

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2020-509112

(P2020-509112A)

(43) 公表日 令和2年3月26日(2020.3.26)

(51) Int.Cl.

C10G 11/05 (2006.01)
C07C 4/06 (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01)
C07C 11/08 (2006.01)

F 1

C10G 11/05
C07C 4/06
C07C 11/04
C07C 11/06
C07C 11/08

テーマコード(参考)

4G169
4H006
4H039
4H129

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-544650 (P2019-544650)
(86) (22) 出願日 平成30年2月16日 (2018.2.16)
(85) 翻訳文提出日 令和1年9月6日 (2019.9.6)
(86) 國際出願番号 PCT/US2018/018494
(87) 國際公開番号 WO2018/156431
(87) 國際公開日 平成30年8月30日 (2018.8.30)
(31) 優先権主張番号 62/462,691
(32) 優先日 平成29年2月23日 (2017.2.23)
(33) 優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(71) 出願人 316017181
サウジ アラビアン オイル カンパニー
S a u d i A r a b i a n O i l C
o m p a n y
サウジアラビア国 31311 ダーラン
ピオ一 ボックス 5000
(74) 代理人 100073184
弁理士 柳田 征史
(74) 代理人 100123652
弁理士 坂野 博行
(74) 代理人 100175042
弁理士 高橋 秀明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】クラッキング触媒を利用して炭化水素流をクラッキングするためのシステムおよび方法

(57) 【要約】

1つ以上の実施形態によれば、炭化水素供給流は、炭化水素供給流を反応器ユニット内でクラッキング触媒と接触させることを含む方法によりクラッキングされ得る。炭化水素供給流は、少なくとも40度のAPI比重を有してもよい。クラッキング触媒は、1種以上のバインダー材料と、1種以上のマトリックス材料と、^{*}B E A骨格型ゼオライトと、を含んでもよい。

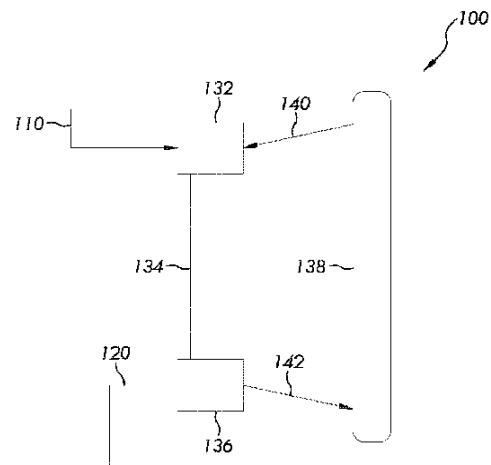


FIG. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

炭化水素供給流をクラッキングするための方法であって、前記方法が、
前記炭化水素供給流を反応器ユニット内でクラッキング触媒と接触させることであって
、前記炭化水素供給流が、少なくとも 40 度の API 比重を有し、前記クラッキング触媒
が、

全クラッキング触媒の 5 重量 % ~ 35 重量 % の量の 1 種以上のバインダー材料と、

前記全クラッキング触媒の 25 重量 % ~ 65 重量 % の量の 1 種以上のマトリックス材
料と、

前記全クラッキング触媒の 5 重量 % ~ 45 重量 % の量の * BEA 骨格型ゼオライトと
、を含み、前記クラッキング触媒中の全ゼオライトの少なくとも 80 重量 % が、* BEA
骨格型ゼオライトである、ことを含む、方法。10

【請求項 2】

前記炭化水素供給流が、45 度 ~ 65 度の API 比重を有する、請求項 1 に記載の方法
。

【請求項 3】

前記 * BEA 骨格型ゼオライトの量が、前記全クラッキング触媒の 30 重量 % ~ 45 重
量 % である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記クラッキング触媒中の前記全ゼオライトの量が、前記クラッキング触媒の 10 重量
% ~ 50 重量 % である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。20

【請求項 5】

前記クラッキング触媒中の前記全ゼオライトの少なくとも 99 重量 % が、* BEA 骨格
型ゼオライトである、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

前記マトリックス材料のうちの 1 種以上が、カオリンである、請求項 1 ~ 5 のいずれか
に記載の方法。

【請求項 7】

触媒対油重量比が、7 ~ 10 である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

前記炭化水素供給流を、前記クラッキング触媒と前記接触させることが、エチレン、プロピレン、およびブテンから選択される少なくとも 20 重量 % の軽質オレフィンを含む生成物流を生成する、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。30

【請求項 9】

前記炭化水素供給流を形成するために、200 ~ 400 の分留温度で原油を分留す
ることをさらに含む、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

前記 * BEA 骨格型ゼオライトが、ゼオライトベータを含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか
に記載の方法。

【請求項 11】

炭化水素供給流をクラッキングするための方法であって、前記方法が、

前記炭化水素供給流を反応器ユニット内でクラッキング触媒と接触させることであって
、前記炭化水素供給流が、少なくとも 40 度の API 比重を有し、前記クラッキング触媒
が、

全クラッキング触媒の 5 重量 % ~ 35 重量 % の量の 1 種以上のバインダー材料と、

前記全クラッキング触媒の 25 重量 % ~ 65 重量 % の量の 1 種以上のマトリックス材
料と、

前記全クラッキング触媒の 5 重量 % ~ 45 重量 % の量の * BEA 骨格型ゼオライトと
、

前記全クラッキング触媒の 5 重量 % ~ 45 重量 % の量の MFI 骨格型ゼオライトと、40

を含む、ことを含む、方法。

【請求項 1 2】

前記クラッキング触媒中の全ゼオライトの少なくとも 99 重量 % が、^{*} B E A 骨格型ゼオライト、M F I 骨格型ゼオライト、または^{*} B E A 骨格型ゼオライトと M F I 骨格型ゼオライトとの組み合わせである、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記炭化水素供給流が、原油原料の軽質留分である、請求項 1 1 または 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

触媒対油重量比が、7 ~ 10 である、請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれかに記載の方法。 10

【請求項 1 5】

前記軽質炭化水素流を、前記クラッキング触媒と前記接触させることが、エチレン、プロピレン、およびブテンから選択される少なくとも 20 重量 % の軽質オレフィンを含む生成物流を生成する、請求項 1 1 ~ 1 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 6】

前記 M F I 骨格型ゼオライトが、Z S M - 5 を含み、前記^{*} B E A 骨格型ゼオライトが、ゼオライトベータを含む、請求項 1 1 ~ 1 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 7】

200 ~ 400 の分留温度で原油を分留して、前記炭化水素供給流を形成することをさらに含む、請求項 1 1 ~ 1 6 のいずれかに記載の方法。 20

【請求項 1 8】

炭化水素供給流をクラッキングするためのシステムであって、前記システムが、反応器と、

前記反応器に流入する炭化水素供給流であって、前記炭化水素供給流が、少なくとも 40 度の A P I 比重を有する、炭化水素供給流と、

前記反応器から流出する生成物流と、

少なくとも前記反応器内に配置されたクラッキング触媒であって、前記クラッキング触媒が、

全クラッキング触媒の 5 重量 % ~ 35 重量 % の量の 1 種以上のバインダー材料と、

前記全クラッキング触媒の 25 重量 % ~ 65 重量 % の量の 1 種以上のマトリックス材料と、 30

前記全クラッキング触媒の 5 重量 % ~ 45 重量 % の量の^{*} B E A 骨格型ゼオライトと、を含む、クラッキング触媒と、を含む、システム。

【請求項 1 9】

前記クラッキング触媒中の全ゼオライトの少なくとも 80 重量 % が、^{*} B E A 骨格型ゼオライトである、請求項 1 8 に記載のシステム。

【請求項 2 0】

前記炭化水素供給流が、45 度 ~ 65 度の A P I 比重を有する、請求項 1 8 または 1 9 に記載のシステム。

【請求項 2 1】

前記炭化水素供給流が、原油原料の留分である、請求項 1 8 ~ 2 0 のいずれかに記載のシステム。

【請求項 2 2】

前記反応器ユニットが、流動床反応器である、請求項 1 8 ~ 2 1 のいずれかに記載のシステム。

【請求項 2 3】

前記クラッキング触媒中の前記全ゼオライトの量が、前記クラッキング触媒の 10 重量 % ~ 50 重量 % である、請求項 1 8 ~ 2 2 のいずれかに記載のシステム。

【請求項 2 4】

前記^{*} B E A 骨格型ゼオライトが、ゼオライトベータを含む、請求項 1 8 ~ 2 3 のいず 50

れかに記載のシステム。

【請求項 25】

前記クラッキング触媒が、5重量%～25重量%のMFI骨格型ゼオライトをさらに含む、請求項18～24のいずれかに記載のシステム。

【請求項 26】

前記MFI骨格型ゼオライトが、ZSM-5を含む、請求項25に記載のシステム。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本出願は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる、2017年2月23日出願の米国仮特許出願第62/462,691号に対する優先権を主張する。 10

【技術分野】

【0002】

本開示は、炭化水素のクラッキングに関し、より詳細には、ゼオライト含有触媒系により軽質炭化水素をクラッキングするためのシステムおよび方法に関する。

【背景技術】

【0003】

エチレン、プロピレン、およびブテンなどの軽質オレフィンは、石油化学産業の大部分の基本中間体である。それらは主に、石油ガスおよび、ナフサ、灯油、またはさらには軽油などの留出物の熱クラッキング（「蒸気熱分解」または「蒸気クラッキング」と呼ばれることがある）によって得られる。しかしながら、これらの基本中間体化合物の需要が増加するにつれて、石油ガスおよび留出物を原料として利用する伝統的な熱クラッキングプロセス以外の他の生産源を考慮しなければならない。 20

【0004】

これらの中間体化合物はまた、軽油または残留物などの重質原料を転化する精製流動接触分解（FCC）プロセスによって製造され得る。例えば、プロピレン製造のための重要な供給源は、軽油または残留物などの留出物原料のクラッキングに由来する精製プロピレンである。しかしながら、これらの原料は、通常限定的であり、精製装置内のいくつかの高価でエネルギー集約型の処理工程から生じる。

【発明の概要】

【0005】

したがって、ブテンなどのこれらの中間石油化学製品の需要がさらに高まっていることを考えると、原油または原油流の一部などの他の種類の供給原料からこれらの中間体化合物を製造するプロセスおよび触媒系が必要である。本開示は、本開示において超軽質原油または超軽質原油の一部などの原料燃料の直接転化による「システム生成物」と称する場合がある、これらの中間体化合物を製造するためのプロセスおよびクラッキング触媒に関する。例えば、いくつかの実施形態において、原油流を2つ以上の留分に分割してもよく、少なくとも軽質留分（すなわち、より高い平均沸点を有する留分）を本開示の触媒組成物との接触によって処理してもよい。超軽質原油などの原油原料の軽質留分由来の軽質オレフィンの転化が、これらの中間体化合物を製造する際に他の原料と比較して有益であり得るのは、供給原材料がより広く入手可能であるか、処理コストが安価であるか、またはその両方であり得るからである。しかしながら、軽質炭化水素を軽質オレフィンに選択的に転化するために、新規クラッキング触媒が必要とされている。 40

【0006】

1つ以上の実施形態によれば、炭化水素供給流は、反応器ユニット内で炭化水素供給流をクラッキング触媒と接触させることを含む方法によって、クラッキングすることができる。炭化水素供給流は、少なくとも40度のAPI比重を有してもよい。クラッキング触媒は、全クラッキング触媒の5重量パーセント（重量%）～35重量%の量の1種以上のバインダー材料と、全クラッキング触媒の25重量%～65重量%の量の1種以上のマトリックス材料と、全クラッキング触媒の5重量%～45重量%の量の*BEA骨格型ゼオ

ライトと、を含んでもよく、クラッキング触媒中の全ゼオライトの少なくとも 80 重量 % は、* B E A 骨格型ゼオライトである。

【0007】

別の実施形態によれば、炭化水素供給流をクラッキングするためのシステムは、反応器と、反応器に流入する炭化水素供給流と、反応器から流出する生成物流と、少なくとも反応器内に配置されたクラッキング触媒と、を含んでもよい。炭化水素供給流は、少なくとも 40 度の A P I 比重を有してもよい。クラッキング触媒は、全クラッキング触媒の 5 重量 % ~ 35 重量 % の量の 1 種以上のバインダー材料と、全クラッキング触媒の 25 重量 % ~ 65 重量 % の量の 1 種以上のマトリックス材料と、全クラッキング触媒の 5 重量 % ~ 45 重量 % の量の * B E A 骨格型ゼオライトと、を含んでもよく、クラッキング触媒中の全ゼオライトの少なくとも 80 重量 % は、* B E A 骨格型ゼオライトである。

10

【0008】

さらに別の実施形態によれば、炭化水素供給流は、反応ユニット内で炭化水素供給流をクラッキング触媒と接触させることを含む方法によってクラッキングしてもよい。炭化水素供給流は、少なくとも 40 度の A P I 比重を有してもよい。クラッキング触媒は、全クラッキング触媒の 5 重量 % ~ 30 重量 % の量の 1 種以上のバインダー材料と、全クラッキング触媒の 30 重量 % ~ 60 重量 % の量の 1 種以上のマトリックス材料と、全クラッキング触媒の 5 重量 % ~ 45 重量 % の量の * B E A 骨格型ゼオライトと、全クラッキング触媒の 5 重量 % ~ 45 重量 % の量の M F I 骨格型ゼオライトと、を含んでもよい。

20

【0009】

さらに別の実施形態によれば、炭化水素供給流をクラッキングするためのシステムは、反応器と、反応器に流入する炭化水素供給流と、反応器から流出する生成物流と、少なくとも反応器内に配置されたクラッキング触媒と、を含んでもよい。炭化水素供給流は、少なくとも 40 度の A P I 比重を有してもよい。クラッキング触媒は、全クラッキング触媒の 5 重量 % ~ 30 重量 % の量の 1 種以上のバインダー材料と、全クラッキング触媒の 30 重量 % ~ 60 重量 % の量の 1 種以上のマトリックス材料と、全クラッキング触媒の 5 重量 % ~ 45 重量 % の量の * B E A 骨格型ゼオライトと、全クラッキング触媒の 5 重量 % ~ 45 重量 % の量の M F I 骨格型ゼオライトと、を含んでもよい。

【0010】

本開示に記載された技術のさらなる特徴および利点は、以下の詳細な説明に記載され、部分的には、明細書の記載から当業者に容易に明らかになるか、または以下の詳細な説明、特許請求の範囲、ならびに添付の図面を含む、本開示に記載される技術を実施することによって認識されるであろう。

30

【図面の簡単な説明】

【0011】

本開示の特定の実施形態の以下の詳細な説明は、同様の構造が同様の参照番号で示されている以下の図面と併せて読むと最もよく理解することができる。

【図 1】本開示に記載の 1 つ以上の実施形態による、流動接触分解反応器ユニットの実施形態の一般化された概略図である。

【図 2】本開示に記載の 1 つ以上の実施形態による、アラブエクストラライト原油の例示的な留分について沸点データを示す図である。

40

【図 3】本開示に記載の 1 つ以上の実施形態による、流動接触分解反応器ユニットの実施形態の一般化された別の概略図である。

【0012】

図 1 の簡略化した概略図および記載を説明するために、ある特定の化学処理操作の当業者に用いられ得るおよび公知であり得る多数のバルブ、温度センサ、電子コントローラなどは、含まれていない。さらに、例えば、空気供給、触媒ホッパー、および煙道ガス処理などの精製装置のような従来の化学処理操作に多くの場合含まれる付随する構成要素は、図示されていない。これらの構成要素は、開示された本実施形態の趣旨および範囲内にあることを理解されたい。しかしながら、本開示に記載されているような動作構成要素は、

50

本開示に記載された実施形態に追加されてもよい。

【0013】

図面中の矢印は、プロセス流を指すことにさらに留意されたい。しかしながら、矢印は、2つ以上のシステム構成要素間でプロセス蒸気を移送するのに役立ち得る移送ラインを等価的に指してもよい。加えて、システムの構成要素に接続する矢印は、それぞれの所定のシステムの構成要素の流入口または流出口を定義する。矢印の方向は、矢印によって示される物理的移送ライン内に含まれる材料の流れの主な移動方向に概ね対応する。さらに、2つ以上のシステムの構成要素を接続しない矢印は、図示されたシステムから流出する生成物流または図示されたシステムに流入するシステム流入流を示す。生成物流は、付随する化学処理システムでさらに処理されてもよく、または最終製品として市販されてもよい。システム流入流は、付随する化学処理システムから移送される流れであってもよく、または未処理の原料流であってもよい。

10

【0014】

加えて、図面の矢印は、あるシステム構成要素から別のシステム構成要素に流れを搬送するプロセスステップを概略的に図示してもよい。例えば、あるシステムの構成要素から別のシステムの構成要素を指示する矢印は、別のシステムの構成要素にシステムの構成要素流出物を「送る」ことを表してもよく、あるシステムの構成要素から「流出する」または「除去される」プロセス流の含有物を含み、その生成物流の含有物を別のシステム構成要素に「導入する」ことを含んでもよい。

20

【0015】

ここで、様々な実施形態をより詳細に参照し、そのいくつかの実施形態が添付の図面に示される。可能な限り、図面全体を通して同一または類似の部分を指すために同一の参照番号が使用されることとなる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

原油または原油流の留分などの炭化水素供給流を処理して、エチレン、プロピレン、またはブテンのうちの1種以上を含む流れなどの石油化学製品にするためのシステムおよび方法の様々な実施形態が、本開示に記載されている。一般に、炭化水素供給流の処理は、クラッキング触媒と炭化水素供給流を接触させることによる、炭化水素供給流のクラッキングを含んでもよい。1つ以上の実施態様によれば、炭化水素供給流は、比較的軽質の原油、例えば、超軽質原油の軽質留分を含んでもよい。クラッキング触媒は、^{*}BEA骨格型ゼオライトを含んでもよい。追加の実施形態によれば、クラッキング触媒は、(ゼオライトベータなどであるが、これらに限定されない)^{*}BEA骨格型ゼオライトおよび(ZSM-5などであるが、これらに限定されない)MFI骨格型ゼオライトを含むゼオライト混合物を含んでもよい。^{*}BEAおよびMFIは、国際純正・応用化学連合(IUPAC)によって制定された、それぞれ対応する3文字コードによって識別されるゼオライト骨格型を指すことを理解されたい。ゼオライトに加えて、クラッキング触媒は、限定することなく、1種以上のマトリックス材料、1種以上のバインダー材料、またはその両方などの他の材料を含んでもよい。クラッキング触媒は、炭化水素供給流を、限定することなく、乾性ガス(すなわち、水素ガス、メタン、およびエタンのうちの1種以上)、液化石油ガス(すなわち、プロパンおよびブタンのうちの1種以上)、軽質オレフィン(すなわち、エチレン、プロピレン、およびブテンのうちの1種以上)、ガソリン(すなわち、アルカン、シクロアルカン、およびオレフィンを含む分子当たり4~12個の炭素を有する炭化水素)、またはコークスのうちの1種以上を含み得る生成物流に転化することができる。供給流の全ての炭化水素がクラッキング触媒によってクラッキングされるわけではなく、一般に、主としてより重質の成分がクラッキングされることを理解されたい。

30

【0017】

本開示に記載されるいくつかの実施形態によれば、クラッキング触媒との接触によって生成物流に転化される炭化水素供給流は、アラブエクストラライト原油などの比較的軽質の原油、または同様の特性を持つ他の原油の留分などの、原油流の留分を含んでもよく、

40

50

原油流の留分から本質的になってもよく、または原油流の留分から完全になってもよい。例えば、炭化水素供給流は、比較的大きな米国石油協会（A P I）比重を有してもよい。例えば、炭化水素供給流のA P I比重は、少なくとも30度、少なくとも40度、またはさらには少なくとも50度であってもよい。例えば、一実施形態において、炭化水素供給流は、アラブエクストラライト原油の軽質留分を含むか、または軽質留分からなり、アラブエクストラライト原油の軽質留分の含有物のいずれかの最高沸点が200～400の温度である（そのため原油が200～400の温度で分留された）。本開示に記載されるように、「原油」は、それぞれ対応する供給源からの、採取後に最小限に処理された、または処理されなかつた燃料を指す。例えば、原油は、水素化処理などにより、硫黄、重金属、窒素、または芳香族化合物のうちの1種以上の不要な不純物の部分的なまたは完全な除去などによって、最小限に処理された炭化水素原料を含んでもよい。さらに、現在記載されているいくつかの実施形態は、原油原料のクラッキングに関するが、他の実施形態は、原油原料の留分または部分的に精製された炭化水素原料のクラッキングに関し得ることを理解されたい。

【0018】

理論に束縛されるものではないが、クラッキング触媒におけるゼオライトベータなどの^{*} B E A骨格型ゼオライトの使用は、軽質オレフィンの収量を高めた生成物流への炭化水素供給流の転化を促進すると考えられる。例えば、ゼオライトベータの利用は、原油原料の軽質成分からのプロピレンの形成を促進することができる。例えば、ゼオライトベータの利用は、単独でまたはZ S M - 5などの1種以上の他のゼオライトと組み合わせて、原油原料の軽質部分からの軽質オレフィンの形成を促進することができる。さらに、理論に束縛されるものではないが、ゼオライトベータは、水素移行活性が低いためにオレフィンへの高い傾向を有すると考えられ、ゼオライトベータは、ゼオライトベータの表面に存在する骨格アルミニウムに付随するヒドロキシル基のより強い酸性度により、ゼオライトYよりも活性が高くてよい。ゼオライトベータはまた、堆積した金属不純物の存在下で厳しい接触分解操作条件に耐えることができ、ゼオライトYなどの他のいくつかのゼオライトよりも水熱安定性が高く、バナジウム堆積に対して耐性であってもよい。いくつかの実施形態において、ゼオライトYとは対照的に、ゼオライトベータの別の利点は、ゼオライトYが1.5～3.0の限定されたシリカ対アルミナ比を有するのに対して、ゼオライトベータが5～100またはさらには100を超える範囲であってもよいことである。追加の実施形態において、ゼオライトベータの使用により、製造されたガソリンのオクタン値を改善することができ、より高いアルキレート収率を提供することができる。

【0019】

本開示のクラッキング触媒の実施形態は、^{*} B E A骨格型ゼオライトを含んでもよい。一実施形態において、クラッキング触媒中に存在する比較的多量のゼオライトは、^{*} B E A骨格型ゼオライトである。例えば、クラッキング触媒中の全ゼオライトの少なくとも80重量%は、ゼオライトベータなどの^{*} B E A骨格型ゼオライトであってもよく、または全ゼオライトの少なくとも99重量%は、^{*} B E A骨格型ゼオライトであってもよい。別の実施形態において、^{*} B E A骨格型ゼオライトに加えて、クラッキング触媒は、M F I骨格型ゼオライトを含む。いくつかの実施形態において、全ゼオライトの少なくとも99重量%は、^{*} B E A骨格型ゼオライトおよびM F I骨格型ゼオライトのうちの1種以上、または両方の組み合わせである。

【0020】

本開示において使用されるとき、「クラッキング触媒」は、クラッキング化学反応の速度を増加させる任意の物質を指す。本開示において使用されるとき、「クラッキング」は、一般に、炭素-炭素結合を有する分子が、炭素-炭素結合のうちの1つ以上の切断によって2つ以上の分子に切断されるか、または芳香族などの環状部分を含む化合物から、環状部分を含まないもしくはクラッキング前よりも少ない環状部分を含有する化合物に転化される化学反応を指す。しかしながら、クラッキング触媒は、反応物のクラッキングを促進するが、クラッキング触媒は、クラッキング機能性に限定されず、いくつかの実施形態

において、他の反応を促進するように作用可能であってもよい。

【0021】

本開示に記載されているように、1つ以上の実施形態によれば、クラッキング触媒は、1種以上のゼオライト組成物を含む。本開示において使用されるとき、ゼオライト組成物は、特定のゼオライト骨格構造を有しあつ特定の材料組成を有するゼオライトを指す。したがって、ゼオライト組成物は、骨格構造、組成、またはその両方によって互いに異なつてもよい。ゼオライト組成物は、本開示において後述する、MFI骨格型ゼオライト(ZSM - 5 ゼオライトなど)または^{*}BEA骨格型ゼオライト(ゼオライトベータなど)などの「ゼオライト型」に分類してもよい。全てのゼオライト型を合わせて「全ゼオライト」を構成する。いくつかの実施形態によれば、クラッキング触媒中の全ゼオライトの量は、クラッキング触媒の10重量%～50重量%であってもよい。例えば、実施形態において、クラッキング触媒中の全ゼオライトは、クラッキング触媒の10重量%～15重量%、クラッキング触媒の10重量%～20重量%、クラッキング触媒の10重量%～25重量%、クラッキング触媒の10重量%～30重量%、クラッキング触媒の10重量%～35重量%、クラッキング触媒の10重量%～40重量%。クラッキング触媒の10重量%～45重量%、クラッキング触媒の15重量%～50重量%、クラッキング触媒の20重量%～50重量%、クラッキング触媒の25重量%～50重量%、クラッキング触媒の30重量%～50重量%、クラッキング触媒の35重量%～50重量%、クラッキング触媒の40重量%～50重量%、クラッキング触媒の45重量%～50重量%であってもよい。

10

20

30

40

50

【0022】

1つ以上の実施形態において、触媒組成物は、ゼオライトベータなどの1種以上の^{*}BEA骨格型ゼオライトを含んでもよい。本開示で使用されるとき、「ゼオライトベータ」は、IUPACゼオライト命名法による^{*}BEA骨格型を有し、シリカおよびアルミナからなるゼオライトを指す。ゼオライトベータ中の、シリカの、アルミナに対するモル比は、少なくとも10、少なくとも25、またはさらには少なくとも100であってもよい。例えば、ゼオライトベータ中の、シリカの、アルミナに対するモル比は、25～300などの、5～500であってもよい。市販のゼオライトベータの例には、CP814C、CP814EおよびCP811C-300(Zeolyst International製)が挙げられる。ゼオライトベータは、H-ベータの形態であってもよい。H-ベータは、焼成によりアンモニウム-ベータ(NH₄-ベータ)から通常誘導される酸性形態のゼオライトベータを指す。1つ以上の実施態様において、ゼオライトベータは、リン酸(H₃PO₄)との直接反応によりまたはリン酸水素アンモニウム((NH₄)₂HPO₄)を用いる含浸により安定化させてもよい。

【0023】

1つ以上の実施形態によれば、^{*}BEA骨格型ゼオライトは、五酸化リン('P₂O₅)などの酸化リンなどの1種以上のリン含有化合物を含んでもよい。例えば、^{*}BEA骨格型ゼオライトは、^{*}BEA骨格型ゼオライトの全量の5重量%～10重量%などの、^{*}BEA骨格型ゼオライトの全量の1重量%～20重量%の量の1種以上のリン含有化合物を含んでもよい。追加の実施形態によれば、^{*}BEA骨格型ゼオライトの全量の一部としてのリン含有化合物の量は、^{*}BEA骨格型ゼオライトの1重量%～18重量%、^{*}BEA骨格型ゼオライトの1重量%～16重量%、^{*}BEA骨格型ゼオライトの1重量%～14重量%、^{*}BEA骨格型ゼオライトの1重量%～12重量%、^{*}BEA骨格型ゼオライトの1重量%～10重量%、^{*}BEA骨格型ゼオライトの1重量%～8重量%、^{*}BEA骨格型ゼオライトの1重量%～6重量%、^{*}BEA骨格型ゼオライトの1重量%～4重量%、^{*}BEA骨格型ゼオライトの1重量%～2重量%、^{*}BEA骨格型ゼオライトの2重量%～20重量%、^{*}BEA骨格型ゼオライトの4重量%～20重量%、^{*}BEA骨格型ゼオライトの6重量%～20重量%、^{*}BEA骨格型ゼオライトの8重量%～20重量%、^{*}BEA骨格型ゼオライトの10重量%～20重量%、^{*}BEA骨格型ゼオライトの12重量%～20重量%、^{*}BEA骨格型ゼオライトの14重量%～20重量%、^{*}BE

A骨格型ゼオライトの16重量%～20重量%、または^{*}BEA骨格型ゼオライトの18重量%～20重量%であってもよい。

【0024】

1つ以上の実施形態によれば、クラッキング触媒は、全クラッキング触媒の5重量%～45重量%の量の^{*}BEA骨格型ゼオライトの量を含んでもよい。例えば、実施形態において、クラッキング触媒は、全クラッキング触媒の5重量%～40重量%、全クラッキング触媒の5重量%～35重量%、全クラッキング触媒の5重量%～30重量%、全クラッキング触媒の5重量%～25重量%、全クラッキング触媒の5重量%～20重量%、全クラッキング触媒の5重量%～15重量%。全クラッキング触媒の5重量%～10重量%、全クラッキング触媒の10重量%～45重量%、全クラッキング触媒の15重量%～45重量%、全クラッキング触媒の20重量%～45重量%、全クラッキング触媒の25重量%～45重量%、全クラッキング触媒の30重量%～45重量%、全クラッキング触媒の35重量%～45重量%、または全クラッキング触媒の40重量%～45重量%の量の^{*}BEA骨格型ゼオライトを含んでもよい。追加の実施形態によれば、クラッキング触媒は、全クラッキング触媒の5重量%～35重量%、全クラッキング触媒の15重量%～35重量%、全クラッキング触媒の20重量%～35重量%、全クラッキング触媒の30重量%～35重量%の量の^{*}BEA骨格型ゼオライトを含んでもよい。

10

【0025】

1つ以上の実施形態において、触媒組成物は、ZSM-5などの1種以上のMFI骨格型ゼオライトを含んでもよい。本開示で使用されるとき、「ZSM-5」は、IUPACゼオライト命名法によるMFI骨格型を有し、シリカおよびアルミナからなるゼオライトを指す。ZSM-5は、「Zeolite Socony Mobil-5」を指し、化学式 $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ （式中、 $0 < n < 27$ ）で表すことができるペンタシル系ゼオライトである。1つ以上の実施形態によれば、ZSM-5中の、シリカの、アルミナに対するモル比は、少なくとも20であってもよい。例えば、ゼオライトY中の、シリカの、アルミナに対するモル比は、5～30、12～30、または5～80などの、少なくとも5、少なくとも12、またはさらには少なくとも30であってもよい。市販のゼオライトZSM-5の例には、CBV2314、CBV3024E、CBV5524GおよびCBV28014（Zeolyst Internationalから入手可能）が挙げられる。

20

【0026】

1つ以上の実施形態によれば、MFI骨格型ゼオライトは、五酸化リン（「 P_2O_5 」）などの酸化リンなどの1種以上のリン含有化合物を含んでもよい。例えば、MFI骨格型ゼオライトは、MFI骨格型ゼオライトの全量の5重量%～10重量%などの、全MFI骨格型ゼオライトの全量の1重量%～20重量%の量の1種以上のリン含有化合物を含んでもよい。追加の実施形態によれば、MFI骨格型ゼオライトの全量の一部としてのリン含有化合物の量は、MFI骨格型ゼオライトの1重量%～18重量%、MFI骨格型ゼオライトの1重量%～16重量%、MFI骨格型ゼオライトの1重量%～14重量%、MFI骨格型ゼオライトの1重量%～12重量%、MFI骨格型ゼオライトの1重量%～10重量%、MFI骨格型ゼオライトの1重量%～8重量%、MFI骨格型ゼオライトの1重量%～6重量%、MFI骨格型ゼオライトの1重量%～4重量%、MFI骨格型ゼオライトの1重量%～2重量%、MFI骨格型ゼオライトの2重量%～20重量%、MFI骨格型ゼオライトの4重量%～20重量%、MFI骨格型ゼオライトの6重量%～20重量%、MFI骨格型ゼオライトの8重量%～20重量%、MFI骨格型ゼオライトの10重量%～20重量%、MFI骨格型ゼオライトの12重量%～20重量%、MFI骨格型ゼオライトの14重量%～20重量%、MFI骨格型ゼオライトの16重量%～20重量%、またはMFI骨格型ゼオライトの18重量%～20重量%であってもよい。

30

40

【0027】

1つ以上の実施形態によれば、クラッキング触媒は、全クラッキング触媒の5重量%～45重量%の量のMFI骨格型ゼオライトの量を含んでもよい。例えば、実施形態によれ

50

ば、クラッキング触媒は、全クラッキング触媒の 5 重量 % ~ 40 重量 %、全クラッキング触媒の 5 重量 % ~ 35 重量 %、全クラッキング触媒の 5 重量 % ~ 30 重量 %、全クラッキング触媒の 5 重量 % ~ 25 重量 %、全クラッキング触媒の 5 重量 % ~ 20 重量 %、全クラッキング触媒の 5 重量 % ~ 15 重量 %。全クラッキング触媒の 5 重量 % ~ 10 重量 %、全クラッキング触媒の 10 重量 % ~ 45 重量 %、全クラッキング触媒の 15 重量 % ~ 45 重量 %、全クラッキング触媒の 20 重量 % ~ 45 重量 %、全クラッキング触媒の 25 重量 % ~ 45 重量 %、全クラッキング触媒の 30 重量 % ~ 45 重量 %、全クラッキング触媒の 35 重量 % ~ 45 重量 %、または全クラッキング触媒の 40 重量 % ~ 45 重量 % の量の MFI 骨格型ゼオライトを含んでもよい。追加の実施形態によれば、クラッキング触媒は、全クラッキング触媒の 10 重量 % ~ 30 重量 %、全クラッキング触媒の 10 重量 % ~ 20 重量 %、全クラッキング触媒の 5 重量 % ~ 10 重量 %、または全クラッキング触媒の 10 重量 % ~ 15 重量 % の量の MFI 骨格型ゼオライトを含んでもよい。

10

【0028】

1つ以上の実施形態によれば、MFI 骨格型ゼオライトおよび^{*}BEA 骨格型ゼオライトのうちの少なくとも 1 種は、遷移金属を実質的に含まなくてもよい。本開示において使用されるとき、物質が 1 重量 % 以下の化合物を含む場合、その物質は、その化合物を「実質的に含まない」。例えば、MFI 骨格型ゼオライトおよび^{*}BEA 骨格型ゼオライトのうちの少なくとも 1 種は、1 重量 % 以下、0.5 重量 % 以下、0.3 重量 % 以下、0.1 重量 % 以下、0.01、またはさらには 0.001 重量 % 以下の遷移金属からなっていてもよい。本開示に記載されるように、遷移金属には、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、水銀、ラザホージウム、ドブニウム、シーボーギウム、ボーリウム、ハッシウム、マイトネリウム、ダームスタチウム、レントゲニウム、およびコペルニシウムが挙げられる。

20

【0029】

一実施形態において、比較的多量の^{*}BEA 骨格型ゼオライトが、クラッキング触媒中に存在してもよい。例えば、クラッキング触媒中の全ゼオライトの少なくとも 80 重量 % は、^{*}BEA 骨格型ゼオライトであってもよい。他の実施形態において、クラッキング触媒中の全ゼオライトの少なくとも 85 重量 %、少なくとも 90 重量 %、少なくとも 95 重量 %、少なくとも 98 重量 %、少なくとも 99 重量 %、少なくとも 99.5 重量 %、またはさらには少なくとも 99.9 重量 % は、^{*}BEA 骨格型ゼオライトであってもよい。

30

【0030】

別の実施形態において、^{*}BEA 骨格型ゼオライトおよび MFI 骨格型ゼオライトは、クラッキング触媒中の全ゼオライトの大部分の量、またはいくつかの実施形態において、ほとんど全てを構成する。例えば、クラッキング触媒中の全ゼオライトの少なくとも 99 重量 % は、^{*}BEA 骨格型ゼオライトおよび MFI 骨格型ゼオライトのうちの 1 種以上であってもよい。これは、MFI 骨格型ゼオライトである全ゼオライト化合物および^{*}BEA 骨格型ゼオライトである全ゼオライト化合物の量が、クラッキング触媒中に存在する全ゼオライト化合物の少なくとも 99 重量 % を構成することを意味する。さらに、クラッキング触媒中の全ゼオライトの少なくとも 99 重量 % が^{*}BEA 骨格型ゼオライトおよび MFI 骨格型ゼオライトのうちの 1 種以上であってもよい、いくつかの実施形態において、全ゼオライトの少なくとも 80 重量 % は、^{*}BEA 骨格型ゼオライトである（少なくとも 85 重量 %、少なくとも 90 重量 %、またはさらには 95 重量 % など）。

40

【0031】

1つ以上の実施形態において、触媒組成物は、アルミナ含有化合物またはシリカ含有化合物（アルミナおよびシリカを含有する化合物を含む）などの、1 種以上のバインダー材料を含んでもよい。本開示において使用されるとき、「バインダー材料」は、ミクロスフェア中で、ゼオライトとマトリックスとと一緒に「接着」させるか、さもなければ一緒に

50

保持するのに役立ち得る材料を指す。バインダー材料は、触媒粒子の耐摩耗性を向上し得る。バインダー材料は、アルミナ（非晶質アルミナなど）、シリカ・アルミナ（非晶質シリカ・アルミナなど）、またはシリカ（非晶質シリカなど）を含んでもよい。1つ以上の実施形態によれば、バインダー材料は、擬ベーマイトを含んでもよい。本開示において使用されるとき、「擬ベーマイト」は、結晶性ベーマイトからなる化学組成 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_4$ を有するアルミニウム含有化合物を指す。好適な擬ベーマイトには、Sasol Limited (Johannesburg, South Africa) から市販されているCATAPAL (登録商標) アルミナが挙げられる。ベーマイトも同様に水酸化酸化アルミニウムを指すが、擬ベーマイトは、一般にベーマイトよりも多量の水を有する。擬ベーマイトなどのバインダー材料は、硝酸（「 HNO_3 」）または塩酸（「 HCl 」）などのモノプロトン酸などの酸で解膠され得る。

10

【0032】

1つ以上の実施形態によれば、クラッキング触媒は、全クラッキング触媒の5重量%～35重量%の量の1種以上のバインダー材料を含んでもよい。例えば、実施形態によれば、クラッキング触媒は、全クラッキング触媒の5重量%～25重量%、全クラッキング触媒の5重量%～20重量%、全クラッキング触媒の5重量%～15重量%、全クラッキング触媒の5重量%～10重量%、全クラッキング触媒の10重量%～35重量%、全クラッキング触媒の15重量%～35重量%、全クラッキング触媒の20重量%～35重量%、または全クラッキング触媒の25重量%～35重量%の量のバインダー材料を含んでもよい。追加の実施形態によれば、クラッキング触媒は、全クラッキング触媒の12重量%～18重量%、または全クラッキング触媒の14重量%～16重量%などの、全クラッキング触媒の10重量%～20重量%の量のバインダー材料を含んでもよい。1つ以上の実施形態において、クラッキング触媒は、開示された重量%範囲の量の単一に開示された任意のバインダー材料を含んでもよいことを理解されたい。追加の実施形態において、クラッキング触媒は、開示された重量%範囲の量の組み合わせで2種以上の任意のバインダー材料を含んでもよい。

20

【0033】

1つ以上の実施形態において、触媒組成物は、1種以上のマトリックス材料を含んでもよい。本開示において使用するとき、「マトリックス材料」は、カオリンなどの粘土材料を指してもよい。理論に束縛されるものではないが、触媒のマトリックス材料は、物理的機能および触媒機能の両方を果たすと考えられる。物理的機能には、粒子の完全性および耐摩耗性の提供、伝熱媒体としての作用、ならびに触媒ミクロスフェアの内外への炭化水素の拡散を可能にする多孔質構造の提供が挙げられる。マトリックスはまた、触媒選択性、生成物品質および触媒毒に対する耐性に影響を与え得る。マトリックス材料は、比較的大きな分子に直接関与する反応について、全体的な触媒特性に最も強い影響を及ぼす傾向を示す場合がある。

30

【0034】

1つ以上の実施形態において、マトリックス材料は、カオリンを含む。本開示において使用するとき、「カオリン」は、比較的多量（例えば、少なくとも約50重量%、少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、少なくとも80重量%、少なくとも90重量%、またはさらには少なくとも95重量%）の、化学式 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ で表すことができるカオリナイトを有する粘土材料を指す。カオリンは、「チャイナクレイ」と呼ばれることがある。追加の実施形態において、マトリックス材料は、他の粘土材料を含んでもよい。

40

【0035】

1つ以上の実施形態によれば、クラッキング触媒は、含むか、または全クラッキング触媒の25重量%～65重量%の量のより多いマトリックス材料。例えば、実施形態によれば、クラッキング触媒は、全クラッキング触媒の25重量%～55重量%、全クラッキング触媒の25重量%～50重量%、全クラッキング触媒の25重量%～45重量%、全クラッキング触媒の25重量%～40重量%、全クラッキング触媒の25重量%～35重量%

50

%、全クラッキング触媒の35重量%～65重量%、全クラッキング触媒の40重量%～65重量%、全クラッキング触媒の45重量%～65重量%、全クラッキング触媒の50重量%～65重量%、または全クラッキング触媒の55重量%～65重量%の量のマトリックス材料を含んでもよい。追加の実施形態によれば、クラッキング触媒は、全クラッキング触媒の40重量%～50重量%、または全クラッキング触媒の43重量%～47重量%などの、全クラッキング触媒の35重量%～55重量%の量のマトリックス材料を含んでもよい。1つ以上の実施形態において、クラッキング触媒は、開示された重量%範囲の量の単一の開示された任意のマトリックス材料を含んでもよいことを理解されたい。追加の実施形態において、クラッキング触媒は、開示された重量%範囲の量の組み合わせで2種以上の任意のマトリックス材料を含んでもよい。

10

【0036】

本開示に記載されるように、クラッキング触媒は、ミクロスフェアなどの成形微粒子の形態であってもよい。記載のように、「微粒子」は、0.1マイクロメートル～100マイクロメートルのサイズを有する粒子を指す。微粒子のサイズは、その最長寸法における微粒子の長さを指す。例えば、球形の微粒子は、その直径に等しいサイズを有する。立方体などの四角柱形状の微粒子は、四角柱の対向する角の間で測定されたサイズを有する。不規則形状の微粒子は、その最も離れた2つの表面の間で測定されたサイズを有する。

【0037】

実施形態によれば、2種以上のゼオライト化合物が利用される場合、様々なゼオライト化合物は全て、それぞれの微粒子に含まれてもよい。しかしながら、他の実施形態において、微粒子は、混合されてもよく、ここで微粒子は、ゼオライト混合物の一部のみを含有する。例えば、1種類の微粒子は、MFI骨格型ゼオライトのみを含み、1種類の微粒子は、*BEA骨格型ゼオライトのみを含む、2種類の微粒子の混合物をクラッキング触媒に含ませてもよい。

20

【0038】

クラッキング触媒は、様々なプロセスで形成され得る。一実施形態によれば、マトリックス材料を水などの流体と混合してスラリーを形成し、ゼオライトを水などの流体と別個に混合してスラリーを形成してもよい。マトリックス材料スラリーおよびゼオライトスラリーは、攪拌しながら混合してもよい。別個に、バインダー材料を水などの流体と混合することによって別のスラリーを形成してもよい。次いで、バインダースラリーをゼオライトおよびマトリックス材料を含有するスラリーと混合して全成分スラリーを形成してもよい。全成分スラリーを、クラッキング触媒の微粒子を生成するために、例えば、噴霧によって乾燥し、次いで焼成することができる。

30

【0039】

クラッキング触媒は、炭化水素を転化するために反応器中で使用する前に、水蒸気と接触させることによって失活させてもよい。水蒸気処理の目的は、運転中のFCC再生器において起こる水熱熟成を促進して平衡触媒を得ることである。水蒸気処理は、水熱条件下および熱条件下で骨格加水分解が起こり得る部位の数の減少をもたらすように、骨格からのアルミニウムの除去をもたらし得る。アルミニウムをこのように除去することで、脱アルミニウムゼオライトにおける熱安定性および水熱安定性が向上する。より小さなSiO₄四面体がより大きなAlO₄⁻四面体に置換するため、単位格子サイズは、脱アルミニウム化の結果として減少し得る。ゼオライトの酸性度はまた、骨格アルミニウムの除去および骨格外アルミニウム種の形成による脱アルミニウム化によっても影響を受ける場合がある。脱アルミニウム化は、ゼオライトの全酸性度を減少させ、ゼオライトの酸強度を増加させることによりゼオライトの酸性度に影響を及ぼす場合がある。全酸性度は、ブレンステッド酸部位として作用する骨格アルミニウムの除去により減少し得る。ゼオライトの酸強度は、対になった酸部位の除去または次に隣接する第2配位アルミニウムの除去により増加し得る。酸強度の増加は、第2配位圈に骨格アルミニウムが存在しない場合に、OH基のプロトン上の電荷密度が最も高いことによって引き起こされ得る。

40

【0040】

50

1つ以上の実施形態によれば、炭化水素供給流は、反応器ユニット内でクラッキング触媒と接触させてもよい。本開示において使用されるとき、「反応器ユニット」は、1つ以上の化学反応が1種以上の触媒の存在下で1種以上の反応物間で起こり得る容器または一連の容器を指す。例えば、反応器は、バッチ反応器、連続攪拌タンク反応器（CSTR）¹⁰、またはプラグフロー反応器として動作するように構成されたタンクまたは管状反応器を含んでもよい。反応器の例としては、固定床反応器、および流動床反応器などの充填床反応器が挙げられる。

【0041】

図1に示すように、1つ以上の実施形態によれば、炭化水素供給流を転化するために使用される反応器ユニットは、流動床反忉器であってもよい。本開示において使用されるとき、「流動接触分解反応器」は、流動化反応物をクラッキング触媒などの固体材料（通常は粒状形態）と接触させるように動作可能であり得る反応器ユニットを指す。本開示に記載されるように、流動化固体クラッキング触媒を用いて反応物流をクラッキングする流動床反忉器は、流動接触分解反応器ユニットと呼ばれることがある。

【0042】

図1は、炭化水素供給流110を生成物流120に転化する流動接触分解反応器ユニット100を概略的に示す。図1の実施形態は、クラッキング触媒再生機能を含む。

【0043】

引き続き図1を参照すると、炭化水素供給流110は、流動接触分解反応器ユニット100に送られ得る。流動接触分解反応器ユニット100は、クラッキング触媒／供給混合ゾーン132、反応ゾーン134、分離ゾーン136、およびクラッキング触媒再生ゾーン138を備えてもよい。炭化水素供給流110は、クラッキング触媒／供給混合ゾーン132に導入され得、ここで、クラッキング触媒再生ゾーン138から送られた再生触媒流140由來の再生クラッキング触媒と混合される。炭化水素供給流110は、炭化水素供給流110の含有物をクラッキングする反応ゾーン134において再生クラッキング触媒と接触することにより反応する。反応ゾーン134におけるクラッキング反応後、反応ゾーン134の含有物は、分離ゾーン136に送られ、ここで、反応ゾーン134のクラッキング生成物は、使用済み触媒から分離され、使用済み触媒流142において、クラッキング触媒再生ゾーン138に送られ、ここで、例えば、コークスが反応中に生成された場合、使用済みクラッキング触媒からコークスを除去することによって再生される。あるいは、コークスがほとんどまたは全く生成されない場合、再生プロセスは、例えば、可燃性燃料を燃焼させることによって触媒を加熱することを含んでもよい。生成物流120は、流動接触分解反応器ユニットから送られ、ここで、例えば、複数の流れに分離することによってさらに処理されてもよい。²⁰

【0044】

図1の流動接触分解反応器ユニット100は、流動接触分解反応器ユニットの1つの特定の実施形態の簡易概略図であり、流動接触分解反応器ユニットの他の構成が、現在、開示された炭化水素クラッキング法に好適であってもよいことを理解されたい。例えば、いくつかの実施形態において、触媒は、再生利用されなくともよく、そのような実施形態において、クラッキング触媒の再生に関連した図1の構成要素は、存在しないであろう。³⁰

【0045】

炭化水素供給流110は、原油原料、もしくは「カット」などの原油原料の少なくとも一部であってもよく、またはクラッキングされる前に何らかの方法で処理されてもよい。例えば、炭化水素供給流110を形成するために、炭化水素供給流110の油より重質の原油を2つ以上の成分に分離してもよく、ここでより軽い留分は、炭化水素供給流110である。いくつかの実施形態では、炭化水素供給流110は、ここに記載されているクラッキング触媒で処理される前に、金属、硫黄、窒素、または芳香族化合物のうちの1種以上などの成分を除去するために、水素処理によって処理されてもよい。しかしながら、供給流の含有物は、熱クラッキングまたは精製プロセスにおいて一般的に利用されている他の従来のクラッキング技術を受けていなくてもよい。様々な実施形態によれば、炭化水素

10

20

30

40

50

供給流の少なくとも 50 重量%、60 重量%、70 重量%、80 重量%、90 重量%、95 重量%、またはさらには 99 重量% は、アラブエクストラライト原油の軽質留分などの原油の軽質留分であってもよい。

【0046】

1つ以上の実施態様によれば、クラッキングされた炭化水素供給流 110 は、アラブエクストラライト原油の軽質留分、またはアラブエクストラライト原油に類似する組成もしくは特性を有する原油の軽質留分からなる。アラブエクストラライト原油は、一般的に、39 度～40 度などの、およそ 39.4 度の API 比重を有してもよい。本開示のクラッキングプロセスのための例示的な原料燃料であるアラブエクストラライト原油のいくつかの特性を表 1 に示す。

10

【表 1】

表 1—アラブエクストラライト原料の例

分析	単位	値
米国石油協会 (API) 比重	度	55.9
密度	グラム每立方センチメートル (g/cm ³)	0.755
硫黄含有量	重量パーセント (重量%)	0.04
ニッケル	重量百万分率 (ppmw)	1 未満
バナジウム	ppmw	0
塩化ナトリウム (NaCl) 含有量	ppmw	0
コンラドソン炭素	重量%	0

【0047】

いくつかの実施形態において、原油原料は、軽質留分および重質留分に分離されてもよく、軽質留分の含有物のいずれかの最高沸点は、200～400 である（そのため原油が 200～400 の温度で分留された）。例えば、原油は、200～250、250～300、300～350、または 350～400 の温度で分留されてもよく、軽質留分は、供給流として利用されてもよい。そのような実施形態において、重質留分は、分留温度よりも高い温度で沸騰する含有物を含み、軽質留分は、分留温度よりも低い温度で沸騰する含有物を含む。

20

【0048】

図 2 は、アラブエクストラライト原油の留分である供給流の例示的な実施形態の沸点プロファイルを示し、留分は、C5 炭化水素（低沸点）から 250 で沸騰する炭化水素（高沸点）までを含有する。図 2 において、「IBP」は、初期沸点を指し、「FBP」は、最終沸点を指す。図 2 は、温度上昇の関数としての沸騰した油の重量パーセントを示す。そのような供給流は、250 でアラブエクストラライト原油 (C5+) を分留することによって形成することができる。C5 よりも軽い炭化水素が依然として低濃度で供給流中に含まれていてもよいことを理解されたい。しかしながら、C4 またはそれより軽い化学種の大部分は、他の分離手段によってアラブエクストラライト原油流から取り除いてよい。図 2 の流れの API 比重は、55.9 である。例示的な供給流は、50 度～60 度などの、45 度～65 度の API 比重を有してもよい。

30

【0049】

1つ以上の実施形態によれば、炭化水素供給流 110 は、5 重量% の沸点、25 重量% の沸点、50 重量% の沸点、75 重量% の沸点、および 95 重量% の沸点によって記載されるような沸点プロファイルを有してもよい。これらのそれぞれ対応する沸点は、所与の重量パーセントの炭化水素供給流が沸騰する温度に対応する。いくつかの実施形態において、炭化水素供給流 100 は、100 未満の 5 重量% の沸点、150 未満の 25 重量% の沸点、200 未満の 50 重量% の沸点、250 未満の 75 重量% の沸点、および

40

50

300 未満の 95 重量 % の沸点のうちの 1 つ以上を有してもよい。1 つ以上の実施形態によれば、炭化水素供給流 100 は、25 ~ 100 の 5 重量 % の沸点、100 ~ 200 の 25 重量 % の沸点、150 ~ 200 の 50 重量 % の沸点、175 ~ 250 の 75 重量 % の沸点、および 200 ~ 300 の 95 重量 % の沸点のうちの 1 つ以上を有してもよい。

【0050】

1 つ以上の実施形態によれば、流動接触分解反応は、高過酷度流動接触分解反応であってもよい。本開示において使用されるとき、「高過酷度」流動接触分解は、少なくとも約摂氏 500 度(「」)の反応温度下でのクラッキングを指す。1 つ以上の実施形態によれば、流動接触分解反応器ユニット 100 の反応ゾーン 134 は、約 550 ~ 約 650 10 、または約 575 ~ 約 625 などの、500 ~ 700 の温度で動作してもよい。

【0051】

実施形態によれば、触媒対油重量比は、7.5 ~ 9.5 または 7.75 ~ 8.25 などの、7 ~ 10 であってもよい。1 つ以上の実施形態において、反応ゾーン 127 における混合物の滞留時間は、0.2 ~ 2 秒であってもよい。

【0052】

1 つ以上の実施形態によれば、炭化水素供給流 110 をクラッキング触媒と接触させることにより、エチレン、プロピレン、およびブテンから選択される少なくとも 20 重量 % の軽質オレフィンを含み得る生成物流 120 が生成される。例えば、実施形態において、生成物流 120 は、少なくとも 22 重量 % の軽質オレフィン、少なくとも 25 重量 % の軽質オレフィン、またはさらには少なくとも少なくとも 30 重量 % の軽質オレフィンを含んでもよい。追加の実施形態において、生成物流 120 は、少なくとも 2 重量 % のエチレン、少なくとも 3 重量 % のエチレン、少なくとも 5 重量 % のエチレン、またはさらには少なくとも 6 重量 % のエチレン、少なくとも 7 重量 % のプロピレン、少なくとも 8 重量 % のプロピレン、少なくとも 12 重量 % のプロピレン、またはさらには少なくとも 14 重量 % のプロピレン、少なくとも 6 重量 % のブテン、少なくとも 8 重量 % のブテン、少なくとも 10 重量 % のブテン、またはさらには少なくとも 12 重量 % のブテンを含んでもよい。

【0053】

ここで図 3 を参照すると、別の実施形態において、分離ユニット 250 を利用して、原油供給流 252 を軽質留分流 210 および重質留分流 211 に分留する。軽質留分流 210 は、重質留分流 211 とは別の反応器でクラッキングされる。しかしながら、同じ触媒をそれぞれの反応において利用し、共有再生区画 238 において再生してもよい。図 3 において、図 1 のシステムは、原油入口流の重質カットを処理する付随反応器と並列に一体化されている。

【0054】

図 3 のシステム 200 は、クラッキング触媒 / 供給混合ゾーン 232、反応ゾーン 234、分離ゾーン 236、およびクラッキング触媒再生ゾーン 238 を含んでもよい。軽質留分流 210 は、クラッキング触媒 / 供給混合ゾーン 232 に導入され得、ここで、クラッキング触媒再生ゾーン 238 から送られた再生触媒流 240 由来の再生クラッキング触媒と混合される。軽質留分流 210 は、軽質留分流 210 の含有物をクラッキングする反応ゾーン 234 において再生クラッキング触媒と接触することにより反応する。反応ゾーン 234 におけるクラッキング反応後、反応ゾーン 234 の含有物は、分離ゾーン 236 に送られ、ここで、反応ゾーン 234 のクラッキング生成物は、使用済み触媒から分離され、使用済み触媒流 242 において、クラッキング触媒再生ゾーン 238 に送られ、ここで、コークスが生成された場合、例えば、使用済みクラッキング触媒からコークスを除去することによって再生される。軽質生成物流 220 は、流動接触分解反応器ユニットから送られ、ここで、例えば、複数の流れに分離することによってさらに処理されてもよい。

【0055】

図 3 のシステム 200 はまた、クラッキング触媒 / 供給混合ゾーン 233、反応ゾーン

10

20

30

40

50

234、分離ゾーン237を含んでもよい。重質留分流211は、クラッキング触媒／供給混合ゾーン233に導入され得、ここで、クラッキング触媒再生ゾーン238から送られた再生触媒流241由来の再生クラッキング触媒と混合される。重質留分流211は、重質留分流211の含有物をクラッキングする反応ゾーン235において再生クラッキング触媒と接触することにより反応する。反応ゾーン235におけるクラッキング反応後、反応ゾーン235の含有物は、分離ゾーン237に送られ、ここで、反応ゾーン235のクラッキング生成物は、使用済み触媒から分離され、使用済み触媒流243において、クラッキング触媒再生ゾーン238に送られ、ここで、例えば、使用済みクラッキング触媒からコークスを除去することによって再生される。重質生成物流221は、流動接觸分解反応器ユニットから送られ、ここで、例えば、複数の流れに分離することによってさらに処理されてもよい。複合生成物流254を形成するために、軽質生成物流220と重質生成物流221とを組み合わることができる。

10

【0056】

いくつかの実施形態において、コークスは、反応ゾーン235において原油の重質カットのクラッキングによって生成され得、コークスは、再生ゾーン238において燃焼されて反応ゾーン234において利用される触媒を加熱し得る。したがって、再生ゾーン234内で燃焼のためにコークスが形成されない場合、重質カットクラッキングと軽質カットクラッキングとが統合されるため、必要な補足エネルギーがより少なくてよい。

20

【実施例】

【0057】

軽質炭化水素流をクラッキングするための方法およびシステムの様々な実施形態は、以下の実施例によってさらに明らかになるであろう。これらの実施例は、本質的に例示的なものであり、本開示の主題を限定するものと理解されるべきではない。

実施例1 - クラッキング触媒の調製

【0058】

様々な量のZSM-5、ゼオライトY、およびゼオライトベータを用いて、いくつかのクラッキング触媒を調製した。さらに、比較触媒を同じ手順で調製した。調製した触媒組成物を表2に示す。さらに、調製した比較触媒組成物を表3に示す。使用したZSM-5ゼオライトは、シリカ対アルミナ比が23である、Zeolyst Internationalから市販されているCBV 2314ゼオライトであった。使用したゼオライトベータは、シリカ対アルミナ比が25である、Zeolyst Internationalから市販されているCP814Eゼオライトであった。使用したゼオライトYは、シリカ対アルミナ比が6である、W.R.Grace and Companyから市販されているSP13-0159ゼオライトであった。

30

【表2】

表1

	試料1	試料2	試料3	試料4	試料5
カオリンの重量%	45	65	55	45	35
アルミナの重量%	15	15	15	15	15
ZSM-5の重量%	0	10	10	10	10
ゼオライトベータの重量%	40	10	20	30	40
ゼオライトYの重量%	0	0	0	0	0

40

【表3】

表2

	比較試料 A	比較試料 B	比較試料 C
カオリンの 重量%	4 5	4 5	4 5
アルミナの 重量%	1 5	1 5	1 5
ZSM-5の 重量%	1 0	0	4 0
ゼオライトベータの 重量%	1 0	0	0
ゼオライトYの 重量%	2 0	4 0	0

10

20

30

40

50

【0059】

触媒を調製するために、最初に、ZSM-5 (Zeolyst International 製、強熱減量 8 重量%、シリカ / アルミナ = 23)、ゼオライトY、およびゼオライトベータ (Zeolyst International 製、強熱減量 16 重量%、シリカ / アルミナ = 25) にリンを含浸させた。目標リン含有量は、全クラッキング触媒重量の 3.5 重量% P₂O₅ であった。

【0060】

触媒を調製するために、最初に、ZSM-5、ゼオライトY、およびゼオライトベータにリンを含浸させた。目標リン含有量は、全クラッキング触媒重量の 3.5 重量% P₂O₅ であった。

【0061】

触媒は、カオリン粘土粉末 (SASOL 製、14.8 重量% の強熱減量を有する) を脱イオン水と混合することによって調製された。別個のステップにおいて、ゼオライト混合物 (乾燥量基準) を脱イオン水を用いてスラリーにした。ゼオライトスラリーを搅拌しながら、適量のオルトリリン酸 (濃度 8.5 重量%) を徐々に添加して全ゼオライト重量の 3.5 重量% を達成した。搅拌をさらに 15 分間続けた。次いで、ゼオライト - リン酸スラリーをカオリンスラリーに添加し、5 分間搅拌した。

【0062】

別個に、Catapal A アルミナ (SASOL 製、28 重量% の強熱減量を有する) のスラリーは、Catapal アルミナ (乾燥量基準) を蒸留水と混合することによって調製され、これに適切な量の濃硝酸 (7.0 重量% の濃度) を添加して 30 分間搅拌することによって解膠させた。得られた解膠 Catapal スラリーをゼオライト - カオリンスラリーに添加し、10 分間混合して、個々の粒子が懸濁したままである高粘度のスラリーを生成した。

【0063】

20 ~ 100 マイクロメートルの粒子を生成するために、30 重量% の固形分で構成された得られたスラリーを噴霧乾燥した。次いで、乾燥した粒子を、500 で 3 時間焼成した。

実施例 2 - 触媒試験

【0064】

アラブエクストラライト原油 (表1に示す組成) の軽質カットの接触分解は、ASTM D-3907 および D-5154 試験プロトコルに従って、日本の桜木理化学製の固定床ミクロ活性試験ユニット (「MAT」) ユニットで実施された。それぞれの MAT 実験について、完全な物質収支が得られ、約 100 % であることが見出された。全ての MAT 実験は、600 のクラッキング温度および 30 秒の流通時間で行われた。全ての試料を

、実験前に 810 度で 6 時間水蒸気処理した。

【0065】

表2および表3の触媒配合物の触媒活性に関するデータを、それぞれ表4および表5に示す。軽質留分（すなわち、炭素数5個以下の分子の炭化水素を有する留分）の転化率に対する触媒性能を評価する目的のために、アラブエクストラライト原油留分のクラッキングに対するガス生成物およびコークスの全重量%として定義される。軽質留分の転化率（乾性ガスおよびLPG）は、「転化率（重量%）」で表4および表5に示す。

【表4】

表4

	試料1	試料2	試料3	試料4	試料5
触媒対油重量比	2. 99	2. 87	2. 99	2. 83	2. 99
転化率（重量%）	37. 09	16. 67	21. 47	23. 41	30. 93
収量（重量%）					
エチレン	2. 6	2. 28	2. 53	2. 24	2. 87
プロピレン	11. 4	5. 35	7. 34	8. 04	10. 67
ブテン	10. 4	5. 25	6. 87	7. 76	9. 53
化合物群（重量%）					
H ₂ ～C ₂ （乾性ガス）	6. 15	4. 71	5. 01	4. 37	5. 65
C ₃ ～C ₄ （LPG）	30. 72	11. 88	16. 43	19. 01	25. 14
C ₂ =～C ₄ = (軽質オレフィン)	24. 39	12. 87	16. 74	18. 03	23. 06
ガソリン	51. 8	67. 08	66. 27	66. 31	60. 88

【表5】

表5

	比較試料A	比較試料B	比較試料C
触媒対油重量比	3	3	3
転化率（重量%）	13. 67	14. 68	20. 8
収量			
エチレン	1. 35	1. 37	3. 19
プロピレン	4	4. 45	7. 3
ブテン	4. 8	5. 2	5. 1
化合物群（重量%）			
H ₂ ～C ₂ （乾性ガス）	2. 8	2. 79	5. 55
C ₃ ～C ₄ （LPG）	10. 72	11. 74	14. 19
C ₂ =～C ₄ = (軽質オレフィン)	10. 15	11. 01	15. 59
ガソリン	75. 82	71. 47	67. 33
コークス	3	3	3

10

20

30

40

50

【0066】

結果は、転化率および生成物分布に対するゼオライトベータ充填量の効果を示す。それぞれの触媒配合物中のゼオライトベータ充填量が増加するにつれて、転化率および軽質オレフィン収量が増加した。ゼオライトベータが触媒配合物中の唯一の活性成分であるとき、最高の転化率および最高の軽質オレフィン収率が得られる。理論に束縛されるものではないが、これは、ゼオライトベータ中の酸部位が、重い分子よりも熱力学的にクラッキングするのが困難な軽い炭化水素分子を活性化することができるこことを示唆し得る。その細孔サイズおよび酸性部位の性質により、ゼオライトベータは、水素移行反応が少ないために、エチレンよりもプロピレンおよびブテンを多く生成する。

【0067】

10

以下の特許請求の範囲のうちの1つ以上は、用語「where」を移行句として利用することに留意されたい。本技術を定義する目的のために、この用語は、構造の一連の特性の列挙を導入するために使用される非限定型の移行句として、特許請求の範囲に導入され、より一般的に使用される非限定型の前提用語「含む（comprising）」と同様に解釈されるべきであることに留意されたい。

【0068】

特性に割り当てられた任意の2つの定量値は、その特性の範囲を構成することができ、所与の特性の全ての記載された定量値から形成される範囲の全ての組み合わせが、本開示において企図されることを理解されたい。

【0069】

20

本開示の主題を詳細に、かつ特定の実施形態を参照して説明したが、本開示に記載された様々な詳細は、本明細書に付随する図面のそれぞれに特定の要素が示されている場合であっても、これらの詳細が本開示に記載された様々な実施形態の必須構成要素であることを暗示するものととられるべきではないことに留意されたい。むしろ、本明細書に添付された特許請求の範囲は、本開示の広がりおよび本開示に記載の様々な実施形態の対応する範囲の単なる表現として解釈されるべきである。さらに、添付の特許請求の範囲から逸脱することなく、変更および変形が可能であることは明らかであろう。

【0070】

本開示の第1の態様によれば、炭化水素供給流をクラッキングするための方法は、炭化水素供給流を反応器ユニット内でクラッキング触媒に接触させることを含み、炭化水素供給流が、少なくとも40度のAPI比重を有し、クラッキング触媒が、全クラッキング触媒の5重量%～35重量%の量の1種以上のバインダー材料と、全クラッキング触媒の25重量%～65重量%の量の1種以上のマトリックス材料と、全クラッキング触媒の5重量%～45重量%の量の^{*}BEA骨格型ゼオライトと、を含み、クラッキング触媒中の全ゼオライトの少なくとも80重量%が、^{*}BEA骨格型ゼオライトである。

30

【0071】

本開示の第2の態様は、炭化水素供給流が、45度～65度のAPI比重を有する、第1の態様を含んでもよい。

【0072】

40

本開示の第3の態様は、炭化水素供給流が、原油原料の留分である、第1の態様または第2の態様を含んでもよい。

【0073】

本開示の第4の態様は、反応器ユニットが、流動床反応器である、第1の態様～第3の態様のいずれかを含んでもよい。

【0074】

本開示の第5の態様は、^{*}BEA骨格型ゼオライトの量が、全クラッキング触媒の30重量%～45重量%である、第1の態様～第4の態様のいずれかを含んでもよい。

【0075】

50

本開示の第6の態様は、クラッキング触媒中の全ゼオライトの量が、クラッキング触媒の10重量%～50重量%である、第1の態様～第5の態様のいずれかを含んでもよい。

【0076】

本開示の第7の態様は、クラッキング触媒中の全ゼオライトの少なくとも99重量%が、^{*}BEA骨格型ゼオライトである、第1の態様～第6の態様のいずれかを含んでもよい。

【0077】

本開示の第8の態様は、^{*}BEA骨格型ゼオライトが、五酸化リンを含む、第7の態様を含んでもよい。

【0078】

本開示の第9の態様は、^{*}BEA骨格型ゼオライトが、1重量%～20重量%の五酸化リンを含む、第1の態様～第8の態様のいずれかを含んでもよい。

10

【0079】

本開示の第10の態様は、1種以上のバインダー材料のうちの少なくとも1種が、擬ペーマイトである、第1の態様～第9の態様のいずれかを含んでもよい。

【0080】

本開示の第11の態様は、クラッキング触媒が、5重量%～35重量%の擬ペーマイトを含む、第1の態様～第10の態様のいずれかを含んでもよい。

【0081】

本開示の第12の態様は、1種以上のバインダー材料の量が、全クラッキング触媒の10重量%～20重量%である、第1の態様～第11の態様のいずれかを含んでもよい。

20

【0082】

本開示の第13の態様は、マトリックス材料のうちの1種以上が、カオリンである、第1の態様～第12の態様のいずれかを含んでもよい。

【0083】

本開示の第14の態様は、クラッキング触媒が、全クラッキング触媒の30重量%～50重量%の量の1種以上のバインダー材料を含む、第1の態様～第13の態様のいずれかを含んでもよい。

【0084】

本開示の第15の態様は、触媒対油重量比が、7～10である、第1の態様～第14の態様のいずれかを含んでもよい。

30

【0085】

本開示の第16の態様は、炭化水素供給流をクラッキング触媒に接触させることが、エチレン、プロピレン、およびブテンから選択される少なくとも20重量%の軽質オレフィンを含む生成物流を生成する、第1の態様～第15の態様のいずれかを含んでもよい。

【0086】

本開示の第17の態様は、炭化水素供給流を形成するために、200～400の分留温度で原油を分留することをさらに含む、第1の態様～第16の態様のいずれかを含んでもよい。

【0087】

本開示の第18の態様は、^{*}BEA骨格型ゼオライトが、ゼオライトベータを含む、第1の態様～第17の態様のいずれかを含んでもよい。

40

【0088】

本開示の第19の態様によれば、炭化水素供給流をクラッキングするための方法は、炭化水素供給流を反応器ユニット内でクラッキング触媒に接触させることを含み、炭化水素供給流が、少なくとも40度のAPI比重を有し、クラッキング触媒が、全クラッキング触媒の5重量%～35重量%の量の1種以上のバインダー材料と、全クラッキング触媒の25重量%～65重量%の量の1種以上のマトリックス材料と、全クラッキング触媒の5重量%～45重量%の量の^{*}BEA骨格型ゼオライトと、全クラッキング触媒の5重量%～45重量%のMFI骨格型ゼオライトと、を含む。

【0089】

本開示の第20の態様は、クラッキング触媒中の全ゼオライトの少なくとも99重量%

50

が、^{*}BEA骨格型ゼオライト、MFI骨格型ゼオライト、または^{*}BEA骨格型ゼオライトとMFI骨格型ゼオライトとの組み合わせである、第19の態様を含んでもよい。

【0090】

本開示の第21の態様は、炭化水素供給流が、原油原料の軽質留分である、第19の態様または第20の態様を含んでもよい。

【0091】

本開示の第22の態様は、反応器ユニットが、流動床反応器である、第19の態様～第21の態様のいずれかを含んでもよい。

【0092】

本開示の第23の態様は、^{*}BEA骨格型ゼオライトの量が、全クラッキング触媒の10重量%～20重量%である、第19の態様～第22の態様のいずれかを含んでもよい。

【0093】

本開示の第24の態様は、MFI骨格型ゼオライトの量が、全クラッキング触媒の10重量%～20重量%である、第19の態様～第23の態様のいずれかを含んでもよい。

【0094】

本開示の第25の態様は、クラッキング触媒中の全ゼオライトの量が、クラッキング触媒の10重量%～50重量%である、第19の態様～第24の態様のいずれかを含んでもよい。

【0095】

本開示の第26の態様は、MFI骨格型ゼオライトおよび^{*}BEA骨格型ゼオライトのうちの少なくとも1種が、五酸化リンを含む、第19の態様～第25の態様のいずれかを含んでもよい。

【0096】

本開示の第27の態様は、MFI骨格型ゼオライトおよび^{*}BEA骨格型ゼオライトのうちの少なくとも1種が、1重量%～20重量%の五酸化リンを含む、第19の態様～第26の態様のいずれかを含んでもよい。

【0097】

本開示の第28の態様は、1種以上のバインダー材料のうちの少なくとも1種が、擬ペーマイトである、第19の態様～第27の態様のいずれかを含んでもよい。

【0098】

本開示の第29の態様は、クラッキング触媒が、5重量%～35重量%の擬ペーマイトを含む、第19の態様～第28の態様のいずれかを含んでもよい。

【0099】

本開示の第30の態様は、1種以上のバインダー材料の量が、全クラッキング触媒の10重量%～20重量%である、第19の態様～第29の態様のいずれかを含んでもよい。

【0100】

本開示の第31の態様は、マトリックス材料のうちの1種以上が、カオリンである、第19の態様～第30の態様のいずれかを含んでもよい。

【0101】

本開示の第32の態様は、クラッキング触媒が、全クラッキング触媒の30重量%～50重量%の量の1種以上のバインダー材料を含む、第19の態様～第31の態様のいずれかを含んでもよい。

【0102】

本開示の第33の態様は、触媒対油重量比が、7～10である、第19の態様～第32の態様のいずれかを含んでもよい。

【0103】

本開示の第34の態様は、軽質炭化水素供給流をクラッキング触媒に接触させることができ、エチレン、プロピレン、およびブテンから選択される少なくとも20重量%の軽質オレフィンを含む生成物流を生成する、第19の態様～第33の態様のいずれかを含んでもよい。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 4 】

本開示の第35の態様は、MFI骨格型ゼオライトが、ZSM-5を含む、第19の態様～第34の態様のいずれかを含んでもよい。

【 0 1 0 5 】

本開示の第36の態様は、^{*}BEA骨格型ゼオライトが、ゼオライトベータを含む、第19の態様～第35の態様のいずれかを含んでもよい。

【 0 1 0 6 】

本開示の第37の態様は、200～400の分留温度で原油を分留して炭化水素供給流を形成することをさらに含む、第19の態様～第36の態様のいずれかを含んでもよい。

10

【 0 1 0 7 】

本開示の第38の態様によれば、炭化水素供給流をクラッキングするためのシステムは、反応器と、反応器に流入する炭化水素供給流であって、炭化水素供給流が、少なくとも40度のAPI比重を有する、炭化水素供給流と、反応器から流れる生成物流と、少なくとも反応器内に配置されたクラッキング触媒であって、クラッキング触媒が、全クラッキング触媒の5重量%～35重量%の量の1種以上のバインダー材料と、全クラッキング触媒の25重量%～65重量%の量の1種以上のマトリックス材料と、全クラッキング触媒の5重量%～45重量%の量の^{*}BEA骨格型ゼオライトと、を含み、クラッキング触媒中の全ゼオライトの少なくとも80重量%が、^{*}BEA骨格型ゼオライトである、クラッキング触媒と、を含む。

20

【 0 1 0 8 】

本開示の第39の態様は、炭化水素供給流が、45度～65度のAPI比重を有する、第38の態様を含んでもよい。

【 0 1 0 9 】

本開示の第40の態様は、炭化水素供給流が、原油原料の留分である、第38の態様または第39の態様を含んでもよい。

【 0 1 1 0 】

本開示の第41の態様は、反応器ユニットが、流動床反応器である、第38の態様～第40の態様のいずれかを含んでもよい。

30

【 0 1 1 1 】

本開示の第42の態様は、^{*}BEA骨格型ゼオライトの量が、全クラッキング触媒の30重量%～45重量%である、第38の態様～第41の態様のいずれかを含んでもよい。

【 0 1 1 2 】

本開示の第43の態様は、クラッキング触媒中の全ゼオライトの量が、クラッキング触媒の10重量%～50重量%である、第38の態様～第42の態様のいずれかを含んでもよい。

【 0 1 1 3 】

本開示の第44の態様は、クラッキング触媒中の全ゼオライトの少なくとも99重量%が、^{*}BEA骨格型ゼオライトである、第38の態様～第43の態様のいずれかを含んでもよい。

40

【 0 1 1 4 】

本開示の第45の態様は、^{*}BEA骨格型ゼオライトが、五酸化リンを含む、第38の態様～第44の態様のいずれかを含んでもよい。

【 0 1 1 5 】

本開示の第46の態様は、1種以上のバインダー材料のうちの少なくとも1種が、擬ペーマイトである、第38の態様～第45の態様のいずれかを含んでもよい。

【 0 1 1 6 】

本開示の第47の態様は、クラッキング触媒が、5重量%～35重量%の擬ペーマイトを含む、第38の態様～第46の態様のいずれかを含んでもよい。

【 0 1 1 7 】

50

本開示の第48の態様は、1種以上のバインダー材料の量が、全クラッキング触媒の10重量%～20重量%である、第38の態様～第47の態様のいずれかを含んでもよい。

【0118】

本開示の第49の態様は、マトリックス材料のうちの1種以上が、カオリンである、第38の態様～第48の態様のいずれかを含んでもよい。

【0119】

本開示の第50の態様は、クラッキング触媒が、全クラッキング触媒の30重量%～50重量%の量の1種以上のバインダー材料を含む、第38の態様～第49の態様のいずれかを含んでもよい。

【0120】

本開示の第51の態様は、^{*}BEA骨格型ゼオライトが、ゼオライトベータを含む、第38の態様～第50の態様のいずれかを含んでもよい。

【0121】

本開示の第52の態様によれば、炭化水素供給流をクラッキングするためのシステムは、反応器と、反応器に流入する炭化水素供給流であって、炭化水素供給流が、少なくとも40度のAPI比重を有する、炭化水素供給流と、反応器から流出する生成物流と、少なくとも反応器内に配置されたクラッキング触媒であって、クラッキング触媒が、全クラッキング触媒の5重量%～35重量%の量の1種以上のバインダー材料と、全クラッキング触媒の25重量%～65重量%の量の1種以上のマトリックス材料と、全クラッキング触媒の5重量%～45重量%の量の^{*}BEA骨格型ゼオライトと、全クラッキング触媒の5重量%～45重量%のMFI骨格型ゼオライトと、を含む、クラッキング触媒と、を含む。

【0122】

本開示の第53の態様は、クラッキング触媒中の全ゼオライトの少なくとも99重量%が、^{*}BEA骨格型ゼオライト、MFI骨格型ゼオライト、または^{*}BEA骨格型ゼオライトとMFI骨格型ゼオライトとの組み合わせである、第52の態様を含んでもよい。

【0123】

本開示の第54の態様は、炭化水素供給流が、原油原料の軽質留分である、第52の態様または第53の態様を含んでもよい。

【0124】

本開示の第55の態様は、反応器ユニットが、流動床反応器である、第52の態様～第54の態様のいずれかを含んでもよい。

【0125】

本開示の第56の態様は、^{*}BEA骨格型ゼオライトの量が、全クラッキング触媒の10重量%～20重量%である、第52の態様～第55の態様のいずれかを含んでもよい。

【0126】

本開示の第57の態様は、MFI骨格型ゼオライトの量が、全クラッキング触媒の10重量%～20重量%である、第52の態様～第56の態様のいずれかを含んでもよい。

【0127】

本開示の第58の態様は、クラッキング触媒中の全ゼオライトの量が、クラッキング触媒の10重量%～50重量%である、第52の態様～第57の態様のいずれかを含んでもよい。

【0128】

本開示の第59の態様は、MFI骨格型ゼオライトおよび^{*}BEA骨格型ゼオライトのうちの少なくとも1種が、五酸化リンを含む、第52の態様～第58の態様のいずれかを含んでもよい。

【0129】

本開示の第60の態様は、1種以上のバインダー材料のうちの少なくとも1種が、擬ペーマイトである、第52の態様～第59の態様のいずれかを含んでもよい。

【0130】

10

20

30

40

50

本開示の第61の態様は、1種以上のバインダー材料の量が、全クラッキング触媒の10重量%～20重量%である、第52の態様～第60の態様のいずれかを含んでもよい。

【0131】

本開示の第62の態様は、マトリックス材料のうちの1種以上が、カオリンである、第52の態様～第61の態様のいずれかを含んでもよい。

【0132】

本開示の第63の態様は、クラッキング触媒が、全クラッキング触媒の30重量%～50重量%の量の1種以上のバインダー材料を含む、第52の態様～第62の態様のいずれかを含んでもよい。

【0133】

本開示の第64の態様は、MFI骨格型ゼオライトが、ZSM-5を含む、第52の態様～第63の態様のいずれかを含んでもよい。

【0134】

本開示の第65の態様は、^{*}BEA骨格型ゼオライトが、ゼオライトベータを含む、第52の態様～第64の態様のいずれかを含んでもよい。

10

【図1】

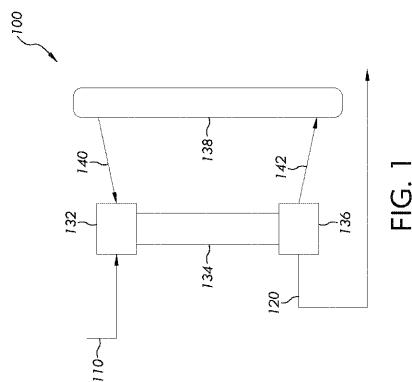
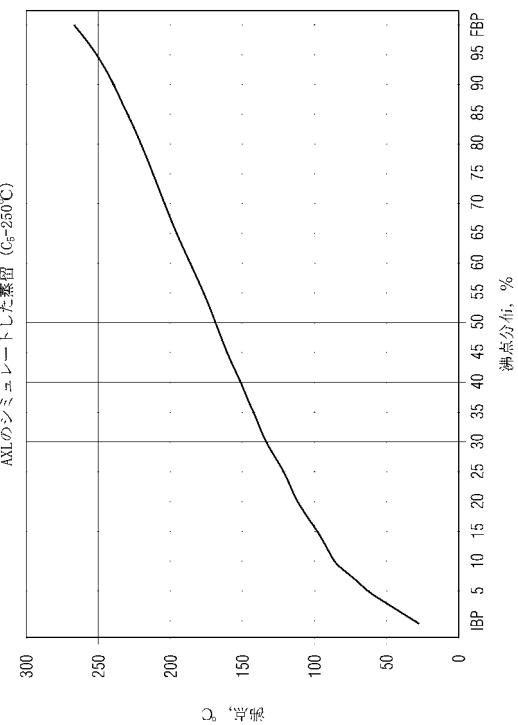


FIG. 1

【図2】



【図 3】

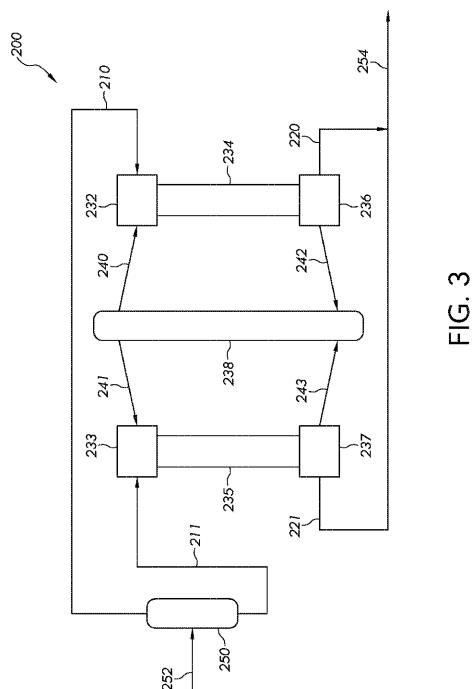


FIG. 3

【手続補正書】

【提出日】令和2年1月27日(2020.1.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 5 8】

様々な量のZSM-5、ゼオライトY、およびゼオライトベータを用いて、いくつかのクラッキング触媒を調製した。さらに、比較触媒と同じ手順で調製した。調製した触媒組成物を表2に示す。さらに、調製した比較触媒組成物を表3に示す。使用したZSM-5ゼオライトは、シリカ対アルミナ比が23である、Zeolyst Internationalから市販されているCBV 2314ゼオライトであった。使用したゼオライトベータは、シリカ対アルミナ比が25である、Zeolyst Internationalから市販されているCP814Eゼオライトであった。使用したゼオライトYは、シリカ対アルミナ比が6である、W.R.Grace and Companyから市販されているSP13-0159ゼオライトであった。

【表2】

表2

	試料1	試料2	試料3	試料4	試料5
カオリンの重量%	4 5	6 5	5 5	4 5	3 5
アルミナの重量%	1 5	1 5	1 5	1 5	1 5
ZSM-5の重量%	0	1 0	1 0	1 0	1 0
ゼオライトベータの重量%	4 0	1 0	2 0	3 0	4 0
ゼオライトYの重量%	0	0	0	0	0

【表3】

表3

	比較試料A	比較試料B	比較試料C
カオリンの重量%	4 5	4 5	4 5
アルミナの重量%	1 5	1 5	1 5
ZSM-5の重量%	1 0	0	4 0
ゼオライトベータの重量%	1 0	0	0
ゼオライトYの重量%	2 0	4 0	0

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				
				International application No PCT/US2018/018494
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C10G11/05 B01J29/40 B01J29/70 B01J29/80 C10G11/18 ADD.				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C10G B01J				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	CN 101 117 591 B (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL; RES INST CN PETROCHEMICAL CORP) 25 January 2012 (2012-01-25) claims 1-13 examples 7-12 -----	1-10, 18-26		
X	US 2013/023710 A1 (RAVICHANDRAN GOPAL [IN] ET AL) 24 January 2013 (2013-01-24) claims 1-22 paragraph [0151] -----	1-10, 18-26		
X	CN 103 785 453 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL; SINOPEC RES INST PETROLEUM) 14 May 2014 (2014-05-14) claims 1-14 paragraph [0027] example 5 ----- -/-	1-10, 18-26		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed				
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family				
Date of the actual completion of the international search 26 April 2018		Date of mailing of the international search report 08/05/2018		
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Pardo Torre, J		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2018/018494

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 286 369 A (ROBERIE TERRY G [US] ET AL) 15 February 1994 (1994-02-15) example 6 column 3, lines 43-53 -----	1-10, 18-26
X	US 2009/325786 A1 (LIU YUJIAN [CN] ET AL) 31 December 2009 (2009-12-31) claims 1-12 paragraphs [0032], [0038], [0043], [0044], [0139] examples 15, 16 -----	11-26
X	US 2008/293561 A1 (LONG JUN [CN] ET AL) 27 November 2008 (2008-11-27) claims 1, 11, 13, 19 paragraphs [0045], [0055], [0056] -----	11-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2018/018494

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
CN 101117591	B	25-01-2012	NONE		
US 2013023710	A1	24-01-2013	BR 112014001453 A2 CN 103813856 A EP 2548644 A1 JP 5851031 B2 JP 2014527459 A KR 20140079357 A US 2013023710 A1 WO 2013011517 A1	21-02-2017 21-05-2014 23-01-2013 03-02-2016 16-10-2014 26-06-2014 24-01-2013 24-01-2013	
CN 103785453	A	14-05-2014	NONE		
US 5286369	A	15-02-1994	BR 9200112 A CA 2057738 A1 DE 69201648 D1 DE 69201648 T2 EP 0496226 A1 ES 2070530 T3 JP H04354541 A US 5194412 A US 5286369 A	06-10-1992 23-07-1992 20-04-1995 13-07-1995 29-07-1992 01-06-1995 08-12-1992 16-03-1993 15-02-1994	
US 2009325786	A1	31-12-2009	BR P10621984 A2 CA 2662077 A1 CN 101134172 A EP 2075068 A1 JP 5139433 B2 JP 2010501341 A KR 20090049616 A RU 2009110506 A TW 200815577 A US 2009325786 A1 WO 2008034299 A1	20-12-2011 27-03-2008 05-03-2008 01-07-2009 06-02-2013 21-01-2010 18-05-2009 10-10-2010 01-04-2008 31-12-2009 27-03-2008	
US 2008293561	A1	27-11-2008	BR P10512684 A EP 1795259 A1 JP 4828532 B2 JP 2008508084 A KR 20070045251 A RU 2367518 C2 TW I277648 B US 2008293561 A1 WO 2006010316 A1	01-04-2008 13-06-2007 30-11-2011 21-03-2008 02-05-2007 20-09-2009 01-04-2007 27-11-2008 02-02-2006	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
B 01 J 29/80 (2006.01)	B 01 J 29/80	M
B 01 J 29/70 (2006.01)	B 01 J 29/70	M
C 07 B 61/00 (2006.01)	C 07 B 61/00	3 0 0

(81)指定国・地域 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT

(72)発明者 アカー , アーロン チ
 サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5 0 0 0 ケアオブ
 サウジ アラビアン オイル カンパニー

(72)発明者 アキエル , ア纳斯 サレー
 サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5 0 0 0 ケアオブ
 サウジ アラビアン オイル カンパニー

F ターム(参考) 4G169 AA02 BA01A BA01B BA07A BA07B BA10A BA10B CC07 DA08 ZA11A
 ZA11B ZA19A ZA19B ZF02A ZF02B ZF07A ZF07B
 4H006 AA02 AC26 BA71 BA85 BC32 BC34 BD84 DA12 DA15 DA20
 4H039 CA29 CE90
 4H129 AA02 CA01 GA12 KA02 KB02 KC03Y KC16X KC16Y KC17X KC17Y
 KC18Y KC28X KC28Y KD37Y NA26 NA30