

(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2006-519856
(P2006-519856A)

(43) 公表日 平成18年8月31日(2006.8.31)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 4/06 (2006.01)	C07C 4/06 ZAB	4H006
C10G 11/05 (2006.01)	C10G 11/05	4H029
C10G 11/18 (2006.01)	C10G 11/18	4H039
C07C 11/06 (2006.01)	C07C 11/06	
C07B 61/00 (2006.01)	C07B 61/00 300	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2006-508729 (P2006-508729)
 (86) (22) 出願日 平成16年2月13日 (2004. 2. 13)
 (85) 翻訳文提出日 平成17年8月23日 (2005. 8. 23)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2004/004266
 (87) 国際公開番号 W02004/078881
 (87) 国際公開日 平成16年9月16日 (2004. 9. 16)
 (31) 優先権主張番号 60/450, 850
 (32) 優先日 平成15年2月28日 (2003. 2. 28)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

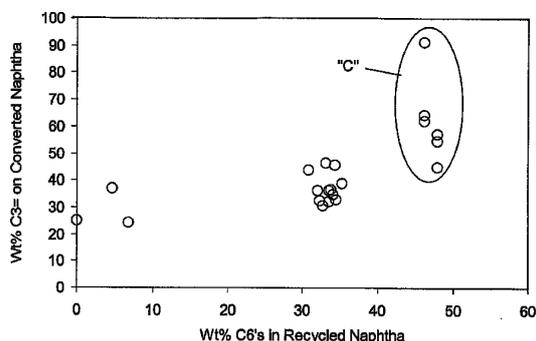
(71) 出願人 390023630
 エクソンモービル リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー
 EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY
 アメリカ合衆国, ニュージャージー州 O 8801-0900, アナンデル, ルート 22 イースト, 1545, ピー. オー. ボックス 900
 (74) 代理人 100106596
 弁理士 河備 健二
 (72) 発明者 チェン, タン-ジェン
 アメリカ合衆国, テキサス州 77345, キングウッド, ロフティ マグノリア コート 5615

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 流動接触分解装置におけるプロピレン生成のためのC6リサイクル

(57) 【要約】

本発明は、C₃ オレフィンを接触分解または熱分解ナフサストリームから選択的に製造するための方法に関する。本方法は、接触ナフサ生成物のC₆ リッチ留分を、原料注入点の上流にあるライザー、並列ライザー、廃触媒ストリッパー、および/またはストリッパーの直上にある反応器希薄相にリサイクルすることによって実行される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも反応域、ストリッピング域、再生域および分留域を含む流動接触プロセス装置において、重質炭化水素質原料からのプロピレンの収率を増大するための方法であって、該方法は、

(a) 該反応域において、流動接触分解条件下で、重質炭化水素質原料を少なくとも大細孔モレキュラーシーブを含む接触分解触媒と接触させ、その際、該大細孔モレキュラーシーブの平均細孔直径は、0.7 nm 超であり、それによりそこに沈積された炭素を含む廃触媒粒子、およびより低沸点の生成物ストリームを得る工程、

(b) 該廃触媒粒子の少なくとも一部分を、ストリッピング域において、いかなる揮発性物質もその少なくとも一部分をそこから除去するのに効果的な条件下でストリッピングガスと接触させ、それにより少なくともストリッピングされた廃触媒粒子を得る工程、

(c) 該ストリッピングされた廃触媒の少なくとも一部分を、再生域において、酸素含有ガスの存在下に、そこに沈積された該炭素の少なくとも一部分を燃焼して除くのに効果的な条件下で再生し、それにより少なくとも再生された触媒粒子を製造する工程、

(d) 該再生された触媒粒子の少なくとも一部分を、該反応域にリサイクルする工程、

(e) 工程(a)の該生成物ストリームを分留して、少なくともプロピレンリッチ留分、C₆リッチ留分およびナフサ沸点範囲留分を製造する工程、

(f) プロピレンリッチ留分の少なくとも一部分、およびナフサ留分を収集する工程、および

(g) 該C₆リッチ留分の少なくとも一部分を、流動接触プロセス装置の場所にリサイクルし、その際、該場所は、i) 重質炭化水素質原料の注入点の上流、ii) ストリッピング域、iii) ストリッピング域の上にある希薄相、iv) 重質炭化水素質原料の内部、v) 炭化水素質原料が反応される反応域とは別個の反応域、およびvi) 重質炭化水素質原料の注入点の下流からなる群から選択される工程を含むことを特徴とするプロピレン収率の増大方法。

【請求項 2】

前記接触分解触媒は、さらに、少なくとも一種の中細孔モレキュラーシーブを含み、その際、該中細孔モレキュラーシーブの平均細孔直径は、0.7 nm 未満であり、それによりそこに沈積された炭素を含む廃触媒粒子、およびより低沸点の生成物ストリームを得、そして前記少なくとも一種の大細孔モレキュラーシーブおよび該少なくとも一種の中細孔モレキュラーシーブは、混合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のプロピレン収率の増大方法。

【請求項 3】

前記大細孔および中細孔モレキュラーシーブは、結晶質四面体骨格構造の酸化物成分を有する大細孔および中細孔モレキュラーシーブから選択されることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のプロピレン収率の増大方法。

【請求項 4】

前記結晶質四面体骨格構造の酸化物成分は、ゼオライト、テクトシリケート、四面体アルミノホスフェート(ALPO)および四面体シリコアルミノホスフェート(SAPO)からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のプロピレン収率の増大方法。

【請求項 5】

大細孔および中細孔の両モレキュラーシーブの前記結晶質骨格構造の酸化物成分は、ゼオライトであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のプロピレン収率の増大方法。

【請求項 6】

前記大細孔ゼオライトは、グメリナイト、チャバザイト、ダチアルダイト、クリノプチロライト、フォージャサイト、ヒューランダイト、アナルサイト、レピナイト、エリオナイト、ソーダライト、カンクリナイト、ネフェリン、ラズライト、スコレサイト、ナトロ

10

20

30

40

50

ライト、オフタイト、メソライト、モルデナイト、プリューステライトおよびフェリエライト；ゼオライトX、Y、A、L、ZK-4、ZK-5、B、E、F、H、J、M、Q、T、W、Z；アルファおよびベータ、オメガ、REYおよびUSYゼオライトからなる群から選択されることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載のプロピレン収率の増大方法。

【請求項7】

前記中細孔ゼオライトは、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-48、ZSM-50および中細孔ゼオライトの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載のプロピレン収率の増大方法。

10

【請求項8】

前記中細孔モレキュラーシーブは、シリコアルミノホスフェートであることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載のプロピレン収率の増大方法。

【請求項9】

前記中細孔モレキュラーシーブは、クロモシリケート、ガリウムシリケート、鉄シリケート、アルミニウムホスフェート、チタンアルミノシリケート、ボロンシリケート、チタンアルミノホスフェート(TAPO)および鉄アルミノシリケートからなる群から選択されることを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載のプロピレン収率の増大方法。

【請求項10】

前記流動接触分解条件は、500～650の温度を含むことを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載のプロピレン収率の増大方法。

20

【請求項11】

前記プロピレンリッチ留分は、60重量%超のプロピレンを含むことを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載のプロピレン収率の増大方法。

【請求項12】

前記C₆リッチ留分は、少なくとも50重量%のC₆成分を含むことを特徴とする請求項1～11のいずれか一項に記載のプロピレン収率の増大方法。

【請求項13】

前記接触分解触媒は、さらに、無機酸化物母材結合剤を含むことを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載のプロピレン収率の増大方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、流動接触分解プロセス装置において、C₃オレフィンを接触分解または熱分解ナフサストリームから選択的に製造するための方法に関する。本方法は、接触ナフサ生成物のC₆リッチ留分を、原料注入点の上流にあるライザー、原料注入点の下流にあるライザー、並列ライザー、廃触媒ストリッパ、および/またはストリッパの直上にある反応器希薄相にリサイクルすることによって実行される。

【背景技術】

【0002】

低エミッション燃料に対する必要性から、アルキレーション、オリゴメリゼーション、MTBE、およびETBE合成プロセスで用いるための軽質オレフィンに対する需要が増大した。加えて、軽質オレフィン、特にプロピレンを低コストで供給することは、ポリオレフィン、特にポリプロピレンを製造するための原料として供給するために、継続して需要がある。

40

【0003】

軽質パラフィン脱水素するための固定床プロセスは、最近、オレフィンの製造を増大するために見直された。しかし、これらのタイプのプロセスは、典型的には、比較的大きな設備投資、同様に高い運転コストを必要とする。したがって、比較的小さな設備投資を必要とするプロセスを用いて、オレフィンの収率を増大することは、好都合である。特に

50

、接触分解プロセスにおけるオレフィンの収率を増大することは、好都合である。

【0004】

特許文献1には、オレフィン製造を最大化するように運転される流動接触分解(FCC)装置が記載されている。FCC装置は、二つの別個のライザーを有し、そこに異なる原料ストリームが注入される。ライザーの運転は、適切な触媒が一つのライザー中で重質ガスを転化するように機能し、他の適切な触媒が他のライザー中でより軽質のナフサ原料を分解するように機能するであろうように設計される。重質ガスライザー内の条件は、ガソリンまたはオレフィンの両製造を最大化するように修正されるであろう。所望の生成物の製造を最大化する主要手段は、所望の生成物スレートの製造に有利な触媒を用いることによる。

10

【0005】

アデウイ(Adewuyi)らの特許文献2には、FCCプロセスが記載される。ここでは、触媒は、90重量%までの従来の大細孔分解触媒、および純結晶ベースで3.0重量%超のZSM-5(中細孔触媒)を非晶質担体上に含む添加物を含む。本特許は、ZSM-5がC₃およびC₄オレフィンを増大するものの、高温により、ZSM-5の効果が低下されることが示される。したがって、ライザー基部の温度950°F~1100°F(510~593)では、軽質循環油により基部下流で冷却されて、ライザー内の温度が10°F~100°F(5.6~55.6)低下される。ZSM-5および冷却により、C₃/C₄軽質オレフィンの製造が増大されるが、エチレン生成物は認められるほどに存在しない。

20

【0006】

アブシル(Absil)らの特許文献3には、大細孔モレキュラーシーブ(例えばUSY、REY、またはREUSY)およびZSM-5添加物を、無機酸化物結合剤(例えば任意の解膠アルミナとコロイド状シリカ、および粘土)中に含む触媒組成物による接触分解が記載される。粘土、リン素材、ゼオライトおよび無機酸化物は、一緒にスラリー化され、噴霧乾燥される。触媒は、また、白金などの金属を酸化助触媒として含むであろう。本特許には、活性母材物質が転化率を高めることが教示される。分解生成物には、ガソリン、ならびにC₃およびC₄オレフィンが含まれた。しかし、エチレンは、認められるほどに含まれなかった。

30

【0007】

特許文献4~6には、固定床または移動床を用いて、炭化水素原料材を、オレフィンおよびガソリンに転化するためのプロセスが記載される。触媒には、ZSM-5が、大割合のアルミナを含む母材中に含まれた。

【0008】

特許文献7には、炭化水素質原料材の転化プロセスが教示される。これは、原料材を、中間細孔直径0.3~0.7nmのゼオライトを含む移動床ゼオライト触媒と、約500超の温度で、約10秒未満の滞留時間接触させることによる。オレフィンは、形成される比較的小さな飽和ガス状炭化水素と共に製造される。また、モービル(Mobil)の特許文献8には、炭化水素質原料材の転化プロセスが教示される。ここでは、オレフィンは、該原料材をZSM-5触媒の存在下で反応させることによって製造される。

40

【0009】

オレフィン生成物をFCC装置を用いて製造する際に固有の問題は、プロセスが、特定の触媒バランスによって、軽質オレフィンの製造を最大化し、一方650°F+原料成分の燃料生成物への高い転化率を達成することである。加えて、たとえ特定の触媒バランスが、全オレフィンの製造を燃料に比べて最大化するように保持されるであろうとしても、オレフィンの選択性は、一般に、過度の分解、異性化、芳香族化、および水素移動反応などの望ましくない副反応のために低い。望ましくない副反応から製造される軽質飽和ガスは、望ましい軽質オレフィンを回収するためのコストを増大する。したがって、オレフィンの製造を、C₃およびC₄オレフィンの選択性を高度に制御し、一方最少の副生物を製造することを可能にするプロセスで最大化することが望ましい。

50

【 0 0 1 0 】

- 【特許文献1】米国特許第4,830,728号明細書
 【特許文献2】米国特許第5,389,232号明細書
 【特許文献3】米国特許第5,456,821号明細書
 【特許文献4】欧州特許第490,435-B号明細書
 【特許文献5】欧州特許第372,632-B号明細書
 【特許文献6】欧州特許出願公開第385,538-A号明細書
 【特許文献7】米国特許第5,069,776号明細書
 【特許文献8】米国特許第3,928,172号明細書
 【特許文献9】米国特許第3,702,886号明細書
 【特許文献10】米国特許第3,770,614号明細書
 【特許文献11】米国特許第3,709,979号明細書
 【特許文献12】米国特許第3,832,449号明細書
 【特許文献13】米国特許第3,948,758号明細書
 【特許文献14】米国特許第4,076,842号明細書
 【特許文献15】米国特許第4,016,245号明細書
 【特許文献16】米国特許第4,440,871号明細書
 【特許文献17】米国特許第4,310,440号明細書
 【特許文献18】EP-A第229,295号明細書
 【特許文献19】米国特許第4,254,297号明細書
 【特許文献20】米国特許第4,500,651号明細書
 【特許文献21】米国特許第4,229,424号明細書
 【非特許文献1】「ゼオライト構造タイプの地図」(W.H.メイヤー(W.H.Meier)およびD.H.オルソン(D.H.Olson)編、ブターワース-ハイネマン(Butterworth-Heinemann)、第3版、1992年)

10

20

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

本発明の実施形態は、少なくとも反応域、ストリッピング域、再生域および分留域を含む流動接触プロセス装置において、重質炭化水素質原料からのプロピレンの収率を増大するための方法を提供し、該方法は、

30

(a) 該反応域において、流動接触分解条件下で、重質炭化水素質原料を少なくとも一種の大細孔モレキュラーシープおよび少なくとも一種の中細孔モレキュラーシープの混合物を含む接触分解触媒と接触させ、その際、該大細孔モレキュラーシープの平均細孔直径は、約0.7nm超であり、かつ該中細孔モレキュラーシープの平均細孔直径は、約0.7nm未満であり、それによりそこに沈積された炭素を含む廃触媒粒子、およびより低沸点の生成物ストリームを得る工程、

(b) 該廃触媒粒子の少なくとも一部分を、ストリッピング域において、いかなる揮発性物質もその少なくとも一部分をそこから除去するのに効果的な条件下でストリッピングガスと接触させ、それにより少なくともストリッピングされた廃触媒粒子を得る工程、

40

(c) 該ストリッピングされた廃触媒の少なくとも一部分を、再生域において、酸素含有ガスの存在下に、そこに沈積された該炭素の少なくとも一部分を燃焼して除くのに効果的な条件下で再生し、それにより少なくとも再生された触媒粒子を製造する工程、

(d) 該再生された触媒粒子の少なくとも一部分を該反応域にリサイクルする工程、

(e) 工程(a)の該生成物ストリームを分留して、少なくともプロピレンリッチ留分、C₆リッチ留分およびナフサ沸点範囲留分を製造する工程、

(f) プロピレンリッチ留分の少なくとも一部分、およびナフサ留分を収集する工程、および

(g) 該C₆リッチ留分の少なくとも一部分を、流動接触プロセス装置の場所にリサイクルし、その際、該場所は、i) 重質炭化水素質原料の注入点の上流、ii) ストリッピ

50

ング域、*i i i*) ストリッピング域の上にある希薄相、*i v*) 重質炭化水素質原料の内部、*v*) 炭化水素質原料が反応される反応域とは別個の反応域、および *v i*) 重質炭化水素質原料の注入点の下流からなる群から選択される工程を含む。

【0012】

本発明の他の実施形態は、少なくとも反応域、ストリッピング域、再生域および分留域を含む流動接触プロセス装置において、重質炭化水素質原料からのプロピレンの収率を増大するための方法を提供し、該方法は、

(a) 該反応域において、流動接触分解条件下で、重質炭化水素質原料を、大細孔モレキュラーシーブを含む接触分解触媒と接触させ、その際、該大細孔モレキュラーシーブの平均細孔直径は、約 0.7 nm 超であり、それによりそこに沈積された炭素を含む廃触媒粒子、およびより低沸点の生成物ストリームを得る工程、

10

(b) 該廃触媒粒子の少なくとも一部分を、ストリッピング域において、いかなる揮発性物質もその少なくとも一部分をそこから除去するのに効果的な条件下でストリッピングガスと接触させ、それにより少なくともストリッピングされた廃触媒粒子を得る工程、

(c) 該ストリッピングされた廃触媒の少なくとも一部分を、再生域において、酸素含有ガスの存在下に、そこに沈積された該炭素の少なくとも一部分を燃焼して除くのに効果的な条件下で再生し、それにより少なくとも再生された触媒粒子を製造する工程、

(d) 該再生された触媒粒子の少なくとも一部分を該反応域にリサイクルする工程、

(e) 工程 (a) の該生成物ストリームを分留して、少なくともプロピレンリッチ留分、 C_6 リッチ留分およびナフサ留分を製造する工程、

20

(f) プロピレンリッチ留分の少なくとも一部分、およびナフサ留分を収集する工程、および

(g) 該 C_6 リッチ留分の少なくとも一部分を、流動接触プロセス装置の場所にリサイクルし、その際該場所は、*i*) 重質炭化水素質原料の注入点の上流、*i i*) ストリッピング域、*i i i*) ストリッピング域の上にある希薄相反応域、*i v*) 重質炭化水素質原料の注入点と並流する点、*v*) 別個の反応域、および *v i*) 重質炭化水素質原料の注入点の下流からなる群から選択される工程を含む。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0013】

本発明は、流動接触分解プロセス装置 (FCC) において、 C_3 オレフィンを選択的に製造するための方法に関する。本方法は、重質炭化水素質原料の分解から得られる生成物を分留して得られる C_6 リッチ留分をリサイクルすることによって実施される。 C_6 リッチ留分は、原料注入点の上流にあるライザー、原料注入点の下流にあるライザー、並列ライザーまたは反応域、ストリッピング域、ストリッピング域の上の希薄相反応域、および反応域内の注入される原料内から選択される点で、FCC 装置にリサイクルされる。本発明の C_6 リッチ留分は、典型的には少なくとも約 50 重量%、好ましくは少なくとも約 60 重量%、より好ましくは少なくとも約 70 重量%の C_6 化合物を含む留分である。用語「上流」および「下流」は、本明細書で用いられるように、重質炭化水素質原料の流れに関して用いられることが特記されるであろう。

40

【0014】

いかなる従来 of FCC 原料も、本発明で用いられるであろう。これらの原料には、典型的には、約 430 °F ~ 約 1050 °F (220 ~ 565) の範囲で沸騰する重質炭化水素質原料が含まれる。ガス油、1050 °F (565) 超で沸騰する物質を含む重質炭化水素質油；重質および抜頭石油原油；石油常圧蒸留ボトム；石油減圧蒸留ボトム；ピッチ、アスファルト、ピチューメン、他の重質炭化水素質残油；タールサンド油；シェール油；石炭液化プロセスから誘導される液体生成物；およびこれらの混合物などである。FCC 原料は、また、軽質または重質循環油などの循環炭化水素質を含むであろう。本発明で用いるための好ましい原料は、約 650 °F (343) 超の範囲で沸騰する減圧ガス油で

50

ある。

【0015】

本発明を実施するに際して、上記に定義される重質炭化水素質原料は、FCCプロセス装置に送られる。これは、典型的には、ストリップング域、再生域および分留域を含む。重質炭化水素質原料は、一つ以上の原料ノズルを通して、少なくとも一つの反応域（典型的にはライザー内にある）中に注入される。この反応域内では、重質炭化水素質原料は、接触分解触媒と分解条件下で接触され、それによりそこに沈積された炭素を含む廃触媒粒子、およびより低沸点の生成物ストリームを得る。分解条件は、従来のものであり、これには、典型的には、約500～約650、好ましくは約525～約600の温度；約10～50 psia（70～345 kPa）、好ましくは約20～40 psia（140～275 kPa）の炭化水素分圧；および約1～12、好ましくは約3～10の触媒/原料（重量/重量）比（触媒重量は触媒組成物の全重量である）が含まれるであろう。スチームは、並行に、原料と共に反応域中に導入されるであろう。スチームは、原料の約10重量%までを構成するであろう。好ましくは、反応域におけるFCC原料の滞留時間は、約10秒未満であり、より好ましくは約1～10秒である。

10

【0016】

本明細書で用いるのに適切な触媒は、大細孔モレキュラーシーブ、もしくは少なくとも一種の大細孔モレキュラーシーブ触媒および少なくとも一種の中細孔モレキュラーシーブ触媒の混合物のいずれかを含む分解触媒である。本明細書で用いるのに適切な大細孔モレキュラーシーブは、平均細孔直径0.7 nm超を有するいかなるモレキュラーシーブ触媒でもあろう。これは、典型的には、炭化水素原料を接触“分解”するのに用いられる。本明細書で用いられる大細孔および中細孔の両モレキュラーシーブは、結晶質四面体骨格構造の酸化物成分を有するモレキュラーシーブから選択されることが好ましい。好ましくは、結晶質四面体骨格構造の酸化物成分は、ゼオライト、テクトシリケート、四面体アルミノホスフェート（ALPO）および四面体シリコアルミノホスフェート（SAPPO）からなる群から選択される。より好ましくは、大細孔および中細孔の両触媒の結晶質骨格構造の酸化物成分は、ゼオライトである。分解触媒が、少なくとも一種の大細孔モレキュラーシーブ触媒および少なくとも一種の中細孔モレキュラーシーブの混合物を含む場合には、大細孔成分は、典型的には、接触分解反応による一次生成物をクリーン生成物（燃料油用ナフサおよび化学原料材用オレフィンなど）に分解するように触媒作用を及ぼすのに用い

20

30

【0017】

商業FCCプロセス装置で典型的に用いられる大細孔モレキュラーシーブは、また、本明細書で用いるのに適切である。商業的に用いられるFCC装置は、一般に、大細孔ゼオライト（USYまたはREYなど）を含む従来分解触媒を用いる。本発明にしたがって用いられるであろうさらなる大細孔モレキュラーシーブには、天然および合成の両大細孔ゼオライトが含まれる。天然大細孔ゼオライトの限定しない例には、グメリナイト、チャバザイト、ダチアルダイト、クリノプチロライト、フォージャサイト、ヒューランダイト、アナルサイト、レピナイト、エリオナイト、ソーダライト、カンクリナイト、ネフェリン、ラズライト、スコレサイト、ナトロライト、オフレタイト、メソライト、モルデナイト、プリュステライトおよびフェリエライトが含まれる。合成大細孔ゼオライトの限定しない例は、ゼオライトX、Y、A、L、ZK-4、ZK-5、B、E、F、H、J、M、Q、T、W、Z；アルファおよびベータ、オメガ、REYおよびUSYゼオライトである。本明細書で用いられる大細孔モレキュラーシーブは、大細孔ゼオライトから選択されることが好ましい。本明細書で用いるためのより好ましい大細孔ゼオライトは、フォージャサイト、特にゼオライトY、USYおよびREYである。

40

【0018】

本明細書で用いるのに適切な中細孔サイズモレキュラーシーブには、中細孔ゼオライトおよびシリコアルミノホスフェート（SAPPO）の両者が含まれる。本発明を実施するに際して用いるのに適切な中細孔ゼオライトは、非特許文献1に記載される。これは、本明

50

細書に引用して含まれる。中細孔サイズゼオライトは、一般に、約 0.7 nm 未満、典型的には約 0.5 ~ 約 0.7 nm の平均細孔直径を有する。これには、例えば、MFI、MFS、MEL、MTW、EUO、MTT、HEU、FER、および TON 構造タイプのゼオライト（ゼオライト命名法に関する IUPAC 委員会）が含まれる。これら中細孔サイズのゼオライトの限定しない例には、ZSM-5、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-34、ZSM-35、ZSM-38、ZSM-48、ZSM-50、シリカライトおよびシリカライト 2 が含まれる。本発明で用いられる最も好ましい中細孔ゼオライトは、ZSM-5 である。これは、特許文献 9 および特許文献 10 に記載される。ZSM-11 は、特許文献 11 に、ZSM-12 は、特許文献 12 に、ZSM-21 および ZSM-38 は、特許文献 13 に、ZSM-23 は、特許文献 14 に、および ZSM-35 は、特許文献 15 に記載される。前記されるように、SAPO (SAPO-11、SAPO-34、SAPO-41 および SAPO-42 など) (特許文献 16 に記載される) は、また、本明細書で用いられるであろう。本明細書で用いられるであろう他の中細孔モレキュラーシーブの限定しない例は、クロモシリケート；ガリウムシリケート；鉄シリケート；アルミニウムホスフェート (ALPO) (特許文献 17 に記載される ALPO-11 など)；チタンアルミノシリケート (TASO) (特許文献 18 に記載される TASO-45 など)；ボロンシリケート (特許文献 19 に記載される)；チタンアルミノホスフェート (TAPO) (特許文献 20 に記載される TAPO-11 など)；および鉄アルミノシリケートである。上記特許文献の全ては、本明細書に引用して含まれる。

10

20

【0019】

本明細書で用いられる中細孔サイズのゼオライトには、また、「結晶質混合物」が含まれるであろう。これは、ゼオライトの合成中に、結晶または結晶質領域内に生じる欠陥の結果であると教示される。ZSM-5 および ZSM-11 の結晶質混合物の例は、特許文献 21 に開示される。これは、本明細書に引用して含まれる。結晶質混合物は、それ自体、中細孔サイズのゼオライトであり、ゼオライトの物質的混合物と混同されるものではない。この場合には、異なるゼオライトのクリスタライトの明らかな結晶が、物理的に、同一の触媒組成物または熱水反応混合物中に存在する。

【0020】

本発明の大細孔および中細孔触媒は、典型的には、触媒成分を共に結合する無機酸化物母材成分中に存在するであろう。そのために、触媒生成物は、粒子間および反応器壁との衝突に耐えるのに十分に堅いものである。無機酸化物母材は、無機酸化物ゾルまたはゲルから製造されるであろう。これは、乾燥されて、触媒成分を共に“膠付け”する。好ましくは、無機酸化物母材は、珪素およびアルミニウムの酸化物からなるであろう。また、別個のアルミナ相が、無機酸化物母材に組込まれることが好ましい。アルミニウムオキシ水酸化物 - アルミナ、ペーサイト、ダイアスポア、および遷移アルミナ (アルミナ、アルミナ、アルミナ、アルミナ、アルミナ、およびアルミナなど) の種が、用いられるであろう。好ましくは、アルミナ種は、ギブサイト、バイエライト、ノルドストランドイト、またはドイエライトなどのアルミニウム三水酸化物である。母材物質は、また、リンまたはアルミニウムホスフェートを含むであろう。大細孔触媒および中細孔触媒が、前記無機酸化物母材中に、同一または異なる触媒粒子で存在することは、本発明の範囲内である。

30

40

【0021】

上記されるように、重質炭化水素原料と分解触媒との接触により、そこに沈積された炭素を含む廃触媒粒子、およびより低沸点の生成物ストリームが得られる。廃触媒粒子の少なくとも一部分、好ましくは実質的に全ては、ストリッピング域に送られる。ストリッピング域は、典型的には、触媒粒子の濃縮床を含むであろう。そこでは、揮発性物質のストリッピングが、スチームなどのストリッピング材を用いることによって起こる。また、ストリッピング域の上に空間が存在するであろう。そこでは、触媒濃度は、実質的により低いものである。空間は、希薄相と呼ばれるであろう。この希薄相は、それが、典型的には、ストリッパーに通じる反応器の底部にあるという点で、反応器またはストリッパー

50

の希薄相のいずれかで見なされるであろう。

【0022】

ストリッピングされた触媒粒子の少なくとも一部分、好ましくは実質的に全ては、引続いて、再生域に送られ、そこで廃触媒粒子は、酸素含有ガス（好ましくは空気）の存在下に、コークを廃触媒粒子から燃焼することによって、再生され、その結果、再生触媒粒子が製造される。この再生工程により、触媒活性が回復され、同時に触媒が約1202°F（650）～約1382°F（750）の温度に加熱される。高温の再生触媒粒子の少なくとも一部分、好ましくは実質的に全ては、次いで、FCC反応域にリサイクルされ、そこでそれらは、注入されたFCC原料に接触する。

【0023】

重質炭化水素原料と分解触媒との接触によりまた、より低沸点の生成物ストリームが得られる。より低沸点の生成物ストリームの少なくとも一部分、好ましくは実質的に全ては、分留域に送られ、そこで種々の生成物が回収される。特に、少なくともC₃（プロピレン）留分、およびC₆リッチ留分、任意にかつ好ましくはC₄留分、ならびに分解ナフサ留分である。本発明を実施するに際して、C₆リッチ留分の少なくとも一部分は、FCC装置の種々の点にリサイクルされて、増大量のプロピレンが得られる。例えば、それは、ストリッピング域の濃縮相の上にある反応器中の希薄相にリサイクルされるであろう。C₆リッチ留分の少なくとも一部分はまた、それを主FCC原料の注入点の上流または下流（典型的にライザー - 中）に注入することによって、反応域中に導入されるであろう。C₆リッチ留分の少なくとも一部分はまた、二重ライザーFCCプロセス装置の第二のライザー中に導入されるか、またはそれは、原料ストリームと共に反応域中に注入されるであろう。

【0024】

次の実施例は、例証目的に対してのみ示され、いかなる意味においても本発明を限定するものとして解されるものではない。

【実施例】

【0025】

[実施例1]

試験を、FCCプロセス装置で三つの異なるストリームを用いて行い、プロピレンを製造した。三つのストリームは、キャットナフサA（軽質キャットナフサ）、キャットナフサB（重質キャットナフサ）、およびキャットナフサC（C₆リッチキャットナフサ）であった。試験では、FCCナフサストリームの留分がリサイクルされ、それが主原料インジェクターの上流に注入された。表1は、三つの異なるストリームの試験結果を示す。図1は、表1のデータからのプロピレン選択性を示す。平均プロピレン選択性は、キャットナフサCについては0.62、キャットナフサAについては0.37、およびキャットナフサBについては0.29であった。図2は、表1のデータからのリサイクルナフサに対するプロピレン収率を示す。プロピレン収率は、平均して、キャットナフサCについてはリサイクルナフサに対して9.5重量%、キャットナフサAについては6.0重量%、およびキャットナフサBについては5.1重量%であった。

【0026】

10

20

30

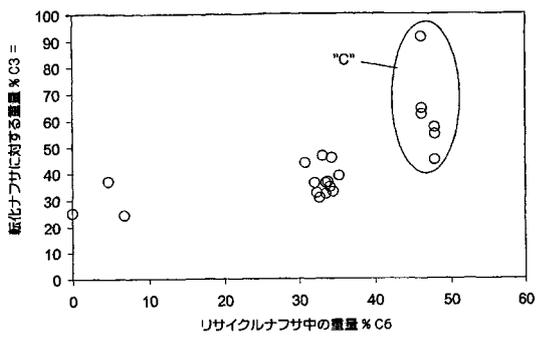
40

【 0 0 2 7 】

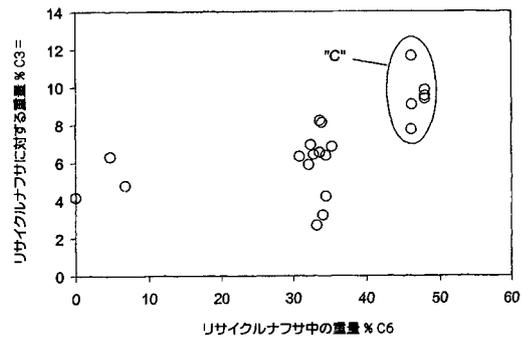
【 図 1 】 プロピレン 選択性のデータを示す。

【 図 2 】 リサイクルナフサに対するプロピレンの収率を示す。

【 図 1 】



【 図 2 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No CT/US2004/004266
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C10G11/05 C10G11/18		
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) IPC 7 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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/40672 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 13 July 2000 (2000-07-13) page 9, paragraph 1; claims 1,2,6,25,26; example 1 page 11, paragraph 2 page 13, lines 1-3	1-13
X	NICCUM P K ET AL: "MAXOFINTM: A NOVEL FCC PROCESS FOR MAXIMIZING LIGHT OLEFINS USING A NEW GENERATION ZSM-5 ADDITIVE" ANNUAL MEETING MOBIL TECHNOLOGY COMPANY NATIONAL PETROLEUM REFINES ASSOCIATION, NICCUM, XX, XX, March 1998 (1998-03), pages 1-1A, XP002927512 the whole document ----- -/-	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 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 23 July 2004		Date of mailing of the international search report 02/08/2004
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 Gilliquet, J-N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 CT/US2004/004266

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/79383 A (EXXONMOBIL RES & ENG CO) 25 October 2001 (2001-10-25) paragraph '0014! - paragraph '0018!; claim 1; table 3	1
A	EP 0 849 347 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 24 June 1998 (1998-06-24) page 3, line 38 - page 4, line 18; claim 1	1
A	US 6 093 867 A (ASPLIN JOHN ERNEST ET AL) 25 July 2000 (2000-07-25) column 4, paragraph 1; claim 1	1,7-9
A	US 5 087 349 A (GOELZER ALAN R ET AL) 11 February 1992 (1992-02-11) column 8, paragraph 3 - column 9, paragraph 2; claim 1	1
A	US 5 888 378 A (KOWALSKI JOCELYN ANNE) 30 March 1999 (1999-03-30) claims 1-8	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

CT/US2004/004266

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date			
WO 0040672	A	13-07-2000	US 2002003103 A1	10-01-2002			
			AU 766848 B2	23-10-2003			
			AU 2040700 A	24-07-2000			
			CA 2351382 A1	13-07-2000			
			CN 1332781 T	23-01-2002			
			EP 1153103 A1	14-11-2001			
			JP 2002534555 T	15-10-2002			
			WO 0040672 A1	13-07-2000			
			US 2002189973 A1	19-12-2002			
WO 0179383	A	25-10-2001	US 2002014438 A1	07-02-2002			
			AU 5325901 A	30-10-2001			
			CA 2402052 A1	25-10-2001			
			CN 1423686 T	11-06-2003			
			EP 1274810 A2	15-01-2003			
			JP 2003531242 T	21-10-2003			
			WO 0179383 A2	25-10-2001			
EP 0849347	A	24-06-1998	US 5846403 A	08-12-1998			
			CA 2220794 A1	17-06-1998			
			DE 69720932 D1	22-05-2003			
			DE 69720932 T2	18-12-2003			
			EP 0849347 A2	24-06-1998			
			JP 10273679 A	13-10-1998			
US 6093867	A	25-07-2000	AU 762178 B2	19-06-2003			
			AU 3667099 A	23-11-1999			
			BR 9910216 A	09-01-2001			
			CA 2329244 A1	11-11-1999			
			CN 1299402 T	13-06-2001			
			DE 69918139 D1	22-07-2004			
			EP 1112336 A1	04-07-2001			
			JP 2002513845 T	14-05-2002			
			TW 510894 B	21-11-2002			
			WO 9957225 A1	11-11-1999			
			US 6388152 B1	14-05-2002			
			US 5087349	A	11-02-1992	CA 1327177 C	22-02-1994
						DE 68908666 D1	30-09-1993
DE 68908666 T2	17-02-1994						
EP 0369536 A1	23-05-1990						
JP 1806348 C	10-12-1993						
JP 2269192 A	02-11-1990						
JP 5005876 B	25-01-1993						
US 5888378	A	30-03-1999	AU 741417 B2	29-11-2001			
			AU 6171498 A	12-10-1998			
			CA 2281534 A1	24-09-1998			
			DE 69823013 D1	13-05-2004			
			EP 0968256 A1	05-01-2000			
			JP 2001517255 T	02-10-2001			
			WO 9841595 A1	24-09-1998			

 フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, 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, HU, IE, IT, LU, MC, NL, 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 ヘンリー, ブライアン, エリク
 アメリカ合衆国, ルイジアナ州 70810, バトン ルージュ, ロングミードウ ドライブ 301

(72) 発明者 ケウセンコセン, パウル, エフ.
 アメリカ合衆国, テキサス州 77006, ヒューストン, ハウソーン 408

(72) 発明者 ラジスカ, フィリップ, エイ.
 アメリカ合衆国, テキサス州 77345, キングウッド, ウインド クリーク ドライブ 2020

F ターム(参考) 4H006 AA02 AC13 BA71 BA83 BA84 BC13 BC38 BD36 BD52 DA12
 4H029 BA02 BB03 BD05 BD08 CA00 DA00
 4H039 CA20 CK10