

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年6月23日(23.06.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/098909 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 4/06 (2006.01) C10G 9/36 (2006.01)
B01J 29/46 (2006.01) C10G 11/05 (2006.01)
C07C 7/04 (2006.01) C10G 51/04 (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/085649

(22) 国際出願日: 2015年12月21日(21.12.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2014-257094 2014年12月19日(19.12.2014) JP
特願 2014-257098 2014年12月19日(19.12.2014) JP

(71) 出願人: 千代田化工建設株式会社 (CHIYODA CORPORATION) [JP/JP]; 〒2208765 神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目6番2号 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 味村 健一 (MIMURA, Kenichi); 〒2208765 神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目6番2号 千代田化工建設株式会社内 Kanagawa (JP). 八木 冬樹 (YAGI, Fuyuki); 〒2208765 神奈川県横浜

市西区みなとみらい四丁目6番2号 千代田化工建設株式会社内 Kanagawa (JP). 程島 真哉 (HODOSHIMA, Shinya); 〒2208765 神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目6番2号 千代田化工建設株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 栗林 三男 (KURIBAYASHI, Mitsuo); 〒1110042 東京都台東区寿3丁目5番9号 寿町吉田ビル2階 Tokyo (JP).

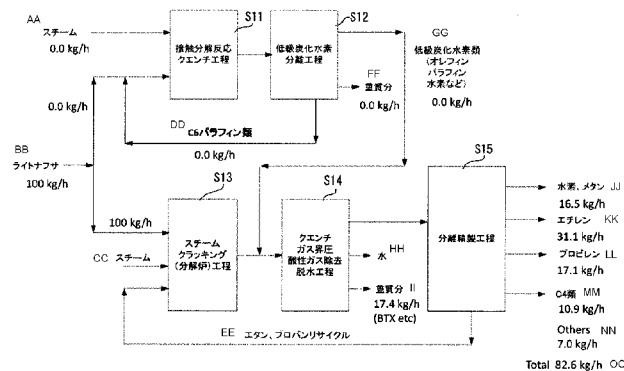
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR LOWER OLEFIN, PRODUCTION DEVICE FOR LOWER OLEFIN, CONSTRUCTION METHOD FOR LOWER OLEFIN PRODUCTION EQUIPMENT, AND ZEOLITE CATALYST

(54) 発明の名称: 低級オレフィンの製造方法、低級オレフィンの製造装置、低級オレフィンの製造設備の構築方法およびゼオライト触媒



S11 Catalytic cracking reaction and quenching step
S12 Lower hydrocarbon separation step
S13 Steam cracking (decomposition furnace) step
S14 Quenching, gas pressurization, acidic gas removal, and dewatering step
S15 Separation and refining step
AA Steam 0.0 kg/h
BB Light naphtha 100 kg/h
CC Steam 100 kg/h
DD C6 paraffins 0.0 kg/h
EE Ethane and propane recycling
FF Heavy components 0.0 kg/h
GG Lower hydrocarbons (olefin, paraffin, hydrogen, etc.) 0.0 kg/h
HH Water
II Heavy components 17.4 kg/h (BTX, etc.)
JJ Hydrogen, methane 16.5 kg/h
KK Ethylene 31.1 kg/h
LL Propylene 17.1 kg/h
MM C4s 10.9 kg/h
NN Others 7.0 kg/h
OO Total 82.6 kg/h

(57) Abstract: Provided are a production method for lower olefin, a production device for lower olefin, a construction method for lower olefin production equipment, and a zeolite catalyst, whereby production ratios of ethylene and propylene can be easily changed and equipment cost can be reduced, when producing ethylene and propylene from a light paraffin-based hydrocarbon starting material such as light naphtha. The production method has: a catalytic cracking reaction step S21 in which ethylene and propylene are generated from a light paraffin-based hydrocarbon starting material by a catalytic cracking reaction using a zeolite catalyst; and a steam cracking step S13 in which ethylene and propylene are produced from a light paraffin-based hydrocarbon starting material by steam cracking.

(57) 要約: ライトナフサ等の軽質パラフィン系炭化水素原料からエチレンおよびプロピレンを製造する場合に、これらエチレンおよびプロピレンの生産比率を容易に変更可能で、かつ、設備にかかるコストの低減を図ることができる低級オレフィンの製造方法、低級オレフィンの製造装置、低級オレフィンの製造設備の構築方法およびゼオライト触媒を提供す

る。ゼオライト触媒を用いた接触分解反応により軽質パラフィン系炭化水素原料からエチレンおよびプロピレンを生成する接触分解反応工程S21を有する。スチームクラッキングにより軽質パラフィン系炭化水素原料からエチレンおよびプロピレンを製造するスチームクラッキング工程S13を有する。



ロツパ (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, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

低級オレフィンの製造方法、低級オレフィンの製造装置、低級オレフィンの製造設備の構築方法およびゼオライト触媒

技術分野

[0001] 本発明は、軽質パラフィン系炭化水素原料から低級オレフィンを製造する低級オレフィンの製造方法、低級オレフィンの製造装置、低級オレフィンの製造設備の構築方法およびゼオライト触媒に関する。

背景技術

[0002] 石油化学工業では、製油所からのライトナフサを原料にして、スチームクラッキングによりエチレンやプロピレンといった低級オレフィンを製造している。これらの低級オレフィンは、繊維、プラスチック（合成樹脂）など、種々の化学製品の重要な基礎原料となる。ライトナフサを原料としたスチームクラッキングでは、ライトナフサとスチームを一定の比率で混合し、800℃以上の高温・無触媒の条件で熱分解することにより、低級オレフィンを製造するが、エチレンおよびプロピレンの生産比率は、2：1程度となり、単純な熱分解反応であるため、この比率を変化させるのが困難である。

[0003] 近年、油田から排出される随伴ガスやシェールガスのような非在来型ガス中からエタンを分離して、エチレンを高収率で生産する、いわゆるエタンクラッカーの台頭により、ナフサを原料とした低級オレフィンの製造においては、プロピレンの生産量の増加が1つの課題となっている。

[0004] この課題の一つの解決策としてメタセシス反応を用いたOlefin Conversion Technology (OCT) が考案された。OCTのプロセス（以下、OCTプロセスと称する）を用いた商業装置が可動している。

OCTプロセスでは、特殊な触媒を用いて1モルのエチレンと1モルのブテンから2モルのプロピレンを生産することができる。OCTプロセスの商

業装置は、ライトナフサのスチームクラッキングと組合せて用いられ、スチームクラッキングで生じるエチレンとブテンを用いてプロピレンを生成する。

[0005] この場合に、プロピレンの生産量は、スチームクラッキングで生成するブテンの生産量に支配されるため、例えば、スチームクラッカーの設備にOCTプロセスの商業装置を設けた設備におけるエチレンおよびプロピレンの生産比率は、1 : 1程度が限度となる。

[0006] 以上のような従来のエチレンとプロピレンの製造に対して、プロピレンの生産比率を高める方法として、ゼオライト触媒を用いた接触分解反応により、ライトナフサからプロピレンを選択的に高収率で製造する方法が開発されている（例えば、特許文献1～3参照）。これらの特許文献1～3に示されるようなゼオライト触媒によるライトナフサの接触分解反応では、スチームクラッキングより200℃～300℃低い温度で反応を進めることができるので、スチームクラッキングに対してエネルギー消費の点からも有利となる。

また、ゼオライト触媒を用いた接触分解反応では、エチレンおよびプロピレンの生産比率が、反応条件により1 : 1.5～1 : 3程度となり、スチームクラッキングや、スチームクラッキングにOCTプロセスを組合せた場合よりもプロピレンの生産比率を飛躍的に高めることができる。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2014-24005号公報
特許文献2：特開2014-24006号公報
特許文献3：特開2014-24007号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] ところで、上述のゼオライト触媒を用いたエチレンおよびプロピレンの製

造では、エチレンに対してプロピレンの生産比率を飛躍的に高めることができるが、例えば、一次的なエチレンの需要増加や、プロピレンの需要減少に対応して、プロピレンに対するエチレンの生産比率を高くするように調節することは難しい。したがって、例えば、既存のスチームクラッカーの設備に代えて、ゼオライト触媒を用いた接触分解反応用の設備を設けた場合に、プロピレンの生産量の向上と、エネルギー効率の改善を図れるが、プロピレンとエチレンの生産比率を変更することが難しく、エチレン需要の急増等に対応できない。

[0009] また、既存のスチームクラッカーに代えて、ゼオライト触媒を用いた接触分解反応用の設備を設ける場合に、接触分解反応用設備を新設するコストに加えて、スチームクラッカーの解体コスト、解体時に発生する廃棄物の処理にかかるコストが必要となる。したがって、接触分解反応用設備を設けるための初期投資が大きくなってしまうという問題がある。

[0010] 本発明は、前記事情に鑑みて為されたもので、ライトナフサ等の軽質パラフィン系炭化水素材料からエチレンおよびプロピレンを製造する場合に、これらエチレンおよびプロピレンの生産比率を容易に変更可能で、かつ、設備にかかるコストの低減を図ることができる低級オレフィンの製造方法、低級オレフィンの製造装置、低級オレフィンの製造設備の構築方法およびゼオライト触媒を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 前記課題を解決するために、本発明の低級オレフィンの製造方法は、軽質パラフィン系炭化水素原料から低級オレフィンとしてエチレンおよびプロピレンを製造する低級オレフィンの製造方法であって、

ゼオライト触媒を用いた接触分解反応により前記軽質パラフィン系炭化水素原料から前記エチレンおよび前記プロピレンを生成する接触分解反応工程と、

スチームクラッキングにより前記軽質パラフィン系炭化水素原料から前記エチレンおよび前記プロピレンを製造するスチームクラッキング工程とを備

えることを特徴とする。

[0012] このような構成によれば、ゼオライト触媒を用いた接触分解反応により軽質パラフィン系炭化水素原料からエチレンとプロピレンが製造されるとともに、スチームクラッキングにより軽質パラフィン系炭化水素原料からエチレンとプロピレンが製造される。なお、本発明において製造されるのは、エチレンとプロピレンに限られるものではなく、例えば、ブタジエンやブテン等を含んでもよく、その他有用成分を分離して利用できるようにしてもよい。

[0013] このような場合に、ゼオライト触媒を用いた接触分解反応では、反応条件を適切に設定することにより、プロピレンのエチレンに対する生産比率（重量比）を1.5から3.0程度とすることができ、プロピレンを選択的に生産することができる。それに対してスチームクラッキングでは、プロピレンのエチレンに対する生産比率（重量比）は0.5程度となり、プロピレンの生産量よりエチレンの生産量が高くなる。

[0014] 現状の需給関係では、例えば、エチレンよりプロピレンの増産が求められるが、スチームクラッキングによるプロピレンの生産において、エチレンに対するプロピレンの生産比率を現状以上に高くすることは困難である。そこで、スチームクラッキングによるエチレンとプロピレンの製造に接触分解反応によるエチレンとプロピレンの生産を組合せることで、スチームクラッキング単独の場合よりもエチレンに対するプロピレンの生産比率を高くすることができる。

[0015] また、現状で比較的多く存在する既存のスチームクラッカー（スチームクラッキング設備）にゼオライト触媒を用いた接触分解反応用の設備を設けることが可能であり、既存のスチームクラッカーの有効利用を図ることができる。例えば、スチームクラッキング用の設備を廃棄して接触分解反応の設備を新たに設けた場合に比較して、設備の構築にかかるコストの低減を図ることができる。

[0016] また、スチームクラッキングに比較して接触分解反応の方が反応温度が低く、接触分解反応の方がエネルギー効率が良いが、スチームクラッキングに

接触分解反応を組合せることによって、スチームクラッキング単独の場合に比較してエネルギー効率の向上を図ることができる。本発明におけるスチームクラッキングも接触分解反応も、同じ原料からエチレンとプロピレンを生産するものであることから、エチレンとプロピレンの分離（分離精製）には、同様の設備を使用することが可能であり、スチームクラッキング設備に接触分解反応用の設備を設けた場合に、接触分解反応後のエチレンとプロピレンの分離精製に既存のスチームクラッキング用の分離精製設備を有効利用することが可能になり、さらなる設備の構築コストの低減を図ることができる。

[0017] なお、軽質パラフィン系炭化水素原料とは、例えば、炭素数7（C7）程度以下のパラフィンを主要成分とするものであり、例えば、C4～C7程度のパラフィンを主要成分とするライトナフサが好適に用いられる。ライトナフサは、原油を蒸留により分離した場合に、C5、C6程度のパラフィンを多く含む留分であるが、原料は石油に限らず、シェールオイルや、コンデンセート等であってもよい。また、軽質パラフィン炭化水素原料は、ライトナフサに限られるものではなく、基本的にC4～C7程度のパラフィンの含有量が高い炭化水素原料ならばよく、例えば、ヘビーナフサを含むナフサであってもよいが、生産効率や接触分解反応における触媒寿命等を考慮した場合に、例えば、C4～C7のパラフィンの含有量が高く、それより炭素数が多い炭化水素、特に重質分が少ない炭化水素材料が好ましい。

[0018] 本発明の前記構成において、前記軽質パラフィン系炭化水素原料を、前記スチームクラッキング工程に送る熱分解分と、前記接触分解反応工程に送る接触分解分とに分配するとともに、前記分配に際し、前記熱分解分と前記接触分解分との分配割合を調整可能となっていることが好ましい。

[0019] このような構成によれば、例えば、軽質パラフィン系炭化水素原料のうちの接触分解分の分配割合を増加させることにより、プロピレンの生産比率を高めたり、熱分解分の分配割合を増加させることにより、エチレンの生産比率を高めたりすることができる。なお、エチレンとプロピレンのそれぞれの

需要は、時の経過に伴って変化するとともに、短期的にエチレンの需要が多くなったり、プロピレンの需要が多くなったりする可能性があるが、これらのエチレンの需要とプロピレンの需要の変化に対応して、エチレンとプロピレンの製造比率を比較的容易に変更することができる。

[0020] また、本発明の前記構成において、前記接触分解反応工程を経た分解混合物から前記エチレンおよび前記プロピレンを含み、主に炭素数4以下の低級炭化水素からなる低級炭化水素成分を分離する低級炭化水素分離工程を備え、

前記低級炭化水素成分と、前記スチームクラッキング工程を経た分解混合物とから前記エチレンおよび前記プロピレンを分離する共用分離工程を備えることが好ましい。

[0021] このような構成によれば、接触分解反応で生成されたエチレンおよびプロピレンと、スチームクラッキングで生成されたエチレンおよびプロピレンとを同じ共用分離工程で分離できる。すなわち、同じ分離精製設備を用いて、接触分解反応で生成されたエチレンおよびプロピレンの分離と、スチームクラッキングで生成されたエチレンおよびプロピレンの分離との両方を行うことができる。この場合に、既存のスチームクラッキング設備に接触分解反応用設備を設ける場合に、接触分解反応用の分離精製設備を設けることなく、スチームクラッキング設備における分離精製設備を接触分解反応用にも使う構成とすることが可能になり、設備の構築コストの低減や、設備コストの低減や、設備におけるスペース効率の向上を図ることができる。

[0022] また、低級炭化水素分離工程では、エチレンとプロピレンやその他の成分の分離を行わずに、基本的には、低級炭化水素成分と、後述の再分解用成分に分離するだけなので、例えば、分離に使用する蒸留塔等の設備を簡易なものとする。したがって、既設のスチームクラッキング用設備に接触分解用設備を設ける場合に蒸留塔の増設が必要となっても、既存の分離精製設備と比較して少数の蒸留塔を設けるだけでよい、

[0023] また、本発明の前記構成において、前記低級炭化水素分離工程では、前記

接触分解反応工程を経た分解混合物から前記低級炭化水素成分を除いた残留成分を再分解用成分として、前記接触分解反応工程に戻すことが好ましい。

[0024] このような構成によれば、簡易な蒸留設備で、上述の低級炭化水素成分を共用分離工程に送るとともに、原料から低級炭化水素成分を除いた再分解用成分を接触分解工程に戻す構成とすることで、接触分解用の設備に、エチレン、プロピレン、再分解用成分、その他の成分を分離精製する設備が必要なくなる。なお、再分解用成分は、芳香族化合物のBTX等の重質分を含まないことが好ましい。

[0025] また、本発明の前記構成において、前記共用分離工程では、C4より軽質（C1～C3）のパラフィン为主要成分とする低級パラフィン成分を分離し、前記低級パラフィン成分を前記スチームクラッキング工程に戻すことが好ましい。

[0026] このような構成によれば、C4より軽質（C1～C3）のパラフィンをスチームクラッキングにより処理し、例えば、エチレンやプロピンの原料として利用することができる。接触分解反応では、例えば、C4より軽質（C1～C3）のパラフィンとしてエタンやプロパンをエチレンやプロピレンとすることが困難である。すなわち、これらエタンやプロパンを再び接触分解反応に戻しても分解が困難である。特に、エタンは接触分解反応で分解され難く、エタンを接触分解反応に戻す構成とすると、未反応のエタンの含有量が増加していくので、エタンを除去する必要がある。接触分解反応とスチームクラッキングとを併用することにより、エタンの有効利用を図ることができる。

[0027] また、本発明の前記構成において、前記接触分解反応工程で用いられる前記ゼオライト触媒におけるゼオライトは、鉄または鉄およびガリウムを含むMFⅠ型の結晶性アルミノシリケートであることが好ましい。

[0028] このような構成によれば、接触分解反応において、鉄または鉄およびガリウムを含むMFⅠ型の結晶性アルミノシリケートであるゼオライトを含むゼオライト触媒を用いることにより、接触分解反応におけるプロピレンの生成

量を増加することが可能であり、スチームクラッキングによるエチレンとプロピレンの生産と組合せた場合に、よりプロピレンの生産比率を高めることができる。

[0029] また、本発明の低級オレフィンの製造方法は、軽質パラフィン系炭化水素原料から低級オレフィンとしてエチレンおよびプロピレンを製造する低級オレフィンの製造方法であって、

ゼオライト触媒を用いた接触分解反応により前記軽質パラフィン系炭化水素原料から前記エチレンおよび前記プロピレンを生成する接触分解反応工程と、前記接触分解反応工程を経た分解混合物（反応混合物）から前記エチレンおよび前記プロピレンを含まないように分離されるとともに前記接触分解反応における未反応原料を含むように分離された再分解用成分が供給される場合に、前記再分解用成分からスチームクラッキングにより前記エチレンおよび前記プロピレンを製造するスチームクラッキング工程とを備えることを特徴とする。

[0030] このような構成によれば、ゼオライト触媒を用いた接触分解反応により軽質パラフィン系炭化水素原料からエチレンとプロピレンが製造されるとともに、軽質パラフィン系炭化水素原料を接触分解反応させた後の分解混合物からエチレンとプロピレンを含まないように分離されるとともに、未反応原料であるパラフィンを含むように分離された再分解用成分からスチームクラッキングによりエチレンとプロピレンが製造される。なお、本発明において製造されるのは、エチレンとプロピレンに限られるものではなく、例えば、ブタジエンを含んでもよく、その他有用成分を分離して利用できるようにしてもよい。

[0031] このような場合に、ゼオライト触媒を用いた接触分解反応では、反応条件を適切に設定することにより、プロピレン／エチレンの生産比率（重量）を、1.5から3.0程度まで調整可能であり、プロピレンの生産量を高めることができる。それに対してスチームクラッキングでは、プロピレン／エチレンの生産比率（重量）は0.5程度であり、プロピレンの生産量よりエチ

レンの生産量が高くなる。

[0032] 現状の需給関係では、エチレンよりプロピレンの増産が求められているが、スチームクラッキングによるプロピレンの生産において、エチレンに対するプロピレンの生産比率を現状以上に高くすることは困難である。そこで、スチームクラッキングによるエチレンとプロピレンの製造に接触分解反応によるエチレンとプロピレンの生産を組合せることで、スチームクラッキング単独の場合よりもエチレンに対するプロピレンの生産比率を高くすることができる。

[0033] また、現状で比較的多く存在する既存のスチームクラッカー（スチームクラッキング設備）にゼオライト触媒を用いた接触分解反応用の設備を設けることが可能であり、既存のスチームクラッカーの有効利用を図ることができる。例えば、スチームクラッキング用の設備を廃棄して接触分解反応の設備を新たに設けた場合に比較して、設備の構築にかかるコストの低減を図ることができる。

[0034] また、スチームクラッキングに比較して、接触分解反応は反応温度が低く、エネルギー効率が良いため、スチームクラッキングに接触分解反応を組合せることによって、スチームクラッキング単独の場合に比較してエネルギー効率の向上を図ることができる。本発明におけるスチームクラッキングも接触分解反応も、同じ原料からエチレンとプロピレンを生産するものであることから、エチレンとプロピレンの分離（分離精製）には、同様の設備を使用することが可能であり、スチームクラッキング設備に接触分解反応用の設備を設けた場合に、接触分解反応後のエチレンとプロピレンの分離精製に既存のスチームクラッキング用の分離精製設備を有効利用することが可能になり、さらなる設備の構築コストの低減を図ることができる。

[0035] なお、軽質パラフィン系炭化水素原料とは、例えば、炭素数7（C7）程度以下のパラフィンを主要成分とするものであり、例えば、C4～C7程度のパラフィンを主要成分とするライトナフサが好適に用いられる。ライトナフサは、原油を蒸留により分離した場合に、C5、C6程度のパラフィンを

多く含む留分であるが、原料は石油に限らず、シェールオイルや、コンデンセート等であってもよい。また、軽質パラフィン炭化水素原料は、ライトナフサに限られるものではなく、基本的にC4～C7程度のパラフィンの含有量が高い炭化水素原料ならばよく、例えば、ヘビーナフサを含むナフサであってもよいが、生産効率や接触分解反応における触媒寿命等を考慮した場合に、例えば、C4～C7のパラフィンの含有量が高く、それより炭素数が多い炭化水素、特に重質分が少ない炭化水素材料が好ましい。

[0036] 本発明の前記構成において、前記再分解用成分を前記接触分解反応工程に戻すことが可能となっていることが好ましい。

[0037] このような構成によれば、未反応のパラフィンを含む再分解用成分を全てスチームクラッキング工程に供給するのではなく、再分解用成分の一部をスチームクラッキングに送り、残りを接触分解反応に戻すことにより、プロピレンの生産比率の増加や、エネルギー効率の向上を図ることができる。

[0038] また、本発明の前記構成において、前記再分解用成分を、前記スチームクラッキング工程に送る順流分と、前記接触分解反応工程に戻す還流分とに分配するとともに、前記分配に際し、前記順流分と前記還流分との分配割合を調整可能となっていることが好ましい。

[0039] このような構成によれば、例えば、再分解用成分のうちの接触分解反応工程に戻す還流分の分配割合を増加させることにより、プロピレンの生産比率を高めたり、再分解用成分のうちのクラッキング工程に送る順流分の分配割合を増加させることにより、エチレンの生産比率を高めたりすることができる。なお、エチレンとプロピレンのそれぞれの需要は、時の経過に伴って変化するとともに、短期的にエチレンの需要が多くなったり、プロピレンの需要が多くなったりする可能性があるが、これらのエチレンの需要とプロピレンの需要の変化に対応して、エチレンとプロピレンの製造比率を比較的容易に変更することができる。

[0040] また、本発明の前記構成において、前記接触分解反応工程を経た分解混合物から前記エチレン、前記プロピレンおよび前記再分解用成分をそれぞれ分

離する接触分解用分離工程と、前記スチームクラッキング工程を経た分解混合物から少なくとも前記エチレンおよび前記プロピレンをそれぞれ分離する熱分解用分離工程とを備えることが好ましい。

[0041] このような構成によれば、軽質パラフィン系炭化水素原料から接触分解反応により生成したエチレンとプロピレンとを生産した後にこれらを分離するとともに、未反応のパラフィンを含む再分解用成分を分離して、この再分解用成分をスチームクラッキング工程に供給することができる。また、スチームクラッキングにより生成したエチレンとプロピレンとを分離することができる。

[0042] また、本発明の前記構成において、前記接触分解用分離工程においてC4より軽質（C1～C3）のパラフィンを主要成分とする低級パラフィン成分を分離し、前記低級パラフィン成分を前記スチームクラッキング工程に供給することが好ましい。

[0043] このような構成によれば、C4より軽質（C1～C3）のパラフィンをスチームクラッキングにより処理し、例えば、エチレンやプロピンの原料として利用することができる。接触分解反応では、例えば、C4より軽質（C1～C3）のパラフィンとしてエタンやプロパンをエチレンやプロピレンとすることが困難である。すなわち、これらエタンやプロパンを再び接触分解反応に戻しても分解が困難である。特に、エタンは接触分解反応で分解され難く、エタンを接触分解反応に戻す構成とすると、未反応のエタンの含有量が増加していくので、エタンを除去する必要がある。接触分解反応とスチームクラッキングとを併用することにより、エタンの有効利用を図ることができる。

[0044] また、本発明の前記構成において、前記接触分解反応工程を経た分解混合物から前記エチレンおよび前記プロピレンを含み、主に炭素数4以下の低級炭化水素からなる低級炭化水素成分を分離する低級炭化水素分離工程を備え、前記接触分解反応工程を経た分解混合物から前記低級炭化水素成分を除いた残留分を前記再分解用成分とすることが好ましい。

[0045] このような構成によれば、接触分解反応を経た分解混合物は、低級炭化水素分離工程により、エチレンとプロピレンを含む低級炭化水素成分と、未反応のパラフィンを含む再分解用成分とに分離され、再分解用成分は、スチームクラッキング工程に送られることになる。低級炭化水素分離工程では、エチレンとプロピレンやその他の成分の分離を行わずに、基本的には、低級炭化水素成分と、再分解用成分に分離するだけなので、例えば、分離に使用する蒸留塔等の設備を簡易なものとし、再分解用成分をスチームクラッキング工程に送ることが可能となる。

[0046] また、本発明の前記構成において、前記低級炭化水素成分と、前記スチームクラッキング工程を経た分解混合物とから前記エチレンおよび前記プロピレンを分離する共用分離工程を備えることが好ましい。

[0047] このような構成によれば、接触分解反応で生成されたエチレンおよびプロピレンと、スチームクラッキングで生成されたエチレンおよびプロピレンとを同じ共用分離工程で分離できる。すなわち、同じ分離精製設備を用いて、接触分解反応で生成されたエチレンおよびプロピレンの分離と、スチームクラッキングで生成されたエチレンおよびプロピレンの分離との両方を行うことができる。この場合に、既存のスチームクラッキング設備に接触分解反応用設備を設ける場合に、接触分解反応用の分離精製設備を設けることなく、スチームクラッキング設備における分離精製設備を接触分解反応用にも使う構成とすることが可能になり、設備の構築コストの低減や、設備コストの低減や、設備におけるスペース効率の向上を図ることができる。

[0048] また、本発明の前記構成において、前記共用分離工程において、C4より軽質（C1～C3）のパラフィンを主要成分とする低級パラフィン成分を分離し、前記低級パラフィン成分を前記スチームクラッキング工程に戻すことが好ましい。

[0049] このような構成によれば、上述のように接触分解反応において、C4より軽質（C1～C3）のパラフィンの分解が困難で、特に、未反応のパラフィンを含む再分解用成分を循環させる場合に、再分解用成分にエタンが含まれ

ると、エタンが蓄積されてしまうという問題を、C 4 より軽質（C 1 ～C 3）のパラフィンを含む低級パラフィン成分をスチームクラッキング工程に送る事で解決することができる。スチームクラッキング工程では、C 4 より軽質（C 1 ～C 3）のパラフィンからエチレンやプロピレンを製造することができる。

[0050] また、本発明の前記構成において、前記接触分解反応工程で用いられる前記ゼオライト触媒におけるゼオライトは、鉄または鉄およびガリウムを含む MF I 型の結晶性アルミノシリケートであることが好ましい。

[0051] このような構成によれば、接触分解反応において、鉄または鉄およびガリウムを含む MF I 型の結晶性アルミノシリケートであるゼオライトを含むゼオライト触媒を用いることにより、接触分解反応におけるプロピレンの生成量を増加することが可能であり、スチームクラッキングによるエチレンとプロピレンの生産と組合せた場合に、よりプロピレンの生産比率を高めることができる。

[0052] 本発明の低級オレフィンの製造装置は、軽質パラフィン系炭化水素原料から低級オレフィンとしてエチレンおよびプロピレンを製造する低級オレフィンの製造装置であって、

ゼオライト触媒を用いた接触分解反応により軽質パラフィン系炭化水素原料から前記エチレンおよび前記プロピレンを生成する反応器を備える接触分解手段と、

スチームクラッキングにより前記軽質パラフィン系炭化水素原料から前記エチレンおよび前記プロピレンを製造する分解炉を備える熱分解手段とを備えることを特徴とする。

[0053] このような構成によれば、上述の低級オレフィンの製造方法と同様に、スチームクラッキングによるエチレンとプロピレンの製造に接触分解反応によるエチレンとプロピレンの生産を組合せることで、スチームクラッキング単独の場合よりもエチレンに対するプロピレンの生産比率を高くすることができる。また、現状で比較的多く存在する既存のスチームクラッカー（スチー

ムクラッキング設備)にゼオライト触媒を用いた接触分解反応用の設備を設けることが可能であり、既存のスチームクラッカーの有効利用を図ることができる。また、スチームクラッキング単独の場合に比較してエネルギー効率の向上を図ることができる。また、スチームクラッキング設備に接触分解反応用の設備を設けた場合に、接触分解反応後のエチレンとプロピレンの分離精製に既存のスチームクラッキング用の設備の分離精製設備を有効利用することが可能になり、さらなる設備の構築コストの低減を図ることができる。

[0054] 本発明の前記構成において、前記軽質パラフィン系炭化水素原料を、前記熱分解手段に送る熱分解分と、前記接触分解手段に送る接触分解分とに分配するとともに、前記分配に際し、前記熱分解分と前記接触分解分との分配割合を調整可能となっている分配手段を備えることが好ましい。

[0055] このような構成によれば、上述の低級オレフィンの製造方法と同様に軽質パラフィン系炭化水素原料のうちの接触分解分の分配割合を増加させることにより、プロピレンの生産比率を高めたり、軽質パラフィン系炭化水素原料のうちの熱分解分の分配割合を増加させることにより、エチレンの生産比率を高めたりすることができる。

[0056] また、本発明の前記構成において、前記反応器から流出する分解混合物から前記エチレンおよび前記プロピレンを含み、主に炭素数4以下の低級炭化水素からなる低級炭化水素成分を分離する低級炭化水素分離手段と、

前記低級炭化水素成分と前記分解炉から流出する分解混合物とから前記エチレンおよび前記プロピレンを分離する共用分離精製手段とを備えることが好ましい。

[0057] このような構成によれば、上述の低級オレフィンの製造方法と同様に、接触分解反応で生成されたエチレンおよびプロピレンと、スチームクラッキングで生成されたエチレンおよびプロピレンとを同じ共用分離工程で分離できる。したがって、既存のスチームクラッキング設備に接触分解反応用設備を設ける場合に、接触分解反応用の分離精製設備を設けることなく、低級炭化水素分離手段だけ設け、スチームクラッキング設備における分離精製設備を

接触分解反応用にも使う構成とすることが可能になり、設備の構築コストの低減や、設備コストの低減や、設備におけるスペース効率の向上を図ることができる。

[0058] 本発明の前記構成において、前記反応器で用いられる前記ゼオライト触媒におけるゼオライトは、鉄または鉄およびガリウムを含むMFⅠ型の結晶性アルミノシリケートであることが好ましい。

[0059] このような構成によれば、上述の低級オレフィンの製造方法と同様に、接触分解反応において、鉄または鉄およびガリウムを含むMFⅠ型の結晶性アルミノシリケートであるゼオライトを含むゼオライト触媒を用いることにより、接触分解反応におけるプロピレンの生成量を増加することが可能であり、スチームクラッキングによるエチレンとプロピレンの生成と組合せた場合に、よりプロピレンの生産比率を高めることができる。

[0060] 本発明の低級オレフィンの製造装置は、軽質パラフィン系炭化水素原料から低級オレフィンとしてエチレンおよびプロピレンを製造する低級オレフィンの製造装置であって、

ゼオライト触媒を用いた接触分解反応により軽質パラフィン系炭化水素原料から前記エチレンおよび前記プロピレンを生成する反応器を備える接触分解手段と、前記反応器から流出される分解混合物から前記エチレンおよび前記プロピレンを含まないように分離されるとともに前記接触分解反応における未反応成分を含むように分離された再分解用成分が供給される場合に、前記再分解用成分からスチームクラッキングにより前記エチレンおよび前記プロピレンを製造する分解炉を備える熱分解手段とを備えることを特徴とする。

[0061] このような構成によれば、上述の低級オレフィンの製造方法と同様に、スチームクラッキングによるエチレンとプロピレンの製造に接触分解反応によるエチレンとプロピレンの生産を組合せることで、スチームクラッキング単独の場合よりもエチレンに対するプロピレンの生産比率を高くすることができる。また、現状で比較的多く存在する既存のスチームクラッカー（スチー

ムクラッキング設備)にゼオライト触媒を用いた接触分解反応用の設備を設けることが可能であり、既存のスチームクラッカーの有効利用を図ることができる。また、スチームクラッキング単独の場合に比較してエネルギー効率の向上を図ることができる。また、スチームクラッキング設備に接触分解反応用の設備を設けた場合に、接触分解反応後のエチレンとプロピレンの分離精製に既存のスチームクラッキング用の設備の分離精製設備を有効利用することが可能になり、さらなる設備の構築コストの低減を図ることができる。

[0062] 本発明の前記構成において、前記反応器から流出する分解混合物から分離される前記再分解用成分を前記反応器に戻すことが可能とされ、

前記再分解用成分を、前記分解炉に送る順流分と、前記反応器に戻す還流分とに分配するとともに、前記分配に際し、前記順流分と前記還流分との分配割合を調整可能な分配手段を備えることが好ましい。

[0063] このような構成によれば、上述の低級オレフィンの製造方法と同様に再分解用成分のうちの還流分の分配割合を増加させることにより、プロピレンの生産比率を高めたり、再分解用成分のうちの順流分の分配割合を増加させることにより、エチレンの生産比率を高めたりすることができる。

[0064] また、本発明の前記構成において、前記反応器から流出する分解混合物から前記エチレン、前記プロピレンおよび前記再分解用成分をそれぞれ分離する接触分解用分離精製手段と、前記分解炉から流出する分解混合物から少なくとも前記エチレンおよび前記プロピレンをそれぞれ分離する熱分解用分離精製手段とを備えることが好ましい。

[0065] このような構成によれば、上述の低級オレフィンの製造方法と同様に、軽質パラフィン系炭化水素原料から接触分解反応により生成したエチレンとプロピレンとを生産した後にこれらを分離するとともに、未反応のパラフィンを含む再分解用成分を分離して、この再分解用成分をスチームクラッキング工程に供給することができる。また、スチームクラッキングにより生成したエチレンとプロピレンとを分離することができる。

[0066] また、本発明の前記構成において、前記反応器から流出する分解混合物が

ら前記エチレンおよび前記プロピレンを含み、主に炭素数4以下の低級炭化水素からなる低級炭化水素成分を分離する低級炭化水素分離手段を備え、前記反応器から流出する分解混合物から前記低級炭化水素成分を除いた残留分を前記再分解用成分とし、

前記低級炭化水素成分と、前記分解炉から流出する分解混合物とから前記エチレンおよび前記プロピレンを分離する共用分離精製手段を備えることが好ましい。

[0067] このような構成によれば、上述の低級オレフィンの製造方法と同様に、接触分解反応で生成されたエチレンおよびプロピレンと、スチームクラッキングで生成されたエチレンおよびプロピレンとを同じ共用分離工程で分離できる。したがって、既存のスチームクラッキング設備に接触分解反応用設備を設ける場合に、接触分解反応用の分離精製設備を設けることなく、スチームクラッキング設備における分離精製設備を接触分解反応用にも使う構成とすることが可能になり、設備の構築コストの低減や、設備コストの低減や、設備におけるスペース効率の向上を図ることができる。

[0068] 本発明の前記構成において、前記反応器で用いられる前記ゼオライト触媒におけるゼオライトは、鉄または鉄およびガリウムを含むMFⅠ型の結晶性アルミノシリケートであることが好ましい。

[0069] このような構成によれば、上述の低級オレフィンの製造方法と同様に、接触分解反応において、鉄または鉄およびガリウムを含むMFⅠ型の結晶性アルミノシリケートであるゼオライトを含むゼオライト触媒を用いることにより、接触分解反応におけるプロピレンの生成量を増加することが可能であり、スチームクラッキングによるエチレンとプロピレンの生成と組合せた場合に、よりプロピレンの生産比率を高めることができる。

[0070] 本発明の低級オレフィンの製造設備の構築方法は、軽質パラフィン系炭化水素原料から低級オレフィンとしてエチレンおよびプロピレンを製造する低級オレフィンの製造設備の構築方法であって、

スチームクラッキングにより前記エチレンおよび前記プロピレンを生成す

る分解炉と、前記分解炉から流出する分解混合物の分離精製を行う分離精製設備とを備える既存のスチームクラッキング設備に、軽質パラフィン系炭化水素原料からゼオライト触媒を用いた接触分解反応により前記エチレンおよび前記プロピレンを生成する反応器を備える接触分解反応設備を付設することを特徴とする。

[0071] このような構成によれば、既存のスチームクラッキング設備にゼオライト触媒を用いた接触分解反応設備を併設することにより、これら設備を合わせたエチレンとプロピレンの生産におけるプロピレンの生産比率を、スチームクラッキング設備単独の場合より高めることができる。この場合の設備の構築においては、スチームクラッキング設備を廃棄して接触分解用設備を設けた場合に比較して、スチームクラッキング設備の廃棄にかかるコストを必要とせず、コストの低減を図ることができる。また、接触分解反応後の分離精製までの後工程用の設備として、スチームクラッキング用の後工程設備を利用することが可能であり、接触分解反応用の分離精製設備を全て新たに設けるより、設備の構築コストの低減を図ることができる。

[0072] 本発明の低級オレフィンの製造設備の構築方法は、軽質パラフィン系炭化水素原料から低級オレフィンとしてエチレンおよびプロピレンを製造する低級オレフィンの製造設備の構築方法であって、

スチームクラッキングにより前記エチレンおよび前記プロピレンを生成する分解炉と、前記分解炉から流出する分解混合物の分離精製を行う分離精製設備とを備える既存のスチームクラッキング設備に、軽質パラフィン系炭化水素原料からゼオライト触媒を用いた接触分解反応により前記エチレンおよび前記プロピレンを生成する反応器を備える接触分解反応設備を付設し、

前記反応器から流出する分解混合物から前記エチレンおよび前記プロピレンを含まないように分離されるとともに前記接触分解反応における未反応成分を含むように分離された再分解用成分を前記分解炉に供給可能とすることを特徴とする。

[0073] このような構成によれば、既存のスチームクラッキング設備にゼオライト

触媒を用いた接触分解反応設備を併設することにより、これら設備を合わせたエチレンとプロピレンの生産におけるプロピレンの生産比率を、スチームクラッキング設備単独の場合より高めることができる。この場合の設備の構築においては、スチームクラッキング設備を廃棄して接触分解用設備を設けた場合に比較して、スチームクラッキング設備の廃棄にかかるコストを必要とせず、コストの低減を図ることができる。また、接触分解反応後の分離精製までの後工程用の設備として、スチームクラッキング用の後工程設備を利用することが可能であり、接触分解反応用の分離精製設備を全て新たに設けるより、設備の構築コストの低減を図ることができる。

[0074] 本発明のゼオライト触媒は、低級オレフィンの製造方法の接触分解反応工程で用いられるゼオライト触媒であって、

ゼオライトを含み、前記ゼオライトは、鉄または鉄およびガリウムを含むMFⅠ型の結晶性アルミノシリケートであることを特徴とする。

[0075] このような構成によれば、接触分解反応において、鉄または鉄およびガリウムを含むMFⅠ型の結晶性アルミノシリケートであるゼオライトを含むゼオライト触媒を用いることにより、接触分解反応におけるプロピレンの生成量を増加することが可能であり、スチームクラッキングによるエチレンとプロピレンの生産と組合せた場合に、よりプロピレンの生産比率を高めることができる。

発明の効果

[0076] 本発明によれば、スチームクラッキングとゼオライト触媒を用いた接触分解反応を併用してエチレンとプロピレンとを生産することにより、スチームクラッキング単独でエチレンとプロピレンを生産した場合よりプロピレンの生産比率を高めることができるとともにエネルギー効率を向上できる。

図面の簡単な説明

[0077] [図1]本発明の第1の実施の形態の低級オレフィンの製造方法における接触分解反応を説明するための工程図である。

[図2]同、低級オレフィンの製造方法におけるスチームを導入した接触分解反

応を説明するための工程図である。

[図3]同、低級オレフィンの製造方法を示す工程図である。

[図4]同、低級オレフィンの製造方法を示す実施例 1 に対応した工程図である。

。

[図5]同、低級オレフィンの製造方法を示す実施例 2 に対応した工程図である。

。

[図6]同、低級オレフィンの製造方法を示す実施例 3 に対応した工程図である。

。

[図7]同、低級オレフィンの製造方法を示す実施例 4 に対応した工程図である。

。

[図8]同、低級オレフィンの製造装置の概略を示すブロック図である。

[図9]接触分解反応による低級オレフィンの製造の実験結果とそれに基づく計算結果を説明するための図である。

[図10]スチームを導入した接触分解反応による低級オレフィンの製造の実験結果とそれに基づく計算結果を説明するための図である。

[図11]実施例 1 ～実施例 4 のシミュレーション（計算）による実験結果を示す図である。

[図12]本発明の第 2 の実施の形態の低級オレフィンの製造方法を示す実施例 5 に対応した工程図である。

[図13]同、低級オレフィンの製造方法を示す実施例 6 に対応した工程図である。

[図14]同、低級オレフィンの製造方法を示す実施例 7 に対応した工程図である。

[図15]同、低級オレフィンの製造方法を示す実施例 8 に対応した工程図である。

[図16]同、低級オレフィンの製造装置の概略を示すブロック図である。

[図17]本発明の第 3 の実施の形態の低級オレフィンの製造方法を示す実施例 9 に対応した工程図である。

[図18]同、低級オレフィンの製造方法を示す実施例10に対応した工程図である。

[図19]同、低級オレフィンの製造方法を示す実施例11に対応した工程図である。

[図20]同、低級オレフィンの製造方法を示す実施例12に対応した工程図である。

[図21]同、低級オレフィンの製造装置の概略を示すブロック図である。

[図22]実施例5～実施例8のシミュレーション（計算）による実験結果を示す図である。

[図23]実施例9～実施例12のシミュレーション（計算）による実験結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0078] 以下、本発明の第1の実施の形態について説明する。

この実施の形態においては、炭化水素原料として軽質パラフィン系の炭化水素材料であるライトナフサを用い、主にエチレンおよびプロピレンを製造する低級オレフィンの製造方法、低級オレフィンの製造装置および低級オレフィンの製造設備の構築方法を説明する。

[0079] 本実施の形態の低級オレフィンの製造方法においては、ゼオライト触媒を用いた接触分解反応によるエチレンおよびプロピレンの製造と、スチームクラッキングによるエチレンおよびプロピレンの製造とを組合せてエチレンおよびプロピレンを製造する。これは、本実施の形態の接触分解反応によるエチレンおよびプロピレンの生産比率が各種条件によるが1：1.5～3.0程度であるのに対してスチームクラッキングでは、エチレンおよびプロピレンの生産比率が2：1程度となることから、これらの製造方法を組合せることにより、エチレンおよびプロピレンの生産比率の調整が可能となる。

[0080] 次に、接触分解反応とスチームクラッキングとを組合せた低級オレフィンの製造方法を説明する前に、接触分解反応による低級オレフィンの製造方法を説明する。

図 1 に示すように、接触分解反応による低級オレフィンの製造においては、ゼオライト触媒を固定床方式で固定した反応器（反応容器）内にライトナフサを供給して、ゼオライト触媒にライトナフサを接触させて分解する接触分解反応工程 S 1 を行う。次に、接触分解反応工程 S 1 の後工程としてクエンチ・ガス昇圧・脱水工程（接触分解後処理工程）S 2 を行う。次に、接触分解反応工程 S 1 で接触分解され、クエンチ・ガス昇圧・脱水工程 S 2 を経た分解混合物に対して分離精製工程（接触分解用分離工程）S 3 を行うことにより、エチレンおよびプロピレンを得る。

[0081] 接触分解反応工程 S 1 では、ガリウム（Ga）および鉄（Fe）または鉄を含む結晶性アルミノシリケートであるゼオライトと、成形のための結合剤として機能する二酸化珪素とを含む複合体触媒が用いられる。なお、結合剤はアルミナ（酸化アルミニウム）であってもよいが、二酸化珪素の方が好ましい。

[0082] 結晶性アルミノシリケートであるゼオライトは、例えば、MF I 型の骨格構造を有するものである。なお、ゼオライトの骨格構造は、国際ゼオライト学会によりデータベース化されており、アルファベット大文字 3 個からなる構造コードが与えられており、MF I 型とは、構造コードの 1 つである。

[0083] また、ゼオライト触媒に含まれる Fe には、ゼオライトの酸点の酸強度を抑える機能が有る。また、Ga には、アルカンの脱水素反応を促進する機能がある。本実施の形態のゼオライト触媒は、結合剤（バインダー）を加えての成形および焼成により得られる複合体触媒であり、バインダーとして二酸化珪素が用いられている。

[0084] 鉄元素を含む（ガリウム元素を含まない）MF I 型の結晶性アルミノシリケートであるゼオライトにおいて、鉄元素の元素モル組成比（ $Fe / (Fe + Al)$ ）が 0.4～0.7 であることが好ましく、さらに、0.4～0.6 であることがより好ましい。

[0085] また、鉄元素を含む（ガリウム元素を含まない）MF I 型の結晶性アルミノシリケートであるゼオライトにおいて、酸密度（ $Si / (Fe + Al)$ ）と

して定義されるモル組成比)は、75.0～200.0であることが好ましく、さらに、80.0～200.0であることがより好ましい。なお、元素比とは、上述の各元素のモル数による組成比である。

[0086] また、鉄元素およびガリウム元素を含むMFⅠ型の結晶性アルミノシリケートであるゼオライトにおいて、鉄元素の元素モル組成比($\text{Fe} / (\text{Fe} + \text{Ga} + \text{Al})$)は、0.2～0.6であることが好ましく、さらに、0.3～0.5であることがより好ましい。

[0087] また、鉄元素およびガリウム元素を含むMFⅠ型の結晶性アルミノシリケートであるゼオライトにおいて、ガリウム元素の元素モル組成比($\text{Ga} / (\text{Fe} + \text{Ga} + \text{Al})$)は、0.1～0.4であることが好ましく、さらに0.2～0.4であることがより好ましい。

[0088] また、鉄元素およびガリウム元素を含むMFⅠ型のゼオライト触媒において、酸密度($\text{Si} / (\text{Fe} + \text{Ga} + \text{Al})$)として定義されるモル組成比)は、75.0～200.0であることが好ましく、さらに、80.0～200.0であることがより好ましい。

[0089] 上述のように、鉄元素を含むMFⅠ型の結晶性アルミノシリケートであるこの実施の形態のゼオライトを用いることにより、鉄元素の含有量と酸密度とから酸強度を調整することができ、さらに、ガリウム元素を加えることにより、アルカンの脱水素の促進作用を向上することができる。ゼオライトの酸点において、アルカンが分断されるとともに脱炭素反応により炭素の二重結合が生じ、低級オレフィンが生成されるが、例えば、酸点の酸強度が強すぎると、低級オレフィンとなった後も酸点から離脱せずに、さらに反応が進み、環化、脱水素されて芳香族炭化水素が生じ、芳香族炭化水素の生成量が多くなることで、コークの析出量が多くなり、複合体触媒の寿命を短くする原因となる。したがって、コークの析出量を減らす上で、酸強度の調整が重要である。

[0090] 上述の鉄元素のモル数の組成比、ガリウム元素のモル数の組成比、酸密度を上述の範囲とすることにより、プロピレンの収率をより向上できるととも

に、コーク生成の原因になる芳香族炭素の生成をより抑制できる。

[0091] また、複合体触媒における結合剤としての二酸化珪素（シリカ）は、複合体触媒における含有量が5～50wt%（重量%）であることが好ましく、さらに、5～40wt%であることがより好ましい。低級オレフィンの収率を高める上では、二酸化珪素の含有量を減らしてゼオライトの含有量を高くすることが好ましく、芳香族炭化水素の生成を抑制する上では、二酸化珪素の含有量を多くすることが好ましい。さらに、結合剤としての二酸化珪素には、ゼオライトの外表面にある酸点を被覆・不活性化する作用が結合剤としての酸化アルミニウム（アルミナ）より強いと推測される。

[0092] これにより、ゼオライトの外表面の酸点を被覆・不活性化することにより、ゼオライトの外表面の酸点での芳香族炭化水素の生成を抑制するとともに、ゼオライト外表面での炭素析出が抑制され、ゼオライトの細孔内部におけるアルカンから低級オレフィンへの転化の触媒能力を長期に維持することが可能となっていると思われる。

[0093] なお、上述のゼオライトの組成は、例えば、結合剤として二酸化珪素を用いた場合に適したものである。

[0094] このような複合体触媒を用いて、例えばライトナフサから低級オレフィンを製造する製造方法としては、ライトナフサ等の原料ガスをゼオライト触媒が固定床方式で配置された反応器に供給する。すなわち、ライトナフサを複合体触媒に接触させて反応させる。なお、原料ガスに希釈剤として例えばスチームや窒素ガスが含まれてもよく、この場合に複合体触媒に供給されるガスには、ライトナフサが15wt%以上含まれていることが好ましく、さらに、50wt%以上含まれていることがより好ましい。上述の複合体触媒を反応器内に固定床として配置し、反応器内に供給される原料ガスを、複合体触媒に接触させながら通過させる方法が用いられる。この際に、530℃～650℃、より好ましくは550℃～640℃の穏和な温度領域で反応を進行させ、エチレンおよびプロピレンを生成する。

[0095] また、低級オレフィンの炭化水素原料は、例えば、ライトナフサ等の軽質

パラフィン系炭化水素原料（低沸点炭化水素原料）であるが、ナフサ（フルレンジナフサ）とは、原油を常圧蒸留装置によって蒸留分離して得られる製品のうち沸点範囲がおおむね35～180（200）℃程度のものである。このナフサのうち沸点範囲が35～80（100）℃程度のものをライト（軽質）ナフサといい、沸点範囲が80（100）～180（200）℃程度のものをヘビー（重質）ナフサという。また、ライトナフサは、炭素数5のペンタンおよび炭素数6のヘキサンを主成分とする留分に相当する。なお、C4またはC7が含まれていてもよい。また、ライトナフサは、原油の蒸留だけではなく、シェールオイルや、コンデンセートからの蒸留によっても得ることができる。

[0096] 言い換えれば、原料は、原油から蒸留されたナフサ以外であってもよく、例えば、石油以外のシェールオイルやコンデンセートやその他の炭化水素原料で、基本的にライトナフサ相当の留分のものを用いることができる。また、石油や天然ガスから各種製品を製造する際の副産物等も炭化水素原料として利用可能であり、基本的に沸点があまり高くない炭化水素を原料として用いることができる。また、本実施の形態において、低級オレフィンとは、炭素数の少ないオレフィンとして、例えば、エチレン、プロピレン、ブテンや、それ以上の炭素数（例えば炭素数5から炭素数8等）のオレフィンを含むように定義される場合があるが、ここでは、低級オレフィンとは、炭素数2のエチレンと、炭素数3のプロピレンを含むものである。また、低級オレフィンに炭素数4のブテンやブタジエンを含めてもよい。

[0097] また、低級オレフィンを生成する反応に際しては、本実施の形態の複合体触媒における原料炭化水素のLHSV（Liquid Hourly Space Velocity：液空間速度）の逆数としての接触時間を0.08～1.0hとすることが好ましく、さらに、0.08～0.4hとすることがより好ましい。LHSVとしては、1.0～12.5h⁻¹とすることが好ましく、さらに、2.5～12.5h⁻¹とすることがより好ましい。ここでのLHSVとは、複合体触媒に原料炭化水素が液体として供給される

際の速度であり、接触時間とは、複合体触媒を原料炭化水素が液体として通過する時間である（複合体触媒に原料が供給される際に、上述のように原料は液体からガス化した状態であるが、ここでは、反応器に供給されるガス化前の液体としての原料の空間速度を用いている）。なお、空間速度として原料ガス（*g a s*）の空間速度（*G H S V*）を用いても良いし、重量（*w e i g h t*）の空間速度（*W H S V*）を用いてもよい。

[0098] 低級オレフィンの製造では、反応温度を高くするほど、炭化水素原料の転化率が高くなり、低級オレフィンの生成量が多くなるとともに、芳香族炭化水素の生成量が多くなるので、加熱の際のエネルギー効率と、低級オレフィンの生産量と、芳香族炭化水素の増加による複合体触媒の寿命との兼ね合いで反応温度を決定する必要がある、上述の範囲とすることにより、複合体触媒の長い寿命を確保するとともに低級オレフィンの安定した生産を確保することができる。

[0099] また、低級オレフィンの製造では、接触時間を長くするほど、炭化水素原料の転化率が高くなり、低級オレフィンの生成量が多くなるとともに、芳香族炭化水素の生成量が多くなるので、低級オレフィンの生産量と、芳香族炭化水素の増加による複合体触媒の寿命との兼ね合いで接触時間を決定する必要がある、上述の範囲とすることにより、複合体触媒の長い寿命を確保するとともに低級オレフィンの安定した生産を確保することができる。

[0100] 次に、クエンチ・ガス昇圧・脱水工程 S 2 では、例えば、熱交換器であるクエンチタワーで接触分解反応工程 S 1 から流出されるガスをクエンチ（冷却（急冷）による反応停止）する。この際には、液化した重質分を分離し、さらに液化した水を分離する。なお、ライトナフサを原料として接触分解反応を行った場合に、基本的に重質分はほとんどなく、水分もほとんどない。ただし、接触分解反応においてライトナフサに希釈剤としてスチームを添加する場合があります、この場合には、冷却によりスチームを液化して分離することになる。

[0101] 分離精製工程 S 3 では、クエンチ・ガス昇圧・脱水工程 S 2 から上述のよ

うに昇圧されて供給されたガスを冷却して液化し、低沸点の物質から複数の蒸留塔により分離していく。本実施の形態では、分離精製工程 S 3 において、原料としてのライトナフサの未分解成分（未反応成分）を再分解用成分として分離する。例えば、ナイトナフサの場合の未分解成分は、C 5（炭素数 5）、C 6（炭素数 6）のパラフィンを主要成分とするものであり、例えば、各蒸留塔において、C 5、C 6 パラフィンより沸点の低い物質を分離することにより、最終的に、C 5、C 6 パラフィンを主成分とする未分解成分を再分解用成分（未分解成分：未分解ライトナフサ）として分離する。なお、再分解用成分は、未分解成分を主要成分とし、エチレンとプロピレンとが分離されており、エチレンとプロピレンをほとんど含まない。

[0102] 分離された未分解成分（再分解用成分）は、接触分解反応工程 S 1 に戻され、再び、ゼオライト触媒を用いて接触分解される。なお、分離精製工程 S 3 から接触分解反応工程 S 1 に戻される未分解成分は、C 5、C 6 パラフィンを主要成分とする。また、図 1 に示される各物質の時間当たりの重量は、後述の実施例において説明する実験とシミュレーションの結果を記載したものである。また、図 1 等において、未分解ナフサとして、C 6 パラフィン類と記載されているが、これは実施例における実験において、軽質パラフィン系炭化水素原料であるライトナフサの代表成分として、 n -ヘキサン（ n -C₆H₁₄）を用いており、未分解成分は C 6 パラフィン類となるが、ライトナフサを原料とすると C 5、C 6 パラフィン類が未分解成分となる。

[0103] 図 1 に示すように、分離精製工程 S 3 では、水素と C 3（炭素数 3）以下の低級パラフィン成分であるメタン、エタン、プロパンのグループを分離する。また、エチレンを分離するとともにプロピレンを分離する。また、C 4（炭素数 4）類を分離する。また、芳香族成分（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンからなる BTX）。また、これらを分離した後の残りとして Others がある。なお、エチレンおよびプロピレン以外の物質で、必要とする物質があれば上述の各物質以外であっても分離される場合があり、上述の分離の仕方と異なる分離の仕方であってもよい。

- [0104] 図2は、図1と同様の接触分解による低級オレフィンの製造工程を示すものであるが、接触分解反応に際して、原料に加えてスチームを供給している。この場合に、プロピレンの生産量が高くなるが、詳細は後述の実施例で説明する。
- [0105] 本実施の形態では、例えば、図3から図7に工程図で示されるように、図1に示すゼオライト触媒を用いたライトナフサの接触分解反応と、スチームクラッキングによる熱分解反応とを組合せるとともに、接触分解反応と熱分解反応とに対する原料の供給量を調整することにより、エチレンおよびプロピレンの生産比率を変更可能としている。
- [0106] すなわち、本実施の形態では、接触分解反応・クエンチ工程S11と、スチームクラッキング工程S13とを並行して行うようになっている。また、接触分解反応の後にクエンチを行い、接触分解反応後の分解混合物を重質分を除いた状態で、C4以下の低級炭化水素成分と、C5以上のパラフィン類を主成分とする再分解用成分とに二分し、低級炭化水素成分をスチームクラッキングと共用の分離精製装置に送り、再分解成分を接触分解用の反応器に送るようになっている。
- [0107] したがって、図3～図7に示す低級オレフィンの製造方法においては、図1および図2に示されるクエンチ・ガス昇圧・脱水工程S2と、分離精製工程S3は行われず、スチームクラッキング用の熱分解後の後処理と分離精製処理に、エチレンとプロピレンを含む低級炭化水素成分を送るために、接触分解反応後のクエンチされた分解混合物から低級炭化水素成分を分離する低級炭化水素分離工程S12が行われる。
- [0108] 図3～図7に示すように、本実施の形態の低級オレフィンの製造方法においては、上述のゼオライト触媒を用い、ライトナフサを原料とする接触分解反応と、接触分解反応を経た分解混合物のクエンチとが行われる接触分解反応・クエンチ工程（接触分解反応工程）S11と、クエンチ後の冷却された分解混合物を上述の低級炭化水素成分と、未分解成分を含む再分解用成分（残留分）とに分離する低級炭化水素分離工程S12と、スチームクラッキン

グ（熱分解）によりライトナフサを原料としてエチレンとプロピレンを生成するスチームクラッキング工程 S 1 3 と、熱分解後の分解混合物と前記低級炭化水素成分とに対して後処理を行うクエンチ・ガス昇圧・酸性ガス除去・脱水工程（熱分解後処理工程） S 1 4 と、熱分解後の分解混合物および低級炭化水素成分からエチレン、プロピレン等を分離する共用の分離精製工程（共用分離工程） S 1 5 とを備える。

[0109] 接触分解反応・クエンチ工程 S 1 1 における接触分解反応は、上述の接触分解反応工程 S 1 の場合と同様の方法で行われる。また、クエンチは、接触分解反応後の分解混合物を上述のクエンチ・ガス昇圧・脱水工程 S 2 におけるクエンチと同様に行う。また、クエンチにおいては、接触分解後の分解混合物から液化した重質分と水分が除かれる。

[0110] 低級炭化水素分離工程 S 1 2 では、基本的に蒸留塔により、C 4 以下の低級炭化水素成分と、主に C 5, C 6 の未分解成分を含む残留分に分離するものである。なお、この際には、例えば、重質分等として、接触分解反応時に生じた芳香族化合物（例えば、BTX等）を除去する。

[0111] 低級炭化水素成分には、図 4 等に示すように、水素、メタン、C 2、C 3、C 4 のオレフィンおよびパラフィンが含まれる。なお、図 4 等において、右端上部の低級炭化水素成分において、O の記号がパラフィンを示し、= の記号がオレフィンを示す。具体的には、例えば、パラフィンとしてエタン、プロパン、ブタン、オレフィンとして、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン等である。

[0112] スチームクラッキング工程 S 1 3 では、分解炉にスチームと原料が供給されて 800℃以上に加熱され、原料がスチーム存在下で熱分解され、エチレンおよびプロピレンが生産される。

クエンチ・ガス昇圧・酸性ガス除去・脱水工程（熱分解後処理工程） S 1 4 では、分解炉から流出されるガス状の分解混合物（反応混合物）を冷却して熱分解反応の停止をするクエンチが行われる。クエンチでは、冷却により液化する重質分を分離するとともに、スチームから液化した水を分離する。

また、次に分離精製工程 S 1 5 で分解炉から流出されたガスを液化するためにガス昇圧を行いガスを圧縮する。

[0113] また、この際に酸性ガスを除去する。酸性ガスは、主に硫化水素である。スチームクラッキング工程 S 1 3 では、分解炉内の管等へのコーク（炭素）の付着を抑制するために D M D S（D i m e t h y l d i s u l f i d e）が添加されている。D M D S は、熱分解反応において硫化水素となり、コークの付着を防止するが、流出するガス中に酸性ガスとして硫化水素が含まれることになり、クエンチ・ガス昇圧・酸性ガス除去・脱水工程 S 1 4 において、硫化水素ガスが酸性ガスとして除去される。また、分離精製工程 S 1 5 では、メタン等の分離のために低温とする。これにより水が氷って、配管の閉塞等が起こる可能性があるので、十分に水を除去する必要がある。

[0114] 分離精製工程 S 1 5 は、上述の接触分解反応後の分離精製工程 S 3 と略同様の方法で行われる。なお、分離精製工程 S 3，S 1 5 においては、最初にガスを液化するために前の工程で昇圧されたガスを冷却することになるが、この冷却器のコンプレッサは、分解炉の熱を用いて発生させた蒸気により作動するようになっている。また、分離精製工程 S 1 5 において、C 4 より軽質（C 1 ～C 3）の低級パラフィンとして、エタンおよびプロパンが分離されてスチームクラッキング工程 S 1 3 に戻されるようになっている。また、一般的なスチームクラッカーの設備では、分離精製工程 S 1 5 から戻されるエタンおよびプロパンをメインの分解炉に戻すのではなく、メインの分解炉に対して小型のサブの分解炉を設け、当該分解炉で戻されたエタン、プロパン等の C 4 より軽質（C 1 ～C 3）の低級パラフィンを分解するようになっている。本実施の形態においても、共用分離工程としての分離精製工程 S 1 5 で分離されるエタン、プロパンをサブの分解炉に供給する。

[0115] したがって、スチームクラッキング工程 S 1 3 に供給される未分解成分の熱分解分が 0 % であっても、サブの分解炉を起動してエタン、プロパン等を熱分解できるようになっていることが好ましい。また、この場合に、スチームクラッキング工程 S 1 3 より後の工程を作動させることが好ましい。なお

、C 4 より軽質（C 1 ～C 3）の低級パラフィンを貯留しておき、メインの分解炉が作動した際に、メインの分解炉に供給するものとしてもよい。

[0116] 本実施の形態においては、接触分解反応・クエンチ工程 S 1 1 と、スチームクラッキング工程 S 1 3 とにそれぞれ原料としてライトナフサが供給される。この際に供給される原料を接触分解反応・クエンチ工程 S 1 1 に送る接触分解分と、スチームクラッキング工程 S 1 3 に送る熱分解分に分配するようになっている。また、この際の分配割合を調整可能となっている。

[0117] 原料の接触分解分と熱分解分の比率は、例えば、原料のうちの接触分解分の割合を 0 % から 1 0 0 % まで変更可能となっているとともに、それに対応して熱分解分の割合を 1 0 0 % から 0 % まで変更可能となっている。図 3 に示す場合は原料の接触分解分を 0 % とし、熱分解分を 1 0 0 % とし、図 4 に示す場合は接触分解分を 5 0 % とし、熱分解分を 5 0 % とし、図 5 に示す場合は接触分解分を 8 0 % とし、熱分解分を 2 0 % とし、図 6 に示す場合には接触分解分を 1 0 0 % とし、熱分解分を 0 % としている。なお、図 3 に示す工程図での処理結果は、スチームクラッキング単独での低級オレフィンの製造と同様の結果となると思われる。また、図 6 に示す熱分解分を 0 % とした工程図での処理結果は、図 1 に示す接触分解反応単独の場合と近い結果となると思われる。また、図 7 に示す場合は、接触分解分を 1 0 0 % とし、熱分解分を 0 % とし、原料とともにスチームを反応器に供給している。この場合に、図 2 に示すスチームを加えた接触分解反応単独の場合に近い処理結果となると思われる。

[0118] 熱分解分と接触分解分との割合を変えた状態でのエチレンやプロピレン等の生成量等については、後述の実施例において、実験とシミュレーションの結果として説明する。なお、図 6 に示すように、原料の 1 0 0 % を接触分解分として接触分解反応に供給すると、スチームクラッキングのメインの分解炉が停止状態となる（サブの分解炉は作動）。この場合に、メインの分解炉から分離精製工程 S 1 5 の冷凍機のコンプレッサを作動する蒸気を供給できないが、スチームクラッキングの設備には、作動開始時に未だ分解炉が昇温

していない状態の際に、分解炉に蒸気を供給するスタートアップボイラーが設けられており、このスタートアップボイラーから上述の冷却器のコンプレッサに蒸気を供給することができる。

[0119] 上述のように、接触分解反応では、エチレンよりプロピレンの生産比率が高く、スチームクラッキングでは、プロピレンよりエチレンの生産比率が高くなるので、スチームクラッキング単独でエチレンとプロピレンを生産するより、接触分解反応とスチームクラッキングによる熱分解反応を組合せることにより、プロピレンの生産比率を向上するとともに、プロピレンの生産量を向上できる。同様に熱分解反応より接触分解反応の方が必要とされる温度が低く、スチームクラッキング単独でエチレンとプロピレンを生産するより、接触分解反応とスチームクラッキングによる熱分解反応を組合せることにより、エネルギー効率を向上し、省エネが可能となる。

[0120] 次に、以上のような低級オレフィンの製造方法で低級オレフィンを製造する低級オレフィンの製造装置（製造設備）を説明する。

図8に示すように、上述の接触分解反応・クエンチ工程S11を行うための接触分解冷却手段（接触分解手段）11と、接触分解反応により生成した分解混合物から低級炭化水素成分を分離するとともに未分解成分を含む再分解用成分を分離する低級炭化水素分離工程S12を行うための低級炭化水素分離手段12と、原料のライトナフサを接触分解分と熱分解分に分離するとともに、接触分解分と熱分解分の分配割合を調整する分配手段13と、上述のスチームクラッキング工程S13を行う熱分解手段14と、熱分解後の分解混合物および低級炭化水素成分に対して上述のクエンチ・ガス昇圧・酸性ガス除去・脱水工程（共用後処理工程）S14を行う共用後処理手段15と、熱分解後の分解混合物および低級炭化水素成分に対して上述の分離精製工程S15を行う共用分離精製手段16とを備える。

[0121] 接触分解冷却手段11は、上述のゼオライト触媒が固定床方式で充填された反応器と、当該反応器を上述の所定の温度に加熱するための加熱装置と、接触分解後の分解混合物を急冷して反応停止させるクエンチ用急冷装置とを

備えるものである。

[0122] 低級炭化水素分離手段 12 は、例えば、二つ程度の蒸留塔により、分解混合物から B T X 等の芳香族炭化水素を重質分として除去し、次いで、C 4 以下の低級炭化水素成分と C 5 以上の再分解用成分（未分解成分）とに分留する。共用分離精製手段 16 のように分離される各成分に対応して多くの蒸留塔を備える設備に対して、簡略な設備となる。

[0123] 分配手段 13 は、軽質パラフィン系炭化水素原料を上述の熱分解分と接触分解分に分けるとともに分配割合を調整可能となっており、熱分解分を接触分解冷却手段 11 の反応器に供給し、熱分解分を熱分解手段 14 の分解炉に供給する。

[0124] 熱分解手段 14 は、上述のスチームクラッキング用のメインの分解炉、サブの分解炉、スタートアップボイラー等を備えるものである。

共用後処理手段 15 は、クエンチ用の急冷装置（急冷塔）、ガス昇圧装置、脱水装置、酸性ガス除去装置等を備えるものである。

共用分離精製手段 16 は、上述の冷凍機と、メタン、水素等の分離、エタンおよびエチレンの分離、プロパンおよびプロピレンの分離等のための複数の蒸留塔を備えるものである。例えば、C 2 の炭化水素としてエタンとエチレンを一緒に分離する蒸留塔と、一緒に分離されたエタンとエチレンを別々に分離する蒸留塔とのように複数の蒸留塔を備える。

[0125] このような低級オレフィンの製造装置により、上述の低級オレフィンの製造方法により低級オレフィンを製造することができる。

すなわち、低級オレフィンの製造装置によれば、接触分解用の反応器の下流側にクエンチ用の急冷装置を備え、その下流に低級炭化水素分離手段 12 を設け、接触分解後の分離精製を簡略化し、低級炭化水素成分と、再分解用成分とに分離するだけとしている。最終的なエチレンやプロピレン等の分離を熱分解後の分解混合物と一緒に共用分離精製手段 16 で行っている。

[0126] これにより、エチレンとプロピレンを含む低級炭化水素成分の分離精製をスチームクラッキング設備の分離精製設備を用いて行うことが可能になり、

既設のスチームクラッキング設備にゼオライト触媒を用いた接触分解設備を付設する際に、後処理設備や分離精製設備として既設の設備を利用可能となり、設備コストや設備の構築コストの低減を図ることができる。

[0127] このような低級オレフィンの製造装置（製造設備）の構築方法は、スチームクラッカー（分解炉：スチームクラッキング設備）の敷地内や隣接または近接する敷地内に上述の接触分解冷却手段 1 1（接触分解反応設備：反応器、クエンチ用急冷装置）と、低級炭化水素分離手段 1 2 と、分配手段 1 3 を付設するものである。

ここで、共用後処理手段 1 5 および共用分離精製手段（分離精製設備） 1 6 は、熱分解後の分解混合物の後処理および分離精製だけではなく、接触分解後の分解混合物から分離された低級炭化水素成分の後処理および分離精製にも使用されることになる。

[0128] これら共用後処理手段 1 5 および共用分離精製手段 1 6 は、スチームクラッカーの既存の設備であり、本実施の形態の低級オレフィンの製造装置の構築に際して、新たに設ける必要がなく、例えば、一部配管の変更や、一部の装置の交換程度が必要となる可能性はあるが、構築コストを大幅に低減することができる。

[0129] 以下、本発明の第 2 の実施の形態について説明する。

この実施の形態においては、第 1 の実施の形態と同様に炭化水素原料として軽質パラフィン系の炭化水素原料であるライトナフサを用い、主にエチレンおよびプロピレンを製造する低級オレフィンの製造方法、低級オレフィンの製造装置および低級オレフィンの製造設備の構築方法を説明する。

[0130] 本実施の形態の低級オレフィンの製造方法においては、ゼオライト触媒を用いた接触分解反応によるエチレンおよびプロピレンの製造と、スチームクラッキングによるエチレンおよびプロピレンの製造とを組合せてエチレンおよびプロピレンを製造する。これは、第 1 の実施の形態と同様にエチレンおよびプロピレンの生産比率の調整が可能となる。

接触分解反応による低級オレフィンの製造方法は第 1 の実施の形態と同様

である。

[0131] 本実施の形態では、例えば、図 1 2 から図 1 5 に工程図で示されるように、図 1 に示すゼオライト触媒を用いたライトナフサの接触分解反応と、スチームクラッキングによる熱分解反応とを組合せるとともに、接触分解反応と熱分解反応とに対する原料の供給量を調整することにより、エチレンおよびプロピレンの生産比率を変更可能としている。なお、熱分解反応の原料は、主に接触分解反応における未分解成分である。

[0132] すなわち、本実施の形態では、接触分解反応工程 S 1 をスチームクラッキング工程 S 4 より先に行い、接触分解反応工程 S 1 から流出される分解混合物のうちの未分解成分（主に、C 5，C 6 パラフィン）の全量を図 1 に示すように接触分解反応工程 S 1 に戻すのではなく、図 1 2 等 to 示すように、未分解成分をスチームクラッキング工程 S 4 に供給するようになっている。

[0133] なお、スチームクラッキング工程 S 4 に供給されるのは、未分解成分に限られるものではなく、特に、C 5，C 6 パラフィンに限定されるものではなく、C 2～C 4 類の炭化水素を供給してもよい。また、本実施の形態では、分離精製工程 S 3 で分離された C 3 以下の低級パラフィンとしてのエタン、プロパンをスチームクラッキング工程 S 4 に供給している。

[0134] 本実施の形態の低級オレフィンの製造方法においては、上述の接触分解反応工程 S 1、クエンチ・ガス昇圧・脱水工程 S 2、接触分解反応用の分離精製工程（接触分解用分離工程）S 3 が行われるとともに、スチームクラッキング工程 S 4 が行われる。スチームクラッキング工程 S 4 での熱分解の後に、クエンチ・ガス昇圧・酸性ガス除去・脱水工程（熱分解後処理工程）S 5 と、熱分解反応後の分離精製工程（熱分解用分離工程）S 6 が行われる。

[0135] スチームクラッキング工程 S 4 では、分解炉にスチームと原料が供給されて 800℃以上に加熱され、原料がスチーム存在下で熱分解され、エチレンおよびプロピレンが生産される。

クエンチ・ガス昇圧・酸性ガス除去・脱水工程（熱分解後処理工程）S 5 では、分解炉から流出されるガス状の分解混合物（反応混合物）を冷却して

熱分解反応の停止をするクエンチが行われる。クエンチでは、冷却により液化する重質分を分離するとともに、スチームから液化した水を分離する。また、次に分離精製工程 S 6 で分解炉から流出されたガスを液化するためにガス昇圧を行いガスを圧縮する。

[0136] また、この際に酸性ガスを除去する。酸性ガスは、主に硫化水素である。スチームクラッキング工程 S 4 では、分解炉内の管等へのコーク（炭素）の付着を抑制するために D M D S（D i m e t h y l d i s u l f i d e）が添加されている。D M D S は、熱分解反応において硫化水素となり、コークの付着を防止するが、流出したガス中に酸性ガスとして硫化水素が含まれることになり、クエンチ・ガス昇圧・酸性ガス除去・脱水工程 S 5 において、硫化水素ガスが酸性ガスとして除去される。また、分離精製工程 S 6 では、メタン等の分離ために低温とする。これにより、水が氷って、配管の閉塞等が起こる可能性があるので、十分に水を除去する必要がある。

[0137] 分離精製工程 S 6 は、基本的に接触分解反応後の分離精製工程 S 3 と略同様の方法で行われる。なお、分離精製工程 S 3，S 6 においては、最初にガスを液化するために前の工程で昇圧されたガスを冷却することになるが、この冷却器のコンプレッサは、分解炉の熱を用いて発生させた蒸気により作動している。また、分離精製工程 S 6 においても、C 4 より軽質（C 1 ～C 3）の低級パラフィンとして、エタンおよびプロパンが分離されてスチームクラッキング工程 S 4 に戻されるようになっている。また、一般的なスチームクラッカーの設備では、分離精製工程 S 6 から戻されるエタンおよびプロパンをメインの分解炉に戻すのではなく、メインの分解炉に対して小型のサブの分解炉を設け、当該分解炉で戻されたエタン、プロパン等の C 4 より軽質（C 1 ～C 3）の低級パラフィンを分解している。本実施の形態においても、接触分解用分離工程としての分離精製工程 S 3 および熱分解分離工程としての分離精製工程 S 6 で分離されるエタン、プロパンをサブの分解炉に供給する。

[0138] したがって、スチームクラッキング工程 S 4 に供給される未分解成分の順

流分が0%であっても、サブの分解炉を起動してエタン、プロパン等を熱分解できるようになっていることが好ましい。また、この場合に、スチームクラッキング工程S4より後の工程を作動させることが好ましい。なお、分離精製工程S3で分離されてスチームクラッキング工程S4に供給されるC4より軽質（C1～C3）の低級パラフィンを中心にメインの分解炉に戻すようにしてもよい。また、未分解成分の順流分が0%の場合は、C4より軽質（C1～C3）の低級パラフィンを貯留しておき、メインの分解炉が作動した際に、メインの分解炉に供給するものとしてもよい。

[0139] 以上のことから、低級オレフィンの製造方法においては、ゼオライト触媒を用いた接触分解反応によりエチレンおよびプロピレンを製造する。接触分解反応における未分解成分を接触分解反応を行う反応器に戻す還流分と、スチームクラッキングを行う分解炉に送る順流分とに分ける。順流分を原料としてスチームクラッキングによりエチレンとプロピレンを製造する。

[0140] 未分解成分の還流分と順流分の比率は、例えば、未分解成分のうちの還流分の割合を0%から100%まで変更可能となっているとともに、それに対応して順流分の割合を100%から0%まで変更可能となっている。図12に示す場合は未分解成分（再分解用成分）の還流分を0%とし、順流分を100%とし、図13に示す場合は還流分を50%とし、順流分を50%とし、図14に示す場合は還流分を80%とし、順流分を20%とし、図15に示す場合には還流分を100%とし、順流分を0%としている。

[0141] 順流分と還流分との割合を変えた状態でのエチレンやプロピレン等の生成量等については、後述の実施例において、実験とシミュレーションの結果として説明する。なお、図15に示すように、接触分解反応における未分解成分の100%を還流分として接触分解反応に戻すと、スチームクラッキングが行われない状態となる。この場合に、作動する分解炉から分離精製工程S3の冷凍機のコンプレッサを作動する蒸気を供給できないが、スチームクラッキングの設備には、作動開始時に未だ分解炉が昇温していない状態の際に、分解炉に蒸気を供給するスタートアップボイラーが設けられており、この

スタートアップボイラーから上述の冷却器のコンプレッサに蒸気を供給することができる。

[0142] 上述のように、接触分解反応では、エチレンよりプロピレンの生産比率が高く、スチームクラッキングでは、プロピレンよりエチレンの生産比率が高くなるので、スチームクラッキング単独でエチレンとプロピレンを生産するより、接触分解反応とスチームクラッキングによる熱分解反応を組合せることにより、プロピレンの生産比率を向上するとともに、プロピレンの生産量を向上できる。同様に熱分解反応より接触分解反応の方が必要とされる温度が低く、スチームクラッキング単独でエチレンとプロピレンを生産するより、接触分解反応とスチームクラッキングによる熱分解反応を組合せることにより、エネルギー効率を向上し、省エネが可能となる。

[0143] 次に、以上のような低級オレフィンの製造方法で低級オレフィンを製造する低級オレフィンの製造装置（製造設備）を説明する。

図16に示すように、低級オレフィンの製造装置は、上述の接触分解反応工程S1を行うための接触分解手段（接触分解反応設備）10と、上述のクエンチ・ガス昇圧・脱水工程（接触分解後処理工程）S2を行うための接触分解後処理手段20と、上述の分離精製工程S3を行う接触分解用分離精製手段30と、分離精製工程S3において分離される未分解成分を上述の還流分と順流分に分離するとともに、還流分と順流分の分配割合を調整する分配手段35と、上述のスチームクラッキング工程S4を行う熱分解手段40と、上述のクエンチ・ガス昇圧・酸性ガス除去・脱水工程（熱分解後処理工程）S5を行う熱分解後処理手段50と、上述の分離精製工程S6を行う熱分解用分離精製手段60とを備える。

[0144] 接触分解手段10は、上述のゼオライト触媒が固定床方式で充填された反応器と、当該反応器を上述の所定の温度に加熱するための加熱装置とを備えるものである。

接触分解後処理手段20は、クエンチ用の急冷装置（急冷塔）、ガス昇圧装置、脱水装置等を備えるものである。なお、クエンチの急冷に際して水が

分離されるがさらに水分を除去する脱水装置があることが好ましい。なお、接触分解に際し、スチームを添加しなければ、接触分解処理後の分解混合物に水はほとんど含まれない。

[0145] 接触分解用分離精製手段30は、上述の冷凍機と、メタン、水素等の分離、エタンおよびエチレンの分離、プロパンおよびプロピレンの分離等のための複数の蒸留塔を備えるものである。例えば、C2の炭化水素としてエタンとエチレンを一緒に分離する蒸留塔と、一緒に分離されたエタンとエチレンを別々に分離する蒸留塔とのように複数の蒸留塔を備える。

[0146] 分配手段35は、主にC5、C6パラフィンからなる未分解成分（再分解用成分）を分配するものであり、配管とポンプとバルブ等から構成され、未分解成分の供給に際し、還流分と順流分に分離するものである。また、順流分と還流分との分配割合を調整可能となっている。

[0147] 熱分解手段40は、上述のスチームクラッキング用のメインの分解炉、サブの分解炉、スタートアップボイラー等を備えるものである。

熱分解後処理手段50は、クエンチ用の急冷装置（急冷塔）、ガス昇圧装置、脱水装置、酸性ガス除去装置等を備えるものであり、基本的には、接触分解後処理手段20に酸性ガス除去装置を加えた構成を有するものである。

熱分解用分離精製手段60は、基本的に接触分解用分離精製手段30と同様に冷却装置、各種蒸留塔を備えるものである。

[0148] このような低級オレフィンの製造装置により、上述の低級オレフィンの製造方法により低級オレフィンを製造することができる。

なお、低級オレフィンの製造装置においては、接触分解用分離精製手段30と熱分解用分離精製手段60とを別々に設ける構成としたが、これらを1つの分離精製手段とし、接触分解後処理手段20および熱分解後処理手段50とから流出する分解混合物を合わせて分離精製手段で分離精製するものとしてもよい。この場合に、分離精製手段から分離される未分解成分を分配手段35で順流分と還流分に分離する。

[0149] 以上のような低級オレフィンの製造装置（製造設備）の構築方法としては

、現状でスチームクラッカー（スチームクラッキング設備：分解炉（熱分解手段40）、熱分解用分離精製手段60）が多く存在することから、既存のスチームクラッカーにゼオライト触媒を用いた接触分解反応手段（反応器：接触分解反応設備）10を併設することが好ましい。例えば、スチームクラッカーの敷地内や隣接または近接する敷地内に上述の接触分解手段10と、接触分解後処理手段20と、接触分解用分離精製手段30と、分配手段35を付設し、上述のようにC3以下の低級パラフィンを接触分解用分離精製手段30から熱分解手段40に送るポンプ、配管、バルブ等の設備を設けるものである。

[0150] スチームクラッカーは、主な生産物を上述のエチレンとプロピレンとするものであるが、上述のようにプロピレンの生産量が低く、かつ、エネルギー効率が低いという問題があり、将来的には、例えば、上述のようなゼオライト触媒を用いた接触分解反応によるエチレンとプロピレンの生産設備や、その他の方法によるエチレンやプロピレンの生産設備に取って代わられる可能性がある。しかし、現状でスチームクラッカーによるエチレンとプロピレンの生産が行われており、現状において、スチームクラッキング設備を壊して新たな設備を構築するには、設備の廃棄や新たな設備の構築にコストがかかるという問題がある。

[0151] そこで、上述のように既存のスチームクラッカーに接触分解反応用の設備を付設することにより、設備の廃棄にかかるコストを必要とせず、既存の設備の一部を接触分解反応による低級オレフィンの製造に流用することなどにより、構築コストを抑えた状態でプロピレンの生産量の増加と、エネルギー効率の向上を図ることができる。

[0152] また、スチームクラッキングも接触分解反応も基本的には、同じ原料からエチレンとプロピレンが生産可能であり、分解後の生成分離方法も類似するとともに、略同様の設備を用いてエチレンとプロピレンの分離精製が可能であることから、分離精製設備の一部の改築等により、分離精製設備を併用可能とすれば、さらに構築コストの低減を図れるとともに、スペース効率を高

めることができる。

[0153] 次に、本発明の第3の実施の形態について説明する。

第2の実施の形態において、接触分解後の分解混合物を後処理した後に、少なくともエチレンおよびプロピレンを分離精製するとともに、この分離精製に際して、未分解成分が分離され、上述のように順流分と還流分とに分けていた。

[0154] それに対して第3の実施の形態では、接触分解後に、基本的にクエンチだけ行って、接触分解後の冷却による反応停止を行った後に、冷えた分解混合物をエチレンとプロピレンを含む主にC4以下の低級炭化水素成分と、主に未分解成分（C5，C6パラフィン）を含む残留分とに分離し、低級炭化水素成分は、熱分解後処理に送り、熱分解用分離精製設備を用いて熱分解後の分解混合物と処理され、エチレンとプロピレンが分離される。残留分は、再分解用成分として、上述の順流分と還流分に分配され、接触分解反応または熱分解反応によりエチレンとプロピレンの生成に用いられる。

[0155] 本実施の形態の低級オレフィンの製造方法は、第1の実施の形態と同様のゼオライト触媒を用いた接触分解反応と、接触分解反応を経た分解混合物のクエンチとが行われる接触分解反応・クエンチ工程（接触分解反応工程）S21と、クエンチ後の冷却された分解混合物を上述の低級炭化水素成分と、未分解成分を含む再分解用成分（残留成分）とに分離する低級炭化水素分離工程S22と、低級炭化水素分離工程S22で分離された未分解成分を含む再分解用成分が供給されてスチームクラッキング（熱分解）によりエチレンとプロピレンを生成するスチームクラッキング工程S24と、熱分解後の分解混合物と前記低級炭化水素成分とに対して後処理を行うクエンチ・ガス昇圧・酸性ガス除去・脱水工程（熱分解後処理工程）S25と、熱分解後の分解混合物および低級炭化水素成分からエチレン、プロピレン等を分離する共用の分離精製工程（共用分離工程）S26とを備える。

[0156] 接触分解反応・クエンチ工程S21における接触分解反応は、上述の第1の実施の形態と同様の方法で行われる。また、クエンチは、接触分解反応後

の分解混合物を第2の実施の形態で述べたクエンチと同様に行う。また、クエンチにおいては、接触分解後の分解混合物から液化した重質分と水分が除かれる。

[0157] 低級炭化水素分離工程S22では、基本的に蒸留塔により、C4以下の低級炭化水素成分と、主にC5、C6の未分解成分を含む残留成分に分離するものである。なお、この際には、例えば、重質分等として、接触分解反応時に生じた芳香族化合物（例えば、BTX等）を除去する。

低級炭化水素成分には、図17等に応示するように、水素、メタン、C2、C3、C4のオレフィンおよびパラフィンが含まれる。なお、図17等において、右端上部の低級炭化水素成分において、Oの記号がパラフィンを示し、=の記号がオレフィンを示す。具体的には、例えば、パラフィンとしてエタン、プロパン、ブタン、オレフィンとして、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン等である。

[0158] スチームクラッキング工程S24は、第2の実施の形態のスチームクラッキング工程S4と同様の工程である。クエンチ・ガス昇圧・酸性ガス除去・脱水工程S25は、第2の実施の形態のクエンチ・ガス昇圧・酸性ガス除去・脱水工程S5と同様の工程であるが、本実施の形態では、熱分解後の分解混合物だけではなく、上述の低級炭化水素成分に対しても処理が行われる。

[0159] この場合に、熱分解後の反応今後物と低級炭化水素成分とを混合して、クエンチ・ガス昇圧・酸性ガス除去・脱水工程S25に供給してもよいし、低級炭化水素成分は、クエンチ・ガス昇圧・酸性ガス除去・脱水工程S25において先に行われるクエンチが終わった状態なので、クエンチ・ガス昇圧・酸性ガス除去・脱水工程S25において、クエンチの後に低級炭化水素成分を導入するようにしてもよい。

[0160] 共用の分離精製工程S26は、基本的に第2の実施の形態の接触分解用の分離精製工程S3および熱分解用の分離精製工程S6と同様の工程であり、クエンチ・ガス昇圧・酸性ガス除去・脱水工程S25を経た熱分解後の分解混合物と、低級炭化水素成分との混合物からエチレンおよびプロピレンを分

離するものである。

[0161] このような第3の実施の形態の低級オレフィンの製造方法によれば、基本的に第1の侍史の形態と同様の作用効果を得ることができるだけでなく、接触分解反応と、熱分解反応後の後処理の工程（例えば、クエンチ・ガス昇圧・酸性ガス除去・脱水工程S25）と、分離精製工程S26とを、熱分解反応と接触分解反応とで、同じ設備を用いて行うことが可能となり、設備に係るコストの低減を図ることができる。特に、既存のスチームクラッキング設備に接触分解反応用の設備を付設する場合に、接触分解後の後処理用の設備（クエンチ装置、ガス昇圧装置、脱水装置）として、既存のスチームクラッキングにおける設備を利用できるとともに、接触分解後の分解混合物の分離精製に、既存のスチームクラッキング用の設備（各種蒸留塔等）を利用できる。

[0162] したがって、本実施の形態の低級オレフィンの製造設備（製造装置）の構築コストの低減、設備コストの低減、設備のスペース効率の向上等を図ることができる。

[0163] このような第3の実施の形態の低級オレフィンの製造方法により低級オレフィンを製造する低級オレフィンの製造装置（製造設備）は、図21に示すように、上述の接触分解反応・クエンチ工程S21を行うための接触分解冷却手段（接触分解手段）110と、接触分解反応により生成した分解混合物から低級炭化水素成分を分離するとともに未分解成分を含む再分解用成分を分離する低級炭化水素分離工程S22を行うための低級炭化水素分離手段120と、分離された未分解成分（残留成分：再分解用成分）を上述の還流分と順流分に分離するとともに、還流分と順流分の分配割合を調整する分配手段130と、上述のスチームクラッキング工程S24を行う熱分解手段140と、熱分解後の分解混合物および低級炭化水素成分に対して上述のクエンチ・ガス昇圧・酸性ガス除去・脱水工程（共用後処理工程）S5を行う共用後処理手段150と、熱分解後の分解混合物および低級炭化水素成分に対して上述の分離精製工程S26を行う共用分離精製手段160とを備える。

- [0164] 接触分解冷却手段 110 は、第 2 の実施の形態の反応器等を備える接触分解手段 10 に、上述のクエンチ用の急冷装置（急冷塔）を備えたものである。反応器から流出する接触分解反応後の分解混合物をクエンチした後に、低級炭化水素分離手段 120 に供給するようになっている。なお、反応器にスチームを供給する場合に、クエンチにより水が除去される。
- [0165] 低級炭化水素分離手段 120 は、例えば、二つ程度の蒸留塔により、分解混合物から B T X 等の芳香族炭化水素を重質分として除去し、次いで、C 4 以下の低級炭化水素成分と C 5 以上の再分解用成分（未分解成分）とに分留する。上述の接触分解用分離精製手段 30 のように分離される各成分に対応して多くの蒸留塔を備える設備に対して、簡略な設備となる。
- [0166] 分配手段 130 は、第 2 の実施の形態の分配手段 35 と同様に、再分解用成分を上述の順流分と還流分に分配するとともに分配割合を調整可能となっており、順流分を接触分解冷却手段 110 の反応器に供給し、順流分を熱分解手段 140 の分解炉に供給する。
- [0167] 熱分解手段 140 は、第 2 の実施の形態の熱分解手段 40 と同様のものである。また、共用後処理手段 150 は、第 2 の実施の形態の熱分解後処理手段 50 と同様のものであり、共用分離精製手段 160 は、第 2 の実施の形態の熱分解用分離精製手段 60 と同様のものである。ただし、共用後処理手段 150 および共用分離精製手段 160 には、熱分解反応後の分解混合物に加えて低級炭化水素成分が供給されるようになっている。
- [0168] このような低級オレフィンの製造装置によれば、第 2 の実施の形態のように、接触分解後処理手段 20 および接触分解用分離精製手段 30 を備える代わりに、接触分解用の反応器の下流側にクエンチ用の急冷装置を備え、その下流に低級炭化水素分離手段 120 を設け、接触分解後の分離精製を簡略化し、低級炭化水素成分と、再分解用成分とに分離するだけとしている。最終的なエチレンやプロピレン等の分離を熱分解後の分解混合物と一緒に共用分離精製手段 160 で行っている。
- [0169] これにより、エチレンとプロピレンを含む低級炭化水素成分の分離精製を

スチームクラッキング設備の分離精製設備を用いて行うことが可能になり、既設のスチームクラッキング設備にゼオライト触媒を用いた接触分解設備を付設する際に、後処理設備や分離精製設備として既設の設備を利用可能となり、設備コストや設備の構築コストの低減を図ることができる。

[0170] このような低級オレフィンの製造装置（製造設備）の構築方法は、スチームクラッカー（分解炉：スチームクラッキング設備）の敷地内や隣接または近接する敷地内に上述の接触分解冷却手段 110（接触分解手段：反応器、クエンチ用急冷装置）と、低級炭化水素分離手段 120 と、分配手段 130 を付設するものである。

ここで、共用後処理手段 150 および共用分離精製手段（分離精製設備）160 は、熱分解後の分解混合物の後処理および分離精製だけではなく、接触分解後の分解混合物から分離された低級炭化水素成分の後処理および分離精製にも使用されることになる。

[0171] これら共用後処理手段 150 および共用分離精製手段 160 は、スチームクラッカーの既存の設備であり、本実施の形態の低級オレフィンの製造装置の構築に際して、新たに設ける必要がなく、例えば、一部配管の変更や、一部の装置の交換程度が必要となる可能性はなるが、構築コストを大幅に低減することができる。

実施例

[0172] 次に、本発明の第 1 の実施の形態の実施例を説明する。

まず、図 1 および図 9 を参照して、スチームクラッキングによるエチレンとプロピレンの製造と組み合わせられるゼオライト触媒を用いた接触分解反応による軽質パラフィン系炭化水素原料からのエチレンとプロピレンの製造実験について説明する。

[0173] 接触分解反応による低級オレフィンの製造実験では、軽質パラフィン系炭化水素原料であるライトナフサの代表成分として、 n -ヘキサン（ n -C₆H₁₄）を用いた。また、ゼオライト触媒のゼオライトとしては、鉄およびガリウムを含む MF I 型の結晶性アルミノシリケートを用いた。

[0174] このゼオライトの元素モル組成比は、合成したゼオライトを蛍光X線測定した結果、図9に示すように、 $Si / (Fe + Ga + Al) = 126.4$ 、 $Fe / (Fe + Ga + Al) = 0.31$ 、 $Ga / (Fe + Ga + Al) = 0.16$ 、 $Al / (Fe + Ga + Al) = 0.53$ であった。

[0175] また、使用されるゼオライト触媒は、上述のゼオライトの粉末を結合剤により成形した複合体触媒であり、結合剤としてシリカ (SiO_2) を用いた。ゼオライトとシリカとの混合比、すなわち、 $Zeolite / SiO_2$ 混合比は、 $90\text{ wt} \% / 10\text{ wt} \%$ である。

[0176] 接触分解反応の反応条件は、反応温度を 565°C 、全圧を 0.1 MPa 、 n -ヘキサンの $LHSV$ を 6.0 h^{-1} 、ゼオライト触媒量を 1.8 ml とした。実験では、未分解成分（再分解用成分）を戻すことなく、 n -ヘキサンを1回だけ反応させた（ $one\ pass$ ）後の各生成物および未反応 n -ヘキサンの濃度をガスクロマトグラフィにて測定し、各成分の収率を求めた。その結果（収率）に基づき、未分解成分を還流させて連続的に反応させることを想定した場合（図1）の各成分の収率（ $Overall$ 収率）を計算により求めた。実験結果としての各成分の $one\ pass$ 収率と、連続反応させた場合の $Overall$ 収率を図9に示す。

[0177] 未分解成分を還流した連続運転においては、エチレン (C_2H_4) の収率が $10.0\text{ wt} \%$ であり、プロピレン (C_3H_6) の収率が $22.6\text{ wt} \%$ となり、エチレンとプロピレンの生産比率は約 $1 : 2$ となった。なお、収率は、ゼオライトの各元素のモル組成比、結合剤の種類、反応条件等により変化する。例えば、反応条件として、接触分解反応時に原料に加えてスチームを導入して原料を希釈した場合に、スチームの導入量にもよるが、プロピレンの収率を例えば 1.5 倍程度高くすることも可能である。

[0178] 例えば、スチームを加えて接触分解反応を行った際の実験結果および計算結果を図2および図10を参照して説明する。

スチームを希釈剤として加えた接触分解反応による低級オレフィンの製造実験では、上述の実験と同様に軽質パラフィン系炭化水素原料であるライト

ナフサの代表成分として、ナフサに代えて n -ヘキサン ($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$) を用いた。また、ゼオライト触媒のゼオライトとしては、鉄を含む（ガリウムを含まない）MFⅠ型の結晶性アルミノシリケートを用いた。

[0179] このゼオライトの元素モル組成比は、合成したゼオライトを蛍光X線測定した結果、図10に示すように、 $\text{Si} / (\text{Fe} + \text{Al}) = 42.2$ 、 $\text{Fe} / (\text{Fe} + \text{Al}) = 0.43$ 、 $\text{Al} / (\text{Fe} + \text{Al}) = 0.53$ であった。なお、図10では、分母にGaが含まれるが、Gaのモル数はゼロとなっている。

[0180] また、使用されるゼオライト触媒は、上述のゼオライトの粉末を結合剤により成形した複合体触媒であり、結合剤としてアルミナ (Al_2O_3) を用いた。ゼオライトとアルミナとの混合比、すなわち、 $\text{Zeolite} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 混合比は、 $71\text{wt}\% / 29\text{wt}\%$ である。

[0181] 接触分解反応の反応条件は、反応温度を 565°C 、全圧を 0.1MPa 、 n -ヘキサンの LHSV を 1.0h^{-1} 、ゼオライト触媒量を 9.3ml とした。また、原料とスチームを混合させるが、反応器へのガスの流入量全体に対してスチームの量を 27% とした。実験では、図1の場合と同様に未分解成分（再分解用成分）を戻すことなく、 n -ヘキサンを1回だけ反応させた（one pass）後の各生成物および未反応 n -ヘキサンの濃度をガスクロマトグラフィにて測定し、各成分の収率を求めた。また、その結果（収率）に基づき、未分解成分を還流させて連続的に反応させることを想定した場合（図2）の各成分の収率（Overall収率）を計算により求めた。各成分のone pass収率と、連続反応させた場合のOverall収率を図10に示す。

[0182] 未分解成分を還流した連続運転においては、エチレン (C_2H_4) の収率が $10.6\text{wt}\%$ であり、プロピレン (C_3H_6) の収率が $29.4\text{wt}\%$ となり、エチレンとプロピレンの生産比率は約 $1 : 2.8$ となった。

[0183] また、スチームクラッキングだけでエチレンとプロピレンとを生産した場合には、図11の比較例1に示すように、エチレンの収率が $31.1\text{wt}\%$

で、プロピレンの収率が17.1wt%であった。したがって、エチレンとプロピレンとの生産比率は、約1:0.5であった。なお、比較例1は、既存のスチームクラッカーにおけるエチレンとプロピレンの収率である。

[0184] 次に、第1の実施の形態に対応する実施例1～実施例4について図3～図7と、図11を参照して説明する。実施例1～3の接触分解反応におけるエチレンおよびプロピレンの収率は、希釈なしでのn-ヘキサン接触分解反応試験におけるone passの実験結果（図9）を用いて、それぞれ原料の接触分解分すなわち、接触分解反応器に供給される原料の分配割合を、0%と、50%と、80%、100%とした場合の計算結果である。実施例4の接触分解反応におけるエチレンおよびプロピレンの収率は、スチーム希釈条件下でのone passの実験結果（図10）を用いて、接触分解反応器に供給される原料の分配割合を100%とした場合の計算結果である。また、同様に、各実施例の熱分解反応におけるエチレンおよびプロピレンの収率は、原料の熱分解分すなわち、熱分解反応器に供給される原料の分配割合と、図9と図10に示されている接触分解反応側から得られるエタンとプロパンの収率（エタンとプロパンは分離回収して熱分解反応器へリサイクル供給することで、エチレンとプロピレンに転換できる）に基づいて計算により求めたものである。

[0185] なお、図3に示すように、接触分解反応用の反応器に供給される原料を0%とした場合に、実質的に、図11に示す比較例1のスチームクラッキング単独でのエチレンとプロピレンの生産結果（収率）と略同様となると思われる。図3に示す工程図は、本実施の形態の低級オレフィンの製造方法に含まれるものであり、かつ、本実施の形態のオレフィンの製造装置におけるオレフィンの製造の一例となるものである。但し、低級オレフィンの収率は、比較例1と略同様となる。

[0186] ここでは、図3に示す工程図を実施例0とし、エチレンおよびプロピレンの収率を比較例1と同じとする。すなわち、エチレンの収率は31.1%であり、プロピレンの収率は17.1%であり、これらエチレンとプロピレン

とを合わせた収率は48.2%である。

[0187] 実施例1は、図4および図11に示すように、原料（*n*-ヘキサン）のうちの熱分解反応に送る熱分解分が50%で、接触分解反応に送る接触分解分が50%となっている。この場合の接触分解反応と熱分解反応とを合わせたエチレンの収率は26.2%であり、プロピレンの収率は21.0%であり、これらエチレンとプロピレンとを合わせた収率は47.2%である。

[0188] 実施例2は、図5および図11に示すように、原料のうちの熱分解反応に送る熱分解分が20%で、接触分解反応に送る接触分解分が80%となっている。この場合の接触分解反応と熱分解反応とを合わせたエチレンの収率は23.3%であり、プロピレンの収率は23.3%であり、これらエチレンとプロピレンとを合わせた収率は46.6%である。

[0189] 実施例3は、図6および図11に示すように、原料のうちの熱分解反応に送る熱分解分が0%で、接触分解反応に送る接触分解分が100%となっている。この場合の接触分解反応と熱分解反応とを合わせたエチレンの収率は21.4%であり、プロピレンの収率は24.9%であり、これらエチレンとプロピレンとを合わせた収率は46.2%である。

[0190] 実施例4は、図7および図11に示すように、原料のうちの熱分解反応に送る熱分解分が0%で、接触分解反応に送る接触分解分が100%となっている。また、反応容器に原料とスチームを合わせた供給量の27%となるスチームを導入したものである。この場合の接触分解反応と熱分解反応とを合わせたエチレンの収率は21.9%であり、プロピレンの収率は31.6%であり、これらエチレンとプロピレンとを合わせた収率は53.5%である。

[0191] 比較例1では、スチームクラッキングによるエチレンの収率が高いことにより、エチレンとプロピレンとを合わせた収率が実施例1～3と比較して少し高くなっている。なお、実験条件を変えること、例えば、接触分解反応へのスチームの導入等により、実施例4に示すように、接触分解反応におけるエチレンとプロピレンとを合わせた収率を高めることも可能であり、比較例

1 と、実施例 1 ～ 3 のエチレンとプロピレンとを合わせた収率の差は問題になるほど大きなものではない。

[0192] 実施例 1 ～ 3 におけるエチレンとプロピレンとを合わせた収率の差は誤差レベルである。そして、供給原料における接触分解分の割合を 0 %、50 %、80 %、100 % と上げていくと、プロピレンの収率が 17.1 wt % から 24.9 wt % まで上がることになり、逆にエチレンの収率が 31.1 wt % ～ 21.4 wt % まで下がることになる。すなわち、エチレンとプロピレンの生産量を調整することが可能である。プロピレン／エチレンの生産比率は、0.55 から約 1.16 まで調整可能である。この場合にスチームクラッキングに OCT プロセスを組合せた場合よりもエチレンに対するプロピレンの生産比率を高めることが可能になる。

[0193] また、接触分解反応にスチームを加えた場合に、プロピレン／エチレンの生産比率は、1.44 となり、プロピレンの生産比率を一層高めることができる。

なお、スチームクラッキングに供給される原料が 0 % であっても、接触分解反応後の分解混合物から分離されたエタンとプロパンがスチームクラッキングに供給されるので、スチームクラッキングにおけるエチレンとプロピレンの収率は 0 % とならない。

[0194] 次に、本発明の第 2 の実施の形態の実施例を説明する。

なお、スチームクラッキングによるエチレンとプロピレンの製造と組み合わせられるゼオライト触媒を用いた接触分解反応による軽質パラフィン系炭化水素原料からのエチレンとプロピレンの製造実験については、上述の通りである。

[0195] また、スチームクラッキングだけでエチレンとプロピレンとを生産した場合には、図 22 および図 23 の比較例 1 に示すように、エチレンの収率が 31.1 wt % で、プロピレンの収率が 17.1 wt % であった。したがって、エチレンとプロピレンとの生産比率は、約 1 : 0.5 であった。なお、比較例 1 は、既存のスチームクラッカーにおけるエチレンとプロピレンの収率

である。

[0196] 次に、第2の実施の形態に対応する実施例5～実施例8について図12～図15と、図22を参照して説明する。実施例5～実施例8の接触分解反応におけるエチレンおよびプロピレンの収率は、図9における実験結果（one-pass 収率）に基づき、還流して接触分解反応側へリサイクル供給する未分解成分の量を0%、50%、80%、100%とした場合の計算結果である。また、同様に、各実施例の熱分解反応におけるエチレンおよびプロピレンの収率は、上述のone-passにおける未分解成分（再分解用成分）、エタンおよびプロパンの各収率と、未分解成分のうちの還流・リサイクル使用分の分配量（0%、20%、50%、100%）とから比較例1の収率に基づいて計算により求めたものである。

[0197] 実施例5は、図12および図22に示すように、再分解用成分のうちの熱分解反応側に送る分が100%で、接触分解反応側に戻す還流分が0%となっている。この場合の接触分解反応と熱分解反応とを合わせたエチレンの収率は25.4%、プロピレンの収率は21.7%であり、これらエチレンとプロピレンとを合わせた合計収率は47.1%である。

[0198] 実施例6は、図13および図22に示すように、再分解用成分のうちの熱分解反応側に送る分が50%で、接触分解反応側に戻す還流分が50%となっている。この場合の接触分解反応と熱分解反応とを合わせたエチレンの収率は23.4%、プロピレンの収率は23.3%であり、これらエチレンとプロピレンとを合わせた合計率は46.6%である。

[0199] 実施例7は、図14および図22に示すように、再分解用成分のうちの熱分解反応側に送る分が20%で、接触分解反応側に戻す還流分が80%となっている。この場合の接触分解反応と熱分解反応とを合わせたエチレンの収率は22.2%、プロピレンの収率は24.2%であり、これらエチレンとプロピレンとを合わせた合計収率は46.4%である。

[0200] 実施例8は、図15および図22に示すように、再分解用成分のうちの熱分解反応側に送る分が0%で、接触分解反応側に戻す還流分が100%とな

っている。この場合の接触分解反応と熱分解反応とを合わせたエチレンの収率は21.4%、プロピレンの収率は24.9%であり、これらエチレンとプロピレンとを合わせた合計収率は46.2%である。

[0201] 比較例1では、スチームクラッキングによるエチレンの収率が高いことにより、エチレンとプロピレンとを合わせた収率が実施例5～実施例8と比較して少し高くなっている。なお、実験条件を変えること、例えば、接触分解反応へのスチームの導入等により、接触分解反応におけるエチレンとプロピレンとを合わせた収率を高めることも可能であり、比較例1と、実施例5～実施例8のエチレンとプロピレンとを合わせた収率の差は問題になるほど大きなものではない。

[0202] 実施例5～実施例8におけるエチレンとプロピレンとを合わせた収率の差は誤差レベルである。そして、再分解用成分の還流分の割合を0%、50%、80%、100%と上げていくと、プロピレンの収率が21.7wt%から24.9wt%まで上がることになり、逆にエチレンの収率が25.4wt%～21.4wt%まで下がることになる。すなわち、エチレンとプロピレンの生産量を調整することが可能である。プロピレン／エチレンの生産比率（重量）は、0.85から1.16まで調整可能である。したがって、スチームクラッキングとOCTプロセスを組合せた場合よりも、プロピレンの生産比率を高めることができる。

なお、スチームクラッキングに供給される再分解用成分が0%であっても、接触分解反応後の分解混合物から分離されたエタンとプロパンがスチームクラッキングに供給されるので、スチームクラッキングにおけるエチレンとプロピレンの収率は0%とならない。

[0203] 次に、本発明の第3の実施の形態の実施例を説明する。第3の実施の形態の低級オレフィンの製造方法に対応する実施例9～実施例12を図17～図20と、図23を参照して説明する。なお、実施例9～実施例12においても、収率を実施例5～実施例8と同様に、図9に示す接触分解反応のone-passの実験結果に基づいて計算により求めている。すなわち、図17

～図20に示すように、スチームクラッキング後の分解混合物と、接触分解反応後に分離された低級炭化水素を合わせた各生成物の濃度をガスクロマトグラフィ等で測定しているものではなく、実施例5～実施例8における計算と同様の計算により、エチレンおよびプロピレンの収率を求めているもので、未分解成分（再分解用成分）の順流分と還流分との分配割合が同じなら、実施例5～実施例8と、実施例9～実施例12でエチレンとプロピレンの収率は同様となる。

[0204] したがって、図22に示す第2の実施の形態に対応した実施例5～実施例8の結果と、図23に示す第3の実施の形態に対応した実施例9～実施例12の結果は同じとなっている。すなわち、実施例9は、図17および図23に示すように、再分解用成分のうちの熱分解反応に送る順流分が100%で、接触分解反応に戻す還流分が0%となっている。この場合の接触分解反応と熱分解反応とを合わせたエチレンの収率は25.4%であり、プロピレンの収率は21.7%であり、これらエチレンとプロピレンとを合わせた収率は47.1%である。

[0205] 実施例10は、図18および図22に示すように、再分解用成分のうちの熱分解反応に送る順流分が50%で、接触分解反応に戻す還流分が50%となっている。この場合の接触分解反応と熱分解反応とを合わせたエチレンの収率は23.4%であり、プロピレンの収率は23.3%であり、これらエチレンとプロピレンとを合わせた収率は46.6%である。

[0206] 実施例11は、図19および図22に示すように、再分解用成分のうちの熱分解反応に送る順流分が20%で、接触分解反応に戻す還流分が80%となっている。この場合の接触分解反応と熱分解反応とを合わせたエチレンの収率は22.2%であり、プロピレンの収率は24.2%であり、これらエチレンとプロピレンとを合わせた収率は46.4%である。

[0207] 実施例12は、図20および図22に示すように、再分解用成分のうちの熱分解反応に送る順流分が0%で、接触分解反応に戻す還流分が100%となっている。この場合の接触分解反応と熱分解反応とを合わせたエチレンの

収率は21.4%であり、プロピレンの収率は24.9%であり、これらエチレンとプロピレンとを合わせた収率は46.2%である。

[0208] 基本的に、第2の実施の形態の低級オレフィンの製造方法と、第3の実施の形態の低級オレフィンの製造方法とでは、再分解用成分の分離方法が異なるが、基本的に原料が同じで、再分解用成分の分配も同様に行うことが可能なので、第2の実施の形態と第3の実施の形態とでエチレンとプロピレンの収率は略同様の結果となる可能性が高い。

符号の説明

- [0209] 1 0 接触分解手段（反応器：接触分解反応設備）
- 1 1 接触分解冷却手段（接触分解手段：反応器、クエンチ用急冷装置）
- 1 2 低級炭化水素分離手段
- 1 3 分配手段
- 1 4 熱分解手段（分解炉、スチームクラッキング設備）
- 1 6 共用分離精製手段（分離精製設備：スチームクラッキング設備）
- 3 0 接触分解用分離精製手段
- 3 5 分配手段
- 4 0 熱分解手段（分解炉、スチームクラッキング設備）
- 6 0 熱分解用分離精製手段（分離精製設備：スチームクラッキング設備）
- 1 1 0 接触分解冷却手段（接触分解手段：反応器、クエンチ用急冷装置）
- 1 2 0 低級炭化水素分離手段
- 1 3 0 分配手段
- 1 4 0 熱分解手段（分解炉、スチームクラッキング設備）
- 1 6 0 共用分離精製手段（分離精製設備：スチームクラッキング設備）
- S 1 接触分解反応工程
- S 3 分離精製工程（接触分解用分離工程）
- S 4 スチームクラッキング工程
- S 6 分離精製工程（熱分解用分離工程）

- S 1 1 接触分解反応・クエンチ工程（接触分解反応工程）
- S 1 2 低級炭化水素分離工程
- S 1 3 スチームクラッキング工程
- S 1 5 分離精製工程（共用分離工程）
- S 2 1 接触分解反応・クエンチ工程（接触分解反応工程）
- S 2 2 低級炭化水素分離工程
- S 2 4 スチームクラッキング工程
- S 2 6 分離精製工程（共用分離工程）

請求の範囲

- [請求項1] 軽質パラフィン系炭化水素原料から低級オレフィンとしてエチレンおよびプロピレンを製造する低級オレフィンの製造方法であって、
- ゼオライト触媒を用いた接触分解反応により前記軽質パラフィン系炭化水素原料から前記エチレンおよび前記プロピレンを生成する接触分解反応工程と、
- スチームクラッキングにより前記軽質パラフィン系炭化水素原料から前記エチレンおよび前記プロピレンを製造するスチームクラッキング工程とを備えることを特徴とする低級オレフィンの製造方法。
- [請求項2] 前記軽質パラフィン系炭化水素原料を、前記スチームクラッキング工程に送る熱分解分と、前記接触分解反応工程に送る接触分解分とに分配するとともに、前記分配に際し、前記熱分解分と前記接触分解分との分配割合を調整可能となっていることを特徴とする請求項1に記載の低級オレフィンの製造方法。
- [請求項3] 前記接触分解反応工程を経た分解混合物から前記エチレンおよび前記プロピレンを含み、主に炭素数4以下の低級炭化水素からなる低級炭化水素成分を分離する低級炭化水素分離工程を備え、
- 前記低級炭化水素成分と、前記スチームクラッキング工程を経た分解混合物とから前記エチレンおよび前記プロピレンを分離する共用分離工程を備えることを特徴とする請求項1に記載の低級オレフィンの製造方法。
- [請求項4] 前記低級炭化水素分離工程において、前記接触分解反応工程を経た分解混合物から前記低級炭化水素成分を除いた残留分を再分解用成分として、前記接触分解反応工程に戻すことを特徴とする請求項3に記載の低級オレフィンの製造方法。
- [請求項5] 前記共用分離工程において、炭素数が3以下のパラフィンを主要成分とする低級パラフィン成分を分離し、前記低級パラフィン成分を前記スチームクラッキング工程に戻すことを特徴とする請求項3に記載

の低級オレフィンの製造方法。

[請求項6] 前記接触分解反応工程で用いられる前記ゼオライト触媒におけるゼオライトは、鉄または鉄およびガリウムを含むMFⅠ型の結晶性アルミノシリケートであることを特徴とする請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の低級オレフィンの製造方法。

[請求項7] 軽質パラフィン系炭化水素原料から低級オレフィンとしてエチレンおよびプロピレンを製造する低級オレフィンの製造方法であって、

ゼオライト触媒を用いた接触分解反応により前記軽質パラフィン系炭化水素原料から前記エチレンおよび前記プロピレンを生成する接触分解反応工程と、

前記接触分解反応工程を経た分解混合物から前記エチレンおよび前記プロピレンを含まないように分離されるとともに前記接触分解反応における未反応成分を含むように分離された再分解用成分が供給される場合に、前記再分解用成分からスチームクラッキングにより前記エチレンおよび前記プロピレンを製造するスチームクラッキング工程とを備えることを特徴とする低級オレフィンの製造方法。

[請求項8] 前記再分解用成分を前記接触分解反応工程に戻すことが可能となっていることを特徴とする請求項7に記載の低級オレフィンの製造方法。

[請求項9] 前記再分解用成分を、前記スチームクラッキング工程に送る順流分と、前記接触分解反応工程に戻す還流分とに分配するとともに、前記分配に際し、前記順流分と前記還流分との分配割合を調整可能となっていることを特徴とする請求項8に記載の低級オレフィンの製造方法。

[請求項10] 前記接触分解反応工程を経た分解混合物から前記エチレン、前記プロピレンおよび前記再分解用成分をそれぞれ分離する接触分解用分離工程と、前記スチームクラッキング工程を経た分解混合物から少なくとも前記エチレンおよび前記プロピレンをそれぞれ分離する熱分解用分

離工程とを備えることを特徴とする請求項 7 に記載の低級オレフィンの製造方法。

[請求項11] 前記接触分解用分離工程において炭素数が 3 以下のパラフィンを主要成分とする低級パラフィン成分を分離し、前記低級パラフィン成分を前記スチームクラッキング工程に供給することを特徴とする請求項 10 に記載の低級オレフィンの製造方法。

[請求項12] 前記接触分解反応工程を経た分解混合物から前記エチレンおよび前記プロピレンを含み、主に炭素数 4 以下の低級炭化水素からなる低級炭化水素成分を分離する低級炭化水素分離工程を備え、前記接触分解反応工程を経た分解混合物から前記低級炭化水素成分を除いた残留分を前記再分解用成分とすることを特徴とする請求項 7 に記載の低級オレフィンの製造方法。

[請求項13] 前記低級炭化水素成分と、前記スチームクラッキング工程を経た分解混合物とから前記エチレンおよび前記プロピレンを分離する共用分離工程を備えることを特徴とする請求項 12 に記載の低級オレフィンの製造方法。

[請求項14] 前記共用分離工程において、炭素数が 3 以下のパラフィンを主要成分とする低級パラフィン成分を分離し、前記低級パラフィン成分を前記スチームクラッキング工程に戻すことを特徴とする請求項 13 に記載の低級オレフィンの製造方法。

[請求項15] 前記接触分解反応工程で用いられる前記ゼオライト触媒におけるゼオライトは、鉄または鉄およびガリウムを含む MF I 型の結晶性アルミノシリケートであることを特徴とする請求項 7 から請求項 14 のいずれか 1 項に記載の低級オレフィンの製造方法。

[請求項16] 軽質パラフィン系炭化水素原料から低級オレフィンとしてエチレンおよびプロピレンを製造する低級オレフィンの製造装置であって、

ゼオライト触媒を用いた接触分解反応により軽質パラフィン系炭化水素原料から前記エチレンおよび前記プロピレンを生成する反応器を

備える接触分解手段と、

スチームクラッキングにより前記軽質パラフィン系炭化水素原料から前記エチレンおよび前記プロピレンを製造する分解炉を備える熱分解手段とを備えることを特徴とする低級オレフィンの製造装置。

[請求項17] 前記軽質パラフィン系炭化水素原料を、前記熱分解手段に送る熱分解分と、前記接触分解手段に送る接触分解分とに分配するとともに、前記分配に際し、前記熱分解分と前記接触分解分との分配割合を調整可能となっている分配手段を備えることを特徴とする請求項16に記載の低級オレフィンの製造装置。

[請求項18] 前記反応器から流出する分解混合物から前記エチレンおよび前記プロピレンを含み、主に炭素数4以下の低級炭化水素からなる低級炭化水素成分を分離する低級炭化水素分離手段と、

前記低級炭化水素成分と前記分解炉から流出する分解混合物とから前記エチレンおよび前記プロピレンを分離する共用分離精製手段とを備えることを特徴とする請求項16に記載の低級オレフィンの製造装置。

[請求項19] 前記反応器で用いられる前記ゼオライト触媒におけるゼオライトは、鉄または鉄およびガリウムを含むMFⅠ型の結晶性アルミノシリケートであることを特徴とする請求項16から請求項18のいずれか1項に記載の低級オレフィンの製造装置。

[請求項20] 軽質パラフィン系炭化水素原料から低級オレフィンとしてエチレンおよびプロピレンを製造する低級オレフィンの製造装置であって、

ゼオライト触媒を用いた接触分解反応により軽質パラフィン系炭化水素原料から前記エチレンおよび前記プロピレンを生成する反応器を備える接触分解手段と、前記反応器から流出される分解混合物から前記エチレンおよび前記プロピレンを含まないように分離されるとともに前記接触分解反応における未反応成分を含むように分離された再分解用成分が供給される場合に、前記再分解用成分からスチームクラッ

キングにより前記エチレンおよび前記プロピレンを製造する分解炉を備える熱分解手段とを備えることを特徴とする低級オレフィンの製造装置。

[請求項21] 前記反応器から流出する分解混合物から分離される前記再分解用成分を前記反応器に戻すことが可能とされ、

前記再分解用成分を、前記分解炉に送る順流分と、前記反応器に戻す還流分とに分配するとともに、前記分配に際し、前記順流分と前記還流分との分配割合を調整可能な分配手段を備えることを特徴とする請求項20に記載の低級オレフィンの製造装置。

[請求項22] 前記反応器から流出する分解混合物から前記エチレン、前記プロピレンおよび前記再分解用成分をそれぞれ分離する接触分解用分離精製手段と、前記分解炉から流出する分解混合物から少なくとも前記エチレンおよび前記プロピレンをそれぞれ分離する熱分解用分離精製手段とを備えることを特徴とする請求項20に記載の低級オレフィンの製造装置。

[請求項23] 前記反応器から流出する分解混合物から前記エチレンおよび前記プロピレンを含み、主に炭素数4以下の低級炭化水素からなる低級炭化水素成分を分離する低級炭化水素分離手段を備え、前記反応器から流出する分解混合物から前記低級炭化水素成分を除いた残留分を前記再分解用成分とし、

前記低級炭化水素成分と、前記分解炉から流出する分解混合物とから前記エチレンおよび前記プロピレンを分離する共用分離精製手段を備えることを特徴とする請求項20に記載の低級オレフィンの製造装置。

[請求項24] 前記反応器で用いられる前記ゼオライト触媒におけるゼオライトは、鉄または鉄およびガリウムを含むMFⅠ型の結晶性アルミノシリケートであることを特徴とする請求項20から請求項23のいずれか1項に記載の低級オレフィンの製造装置。

[請求項25] 軽質パラフィン系炭化水素原料から低級オレフィンとしてエチレンおよびプロピレンを製造する低級オレフィンの製造設備の構築方法であって、

スチームクラッキングにより前記エチレンおよび前記プロピレンを生成する分解炉と、前記分解炉から流出する分解混合物の分離精製を行う分離精製設備とを備える既存のスチームクラッキング設備に、軽質パラフィン系炭化水素原料からゼオライト触媒を用いた接触分解反応により前記エチレンおよび前記プロピレンを生成する反応器を備える接触分解反応設備を付設することを特徴とする低級オレフィンの製造設備の構築方法。

[請求項26] 軽質パラフィン系炭化水素原料から低級オレフィンとしてエチレンおよびプロピレンを製造する低級オレフィンの製造設備の構築方法であって、

スチームクラッキングにより前記エチレンおよび前記プロピレンを生成する分解炉と、前記分解炉から流出する分解混合物の分離精製を行う分離精製設備とを備える既存のスチームクラッキング設備に、軽質パラフィン系炭化水素原料からゼオライト触媒を用いた接触分解反応により前記エチレンおよび前記プロピレンを生成する反応器を備える接触分解反応設備を付設し、

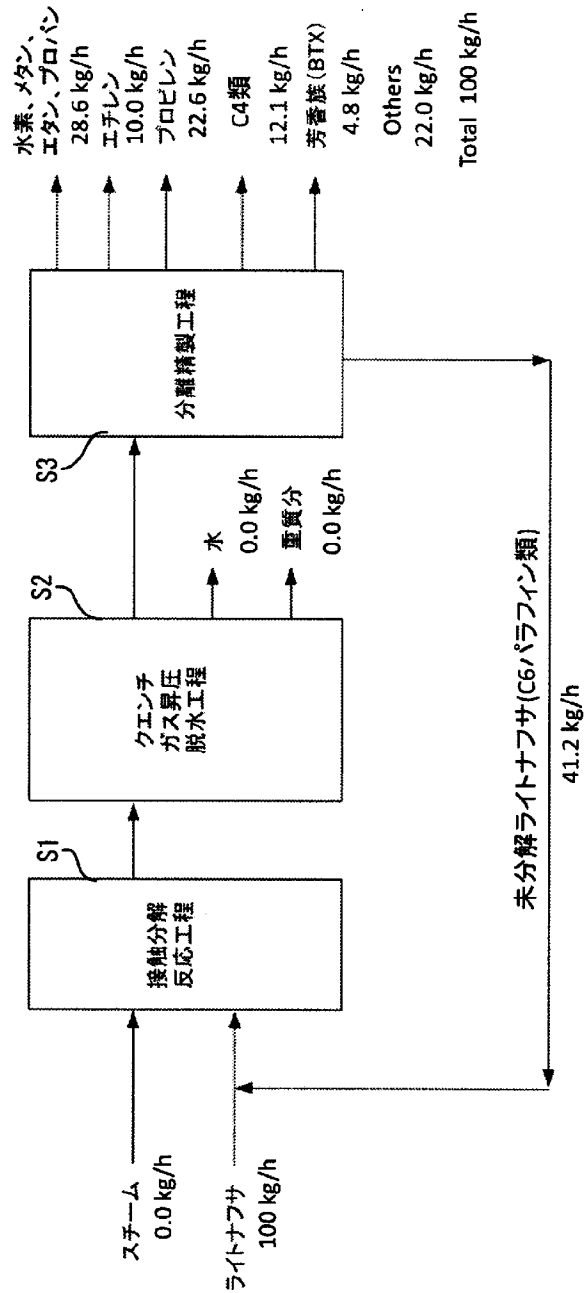
前記反応器から流出する分解混合物から前記エチレンおよび前記プロピレンを含まないように分離されるとともに前記接触分解反応における未反応成分を含むように分離された再分解用成分を前記分解炉に供給可能とすることを特徴とする低級オレフィンの製造設備の構築方法。

[請求項27] 請求項1から請求項5および請求項7から請求項14のいずれか1項に記載の低級オレフィンの製造方法の前記接触分解反応工程で用いられるゼオライト触媒であって、

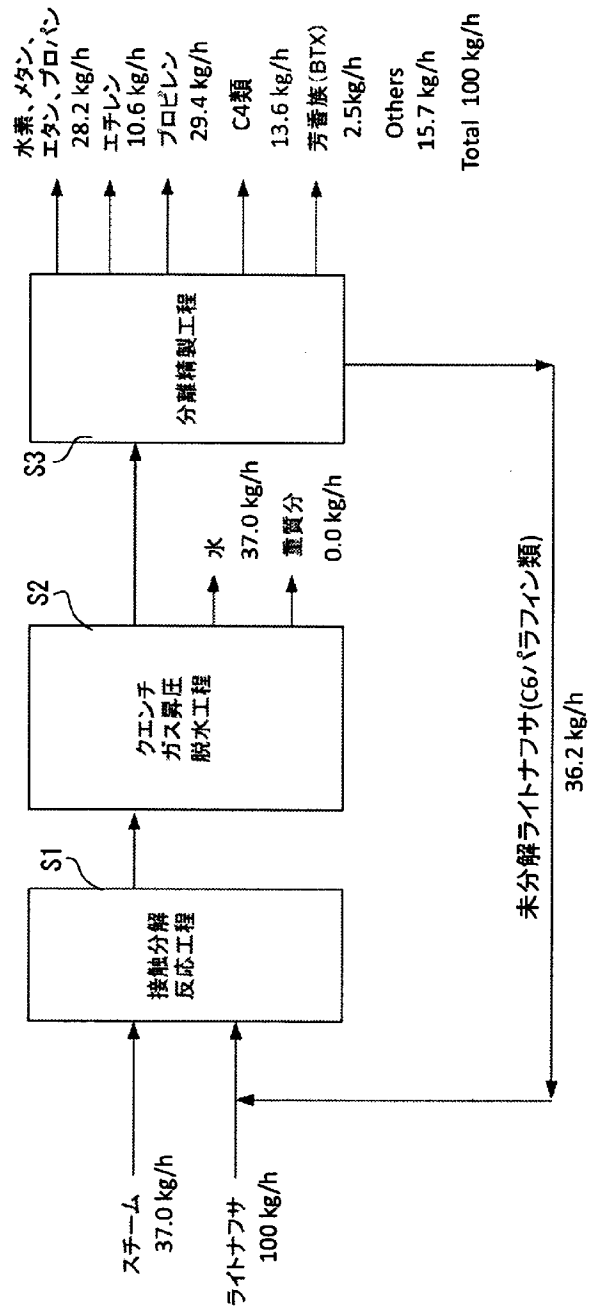
ゼオライトを含み、前記ゼオライトは、鉄または鉄およびガリウム

を含むMF I型の結晶性アルミノシリケートであることを特徴とするゼオライト触媒。

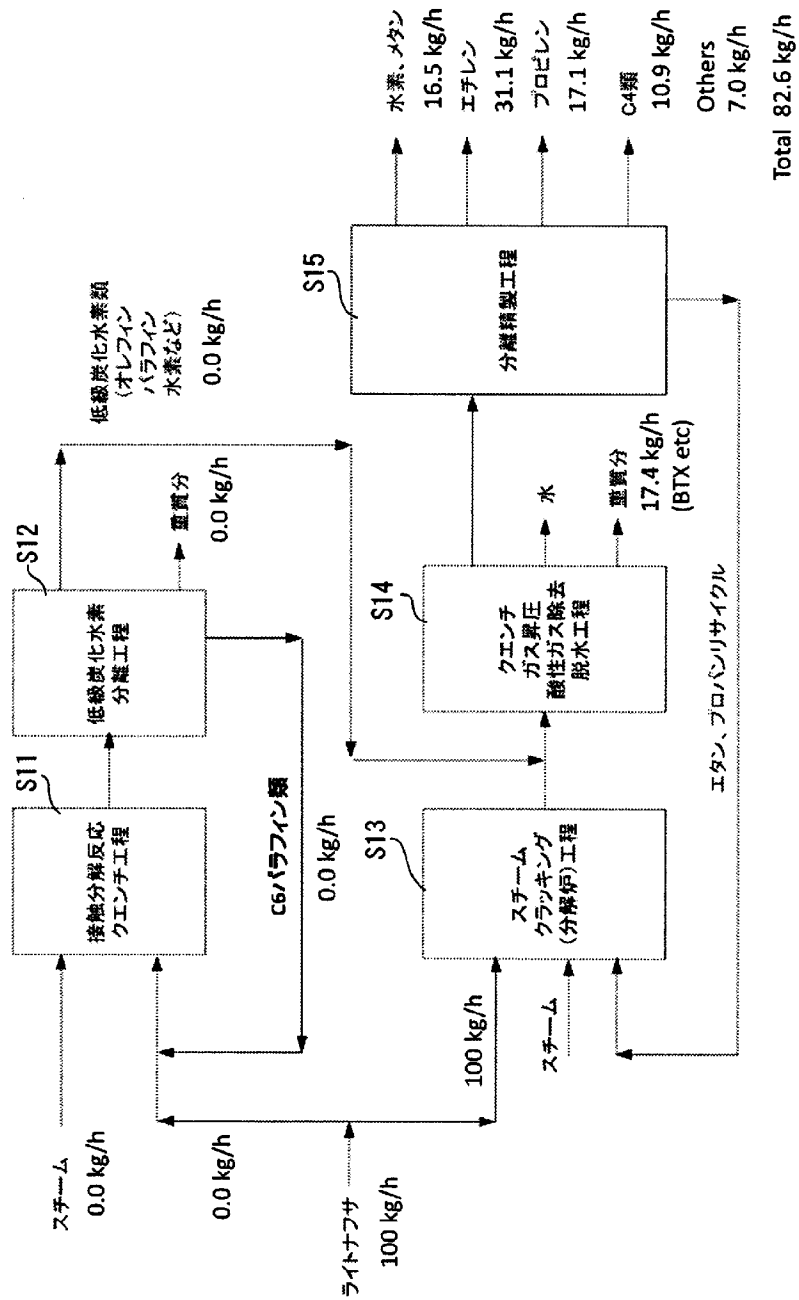
[図1]



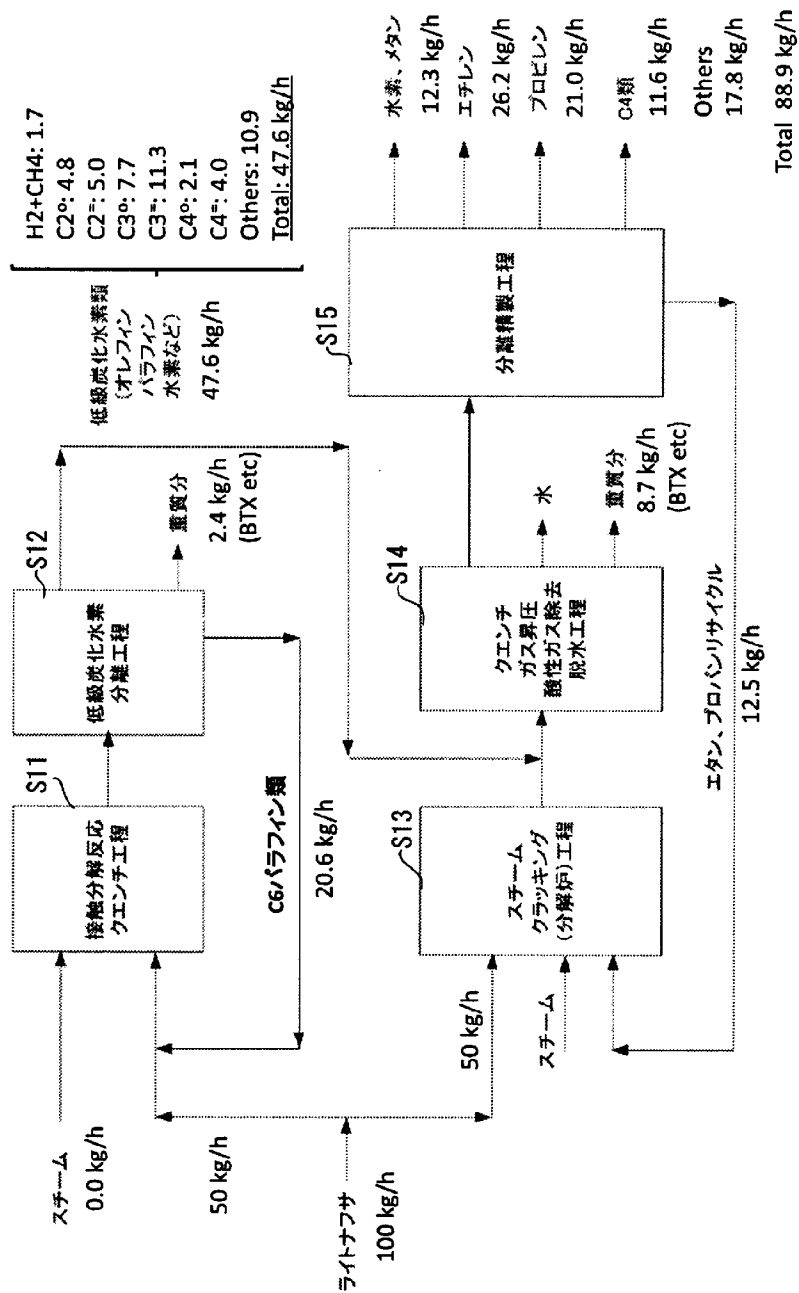
[図2]



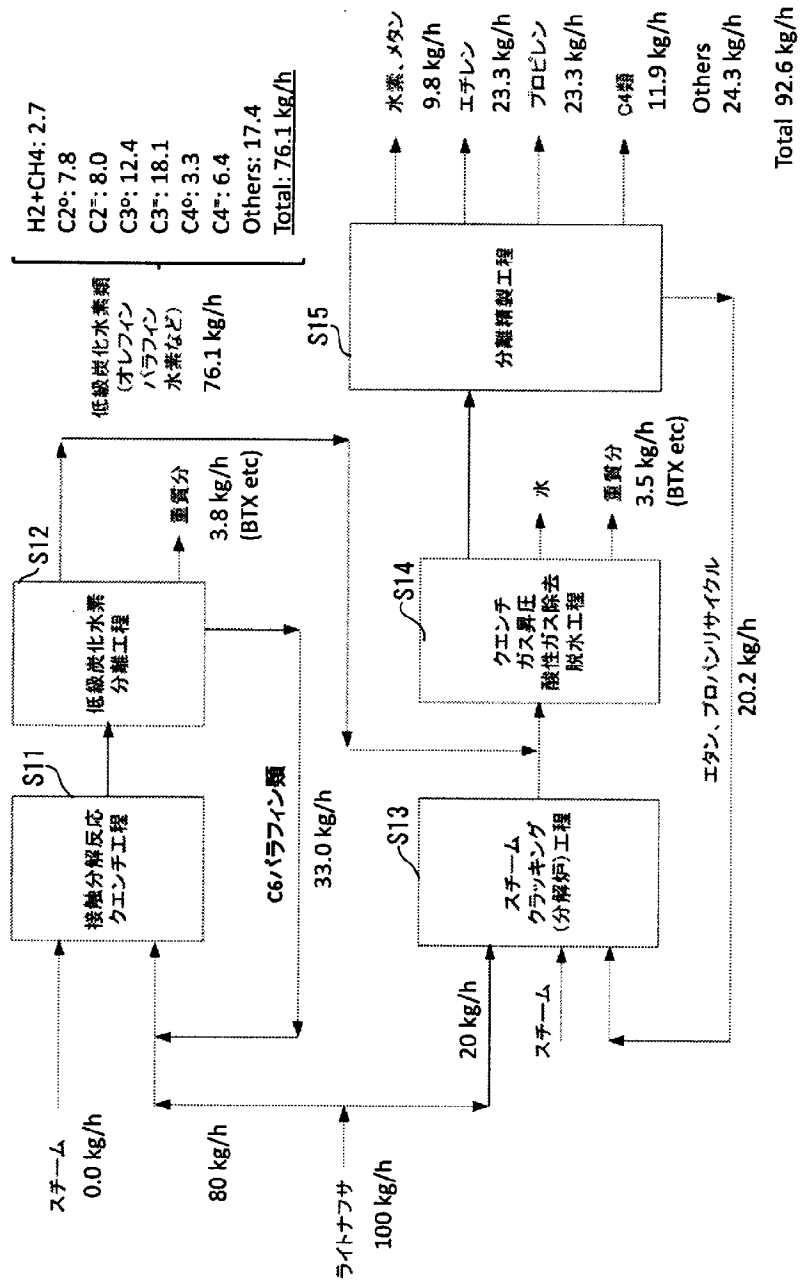
[図3]



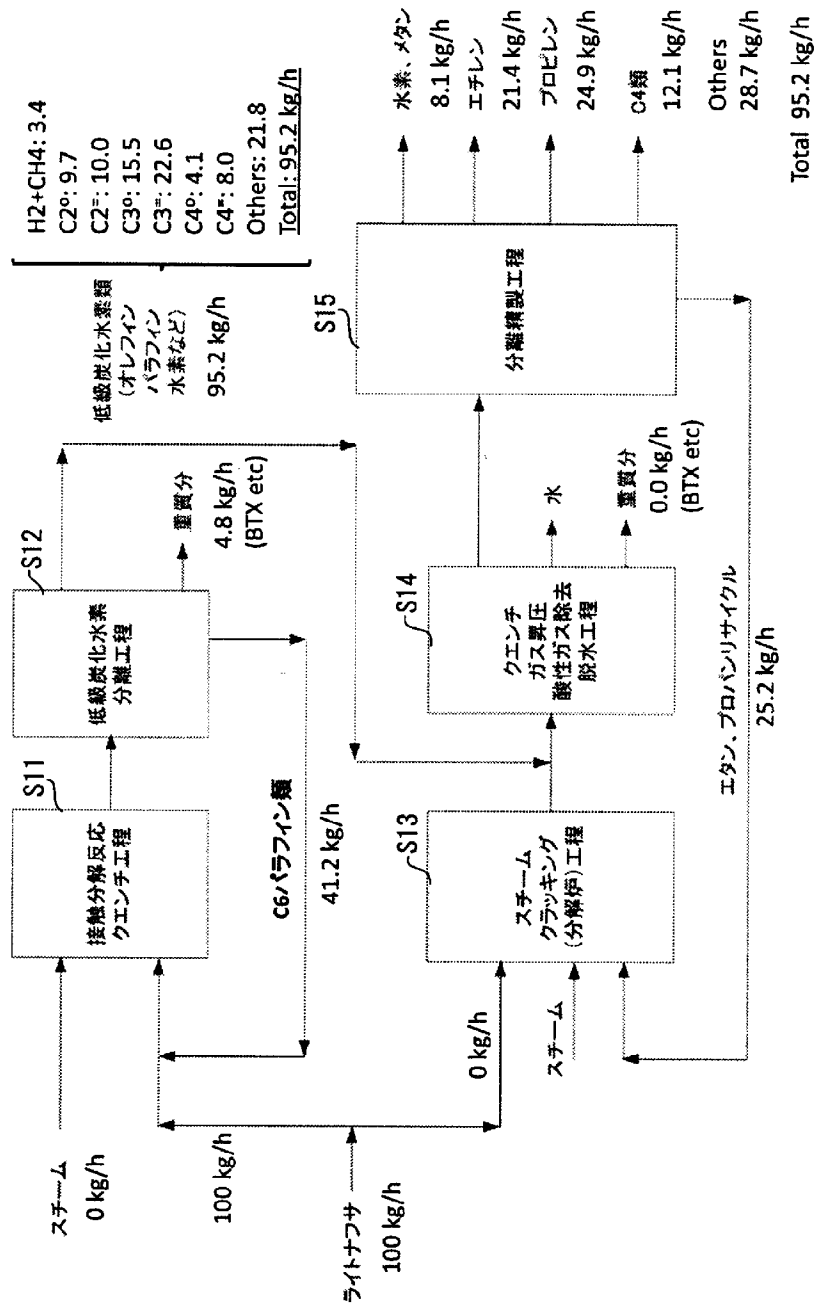
[図4]



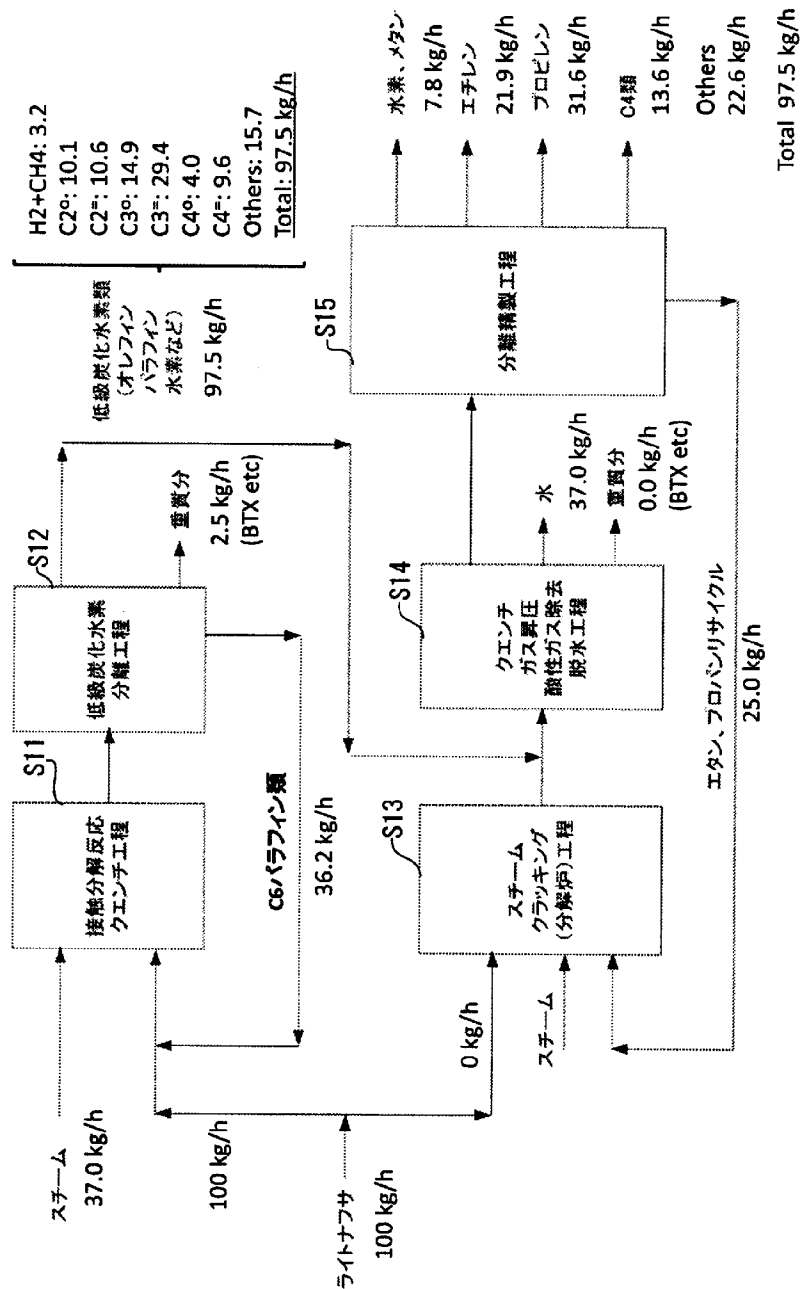
[図5]



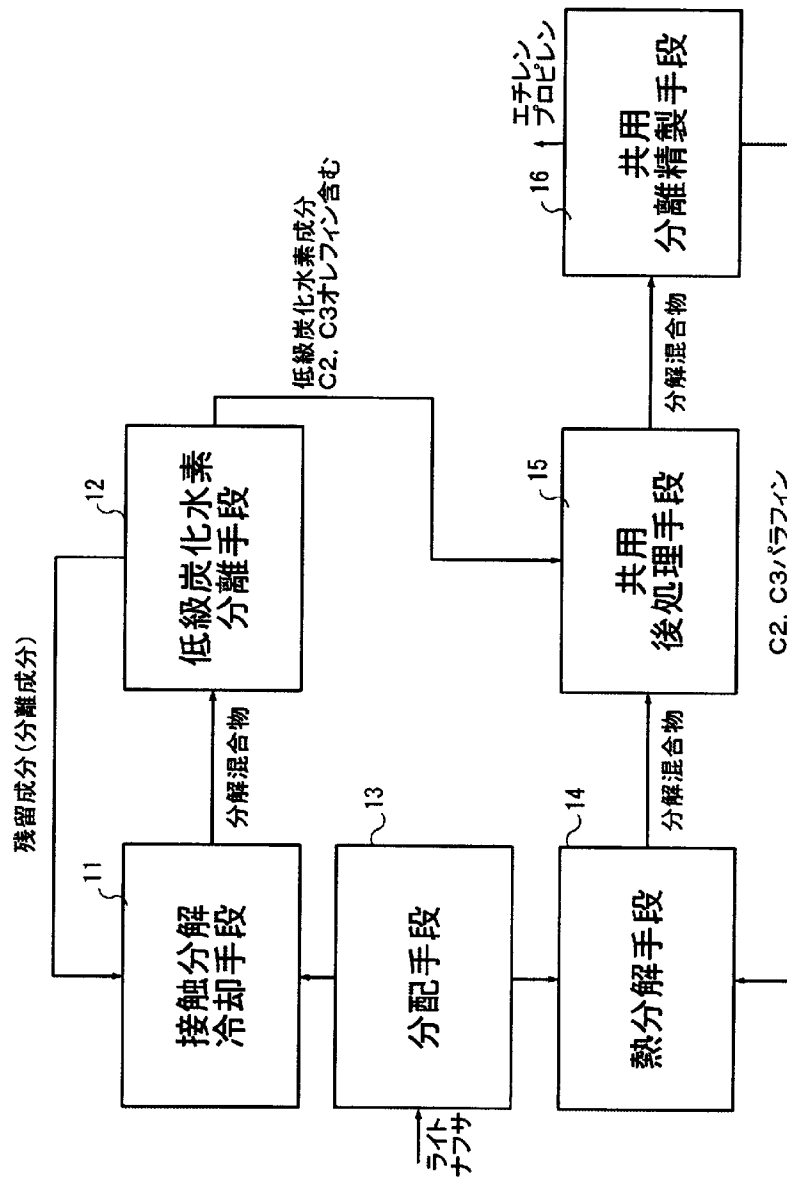
[図6]



[図7]



[図8]



[図9]

Product	Yield [wt %]	
	One pass (実験値)	Overall (計算値)*
H ₂	0.3	0.5
CH ₄	1.7	2.9
C ₂ H ₆	5.7	9.7
C ₂ H ₄	5.9	10.0
C ₃ H ₈	9.1	15.5
C ₃ H ₆	13.3	22.6
C ₄ H ₁₀	2.4	4.1
C ₄ H ₈	4.7	8.0
C ₅ H ₁₂	0.1	0.2
n-C ₆ H ₁₄ (未反応分)	41.2	0.0
Aromatics (BTX)	2.8	4.8
Others	12.8	21.8

触媒; FeGaAl-MFI-Zeolite(90wt %)/SiO₂(10wt %), Si/(Fe+Ga+Al)=126.4, Al/(Fe+Ga+Al)=0.53, Ga/(Fe+Ga+Al)=0.16, Fe/(Fe+Ga+Al)=0.31
反応条件; Feedstock n-C₆H₁₄, Temp. 565°C, Press. 0.1 MPa, Cat. vol. 1.8 mL, LHSV of n-C₆ 6.0 h⁻¹
*未反応 n-ヘキサンのみを分離・リサイクル供給した場合における計算値

[図10]

Product	Yield [wt%]	
	One pass (実験値)	Overall (計算値)*
H ₂	0.3	0.4
CH ₄	1.8	2.8
C ₂ H ₆	6.4	10.1
C ₂ H ₄	6.8	10.6
C ₃ H ₈	9.5	14.9
C ₃ H ₆	18.8	29.4
C ₄ H ₁₀	2.6	4.0
C ₄ H ₈	6.1	9.6
C ₅ H ₁₂	0.1	0.2
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄ (未反応分)	36.2	0.0
Aromatics (BTX)	1.6	2.5
Others	9.8	15.5

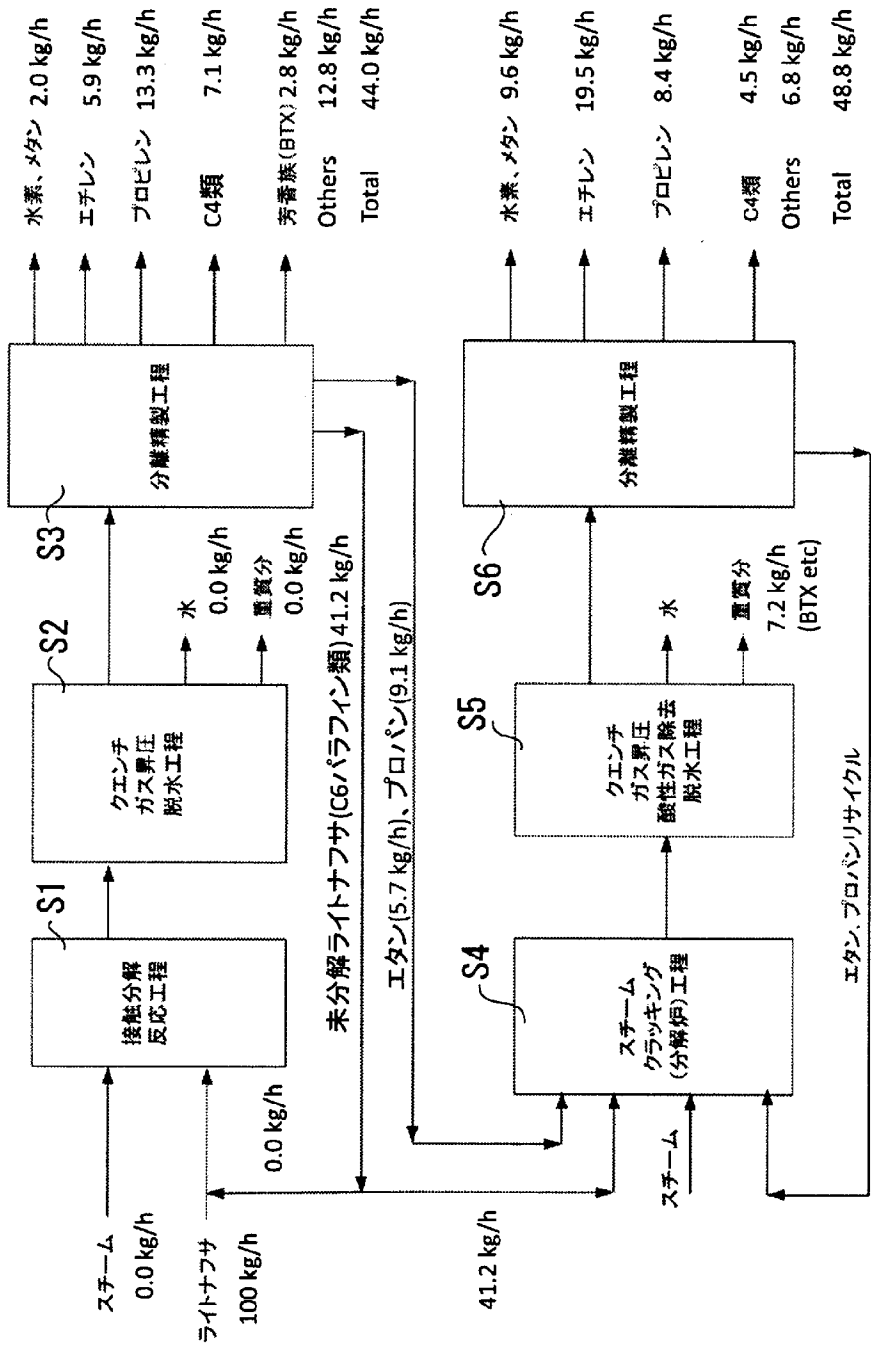
触媒; FeAl-MFI-Zeolite(71wt%)/Al₂O₃(29wt%), Si/(Fe+Ga+Al)=42.2, Al/(Fe+Ga+Al)=0.53, Fe/(Fe+Ga+Al)=0.43
反応条件; Feedstock *n*-C₈H₁₈/H₂O, Temp. 565°C, Press. 0.1 MPa, Cat. vol. 9.3 mL, LHSV of *n*-C₈ 1.0 h⁻¹, H₂O conc. 27 wt %

*未反応 *n*-ヘキサンのみを分離・リサイクル供給した場合における計算値

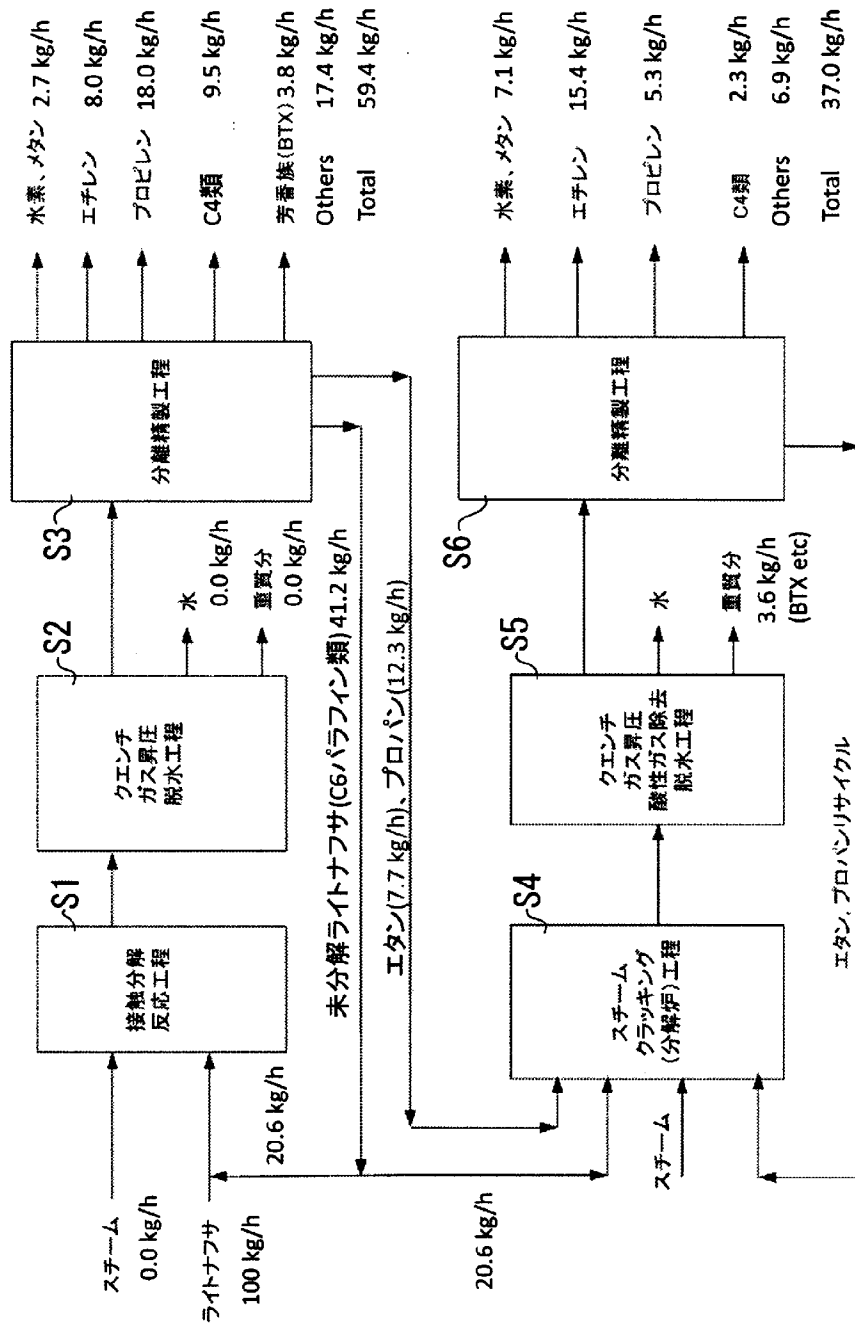
[図11]

ライトナフサの供給比率 (接触分解/熱分解)	比較例 1 (0/100)	実施例 1 (50/50)	実施例 2 (80/20)	実施例 3 (100/0)	実施例 4 (100/0)
熱分解によるオレフィン収率 [wt%]					
エチレン(C_2H_4)	31.1	21.2	15.3	11.3	11.3
プロピレン(C_3H_6)	17.1	9.7	5.2	2.3	2.2
.....					
接触分解によるオレフィン収率 [wt%]					
エチレン(C_2H_4)	0.0	5.0	8.0	10.0	10.6
プロピレン(C_3H_6)	0.0	11.3	18.1	22.6	29.4
.....					
C_2H_4 合計収率 [wt%]	31.1	26.2	23.3	21.4	21.9
C_3H_6 合計収率 [wt%]	17.1	21.0	23.3	24.9	31.6
.....					
$(C_2H_4 + C_3H_6)$ 合計収率 [wt%]	48.2	47.2	46.6	46.2	53.5
.....					
C_3H_6 / C_2H_4 weight ratio	0.55	0.80	1.00	1.16	1.44
プロピレン増産率 [wt%]	-	22.8	36.3	45.6	84.8

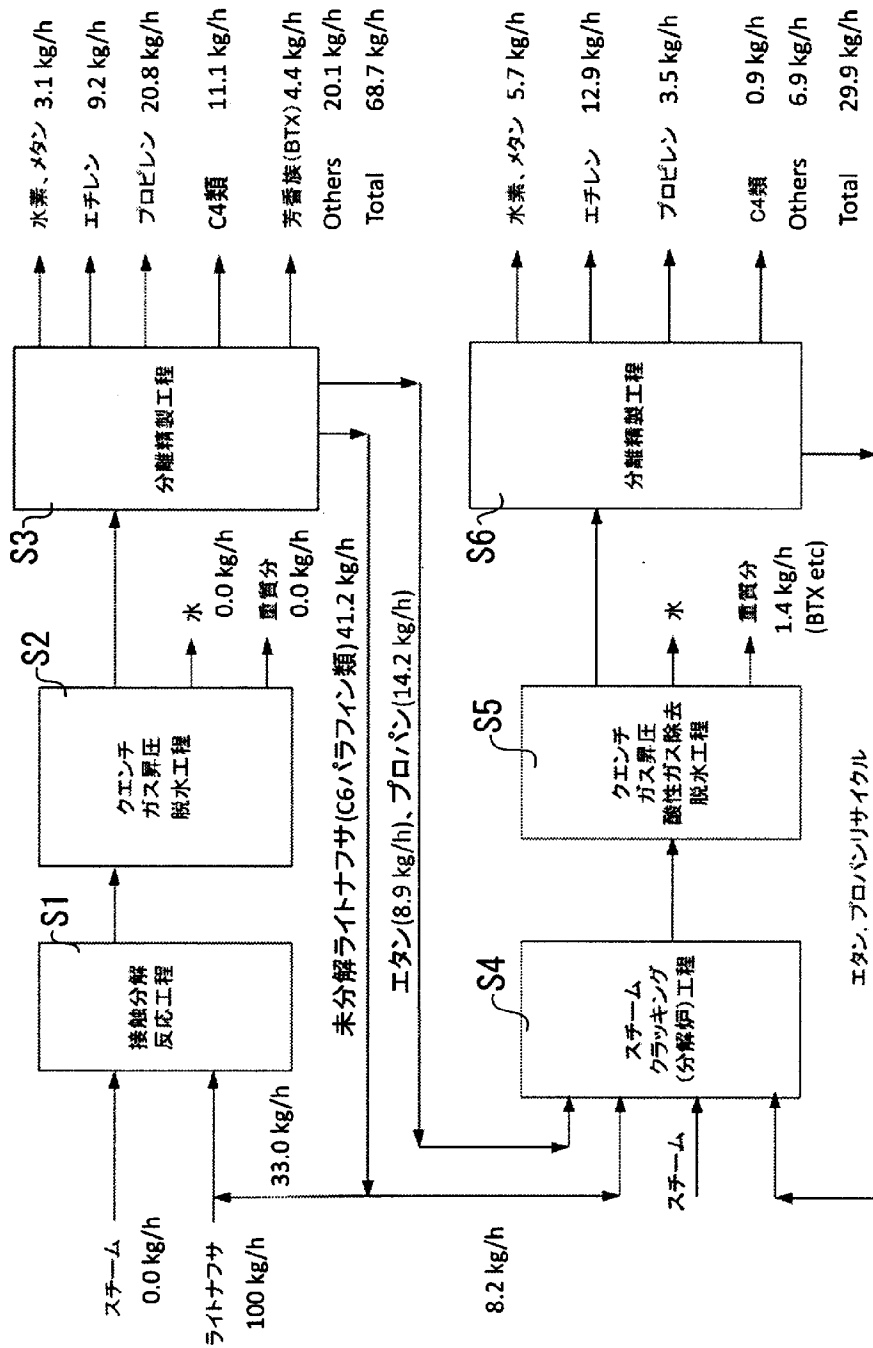
[図12]



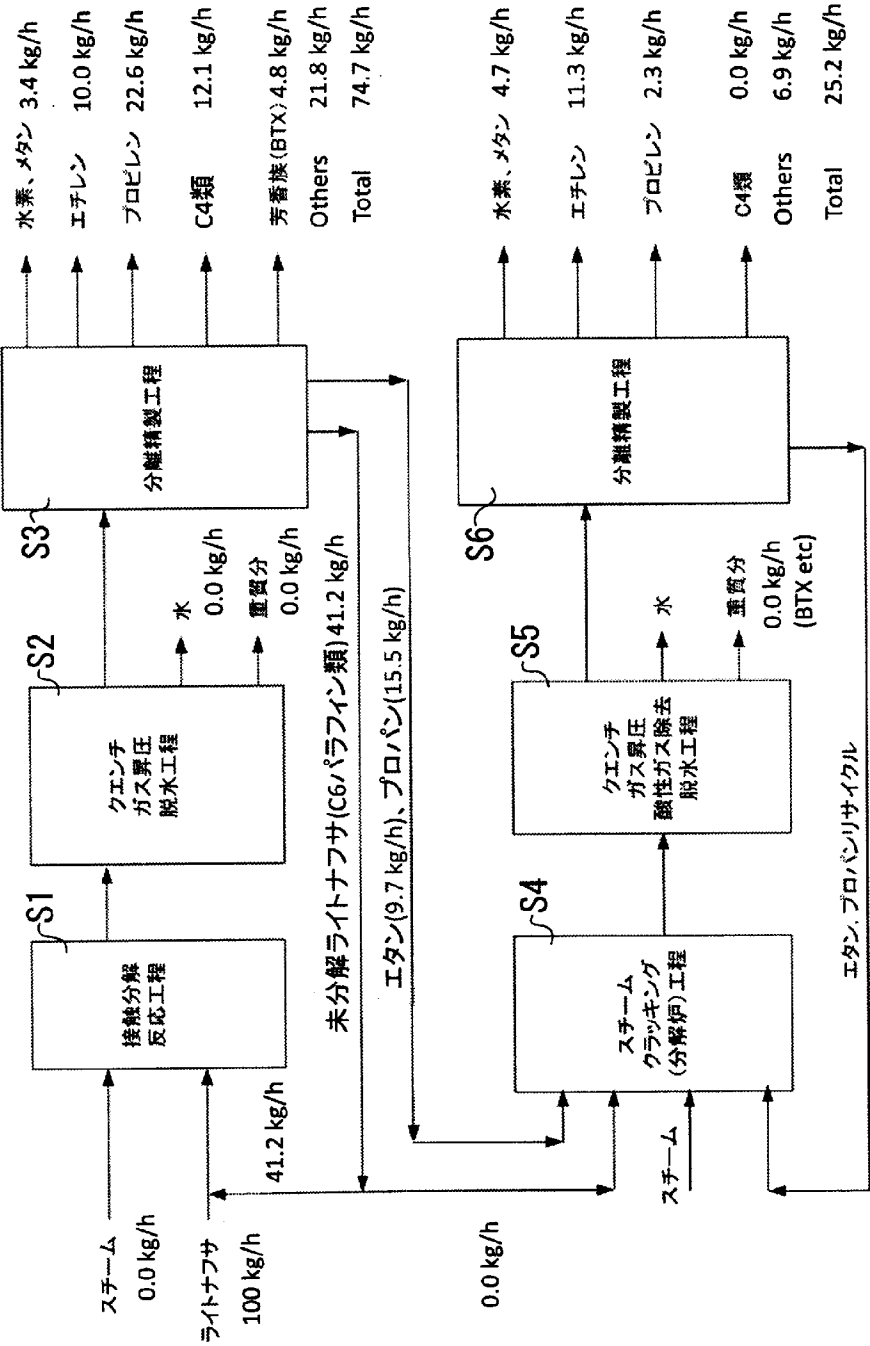
[図13]



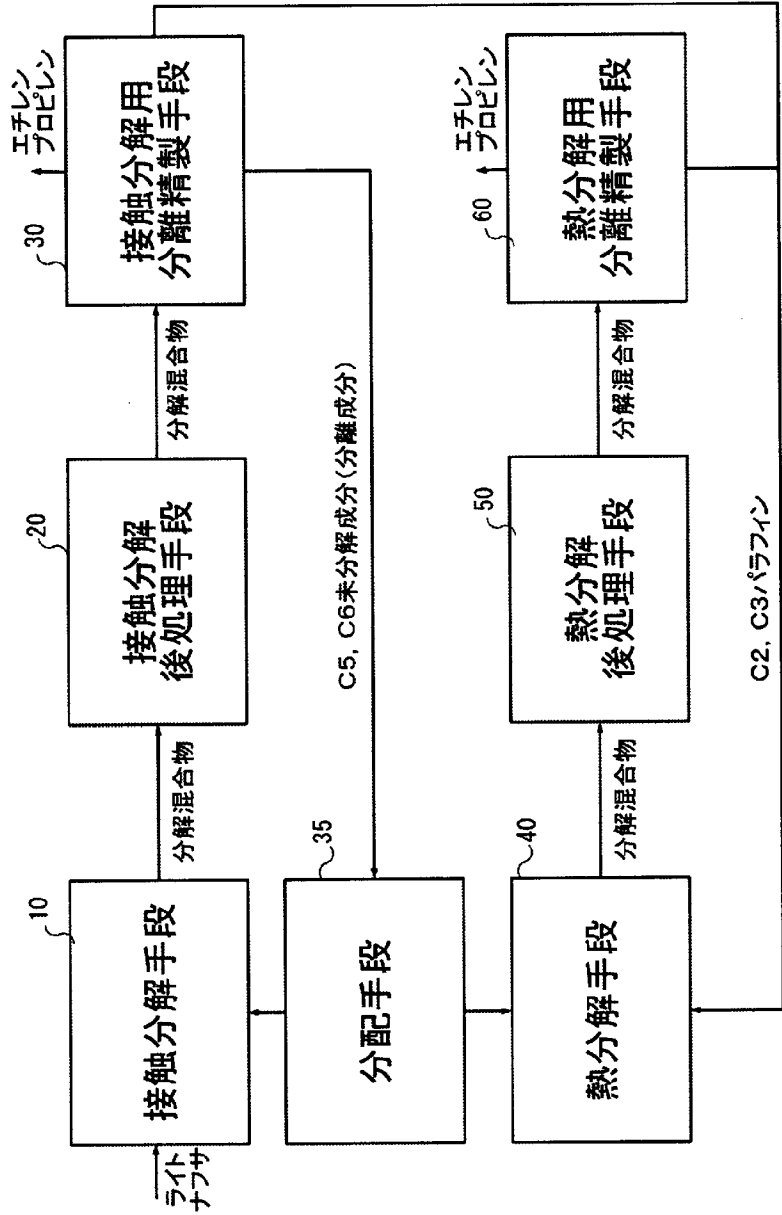
[図14]



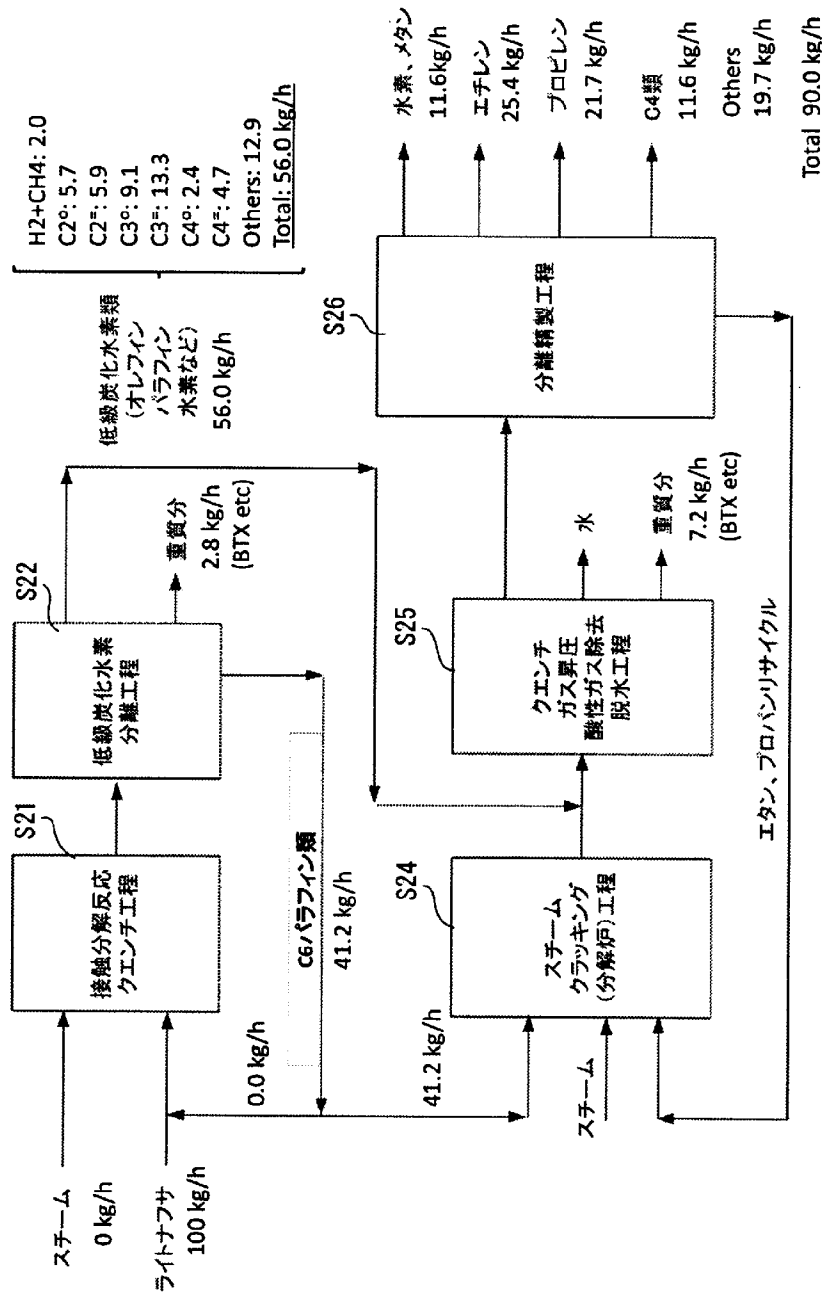
[図15]



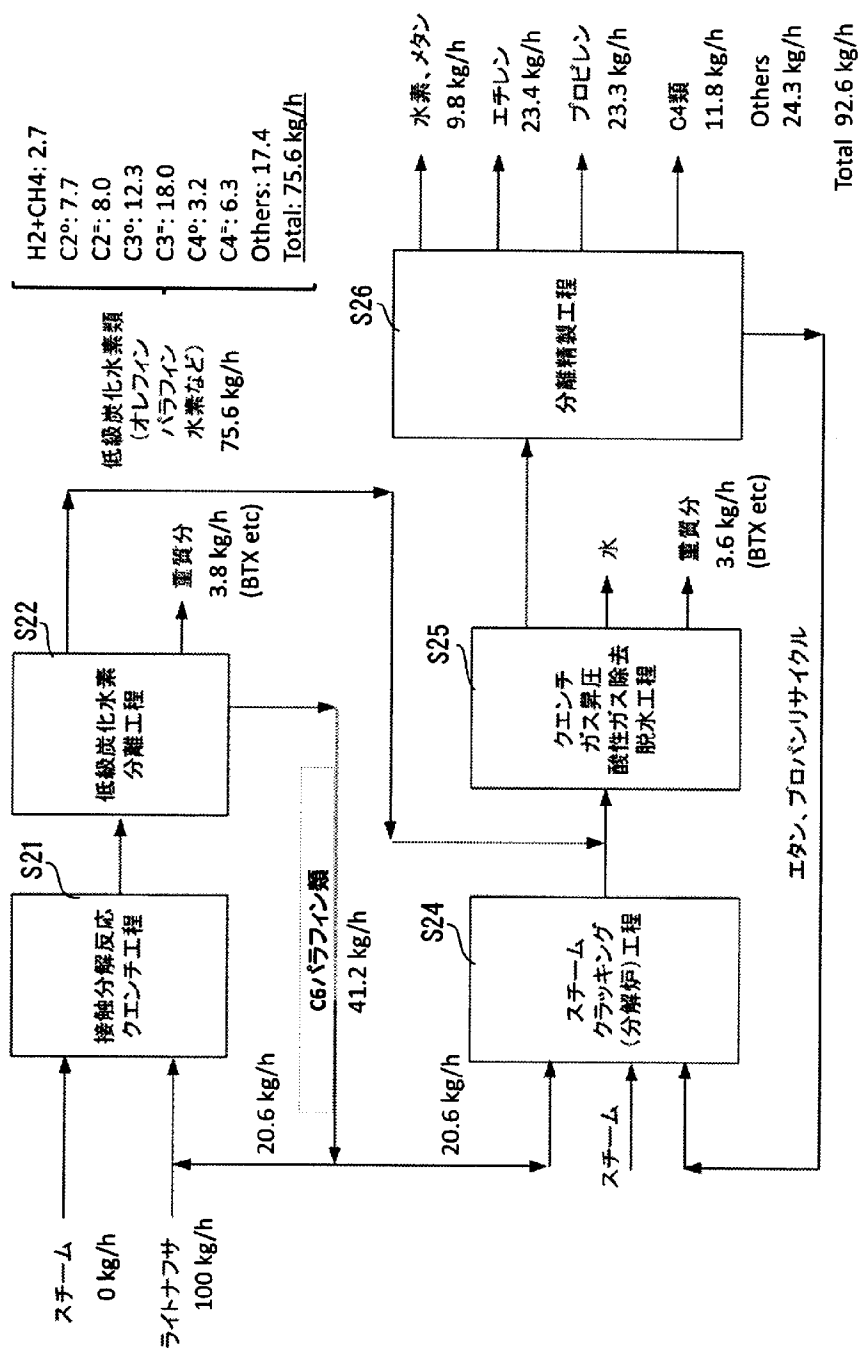
[図16]



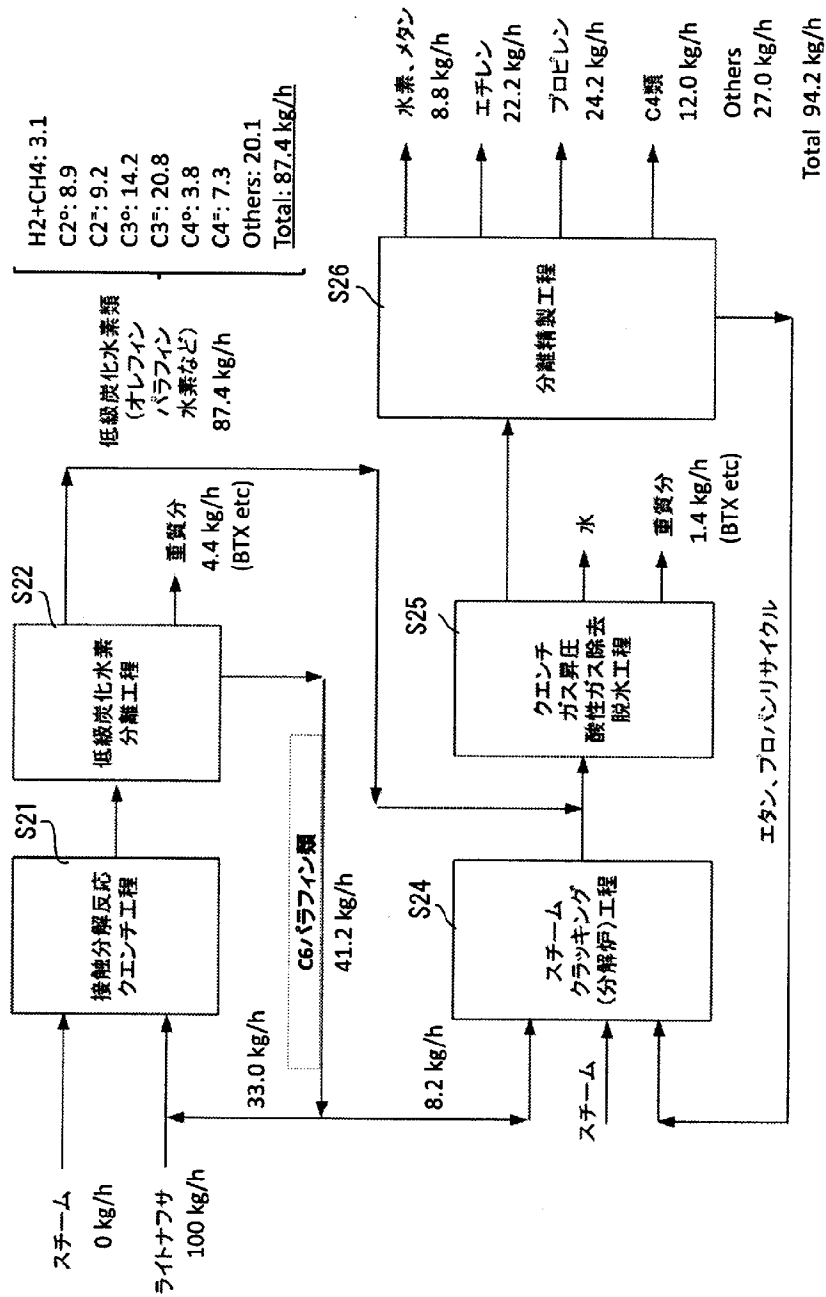
[図17]



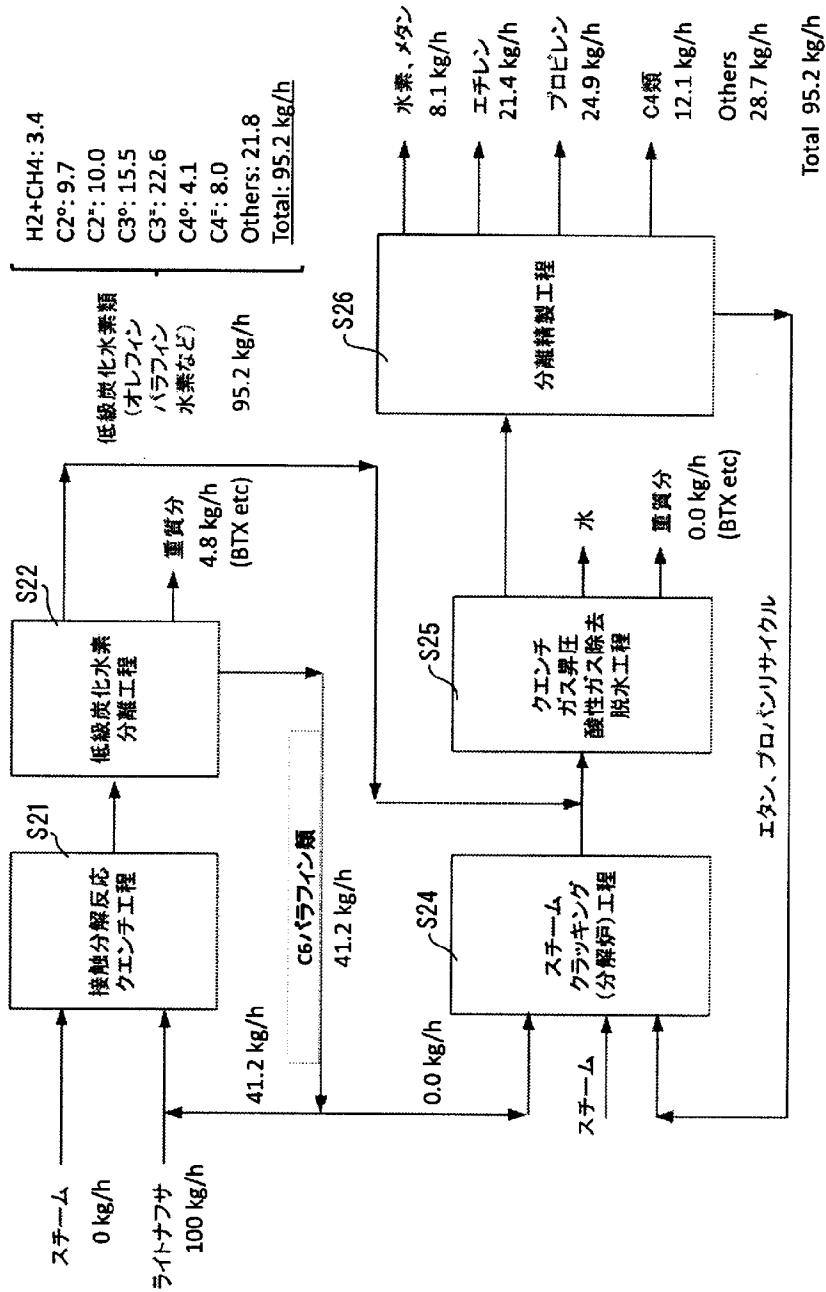
[図18]



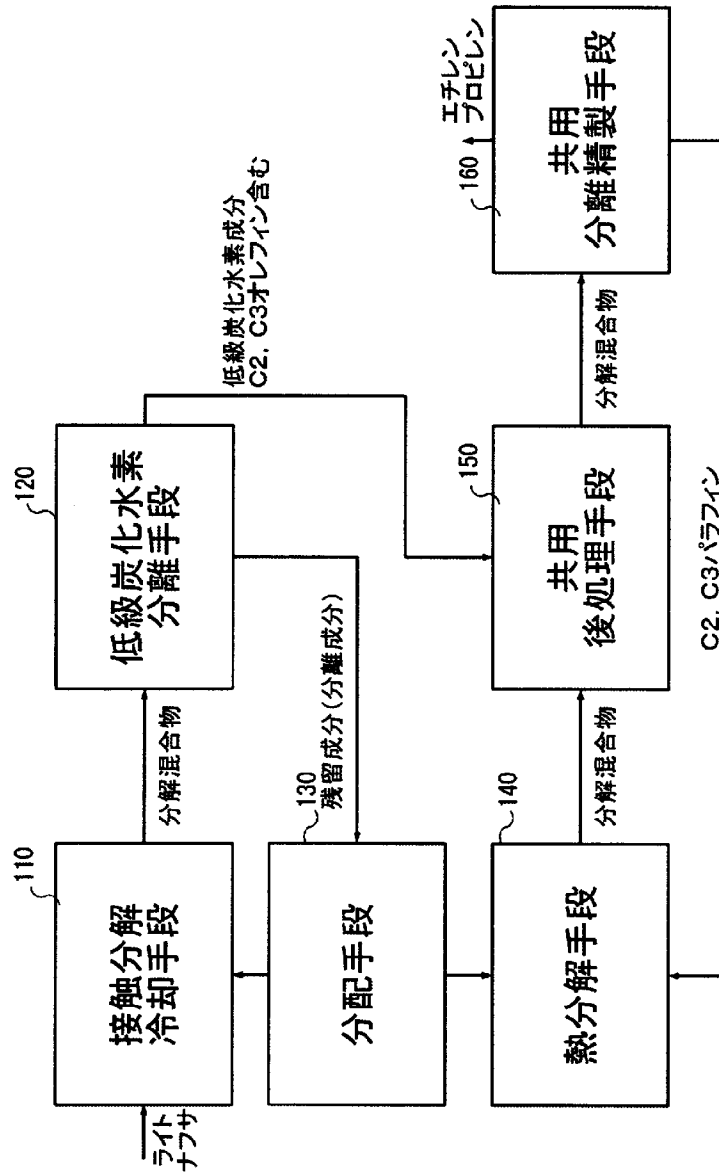
[図19]



[図20]



[図21]



[図22]

未反応ライトナフサの供給比率 (接触分解 / 熱分解)	比較例 1 (-)	実施例 5 (0 / 100)	実施例 6 (50 / 50)	実施例 7 (80 / 20)	実施例 8 (100 / 0)
熱分解によるオレフィン収率 [wt %]					
エチレン(C_2H_4)	31.1	19.5	15.4	12.9	11.3
プロピレン(C_3H_6)	17.1	8.4	5.3	3.5	2.3
接触分解によるオレフィン収率 [wt %]					
エチレン(C_2H_4)	0.0	5.9	8.0	9.2	10.0
プロピレン(C_3H_6)	0.0	13.3	18.0	20.8	22.6
C_2H_4 合計収率 [wt %]					
C_3H_6 合計収率 [wt %]					
$(C_2H_4 + C_3H_6)$ 合計収率 [wt %]					
C_3H_6 / C_2H_4 weight ratio					
プロピレン増産率 [wt %]					

[図23]

未反応ライトナフサの供給比率 (接触分解 / 熱分解)	比較例 1 (-)	実施例 9 (0 / 100)	実施例 10 (50 / 50)	実施例 11 (80 / 20)	実施例 12 (100 / 0)
熱分解によるオレフィン収率 [wt %]					
エチレン(C_2H_4)	31.1	19.5	15.4	12.9	11.3
プロピレン(C_3H_6)	17.1	8.4	5.3	3.5	2.3
.....					
接触分解によるオレフィン収率 [wt %]					
エチレン(C_2H_4)	0.0	5.9	8.0	9.2	10.0
プロピレン(C_3H_6)	0.0	13.3	18.0	20.8	22.6
.....					
C_2H_4 合計収率 [wt %]	31.1	25.4	23.4	22.2	21.4
C_3H_6 合計収率 [wt %]	17.1	21.7	23.3	24.2	24.9
$(C_2H_4 + C_3H_6)$ 合計収率 [wt %]	48.2	47.1	46.6	46.4	46.2
C_3H_6 / C_2H_4 weight ratio	0.55	0.85	1.00	1.09	1.16
プロピレン増産率 [wt %]	-	26.9	36.3	41.5	45.6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085649

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07C4/06(2006.01)i, B01J29/46(2006.01)i, C07C7/04(2006.01)i, C07C11/04(2006.01)i, C07C11/06(2006.01)i, C10G9/36(2006.01)i, C10G11/05(2006.01)i, C10G51/04(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n 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) C07C4/06, B01J29/46, C07C7/04, C07C11/04, C07C11/06, C10G9/36, C10G11/05, C10G51/04, C07B61/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2003-525971 A (MG Technologies AG.), 02 September 2003 (02.09.2003), fig. 1; paragraphs [0009] to [0014] & US 2003/0149322 A1 figures; paragraphs [0008] to [0013] & WO 2001/051590 A1 & EP 1252262 A1 & DE 10000889 A & DE 50105830 D & AU 3166701 A & BR 107573 A & CA 2396986 A & CZ 20022357 A & TW 538036 B & SK 9972002 A & PL 357673 A & AT 292663 T & CN 1395609 A	1, 16, 25 6 2-5, 7-15, 17-24, 26, 27
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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 28 March 2016 (28.03.16)		Date of mailing of the international search report 05 April 2016 (05.04.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085649

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2005-200631 A (Kellogg Brown & Root, Inc.), 28 July 2005 (28.07.2005), fig. 3, 4; paragraphs [0008] to [0018], [0020], [0035] to [0037], [0039] to [0044], [0046] to [0048] & US 2005/0150817 A1 fig. 3, 4; paragraphs [0017] to [0021], [0023], [0038] to [0040], [0042] to [0047], [0049] to [0051] & EP 1555308 A1 & DE 602004029758 D & CN 1651363 A & SG 124288 A & AT 486115 T	1-5, 7-14, 16-18, 20-23, 25, 26 6, 15, 19, 24 27
X Y A	JP 2014-024005 A (Chiyoda Corp.), 06 February 2014 (06.02.2014), claims; examples & US 2015/0174565 A1 claims; examples & WO 2014/017181 A1 & CA 2878390 A & KR 10-2015-0046063 A	27 6, 15, 19, 24 1-5, 7-14, 16-18, 20-23, 25, 26
X Y A	JP 2014-024006 A (Chiyoda Corp.), 06 February 2014 (06.02.2014), claims; examples (Family: none)	27 6, 15, 19, 24 1-5, 7-14, 16-18, 20-23, 25, 26
X Y A	JP 2014-024007 A (Chiyoda Corp.), 06 February 2014 (06.02.2014), claims; examples (Family: none)	27 6, 15, 19, 24 1-5, 7-14, 16-18, 20-23, 25, 26

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C4/06(2006.01)i, B01J29/46(2006.01)i, C07C7/04(2006.01)i, C07C11/04(2006.01)i,
C07C11/06(2006.01)i, C10G9/36(2006.01)i, C10G11/05(2006.01)i, C10G51/04(2006.01)i,
C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C4/06, B01J29/46, C07C7/04, C07C11/04, C07C11/06, C10G9/36, C10G11/05, C10G51/04, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2003-525971 A（エムゲー・テヒノロギーズ・アクチエンゲゼル シャフト）2003.09.02, 図1, 段落[0009]～[0014] & US 2003/0149322 A1, 図, 段落[0008]～[0013] & WO 2001/051590 A1 & EP 1252262 A1 & DE 10000889 A & DE 50105830 D & AU 3166701 A & BR 107573 A & CA 2396986 A & CZ 20022357 A & TW 538036 B & SK 9972002 A & PL 357673 A & AT 292663 T & CN 1395609 A	1, 16, 25 6 2-5, 7-15, 17-24, 26, 27

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 0 3 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

井上 典之

4 H

5 8 0 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2005-200631 A (ケロググ ブラウン アンド ルート, インコーポレイテッド) 2005. 07. 28, 図 3, 図 4, 段落[0008]～[0018], [0020], [0035]～[0037], [0039]～[0044], [0046]～[0048] & US 2005/0150817 A1, FIG. 3, FIG. 4, 段落[0017]～[0021], [0023], [0038]～[0040], [0042]～[0047], [0049]～[0051] & EP 1555308 A1 & DE 602004029758 D & CN 1651363 A & SG 124288 A & AT 486115 T	1-5, 7-14, 16-18, 20-23, 25, 26
Y		6, 15, 19, 24
A		27
X	JP 2014-024005 A (千代田化工建設株式会社) 2014. 02. 06, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2015/0174565 A1, Clames, Examples & WO 2014/017181 A1 & CA 2878390 A & KR 10-2015-0046063 A	27
Y		6, 15, 19, 24
A		1-5, 7-14, 16-18, 20-23, 25, 26
X	JP 2014-024006 A (千代田化工建設株式会社) 2014. 02. 06, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	27
Y		6, 15, 19, 24
A		1-5, 7-14, 16-18, 20-23, 25, 26
X	JP 2014-024007 A (千代田化工建設株式会社) 2014. 02. 06, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	27
Y		6, 15, 19, 24
A		1-5, 7-14, 16-18, 20-23, 25, 26