

(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2010-526179

(P2010-526179A)

(43) 公表日 平成22年7月29日(2010.7.29)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 1 O G 11/18 (2006.01)	C 1 O G 11/18	4 H 1 2 9
C 1 O G 11/05 (2006.01)	C 1 O G 11/05	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2010-506553 (P2010-506553)  
(86) (22) 出願日 平成20年4月28日 (2008.4.28)  
(85) 翻訳文提出日 平成21年12月14日 (2009.12.14)  
(86) 国際出願番号 PCT/US2008/061734  
(87) 国際公開番号 W02008/134612  
(87) 国際公開日 平成20年11月6日 (2008.11.6)  
(31) 優先権主張番号 60/914, 961  
(32) 優先日 平成19年4月30日 (2007.4.30)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390023685  
シェル・インターナショナル・リサーチ  
・マーチャツピー・ベー・ワイ  
SHELL INTERNATIONAL  
E RESEARCH MAATSCHA  
PPIJ BESLOTEN VENNO  
OTSHAP  
オランダ国 2596 ハーエル, ザ・ハ  
ーグ, カレル・ヴァン・ビラントラーン  
30  
(74) 代理人 100125553  
弁理士 小川 孝文

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素供給原料から中間蒸留物生成物及び低級オレフィンを製造するシステム及び方法

## (57) 【要約】

ガス油供給原料を接触分解条件下で接触分解触媒と接触させて、分解ガス油生成物及び使用済み分解触媒を含む立上がり管反応器生成物を産出するための立上がり管反応器；立上がり管反応器生成物を分解ガス油生成物と使用済み分解触媒とに分離するための分離器；該使用済み分解触媒を再生して、再生触媒を産出するための再生器；ガソリン供給原料を高厳密性条件下で該再生触媒と接触させて、分解ガソリン生成物及び使用済み再生触媒を産出するための中間反応器；中間反応器と立上がり管反応器とに接続し、該使用済み再生触媒を接触分解触媒として使用するために立上がり管反応器に送るようにした第一導管；及び中間反応器と再生器とに接続し、該使用済み再生触媒を再生器に送って、再生触媒を産出するようにした第二導管；を有するシステム。

【選択図】 図 1

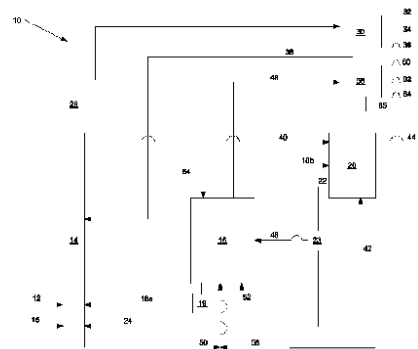


Figure 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ガス油供給原料を接触分解条件下で接触分解触媒と接触させて、分解ガス油生成物及び使用済み分解触媒を含む立上がり管反応器生成物を産出するための立上がり管反応器；

立上がり管反応器生成物を分解ガス油生成物と使用済み分解触媒とに分離するための分離器；

該使用済み分解触媒を再生して、再生触媒を産出するための再生器；

ガソリン供給原料を高圧密性条件下で該再生触媒と接触させて、分解ガソリン生成物及び使用済み再生触媒を産出するための中間反応器；

中間反応器と立上がり管反応器とに接続し、該使用済み再生触媒を接触分解触媒として使用するために立上がり管反応器に送るようにした第一導管；及び

中間反応器と再生器とに接続し、該使用済み再生触媒を再生器に送って、再生触媒を産出するようにした第二導管；

を有するシステム。

## 【請求項 2】

前記第一導管と第二導管とに接続し、前記使用済み再生触媒を第一導管と第二導管とに分割するようにした切換え弁を更に有する請求項 1 に記載のシステム。

## 【請求項 3】

前記再生器と中間反応器とに接続し、前記再生触媒を中間反応器に送るようにした第三導管；及び

前記再生器と立上がり管反応器とに接続し、前記再生触媒を立上がり管反応器に送るようにした第四導管；

を更に有する請求項 1 ～ 2 のいずれか 1 項以上に記載のシステム。

## 【請求項 4】

前記第三導管と第四導管とに接続し、前記再生触媒を第三導管と第四導管とに分割するようにした第二切換え弁を更に有する請求項 3 に記載のシステム。

## 【請求項 5】

前記分解ガス油生成物を、分解ガス流、分解ガソリン流、分解ガス油流、及び循環油流のうちの少なくとも 2 種に分離するための分離システムを更に有する請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項以上に記載のシステム。

## 【請求項 6】

前記循環油流を立上がり管反応器に送るための再循環導管を更に有する請求項 5 に記載のシステム。

## 【請求項 7】

前記分解ガソリン生成物を、エチレン流、プロピレン流、ブチレン流及び分解ガソリン流のうちの少なくとも 2 種に分離するための第二分離システムを更に有する請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項以上に記載のシステム。

## 【請求項 8】

前記分解ガソリン流を中間反応器に送るための第二再循環導管を更に有する請求項 7 に記載のシステム。

## 【請求項 9】

前記中間反応器が高速循環流動床反応器、立上がり管反応器又は濃厚床反応器を有する請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項以上に記載のシステム。

## 【請求項 10】

FCC 立上がり管反応帯域内で好適な接触分解条件下、ガス油供給原料を中間蒸留物選択的触媒と接触させて、分解ガス油生成物及び使用済み分解触媒を含む FCC 立上がり管反応器生成物を産出する、FCC 立上がり管反応帯域内でガス油供給原料を接触分解する工程；

該使用済み分解触媒を再生して再生分解触媒を産出する工程；

ガソリン供給原料を好適な高圧密性分解条件下で操作される中間分解反応器内で該再生

10

20

30

40

50

分解触媒と接触させて、少なくとも１種の低級オレフィン化合物及び使用済み第二触媒を含む分解ガソリン生成物を産出する工程；

該分解ガソリン生成物を、少なくとも１種の低級オレフィン化合物を含む低級オレフィン生成物に分離する工程；

該使用済み再生分解触媒の少なくとも一部を前記中間蒸留物選択的触媒として使用する工程；及び

該使用済み再生分解触媒の少なくとも一部を再生して再生分解触媒を産出する工程；を含む方法。

【請求項 1 1】

前記中間蒸留物選択的分解触媒が、非晶質シリカアルミナ及びゼオライトを含む請求項 1 0 に記載の方法。

10

【請求項 1 2】

前記低級オレフィン生成物をポリオレフィン製造システムの供給原料として使用する工程を更に含む請求項 1 0 ~ 1 1 のいずれか 1 項以上に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記中間分解反応器が中間反応帯域及びストリップング帯域を画定し、該中間反応帯域には前記ガソリン供給原料及び再生分解触媒が導入され、該中間反応帯域からは前記分解ガソリン生成物が取出され、一方、該ストリップング帯域には水蒸気が導入され、該ストリップング帯域からは使用済み再生分解触媒が取出される請求項 1 0 ~ 1 2 のいずれか 1 項以上に記載の方法。

20

【請求項 1 4】

前記中間分解反応帯域に Z S M - 5 添加剤を導入する工程を更に含む請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記好適な接触分解条件が、前記ガス油供給原料を、全ガス油供給原料に対し 4 0 ~ 9 0 重量 % の範囲の転化率で転化させるような条件である請求項 1 0 ~ 1 4 のいずれか 1 項以上に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記使用済み再生分解触媒が低濃度のカーボンを含有する請求項 1 0 ~ 1 5 のいずれか 1 項以上に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

発明の分野

本発明は炭化水素供給原料から中間蒸留物生成物及び低級オレフィンを製造するためのシステム及び方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

発明の背景

重質炭化水素の流動接触分解 ( F C C ) によるガソリンのような低沸点の炭化水素生成物の製造方法は当該技術分野で周知である。 F C C 法は 1 9 4 0 年代以来、展開されてきた。通常、 F C C ユニット又は方法は、立ち上がり管反応器、触媒分離器兼ストリッパ、及び再生器を備える。 F C C 供給原料は立ち上がり管反応器に導入され、ここで再生器からの熱 F C C 触媒と接触する。供給原料と F C C 触媒との混合物は、立ち上がり管反応器を通して、触媒再生器に入り、ここで分解生成物は F C C 触媒から分離される。分離された分解生成物は触媒分離器から下流の分離システムに入り、一方、分離された触媒は再生器に入り、ここで、分解反応中、 F C C 触媒に沈着したコークスは焼却され、再生触媒が得られる。得られた再生触媒は前記熱 F C C 触媒として使用され、立ち上がり管反応器

40

50

に導入される F C C 供給原料と混合される。

【 0 0 0 3 】

多くの F C C 法及びシステムは、F C C 供給原料を高転化率でガソリンの沸点範囲を有する生成物に転化するように設計されている。しかし、ガソリン沸点範囲の生成物とは対照的に、F C C 供給原料を高転化率で中間蒸留物の沸点範囲を有する生成物及び低級オレフィンに転化したい場合もある。しかし、低級オレフィンを作るには、高厳密性で高反応温度の反応条件を必要とする。これらの条件では普通、中間蒸留物の収率及び品質が低下する。したがって、従来の炭化水素分解法では、低級オレフィン及び中間蒸留物生成物の両者を同時に高収率で得ることは極めて困難である。

【 0 0 0 4 】

米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 1 7 8 5 4 6 号は、中間蒸留物及び低級オレフィンの製造法を開示している。この方法は、立ち上がり管反応帯域内でガス油供給原料を好適な接触分解条件下、非晶質シリカアルミナ及びゼオライトを含む中間蒸留物選択性分解触媒と接触させて、立ち上がり管反応帯域内でガス油供給原料を接触分解する工程を含む。使用済み分解触媒は再生して再生分解触媒とする。ガソリン供給原料は、濃厚床反応帯域のような中間分解反応器内で、好適な高厳密性条件下、再生分解触媒と接触して、分解ガソリン生成物及び使用済み再生分解触媒を生成する。使用済み再生分解触媒は中間蒸留物選択的触媒として利用される。米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 1 7 8 5 4 6 号は、全体をここに援用する。

【 0 0 0 5 】

米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 1 7 8 5 4 6 号は、立ち上がり管反応帯域中で中間蒸留物選択的触媒として、中間分解反応器からの使用済み再生分解触媒を使用している。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

当該技術分野では、再生分解触媒と使用済み再生分解触媒との注文通りの混合物を立ち上がり管反応器で使用することが要求されている。

更に当該技術分野では、中間分解反応器からの使用済み再生分解触媒を立ち上がり管反応器に使用する前に、使用済み再生分解触媒を再生することが要求されている。

更に当該技術分野では、炭化水素供給原料から中間蒸留物生成物及び低級オレフィン生成物を同時に製造することが要求されている。

更に当該技術分野では、中間分解反応器及び立ち上がり管反応帯域のプロセス条件、反応器厳密性、触媒温度及び / 又は触媒活性を独立に調節可能にすることが要求されている。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

発明の概要

一局面では本発明は、ガス油供給原料を接触分解条件下で接触分解触媒と接触させて、分解ガス油生成物及び使用済み分解触媒を含む立ち上がり管反応器生成物を産出するための立ち上がり管反応器；立ち上がり管反応器生成物を分解ガス油生成物と使用済み分解触媒とに分離するための分離器；該使用済み分解触媒を再生して、再生触媒を産出するための再生器；ガソリン供給原料を高厳密性条件下で該再生触媒と接触させて、分解ガソリン生成物及び使用済み再生触媒を産出するための中間反応器；中間反応器と立ち上がり管反応器とに接続し、該使用済み再生触媒を接触分解触媒として使用するために立ち上がり管反応器に送るようにした第一導管；及び中間反応器と再生器とに接続し、該使用済み再生触媒を再生器に送って、再生触媒を産出するようにした第二導管；を有するシステムを提供する。

【 0 0 0 8 】

他の一局面では本発明は、F C C 立ち上がり管反応帯域内で好適な接触分解条件下、ガス油供給原料を中間蒸留物選択的触媒と接触させて、分解ガス油生成物及び使用済み分解触媒を含む F C C 立ち上がり管反応器生成物を産出する、F C C 立ち上がり管反応帯域内でガス油供給原料を接触分解する工程；該使用済み分解触媒を再生して再生分解触媒を産

10

20

30

40

50

出する工程；ガソリン供給原料を好適な高厳密性分解条件下で操作される中間分解反応器内で該再生分解触媒と接触させて、少なくとも１種の低級オレフィン化合物及び使用済み第二触媒を含む分解ガソリン生成物を産出する工程；該分解ガソリン生成物を、少なくとも１種の低級オレフィン化合物を含む低級オレフィン生成物に分離する工程；

該使用済み再生分解触媒の少なくとも一部を前記中間蒸留物選択的触媒として使用する工程；及び該使用済み再生分解触媒の少なくとも一部を再生して再生分解触媒を産出する工程；を含む方法を提供する。

【発明の効果】

【０００９】

本発明の利点は下記の１つ以上を有する。

炭化水素供給原料を中間蒸留物生成物及び低級オレフィン生成物に高転化率で転化させるために改良したシステム及び方法。

再生分解触媒と使用済み再生分解触媒との注文通りの混合物を立ち上がり管反応器で使用するために改良したシステム及び方法。

中間分解反応器からの使用済み再生分解触媒を立ち上がり管反応器に使用する前に、使用済み再生分解触媒を再生するために改良したシステム及び方法。

炭化水素供給原料から中間蒸留物生成物及び低級オレフィン生成物を同時に製造するために改良したシステム及び方法。

中間分解反応器及び立ち上がり管反応帯域のプロセス条件、反応器厳密性、触媒温度及び／又は触媒活性を独立に調節するために改良したシステム及び方法。

【図面の簡単な説明】

【００１０】

【図１】炭化水素供給原料の転化システムを示す。

【図２】中間分解反応器を示す。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

発明の詳細な説明

図１はシステム１０の工程図を示す。ガス油供給原料は導管１２を通過し、ＦＣＣ立ち上がり管反応器１４に導入される。ＦＣＣ立ち上がり管反応器１４は、ＦＣＣ立ち上がり管反応帯域又は分解反応帯域を画定し、ここでガス油供給原料は接触分解触媒と接触分解触媒と混合する。ＦＣＣ立ち上がり管反応器１４の底部には、導管１５により水蒸気を導入してもよい。この水蒸気はガス油供給原料を噴霧するのに役立つか、或いは上昇流体として役立つことができる。通常、水蒸気をガス油供給原料を噴霧するのに使用する場合、水蒸気の使用量は、ガス油供給原料の１～５又は１０重量％の範囲が可能である。接触分解触媒としては、使用済み再生分解触媒又は再生分解触媒或いは両触媒の組合わせが可能である。

【００１２】

使用済み再生分解触媒は、中間反応器１６においてガソリン供給原料の高厳密性分解に使用した再生分解触媒である。使用済み再生分解触媒は、中間反応器１６を出て、導管１８ａによりＦＣＣ立ち上がり管反応器１４に導入される。或いは使用済み再生分解触媒は、導管１８ｂ経由で再生器２０に送ってよい。切換え弁１９を用いて、使用済み再生分解触媒をどのくらい導管１８ａに送ったか、どのくらい導管１８ｂに送ったか測定してよい。

【００１３】

再生分解触媒もガス油供給原料と混合してよい。再生分解触媒は導管２２経由で再生器２０を出て、導管２４によりＦＣＣ立ち上がり管反応器１４に導入され、ここでガス油供給原料と混合される。

接触分解条件下で操作されるＦＣＣ立ち上がり管反応器１４を通過するのは、ガス油供給原料と熱接触分解触媒との混合物で、この混合物は、分解ガス油生成物と使用済み分解触媒との混合物を含むＦＣＣ立ち上がり管反応器生成物を生成する。ＦＣＣ立ち上がり管

10

20

30

40

50

反応器生成物は、ＦＣＣ立ち上がり管反応器１４を出て、ストリッパシステム又は分離器／ストリッパ２６に導入される。

【００１４】

分離器／ストリッパ２６は、分離帯域又はストリッピング帯域或いはその両方を画定するいかなる慣用のシステムであってもよく、分解ガス油生成物と使用済み分解触媒とを分離するための手段を提供する。分離された分解ガス油生成物は、導管２８により分離器／ストリッパ２６から分離システム３０に通される。分離システム３０は、分解ガス油生成物を回収して、各種ＦＣＣ生成物、例えば分解ガス、分解ガソリン、分解ガス油及び循環油に分離する、当業者に公知のいかなるシステムであってもよい。分離システム３０としては、吸収器及びストリッパ、精留塔、圧縮機及び分離器のようなシステム、又は分解ガス油生成物を構成する（make up）複数の生成物を回収し分離する、公知のいかなるシステムの組み合わせであってもよい。

10

【００１５】

したがって、分離システム３０は、分離帯域を画定し、分解ガス油生成物を複数の分解生成物に分離するための手段を提供する。分解ガス、分解ガソリン及び分解ガス油は、それぞれ導管３２、３４、３６経由で分離システム３０を出る。循環油は、導管３８経由で分離システム３０を出て、ＦＣＣ立ち上がり管反応器１４に導入される。分離された使用済み分解触媒は、導管４０経由で分離器／ストリッパ２６を出て、再生器２０に導入される。再生器２０は再生帯域を画定し、使用済み分解触媒を、炭素の燃焼条件下、空気のような酸素含有ガスと接触させて、使用済み分解触媒から炭素を除去するための手段を提供する。酸素含有ガスは、導管４２経由で再生器２０に導入され、導管４４経由で再生器２０を出る。

20

【００１６】

再生された分解触媒は導管２２経由で再生器２０を出る。導管２２を通る再生分解触媒流は、導管２２経由で再生器２０を出て導管４６経由で中間反応器１６に入る少なくとも一部の再生触媒を含む流れと、再生器２０を出て導管２４経由でＦＣＣ立ち上がり管反応器１４に入る残部の再生触媒を含む流れとの２つの流れに分割してよい。ＦＣＣ立ち上がり管反応器１４における分解条件の制御を助けるため、導管４６を通る少なくとも一部の再生分解触媒と、導管２４を通る残部の再生分解触媒との間の裂け目は、必要に応じて切換え弁２３により調節できる。

30

【００１７】

中間反応器１６は、濃厚床流動化帯域を画定でき、ガソリン供給原料を中間反応器１６内に含まれる再生分解触媒と接触させるための手段を提供する。流動化帯域は、高厳密性分解条件下でガソリン供給原料を優先的にエチレン、プロピレン及びブチレンのような低級オレフィン成分に分解すると共に、分解ガソリン生成物を生成するように操作できる。分解ガソリン生成物は、導管４８経由で中間反応器１６を出る。

或いは中間反応器１６は、当該技術分野で知られているように、高速循環流動床又は立ち上がり管反応器であってもよい。

【００１８】

使用済み再生分解触媒は、切換え弁１９及び導管１８ａ経由で中間反応器１６を出てもよく、次いでＦＣＣ立ち上がり管反応器１４に導入される、及び／又は使用済み再生分解触媒は、切換え弁１９及び導管１８ｂ経由で中間反応器１６を出てもよく、次いで再生器２０に導入される。ガソリン供給原料は、導管５０及び／又は５６経由で中間反応器６に導入され、一方、水蒸気は導管５２により中間反応器１６に導入してよい。ガソリン供給原料及び水蒸気は、再生触媒の流動床が得られるように、中間反応器１６に導入される。ＺＳＭ－５添加剤は、この濃厚相反応器１６の再生触媒に添加してもよいし、或いは導管５４経由で中間反応器１６に導入してもよい。

40

【００１９】

導管３４経由で分離システム３０を出る分解ガソリンの一部又は全量は、導管５６経由で中間反応器１６に再循環し、導入してよい。分解ガソリンの再循環は、ガス油供給原料

50

から低級オレフィンへの全プロセスに亘って追加の転化を提供できる。導管 48 の分解ガソリンは、オレフィン分離システム 58 に通される。オレフィン分離システム 58 は、分解ガソリン生成物を回収して複数の低級オレフィン生成物流に分離する、当該技術分野で公知のいかなるシステムも使用できる。オレフィン分離システム 58 としては吸収器及びストリッパ、精留塔、圧縮機及び分離器のようなシステム、又は分解ガソリン生成物から複数の低級オレフィン生成物を回収し、分離する、公知のいかなるシステム又は設備の組合わせであってもよい。分離システム 58 から得られるものは、エチレン生成物流、プロピレン生成物流、及びブチレン生成物流であってよく、これらはそれぞれ導管 60、62、64 経由でオレフィン分離システム 58 を出る。分離システム 58 は、分解ガソリン流 65 を生成してもよく、この流れは再循環導管 56 に送ってよい。図 1 には示さないが、低級オレフィン生成物のいずれもポリオレフィンの製造に使用される重合供給材料として導入してよい 1 つ以上のオレフィン製造システムがある。

10

20

30

40

50

#### 【0020】

システム 100 により、中間反応器 16 からの使用済み再生分解触媒は、全て導管 18 b 経由で再生器 20 に送ってよく、こうして FCC 立上がり管反応器 14 は、導管 24 経由で再生器から得られる再生分解触媒 100 % で操作できる。或いは中間反応器 16 からの使用済み再生分解触媒は、全て導管 18 a 経由で FCC 立上がり管反応器 14 に送ることができ、こうして FCC 立上がり管反応器 14 は、導管 18 a 経由で中間反応器 16 から得られる使用済み再生分解触媒 100 % 以下で操作できる。或いは中間反応器 16 からの使用済み再生分解触媒の一部は導管 18 b 経由で再生器 20 に送ってよく、また使用済み再生分解触媒の一部は導管 18 a 経由で FCC 立上がり管反応器 14 に送ってよく、こうして FCC 立上がり管反応器 14 は、再生分解触媒と使用済み再生分解触媒との注文どおりの混合物で操作し、所望のプロセス条件を達成できる。

#### 【0021】

図 2 は中間反応器 16 を若干詳細に示す図である。中間反応器 16 は、中間反応帯域 66 及びストリッピング帯域 68 を画定する反応器である。再生触媒は導管 46 により中間反応帯域 66 に導入され、ガソリン供給原料は導管 50 及び / 又は 56 により中間反応帯域 66 に導入され、ZSM-5 添加剤は導管 54 により中間反応帯域 66 に導入される。水蒸気は導管 52 によりストリッピング帯域 68 に導入してよく、また使用済み再生分解触媒は導管 18 a 及び / 又は 18 b によりストリッピング帯域 68 から取出される。

#### 【0022】

本発明のシステム及び方法は、中間蒸留物の沸点範囲を有する生成物及び低級オレフィンを選択的に生成するため重質炭化水素供給原料を処理する。触媒再生器と従来の FCC 法又はユニットの FCC 立上がり管反応器との間の中間分解反応器としては、濃厚相反応器、固定流動床反応器、又は立上がり管反応器のような種類の反応器が挙げられるが、このような中間分解反応器を使用すると、中間蒸留物の収率を向上できる上、低級オレフィンの製造選択性を増進できることが発見された。

#### 【0023】

本発明は、好ましくはガソリンの沸点範囲を有するガソリン供給原料を分解して低級オレフィンを産出するため、また FCC 立上がり管反応器において FCC 供給原料の分解に触媒を使用した際、反応器条件が中間蒸留物生成物の製造に一層好適になるように、触媒を状態調節するため、中間分解反応器を利用してよい。

#### 【0024】

本発明の別の特徴は、中間分解反応器から得られた低級オレフィンを処理する方法に統合したシステムを更に含むことができることである。このオレフィン処理システムは、低級オレフィンを、エチレン生成物流、プロピレン生成物流、ブチレン生成物流又はそれらのいずれかの組み合わせのような特定のオレフィン生成物流に分離する、及び低級オレフィンをポリオレフィンの製造に重合原料として使用する等の機能を達成できることである。

#### 【0025】

ガス油供給原料は、FCC立上がり管反応器の底部に導入でき、ここで再生分解触媒、使用済み再生分解触媒又はそれら触媒の組み合わせのような熱い分解触媒と混合される。最終的に再生分解触媒となる、使用され、再生された出発接触分解触媒は、本発明が考慮している高温で分解活性を有する当該技術分野で公知のいかなる好適な分解触媒であってもよい。

#### 【0026】

好ましい接触分解触媒としては、多孔質無機耐火性酸化物母材又はバインダー中に、分解活性を有するモレキュラシーブを分散してなる流動化可能な分解触媒が挙げられる。ここで使用する“モレキュラシーブ”とは、それぞれの大きさに基づいて原子又は分子を分離できるいずれかの材料に関する。分解触媒用として好適なモレキュラシーブとしては、柱状(pillar ed)クレー、薄片(delaminated)クレー、及び結晶性アルミノシリケートが挙げられる。普通は結晶性アルミノシリケートを含む分解触媒を用いることが好ましい。このようなアルミノシリケートの例としては、Yゼオライト、超安定Yゼオライト、Xゼオライト、ゼオライト、ゼオライトL、オフレタイト(offretite)、モルデナイト、ハウジャサイト、及びゼオライトが挙げられる。分解触媒用として好適な結晶性アルミノシリケートは、X及びYゼオライト、例えばYゼオライトである。

10

#### 【0027】

米国特許第3,130,007号(この文献はここに援用する)には、全シリカ対アルミナモル比が約3.6~約6.0のY型ゼオライト、例えば全シリカ対アルミナモル比が約5.0のYゼオライトが記載されている。全シリカ対アルミナモル比が約6.0を超えるY型ゼオライトが脱アルミ化により製造できることも知られている。

20

#### 【0028】

分解触媒の成分として使用されるゼオライトの安定性及び酸性度は、ゼオライトを、水素イオン、アンモニウムイオン、希土類含有カチオン、マグネシウムカチオン又はカルシウムカチオンのような多価金属カチオン、又は水素イオン、アンモニウムイオン及び多価金属カチオンの組み合わせと置換し、これによりナトリウム含有量を、 $\text{Na}_2\text{O}$ として計算して、約0.8重量%未満、好ましくは約0.5重量%未満、又は約0.3重量%未満まで低下させることにより増大できる。このイオン交換法は当該技術分野で知られている。

30

#### 【0029】

分解触媒のゼオライト又はその他のモレキュラシーブ成分は、使用前に多孔質無機耐火性酸化物母材又はバインダーと組み合わせて、仕上げ触媒を形成する。仕上げ触媒中の耐火性酸化物成分は、シリカ-アルミナ、シリカ、アルミナ、天然又は合成クレー、柱状(pillar ed)クレー、薄片(delaminated)クレー、又はこれら成分の2種以上の混合物等であってよい。無機耐火性酸化物母材は、シリカ-アルミナと、カオリン、ヘクトナイト(hectonite)、セプトナイト(septonite)、及びアタパルタイトのようなクレーとの混合物を含有してよい。仕上げ触媒は、ゼオライト又はその他のモレキュラシーブを約5~約40重量%、及び無機耐火性酸化物を20重量%より多く含有してよい。一般に、仕上げ触媒は、ゼオライト又はその他のモレキュラシーブを約10~約35重量%、及び無機耐火性酸化物を約10~約30重量%、及びクレーを約30~約70重量%含有してよい。

40

#### 【0030】

分解触媒の結晶性アルミノシリケート又はその他のモレキュラシーブ成分は、混合、摩砕、ブレンド又は均質化等、当該技術分野で好適ないかなる技術によっても多孔質無機耐火性酸化物成分又はその前駆体と組み合わせてよい。使用可能な前駆体の例としては、アルミナ、アルミナゾル、シリカゾル、ジルコニア、アルミナヒドロゲル、アルミニウム及びジルコニウムのポリオキシカチオン、及び解凝固(peptized)アルミナが挙げられる。分解触媒の好適な一製造法では、ゼオライトをアルミノシリケートゲル又はゾル、或いはその他の無機耐火性酸化物成分と組み合わせ、得られた混合物を噴霧乾燥して、

50



直径が普通、約  $40 \sim 80 \mu$  の範囲の仕上げ触媒粒子を製造する。しかし、所望ならば、ゼオライト又はその他のモレキュラシーブは、耐火性酸化物又はその前駆体と摩砕又は混合し、押し出し、次いで所望寸法範囲に粉碎してよい。普通、仕上げ触媒は、平均嵩密度が約  $0.30 \sim 0.90 \text{ g/cm}^3$  で、細孔容積が約  $0.10 \sim 0.90 \text{ cm}^3/\text{g}$  である。

#### 【0031】

本方法を中間蒸留物選択様式（又は所望の様式）で操作する場合は、中間蒸留物選択的分解触媒を使用してよい。中間蒸留物選択的分解触媒は、多孔質無機耐火性酸化物バインダー中にモレキュラシーブを分散した点で前述の好ましい分解触媒に類似するが、通常の分解触媒とは幾つかの点でかなり相違する。これらの相違点を以下、詳細に説明する。中間蒸留物選択的分解触媒は、ガス油供給原料を選択的に分解して、優先的に所望の沸点範囲、例えば  $230 \sim 350$  の範囲である中間蒸留物沸点範囲を有する分解ガス油生成物を生成する触媒特性を発揮できる。

10

#### 【0032】

中間蒸留物選択的分解触媒は、ゼオライト又はその他のモレキュラシーブ成分、アルミナ成分、及び追加の多孔質無機耐火性酸化物母材又はバインダー成分を含有できる。中間蒸留物選択的分解触媒は、所望成分を有する接触分解触媒が得られる当業者に公知のいかなる方法によっても製造できる。更に詳しくは、中間蒸留物選択的分解触媒は、アルミナを、中間蒸留物選択的分解触媒の全重量に対し  $40 \sim 65$  重量%、例えば  $45 \sim 62$  重量%、又は  $50 \sim 58$  重量%の範囲、母材の表面積を与える多孔質無機耐火性酸化物母材成分、及びゼオライトの表面積を与えるゼオライト又はその他のモレキュラシーブ成分を含有できる。中間蒸留物選択的分解触媒のアルミナ成分は、いかなる好適な種類のアルミナも使用できるし、またいかなる好適な供給源からも使用できる。好適な種類のアルミナの例は、米国特許第 5,547,564 号及び米国特許第 5,168,086 号（これらの文献は全体をここに援用する）に開示されたものであり、例えば - アルミナ、 - アルミナ、 - アルミナ、 - アルミナ、ベイエライト (bayelite)、疑似ペーマイト (pseudoboehmite)、及びギブサイト (gibbsite) が挙げられる。

20

#### 【0033】

多孔質無機耐火性酸化物母材成分により付与される中間蒸留物選択的分解触媒内の母材表面積は、該触媒  $1 \text{ g}$  当たり  $20 \sim 90 \text{ m}^2$  の範囲であってよい。ゼオライト又はその他のモレキュラシーブ成分により付与される中間蒸留物選択的分解触媒内のゼオライトの表面積は、 $1 \text{ g}$  当たり  $140 \text{ m}^2$  未満であってよい。

30

#### 【0034】

中間蒸留物選択的分解触媒に、優先的にディーゼルのような中間蒸留物を生成する所望の触媒活性を持たせるには、ゼオライト又はその他のモレキュラシーブ成分により付与される中間蒸留物選択的分解触媒の表面積、即ち、ゼオライト表面積の部分は、 $1 \text{ g}$  当たり  $130 \text{ m}^2$  未満、例えば  $110 \text{ m}^2$  未満又は  $100 \text{ m}^2$  未満であってよい。中間蒸留物選択的分解触媒のゼオライト又はその他のモレキュラシーブ成分は、Yゼオライト、超安定Yゼオライト、Xゼオライト、ゼオライト、ゼオライトL、オフタイト、ハウジャサイト、及びゼオライト から選ばれたゼオライトアルミノシリケートである。

40

#### 【0035】

中間蒸留物選択的分解触媒内のゼオライト表面積は、 $1 \text{ g}$  当たり  $20 \text{ m}^2$  程に小さくてよいが、一般には下限は  $1 \text{ g}$  当たり  $40 \text{ m}^2$  を超える。中間蒸留物選択的分解触媒内のゼオライト表面積の下限は、 $1 \text{ g}$  当たり  $60 \text{ m}^2$  を超えてもよいし、或いは  $80 \text{ m}^2$  を超えてもよい。したがって、例えばゼオライト又はその他のモレキュラシーブにより付与される中間蒸留物選択的分解触媒のゼオライト表面積の部分、即ち、ゼオライト表面積は、 $1 \text{ g}$  当たり  $20 \text{ m}^2 \sim 140 \text{ m}^2$  の範囲又は  $1 \text{ g}$  当たり  $40 \text{ m}^2 \sim 130 \text{ m}^2$  の範囲が可能である。

#### 【0036】

50

中間蒸留物選択的分解触媒内のゼオライト表面積対母材表面積の比は、所望の分解特性を有する触媒を提供する点で重要な特性である。したがって、ゼオライト表面積対母材表面積の比は、 $1 : 1 \sim 2 : 1$ の範囲、例えば $1.1 : 1 \sim 1.9 : 1$ 、又は $1.2 : 1 \sim 1.7 : 1$ の範囲であってよい。これらの比を考慮すると、多孔質無機耐火性酸化物母材成分により付与される中間蒸留物選択的分解触媒の表面積の部分、即ち、母材表面積は、一般に $1 \text{ g}$ 当たり $20 \text{ m}^2 \sim 80 \text{ m}^2$ の範囲である。母材表面積の1つの好適な範囲は、 $1 \text{ g}$ 当たり $40 \text{ m}^2 \sim 75 \text{ m}^2$ であり、或いはこの範囲は $1 \text{ g}$ 当たり $60 \text{ m}^2 \sim 70 \text{ m}^2$ である。

#### 【0037】

垂直に配置したFCC立ち上がり管反応器を使用する場合、FCC立ち上がり管反応器底部にはガス油供給原料及び熱い分解ガスと一緒に上昇ガス又は上昇流も導入してよい。触媒再生器から生成した再生ガスは、中間分解反応器から生成した使用済み再生分解触媒よりも高温である。また使用済み再生分解触媒上には、中間分解反応器で使用した結果、特定量のコークスが堆積している。FCC立ち上がり管反応器内の条件の制御を助けて、所望の生成物又は生成物の混合物を得るのに必要な特定の所望条件を付与するため、特定の触媒又は触媒の組み合わせを使用してよい。

#### 【0038】

ガス油供給原料と、熱い分解触媒と、任意に上昇ガス又は上昇流との混合物は、FCC立ち上がり管反応器に入り、ここで分解が行われる。FCC立ち上がり管反応器は接触分解反応帯域を画定し、接触反応を起こさせる接触時間を与えるための手段を提供する。FCC立ち上がり管反応器での炭化水素の平均滞留時間は、一般に約 $5 \sim 10$ 秒の範囲が可能であるが、通常は $0.1 \sim 5$ 秒の範囲である。触媒対炭化水素原料の重量比（触媒/油比）は一般に約2から約100まで、更に高く150ほどまでの範囲が可能である。更に一般的には、触媒対油比は $5 \sim 100$ の範囲が可能である。FCC立ち上がり管反応器中にガス油供給原料と一緒に水蒸気を導入する場合、水蒸気対油の重量比は、 $0.01 \sim 5$ 、更に一般的には $0.05 \sim 1.5$ の範囲が可能である。

#### 【0039】

FCC立ち上がり管反応器の温度は、一般には約 $400 \sim 600$ の範囲が可能である。更に一般的には、FCC立ち上がり管反応器の温度は、 $450 \sim 550$ の範囲が可能である。FCC立ち上がり管反応器の温度は、一般的な従来の流動接触分解法の温度よりも低い傾向があるかも知れない。これは従来の流動接触分解法でよく求められるガソリンの製造とは対照的に、本発明方法は中間蒸留物を高収率で提供するためである。FCC立ち上がり管反応器内のプロセス条件の特定の制御は、触媒再生器からの再生分解触媒と、FCC立ち上がり管反応器の底部に導入される、中間分解反応器からの使用済み再生分解触媒との比を調節して、制御すればよい。

#### 【0040】

FCC立ち上がり管反応器からの炭化水素と触媒との混合物は、分解ガス油生成物及び使用済み分解触媒を含むFCC立ち上がり管反応器生成物として、ストリッパースystemに通される。ストリッパースystemは、触媒から炭化水素を分離するための手段を備え、使用済み分解触媒から分解ガス油生成物を分離するストリッパースystemを画定する。このストリッパースystemは、当業者に公知の、炭化水素生成物からFCC触媒を分離するためのいかなるシステム又は手段であってもよい。通常ストリッパースystemでは、分解ガス油と使用済み分解触媒との混合物であるFCC立ち上がり管反応器生成物は、蒸気状分解ガス油生成物から使用済み分解触媒を分離するためのサイクロンを有するストリッパースystemに通される。分離された使用済み分解触媒は、サイクロンからストリッパースystemに入り、ここで水蒸気と接触して、使用済み分解触媒から分解ガス油生成物を更に除去する。分離された使用済み分解触媒上のコークス含有量は、触媒と該カーボンとの合計重量に対し、一般に約 $0.5 \sim 5$ 重量%の範囲である。分離された使用済み分解触媒上のコークス含有量は、通常は約 $0.5 \sim 1.5$ 重量%の範囲である。

#### 【0041】

次いで、分離された使用済み分解触媒は触媒再生器に通される。触媒再生器は、分離された使用済み分解触媒を再生するための手段を備え、再生帯域を画定する。再生帯域には分離された使用済み分解触媒が導入され、ここで、分離された使用済み分解触媒上のカーボンは、該カーボンを除去するため、燃焼され、カーボン含有量の低下した再生分解触媒が得られる。触媒再生器は、通常、再生帯域を画定する垂直円筒容器で、この容器中で使用済み分解触媒は、空気のような酸素含有ガスの上向き通過により流動床として維持される。

#### 【0042】

再生帯域内の温度は、一般に約621 ~ 760、更に一般的には677 ~ 715の範囲に維持される。再生帯域内の圧力は、通常はほぼ大気圧 ~ 約345 kPa、例えば約34 ~ 345 kPaの範囲である。再生帯域での分離された使用済み分解触媒の滞留時間は、約1 ~ 約6分、通常は約2 ~ 約4分である。再生分解触媒上のコークス含有量は、使用済み再生分解触媒上のコークス含有量よりも少なく、コークス含有量を含む再生分解触媒の重量に対し、一般に0.5重量%未満である。したがって、再生分解触媒のコークス含有量は、一般に約0.01 ~ 約0.5重量%、例えば0.3重量%未満又は0.1重量%未満であってよい。

10

#### 【0043】

触媒再生器からの再生分解触媒は、前述のように濃厚相反応器であり得る中間分解反応器、或いは固定流動床反応器又は立ち上がり管反応器に通される。これらの反応器は、ガソリン供給原料を再生分解触媒と接触させるための手段を提供し、ガソリン供給原料が好適な高厳密性分解条件下、水蒸気の存在下又は不存在下で再生分解触媒と接触する反応帯域又は分解帯域を画定する。

20

#### 【0044】

中間分解反応器の種類は、濃厚相反応器、固定(fast)流動床反応器、又は立ち上がり管反応器であってよい。濃厚相反応器は、中間反応又は分解又は濃厚相反応帯域と、ストリッピング帯域とを含む2つの帯域を画定する容器が可能である。該容器の中間反応帯域には、ガソリン供給原料及び任意にストリッピング帯域に導入される水蒸気の導入により流動化した再生分解触媒が含まれる。

#### 【0045】

1つの好適な濃厚相反応器設計としては、中間反応帯域の下に配置されたストリッピング帯域と互いに流通可能である中間反応帯域及びストリッピング帯域を画定する濃厚相反応容器がある。中間反応帯域内の水蒸気速度に比べてストリッピング帯域内で高い水蒸気速度を得るため、ストリッピング帯域の(横)断面積は、中間反応帯域の断面積よりも小さくてよい。ストリッピング帯域の断面積対中間反応帯域の断面積の比は、0.1 : 1 ~ 0.9 : 1、例えば0.2 : 1 ~ 0.8 : 1、又は0.3 : 1 ~ 0.7 : 1の範囲が可能である。

30

#### 【0046】

濃厚相反応器の幾何学様式は、一般に円筒形状であるような様式であってよい。ストリッピング帯域の長さ対直径比は、ストリッピング帯域で所望の高水蒸気速度が得られると共に、濃厚相反応容器から除去すべき使用済み再生触媒に対し所望のストリッピングを行うために、ストリッピング帯域内で十分な接触時間が得られるような比である。したがって、ストリッピング帯域の長さ対直径比は、1 : 1 ~ 25 : 1、例えば2 : 1 ~ 15 : 1、又は3 : 1 ~ 10 : 1の範囲が可能である。

40

#### 【0047】

濃厚相反応容器は、触媒再生器からの再生分解触媒を濃厚相反応容器の中間反応帯域に導入するための再生触媒導入手段を提供する触媒導入導管を備えてよい。濃厚相反応容器は更に、濃厚相反応容器のストリッピング帯域から使用済み再生触媒を取出すための使用済み再生触媒取出し導管を備える。ガソリン供給原料は、ガソリン供給原料を濃厚相反応容器の中間帯域に導入するための原料導入導管提供手段により中間反応帯に導入され、一方、水蒸気は、水蒸気を濃厚相反応容器のストリッピング帯域に導入するための水蒸気導

50

入導管提供手段によりストリッピング帯域に導入される。分解ガソリン生成物は、濃厚相反応容器の中間帯域から分解ガソリン生成物を取り出すための生成物取出し導管提供手段により中間反応帯域から取出される。

【0048】

中間分解反応器は、FCC立ち上がり管反応器の操作又は制御とは独立に操作又は制御できる。このような中間分解反応器の独立した操作又は制御により、全体、即ち、FCC立ち上がり管反応器及び中間分解反応器を含む全プロセスシステムに亘って改良され、ガス油供給原料が所望最終生成物である中間蒸留物並びにエチレン、プロピレン及びブチレンからなる低級オレフィンに転化される利点が得られる。中間分解反応器の独立した操作により、FCC立ち上がり管反応器分解条件の厳密性は低減され、これによりガス油反応器生成物中の中間蒸留物又はその他の所望生成物の収率が向上する上、中間分解反応器の厳密性を制御して、その他の所望生成物中の低級オレフィンの収率を最適化できる。

10

【0049】

中間分解反応器の操作を制御する1つの方法は、中間分解反応器中にガソリン供給原料と一緒に水蒸気を導入することである。これにより、濃厚相反応帯域は、分解ガソリン生成物が得られる、例えば低級オレフィンが高分解収率で得られるような反応条件下で操作される。高厳密性分解条件としては、濃厚相又は中間反応帯域内の温度が約482～871、例えば510～871、又は538～732の範囲が挙げられる。中間反応帯域内の圧力は、ほぼ大気圧～約345 kPa、例えば約34～345 kPaの範囲である可能性がある。

20

【0050】

水蒸気を中間分解反応器のストリッピング帯域に導入して、ストリッピング帯域及び中間反応帯域に含まれる再生分解触媒と接触させてよい。この方法に水蒸気を使用すると、システム全体で(across)所定のガス油転化率では、プロピレン及びブチレンの収率が増大する。一般に当業者は、従来のガス油反応器分解方法において厳密性の低いガス油反応器分解条件では、厳密性の高いガス油反応器分解条件に比べて低級オレフィンの収率が低くなると理解している。中間分解反応器で水蒸気を使用すると、低級オレフィンの収率は更に増進する可能性がある。

【0051】

水蒸気を使用すると、システム全体で所定のガス油転化率では、また中間分解反応器におけるガソリン供給原料の分解ではオレフィンに対する選択性が向上し、プロピレン及びブチレンの収率を増大できるので、水蒸気を使用することが特に好ましい。したがって、水蒸気を使用した場合、ガソリンは反応帯域に導入し、水蒸気はストリッピング帯域に導入するという条件で中間分解反応器に導入される水蒸気対ガソリン供給原料の重量比は、約15:1以下の範囲が可能であり、例えばこの範囲は、0.1:1～10:1であってよく、或いは水蒸気対ガソリン供給原料の重量比は、0.2:1～9:1、又は0.5:1～8:1の範囲であってよい。

30

【0052】

中間分解反応器からは使用済み再生触媒が除去され、FCC立ち上がり管反応器に導入されたガス油供給原料と混合されて熱い分解触媒として利用される、及び/又は再生のため再生器に送られる。FCC立ち上がり管反応器に使用済み再生分解触媒を使用する一局面(aspect)は、FCC立ち上がり管反応器で熱い分解触媒として使用する前に、再生分解触媒を部分失活させることである。部分失活とは、使用済み再生分解触媒が再生分解触媒上のカーボンの濃度よりも若干高濃度のカーボンを含むことを意味する。再生分解触媒のこのような部分失活は、ガス油供給原料をFCC立ち上がり管反応帯域内で分解する際、好ましい生成物収率を提供できる。使用済み再生分解触媒上のコークス濃度は、再生分解触媒上のコークス濃度よりも高いが、分離された使用済み分解触媒のコークス濃度よりも低い。使用済み再生触媒のコークス濃度は、0.1重量%より高く、更には0.5重量%よりも高い可能性がある。例えば使用済み再生触媒のコークス濃度は約0.1～約1重量%、又は0.1～0.6重量%の範囲であってよい。

40

50

## 【 0 0 5 3 】

中間分解反応器の使用で得られる他の利点は、再生分解触媒の温度よりも低温の使用済み再生分解触媒と関連する。前述のように、このような使用済み再生分解触媒の低温は、部分失活と組合わさって、ガス油供給原料の分解から優先的な生成物収率において更なる利点を得られる。

## 【 0 0 5 4 】

F C C 立上がり管反応器内のプロセス条件の制御を助けると共に、所望の生成物混合物を得るため、再生分解触媒は、中間分解反応器に通される少なくとも一部と、ガス油供給原料と混合して、F C C 立上がり管反応器に導入される残部とに分割できる。中間分解反応器に導入される再生分解触媒の少なくとも一部は、プロセスの要件及び所望生成物の収率に依存して、触媒再生器から生成する再生分解触媒に対し 1 0 0 % 以下の範囲が可能である。しかし、具体的には再生分解触媒の少なくとも一部は、触媒再生器から取出された分離再生触媒の約 1 0 ~ 1 0 0 % を表す。また再生分解触媒の少なくとも一部は、触媒再生器から取出された分離再生触媒の約 3 0 ~ 約 9 0 % 、又は 5 0 ~ 9 5 % である可能性がある。

10

## 【 0 0 5 5 】

F C C 立上がり管反応器内の反応条件を制御する際は、前述のように、中間分解反応器からの使用済み再生分解触媒と触媒再生器からの再生分解触媒との組み合わせ又は混合物がガス油供給原料と一緒に F C C 立上がり管反応器に導入される。使用済み再生分解触媒対再生分解触媒の相対量は、F C C 立上がり管反応器内に所望のガス油分解条件が得られるように調節されるが、一般には使用済み再生分解触媒対再生分解触媒の重量比は、0 . 1 ; 1 ~ 1 0 0 : 1 、例えば 0 . 5 ; 1 ~ 2 0 : 1 、又は 1 ; 1 ~ 1 0 : 1 の範囲である。定常状態で操作するシステムでは、使用済み再生分解触媒対再生分解触媒の重量比は、中間分解反応器に通す再生分解触媒の少なくとも一部対ガス油供給原料と混合して F C C 立上がり管反応器に導入する再生分解触媒の残部の重量比に近似し、したがって、前述の範囲がこのような重量比にも適用できる。

20

## 【 0 0 5 6 】

使用済み分解触媒を中間分解反応器に導入することは種々の理由から本発明方法の所望の局面ではないことに注目すべきである。例えば、使用済み分解触媒は、再生分解触媒よりもカーボン含有量が遥かに多く、したがって、その活性は、更に多く所望の低級オレフィンを生成するには好ましくない。中間分解反応器に導入される再生分解触媒は、中間分解反応器に導入される再生分解触媒と使用済み再生分解触媒との合計重量の 5 0 重量 % を超える。中間分解反応器に導入される使用済み分解触媒の量は、中間分解反応器に導入される再生分解触媒と使用済み再生分解触媒との合計重量の 2 0 重量 % 未満、例えば 1 0 重量 % 未満又は 5 重量 % 未満でよい。

30

## 【 0 0 5 7 】

F C C 立上がり管反応器内のプロセス条件を制御でき、所望の生成物混合物が得られる他の一方法は、Z S M - 5 添加剤を、F C C 立上がり管反応器に添加するのとは対照的に、中間分解反応器に添加することである。Z S M - 5 添加剤は、F C C 立上がり管反応器、特に濃厚相反応器を使用した場合は濃厚相反応器内に、中間蒸留物選択的分解触媒である再生触媒と一緒に又は同時に導入してよい。中間分解反応器において Z S M - 5 添加剤を中間蒸留物選択的分解触媒と併用した場合は、ポリプロピレン及びブチレンのような低級オレフィンの収率向上が達成できる。したがって、特に中間分解反応器に導入されている再生触媒が中間蒸留物選択的分解触媒である場合は、中間分解反応器に Z S M - 5 添加剤を、中間分解反応器に導入されている再生触媒に対し 3 0 重量 % 以下、例えば 2 0 重量 % 以下、又は 1 8 重量 % 以下の量で導入することが望ましい。したがって、Z S M - 5 添加剤を中間分解反応器に導入する場合、その量は、中間分解反応器に導入されている再生触媒の 1 ~ 3 0 重量 % 、例えば 3 ~ 2 0 重量 % 又は 5 ~ 1 8 重量 % の範囲でよい。

40

## 【 0 0 5 8 】

Z S M - 5 添加剤は、中間細孔サイズの結晶性アルミノシリケート又はゼオライトの族

50

から選ばれたモレキュラシーブ添加剤である。ZSM-5添加剤として使用できるモレキュラシーブとしては、“Atlas of Zeolite Structure Type”, W. H. Meier 及び D. H. Olson, Butterworth-Heinemann, 第3版、1952年(この文献はここに全体を援用する)に記載されるような中間細孔ゼオライトが挙げられる。中間細孔サイズゼオライトは、一般に細孔サイズが約0.5~約0.7nmで、例えばMFI、MFS、MEL、MTW、EUO、MTT、HEU、FER及びTON構造型ゼオライト(IUPACのゼオライト命名委員会)が挙げられる。このような中間細孔サイズゼオライトの非限定的例としては、ZSM-5、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-34、ZSM-35、ZSM-36、ZSM-48、ZSM-50、シリカライト及びシリカライト2が挙げられる。1つの好適なゼオライトはZSM-5で、これは米国特許第3,702,886号及び米国特許第3,770,614号(これらの文献はここに全体を援用する)に記載されている。

10

#### 【0059】

ZSM-11は米国特許第3,709,979号に記載され、ZSM-12は米国特許第3,832,449号に、ZSM-21及びZSM-38は米国特許第3,948,758号に、ZSM-23は米国特許第4,076,842号に、またZSM-35は米国特許第4,016,246号に記載されている。他の好適なモレキュラシーブとしては、SAPO-4及びSAPO-11のような、米国特許第4,440,871号に記載されるシリコアルミノシリケート(SAPO);クロモシリケート;珪酸ガリウム;珪酸鉄;ALPO-11のような、米国特許第4,310,440号に記載される燐酸アルミニウム(ALPO);TASO-45のような、EP-A-229,295に記載されるアルミノ珪酸チタン(TASO);米国特許第4,254,297号に記載される珪酸ホウ素;TAPO-11のような、米国特許第4,500,651号に記載されるアルミノ燐酸チタン(TAPO);及びアルミノ珪酸鉄が挙げられる。これらの文献はここに全体を援用する。

20

#### 【0060】

ZSM-5は従来法に従って、接触的に不活性の無機酸化物母材成分と一緒に保持できる。

米国特許第4,368,114号(この文献はここに全体を援用する)には好適なZSM-5添加剤となり得るゼオライトの種類が詳細に記載されている。

30

#### 【0061】

前記方法の変数と操作条件とを1つ以上組み合わせると、ガス油供給原料の転化が制御される。一般にガス油供給原料の転化率については、30~90重量%、例えば40~90重量%の範囲が望ましい。ガス油供給原料の転化率とは、FCC立上がり管反応器中で沸点が221 未満の炭化水素に転化される沸点が221 を超える炭化水素を有するガス油供給原料に含まれる炭化水素の重量を、ガス油供給原料に含まれる沸点が221 を超える炭化水素の重量で割ることを意味する。前述のように、本方法は中間蒸留物の沸点範囲を有する生成物及び低級オレフィンを優先的かつ選択的に生成するように操作できる。

40

#### 【0062】

本方法に装入される供給原料は、通常、流動接触分解ユニットに装入できるか又は装入される沸点範囲が200~800 の、例えばガス油、レシッド(resid)、又はその他の炭化水素を含むいかなる重質炭化水素供給原料であってもよい。一般的に言えば、沸点範囲が345~760 の炭化水素混合物は、特に好適な供給原料となり得る。好適なガス油供給原料となり得る製油所原料流型の例としては、真空ガス油、コーカーガス油、直留残留油、熱分解油、及びその他の炭化水素流が挙げられる。

#### 【0063】

濃厚相反応帯域に装入される中間反応器供給原料は、ガソリンの沸点範囲の沸点を有するいかなる好適な炭化水素供給原料であってもよい。一般にこのガソリン供給原料は、沸点範囲が約32~約204 の炭化水素を含有する。本発明のガソリン供給原料として使

50

用可能な製油所流の例としては、直留ガソリン、ナフサ、接触分解ガソリン、及びコーカーナフサが挙げられる。

【 0 0 6 4 】

本方法は、中間分解反応器と、中間反応器分解生成物を少なくとも１種の低級オレフィンに分離するシステム、ポリオレフィンの製造システム、又はこれらシステムの組み合わせとの統合体を含んでもよい。本システムのＦＣＣ立上がり管反応器及び中間分解反応器と、中間反応器分解生成物の更なる処理との統合を有利にするのは、本方法により得られる低級オレフィンの製造量増大である。特に、中間分解反応器への水蒸気及び／又はＺＳＭ－５添加剤の使用による低級オレフィンの収率向上は、前記プロセス工程を統合するための動機となる。したがって、エチレン、プロピレン又はブチレンのような少なくとも１種の低級オレフィンを含む分解ガソリン生成物は、更に分解ガソリン生成物を少なくとも１種の低級オレフィンを含む低級オレフィン生成物に分離するための分離システムに通してよい。低級オレフィン生成物は、更に低級オレフィンを好適な重合条件下、好ましくは当業者に公知の好適ないずれかの重合触媒の存在下に重合するポリオレフィン製造システムに使用してもよい。

【 0 0 6 5 】

実施態様例

本発明の一実施態様では、ガス油供給原料を接触分解条件下で接触分解触媒と接触させて、分解ガス油生成物及び使用済み分解触媒を含む立上がり管反応器生成物を産出するための立上がり管反応器；立上がり管反応器生成物を分解ガス油生成物と使用済み分解触媒とに分離するための分離器；該使用済み分解触媒を再生して、再生触媒を産出するための再生器；ガソリン供給原料を高厳密性条件下で該再生触媒と接触させて、分解ガソリン生成物及び使用済み再生触媒を産出するための中間反応器；中間反応器と立上がり管反応器とに接続し、該使用済み再生触媒を接触分解触媒として使用するために立上がり管反応器に送るようにした第一導管；及び中間反応器と再生器とに接続し、該使用済み再生触媒を再生器に送って、再生触媒を産出するようにした第二導管；を有するシステムが開示される。幾つかの実施態様では該システムは、第一導管と第二導管とに接続し、前記使用済み再生触媒を第一導管と第二導管とに分割するようにした切換え弁も有する。幾つかの実施態様では該システムは、前記再生器と中間反応器とに接続し、前記再生触媒を中間反応器に送るようにした第三導管；及び前記再生器と立上がり管反応器とに接続し、前記再生触媒を立上がり管反応器に送るようにした第四導管；も有する。幾つかの実施態様では該システムは、前記第三導管と第四導管とに接続し、前記再生触媒を第三導管と第四導管とに分割するようにした第二切換え弁も有する。幾つかの実施態様では該システムは、前記分解ガス油生成物を、分解ガス流、分解ガソリン流、分解ガス油流、及び循環油流のうちの少なくとも２種に分離するための分離システムも有する。幾つかの実施態様では該システムは、前記循環油流を立上がり管反応器に送るための再循環導管も有する。幾つかの実施態様では該システムは、前記分解ガソリン生成物を、エチレン流、プロピレン流、ブチレン流及び分解ガソリン流のうちの少なくとも２種に分離するための第二分離システムも有する。幾つかの実施態様では該システムは、前記分解ガソリン流を中間反応器に送るための第二再循環導管も有する。

【 0 0 6 6 】

本発明の一実施態様では、ＦＣＣ立ち上がり管反応帯域内で好適な接触分解条件下、ガス油供給原料を中間蒸留物選択的触媒と接触させて、分解ガス油生成物及び使用済み分解触媒を含むＦＣＣ立ち上がり管反応器生成物を産出する、ＦＣＣ立ち上がり管反応帯域内でガス油供給原料を接触分解する工程；該使用済み分解触媒を再生して再生分解触媒を産出する工程；ガソリン供給原料を好適な高厳密性分解条件下で操作される中間分解反応器内で該再生分解触媒と接触させて、少なくとも１種の低級オレフィン化合物及び使用済み第二触媒を含む分解ガソリン生成物を産出する工程；該分解ガソリン生成物を、少なくとも１種の低級オレフィン化合物を含む低級オレフィン生成物に分離する工程；

該使用済み再生分解触媒の少なくとも一部を前記中間蒸留物選択的触媒として使用する

工程；及び該使用済み再生分解触媒の少なくとも一部を再生して再生分解触媒を産出する工程；を含む方法が開示される。幾つかの実施態様では前記中間蒸留物選択的分解触媒は、非晶質シリカアルミナ及びゼオライトを含有する。幾つかの実施態様では本方法は、前記低級オレフィン生成物をポリオレフィン製造システムの供給原料として使用する工程も含む。幾つかの実施態様では前記中間分解反応器は中間反応帯域及びストリッピング帯域を画定し、該中間反応帯域には前記ガソリン供給原料及び再生分解触媒が導入され、該中間反応帯域からは前記分解ガソリン生成物が取出され、一方、該ストリッピング帯域には水蒸気が導入され、該ストリッピング帯域からは使用済み再生分解触媒が取出される。幾つかの実施態様では該方法は、前記中間分解反応帯域に Z S M - 5 添加剤を導入する工程も含む。幾つかの実施態様では前記好適な接触分解条件は、前記ガス油供給原料を、全ガス油供給原料に対し 40 ~ 90 重量%の範囲の転化率で転化させるような条件である。幾つかの実施態様では前記使用済み再生分解触媒は低濃度のカーボンを含有する。

10

#### 【0067】

当業者は、本発明で開示した実施態様、構成配置、材料及び方法に関し、精神及び範囲を逸脱しない限り多数の改変及び変化が可能であることを理解している。したがって、ここに記載し例証した特定の実施態様は、本来、単なる例示に過ぎないので、添付した特許請求の範囲及びその機能的均等物は、これらの実施態様により限定すべきでない。

#### 【符号の説明】

#### 【0068】

- 10 システム
- 14 FCC立ち上がり管反応器
- 16 中間分解反応器又は濃厚相反応器
- 19 切換え弁
- 20 再生器
- 23 切換え弁
- 26 ストリッパシステム又は分離器 / ストリッパ
- 30 分離システム
- 58 オレフィン分離システム
- 65 分解ガソリン流
- 66 中間反応帯域
- 68 ストリッピング帯域

20

30

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0069】

- 【特許文献1】米国特許出願公開第2006/0178546号
- 【特許文献2】米国特許第3,130,007号
- 【特許文献3】米国特許第3,702,886号
- 【特許文献4】米国特許第3,770,614号
- 【特許文献5】米国特許第3,709,979号
- 【特許文献6】米国特許第3,832,449号
- 【特許文献7】米国特許第3,948,758号
- 【特許文献8】米国特許第4,076,842号
- 【特許文献9】米国特許第4,016,246号
- 【特許文献10】米国特許第4,440,871号
- 【特許文献11】米国特許第4,310,440号
- 【特許文献12】EP-A-229,295
- 【特許文献13】米国特許第4,254,297号
- 【特許文献14】米国特許第4,500,651号
- 【特許文献15】米国特許第4,368,114号

40

#### 【非特許文献】

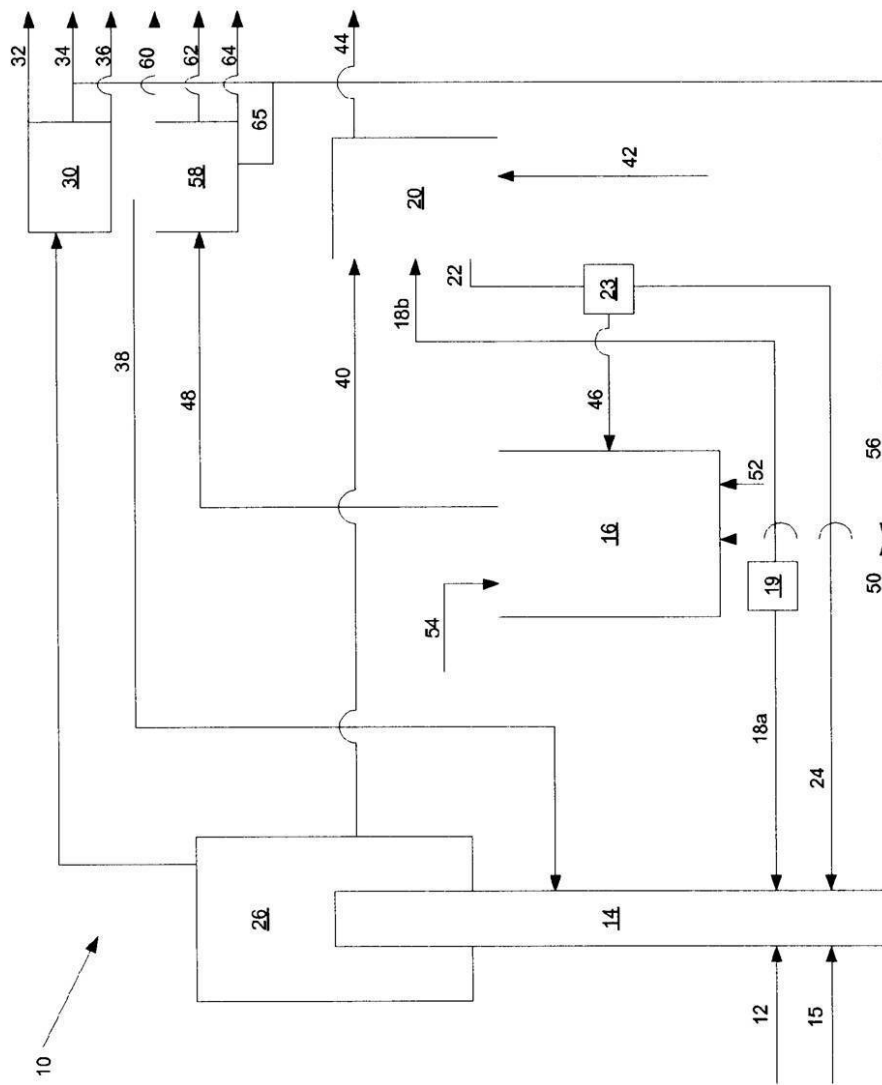
50



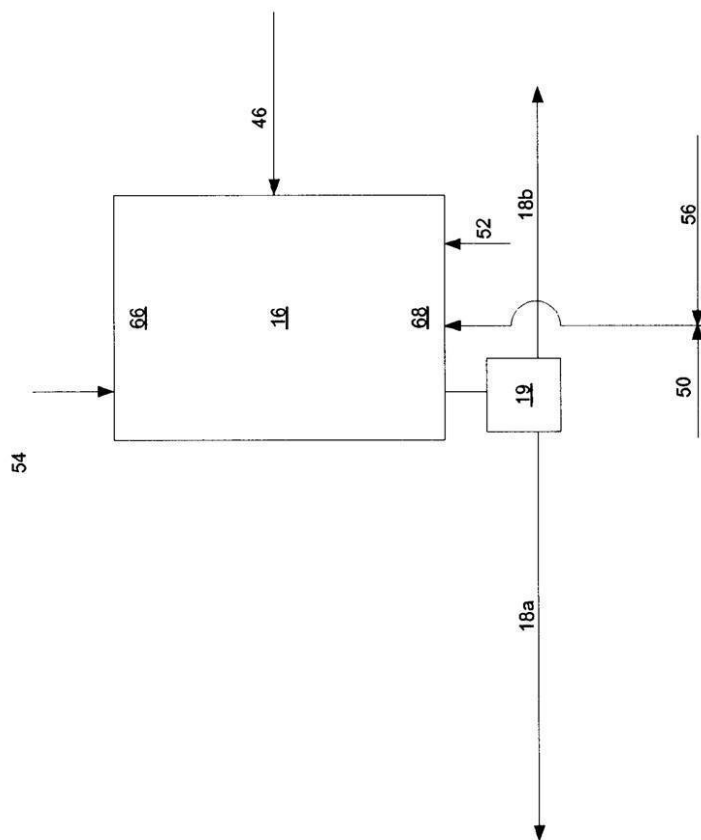
【 0 0 7 0 】

【非特許文献1】“ A t l a s   o f   Z e o l i t e   S t r u c t u r e   T y p e  
” , W . H . M e i e r 及 D . H . O l s o n , B u t t e r w o r t h - H e i n e  
m a n , 第 3 版、 1 9 5 2 年

【図 1】



【 図 2 】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2008/061734

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C10G3/00	C10G11/18	C10G51/00 C10G51/02 C10G51/06
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		
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 practical, 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	US 5 944 982 A (LOMAS DAVID A [US]) 31 August 1999 (1999-08-31) column 4, line 29 - line 67; claim 1; figure 2	1-16
X	US 3 974 062 A (OWEN HARTLEY ET AL.) 10 August 1976 (1976-08-10) column 5, line 1 - line 11; claim 1; figure 1; example 1	1-16
X	US 3 894 933 A (OWEN HARTLEY ET AL.) 15 July 1975 (1975-07-15) claim 1; figure 1	1-16
X	US 4 830 728 A (HERBST JOSEPH A [US] ET AL.) 16 May 1989 (1989-05-16) claim 1; figure 1	1-9
A		10-16
-/-		
<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 document 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 underlain 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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  18 July 2008		Date of mailing of the international search report  28/07/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Deurinck, Patricia

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2008/061734

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 325 437 A (MOBIL OIL CORP [US]) 26 July 1989 (1989-07-26)	1-9
A	claim 1; figure 1	10-16
A	WO 2006/020547 A (SHELL OIL CO [US]; MO WEIJIAN [US]; HADJIGEORGE GEORGHIOS AGAMEMNO [US]) 23 February 2006 (2006-02-23) claims 1-12; figure 1	1-16
A	US 3 748 251 A (DEMME E ET AL) 24 July 1973 (1973-07-24) claim 1	1-16
A	EP 1 170 355 A (TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION [FR] TOTALFINAELF FRANCE [FR]) 9 January 2002 (2002-01-09) claim 1; figure 1	1-16
A	US 3 928 172 A (DAVIS JR FRANCIS E ET AL) 23 December 1975 (1975-12-23) claim 1; figure 3	1-16

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/061734

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5944982	A	31-08-1999	US 6287522 B1	11-09-2001
US 3974062	A	10-08-1976	NONE	
US 3894933	A	15-07-1975	NONE	
US 4830728	A	16-05-1989	NONE	
EP 0325437	A	26-07-1989	AU 2862289 A BR 8900223 A DE 68901143 D1 JP 2071850 A US 4840928 A	20-07-1989 12-09-1989 14-05-1992 12-03-1990 20-06-1989
WO 2006020547	A	23-02-2006	AR 051277 A1 AU 2005274030 A1 BR PI0514218 A CA 2576329 A1 CN 101001938 A EP 1781759 A1 JP 2008510032 T KR 20070056090 A US 2006178546 A1	03-01-2007 23-02-2006 03-06-2008 23-02-2006 18-07-2007 09-05-2007 03-04-2008 31-05-2007 10-08-2006
US 3748251	A	24-07-1973	NONE	
EP 1170355	A	09-01-2002	AT 286107 T CA 2352018 A1 DE 60108007 D1 DE 60108007 T2 ES 2236159 T3 FR 2811327 A1 US 2002096452 A1	15-01-2005 05-01-2002 03-02-2005 08-12-2005 16-07-2005 11-01-2002 25-07-2002
US 3928172	A	23-12-1975	NONE	

## フロントページの続き

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

(72)発明者 デヴィッド・ジョン・プロステン

アメリカ合衆国 ワシントン州 9 8 2 2 1 アナコーテス リンゼイ コート 4 5 0 7

(72)発明者 ジョージ・エー・ハドジジョージ

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 4 7 9 シュガー ランド サイプレス ヒル 2 4 0 2

(72)発明者 ウェイジャン・モー

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 4 7 9 シュガー ランド ウィンストン レーン 7 1 9

(72)発明者 レネ・サムソン

オランダ国 エヌエル - 1 0 3 1 シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ 3

Fターム(参考) 4H129 AA02 CA07 CA09 CA10 DA04 GA03 KA02 KB02 KB04 KC10X

KC10Y KC13X KC13Y KC16X KC16Y NA14 NA23 NA26