1 (+1.9)	7.2 (+2.0)
Gasoline	%	46.7 (-1.0)	47.7	40.5 (-7.2)	42.0 (-5.7)
LCO	%	18.3 (-1.9)	20.2	17.5 (-2.7)	17.7 (-2.5)
HCO	%	13.7 (+1.9)	11.8	14.5 (+2.7)	14.3 (+2.5)
Coke	%	6.0 (+0.1)	5.9	6.9 (+1.0)	6.5 (+0.6)
LPG olefinicity	-	0.79 (+0.01)	0.78	0.76 (-0.02)	0.74 (-0.05)
Olefins in Gasoline	%	36.4(+1.7)	34.7	-	-

()内は参考例 1 との差分

[0130] 上記実施例の結果から、実施例 1 の試験装置は、パイロット試験装置の参考例 1 の試験結果との差が小さく、パイロット試験装置と、ほぼ同様の結果が示されることが判明した。一方、特許文献 7 の試験装置を使用した比較例 2 では、LPG、ガソリン生成率で参考例 1 の試験結果との差が大きくなっていた。

産業上の利用可能性

[0131] 本発明の試験装置を採用すれば、商業用接触分解装置における、流動接触分解用触媒の評価、商業用接触分解装置から抜き出した触媒の評価を小規模

試験装置で行うことができる。このため、接触分解触媒の研究開発に大きく寄与しうる試験装置である。

符号の説明

- [0132]
- 1 触媒流動用セル
 - 2 反応原料供給ノズル
 - 2' 原料油供給ポンプ
 - 3 触媒流動用ガス供給ノズル
 - 3' 触媒流動用ガス供給源
 - 4 ノズル用支持体
 - 5 生成物回収ライン
 - 6 反応容器
 - 7 加熱炉
 - 8 熱電対（温度検出器）
 - 21 反応器（触媒流動床）
 - 22 原料油および分散用ガス供給ノズル
 - 23 触媒流動用ガス供給ノズル
 - 23' 触媒流動用ガス供給ライン
 - 24 生成物回収ライン
 - 25 加熱炉
 - 26 熱電対（温度検出器）
 - 31 触媒層（固定床）
 - 32 原料油供給ノズル
 - 32' 原料油供給ポンプ
 - 33 パージ用ガス供給ライン
 - 34 反応器
 - 35 加熱炉
 - 36 熱電対（温度検出器）
 - 41 反応塔底部

- 42 反応塔頂部
- 43 原料油供給ライン
- 44 セパレーター
- 45 ストリッパー
- 46 リフトライン
- 47 再生塔
- 48 触媒輸送ライン
- 49 触媒トラップ
- 50 生成油回収タンク
- 51 フラクショネータ
- 52 生成ガス

請求の範囲

- [請求項1] 内部に触媒流動用セル(1)と、該触媒流動用セル(1)上に、上部からの反応原料供給ノズル(2)と触媒流動用ガス供給ノズル(3)が設けられ、下部に生成物回収ライン(5)が設けられた反応容器(6)からなることを特徴とする流動接触分解用触媒試験装置。
- [請求項2] 前記触媒流動用セル(1)が円筒状であり、内径 (D_1) が $1 \sim 4 \text{ cm}$ の範囲にあり、高さ (T) が $2 \sim 14 \text{ cm}$ の範囲にあり、高さ (T) と内径 (D_1) との比 ($T / (D_1)$) が $1.1 \sim 7.0$ の範囲にあり、セルの底部が下に凹の円錐状構造または半球状構造であることを特徴とする請求項1に記載の流動接触分解用触媒試験装置。
- [請求項3] 前記触媒流動用セル(1)の内容積が $5 \sim 40 \text{ ml}$ の範囲にあることを特徴とする請求項1または2に記載の流動接触分解用触媒試験装置
- [請求項4] 試験時の前記触媒流動用セル(1)の触媒充填量が $1 \sim 20 \text{ g}$ の範囲にあることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の流動接触分解用触媒試験装置。
- [請求項5] 前記触媒の平均粒子径が $40 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にあり、嵩比重が $0.5 \sim 1.1 \text{ g/ml}$ の範囲にあることを特徴とする請求項4に記載の流動接触分解用触媒試験装置。