

明 細 書

発明の名称：軽質オレフィンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、軽質オレフィンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 原油から得られるナフサをクラッキングすることで、モノマー原料などの様々な化学品が製造されてきた。これらの化学品の中でも、エチレン及びプロピレン等の軽質オレフィンは、多種多様な用途を有するため、特に高い需要がある。中でも、プロピレンは高い価値を有するため、ナフサからプロピレンを選択的に製造する方法が研究され、代表的な例としてスチームクラッキングが知られている（例えば、特許文献1）。

[0003] アルコールから軽質オレフィンを得る方法として、ゼオライト等の触媒を用いる方法が報告されている。例えば、特許文献2では、プロピレンを効率よく安定に製造する方法として、エチレン及びエタノールから選ばれる少なくとも1種の原料、及び中間細孔径ゼオライト含有触媒を流動床反応器内で接触させてプロピレンを製造する方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2016-117800号公報

特許文献2：国際公開WO2009/037992号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、炭素数2又は3のオレフィンを効率的に精製する軽質オレフィンの製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、軽質オレフィンの製造方法において、各留分の組成を制御することで前述の課題を解決しうることを見出した。

[0007] 本発明は、以下の実施形態を包含する。

<1>

ナフサ原料を、分解炉に導入し、ナフサ分解留分を得るクラッキング工程と、

エタノールを含む原料を反応器に導入し、触媒と接触させることで、エチレン及びプロピレンを含むエタノール変換留分を得るエタノール変換工程と

、

前記ナフサ分解留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部と、前記エタノール変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させて合流留分を得る合流工程と、

前記合流留分又はそれに由来する留分を深冷分離設備に導入し、エチレン、及び、プロピレンを分離する深冷分離工程と、を含み、

前記合流工程における前記エタノール変換留分又はそれに由来する留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_E と、前記ナフサ分解留分又はそれに由来する留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_C との関係が、式(A)：

$$C_E > C_C \quad \cdots (A)$$

を満たす、軽質オレフィンの製造方法。

<2>

前記合流工程における前記含有率 C_E と、前記含有率 C_C との差($C_E - C_C$)が、5質量%以上である、<1>に記載の軽質オレフィンの製造方法。

<3>

前記エタノール変換留分中のプロピレン／エチレン質量比 P/E_E と、前記ナフサ分解留分中の P/E_C との関係が、式(α)：

$$-0.25 < (P/E_E - P/E_C) < 0.30 \quad \cdots (\alpha)$$

を満たす、<1>又は<2>に記載の軽質オレフィンの製造法。

<4>

前記エタノール変換留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{E_AP} と前記ナフサ分解留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{C_AP} との関係が、

式 (β-1) :

$$|C_{E_AP} - C_{C_AP}| < 20 \text{ 質量\%} \quad \dots (\beta-1)$$

を満たす、<1>~<3>のいずれかに記載の軽質オレフィンの製造方法。

<5>

ナフサ原料を、分解炉に導入し、ナフサ分解留分を得るクラッキング工程と、

エタノールを含む原料を反応器に導入し、触媒と接触させることで、エチレン及びプロピレンを含むエタノール変換留分を得るエタノール変換工程と、

前記ナフサ分解留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部と、前記エタノール変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させて合流留分を得る合流工程と、

前記合流留分又はそれに由来する留分を深冷分離設備に導入し、エチレン、及び、プロピレンを分離する深冷分離工程と、を含み、

前記エタノール変換留分中のプロピレン／エチレン質量比 P/E_E と、前記ナフサ分解留分中の P/E_C との関係が、式 (α) :

$$-0.25 < (P/E_E - P/E_C) < 0.30 \quad \dots (\alpha)$$

を満たし、

前記エタノール変換留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{E_AP} と前記ナフサ分解留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{C_AP} との関係が、式 (β-1) :

$$|C_{E_AP} - C_{C_AP}| < 20 \text{ 質量\%} \quad \dots (\beta-1)$$

を満たす、軽質オレフィンの製造方法。

<6>

前記エタノール変換留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{E_AP} と前記ナフサ分解留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{C_AP} との関係が、式 (β-2) :

$$0 \leq (C_{E_AP} - C_{C_AP}) < 20 \text{ 質量\%} \quad \dots (\beta-2)$$

を満たす、＜5＞に記載の軽質オレフィンの製造方法。

＜7＞

前記ナフサ分解留分又は前記合流留分を、第一の冷却塔に導入し、炭素数6以下のオレフィンを主に含む第一の冷却留分を得る第一の冷却工程、を含む＜1＞～＜6＞のいずれかに記載の軽質オレフィンの製造方法。

＜8＞

前記ナフサ分解留分、又は、前記合流留分又はそれに由来する留分を第二の冷却塔に導入し、炭素数4以下のオレフィンを主に含む第二の冷却留分を得る第二の冷却工程、を含む＜1＞～＜7＞のいずれかに記載の軽質オレフィンの製造方法。

＜9＞

前記エタノール変換留分を第三の冷却塔に導入し、炭素数6以下のオレフィンを主に含む冷却エタノール変換留分を得る第三の冷却工程、を含む＜1＞～＜8＞のいずれかに記載の軽質オレフィンの製造方法。

＜10＞

前記冷却エタノール変換留分を圧縮機により昇圧し、ガス成分として炭素数3以下のオレフィンを主に含む軽質エタノール変換留分を得て、液成分として炭素数4以上のオレフィンを主に含む重質エタノール変換留分を得る圧縮分離工程、を含む、＜9＞に記載の軽質オレフィンの製造方法。

＜11＞

前記重質エタノール変換留分の少なくとも一部を、前記原料の一部として前記反応器に導入するリサイクル工程、を含む、＜10＞に記載の軽質オレフィンの製造方法。

＜12＞

前記合流工程後、合流留分又はそれに由来する留分をソーダ洗浄塔に導入することで、洗浄留分を得る洗浄工程、を含む、＜1＞～＜11＞のいずれかに記載の軽質オレフィンの製造方法。

＜13＞

前記第二の冷却工程後、且つ、前記深冷分離工程前に、留分を昇圧する、第一の圧縮工程、を含む、＜1＞～＜12＞のいずれかに記載の軽質オレフィンの製造方法。

＜14＞

前記エタノール変換留分中のエチレン及びプロピレンの合計量に対する水素及びメタンの量の割合 O_E と、前記ナフサ分解留分中のエチレン及びプロピレンの合計量に対する水素及びメタンの量の割合 O_C との関係が、式（1）：

$$O_E < O_C \quad \cdots (1)$$

を満たす、

＜1＞～＜13＞のいずれかに記載の軽質オレフィンの製造方法。

＜15＞

下記（1）～（5）のいずれかを満たす、＜1＞～＜14＞のいずれかに記載の軽質オレフィンの製造方法。

（1）前記ナフサ分解留分を、第一の冷却塔に導入し、炭素数6以下のオレフィンを主に含む第一の冷却留分を得る第一の冷却工程と、

前記第一の冷却留分を第二の冷却塔に導入し、炭素数4以下のオレフィンを主に含む第二の冷却留分を得る第二の冷却工程と、を含み、

前記合流工程で、前記第二の冷却留分の少なくとも一部と、前記エタノール変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させる。

（2）前記ナフサ分解留分を、第一の冷却塔に導入し、炭素数6以下のオレフィンを主に含む第一の冷却留分を得る第一の冷却工程と、

前記合流留分又はそれに由来する留分を第二の冷却塔に導入し、炭素数4以下のオレフィンを主に含む第二の冷却留分を得る第二の冷却工程と、を含み、

前記合流工程で、前記第一の冷却留分の少なくとも一部と、前記エタノール変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させる。

（3）前記ナフサ分解留分を、第一の冷却塔に導入し、炭素数6以下のオレフィンを主に含む第一の冷却留分を得る第一の冷却工程と、

前記第一の冷却留分を第二の冷却塔に導入し、炭素数4以下のオレフィン
を主に含む第二の冷却留分を得る第二の冷却工程と、

前記第二の冷却工程における炭素数5以上の炭化水素を主に含む第二の重
質留分の少なくとも一部を第二の冷却塔に導入する循環工程と、

前記合流留分を第二の冷却塔に導入する第一の導入工程と、を含み、

前記合流工程で、前記第二の重質留分の少なくとも一部と、前記エタノール
変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させる。

(4) 前記合流留分又はそれに由来する留分を、第一の冷却塔に導入し、炭
素数6以下のオレフィンを主に含む第一の冷却留分を得る第一の冷却工程と
、

前記第一の冷却留分を第二の冷却塔に導入し、炭素数4以下のオレフィン
を主に含む第二の冷却留分を得る第二の冷却工程と、を含み、

前記合流工程で、前記ナフサ分解留分の少なくとも一部と、前記エタノール
変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させる。

(5) 前記ナフサ分解留分を、第一の冷却塔に導入し、炭素数6以下のオレ
フィンを主に含む第一の冷却留分を得る第一の冷却工程と、

前記第一の冷却留分を第二の冷却塔に導入し、炭素数4以下のオレフィン
を主に含む第二の冷却留分を得る第二の冷却工程と、

前記第二の冷却工程における炭素数5以上の炭化水素を主に含む第二の重
質留分の少なくとも一部を第一の冷却塔に導入する循環工程と、

前記合流留分を第一の冷却塔に導入する第二の導入工程と、を含み、

前記合流工程で、前記第二の重質留分の少なくとも一部と、前記エタノール
変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させる。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、炭素数2又は3のオレフィンを効率的に精製する軽質オ
レフィンの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法の概略を示すプロ

ック図である。

[図2]図 2 は、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法に用いられる製造設備の概略構成図である。

[図3]図 3 は、固定床一段断熱型反応器の概略構成図である。

[図4]図 4 は、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法に用いられる製造設備の概略構成図である。

[図5]図 5 は、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法に用いられる製造設備の概略構成図である。

[図6]図 6 は、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法に用いられる製造設備の概略構成図である。

[図7]図 7 は、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法に用いられる製造設備の概略構成図である。

[図8]図 8 は、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法に用いられる製造設備の概略構成図である。

[図9]図 9 は、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法に用いられる製造設備の概略構成図である。

[図10]図 1 0 は、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法に用いられる製造設備の概略構成図である。

[図11]図 1 1 は、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法に用いられる製造設備の概略構成図である。

[図12]図 1 2 は、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法に用いられる製造設備の概略構成図である。

[図13]図 1 3 は、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法に用いられる製造設備の概略構成図である。

[図14]図 1 4 は、従来の front-end demethanizer 方式の軽質オレフィンの製造方法に用いられる製造設備の概略構成図である。

[図15]図 1 5 は、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法に用いられる製造設備の概略構成図である。

[図16]図16は、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法に用いられる製造設備の概略構成図である。

[図17]図17は、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法に用いられる製造設備の概略構成図である。

[図18]図18は、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法に用いられる製造設備の概略構成図である。

[図19]図19は、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法に用いられる製造設備の概略構成図である。

[図20]図20は、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法に用いられる製造設備の概略構成図である。

[図21]図21は、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法に用いられる製造設備の概略構成図である。

[図22]図22は、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法に用いられる製造設備の概略構成図である。

[図23]図23は、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法に用いられる製造設備の概略構成図である。

[図24]図24は、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法に用いられる製造設備の概略構成図である。

[図25]図25は、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法に用いられる製造設備の概略構成図である。

[図26]図26は、従来の front-end depropanizer 方式の軽質オレフィンの製造方法に用いられる製造設備の概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明について、以下具体的に説明する。なお、本発明は以下の実施の形態（本実施形態）に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0011] 「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本明細書に段階的に記載さ

れている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値と任意に組み合わせることができる。

[0012] 「第一の」「第二の」といった修飾語が要素を区別するために使われることがありうるが、そうした修飾語は必ずしも何らかの特定の順序を示すものではない。

[0013] はじめに、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法について概説する。図1は、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法の概略を示すブロック図である。図1に示すように、本実施形態に係る製造方法は、ナフサクラッキングプロセスNと、エタノール変換プロセスEとが含まれる。

[0014] ナフサクラッキングプロセスNでは、クラッキングN1でナフサを熱分解した後、ナフサ分解留分の精製プロセスN2に供し、深冷分離N3によりエチレン及びプロピレンを分離する。深冷分離N3では、処理留分を冷却し、エチレン及びプロピレンを液化して、気体のメタン及び水素と液体のオレフィンとを分離する。深冷分離N3では、このようにナフサ分解留分の中では比較的軽質な留分の液化が必要となるため、留分の昇圧、及び留分の冷却が求められ、処理のために大きなエネルギーが求められる。

[0015] ナフサクラッキングプロセスNでは、既存のナフサクラッカー設備が用いられてもよい。例えば、当該ナフサクラッカー設備に、後述のエタノール変換プロセスにより得られるエタノール変換留分を導入する。

[0016] エタノール変換プロセスEは、例えば、エタノールを含む原料を、エチレン及びプロピレン等を含むエタノール変換留分へと変換する工程を含む。エタノール変換プロセスEにおいて、原料としてバイオエタノールを用いることで、植物由来のエタノール変換留分が得られる。ナフサクラッキングプロセスNを行う既存設備に対して、エタノール変換プロセスEを接続することで、石油由来原料の一部を、植物由来原料に置き換えることができる。また、例えば、エタノール変換プロセスEの操業条件を制御することで、目的化合物の製造量を変更せずに植物由来へと原料を転換できる。

[0017] 本実施形態においては、エタノール変換プロセスEにより得られるエタノ

ール変換留分又はそれに由来する留分をナフサクラッキングプロセスNに対して導入することで、深冷分離N3の負荷を軽減する。

[0018] ナフサクラッキングプロセスNとしては、いかなる工程が含まれていてもよいが、後述する工程において、例えば、クラッキング工程、第一の冷却工程、第二の冷却工程、合流工程、第一の圧縮工程、洗浄工程、深冷分離工程が含まれる。

[0019] エタノール変換プロセスEとしては、いかなる工程が含まれていてもよいが、後述する工程において、例えば、エタノール変換工程、精製工程、第三の冷却工程、第二の圧縮工程、蒸留工程、リサイクル工程が含まれる。

[0020] 「軽質オレフィン」とは、エチレン及びプロピレンからなる群より選ばれる少なくとも1種である。軽質オレフィンは、本実施形態に係る製造方法における目的化合物であるが、本実施形態に係る製造方法の特徴を活かす観点からは、プロピレンであることが好ましい。

[0021] 特定の留分との関係において、「それに由来する留分」とは、特定留分について、蒸留、冷却、圧縮等の何らかのプロセスを経た留分を意味する。

[0022] 留分の成分に関して「主に含む」とは、その留分中50質量%を超えて含有することを意味する。

[0023] なお、合流工程における、エタノール変換留分、又は、それに由来する留分中のエチレン及びプロピレンの含有率を C_E と表し、反応工程より得られた後に分離過程を経ていないエタノール変換留分中のエチレン及びプロピレンの含有率を C_{E_AP} と表す。また、合流工程におけるナフサ分解留分、又は、それに由来する留分中のエチレン及びプロピレンの含有率を C_C と表し、クラッキング工程より得られた後に分離過程を経ていないナフサ分解留分中のエチレン及びプロピレンの含有率を C_{C_AP} と表す。

[0024] 本実施形態の軽質オレフィンの製造方法は、以下に示す、実施形態A及び実施形態Bを包含する。

[0025] 一般的に、クラッキングによる軽質オレフィンの製造方法では、ナフサのクラッキングにより得られたナフサ分解留分から各種成分を分離精製して軽

質オレフィンを得る。この際に、様々なプロセスが適用され得るが、分離精製工程として、最終的に深冷分離により、高沸点成分を除去した留分を液化させて、水素及びメタンなどのオフガスを取り除くことで、エチレン及びプロピレンなどの炭素数2又は3のオレフィンを得る軽質オレフィンを製造する方法がある。この場合、更なる処理効率の向上が求められる。

[0026] 実施形態Aは、炭素数2又は3のオレフィン処理効率を高める軽質オレフィンの製造方法を提供することを課題とする。

[0027] 本発明者らは、軽質オレフィンの製造方法において、各留分の組成を制御することで前述の課題を解決しうることを見出した。

[0028] 実施形態Aに係る軽質オレフィンの製造方法では、合流工程における、エタノール変換留分又はそれに由来する留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_E と、ナフサ分解留分又はそれに由来する留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_C との関係が式(A)：

$$C_E > C_C \quad \cdots (A)$$

を満たす。このように式(A)を満たすことで、炭素数2又は3のオレフィン処理効率を高めることができる。また、式(A)を満たすことで、特に深冷分離工程におけるエネルギー負荷を低減させることができる。式(A)を満足するためには、例えば、エタノール変換留分をナフサ分解留分に合流させるに先立って、冷却する工程を設けることにより、 C_E を高めるように設計するのが好ましい。

[0029] ナフサクラッキングプロセスにおいては、ナフサをクラッキングした後に、精製プロセスを経て、深冷分離工程より軽質オレフィンが得られる。深冷分離工程では、深冷分離工程に導入される留分を圧縮機により昇圧し、エチレンの沸点以下に冷却することで軽質オレフィンを液化し、水素やメタンなどのオフガスと軽質オレフィンとを分離する。この昇圧、及び、冷却処理では、深冷分離工程に導入される留分の流量に応じて消費エネルギーが増加する。つまり、エタノール変換留分のエチレン及びプロピレンの含有率 C_E と、ナフサ分解留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_C との関係を上述のよ

うな範囲とすることで、深冷分離工程に導入される軽質オレフィン以外の化合物量を削減し、深冷分離工程に導入する留分中のエチレン及びプロピレンの含有率を高めることができ、軽質オレフィンの製造量が一定の場合に、導入される留分の流量が削減されることでより効率的に深冷分離を行うことができる。また、圧縮機はそのサイズにより限界処理量が決まっているが、深冷分離工程に導入される留分中の軽質オレフィンの含有率が向上することで、例えば、圧縮機のサイズを変更や改造工事を実施せずに、軽質オレフィンの製造量を向上させることができる。

[0030] 合流工程におけるナフサ分解留分は、軽質オレフィンの生産効率の観点で、軽質オレフィンの含有率が高いことが好ましく、例えば、 C_C が10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることが更に好ましい。

[0031] 実施形態Aに係る軽質オレフィンの製造方法では、合流工程における含有率 C_E と含有率 C_C との差($C_E - C_C$)は、好ましくは5質量%以上であり、より好ましくは10質量%以上であり、更に好ましくは20質量%以上である。差($C_E - C_C$)は、その上限は特に限定されないが、例えば、70質量%以下であってもよい。

[0032] 一般的に、クラッキングによる軽質オレフィンの製造方法では、ナフサのクラッキングにより得られたナフサ分解留分から各種成分を分離精製して軽質オレフィンを得る。ナフサからエタノールへの原料変換により軽質オレフィンの製造量変動し、精製系の稼働率が増減すると、圧縮機のサージニングや蒸留塔のフラッディングにより運転効率が著しく悪化する。

[0033] 実施形態Bに係る軽質オレフィンの製造方法では、エタノール変換留分中のプロピレン／エチレン質量比 P/E_E とナフサ分解留分中のプロピレン／エチレン質量比 P/E_C との関係が、式(α)：

$$-0.25 < (P/E_E - P/E_C) < 0.30 \quad \dots (\alpha)$$

を満たし、且つ、エタノール変換留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{E_AP} とナフサ分解留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{C_AP} との関

係が、式（ $\beta - 1$ ）：

$$|C_{E_AP} - C_{C_AP}| < 20 \text{ 質量\%} \quad \cdots (\beta - 1)$$

を満たす。このように式（ α ）と式（ $\beta - 1$ ）とを同時に満たすことで、精製系の稼働率を安定させることができる。式（ α ）と式（ $\beta - 1$ ）を同時に満たすためには、エタノール変換工程の反応温度（特に、反応器出口温度）、触媒量、触媒を調整するのが好ましい。ナフサ分解工程と比較して、エタノール変換工程はこれらの条件の変更による各変数（ P/E_E ）、 C_{E_AP} 等）の変動幅が大きいため、エタノール変換工程の条件を変更する方が有効である。

[0034] ナフサクラッキングプロセスにおいては、上述のように、深冷分離により軽質オレフィンを精製する。深冷分離工程に導入されるプロピレン、エチレン、及び、その他の成分との比率が、エタノール変換留分、又は、それに由来する留分の少なくとも一部が導入されるより前の比率と大きく異なる場合、各精製設備における稼働率が増減することで圧縮機のサージングや蒸留塔のフラッディングといった問題が生じる。したがって、効率的に軽質オレフィンを精製するためには、各精製設備における稼働率を一定とすることが求められる。つまり、エタノール変換留分中のプロピレン／エチレン質量比 P/E_E とナフサ分解留分中のプロピレン／エチレン質量比 P/E_C との関係を上述の式（ α ）のような範囲とし、エタノール変換留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{E_AP} とナフサ分解留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{C_AP} との関係を上述の式（ $\beta - 1$ ）のような範囲とすることで効率的に軽質オレフィンの精製を実施することができる。

[0035] 実施形態Bに係る軽質オレフィンの製造方法の中でも、軽質オレフィンの精製効率に優れるため、エタノール変換留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{E_AP} とナフサ分解留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{C_AP} との関係が、式（ $\beta - 2$ ）：

$$0 \leq (C_{E_AP} - C_{C_AP}) < 20 \text{ 質量\%} \quad \cdots (\beta - 2)$$

を満たすことが好ましい。

[0036] 実施形態Aに係る軽質オレフィンの製造方法の中でも、プロピレン精製設備、又は、エチレン精製設備の負荷を一定とすることで、軽質オレフィンの精製効率を損なわないため、エタノール変換留分中のプロピレン／エチレン質量比 P/E_E とナフサ分解留分中のプロピレン／エチレン質量比 P/E_C との関係が、上述の式（ α ）を満たすことが好ましい。また、エタノール変換留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{E_AP} とナフサ分解留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{C_AP} との関係が、上述の式（ $\beta - 1$ ）を満たすことが好ましい。

[0037] ナフサクラッキングプロセスNより製造されるナフサ分解留分を、エタノール変換プロセスEより製造されるエタノール変換留分で代替することで、特にバイオエタノールを原料とした場合に、石油原料からバイオマス原料への転換を図ることができる。一方で、エタノール変換留分への代替率が高くなることで各製品の製造量の変動し、圧縮機のサージングや蒸留塔のフラッディングといった問題が精製設備にて生じる。上述の式（ α ）、又は、上述の式（ $\beta - 1$ ）を満たす場合、上述の問題が生じることを抑制しつつ、エタノール変換留分の代替率を高めることができる。エタノール変換留分の代替率は、環境調和性に優れるため、10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることが更に好ましい。なお、エタノール変換留分の代替率は下式で算出する。

（エタノール変換留分の代替率）＝（エタノール変換留分中のエチレン製造量）／〔（エタノール変換留分中のエチレン製造量）＋（ナフサ分解留分中のエチレン製造量）〕

[0038] 実施形態A及び実施形態Bは、クラッキング工程とエタノール変換工程の生成物のいずれかの工程における組成に関するが、このような組成を有する各留分の精製工程、すなわちクラッキング工程由来の留分とエタノール変換工程由来の留分を如何に合流させて精製するかは特に限定されず、例えば以下に示す、第1実施形態、第2実施形態、第3実施形態、第4実施形態、及び第5実施形態と任意に組み合わせることが可能である。

- [0039] 第1実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法は、
ナフサ原料を、分解炉に導入し、ナフサ分解留分を得るクラッキング工程と、
前記ナフサ分解留分を、第一の冷却塔に導入し、炭素数6以下のオレフィンを主に含む第一の冷却留分を得る第一の冷却工程と、
前記第一の冷却留分を第二の冷却塔に導入し、炭素数4以下のオレフィンを主に含む第二の冷却留分を得る第二の冷却工程と、
エタノールを含む原料を反応器に導入し、触媒と接触させることで、エチレン及びプロピレンを含むエタノール変換留分を得るエタノール変換工程と、
前記第二の冷却留分の少なくとも一部と、前記エタノール変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させて合流留分を得る合流工程と、
前記合流留分又はそれに由来する留分を深冷分離設備に導入し、エチレン、及び、プロピレンを分離する深冷分離工程と、を含む。
- [0040] 第1実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法では、合流工程における、エタノール変換留分又はそれに由来する留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_E と、ナフサ分解留分又はそれに由来する留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_C との関係が式(A)：
- $$C_E > C_C \quad \cdots (A)$$
- を満たすことが好ましい。これにより、第1実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法によれば、炭素数2又は3のオレフィン処理効率を高めることができる。式(A)及び好ましい態様に関しては上述の実施形態Aに示すとおりである。
- [0041] また、第1実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法では、エタノール変換留分中のプロピレン／エチレン質量比 P/E_E とナフサ分解留分中のプロピレン／エチレン質量比 P/E_C との関係が、式(α)：
- $$-0.25 < (P/E_E - P/E_C) < 0.30 \quad \cdots (\alpha)$$

を満たし、且つ、エタノール変換留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{E_AP} とナフサ分解留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{C_AP} との関係が、式 $(\beta - 1)$:

$$|C_{E_AP} - C_{C_AP}| < 20 \text{ 質量\%} \quad \dots (\beta - 1)$$

を満たすことが好ましい。これにより、第1実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法によれば、精製系の稼働率を安定させることができる。式 (α) 、式 $(\beta - 1)$ 及び好ましい態様に関しては上述の実施形態Bに示すとおりである。

[0042] 第1実施形態における合流工程に示すように、ナフサ分解留分を生成後、第一の冷却工程において炭素数6超の成分を除去し、第二の冷却工程において炭素数4超の成分を更に除去した第二の冷却留分と、エタノール変換留分又はそれに由来する留分とを合流させる。ナフサ分解により製造されていた軽質オレフィンをエタノール変換に代替し、このように合流させる場合、代替前と比較し、第一の冷却工程及び第二の冷却工程に導入する質量流量を低減し、その冷却に必要な接触冷媒の量を低減させることでこれらの工程における処理に必要されるエネルギーを低減することができる。また、ナフサ分解により製造される軽質オレフィンに追加して、このように合流させる場合、第一の冷却工程及び第二の冷却工程の負荷を増加させずに、軽質オレフィンの製造量を増加させることができる。

[0043] 第2実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法は、
ナフサ原料を、分解炉に導入し、ナフサ分解留分を得るクラッキング工程と、

前記ナフサ分解留分を、第一の冷却塔に導入し、炭素数6以下のオレフィンを主に含む第一の冷却留分を得る第一の冷却工程と、

エタノールを含む原料を反応器に導入し、触媒と接触させることで、エチレン及びプロピレンを含むエタノール変換留分を得るエタノール変換工程と、

、

前記第一の冷却留分の少なくとも一部と、前記エタノール変換留分又はそ

れに由来する留分の少なくとも一部とを合流させて合流留分を得る合流工程と、

前記合流留分又はそれに由来する留分を第二の冷却塔に導入し、炭素数4以下のオレフィンを主に含む第二の冷却留分を得る第二の冷却工程と、

前記合流留分又はそれに由来する留分を深冷分離設備に導入し、エチレン、及び、プロピレンを分離する深冷分離工程と、を含む。

[0044] 第2実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法では、合流工程における、エタノール変換留分又はそれに由来する留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_E と、ナフサ分解留分又はそれに由来する留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_C との関係が式(A)：

$$C_E > C_C \quad \cdots (A)$$

を満たすことが好ましい。これにより、第2実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法によれば、炭素数2又は3のオレフィン処理効率を高めることができる。式(A)及び好ましい態様に関しては上述の実施形態Aに示すとおりである。

[0045] 第2実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法では、

エタノール変換留分中のプロピレン／エチレン質量比 P/E_E とナフサ分解留分中のプロピレン／エチレン質量比 P/E_C との関係が、式(α)：

$$-0.25 < (P/E_E - P/E_C) < 0.30 \quad \cdots (\alpha)$$

を満たし、且つ、エタノール変換留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{E_AP} とナフサ分解留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{C_AP} との関係が、式($\beta-1$)：

$$|C_{E_AP} - C_{C_AP}| < 2.0 \text{ 質量\%} \quad \cdots (\beta-1)$$

を満たすことが好ましい。これにより、第2実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法によれば、精製系の稼働率を安定させることができる。式(α)、式($\beta-1$)及び好ましい態様に関しては上述の実施形態Bに示すとおりである。

[0046] 第2実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法では、第二の冷却塔に導入

する前に、第一の冷却留分の少なくとも一部と、エタノール変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させる。エタノール変換留分に由来する留分に含まれる炭素数4超の成分の少なくとも一部は、第二の冷却工程において除去されるため、深冷分離に導入する留分中のエチレン及びプロピレンの割合を更に高めることができる。また、例えば、エタノール変換留分又はそれに由来する留分にエタノールなどの親水性の副生物が含まれている場合、水を接触冷媒とする第二の冷却塔にエタノール変換留分又はそれに由来する留分を導入することで、親水性の副生物を抽出することができ、軽質オレフィンの純度を向上させることができる。

- [0047] 第3実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法は、
- ナフサ原料を、分解炉に導入し、ナフサ分解留分を得るクラッキング工程と、
- 前記ナフサ分解留分を、第一の冷却塔に導入し、炭素数6以下のオレフィンを主に含む第一の冷却留分を得る第一の冷却工程と、
- 前記第一の冷却留分を第二の冷却塔に導入し、炭素数4以下のオレフィンを主に含む第二の冷却留分を得る第二の冷却工程と、
- 前記第二の冷却工程における炭素数5以上の炭化水素を主に含む第二の重質留分の少なくとも一部を第二の冷却塔に導入する循環工程と、
- エタノールを含む原料を反応器に導入し、触媒と接触させることで、エチレン及びプロピレンを含むエタノール変換留分を得るエタノール変換工程と、
- 、
- 前記第二の重質留分の少なくとも一部と、前記エタノール変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させて合流留分を得る合流工程と、
- 前記合流留分を第二の冷却塔に導入する第一の導入工程と、
- 前記第二の冷却留分又はそれに由来する留分を深冷分離設備に導入し、エチレン、及び、プロピレンを分離する深冷分離工程と、を含む。
- [0048] 第3実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法では、合流工程における、

エタノール変換留分又はそれに由来する留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_E と、ナフサ分解留分又はそれに由来する留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_C との関係が式（A）：

$$C_E > C_C \quad \dots (A)$$

を満たすことが好ましい。これにより、第3実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法によれば、炭素数2又は3のオレフィン処理効率を高めることができる。式（A）及び好ましい態様に関しては上述の実施形態Aに示すとおりである。

[0049] 第3実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法では、

エタノール変換留分中のプロピレン／エチレン質量比 P/E_E とナフサ分解留分中のプロピレン／エチレン質量比 P/E_C との関係が、式（ α ）：

$$-0.25 < (P/E_E - P/E_C) < 0.30 \quad \dots (\alpha)$$

を満たし、且つ、エタノール変換留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{E_AP} とナフサ分解留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{C_AP} との関係が、式（ $\beta - 1$ ）：

$$|C_{E_AP} - C_{C_AP}| < 2.0 \text{ 質量\%} \quad \dots (\beta - 1)$$

を満たすことが好ましい。これにより、第3実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法によれば、精製系の稼働率を安定させることができる。式（ α ）、式（ $\beta - 1$ ）及び好ましい態様に関しては上述の実施形態Bに示すとおりである。

[0050] 第3実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法では、循環工程における第二の重質留分の少なくとも一部と、エタノール変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させる。エタノール変換留分に由来する留分に含まれる炭素数4超の成分の少なくとも一部は、合流工程後、第二の冷却工程において除去されるため、深冷分離に導入する留分中のエチレン及びプロピレンの割合を更に高めることができる。循環工程において、第二の重質留分の少なくとも一部と、エタノール変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させることで、第一の冷却留分の少なくとも一部とエ

タノール変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させる場合と比較して、両成分の温度差を小さくし第二の重量留分の液化による体積変動を抑制することができる。

- [0051] 第4実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法は、
- ナフサ原料を、分解炉に導入し、ナフサ分解留分を得るクラッキング工程と、
- エタノールを含む原料を反応器に導入し、触媒と接触させることで、エチレン及びプロピレンを含むエタノール変換留分を得るエタノール変換工程と、
- 前記ナフサ分解留分の少なくとも一部と、前記エタノール変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させて合流留分を得る合流工程と、
- 前記合流留分又はそれに由来する留分を、第一の冷却塔に導入し、炭素数6以下のオレフィンを主に含む第一の冷却留分を得る第一の冷却工程と、
- 前記第一の冷却留分を第二の冷却塔に導入し、炭素数4以下のオレフィンを主に含む第二の冷却留分を得る第二の冷却工程と、
- 前記第二の冷却留を深冷分離設備に導入し、エチレン、及び、プロピレンを分離する深冷分離工程と、を含む。

- [0052] 第4実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法では、合流工程における、エタノール変換留分又はそれに由来する留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_E と、ナフサ分解留分又はそれに由来する留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_C との関係が式(A)：

$$C_E > C_C \quad \cdots (A)$$

を満たすことが好ましい。これにより、第4実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法によれば、炭素数2又は3のオレフィン処理効率を高めることができる。式(A)及び好ましい態様に関しては上述の実施形態Aに示すとおりである。

- [0053] 第4実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法では、

エタノール変換留分中のプロピレン／エチレン質量比 P/E_E とナフサ分解留分中のプロピレン／エチレン質量比 P/E_C との関係が、式 (α) :

$$-0.25 < (P/E_E - P/E_C) < 0.30 \quad \cdots (\alpha)$$

を満たし、且つ、エタノール変換留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{E_AP} とナフサ分解留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{C_AP} との関係が、式 (β-1) :

$$|C_{E_AP} - C_{C_AP}| < 2.0 \text{ 質量\%} \quad \cdots (\beta-1)$$

を満たすことが好ましい。これにより、第4実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法によれば、精製系の稼働率を安定させることができる。式 (α)、式 (β-1) 及び好ましい態様に関しては上述の実施形態Bに示すとおりである。

[0054] 第4実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法では、第一の冷却塔に導入する前に、ナフサ分解留分の少なくとも一部と、エタノール変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させる。エタノール変換留分に由来する留分に含まれる炭素数4超の成分は、合流工程後、第一の冷却工程及び第二の冷却工程において除去されるため、深冷分離に導入する留分中のエチレン及びプロピレンの割合を更に高めることができる。また、例えば、エタノール変換留分又はそれに由来する留分に親油性の副生物が含まれている場合、重油、分解ガソリン、又はこれらの混合物を接触冷媒とする第一の冷却塔にエタノール変換留分又はそれに由来する留分を導入することで、親油性の副生物を抽出することができ、軽質オレフィンの純度を向上させることができる。さらに、例えば、エタノール変換留分又はそれに由来する留分にエタノールなどの親水性の副生物が含まれている場合、水を接触冷媒とする第二の冷却塔にエタノール変換留分又はそれに由来する留分を導入することで、親水性の副生物を抽出することができ、軽質オレフィンの純度を向上させることができる。

[0055] 第5実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法は、
ナフサ原料を、分解炉に導入し、ナフサ分解留分を得るクラッキング工程

と、

前記ナフサ分解留分を、第一の冷却塔に導入し、炭素数 6 以下のオレフィンを含む第一の冷却留分を得る第一の冷却工程と、

前記第一の冷却留分を第二の冷却塔に導入し、炭素数 4 以下のオレフィンを含む第二の冷却留分を得る第二の冷却工程と、

前記第二の冷却工程における炭素数 5 以上の炭化水素を含む第二の重質留分の少なくとも一部を第一の冷却塔に導入する循環工程と、

エタノールを含む原料を反応器に導入し、触媒と接触させることで、エチレン及びプロピレンを含むエタノール変換留分を得るエタノール変換工程と、

前記第二の重質留分の少なくとも一部と、前記エタノール変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させて合流留分を得る合流工程と、

前記合流留分を第一の冷却塔に導入する第二の導入工程と、

前記第二の冷却留分又はそれに由来する留分を深冷分離設備に導入し、エチレン、及び、プロピレンを分離する深冷分離工程と、を含む。

第 5 実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法では、合流工程における、エタノール変換留分又はそれに由来する留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_E と、ナフサ分解留分又はそれに由来する留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_C との関係が式 (A) :

$$C_E > C_C \quad \cdots (A)$$

を満たすことが好ましい。これにより、第 5 実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法によれば、炭素数 2 又は 3 のオレフィン処理効率を高めることができる。式 (A) 及び好ましい態様に関しては上述の実施形態 A に示すとおりである。

[0056] 第 5 実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法では、

エタノール変換留分中のプロピレン／エチレン質量比 P/E_E とナフサ分解留分中のプロピレン／エチレン質量比 P/E_C との関係が、式 (α) :

$$-0.25 < (P/E_E - P/E_C) < 0.30 \quad \dots (\alpha)$$

を満たし、且つ、エタノール変換留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{E_AP} とナフサ分解留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{C_AP} との関係が、式 $(\beta - 1)$:

$$|C_{E_AP} - C_{C_AP}| < 20 \text{ 質量\%} \quad \dots (\beta - 1)$$

を満たすことが好ましい。これにより、第5実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法によれば、精製系の稼働率を安定させることができる。式 (α) 、式 $(\beta - 1)$ 及び好ましい態様に関しては上述の実施形態Bに示すとおりである。

[0057] 第5実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法では、循環工程における第二の重質留分の少なくとも一部と、エタノール変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させる。循環工程において、第二の重質留分の少なくとも一部と、エタノール変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させることで、ナフサ分解留分の少なくとも一部と接続する場合と比較して、両成分の温度差を小さくし第二の重量留分の液化による体積変動を抑制することができる。エタノール変換留分に由来する留分に含まれる炭素数4超の成分は、第一の冷却工程及び第二の冷却工程において除去されるため、深冷分離に導入する留分中のエチレン及びプロピレンの割合を更に高めることができる。また、例えば、エタノール変換留分又はそれに由来する留分に親油性の副生物が含まれている場合、重油、分解ガソリン、又はこれらの混合物を接触冷媒とする第一の冷却塔にエタノール変換留分又はそれに由来する留分を導入することで、親油性の副生物を抽出することができ、軽質オレフィンの純度を向上させることができる。さらに、例えば、エタノール変換留分又はそれに由来する留分にエタノールなどの親水性の副生物が含まれている場合、水を接触冷媒とする第二の冷却塔にエタノール変換留分又はそれに由来する留分を導入することで、親水性の副生物を抽出ことができ、軽質オレフィンの純度を向上させることができる。

[0058] 本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法では、第二の冷却工程後、且

つ、深冷分離工程前に、第一の圧縮工程を有する場合、本実施形態における合流工程であれば、エタノール変換留分又はそれに由来する留分の昇圧も、当該第一の圧縮工程で行うことができるため、エタノール変換留分をナフサクラッキングプロセスに導入するにあたり、設備導入負荷が軽減される。また、ナフサ分解留分又はそれに由来する留分と、エタノール変換留分又はそれに由来する留分とを、同一の圧縮工程で昇圧することで、合流留分の圧力調整が容易となる。

- [0059] 本実施形態では、式(1)： $O_E < O_C \cdots (1)$ の関係を満たす場合、エタノール変換留分のオフガス量が少ないため、エタノール変換留分の精製負荷を減らし、簡便な精製でナフサクラッキングプロセスにエタノール変換留分又はそれに由来する留分を導入することができる。
- [0060] 本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法は、好ましくは、精製後のエチレン及びプロピレン含有率 C_{E1} が、合流工程におけるナフサ分解留分又はそれに由来する留分中のエチレン及びプロピレン含有率よりも高くなるように前記エタノール変換留分を精製し、精製エタノール変換留分を得る精製工程と、を更に含む。当該工程を有することで、合流工程で合流させるエタノール変換留分に由来する留分中に含まれるエチレン及びプロピレン含有率 C_{E1} を高め、特に深冷分離工程におけるエネルギー負荷を低減させることができる。なお、本実施形態に係る製造方法は、エタノール変換工程後、かつ、合流工程前に精製工程を有することが好ましい。
- [0061] 精製工程は、好ましくは、前記エタノール変換留分を第三の冷却塔に導入し、炭素数6以下のオレフィンを主に含む冷却エタノール変換留分を得る第三の冷却工程を含む。冷却エタノール変換留分は、第三の冷却塔により、重質成分の除去された留分であり、例えば、第三の冷却塔の塔頂より得られる留分であることが好ましい。第三の冷却工程を有することで、合流工程で合流させるエタノール変換留分に由来する留分中に含まれるエチレン及びプロピレン含有率 C_{E1} を高めることができ、深冷分離工程における気体から液体へと相転移する物質を減らすことができるため、凝縮熱の発生を防ぐことが

でき、深冷分離工程で冷却を行うためのエネルギー負荷を低減させることができる。

[0062] 精製工程は、好ましくは、前記冷却エタノール変換留分を圧縮機により昇圧し、ガス成分として炭素数3以下のオレフィンを主に含む軽質エタノール変換留分を得て、液成分として炭素数4以上のオレフィンを主に含む重質エタノール変換留分を得る圧縮分離工程を含む。圧縮分離工程を有することで、合流工程で合流させるエタノール変換留分に由来する留分中に含まれるエチレン及びプロピレン含有率 C_{E1} を高めることができ、深冷分離工程における気体から液体へと相転移する物質を減らすことができるため、凝縮熱の発生を防ぐことができ、深冷分離工程で冷却を行うためのエネルギー負荷を低減させることができる。また、圧縮分離工程を有することで、合流工程で合流させるエタノール変換留分に由来する留分の量を削減することができ、深冷分離工程において昇圧、冷却する流量を削減し、深冷分離工程でのエネルギー負荷を低減することができる。

[0063] 本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法は、好ましくは、重質エタノール変換留分の少なくとも一部を、前記原料の一部として前記反応器に導入するリサイクル工程を含む。炭素数4以上のオレフィンを主に含む重質エタノール変換留分をエタノール変換工程で使用する反応器に導入することで、エタノール変換工程において導入するエタノール量を減らすことができる。特に、重質エタノール変換留分は、反応性の高い炭素数4以上のオレフィンを含むため、これらの成分が、エタノール変換工程における触媒により、更なる変換反応を起こし、エチレン及びプロピレンにも変換されうる。さらには、重質エタノール変換留分は、上述の第三の冷却工程を経ることで、炭素数が9以上の重質成分が取り除かれているため、エタノール変換工程で使用する反応器に導入したとしても、反応器内でのコーク発生の原因となりにくく、触媒の活性を維持しながら、原料を有効利用することができる。

[0064] 本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法は、好ましくは、合流工程後、合流留分をソーダ洗浄塔に導入することで、洗浄留分を得る洗浄工程を含

む。洗浄留分は、ソーダ洗浄塔により、洗浄液側へと溶出する成分の除去された留分であり、例えば、ソーダ洗浄塔の塔頂より得られる留分であることが好ましい。当該工程を経て、深冷分離工程を行うことで、合流留分に含まれる二酸化炭素や硫化水素など酸性気体を除去することができ、深冷分離工程で得られる軽質オレフィンの純度を向上させることができる。

[0065] 以下、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法の各工程について説明する。

[0066] 本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法は、前述のナフサクラッキングプロセスNとして、

ナフサ原料を、分解炉に導入し、ナフサ分解留分を得るクラッキング工程と、

深冷分離設備に導入し、エチレン及びプロピレンを分離する深冷分離工程と、を含む。

[0067] また、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法は、前述のナフサクラッキングプロセスNとして、任意で、

前記ナフサ分解留分を、第一の冷却塔に導入し、炭素数6以下のオレフィンを主に含む第一の冷却留分を得る第一の冷却工程と、

前記第一の冷却留分を第二の冷却塔に導入し、炭素数4以下のオレフィンを主に含む第二の冷却留分を得る第二の冷却工程と、

を有していてもよい。後述する洗浄工程に先んじて、第一の冷却工程、及び／又は、第二の冷却工程を設けることで、ソーダ洗浄塔に導入される留分を削減でき、ソーダ洗浄塔における洗浄の効率を向上させることができる。また、冷却工程を2段に分割して設けることで、冷却工程において得られる留分の温度や組成を制御することが容易となる。

[0068] また、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法は、前述のナフサクラッキングプロセスNとして、任意で、深冷分離設備への導入前に、

留分を昇圧する、第一の圧縮工程と、

留分をソーダ洗浄塔に導入することで、洗浄留分を得る洗浄工程と、

を有していてもよい。ソーダ洗浄塔では、留分に含まれる炭酸ガス等の酸成分を除去することで、深冷分離工程における分離効率を向上させることができる。また、洗浄工程に先んじて、第一の圧縮工程を設けることで、ソーダ洗浄塔に導入される留分体積を圧縮でき、ソーダ洗浄塔における運転効率を向上させることができる。

[0069] 一方、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法は、前述のエタノール変換プロセスEとして、

エタノールを含む原料を反応器に導入し、触媒と接触させることで、エチレン及びプロピレンを含むエタノール変換留分を得るエタノール変換工程、を含む。

[0070] 一方、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法は、前述のエタノール変換プロセスEとして、任意で、

エタノール変換留分を精製し、精製エタノール変換留分を得る精製工程を有していてもよい。精製工程を設けることで、エタノール変換留分中に含まれる目的化合物の濃度を増大することができ、深冷分離工程における精製効率が向上する。

[0071] 一方、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法は、前述のエタノール変換プロセスEにおける精製工程として、任意で、

前記エタノール変換留分を第三の冷却塔に導入し、炭素数6以下のオレフィンを含む冷却エタノール変換留分を得る第三の冷却工程と、を有していてもよい。第三の冷却工程を設けることで、エタノール変換留分、又は、それに由来する留分中に含まれる炭素数7以上の炭化水素の量を低減することができ、深冷分離工程における精製効率が向上する。

[0072] 一方、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法は、前述のエタノール変換プロセスEにおける精製工程として、任意で、

前記冷却エタノール変換留分を圧縮機により昇圧し、ガス成分として炭素数3以下のオレフィンを主に含む軽質エタノール変換留分を得て、液成分として炭素数4以上のオレフィンを主に含む重質エタノール変換留分を得る圧

縮分離工程を有していてもよい。圧縮分離工程を設けることで、エタノール変換留分、又は、それに由来する留分中に含まれる炭素数4以上の炭化水素の量を低減することができ、深冷分離工程における精製効率が向上する。

[0073] 実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法は、前述のエタノール変換プロセスEとして、任意で、

上述の重質エタノール変換留分の少なくとも一部を、前記原料の一部として前記反応器に導入するリサイクル工程を有していてもよい。リサイクル工程を設けることで、重質エタノール変換留分に含まれるオレフィンを目的化合物へと変換することができ、原料エタノールあたりのエチレン及びプロピレンの製造効率が向上する。

[0074] 本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法は、

ナフサ分解留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部と、エタノール変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させて合流留分を得る合流工程を含む。

つまり、エタノール変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部をナフサクラッキングプロセスに合流させることで、エタノール由来の原料を用いるとともに、効率的に深冷分離を行う。

当該合流工程は、後述するとおり、ナフサクラッキングプロセスにおけるいずれかの段階で行う。

[0075] なお、上述の実施形態の説明では、各工程の整理の説明のため、本技術分野におけるナフサクラッキングN、エタノール変換プロセスEの一般的なカテゴリに分けて説明したが、本実施形態に係る各工程は、ナフサクラッキングN、エタノール変換プロセスEのいずれに属していてもよい。

[0076] 本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法は、例えば、図2に示される製造設備により実現される。軽質オレフィン製造設備は、分解炉11と、第一の冷却塔12と、第二の冷却塔13と、第一の圧縮機14と、ソーダ洗浄塔15と、深冷分離設備16とを有する。また、軽質オレフィン製造設備は、反応器21と、第三の冷却塔22とを有する。

以下、製造設備を用いた場合を例にとり、本実施形態に係る各工程について、詳細に説明する。

[0077] <クラッキング工程>

分解炉 11 では、前述のクラッキング工程が行われる。

[0078] (ナフサ原料)

本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法では、ナフサ原料が用いられる。ナフサ原料は、少なくともナフサを含む。ナフサとは、沸点範囲が 30 ～ 230℃ 程度の炭化水素の混合物であり、その沸点範囲により軽質ナフサと重質ナフサとに分けられるが、どちらを使用してもよい。ナフサ原料は、好ましくは炭素数 2 ～ 40 の炭化水素を含み、より好ましくは炭素数 2 ～ 30 の炭化水素を含み、更に好ましくは炭素数 5 ～ 12 の炭化水素を含む。ナフサ原料の沸点は、例えば、30 ～ 230℃ の範囲であってもよい。ナフサ原料は、特に限定されないが、一般的には、石油から得られる化石資源由来である。また、動植物油の分解で得られるバイオナフサを使用することもできる。

[0079] ナフサ原料は、コークの副生量を低減できる観点より、希釈スチームを含むことが好ましい。希釈スチームの供給量は、ナフサに対して質量比で 0.1 ～ 1.0 であることが好ましく、0.3 ～ 0.6 であることがより好ましい。

[0080] クラッキング工程における、分解方式としては、特に限定されないが、加熱したナフサを 950℃ 以上に加熱した水蒸気と接触させることで熱分解するスチームクラッキング法、高温に加熱した粒状熱媒体とナフサとを移動層で接触させて熱分解する移動層法が挙げられる。スチームクラッキング法としては、例えば、ナフサと水蒸気とを加熱管内に流通させ、管壁からの加熱で熱分解する管式加熱法が挙げられる。また、各方法において、熱分解を促進するために触媒を用いてもよい。

[0081] 分解炉 11 には、上述のナフサ原料が導入され、ナフサ原料とともに水蒸気を更に導入してもよい。この際、水蒸気の導入量は、ナフサ原料 100 質量

部に対して、好ましくは20～100質量部であり、より好ましくは30～70質量部であり、より好ましくは35～60質量部である。水蒸気の導入量を上述の範囲とすることで、炭素質物質の生成を抑制することができる。

[0082] 分解炉における処理温度は、好ましくは700～1000℃であり、より好ましくは750～950℃であり、更に好ましくは800～900℃である。当該温度範囲とすることで、ナフサの熱分解が良好に進行し、且つ、メタン等の軽質成分の生成を抑制することができる。また、ナフサ原料の沸点に応じて処理温度を制御することで、分解シビリティを制御し、エチレンとプロピレンとの比率を好適な範囲とすることができる。ナフサ分解におけるエチレンとプロピレンとの質量比率（P/E質量比）は、特に限定されないが、0.3～1.0であることが好ましい。

[0083] 分解炉における反応圧力は、好ましくは0.01～1.5MPaGであり、より好ましくは0.05～0.5MPaGであり、更に好ましくは0.07～0.2MPaGである。

[0084] <第一の冷却工程>

分解炉11で得られたナフサ分解留分は、第一の冷却塔12に導入される。また、第一の冷却塔12の導入前に、後流の精製設備からリサイクルされるエタンやプロパンなどの軽質オレフィンにナフサ分解留分と混合してもよい。第一の冷却塔12では、前述の第一の冷却工程が行われ、炭素数6以下のオレフィンを主に含む第一の冷却留分を得る。第一の冷却塔12では、ナフサ分解留分を冷却することで、過剰な分解の進行を抑制することができ、更には炭素数6超のオレフィンの少なくとも一部が除去される。

[0085] 第一の冷却塔12では、重油、分解ガソリン、又はこれらの混合物と、ナフサ分解留分とを接触させることで、冷却することが好ましい。

[0086] 第一の冷却塔12による処理後の第一の冷却留分の圧力は、好ましくは0.01～1.5MPaGであり、より好ましくは0.05～0.5MPaGであり、更に好ましくは0.07～0.2MPaGである。

[0087] 第一の冷却塔12における処理後の第一の冷却留分の温度は、炭素数6超

のオレフィンの除去効率に優れる観点から、好ましくは50～300℃、より好ましくは100～200℃、更に好ましくは105～160℃である。

[0088] <第二の冷却工程>

第一の冷却塔12で得られた第一の冷却留分は、第二の冷却塔13に導入される。第二の冷却塔13では、前述の第二の冷却工程が行われ、第一の冷却留分を冷却することで、炭素数4超のオレフィンの少なくとも一部が除去され、炭素数4以下のオレフィンを主に含む第二の冷却留分を得る。また、この時、塔底からは炭素数5以上の炭化水素を主に含む第二の重質留分と水とが主に得られる。

[0089] 第二の冷却塔13では、水と、第一の冷却留分とを接触させることで、冷却することが好ましい。

[0090] 第二の冷却塔13による処理後の第二の冷却留分の圧力は、好ましくは0.01～1.5MPaGであり、より好ましくは0.05～0.5MPaGであり、更に好ましくは0.07～0.2MPaGである。

[0091] 第二の冷却塔13における処理後の第二の冷却留分の温度は、炭素数4超のオレフィンの除去効率に優れる観点から、好ましくは10～100℃、より好ましくは30～90℃である。

[0092] <第一の圧縮工程>

第二の冷却塔13で得られた第二の冷却留分は、第一の圧縮機14に導入される。第一の圧縮機14では、前述の圧縮工程が行われ、第二の冷却留分を昇圧する。第一の圧縮工程は、深冷分離設備への導入前に行われればよいが、第二の冷却工程後に、第二の冷却留分含む留分が第一の圧縮機14へ導入されることが好ましい。第一の圧縮機14では、例えば、一台の圧縮機により、第二の冷却留分を昇圧してもよいし、例えば2～4台の複数の圧縮機により段階的に第二の冷却留分を昇圧してもよい。第一の圧縮工程では、第二の冷却留分をガス成分として昇圧できる他、炭素数5以上の炭化水素など第二の冷却留分中に含まれる高沸点成分が液化した液体成分が得られることがある。このように、昇圧により高沸点成分を除去することで、第二の冷却

留分中の炭素数3以下のオレフィンの濃度を向上させることができる。

[0093] 第一の圧縮機14による処理後の第二の冷却留分の圧力は、好ましくは0.10～10.0MPaGであり、より好ましくは0.20～5.0MPaGであり、更に好ましくは0.50～1.5MPaGである。

[0094] <第一の循環工程>

本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法は、第二の冷却工程における炭素数5以上の炭化水素を主に含む第二の重質留分の少なくとも一部を第一の冷却塔に導入する第一の循環工程を有していてもよい。第二の重質留分には、芳香族化合物などの重質な目的化合物が含まれる。第一の循環工程における第二の重質留分の第一の冷却塔への循環量を増加させるとこれら重質な目的化合物の生産効率は低下する。一方で、循環量を増加させると、第二の重質留分に含まれる炭素数4以下のオレフィンの一部を深冷分離工程へと導入することができることから、これらオレフィンの生産効率が向上する。したがって、芳香族化合物などの重質な目的化合物と炭素数4以下のオレフィンとの生産バランスを考慮し、第一の循環工程における循環量が決定されることが好ましい。第一の循環工程における循環量は、プロピレンの生産効率に優れる観点から、第二の重質留分に対して20～90質量%であることが好ましく、30～90質量%であることがより好ましく、40～90質量%であることが更に好ましい。

[0095] <第二の循環工程>

本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法は、第二の冷却工程における炭素数5以上の炭化水素を主に含む第二の重質留分の少なくとも一部を第二の冷却塔に導入する第二の循環工程を有していてもよい。なお、当該循環工程では、前述の第一の圧縮工程において、発生する液体成分を合流させて、第二の冷却塔に導入してもよい。第二の重質留分には、芳香族化合物などの重質な目的化合物が含まれる。第一の循環工程における第二の重質留分の第一の冷却塔への循環量を増加させるとこれら重質な目的化合物の生産効率は低下する。一方で、循環量を増加させると、第二の重質留分に含まれる炭素

数4以下のオレフィンの一部を深冷分離工程へと導入することができることから、これらオレフィンの生産効率が向上する。従って、芳香族化合物などの重質な目的化合物と炭素数4以下のオレフィンとの生産バランスを考慮し、第二の循環工程における循環量が決定されることが好ましい。第二の循環工程における循環量は、プロピレンの生産効率に優れる観点から、第一の圧縮工程における液成分と第二の重質留分との合計量に対して、20～90質量%であることが好ましく、30～90質量%であることがより好ましく、40～90質量%であることが更に好ましい。

[0096] <洗浄工程>

洗浄工程では、深冷分離設備導入前に留分をソーダ洗浄塔15に導入することで、洗浄留分を得る。洗浄工程では、ソーダ洗浄塔15による処理によって、留分中の二酸化炭素などの酸性成分を取り除くことができる。二酸化炭素はエチレンよりも沸点が高いことから、二酸化炭素が深冷分離に導入されると、オレフィンと二酸化炭素を分離することが困難となる。従って、深冷分離設備導入前に、留分中の二酸化炭素を除去することが好ましい。洗浄工程は、深冷分離設備への導入前に行われればよいが、ソーダ洗浄塔の操作が容易となることから、第一の圧縮工程の後に設けられることが好ましい。

[0097] ソーダ洗浄塔15では、留分と水酸化ナトリウム水溶液とを接触させることで、洗浄留分を得ることが好ましい。留分中の二酸化炭素などの酸性成分を取り除くことができるよう、水酸化ナトリウムの量は適宜選択することができる。

[0098] <深冷分離工程>

深冷分離工程では、留分を深冷分離設備に導入し、エチレン及びプロピレンを分離する。ここで、洗浄工程又は深冷分離工程において導入する留分は、合流留分又はそれに由来する留分であることが好ましい。「合流留分」とは、前述の合流工程により得られる留分である。また、ここで、「それに由来する留分」とは、合流留分をソーダ洗浄塔などの精製設備により、更に精製した留分を意味する。

- [0099] 深冷分離は、一般的に、極低温、高圧条件下で蒸留操作を行うことで、成分を分離する。例えば、極低温・高圧条件で、留分を液化し、軽質オレフィンから水素とメタンの分離をおこなう。
- [0100] 深冷分離工程では、更に脱メタン塔、脱エタン塔、エチレン精留塔、脱プロパン塔、プロピレン精留塔等を通じてエチレン及びプロピレンなどの軽質オレフィンが分離される。
- [0101] ナフサクラッカーの精製系は、front-end demethanizer方式とfront-end depropanizer方式とがある。以下、各方式における装置構成の一例を説明するが、各分離塔の有無や順序はこれに限定されない。
- [0102] front-end demethanizer方式の精製系では、例えば、以下の手順で軽質オレフィンを精製する。まず、圧縮機により圧縮された導入留分を冷却器に導入することで、導入留分中の軽質オレフィンの少なくとも一部を液化させると同時に、水素の少なくとも一部を除去する。当該留分を脱メタン塔に導入し、塔底より軽質オレフィンを主に含む脱メタン留分と、塔頂より水素とメタンとを含むオフガス留分とを得る。得られた脱メタン留分を脱エタン塔に導入し、塔頂よりエチレンを主に含むエチレン留分と、塔底より炭素数3以上のオレフィンを主に含む脱エタン留分とを得る。得られたエチレン留分を、エチレン精留塔に導入し、エチレンとエタンとを分離することで精製エチレンを得る。得られた脱エタン留分を、脱プロパン塔に導入し、塔頂よりプロピレンを主に含むプロピレン留分と、塔底より炭素数4以上のオレフィンを主に含む脱プロパン留分を得る。得られたプロピレン留分は、プロピレン精留塔に導入し、プロピレンとプロパンとを分離することで精製プロピレンを得る。得られた脱プロパン留分は、脱ブタン塔に導入され、炭素数4のオレフィンが得られる。
- [0103] front-end depropanizer方式の精製系では、例えば、以下の手順で軽質オレフィンを精製する。front-end depropanizer方式の精製系では、留分を、炭素数3以下の炭化水素を

主に含む導入留分と、炭素数 3 以上の炭化水素を主に含む迂回留分とに分離することで、深冷分離工程への導入量を低減し、深冷分離に係るエネルギー消費を削減することができる。つまり、例えば、図 15 に示すように、front-end depropanizer 方式の精製系では、留分を第一の蒸留塔 17 に導入することで、深冷分離工程へと導入される導入留分を分離する。また、第一の蒸留塔 17 の塔底より、深冷分離工程を迂回して後流の設備へと導入される迂回留分を得る。第一の蒸留塔 17 では、例えば、一塔の蒸留塔により、分離操作を実施してもよいし、例えば 2～4 塔の複数の蒸留塔により段階的に分離操作を実施してもよい。そして、得られた導入留分を、圧縮機により圧縮した後に冷却器に導入することで、導入留分中の軽質オレフィンの少なくとも一部を液化させると同時に、水素の少なくとも一部を除去する。導入留分を冷却及び圧縮した後は、front-end demethanizer 方式の精製系と同様に処理することで導入留分より目的化合物を分離することができる。また、front-end depropanizer 方式の精製系では、第一の蒸留塔 17 より得られた導入留分を、脱エタン塔に導入することで更に精製した後、深冷分離工程へと導入することができる。このように、第一の蒸留塔 17 に追加して、導入留分の精製を実施することで、深冷分離工程に係るエネルギー消費を削減することができる。

[0104] <エタノール変換工程>

他方、反応器 21 に、エタノールを含む原料を導入する。反応器 21 内では、前述のエタノール変換工程が行われる。反応器 21 内で、エタノールを含む原料を触媒と接触させることで、エチレン及びプロピレンを含むエタノール変換留分が得られる。

[0105] (原料：エタノール変換工程)

エタノール変換工程では、エタノールを含む原料を用いる。エタノールは、種々の方法で製造されたものを使用することができる。これらの中でも、環境調和性に優れる観点から、バイオエタノールを使用することが好ましい

。近年、サステナブルな社会の実現のため、乃至は温室効果ガスの排出抑制のため、原油などの化石資源から、再生可能な植物由来の資源へと置き換えることの重要性が改めて認識されている。そこで再生可能な植物由来の資源から得られるバイオエタノールを用いて、従来原油などの化石資源を用いて製造されてきた化学品を製造することが可能となる。

- [0106] 原料中、エタノールの含有量は、原料全量に対して、好ましくは30～100質量%であり、より好ましくは40～100質量%であり、更に好ましくは50～100質量%である。
- [0107] 原料として、エチレン及びエタノールを含有する原料を用いてもよい。当該原料を用いることで、断熱型反応器を使用し、反応器内の温度を制御して収率よくプロピレンを製造することができる。また、原料は炭素数4～6のオレフィンを含有してもよい。
- [0108] 原料中、エチレン／エタノールのモル比は、好ましくは0.05～2.5であり、より好ましくは0.20～2.0であり、更に好ましくは0.30～1.8であり、より更に好ましくは0.30～1.5である。
- [0109] エタノール変換工程において、原料は、炭素数4～6のオレフィン、エタノール以外の炭素数1～6の含酸素化合物を含んでいてもよい。エタノール以外の炭素数1～6の含酸素化合物としては、例えば、メタノール、プロパノール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテルが挙げられる。これらの化合物は、反応器内の触媒と接触させることでエチレン及びプロピレン等の目的化合物を与えることができる。
- [0110] 原料は、パラフィンなどの飽和脂肪族炭化水素、炭素数7以上のオレフィン、炭素数7以上の含酸素化合物を含んでいてもよい。これら飽和脂肪族炭化水素、炭素数7以上のオレフィン、及び炭素数7以上の含酸素化合物は、エチレン及びエタノールと同様に触媒と接触させることで、脱水素反応や脱水反応の組合せによりプロピレン等の目的化合物へと変換され得るが、前述の炭素数4～6のオレフィン、エタノール以外の炭素数1～6の含酸素化合物よりも反応性が低い。

[0111] また、原料にはエタノール変換工程より得られた炭素数3以上のオレフィンを含有する反応ガスから炭素数4以上のオレフィンの全量又は一部を分離工程により分離したものを含むことができる。このように、所謂、リサイクル反応システムを用いることにより、オレフィン原料の有効利用を図ることができる。

[0112] 原料は、エタノール変換工程によってプロピレン等の目的化合物へと変換され得る上述の原料の他に、窒素などの不活性ガスなどを含んでもよい。そのほか、原料は、希釈ガスとして、水素、メタンを含んでいてもよいが、水素希釈は行わないことが好ましい。水素は触媒のコーキング劣化を抑制するために使用されることがある。

[0113] エタノール変換工程では、原料は水を含んでもよい。混合原料に含まれるエチレン及びエタノールは種々の製造方法によって製造されることから、「製造工程で発生した水」を含有していてもよい。ここでの「製造工程で発生した水」とは、エチレン及び／又はエタノールの製造過程において発生し、除去されていない水分のことをいう。

[0114] エタノール変換工程では、「製造工程で発生した水」に追加して混合原料に水蒸気を含ませることができる。水蒸気はオレフィン分圧を低下させることでコーキング劣化を抑制し、低級オレフィンの収率を向上させる効果がある。一方で、水蒸気はゼオライトの脱アルミニウムを促進する可能性があるため、好ましくは「製造工程で発生した水」に追加して混合原料に水蒸気を含ませない。

[0115] 本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法は、エタノール変換留分中のエチレン及びプロピレンの合計量に対する水素及びメタンの量の割合 O_E と、ナフサ分解留分中のエチレン及びプロピレンの合計量に対する水素及びメタンの量の割合 O_C との関係が、式(1)：

$$O_E < O_C \quad \cdots (1)$$

を満たすことがこのましい。当該条件を満たすことにより、深冷分離における処理エネルギーを軽減する軽質オレフィンの製造方法を提供することがで

きる。

- [0116] ナフサクラッキングプロセスにおいては、ナフサをクラッキングした後に、精製プロセスを経て、深冷分離工程より軽質オレフィンが得られる。深冷分離工程では、深冷分離工程に導入される留分を圧縮機により昇圧し、当該圧力におけるエチレンの沸点以下に当該留分を冷却することで当該留分中の軽質オレフィンを液化し、気液分離により水素やメタンなどのオフガスと軽質オレフィンとを分離する。この昇圧、及び、冷却処理では、深冷分離工程に導入される留分の流量に応じて消費エネルギーが増加する。つまり、エタノール変換留分中のエチレン及びプロピレンの合計量に対する水素及びメタンの量の割合 O_E と、ナフサ分解留分中のエチレン及びプロピレンの合計量に対する水素及びメタンの量の割合 O_C との関係を上述のような範囲とすることで、深冷分離工程に導入する留分中の水素及びメタンの割合を低くすることができるので、軽質オレフィンの製造量が一定の場合に、導入される留分中の水素及びメタンの流量が削減されることでより効率的に深冷分離を行うことができる。
- [0117] 本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法における、割合 O_C と割合 O_E との差 $(O_C - O_E)$ は、精製効率に優れる観点から、好ましくは5質量%以上であり、より好ましくは10質量%以上であり、更に好ましくは20質量%以上である。当該差 $(O_C - O_E)$ を有することで、深冷分離工程に導入する留分中の水素及びメタンの割合を低くすることができるので、効率的に深冷分離を行うことができる。なお、差 $(O_C - O_E)$ は、その上限は特に限定されないが、70質量%以下であってもよい。
- [0118] 本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法における、エタノール変換留分中のプロピレン／エチレン質量比 P/E_E と、ナフサ分解留分中のプロピレン／エチレン質量比 P/E_C との差 $|P/E_C - P/E_E|$ は、好ましくは0.2以下、より好ましくは0.1以下、更に好ましくは0.05以下である。差 $|P/E_C - P/E_E|$ は、その下限値は特に限定されず、例えば、0以上（つまり、同一割合）であってもよい。

[0119] (断熱型反応器)

エタノール変換工程では、反応器は、特に限定されないが、エネルギー消費が少ないため、断熱型反応器であることが好ましい。断熱型反応器に関しては、*Adiabatic Fixed-Bed Reactors* (Elsevier, 2014, Ch. 1, P. 4, L. 5~24 ISBN: 978-0-12-801306-9) の記載を参照することができる。断熱型反応器の例としては、固定床断熱型反応器、移動床断熱型反応器、流動床断熱型反応器が挙げられるが、本実施形態の方法には固定床断熱型反応器が好ましい。固定床断熱型反応器の中でも固定触媒床が一段だけの固定床一段断熱型反応器がより好ましい。反応に伴い触媒上には炭素質（コーク）が蓄積するため、反応を継続しながらこの炭素質の燃焼除去が可能な多塔切り替え式の固定床一段断熱型反応器が好ましい。

[0120] 図3は、固定床一段断熱型反応器の概略構成図である。固定床一段断熱型反応器211は、外周に断熱材216が設けられた反応筐体212と、触媒床213と、反応器入口214と、反応器出口215とを備える。反応筐体212は、外周に断熱材216が設けられることで、反応器内の熱を外部に逃がさない。本実施形態に係る製造方法においては、反応による発熱及び吸熱により反応器内の温度を制御することができる。

[0121] 触媒床213には、後述する触媒が充填される。触媒床213の触媒床入口219aに接する直前に第1シース熱電対217が設けられる。触媒床213の触媒床出口219bを通過した直後に第2シース熱電対218が設けられる。これらの熱電対により、触媒床入口219aに接触する直前の混合原料と触媒床出口219bを通過した直後の反応ガスの温度を測定する。触媒床213は、多段式であってもよいが、図3に示すとおり一段型であることが好ましい。

[0122] 固定床一段断熱型反応器211では、反応器入口214から混合原料を導入し、触媒床213と接触させ、反応器出口215から反応ガスを取り出す。

[0123] エタノール変換工程における反応温度は、反応性を高めながら、コーキング劣化を抑制する観点から、好ましくは300～600℃であり、より好ましくは450～590℃であり、更に好ましくは500～580℃である。なお、反応温度は、計算式：〔触媒床の入口温度＋触媒床の出口温度〕／2により算出する値である。なお、触媒床の入口温度とは、断熱型反応器に充填されている触媒床に原料流体が接する直前の混合原料の温度である。触媒床の出口温度とは、反応ガスが触媒床を通過した直後の反応ガスの温度である。ここでいう混合原料及び反応ガスの温度とは、流体の流れ方向に垂直な平面において、反応器の中心を0とし、反応器の中心から反応器内壁面までの距離をdとすると、0d～0.8dの間における温度を指す。

[0124] エタノール変換工程における反応圧力は、好ましくは0.01～3.0MPaGであり、より好ましくは0.01～1.0MPaGである。

[0125] エタノール変換工程における原料の供給速度は、触媒の質量基準の空間速度（WHSV）で、好ましくは0.1～1000hr⁻¹であり、より好ましくは0.1～500hr⁻¹であり、更に好ましくは0.5～100hr⁻¹である。エタノール変換工程では、下式のように、エタノールをエチレンとして換算した上でWHSVを算出している。

[0126]
$$WHSV \text{ (hr}^{-1}\text{)} = \text{原料供給質量流量 (kg/hr)} / \text{触媒量 (kg)}$$
$$\text{原料供給質量流量 (kg/hr)} = \text{エチレン流量 (kg/hr)} + \text{エチレン換算エタノール流量 (kg/hr)} + \text{炭素数4～6のオレフィン流量 (kg/hr)} + \text{エタノール以外の炭素数1～6の含酸素化合物流量 (kg/hr)}$$

$$\text{エチレン換算エタノール流量 (kg/hr)} = \text{エタノール流量 (kg/hr)} \times \text{エチレン分子量 (g/mol)} / \text{エタノール分子量 (g/mol)}$$

[0127] （触媒）

エタノール変換工程における触媒は、オレフィン及びエタノールをプロピレン等の目的化合物へと変換する触媒能を示す固体触媒である。このような触媒としては、触媒の熱耐久性及びプロピレン選択性に優れる観点から、ゼ

オライト含有触媒が好ましい。従来のゼオライトによるオレフィン製造に共通する課題として、炭化水素との反応によりゼオライト細孔内部に重質な炭素質(コーク)が蓄積し失活するコーキング劣化が挙げられる。触媒性能を再生するためには酸素分子を含有する雰囲気下でコークを燃焼除去することが好ましいが、このコーク燃焼に伴いゼオライトの構造崩壊が進行し、再生困難な触媒の永久劣化が誘引される。エタノール変換工程によればコークの生成を抑制することができるため、ゼオライト含有触媒を用いても活性を維持しやすくなる。

[0128] 《ゼオライト含有触媒》

ゼオライト含有触媒とは、ゼオライトを活性種として含有する触媒粉又は成形体のことである。エタノール変換工程においては、上記のゼオライト含有触媒中のゼオライトとして、5～6 Åの細孔径を有する、所謂、中間細孔径ゼオライトを用いることが好ましい。中間細孔径ゼオライトは、「細孔径の範囲が、A型ゼオライトに代表される小細孔径ゼオライトの細孔径と、モルデナイトやX型やY型ゼオライトに代表される大細孔径ゼオライトの細孔径の中間にあるゼオライト」を意味する。「中間細孔径ゼオライト」は、その結晶構造中にいわゆる酸素10員環を有する。

[0129] 中間細孔径ゼオライトの例としては、ZSM-5等のMFI型ゼオライト、ZSM-8、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-21、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-38、LZ-105、FZ-1、TS-1、Silicate等が挙げられるが、中でもMFI型ゼオライトが好ましく、ZSM-5がより好ましい。また、Stud. Surf. Sci. Catal. 1987, 33, 167-215に記載のZSM-5、ZSM-11に類似のゼオライトを用いることができ、この中でも、触媒性能(触媒活性とコーキングに対する耐久性)に優れる観点から、MFI型ゼオライトが好ましく、ZSM-5がより好ましい。

[0130] 本実施形態のゼオライト含有触媒に含まれるゼオライトのシリカ/アルミナ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)モル比は、適宜選択することができるが、触媒活性

とプロピレン選択性に優れる観点から、好ましくは20～2000であり、触媒の耐久性を高める観点から、より好ましくは100～1500であり、更に好ましくは300～1200であり、より更に好ましくは800～1200である。ゼオライト含有触媒に含まれるゼオライトのシリカ／アルミナ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) モル比は、20～400であってもよく、100～300であってもよい。ゼオライトのシリカ／アルミナモル比は公知の方法により測定することができ、例えば、ゼオライトをアルカリ水溶液に完全に溶解し、得られる溶液をプラズマ発光分光分析法等により分析し、求めることができる。

[0131] 本実施形態のゼオライトの合成方法に特に制限はないが、従来知られているMFⅠ型ゼオライトの水熱合成方法の各種条件を最適化することにより製造できる。一般に、水熱合成法で効率よくMFⅠ型ゼオライトを得る手段としては、適切な有機構造規定剤(SDA)を用いて水熱合成する方法、水熱合成されたMFⅠゼオライトを種結晶として添加して水熱合成する方法、又は、結晶段階にある種スラリーとして添加して水熱合成する方法がある。なお、ここで用いられる有機構造規定剤(SDA)としては、例えば、アンモニウム塩、尿素化合物、アミン、及びアルコール等が挙げられる。また、有機のSDAだけでなく、無機の陽イオンや陰イオンも構造に関わることが知られており、ゼオライト合成は各成分の複合的な働きに依存する。以上に述べたようなMFⅠ型ゼオライトの水熱合成方法において、原材料や添加物(SDA)の種類、添加物量、pH、シリカ／アルミナモル比、媒体、陽イオン、陰イオンの存在比などの原料仕込み組成、合成温度、合成時間等の合成条件を適宜、最適化することで好適な触媒を得ることができる。

[0132] 具体的には、例えば、特許5426983号公報に記載されている種スラリーを用いて合成する方法や、The Hydrothermal Synthesis of Zeolites (Chemical Reviews, 2003, 103, 663-702) に例示された方法が挙げられる。

[0133] また、上述した特定の物性及び組成を有するMFⅠゼオライトであれば、

市販されているゼオライトを用いることもできる。

- [0134] 本実施形態におけるゼオライト含有触媒はリン元素又は銀元素を含むことが好ましい。
- [0135] リン元素の形態としては、リンの重合物（例えば、ポリリン酸）、リンの酸化物（例えば、 P_2O_5 ）、リンがゼオライトのアルミニウムに付加した態様の化合物等が挙げられる。また、それらの複数が含まれていてもよい。リン元素は、ゼオライトがアルミニウムを含有する場合、ゼオライトの脱アルミニウムを抑制する効果や、場合によっては、プロピレン収率を向上させる効果がある。特に、高温水蒸気雰囲気に曝される用途の場合、脱アルミニウムによりゼオライト含有触媒の特性が変化し易いので、脱アルミニウムを抑制する効果がより向上する。
- [0136] ゼオライト含有触媒に含まれるリン元素の含有量は、触媒全体の質量に対して、好ましくは0.01～2.0質量%であり、脱アルミニウム抑制の效果に優れる観点から、より好ましくは0.05～2.0質量%である。
- [0137] 本実施形態において、触媒中のリン元素の含有量は、蛍光X線分析装置を用いて測定した値を示す。リン元素の含有量の測定は、市販の蛍光X線分析装置を使用し、取扱説明書に沿って通常の条件で測定すればよく、例えば、Rigaku製、商品名「RIX3000」を使用する場合、測定条件は、 $P-K\alpha$ 線を用い、管球電圧50kV、管球電流50mAとすることができる。
- [0138] 本実施形態においては、ゼオライト含有触媒に含まれるリン元素の原料としてリン酸及び／又はリン酸塩（以下、「リン原料」ともいう。）を用いる。リン原料としてはリン酸塩がより好ましく、リン酸塩の中でも、25℃において100gの水に対して1g以上の溶解度を示す化合物がより好ましい。
- [0139] リン酸としては、例えば、リン酸、ピロリン酸が挙げられ、リン酸塩としては、例えば、リン酸アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素アンモニウムナトリウム等のリン酸アンモニ

ウム塩、リン酸水素カリウム、リン酸水素アルミニウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム等が挙げられる。中でも、水に対する溶解度が比較的高いリン酸アンモニウム塩が好ましく、より好ましくは、リン酸アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウムからなる群より選択される少なくとも1種である。これらは単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0140] 銀元素の形態としては、例えば銀イオンである。銀元素は、ゼオライトの酸点を制御することでゼオライトの耐水熱性を向上させる効果がある。

[0141] ゼオライト含有触媒に含まれる銀元素の含有量は、触媒全体の質量に対して、好ましくは0.01～2.0質量%であり、含有量あたりの耐水熱性の向上の効果に優れる観点から、より好ましくは0.05～2.0質量%である。

[0142] 本実施形態において、触媒中の銀元素の含有量は、蛍光X線分析装置を用いて測定した値を示す。銀元素の含有量の測定は、市販の蛍光X線分析装置を使用し、取扱説明書に沿って通常の条件で測定すればよく、例えば、Rigaku製、商品名「RIX3000」を使用する場合、測定条件は、P-K α 線を用い、管球電圧50kV、管球電流50mAとすることができる。

[0143] 本実施形態においては、ゼオライト含有触媒に含まれる銀元素の原料として硝酸銀が挙げられる。ナトリウムをカウンターカチオンとして含有するゼオライト含有触媒を用いて、硝酸銀とイオン交換し、焼結することで銀元素を含有するゼオライト含有触媒が得られる。ゼオライト中のカウンターカチオンであるナトリウムと硝酸銀とのイオン交換は、硝酸銀の水溶液にゼオライト、又は、ゼオライト含有触媒を浸漬した後、水洗することで実施できる。この時、浸漬と水洗とを複数回実施することでイオンの交換率を向上させることができる。また、プロトン型又はアンモニウム型ゼオライトを硝酸銀で処理することで銀元素を含有するゼオライト含有触媒を得ることもできる。

[0144] 本実施形態のゼオライト含有触媒は、上述した特定の物性及び組成を有す

るゼオライトを用いて、例えば、以下の通りに成形して製造することができる。その成形方法は、特に限定されず、一般的な方法を用いることができる。具体的には、触媒成分を圧縮成形する方法や押出成形する方法、流動床反応方式に最適なスプレードライ成形法が挙げられる。

[0145] また、成形にはバインダーを用いることができる。バインダーとしては、特に制限されず、例えば、シリカ、アルミナ、カオリンを単独、又は、混合して使用することができる。これらのバインダーは、市販のものを使用することができる。ゼオライト／バインダーの質量比率は、好ましくは10／90～90／10の範囲であり、より好ましくは20／80～80／20の範囲である。コーキングを抑制できる観点から、シリカバインダーであることが好ましい。

[0146] エタノール変換工程では、ゼオライト含有触媒を原料と接触させるのに先立って、ゼオライト含有触媒に前処理工程を実施してもよい。好ましい前処理工程としては、水蒸気の存在下、300℃以上の温度で加熱処理する工程が挙げられる。前処理を行うと、触媒の劣化抑制や選択性改善の効果がより顕著となる傾向にある。上記の方法の場合、300℃以上900℃以下の温度で、雰囲気は特に限定されないが、空気あるいは窒素等の不活性ガスとスチーム（水蒸気）との混合ガスを流通させ、水蒸気分圧0.01気圧以上の条件下で処理することが好ましい。加熱処理温度としては、400℃以上700℃以下の温度がより好ましい。また、本前処理工程はエタノールを変換する反応器を使って行うことができる。

[0147] （生成物：エチレン及びプロピレンを含むエタノール変換留分）

エタノール変換工程では、原料を触媒と接触させることでエチレン及びプロピレンを含むエタノール変換留分を得る。エタノール変換留分は、水素、炭素数1～3の脂肪族炭化水素、炭素数4～8の脂肪族炭化水素、芳香族化合物、及び炭素数9以上の炭化水素を含んでいてもよい。

[0148] エタノール変換留分における、エチレン及びプロピレンの合計含有量は、目的化合物の製造効率に優れる観点から、好ましくは15質量%以上であり

、より好ましくは20質量%以上であり、更に好ましくは25質量%以上である。また、エチレンとプロピレンとの質量比を表すP/E質量比は、反応条件により適宜調整することができるが、目的化合物の精製効率に優れる観点から、好ましくは0.40～1.0であり、より好ましくは0.45～0.80であり、更に好ましくは0.50～0.70である。

[0149] <精製工程>

軽質オレフィンの製造方法は、エタノール変換留分からエチレン及びプロピレン等の目的化合物を分離する精製工程を含んでいてもよい。

精製工程では、精製後のエチレン及びプロピレン含有率 C_{E1} が、合流工程におけるナフサ分解留分又はそれに由来する留分中のエチレン及びプロピレン含有率よりも高くなるように前記エタノール変換留分を精製し、精製エタノール変換留分を得ることが好ましい。

[0150] (第三の冷却工程)

精製工程では、エタノール変換留分を第三の冷却塔22に導入し、炭素数6以下のオレフィンを主に含む冷却エタノール変換留分を得る第三の冷却工程を有することが好ましい。

[0151] 反応器21で得られたエタノール変換留分は、第三の冷却塔22に導入される。第三の冷却塔22では、前述の第三の冷却工程が行われ、炭素数6以下のオレフィンを主に含む冷却エタノール変換留分を得る。第三の冷却塔22では、エタノール変換留分を冷却することで、炭素数6超の炭化水素及び水が除去される。

[0152] 第三の冷却塔22では、水と、エタノール変換留分とを接触させることで、冷却することが好ましい。第三の冷却塔22で用いられる水は、装置腐食を抑制する目的から、適宜pHを調整することができる。

[0153] 第三の冷却塔22による処理後の冷却エタノール変換留分の圧力は、好ましくは0.01～1.5MPaGであり、より好ましくは0.05～0.5MPaGであり、更に好ましくは0.07～0.2MPaGである。

[0154] 第三の冷却塔22における処理後の冷却エタノール変換留分の温度は、好

ましくは5～200℃、より好ましくは10～100℃である。

[0155] 本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法は、冷却エタノール変換留分の少なくとも一部を、原料の一部として反応器21に導入するリサイクル工程を有することが好ましい。このように冷却エタノール変換留を反応器21へと供給することで、エチレン又はプロピレンへと変換され得る。

[0156] <圧縮分離工程>

本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法は、前記冷却エタノール変換留分を圧縮機により昇圧し、ガス成分として炭素数3以下のオレフィンを主に含む軽質エタノール変換留分を得て、液成分として炭素数4以上のオレフィンを主に含む重質エタノール変換留分を得る圧縮分離工程を有していてもよい。

[0157] 圧縮分離工程としては、

前記冷却エタノール変換留分を圧縮機により昇圧する第二の圧縮工程と、蒸留塔により、ガス成分として炭素数3以下のオレフィンを主に含む軽質エタノール変換留分を得て、液成分として炭素数4以上のオレフィンを主に含む重質エタノール変換留分を得る蒸留工程とを有していてもよい。

[0158] より具体的には、図4に示すように、第三の冷却工程により得られた冷却エタノール変換留分を第二の圧縮機23により昇圧して蒸留塔24へと導入してもよい。

[0159] 蒸留塔24では、ガス成分として炭素数3以下のオレフィンを主に含む軽質エタノール変換留分と、液成分として炭素数4以上の炭化水素を主に含む重質エタノール変換留分を得る。以上、第二の圧縮機23及び蒸留塔24にて、蒸留工程が行われる。

[0160] 得られた軽質エタノール変換留分を凝縮器25に導入し、一部を液化することで蒸留塔に還流し、冷却軽質エタノール変換留分を得てもよい。このように、蒸留工程を設けることで、エタノール変換留分に由来する留分中の炭素数4以上の炭化水素、及び、水を低減することができ、エチレン及びプロピレンの割合を高めることができる。

- [0161] 冷却軽質エタノール変換留分の圧力としては、好ましくは0.5～3.0 MPa Gであり、より好ましくは1.0～2.5 MPa Gであり、更に好ましくは1.1～2.0 MPa Gである。
- [0162] 冷却軽質エタノール変換留分の温度は、好ましくは0～50℃であり、より好ましくは5～30℃であり、更に好ましくは10～20℃である。
- [0163] 蒸留工程等を含む精製工程では、精製後のエチレン及びプロピレン含有率 C_{E1} が、合流工程におけるナフサ分解留分又はそれに由来する留分中のエチレン及びプロピレン含有率よりも高くなるように前記エタノール変換留分を精製し、精製エタノール変換留分を得る。
- [0164] このように、圧縮分離工程を経たエタノール変換留分を後述における合流工程で合流させると、炭素数4以上の炭化水素が取り除かれた炭素数3のオレフィンの含有割合の高い留分とナフサ分解留分に由来する留分と合流させるため、合流留分中における炭素数4以上の炭化水素の含有量を減らし、エチレン及びプロピレンの割合を高めることができる。これにより深冷分離における処理エネルギーを軽減することができる。
- [0165] なお、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法は、重質エタノール変換留分の少なくとも一部を、原料の一部として反応器21に導入するリサイクル工程を有することが好ましい。このように重質エタノール変換留分を反応器21へと供給することで、重質エタノール変換留分に含まれるオレフィンがエチレン又はプロピレンへと変換されるため、エタノールからの軽質オレフィンの製造効率を向上させることができる。
- [0166] 圧縮分離工程は、圧縮機により昇圧することで留分の一部を液化し、当該留分を気液分離装置により処理することで、ガス成分として炭素数3以下のオレフィンを主に含む軽質エタノール変換留分を得て、液成分として炭素数4以上のオレフィンを主に含む重質エタノール変換留分を得てもよい。気液分離装置を用いることで、蒸留塔を使用する場合と比較して、圧縮分離工程に係るエネルギー消費を抑制できる。
- [0167] より具体的には、図5に示すように、第三の冷却工程により得られた冷却

エタノール変換留分を第二の圧縮機 2 3 により昇圧して気液分離ドラム 2 6 へと導入してもよい。

[0168] このように、気液分離装置による圧縮分離工程を経たエタノール変換留分を後述における合流工程で合流させると、炭素数 4 以上の炭化水素が取り除かれた炭素数 3 のオレフィンの含有割合の高い留分とナフサ分解留分に由来する留分と合流させるため、合流留分中における炭素数 4 以上の炭化水素の含有量を減らし、エチレン及びプロピレンの割合を高めることができる。これにより深冷分離における処理エネルギーを軽減することができる。

[0169] なお、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法は、気液分離装置による圧縮分離工程を経た重質エタノール変換留分の少なくとも一部を、原料の一部として反応器 2 1 に導入するリサイクル工程を有することが好ましい。このように重質エタノール変換留分を反応器 2 1 へと供給することで、重質エタノール変換留分に含まれるオレフィンがエチレン又はプロピレンへと変換されるため、エタノールからの軽質オレフィンの製造効率を向上させることができる。

[0170] <合流工程>

合流工程では、ナフサ分解留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部と、エタノール変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させて合流留分を得る。

[0171] 「ナフサ分解留分」とは、前述のクラッキング工程により得られる留分である。また、「それに由来する留分」とは、ナフサ分解留分を更に精製した留分を意味する。ナフサ分解留分は、精製前に性状を調整するために炭化水素を含むガスと混合したものであってもよい。

[0172] 「エタノール変換留分」とは、前述のエタノール変換工程により得られる留分である。また、「それに由来する留分」とは、エタノール変換留分を更に精製した留分を意味する。

[0173] 本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法における合流工程について、具体的な例をとり説明する。

[0174] 第1実施形態において、合流工程は、例えば、図4、図5、図16、及び図17に示すように、前述の第二の冷却工程後に行われる。

当該合流工程を有することで、深冷分離工程に導入される留分の流量を削減することができ、深冷分離工程の負荷を軽減することができる。

[0175] また、上述の製造方法は、第二の冷却留分を昇圧する第一の圧縮工程を更に含み、前記合流工程におけるナフサ分解留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部が、圧縮された前記第二の冷却留分であってもよい。なお、この場合、エタノール変換留分又はそれに由来する留分は、圧縮分離工程等により、昇圧された留分であることが好ましい。

このように、第一の圧縮工程により昇圧されたナフサ分解留分又はそれに由来する留分と、エタノール変換留分又はそれに由来する留分とを合流させる、つまりは、エタノール変換留分又はそれに由来する留分が第一の昇圧工程を経ないことで、ナフサクラッキングプロセスにおける昇圧負荷を低減することができ、エタノール変換プロセスとナフサクラッキングプロセスとの接続が容易となる。また、エタノール変換留分又はそれに由来する留分の圧力が、ナフサ分解留分又はそれに由来する留分の圧力よりも高い場合は、降圧することでエタノール変換プロセスとナフサクラッキングプロセスとの接続が容易となる。

[0176] 第2実施形態において、合流工程は、例えば、図6、図7、図9、図18、図19、及び図21に示すように、前述の第一の冷却工程後に行われる。

第2実施形態では、第二の冷却塔に導入する前に、第一の冷却留分の少なくとも一部と、エタノール変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させる。当該合流工程において合流させる、エタノール変換留分に由来する留分に含まれる炭素数4超の成分の少なくとも一部は、第二の冷却工程において除去されるため、深冷分離に導入する留分中のエチレン及びプロピレンの割合を更に高めることができる。また、例えば、エタノール変換留分又はそれに由来する留分にエタノールなどの親水性の副生物が含まれている場合、水を接触冷媒とする第二の冷却塔にエタノール変換留分又はそ

れに由来する留分を導入することで、親水性の副生物を抽出することができ、軽質オレフィンの純度を向上させることができる。

[0177] 第3実施形態において、合流工程は、例えば、図8、及び図20に示すように、前述の第二の冷却塔へと留分を循環させる循環工程における留分と合流させるように行われる。

当該実施形態においても、前述の態様と同様に深冷分離工程の負荷を軽減することができる。

[0178] 第4実施形態において、合流工程は、例えば、図10、図11、図13、図22、図23、及び図25に示すように、前述の第一の冷却塔へと導入する前に行う。

第4実施形態では、第一の冷却塔に導入する前に、ナフサ分解留分の少なくとも一部と、エタノール変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させる。当該合流工程において合流させる、エタノール変換留分に由来する留分に含まれる炭素数6超の成分は、前述の第三の冷却塔22により取り除かれた状態で、ナフサ分解留分と合流させるため、合流留分中のエチレン及びプロピレンの割合を高めることができる。その上、エタノール変換留分に由来する留分に含まれる炭素数4超の成分は、第二の冷却工程において除去されるため、深冷分離に導入する留分中のエチレン及びプロピレンの割合を更に高めることができる。また、例えば、エタノール変換留分又はそれに由来する留分に親油性の副生物が含まれている場合、重油、分解ガソリン、又はこれらの混合物を接触冷媒とする第一の冷却塔にエタノール変換留分又はそれに由来する留分を導入することで、親油性の副生物を抽出することができ、軽質オレフィンの純度を向上させることができる。さらに、例えば、エタノール変換留分又はそれに由来する留分にエタノールなどの親水性の副生物が含まれている場合、水を接触冷媒とする第二の冷却塔にエタノール変換留分又はそれに由来する留分を導入することで、親水性の副生物を抽出することができ、軽質オレフィンの純度を向上させることができる。

[0179] 第5実施形態において、合流工程は、例えば、図12、及び図24に示す

ように、前述の第一の冷却塔へと導入する留分を循環させる循環工程における留分と合流させる。

第5実施形態では、循環工程における第二の重質留分の少なくとも一部と、エタノール変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させる。当該実施形態においても、前述の態様と同様に深冷分離工程の負荷を軽減することができる。さらに、循環工程において、第二の重質留分の少なくとも一部と、エタノール変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させることで、ナフサ分解留分の少なくとも一部と接続する場合と比較して、両成分の温度差を小さくし第二の重質留分の液化による体積変動を抑制することができる。

[0180] 合流工程におけるエタノール変換留分又はそれに由来する留分中のエチレン及びプロピレンの合計量に対する水素及びメタンの量の割合 O'_E と、ナフサ分解留分又はそれに由来する留分中のエチレン及びプロピレンの合計量に対する水素及びメタンの量の割合 O'_C との関係が、式 (1-1) : $O'_E < O'_C \cdots (1-1)$ を満たすことが好ましい。

[0181] 本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法における、割合 O'_C と割合 O'_E との差 ($O'_C - O'_E$) は、好ましくは5質量%以上であり、より好ましくは10質量%以上であり、更に好ましくは20質量%以上である。当該差 ($O'_C - O'_E$) を有することで、深冷分離工程に導入する留分中の水素及びメタンの割合を低くすることができるので、効率的に深冷分離を行うことができる。なお、差 ($O'_C - O'_E$) は、その上限は特に限定されないが、70質量%以下であってもよい。

[0182] 合流工程における、エタノール変換留分中のプロピレン／エチレン質量比 P'/E'_E と、ナフサ分解留分中のプロピレン／エチレン質量比 P'/E'_C との関係が、式 (2-1) :

$$|P'/E'_C - P'/E'_E| < 0.3 \cdots (2-1)$$

を満たすことが好ましい。式 (2-1) を満たすことで、留分中のプロピレ

ン／エチレン質量比率を同程度とすることができるため、既存のクラッカーにおける精製設備の改造などがなくなり、そのまま使用することができる。

$|P' / E'_{\text{C}} - P' / E'_{\text{E}}|$ は、好ましくは 0.2 以下、より好ましくは 0.1 以下、更に好ましくは 0.05 以下である。 $|P' / E'_{\text{C}} - P' / E'_{\text{E}}|$ は、その下限値は特に限定されず、例えば、0 以上（つまり、同一割合）であってもよい。

[0183] <軽質オレフィン>

本実施形態に係る製造方法によれば、軽質オレフィンが得られる。軽質オレフィンは、上述の深冷分離工程により得られる。本実施形態に係るオレフィンの製造方法において、軽質オレフィンは、エチレン、プロピレンのいずれであってもよいが、プロピレンであることが好ましい。また、本実施形態に係る製造方法によれば、エタノール変換工程で使用する原料としてバイオエタノール等のバイオ資源を用いることで、バイオ資源由来のプロピレンを製造することもできる。

実施例

[0184] 以下に実施例を示して、本発明をより詳細に説明するが、本発明は以下に記載の実施例によって制限されるものではない。

[0185] [各種物性の測定方法]

各種物性の測定方法は下記のとおりである。

[0186] (ゼオライト含有触媒中のゼオライトのシリカ／アルミナのモル比)

ゼオライトを水酸化ナトリウム溶液に完全に溶解した溶解液を準備した。その溶解液中に含まれる Si 及び Al の量を ICP（誘導結合プラズマ）発光分析装置（R i g a k u 製、商品名「J Y 1 3 8」）を用いて常法により測定し、その結果からシリカ／アルミナのモル比を導出した。測定条件は、高周波パワー：1 k w、プラズマガス：1 3 L / m i n、シースガス：0. 1 5 L / m i n、ネブライザーガス：0. 2 5 L / m i n、Si 測定波長：2 5 1. 6 0 n m、Al 測定波長：3 9 6. 1 5 2 n m に設定した。

[0187] (ゼオライトの構造タイプ)

ゼオライト含有触媒中のゼオライトの構造タイプは、X線分析装置(Rigaku製、商品名「RINT」)を用いて、ゼオライトのX線回折パターンを測定し、公知のゼオライトの回折パターンを参照することで同定した。測定条件は以下のとおりである。

Cu陰極

管球電圧：40kV

管球電流：30mA

スキャンスピード：1deg/分

[0188] [ゼオライト含有触媒の調製方法]

中間細孔径ゼオライトであるプロトン型ZSM-5(シリカ/アルミナのモル比980)70質量部とシリカ30質量部(コロイダルシリカ及びヒュームドシリカを使って水分量を調整)より得られた粘土を混練後、押出成形を実施し、直径2.1mm、長さ4~6mmに調整した押出成形体を得た。得られた成形体を5時間焼成してプロトン型のゼオライト含有触媒(ZSM-5)を得た。

更に、プロトン型のゼオライト含有触媒に、P/AIモル比が0.7となるようにリン酸二水素アンモニウムを含浸担持し、5時間焼成したすることでリン添加のゼオライト含有触媒(P-ZSM-5)を得た。

[0189] [エタノール変換の方法]

(原料)

実施例及び比較例では、エタノール、エチレン、及び、炭素数4~6のオレフィンを主に含む原料をエタノール変換に使用する。なお、エチレン/エタノールのモル比は下式に倣い算出した。

エチレン/エタノールのモル比(mol/mol) = エチレンモル流量(mol/hr) / エタノールモル流量(mol/hr)

[0190] (温度測定)

触媒床入口の温度及び触媒床出口の温度は反応器外部から挿入した熱電対

によって測定を行う。具体的には、図3に示すように、流体の流れ方向に垂直な平面において、反応器の中心を0とし、反応器の中心から反応器内壁面までの距離をdとすると、 $0.5d \sim 0.6d$ における温度を測定する。なお、本熱電対挿入による放熱の影響は無視できるほど小さい。

[0191] (反応評価)

以下実施例及び比較例に従って、入出平均反応温度が 540°C になるように反応を実施する。反応開始から3hごとに各留分の一部をサンプリングし、ガスクロマトグラフ（以下、単に「GC」ともいう、TCD、FID検出器）に導入して組成分析を行う。なお、入出平均反応温度は下式に従い算出する。

入出平均反応温度 ($^{\circ}\text{C}$) = [触媒床入口温度 ($^{\circ}\text{C}$) + 触媒床出口温度 ($^{\circ}\text{C}$)] $\div 2$

[0192] (留分ガス分析)

装置：島津製作所製GC-2030

カラム：米国SUELCO社製カスタムキャピラリーカラムSPB-1
(内径 0.25 mm 、長さ 60 m 、フィルム厚 $3.0\text{ }\mu\text{ m}$)

サンプルガス量： 1 mL (サンプリングラインは $200^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ に保温)

昇温プログラム： 40°C で12分間保持し、次いで $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 200°C まで昇温した後、 200°C で22分間保持する。

スプリット比： 200 対 1

キャリアーガス（窒素）流量： $120\text{ mL}/\text{分}$

FID検出器：エアー供給圧 50 kPa （約 $500\text{ mL}/\text{分}$ ）、水素供給圧 60 kPa （約 $50\text{ mL}/\text{分}$ ）

測定方法：TCD検出器とFID検出器を直列に連結して、水素はTCD検出器で検出したデータ、炭化水素やエタノールなどの含酸素物はFID検出器で検出したデータを元に組成分析を行い、検量線法を用いて反応ガス中の目的化合物の濃度を求め、反応により生成した時間当たりの質量を求める

。

[0193] (C 2 - 3 オレフィン処理効率)

深冷分離工程への導入留分から下記の算出式によりC 2 - 3 オレフィン効率を算出する。

$$\text{C 2 - 3 オレフィン効率 (質量\%)} = (\text{エチレン質量} + \text{プロピレン質量}) / \text{導入留分質量} \times 100$$

[0194] (C 2 - 3 オレフィン処理効率指数)

実施例A 1 ~ A 1 3では、上述のオレフィン処理効率を、参考例A 1の処理効率で除した値を、C 2 - 3 オレフィン処理効率指数とする。実施例B 1 ~ B 1 3では、上述のオレフィン処理効率を、参考例B 1の処理効率で除した値を、C 2 - 3 オレフィン処理効率指数とする。

[0195] (C 3 L 体積効率)

深冷分離工程への導入留分から下記の算出式によりC 3 L 体積効率を算出する。

$$\text{C 3 L 体積効率 (モル\%)} = (\text{エチレンモル量} + \text{プロピレンモル量}) / (\text{水素モル量} + \text{メタンモル量} + \text{アセチレンモル量} + \text{エチレンモル量} + \text{エタンモル量} + \text{プロピレンモル量} + \text{プロパンモル量}) \times 100$$

[0196] (C 3 L 体積効率指数)

実施例A 1 ~ A 1 3では、上述のC 3 L 体積効率を、参考例A 1のC 3 L 体積効率で除した値を、C 3 L 体積効率指数とする。実施例B 1 ~ B 1 3では、上述のC 3 L 体積効率を、参考例B 1のC 3 L 体積効率で除した値を、C 3 L 体積効率指数とする。

[0197] (各留分中のオフガス比率)

留分中のオフガス比率は、留分中のエチレン及びプロピレンの合計量に対する水素及びメタンの量の割合であり、各留分の組成から下記の算出式により算出する。エタノール変換留分中のオフガス比率を O_E 、ナフサ分解留分中のオフガス比率を O_C と、合流工程におけるエタノール変換留分又はそれに由来する留分中のオフガス比率を O'_E 、合流工程におけるナフサ分解留分又は

それに由来する留分中のオフガス比率を O'_c とそれぞれ表した。

各留分中のオフガス比率（質量％）＝（水素質量＋メタン質量）／（エチレン質量＋プロピレン質量）×100

[0198]（各留分中のエチレン及びプロピレン含有率）

合流工程におけるエタノール変換留分又はそれに由来する留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_E 、合流工程におけるナフサ分解留分又はそれに由来する留分中のエチレン及びプロピレンの含有率は C_C 、反応工程より得られた後に分離過程を経ていないエタノール変換留分中のエチレン及びプロピレンの含有率を C_{E_AP} 、クラッキング工程より得られた後に分離過程を経ていないナフサ分解留分中のエチレン及びプロピレンの含有率を C_{C_AP} は各留分の組成から下記の算出式により算出する。

各留分中のエチレン及びプロピレンの含有率（質量％）＝（エチレン質量＋プロピレン質量）／各留分質量×100

[0199]（リサイクル留分中の製品比）

エタノール変換留分の一部をリサイクル留分として反応工程にリサイクルする場合、リサイクル留分中の製品比を、リサイクル留分の組成から下記の算出式により算出する。

リサイクル留分中の製品比（質量％）＝（エチレン質量＋プロピレン質量）／リサイクル留分質量×100

[0200]（プロピレンとエチレンの質量比 P/E ）

各留分中のプロピレンとエチレンの質量比 P/E は、各留分の組成から下記の算出式により算出する。

P/E （－）＝プロピレン質量／エチレン質量

[0201] [ナフサ分解の方法]

実施例及び比較例では、ナフサとナフサに対して質量比0.5の希釈スチームとを、加熱した管式反応管に共フィードすることでナフサ分解ガスを得る。得られたナフサ分解留分は、エタノール変換の方法と同様にして分析する。なお、ナフサ分解留分は、後流の工程に先んじて、後流の精製設備より

リサイクルされる軽質ガスと混合されることで温度が調整される。

[0202] [参考例 A 1]

参考例 A 1 は図 14 に示す front-end demethanizer 方式の軽質オレフィン製造設備により実施される。357.3 ton/y の重質ナフサとナフサに対して質量比 0.5 の希釈スチームとを含むナフサ原料を、0.17 MPaG、825℃の分解条件において分解炉に導入し、ナフサ分解留分を得る。ナフサ分解留分を第一の冷却塔に導入し、重油と分解ガソリンとの混合物と接触させることで110℃まで冷却し、第一の冷却留分を得る。続いて、第一の冷却留分を第二の冷却塔に導入し、冷却水と接触させることで0.11 MPaG、41℃の第二の冷却留分を得る。第二の冷却留分を圧縮機により0.99 MPaGまで昇圧し、ソーダ洗浄塔に導入することで、深冷分離工程へと導入される導入留分を得る。ナフサ分解留分と導入留分の組成を表 1 に示す。

[0203] [参考例 A 2]

参考例 A 2 は分解炉の温度を840℃に変更し、エチレン生産量に合わせてナフサの供給量を調整した以外は参考例 A 1 に示す方法と同様にしてナフサ分解留分を得る。ナフサ分解留分の組成を表 1 に示す。

[0204] [参考例 A 3]

参考例 A 3 は重質ナフサを軽質ナフサに変更し、エチレン生産量に合わせてナフサの供給量を調整した以外は参考例 A 1 に示す方法と同様にしてナフサ分解留分を得る。ナフサ分解留分の組成を表 1 に示す。

[0205] [参考例 A 4]

参考例 A 4 は分解炉の温度を840℃に変更し、エチレン生産量に合わせてナフサの供給量を調整した以外は参考例 A 3 に示す方法と同様にしてナフサ分解留分を得る。ナフサ分解留分の組成を表 1 に示す。

[0206] 参考例 A 1～4 より、ナフサ分解に用いるナフサ原料の種類や分解炉の温度で、メタンや水素の収率が変化するが、重質ナフサを原料として825℃でクラッキング工程を実施した場合に最も O_c の値が小さくなることがわかる

。

[0207] [参考例 A 5]

エタノール 23.6 質量%、エチレン 15.1 質量%、炭素数 4～6 のオレフィン 16.0 質量%を含む原料を加熱して、ゼオライト含有触媒が充填された反応器に $WHSV = 3.8$ となるように供給してエタノール変換反応を行うことでエタノール変換留分を得た。なお、上記以外に原料は、パラフィン、炭素数 7 以上のオレフィン、水を含む。この時、入出平均反応温度は 540°C となるようにヒーター温度を調整した。エタノール変換反応は 48 時間実施し、反応開始から 24 時間のエタノール変換留分の組成を、エチレン生産量 100.0 ton/y に換算して表 1 に示す。なお、48 時間を通して、 O_E の値は 0.6 で一定であった。

[0208] 参考例 A 1～4 と参考例 A 5 との比較より、エタノールを含む原料から軽質オレフィンを得る場合、ナフサ分解で同量のエチレンを得る場合と比べ、メタン及び水素の収率が低いことがわかる。

[0209]

[表1]

表 1							
		参考例A1		参考例A2	参考例A3	参考例A4	参考例A5
ナフサ原料		重質ナフサ		重質ナフサ	軽質ナフサ	軽質ナフサ	—
原料量	ton/y	357.3		319.8	346.9	284.6	547.4
分解炉温度	℃	825		840	825	840	—
分解炉圧力	MPaG	0.17		0.17	0.17	0.17	—
留分組成		ナフサ分解留分		ナフサ分解留分	ナフサ分解留分	ナフサ分解留分	エタノール 変換留分
水素	ton/y	2.0	2.0	2.8	3.5	3.6	0.2
メタン	ton/y	48.6	48.3	54.0	55.2	55.9	0.8
アセチレン	ton/y	1.9	1.9	2.2	1.7	1.7	0.0
エチレン	ton/y	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
エタン	ton/y	16.7	16.8	32.1	16.7	32.4	3.3
プロピレン	ton/y	62.3	62.0	47.3	68.4	47.7	62.9
プロパン	ton/y	1.4	1.4	2.2	1.4	2.5	4.5
ブテン類	ton/y	42.5	22.3	34.8	52.3	33.9	53.5
ブタン類	ton/y	1.3	0.7	0.9	2.5	1.2	27.9
ペンテン類	ton/y	17.8	4.7	8.9	33.0	13.8	27.5
ペンタン類	ton/y	0.2	0.0	0.1	0.5	0.1	43.3
分解ガソリン	ton/y	68.2	1.0	47.1	21.1	13.8	62.1
その他	ton/y	187.8	3.7	175.0	183.4	157.5	152.8
合計	ton/y	550.6	264.7	507.2	539.6	464.0	538.6
P/E質量比		0.62		0.47	0.68	0.48	0.63
O _C (質量%)		31.1		38.6	34.8	40.3	—
O _E (質量%)		—		—	—	—	0.6
C2-3オレフィン処理効率		61.2		—	—	—	—
C2-3オレフィン処理効率指数		1.00		—	—	—	—
C3L体積効率		52.0		—	—	—	—
C3L体積効率指数		1.00		—	—	—	—

[0210] 以下に示す実施例A 1～A 1 3、実施例B 1～B 1 3では、エタノール変換留分の精製工程、ナフサクラッキングプロセス中の合流工程の位置について議論する。実施例A 1～A 1 3、実施例B 1～B 1 3では、参考例A 5と同様にしてエタノール変換工程と、参考例A 1と同様にしてクラッキング工程を実施している。この時、 $(P/E_E - P/E_C)$ は0. 0 1、 $|C_{E_AP} - C_{C_AP}|$ は0. 8質量%であり、式(α)、式(β-1)を満たす。なお、エタノール変換における原料組成は実施例A 1に示す。

[0211] [実施例A 1]

本実施例は図2に示す軽質オレフィン製造設備により実施される。

(エタノール変換)

2 0 9. 2 t o n / y のエタノール 2 3. 6 質量%、エチレン 1 5. 1 質

量%、炭素数4～6のオレフィン16.0質量%、炭素数4～6のパラフィン13.6質量%、芳香族化合物4.2質量%、水16.7質量%を含む原料を加熱して、ゼオライト含有触媒が充填された反応器21にWHSV=3.8となるように供給して、反応温度540℃でエタノール変換反応を行い、エタノール変換留分を得る。エタノール変換留分を、第三の冷却塔22に導入し、冷却水と接触させることで35℃、0.15MPaGの冷却エタノール変換留分を123.0ton/yで得る。冷却エタノール変換留分は、分離精製等の工程を経ずに、40.9ton/yを混合原料に再利用するリサイクル留分とする。この時、リサイクル留分中の製品比は49.4質量%である。

[0212] (ナフサ分解)

266.5ton/yの重質ナフサとナフサに対して質量比0.5の希釈スチームとを含むナフサ原料を、0.17MPaG、825℃の分解条件において分解炉11に導入し、ナフサ分解留分を得る。ナフサ分解留分を第一の冷却塔12に導入し、重油と分解ガソリンとの混合物と接触させることで110℃まで冷却し第一の冷却留分を得た後、第二の冷却塔13に導入し、冷却水と接触させることで0.11MPaG、41℃の第二の冷却留分を得る。第二の冷却留分を昇圧機14に導入し、0.99MPaGまで昇圧する。

[0213] (エタノール変換とナフサ分解の合流)

昇圧された第二の冷却留分253.2ton/yと、冷却エタノール変換留分82.1ton/yと、を混合することで合流留分を調製する。合流留分をソーダ洗浄塔15に導入することで水酸化ナトリウム水溶液と接触させ、洗浄留分を得る。洗浄留分は導入留分として深冷分離工程に導入される。本実施例において、製造されるエチレンは導入留分中に含まれる100.0ton/yである。導入留分の組成を表2に示す。C2-3オレフィン処理効率指数の値から、深冷工程における軽質オレフィンの処理効率が向上していることがわかる。加えて、C3L体積効率指数の値から、深冷工程に導入

する留分の体積あたりの軽質オレフィンの処理効率が向上していることがわかる。

[0214] [実施例 A 2]

本実施例は図 4 に示す軽質オレフィン製造設備により実施される。

(エタノール変換)

139.7 t o n / y の原料を加熱し、ゼオライト含有触媒が充填された反応器 21 に $W H S V = 3.8$ となるように供給して、反応温度 540°C でエタノール変換反応を行い、エタノール変換留分を得る。エタノール変換留分を、第三の冷却塔 22 に導入し、冷却水と接触させることで 45°C の冷却エタノール変換留分を得る。冷却エタノール変換留分を昇圧機 23 により昇圧し、第二の蒸留塔 24 に導入することで、第二の蒸留塔 24 の塔頂より、軽質エタノール変換留分を得る。軽質エタノール変換留分を凝縮器 25 に導入し、一部を液化することで第二の蒸留塔 24 に還流し、冷却軽質エタノール変換留分をガスとして 1.90 MP a G 、 15°C で得る。この時、第二の蒸留塔 24 の塔底より得られる重質エタノール変換留分 47.5 t o n / y は、追加の精製等の工程を経ずに、反応器 21 に導入する原料に再利用されるリサイクル留分とする。この時、リサイクル留分中の製品比は 0.7 質量 % である。

[0215] (ナフサ分解)

266.5 t o n / y の重質ナフサとナフサに対して質量比 0.5 の希釈スチームとを含むナフサ原料を、 0.17 MP a G 、 825°C の分解条件において分解炉 11 に導入し、ナフサ分解留分を得る。ナフサ分解留分を第一の冷却塔 12 に導入し、重油と分解ガソリンとの混合物と接触させることで 110°C まで冷却し第一の冷却留分を得た後、第二の冷却塔 13 に導入し、冷却水と接触させることで 0.11 MP a G 、 41°C の第二の冷却留分を得る。第二の冷却留分を昇圧機 14 に導入し、 0.99 MP a G まで昇圧する。

[0216] (エタノール変換とナフサ分解の合流)

第二の冷却留分 253.2 t o n / y と、冷却軽質エタノール変換留分 45.4 t o n / y と、を混合することで合流留分を調製する。合流留分をソーダ洗浄塔 15 に導入することで水酸化ナトリウム水溶液と接触させ、洗浄留分を得る。洗浄留分は、更に昇圧されることで、導入留分として深冷分離工程に導入される。本実施例において、製造されるエチレンは導入留分中に含まれる 100.0 t o n / y である。導入留分の流量、及び、組成を表 2-1 に示す。

本実施例と実施例 A 1 との比較より、エタノール変換により得られた留分を第二の蒸留塔 24 に導入し、軽質エタノール変換留分と重質エタノール変換留分とに分離する蒸留工程を設けることで、深冷分離工程に導入される留分量を削減し、深冷分離に係るエネルギー効率を向上できることがわかる。また、蒸留工程を設けることで、混合原料としてリサイクルされるリサイクル留分中の製品比を低減し、より少量の混合原料から効率的にエチレンやプロピレンなどの軽質オレフィンを製造することができる。

[0217] [実施例 A 3]

深冷分離工程に導入されるエチレン 100.0 t o n / y のうち、エタノール変換により得られるエチレンが 50.0 t o n / y、ナフサ分解により得られるエチレンが 50.0 t o n / y となる量のナフサ分解由来留分と、エタノール変換留分を合流させること以外は実施例 A 2 と同様にして実施する。導入留分の流量、及び、組成を表 2 に示す。

[0218] [実施例 A 4]

深冷分離工程に導入されるエチレン 100.0 t o n / y のうち、エタノール変換により得られるエチレンが 75.0 t o n / y、ナフサ分解により得られるエチレンが 25.0 t o n / y となる量のナフサ分解由来留分と、エタノール変換留分を合流させること以外は実施例 A 2 と同様にして実施する。導入留分の流量、及び、組成を表 2 に示す。

[0219] [実施例 A 5]

本実施例は図 5 に示す軽質オレフィン製造設備により実施される。

(エタノール変換)

145. 6 t o n / y の原料を加熱し、ゼオライト含有触媒が充填された反応器21にWHSV=3.8となるように供給して、反応温度540℃でエタノール変換反応を行い、エタノール変換留分を得る。エタノール変換留分を、第三の冷却塔22に導入し、冷却水と接触させることで45℃の冷却エタノール変換留分を得る。冷却エタノール変換留分を昇圧機23により昇圧し、気液分離ドラムに導入することで、ガスとして軽質エタノール変換留分51.3 t o n / y を1.90 MP a G、40℃で得る。この時、気液分離ドラム26で液として得られる重質エタノール変換留分49.5 t o n / y は、追加の精製等の工程を経ずに、反応器21に導入する原料に再利用されるリサイクル留分とする。この時、リサイクル留分中の製品比は11.3質量%である。

(ナフサ分解)

266. 5 t o n / y の重質ナフサとナフサに対して質量比0.5の希釈スチームとを含むナフサ原料を、0.17 MP a G、825℃の分解条件において分解炉11に導入し、ナフサ分解留分を得る。ナフサ分解留分を第一の冷却塔12に導入し、重油と分解ガソリンとの混合物と接触させることで110℃まで冷却し第一の冷却ナフサ分解留分を得る。第一の冷却ナフサ分解留分を、第二の冷却塔13に導入し、冷却水と接触させることで0.11 MP a G、41℃の第二の冷却ナフサ分解留分を得る。第二の冷却ナフサ分解留分を昇圧機14に導入し、0.99 MP a Gまで昇圧する。

(エタノール変換とナフサ分解の合流)

第二の冷却ナフサ分解留分253.2 t o n / y と、軽質エタノール変換留分51.3 t o n / y と、を混合することで合流留分を調製する。合流留分をソーダ洗浄塔15に導入することで水酸化ナトリウム水溶液と接触させ、洗浄留分を得る。洗浄留分は導入留分として深冷分離工程に導入される。本実施例において製造されるエチレンの量は、導入留分に含まれるエチレン量の合計であり、100.0 t o n / y である。導入留分の流量、及び、組

[表2-2]

表 2 (2/2)									
		実施例A4				実施例A5			
各留分の性状		ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	合計	差	ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	合計	差
使用原料量	ton/y	88.8	419.0	507.8	-	266.5	145.6	412.1	-
温度	℃	41	15	-	26	41	40	-	1
圧力	MPaG	0.99	1.90	-	1.01	0.99	1.90	-	0.91
リサイクル留分中 の製品比	質量%	0.7				11.3			
留分組成		ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来留	合流留分	導入留分	ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来留	合流留分	導入留分
水素	ton/y	0.5	0.0	0.5	0.5	1.5	0.0	1.5	1.5
メタン	ton/y	12.1	0.5	12.5	12.5	36.2	0.2	36.4	36.4
アセチレン	ton/y	0.5	0.0	0.5	0.5	1.4	0.0	1.4	1.4
エチレン	ton/y	25.0	75.0	100.0	100.0	75.0	25.0	100.0	100.0
エタン	ton/y	4.2	2.2	6.4	6.4	12.6	0.8	13.4	13.4
プロピレン	ton/y	15.5	45.6	61.1	61.1	46.5	12.7	59.2	59.2
プロパン	ton/y	0.3	3.3	3.7	3.7	1.0	0.9	1.9	1.9
ブテン類	ton/y	10.6	6.8	17.4	9.2	31.7	6.0	37.7	19.9
ブタン類	ton/y	0.3	2.8	3.1	1.7	0.9	2.9	3.8	2.0
ペンテン類	ton/y	4.4	0.0	4.4	1.2	13.3	0.9	14.2	3.8
ペンタン類	ton/y	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	1.6	1.7	0.4
分解ガソリン	ton/y	9.6	0.0	9.6	0.2	28.9	0.2	29.1	0.8
その他	ton/y	1.3	0.0	1.3	0.9	4.0	0.1	4.2	2.9
合計	ton/y	84.4	136.2	220.6	197.8	253.2	51.3	304.5	243.5
C ₆ (質量%)		48.0				48.0			
C ₅ (質量%)		88.5				73.5			
(C _F -C ₆)		40.5				25.6			
O ₆ (質量%)		31.1				31.1			
O ₅ (質量%)		0.6				0.6			
O ₄ (質量%)		31.0				31.0			
O ₃ (質量%)		0.4				0.7			
C2-3オレフィン処理効率		81.4				65.4			
C2-3オレフィン処理効率指数		1.33				1.07			
C3L体積効率		78.9				58.3			
C3L体積効率指数		1.52				1.12			

[0222] [実施例 A 6]

本実施例は図 6 に示す軽質オレフィン製造設備により実施される。

(エタノール変換)

209.2ton/yの原料を加熱して、ゼオライト含有触媒が充填された反応器21にWHSV=3.8となるように供給し、反応温度540℃でエタノール変換反応を行い、エタノール変換留分を得る。エタノール変換留分を、第三の冷却塔22に導入し、冷却水と接触させることで45℃、0.15MPaGの冷却エタノール変換留分を138.6ton/yで得る。冷

却エタノール変換留分は、分離精製等の工程を経ずに、46.1 t o n / y を混合原料に再利用するリサイクル留分とする。この時、リサイクル留分中の製品比は43.8質量%である。

[0223] (ナフサ分解)

266.5 t o n / y の重質ナフサとナフサに対して質量比0.5の希釈スチームとを含むナフサ原料を、0.17 MP a G、825℃の分解条件において分解炉11に導入し、ナフサ分解留分を得る。ナフサ分解留分を第一の冷却塔12に導入し、重油と分解ガソリンとの混合物と接触させることで110℃まで冷却し第一の冷却留分を得る。

[0224] (エタノール変換とナフサ分解の合流)

第一の冷却留分474.1 t o n / y と、冷却エタノール変換留分92.5 t o n / y と、を混合することで合流留分を調製する。合流留分を、第二の冷却塔13に導入し、冷却水と接触させることで41℃の第二の冷却留分を得る。第二の冷却留分を昇圧機14に導入し、0.99 MP a Gまで昇圧する。昇圧した第二の冷却留分をソーダ洗浄塔15に導入することで水酸化ナトリウム水溶液と接触させ、洗浄留分を得る。洗浄留分は、更に昇圧されることで、導入留分として深冷分離工程に導入される。本実施例において、製造されるエチレンは導入留分中に含まれる100.0 t o n / y である。導入留分の流量、及び、組成を表3に示す。

[0225] [実施例A7]

本実施例は図7に示す軽質オレフィン製造設備により実施される。

(エタノール変換)

139.7 t o n / y の原料を加熱し、ゼオライト含有触媒が充填された反応器21にWHSV=3.8となるように供給し、反応温度540℃でエタノール変換反応を行い、エタノール変換留分を得る。エタノール変換留分を、第三の冷却塔22に導入し、冷却水と接触させることで45℃の冷却エタノール変換留分を得る。冷却エタノール変換留分を昇圧機23により昇圧し、第二の蒸留塔24に導入することで、第二の蒸留塔24の塔頂より、軽

質エタノール変換留分を得る。軽質エタノール変換留分を凝縮器 25 に導入し、一部を液化することで第二の蒸留塔 24 に還流し、冷却軽質エタノール変換留分をガスとして 1.90 MPa G、15℃で得る。この時、第二の蒸留塔 24 の塔底より得られる重質エタノール変換留分 47.5 t o n / y は、追加の精製等の工程を経ずに、混合原料に再利用されるリサイクル留分とする。この時、リサイクル留分中の製品比は 0.7 質量%である。

[0226] (ナフサ分解)

266.5 t o n / y の重質ナフサとナフサに対して質量比 0.5 の希釈スチームとを含むナフサ原料を、0.17 MPa G、825℃の分解条件において分解炉 11 に導入し、ナフサ分解留分を得る。ナフサ分解留分を第一の冷却塔 12 に導入し、重油と分解ガソリンとの混合物と接触させることで 110℃まで冷却し第一の冷却留分を得る。

[0227] (エタノール変換とナフサ分解の合流)

第一の冷却留分 474.1 t o n / y と、冷却軽質エタノール変換留分 45.4 t o n / y と、を混合することで合流留分を調製する。合流留分を、第二の冷却塔 13 に導入し、冷却水と接触させることで 41℃の第二の冷却留分を得る。第二の冷却留分を昇圧機 14 に導入し、0.99 MPa G まで昇圧する。昇圧した第二の冷却留分をソーダ洗浄塔 15 に導入することで水酸化ナトリウム水溶液と接触させ、洗浄留分を得る。洗浄留分は、更に昇圧されることで、導入留分として深冷分離工程に導入される。本実施例において、製造されるエチレンは導入留分中に含まれる 100.0 t o n / y である。導入留分の流量、及び、組成を表 3 に示す。

[0228] [実施例 A 8]

本実施例は図 8 に示す軽質オレフィン製造設備により実施される。本実施例は、接続箇所を変更する以外は、実施例 A 7 と同様にして実施される。本実施例では、15℃の冷却軽質エタノール変換留分を、第二の冷却塔 13 の塔底から得られる留分を含み、第二の冷却塔 13 内に還流される 68℃の第二の塔底還流留分に、合流することで合流留分を調製する。なお、第二の塔

底還流留分の量は目的化合物の生産バランスによって決定されるが、本実施例では52.6 t o n / y を第二の塔底還流留分とする。

第二の塔底還流留分とエタノール変換留分とを合流させることで、エタノール変換留分は第二の冷却塔13に導入されることから、実施例A7と本実施例では得られる導入留分の組成や流量に変わりはない。当該箇所において、ナフサ分解留分とエタノール変換留分とを合流させることで留分間の温度の差を53 Kと実施例A7の96 Kよりも小さくし、高温留分の液化に伴う体積変化を抑制することができる。

[0229] [実施例A9]

本実施例は図9に示す軽質オレフィン製造設備により実施される。

(エタノール変換)

145.6 t o n / y の原料を加熱し、ゼオライト含有触媒が充填された反応器21にWHSV=3.8となるように供給して、反応温度540℃でエタノール変換反応を行い、エタノール変換留分を得る。エタノール変換留分を、第三の冷却塔22に導入し、冷却水と接触させることで45℃の冷却エタノール変換留分を得る。冷却エタノール変換留分を昇圧機23により昇圧し、気液分離ドラム26に導入することで、ガスとして軽質エタノール変換留分51.3 t o n / y を1.90 MP a G、40℃で得る。この時、気液分離ドラム26で液として得られる重質エタノール変換留分49.4 t o n / y は、追加の精製等の工程を経ずに、反応器21へと導入する原料に再利用されるリサイクル留分とする。この時、リサイクル留分中の製品比は11.3質量%である。

(ナフサ分解)

266.5 t o n / y の重質ナフサとナフサに対して質量比0.5の希釈スチームとを含むナフサ原料を、0.17 MP a G、825℃の分解条件において分解炉11に導入し、ナフサ分解留分を得る。ナフサ分解留分を第一の冷却塔12に導入し、重油と分解ガソリンとの混合物と接触させることで110℃まで冷却し第一の冷却ナフサ分解留分を得る。

(エタノール変換とナフサ分解の合流)

第一の冷却ナフサ分解留分474.1 t o n / y と、軽質エタノール変換留分51.3 t o n / y と、を混合することで合流留分を調製する。合流留分を、第二の冷却塔13に導入し、冷却水と接触させることで0.11 MP a G、41℃の第二の冷却ナフサ分解留分を得る。第二の冷却ナフサ分解留分を昇圧機14に導入し、0.99 MP a Gまで昇圧する。合流留分をソーダ洗浄塔に導入することで水酸化ナトリウム水溶液と接触させ、洗浄留分を得る。洗浄留分は、更に昇圧されることで、導入留分として深冷分離工程に導入される。導入留分の組成を表3に示す。本実施例において製造されるエチレンの量は、導入留分に含まれるエチレン量の合計であり、100.0 t o n / y である。

[0230]

[表3-1]

表 3 (1/2)									
		実施例A6				実施例A7			
各留分の性状		ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	合計	差	ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	合計	差
使用原料量	ton/y	266.5	209.2	475.7	-	266.5	139.7	406.2	-
温度	℃	110	45	-	65	110	15	-	95
圧力	MPaG	0.13	0.15	-	0.02	0.13	1.90	-	1.77
リサイクル留分中 の製品比	質量%	43.8				0.7			
留分組成		ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	合流留分	導入留分	ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	合流留分	導入留分
水素	ton/y	1.5	0.0	1.5	1.5	1.5	0.0	1.5	1.5
メタン	ton/y	36.2	0.2	36.4	36.4	36.2	0.2	36.4	36.4
アセチレン	ton/y	1.4	0.0	1.4	1.4	1.4	0.0	1.4	1.4
エチレン	ton/y	75.0	25.0	100.0	100.0	75.0	25.0	100.0	100.0
エタン	ton/y	12.6	0.7	13.3	13.3	12.6	0.7	13.3	13.3
プロピレン	ton/y	46.5	15.5	62.0	62.0	46.5	15.2	61.7	61.7
プロパン	ton/y	1.0	1.1	2.2	2.2	1.0	1.1	2.1	2.1
ブテン類	ton/y	31.7	13.0	44.7	23.6	31.7	2.3	34.0	17.9
ブタン類	ton/y	0.9	3.7	4.7	2.5	0.9	0.9	1.9	1.0
ペンテン類	ton/y	13.3	6.7	20.0	5.3	13.3	0.0	13.3	3.5
ペンタン類	ton/y	0.1	11.2	11.4	2.8	0.1	0.0	0.1	0.0
分解ガソリン	ton/y	113.8	12.8	126.6	0.9	113.8	0.0	113.8	0.7
その他	ton/y	140.1	2.5	142.6	2.8	140.1	0.0	140.1	2.8
合計	ton/y	474.1	92.5	566.6	254.6	474.1	45.4	519.5	242.4
C _C (質量%)		25.6				25.6			
C _E (質量%)		43.8				88.5			
(C _E -C _C)		18.2				62.9			
O _C (質量%)		31.1				31.1			
O _E (質量%)		0.6				0.6			
O' _C (質量%)		31.0				31.0			
O' _E (質量%)		0.4				0.4			
C2-3オレフィン処理効率		63.6				66.7			
C2-3オレフィン処理効率指数		1.04				1.09			
C3L体積効率		58.7				58.7			
C3L体積効率指数		1.13				1.13			

[0231]

[表3-2]

表 3 (2/2)									
		実施例A8				実施例A9			
各留分の性状		ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	合計	差	ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	合計	差
使用原料量	ton/y	266.5	139.7	406.2	-	266.5	145.6	412.1	-
温度	℃	68	15	-	53	110	40	-	70
圧力	MPaG	0.21	1.90	-	1.69	0.13	1.90	-	1.77
リサイクル留分中 の製品比 質量%		0.7				11.3			
留分組成		ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	合流留分	導入留分	ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	合流留分	導入留分
水素	ton/y	0.0	0.0	0.0	1.5	1.5	0.0	1.5	1.5
メタン	ton/y	0.0	0.2	0.2	36.4	36.2	0.2	36.4	36.4
アセチレン	ton/y	0.0	0.0	0.0	1.4	1.4	0.0	1.4	1.4
エチレン	ton/y	0.2	25.0	25.2	100.0	75.0	25.0	100.0	100.0
エタン	ton/y	0.0	0.7	0.8	13.3	12.6	0.8	13.4	13.4
プロピレン	ton/y	0.4	15.2	15.6	61.7	46.5	12.7	59.2	59.2
プロパン	ton/y	0.0	1.1	1.1	2.1	1.0	0.9	1.9	1.9
ブテン類	ton/y	1.0	2.3	3.2	17.9	31.7	6.0	37.7	19.9
ブタン類	ton/y	0.0	0.9	1.0	1.0	0.9	2.9	3.8	2.0
ペンテン類	ton/y	1.0	0.0	1.0	3.5	13.3	0.9	14.2	3.8
ペンタン類	ton/y	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	1.6	1.7	0.4
分解ガソリン	ton/y	36.8	0.0	36.8	0.7	113.8	0.2	114.0	0.7
その他	ton/y	13.1	0.0	13.1	2.8	140.1	0.1	140.2	2.8
合計	ton/y	52.6	45.4	98.0	242.4	474.1	51.3	525.4	243.5
C ₀ (質量%)		1.1				25.6			
C _E (質量%)		88.5				73.5			
(C _E -C ₀)		87.4				47.9			
O ₀ (質量%)		31.1				31.1			
O _E (質量%)		0.6				0.6			
O ₀ ¹ (質量%)		3.9				31.0			
O _E ¹ (質量%)		0.4				0.7			
C2-3オレフィン処理効率		66.7				65.4			
C2-3オレフィン処理効率指数		1.09				1.07			
C3L体積効率		58.7				58.3			
C3L体積効率指数		1.13				1.12			

[0232] [実施例A 1 0]

本実施例は図 1 0 に示す軽質オレフィン製造設備により実施される。
(エタノール変換)
2 0 9. 2 t o n / y の原料を加熱し、ゼオライト含有触媒が充填された
反応器 2 1 に W H S V = 3. 8 となるように供給し、反応温度 5 4 0 ℃ でエ
タノール変換反応を行い、エタノール変換留分を得る。エタノール変換留分
を、第三の冷却塔 2 2 に導入し、冷却水と接触させることで 4 5 ℃、0. 1
5 M P a G の冷却エタノール変換留分を 1 3 8. 6 t o n / y で得る。冷却
エタノール変換留分は、分離精製等の工程を経ずに、4 6. 1 t o n / y を

混合原料に再利用するリサイクル留分とする。この時、リサイクル留分中の製品比は43.8質量%である。

[0233] (ナフサ分解)

266.5 t o n / y の重質ナフサとナフサに対して質量比0.5の希釈スチームとを含むナフサ原料を、0.17 MP a G、825℃の分解条件において分解炉11に導入し、ナフサ分解留分を得る。

[0234] (エタノール変換とナフサ分解の合流)

360℃のナフサ分解留分417.2 t o n / y と、冷却エタノール変換留分92.5 t o n / y と、を混合することで合流留分を調製する。合流留分を、第一の冷却塔12に導入し、重油と分解ガソリンとの混合物と接触させることで110℃まで冷却し第一の冷却留分を得る。第一の冷却留分を、第二の冷却塔13に導入し、冷却水と接触させることで41℃の第二の冷却留分を得る。第二の冷却留分を昇圧機14に導入し、0.99 MP a Gまで昇圧する。昇圧した第二の冷却留分をソーダ洗浄塔15に導入することで水酸化ナトリウム水溶液と接触させ、洗浄留分を得る。洗浄留分は、更に昇圧されることで、導入留分として深冷分離工程に導入される。本実施例において、製造されるエチレンは導入留分中に含まれる100.0 t o n / y である。導入留分の流量、及び、組成を表4に示す。

[0235] [実施例A11]

本実施例は図11に示す軽質オレフィン製造設備により実施される。

(エタノール変換)

139.7 t o n / y の原料を加熱して、ゼオライト含有触媒が充填された反応器21にWHSV=3.8となるように供給し、反応温度540℃でエタノール変換反応を行い、エタノール変換留分を得た。エタノール変換留分を、第三の冷却塔22に導入し、冷却水と接触させることで45℃の冷却エタノール変換留分を得る。冷却エタノール変換留分を昇圧機23により昇圧し、第二の蒸留塔24に導入することで、第二の蒸留塔24の塔頂より、軽質エタノール変換留分を得る。軽質エタノール変換留分を凝縮器25に導

入し、一部を液化することで第二の蒸留塔 24 に還流し、冷却軽質エタノール変換留分をガスとして 1.90 MPaG、15℃で得る。この時、第二の蒸留塔 24 の塔底より得られる重質エタノール変換留分 47.5 ton/y は、追加の精製等の工程を経ずに、混合原料に再利用されるリサイクル留分とする。この時、リサイクル留分中の製品比は 0.7 質量%である。

[0236] (ナフサ分解)

266.5 ton/y の重質ナフサとナフサに対して質量比 0.5 の希釈スチームとを含むナフサ原料を、0.17 MPaG、825℃の分解条件において分解炉 11 に導入し、ナフサ分解留分を得る。

[0237] (エタノール変換とナフサ分解の合流)

360℃のナフサ分解留分 417.2 ton/y と、冷却軽質エタノール変換留分 45.4 ton/y と、を混合することで合流留分を調製する。合流留分を、第一の冷却塔 12 に導入し、重油と分解ガソリンとの混合物と接触させることで 110℃まで冷却し第一の冷却留分を得る。第一の冷却留分を、第二の冷却塔 13 に導入し、冷却水と接触させることで 41℃の第二の冷却留分を得る。第二の冷却留分を昇圧機 14 に導入し、0.99 MPaG まで昇圧する。昇圧した第二の冷却留分をソーダ洗浄塔 15 に導入することで水酸化ナトリウム水溶液と接触させ、洗浄留分を得る。洗浄留分は、更に昇圧されることで、導入留分として深冷分離工程に導入される。本実施例において、製造されるエチレンは導入留分中に含まれる 100.0 ton/y である。導入留分の流量、及び、組成を表 4 に示す。

[0238] [実施例 A 12]

本実施例は図 12 に示す軽質オレフィン製造設備により実施される。本実施例は、接続箇所を変更する以外は、実施例 A 9 と同様にして実施される。本実施例では、15℃の冷却軽質エタノール変換留分を、第二の冷却塔 13 の塔底から得られ、第一の冷却塔 12 に還流する 80℃の第一の塔底還流留分に、合流することで合流留分を調製する。

第一の塔底還流留分とエタノール変換留分とを合流させることで、エタノ

ール変換留分は第一の冷却塔12に導入されることから、実施例A9と実施例A10では得られる導入留分の組成や流量に変わりはない。当該箇所において、ナフサ分解留分とエタノール変換留分とを合流させることで留分間の温度の差を65Kと実施例A9の345Kよりも小さくし、高温留分の液化に伴う体積変化を抑制することができる。

[0239] [実施例A13]

本実施例は図13に示す軽質オレフィン製造設備により実施される。

(エタノール変換)

145. 6 t o n / y の混合原料ガスを加熱し、ゼオライト含有触媒が充填された反応器21にWHSV=3.8となるように供給して、反応温度540℃でエタノール変換反応を行い、エタノール変換留分を得る。エタノール変換留分を、第三の冷却塔22に導入し、冷却水と接触させることで45℃の冷却エタノール変換留分を得る。冷却エタノール変換留分を昇圧機23により昇圧し、気液分離ドラム26に導入することで、ガスとして軽質エタノール変換留分51.3 t o n / y を1.90 MP a G、40℃で得る。この時、気液分離ドラム26で液として得られる重質エタノール変換留分49.4 t o n / y は、追加の精製等の工程を経ずに、反応器21に導入する原料に再利用されるリサイクル留分とする。この時、リサイクル留分中の製品比は11.3質量%である。

(ナフサ分解)

266. 5 t o n / y の重質ナフサとナフサに対して質量比0.5の希釈スチームとを含むナフサ原料を、0.17 MP a G、825℃の分解条件において分解炉11に導入し、ナフサ分解留分を得る。

(エタノール変換とナフサ分解の合流)

ナフサ分解留分417.2 t o n / y と、軽質エタノール変換留分51.3 t o n / y と、を混合することで合流留分を調製する。合流留分を、を第一の冷却塔12に導入し、重油と分解ガソリンとの混合物と接触させることで110℃まで冷却し第一の冷却ナフサ分解留分を得る。第一の冷却塔12

に導入し、冷却水と接触させることで0.11MPaG、41℃の第二の冷却ナフサ分解留分を得る。第二の冷却ナフサ分解留分を昇圧機14に導入し、0.99MPaGまで昇圧する。昇圧した第二の冷却ナフサ分解留分をソーダ洗浄塔15に導入することで水酸化ナトリウム水溶液と接触させ、洗浄留分を得る。導入留分の組成を表4に示す。洗浄合流留分は、更に昇圧されることで、導入留分として深冷分離工程に導入される。本実施例において製造されるエチレンの量は、導入留分に含まれるエチレン量の合計であり、100.0ton/yである。

[0240] [表4]

表4													
各留分の性状	実施例A10				実施例A11				実施例A13				
	ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	合計	差	ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	合計	差	ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	合計	差	
使用原料量	ton/y	266.5	209.2	377.8	-	266.5	139.7	377.8	-	266.5	145.6	377.8	-
温度	℃	360	45	-	315	360	15	-	345	360	40	-	320
圧力	MPaG	0.15	0.15	-	0.00	0.15	1.90	-	1.75	0.15	1.90	-	1.75
リサイクル留分中 の製品比	質量%	43.8				0.7				11.3			
留分組成	ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	合流留分	導入留分	ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	合流留分	導入留分	ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	合流留分	導入留分	
水素	ton/y	1.5	0.0	1.5	1.5	0.0	1.5	1.5	1.5	0.0	1.5	1.5	
メタン	ton/y	36.2	0.2	36.4	36.4	0.2	36.4	36.4	36.2	0.2	36.4	36.4	
アセチレン	ton/y	1.4	0.0	1.4	1.4	0.0	1.4	1.4	1.4	0.0	1.4	1.4	
エチレン	ton/y	75.0	25.0	100.0	100.0	75.0	25.0	100.0	75.0	25.0	100.0	100.0	
エタン	ton/y	12.6	0.7	13.3	13.3	12.6	0.7	13.3	12.6	0.8	13.3	13.4	
プロピレン	ton/y	46.5	15.5	62.0	62.0	46.5	15.2	61.7	46.5	12.7	61.7	59.2	
プロパン	ton/y	1.0	1.1	2.2	2.2	1.0	1.1	2.1	2.1	1.0	0.9	2.1	1.9
ブテン類	ton/y	31.7	13.0	44.7	23.6	31.7	2.3	34.0	17.9	31.7	6.0	34.0	19.9
プタン類	ton/y	0.9	3.7	4.7	2.5	0.9	0.9	1.9	1.0	0.9	2.9	1.9	2.0
ペンタン類	ton/y	13.3	6.7	20.0	5.3	13.3	0.0	13.3	3.5	13.3	0.9	13.3	3.8
ヘキサン類	ton/y	0.1	11.2	11.4	2.8	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	1.6	0.1	0.4
分解ガソリン	ton/y	50.9	12.8	63.7	0.9	50.9	0.0	50.9	0.7	50.9	0.2	50.9	0.7
その他	ton/y	146.1	2.5	148.5	2.8	146.1	0.0	146.1	2.8	146.1	0.1	146.1	2.8
合計	ton/y	417.2	92.5	509.7	254.6	417.2	45.4	462.6	242.4	417.2	51.3	462.6	243.5
C ₀ (質量%)	29.1				29.1				29.1				
C ₁ (質量%)	43.8				88.5				73.5				
(C ₂ -C ₆)	14.7				59.4				44.4				
O ₂ (質量%)	31.1				31.1				31.1				
O ₂ (質量%)	0.6				0.6				0.6				
O ₂ (質量%)	31.0				31.0				31.0				
O ₂ (質量%)	0.4				0.4				0.7				
C2-3オレフィン処理効率	63.6				66.7				65.4				
C2-3オレフィン処理効率指数	1.04				1.09				1.07				
C3L律換効率	58.7				58.7				58.3				
C3L律換効率指数	1.13				1.13				1.12				

[0241] [参考例B1]

参考例B1は、図26に示すfront-end depropanizer方式の軽質オレフィン製造設備により実施される。357.3ton/yの重質ナフサとナフサに対して質量比0.5の希釈スチームとを含むナフサ原料を、0.17MPaG、825℃の分解条件において分解炉11に導

入し、ナフサ分解留分を得る。ナフサ分解留分を第一の冷却塔12に導入し、重油と分解ガソリンとの混合物と接触させることで110℃まで冷却し、第一の冷却ナフサ分解留分を得る。第一の冷却ナフサ分解留分を、第二の冷却塔13に導入し、冷却水と接触させることで0.11MPaG、41℃の第二の冷却ナフサ分解留分を得る。339.5ton/yの第二の冷却ナフサ分解留分を昇圧機14に導入し、0.99MPaGまで昇圧し、ソーダ洗浄塔15に導入することで洗浄留分を得る。洗浄留分を、更に1.82MPaGまで昇圧した後、第一の蒸留塔17に導入することで、塔頂より、深冷分離工程へと導入される導入留分を-18℃で得る。また、塔底より、深冷分離工程を迂回して後流の設備へと導入される迂回留分を得る。導入留分、及び、迂回留分の組成を表5に示す。

front-end depropanizer方式では、ナフサ分解留分を、炭素数3以下の炭化水素を主に含む導入留分と、炭素数3以上の炭化水素を主に含む迂回留分とに分離することで、深冷分離工程への導入量を低減し、深冷分離に係るエネルギー消費を削減することができる。

[0242] [実施例B1]

本実施例は図15に示す軽質オレフィン製造設備により実施される。

(エタノール変換)

209.2ton/yの原料を加熱して、ゼオライト含有触媒が充填された反応器21にWHSV=3.8となるように供給して、反応温度540℃でエタノール変換反応を行い、エタノール変換留分を得る。エタノール変換留分を、第三の冷却塔22に導入し、冷却水と接触させることで35℃、0.15MPaGの冷却エタノール変換留分を123.0ton/yで得る。冷却エタノール変換留分は、分離精製等の工程を経ずに、40.9ton/yを反応器21に導入する原料に再利用するリサイクル留分とする。この時、リサイクル留分中の製品比は49.4質量%である。

(ナフサ分解)

266.5ton/yの重質ナフサとナフサに対して質量比0.5の希釈

スチームとを含むナフサ原料を、0.17MPaG、825℃の分解条件において分解炉11に導入し、ナフサ分解留分を得る。ナフサ分解留分を第一の冷却塔12に導入し、重油と分解ガソリンとの混合物と接触させることで110℃まで冷却し、第一の冷却ナフサ分解留分を得る。第一の冷却ナフサ分解留分を、第二の冷却塔13に導入し、冷却水と接触させることで0.11MPaG、41℃の第二の冷却ナフサ分解留分を得る。第二の冷却ナフサ分解留分を昇圧機に導入し、0.99MPaGまで昇圧する。

(エタノール変換とナフサ分解の合流)

昇圧された第二の冷却ナフサ分解留分253.2ton/yと、冷却エタノール変換留分82.1ton/yと、を混合することで合流留分を調製する。合流留分をソーダ洗浄塔15に導入することで水酸化ナトリウム水溶液と接触させ、洗浄留分を得る。洗浄留分を1.82MPaGまで昇圧した後、第一の蒸留塔17に導入することで、塔頂より、深冷分離工程へと導入される導入留分を-18℃で得る。また、塔底より、深冷分離工程を迂回して後流の設備へと導入される迂回留分を16℃で得る。導入留分、及び、迂回留分の組成を表5に示す。本実施例において製造されるエチレンの量は、導入留分と迂回留分に含まれるエチレン量の合計であり、100.0ton/yである。

[0243] [実施例B2]

本実施例は図16に示す軽質オレフィン製造設備により実施される。

(エタノール変換)

139.7ton/yの原料を加熱し、ゼオライト含有触媒が充填された反応器21にWHSV=3.8となるように供給して、反応温度540℃でエタノール変換反応を行い、エタノール変換留分を得る。エタノール変換留分を、第三の冷却塔22に導入し、冷却水と接触させることで45℃の冷却エタノール変換留分を得る。冷却エタノール変換留分を昇圧機23により昇圧し、第二の蒸留塔24に導入することで、第二の蒸留塔24の塔頂より、軽質エタノール変換留分を得る。軽質エタノール変換留分を凝縮器25に導

入し、一部を液化することで第二の蒸留塔 24 に還流し、冷却軽質エタノール変換留分をガスとして 1.90 MPaG、15℃で得る。この時、第二の蒸留塔 24 の塔底より得られる重質エタノール変換留分 47.5 t o n / y は、追加の精製等の工程を経ずに、混合原料に再利用されるリサイクル留分とする。この時、リサイクル留分中の製品比は 0.7 質量%である。

(ナフサ分解)

266.5 t o n / y の重質ナフサとナフサに対して質量比 0.5 の希釈スチームとを含むナフサ原料を、0.17 MPaG、825℃の分解条件において分解炉 11 に導入し、ナフサ分解留分を得る。ナフサ分解留分を第一の冷却塔 12 に導入し、重油と分解ガソリンとの混合物と接触させることで 110℃まで冷却し第一の冷却ナフサ分解留分を得る。第一の冷却ナフサ分解留分を、第二の冷却塔 13 に導入し、冷却水と接触させることで 0.11 MPaG、41℃の第二の冷却ナフサ分解留分を得る。第二の冷却ナフサ分解留分を昇圧機 14 に導入し、0.99 MPaGまで昇圧する。

(エタノール変換とナフサ分解の合流)

第二の冷却ナフサ分解留分 253.2 t o n / y と、冷却軽質エタノール変換留分 45.4 t o n / y と、を混合することで合流留分を調製する。合流留分をソーダ洗浄塔 15 に導入することで水酸化ナトリウム水溶液と接触させ、洗浄留分を得る。洗浄留分を、1.82 MPaGまで昇圧した後、第一の蒸留塔 17 に導入することで、塔頂より、深冷分離工程へと導入される導入留分を -18℃で得る。また、塔底より、深冷分離工程を迂回して後流の設備へと導入される迂回留分を 16℃で得る。導入留分、及び、迂回留分の組成を表 5 に示す。本実施例において製造されるエチレンの量は、導入留分と迂回留分に含まれるエチレン量の合計であり、100.0 t o n / y である。

本実施例と実施例 B 1 との比較より、エタノール変換留分とナフサ分解留分とを合流する前に、エタノール変換留分より軽質オレフィンを主に含む留分を蒸留分離することで、深冷分離工程に導入される留分の量を低減でき、

精製に係るエネルギー効率を向上させられることがわかる。

本実施例と実施例B 1との比較より、冷却エタノール変換留分を追加の分離精製等の工程を経ずにリサイクル留分とすると、リサイクル留分中の製品比が高くなり、製造に必要な原料が多くなり、原料あたりのエチレンの生産効率が低減することがわかる。

[0244] [実施例B 3]

製造されるエチレン100.0 t o n / yのうち、エタノール変換により得られるエチレンが50.0 t o n / y、ナフサ分解により得られるエチレンが50.0 t o n / yとなる量のナフサ分解由来留分と、エタノール変換留分を合流させること以外は実施例B 2と同様にして実施する。導入留分、及び、迂回留分の組成を表5に示す。

[0245] [実施例B 4]

製造されるエチレン100.0 t o n / yのうち、エタノール変換により得られるエチレンが75.0 t o n / y、ナフサ分解により得られるエチレンが25.0 t o n / yとなる量のナフサ分解由来留分と、エタノール変換留分を合流させること以外は実施例B 2と同様にして実施する。導入留分、及び、迂回留分の組成を表5に示す。

[0246] [実施例B 5]

本実施例は図17に示す軽質オレフィン製造設備により実施される。

(エタノール変換)

145.6 t o n / yの原料を加熱し、ゼオライト含有触媒が充填された反応器21にWHSV=3.8となるように供給して、反応温度540℃でエタノール変換反応を行い、エタノール変換留分を得る。エタノール変換留分を、第三の冷却塔22に導入し、冷却水と接触させることで45℃の冷却エタノール変換留分を得る。冷却エタノール変換留分を昇圧機23により昇圧し、気液分離ドラム26に導入することで、ガスとして軽質エタノール変換留分51.3 t o n / yを1.90 MP a G、40℃で得る。この時、気液分離ドラム26で液として得られる重質エタノール変換留分49.5 t o

n/y は、追加の精製等の工程を経ずに、反応器 21 に導入する原料に再利用されるリサイクル留分とする。この時、リサイクル留分中の製品比は 11.3 質量%である。

(ナフサ分解)

266.5 ton/y の重質ナフサとナフサに対して質量比 0.5 の希釈スチームとを含むナフサ原料を、0.17 MPa G、825℃の分解条件において分解炉 11 に導入し、ナフサ分解留分を得る。ナフサ分解留分を第一の冷却塔 12 に導入し、重油と分解ガソリンとの混合物と接触させることで 110℃まで冷却し第一の冷却ナフサ分解留分を得る。第一の冷却ナフサ分解留分を、第二の冷却塔 13 に導入し、冷却水と接触させることで 0.11 MPa G、41℃の第二の冷却ナフサ分解留分を得る。第二の冷却ナフサ分解留分を昇圧機 14 に導入し、0.99 MPa Gまで昇圧する。

(エタノール変換とナフサ分解の合流)

第二の冷却ナフサ分解留分 253.2 ton/y と、軽質エタノール変換留分 51.3 ton/y と、を混合することで合流留分を調製する。合流留分をソーダ洗浄塔 15 に導入することで水酸化ナトリウム水溶液と接触させ、洗浄留分を得る。洗浄留分を、1.82 MPa Gまで昇圧した後、第一の蒸留塔 17 に導入することで、塔頂より、深冷分離工程へと導入される導入留分を -18℃で得る。また、塔底より、深冷分離工程を迂回して後流の設備へと導入される迂回留分を 16℃で得る。導入留分、及び、迂回留分の組成を表 5 に示す。本実施例において製造されるエチレンの量は、導入留分と迂回留分に含まれるエチレン量の合計であり、100.0 ton/y である。

[0247]

[表5-1]

表5(1/2)												
各成分の性状		参考例B1		実施例B1				実施例B2				
		—		ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	合計	差	ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	合計	差	
使用原料量	ton/y	357.3		266.5	209.2	475.7	-	266.5	139.7	406.2	-	
温度	℃	—		41	35	-	6	41	15	-	26	
圧力	MPaG	—		0.99	0.15	-	0.84	0.99	1.90	-	0.91	
ソーダ洗浄液導入量	ton/y	339.5		335.3				298.6				
リサイクル留分中の製品比	質量%	—		43.8				0.7				
留分組成		ナフサ 分解留分	導入留分	迂回留分	ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	導入留分	迂回留分	ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	導入留分	迂回留分
水素	ton/y	2.0	1.8	0.1	1.5	0.0	1.4	0.1	1.5	0.0	1.4	0.1
メタン	ton/y	48.6	42.8	5.6	36.2	0.2	32.2	4.2	36.2	0.2	32.2	4.2
アセチレン	ton/y	1.9	0.0	1.9	1.4	0.0	0.0	1.4	1.4	0.0	0.0	1.4
エチレン	ton/y	100.0	67.7	32.3	75.0	25.0	67.7	32.3	75.0	25.0	67.7	32.3
エタン	ton/y	16.7	9.1	7.6	12.6	0.7	7.3	6.1	12.6	0.7	7.3	6.1
プロピレン	ton/y	62.3	3.3	58.7	46.5	15.5	3.3	58.7	46.5	15.2	3.3	58.4
プロパン	ton/y	1.4	0.1	1.3	1.0	1.1	0.1	2.1	1.0	1.1	0.1	2.0
ブテン類	ton/y	42.5	0.0	22.3	31.7	13.0	0.0	23.6	31.7	2.3	0.0	17.9
ブタン類	ton/y	1.3	0.0	0.7	0.9	3.7	0.0	2.5	0.9	0.9	0.0	1.0
ペンテン類	ton/y	17.8	0.0	4.7	13.3	6.7	0.0	5.3	13.3	0.0	0.0	3.5
ペンタン類	ton/y	0.2	0.0	0.0	0.1	11.2	0.0	2.8	0.1	0.0	0.0	0.0
分解ガソリン	ton/y	68.2	0.0	1.0	28.9	2.4	0.0	0.9	28.9	0.0	0.0	0.7
その他	ton/y	187.8	0.1	3.6	4.0	2.5	0.2	4.3	4.0	0.0	0.1	2.7
合計	ton/y	550.6	124.9	139.8	253.2	82.1	112.0	144.2	253.2	45.4	112.0	130.4
C ₂ (質量%)		—		48.0				48.0				
C ₃ (質量%)		—		49.4				88.5				
(C ₂ -C ₃)		—		1.4				40.5				
O ₂ (質量%)		31.1		31.1				31.1				
O ₂ (質量%)		—		0.6				0.6				
O ₂ (質量%)		—		31.0				31.0				
O ₂ (質量%)		—		0.4				0.4				
C2-3オレフィン処理効率		56.8		63.3				63.3				
C2-3オレフィン処理効率指数		1.00		1.12				1.12				
C3L体積効率		39.1		46.0				46.0				
C3L体積効率指数		1.00		1.17				1.17				

[0248] [表5-2]

表5(2/2)													
各成分の性状		実施例B3				実施例B4				実施例B5			
		ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	合計	差	ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	合計	差	ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	合計	差
使用原料量	ton/y	177.7	279.3	457.0	-	88.8	252.9	341.7	-	266.5	145.6	412.1	-
温度	℃	41	15	-	26	41	15	-	26	41	40	-	1
圧力	MPaG	0.99	1.90	-	0.91	0.99	1.90	-	0.91	0.99	1.90	-	0.91
ソーダ洗浄液導入量	ton/y	259.6				220.6				304.5			
リサイクル留分中の製品比	質量%	0.7				0.7				11.3			
留分組成		ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	導入留分	迂回留分	ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	導入留分	迂回留分	ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	導入留分	迂回留分
水素	ton/y	1.0	0.0	0.9	0.1	0.5	0.0	0.5	0.0	1.5	0.0	1.4	0.1
メタン	ton/y	24.2	0.3	21.6	2.8	12.1	0.5	11.1	1.4	36.2	0.2	32.3	4.2
アセチレン	ton/y	0.9	0.0	0.0	0.9	0.5	0.0	0.0	0.5	1.4	0.0	0.0	1.4
エチレン	ton/y	50.0	50.0	67.7	32.3	25.0	75.0	67.7	32.3	75.0	25.0	67.7	32.3
エタン	ton/y	8.4	1.5	5.4	4.5	4.2	2.2	3.5	2.9	12.6	0.8	7.3	6.1
プロピレン	ton/y	31.0	30.4	3.2	58.1	15.5	43.6	3.2	57.8	46.5	12.7	3.1	96.1
プロパン	ton/y	0.7	2.2	0.1	2.8	0.3	3.3	0.2	3.5	1.0	0.9	0.1	1.8
ブテン類	ton/y	21.1	4.5	0.0	13.5	10.6	6.8	0.0	9.2	31.7	6.0	0.0	19.9
ブタン類	ton/y	0.6	1.9	0.0	1.3	0.3	2.8	0.0	1.7	0.9	2.9	0.0	2.0
ペンテン類	ton/y	8.8	0.0	0.0	2.4	4.4	0.0	0.0	1.2	13.3	0.9	0.0	3.8
ペンタン類	ton/y	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	1.6	0.0	0.4
分解ガソリン	ton/y	19.3	0.0	0.0	0.5	9.6	0.0	0.0	0.2	28.9	0.2	0.0	0.8
その他	ton/y	2.7	0.0	0.1	1.8	1.3	0.0	0.0	0.9	4.0	0.1	0.1	2.7
合計	ton/y	168.8	90.8	99.1	121.1	84.4	136.2	86.1	111.7	253.2	51.3	111.9	131.6
C ₂ (質量%)		48.0				48.0				48.0			
C ₃ (質量%)		88.5				88.5				73.5			
(C ₂ -C ₃)		40.5				40.5				29.6			
O ₂ (質量%)		31.1				31.1				31.1			
O ₂ (質量%)		0.6				0.6				0.6			
O ₂ (質量%)		31.0				31.0				31.0			
O ₂ (質量%)		0.4				0.4				0.7			
C2-3オレフィン処理効率		71.6				82.3				63.2			
C2-3オレフィン処理効率指数		1.26				1.45				1.11			
C3L体積効率		55.7				70.6				45.7			
C3L体積効率指数		1.42				1.80				1.17			

[0249] [実施例 B 6]

本実施例は図 18 に示す軽質オレフィン製造設備により実施される。

(エタノール変換)

209.2 t o n / y の原料を加熱して、ゼオライト含有触媒が充填された反応器 21 に $W H S V = 3.8$ となるように供給して、反応温度 540°C でエタノール変換反応を行い、エタノール変換留分を得る。エタノール変換留分を、第三の冷却塔 22 に導入し、冷却水と接触させることで 45°C 、 0.15 MP a G の冷却エタノール変換留分を 138.6 t o n / y で得る。冷却エタノール変換留分は、分離精製等の工程を経ずに、 46.1 t o n / y を反応器 21 に導入する原料に再利用するリサイクル留分とする。この時、リサイクル留分中の製品比は $43.8\text{ 質量\%}$ である。

(ナフサ分解)

266.5 t o n / y の重質ナフサとナフサに対して質量比 0.5 の希釈スチームとを含むナフサ原料を、 0.17 MP a G 、 825°C の分解条件において分解炉 11 に導入し、ナフサ分解留分を得る。ナフサ分解留分を第一の冷却塔 12 に導入し、重油と分解ガソリンとの混合物と接触させることで 110°C まで冷却し、第一の冷却ナフサ分解留分を得る。

(エタノール変換とナフサ分解の合流)

第一の冷却ナフサ分解留分 474.1 t o n / y と、冷却エタノール変換留分 92.5 t o n / y と、を混合することで合流留分を調製する。合流留分を、第二の冷却塔 13 に導入し、冷却水と接触させることで 0.11 MP a G 、 41°C の第二の冷却ナフサ分解留分を得る。第二の冷却ナフサ分解留分を昇圧機 14 に導入し、 0.99 MP a G まで昇圧し、ソーダ洗浄塔 15 に導入することで水酸化ナトリウム水溶液と接触させ、洗浄留分を得る。洗浄留分を 1.82 MP a G まで昇圧した後、第一の蒸留塔 17 に導入することで、塔頂より、深冷分離工程へと導入される導入留分を -18°C で得る。また、塔底より、深冷分離工程を迂回して後流の設備へと導入される迂回留

分を 16°C で得る。導入留分、及び、迂回留分の組成を表6に示す。本実施例において製造されるエチレンの量は、導入留分と迂回留分に含まれるエチレン量の合計であり、 100.0 ton/y である。

[0250] [実施例B7]

本実施例は図19に示す軽質オレフィン製造設備により実施される。

(エタノール変換)

139.7 ton/y の原料を加熱し、ゼオライト含有触媒が充填された反応器21に $WHSV=3.8$ となるように供給して、反応温度 540°C でエタノール変換反応を行い、エタノール変換留分を得る。エタノール変換留分を、第三の冷却塔22に導入し、冷却水と接触させることで 45°C の冷却エタノール変換留分を得る。冷却エタノール変換留分を昇圧機23により昇圧し、第二の蒸留塔24に導入することで、第二の蒸留塔24の塔頂より、軽質エタノール変換留分を得る。軽質エタノール変換留分を凝縮器25に導入し、一部を液化することで第二の蒸留塔24に還流し、冷却軽質エタノール変換留分をガスとして 1.90 MPaG 、 15°C で得る。この時、第二の蒸留塔24の塔底より得られる重質エタノール変換留分 47.5 ton/y は、追加の精製等の工程を経ずに、反応器21に導入する原料に再利用されるリサイクル留分とする。この時、リサイクル留分中の製品比は 0.7 質量%である。

(ナフサ分解)

266.5 ton/y の重質ナフサとナフサに対して質量比 0.5 の希釈スチームとを含むナフサ原料を、 0.17 MPaG 、 825°C の分解条件において分解炉11に導入し、ナフサ分解留分を得る。ナフサ分解留分を第一の冷却塔12に導入し、重油と分解ガソリンとの混合物と接触させることで 110°C まで冷却し第一の冷却ナフサ分解留分を得る。

(エタノール変換とナフサ分解の合流)

第一の冷却ナフサ分解留分 474.1 ton/y と、冷却軽質エタノール変換留分 45.4 ton/y と、を混合することで合流留分を調製する。合

流留分を、第二の冷却塔 13 に導入し、冷却水と接触させることで 41℃ の第二の冷却留分を得る。第二の冷却留分 13 を昇圧機 14 に導入し、0.99 MPa G まで昇圧する。昇圧した第二の冷却留分を、ソーダ洗浄塔に導入することで水酸化ナトリウム水溶液と接触させ、洗浄留分を得る。洗浄留分を、1.82 MPa G まで昇圧した後、第一の蒸留塔 12 に導入することで、塔頂より、深冷分離工程へと導入される導入留分を -18℃ で得る。また、塔底より、深冷分離工程を迂回して後流の設備へと導入される迂回留分を 16℃ で得る。導入留分、及び、迂回留分の組成を表 6 に示す。本実施例において製造されるエチレンの量は、導入留分と迂回留分に含まれるエチレン量の合計であり、100.0 t o n / y である。

[0251] [実施例 B 8]

本実施例は図 20 に示す軽質オレフィン製造設備により実施される。本実施例は、接続箇所を変更する以外は、実施例 B 7 と同様にして実施される。本実施例では、15℃ の冷却軽質エタノール変換留分を、第二の冷却塔 13 の塔底から得られる留分を含み、塔内に還流される 68℃ の第二の塔底還流留分に、合流することで合流留分を調製する。なお、第二の塔底還流留分の量は目的化合物の生産バランスによって決定されるが、本実施例では 52.6 t o n / y を第二の塔底還流留分とする。

第二の塔底還流留分とエタノール変換留分とを合流させることで、エタノール変換留分は第二の冷却塔 13 に導入されることから、本実施例と実施例 B 7 では得られる導入留分、及び、迂回留分の組成や流量に変わりはないが、ナフサ分解留分とエタノール変換留分との温度の差を 53 K と小さくし、高温であるナフサ留分の冷却及び、液化に伴う体積変化を抑制することができる。

[0252] [実施例 B 9]

本実施例は図 21 に示す軽質オレフィン製造設備により実施される。

(エタノール変換)

145.6 t o n / y の原料を加熱し、ゼオライト含有触媒が充填された

反応器 21 に $WHSV = 3.8$ となるように供給して、反応温度 540°C でエタノール変換反応を行い、エタノール変換留分を得る。エタノール変換留分を、第三の冷却塔 22 に導入し、冷却水と接触させることで 45°C の冷却エタノール変換留分を得る。冷却エタノール変換留分を昇圧機 23 により昇圧し、気液分離ドラム 26 に導入することで、ガスとして軽質エタノール変換留分 51.3 ton/y を 1.90 MPa G 、 40°C で得る。この時、気液分離ドラム 26 で液として得られる重質エタノール変換留分 49.4 ton/y は、追加の精製等の工程を経ずに、反応器 21 に導入する原料に再利用されるリサイクル留分とする。この時、リサイクル留分中の製品比は $11.3 \text{ 質量\%}$ である。

(ナフサ分解)

266.5 ton/y の重質ナフサとナフサに対して質量比 0.5 の希釈スチームとを含むナフサ原料を、 0.17 MPa G 、 825°C の分解条件において分解炉 11 に導入し、ナフサ分解留分を得る。ナフサ分解留分を第一の冷却塔 12 に導入し、重油と分解ガソリンとの混合物と接触させることで 110°C まで冷却し第一の冷却ナフサ分解留分を得る。

(エタノール変換とナフサ分解の合流)

第一の冷却ナフサ分解留分 474.1 ton/y と、軽質エタノール変換留分 51.3 ton/y と、を混合することで合流留分を調製する。合流留分を、第二の冷却塔 13 に導入し、冷却水と接触させることで 0.11 MPa G 、 41°C の第二の冷却ナフサ分解留分を得る。第二の冷却ナフサ分解留分を昇圧機 14 に導入し、 0.99 MPa G まで昇圧する。合流留分をソーダ洗浄塔 15 に導入することで水酸化ナトリウム水溶液と接触させ、洗浄留分を得る。洗浄留分を、 1.82 MPa G まで昇圧した後、第一の蒸留塔 17 に導入することで、塔頂より、深冷分離工程へと導入される導入留分を -18°C で得る。また、塔底より、深冷分離工程を迂回して後流の設備へと導入される迂回留分を 16°C で得る。導入留分、及び、迂回留分の組成を表 6 に示す。本実施例において製造されるエチレンの量は、導入留分と迂回留分

に含まれるエチレン量の合計であり、100.0ton/yである。

[0253] [表6-1]

表 6 (1/2)									
各成分の性状		実施例B6				実施例B7			
		ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	合計	差	ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	合計	差
使用原料量	ton/y	266.5	209.2	475.7	-	266.5	139.7	406.2	-
温度	℃	110	45	-	65	110	15	-	95
圧力	MPaG	0.13	0.15	-	0.02	0.13	1.90	-	1.77
ソーダ洗浄塔導入量	ton/y	334.5				298.6			
リサイクル留分中の製品比	質量%	43.8				0.7			
留分組成		ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	導入留分	迂回留分	ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	導入留分	迂回留分
水素	ton/y	1.5	0.0	1.4	0.1	1.5	0.0	1.4	0.1
メタン	ton/y	36.2	0.2	32.2	4.2	36.2	0.2	32.2	4.2
アセチレン	ton/y	1.4	0.0	0.0	1.4	1.4	0.0	0.0	1.4
エチレン	ton/y	75.0	25.0	67.7	32.3	75.0	25.0	67.7	32.3
エタン	ton/y	12.6	0.7	7.3	6.1	12.6	0.7	7.3	6.1
プロピレン	ton/y	46.5	15.5	3.3	58.7	46.5	15.2	3.3	58.4
プロパン	ton/y	1.0	1.1	0.1	2.1	1.0	1.1	0.1	2.0
ブテン類	ton/y	31.7	13.0	0.0	23.6	31.7	2.3	0.0	17.9
ブタン類	ton/y	0.9	3.7	0.0	2.5	0.9	0.9	0.0	1.0
ペンテン類	ton/y	13.3	6.7	0.0	5.3	13.3	0.0	0.0	3.5
ペンタン類	ton/y	0.1	11.2	0.0	2.8	0.1	0.0	0.0	0.0
分解ガソリン	ton/y	113.8	12.8	0.0	0.9	113.8	0.0	0.0	0.7
その他	ton/y	140.1	2.5	0.0	2.8	140.1	0.0	0.1	2.7
合計	ton/y	474.1	92.5	111.9	142.7	474.1	45.4	112.0	130.4
C _C (質量%)		25.6				25.6			
C _E (質量%)		43.8				98.5			
(C _E -C _C)		18.2				62.9			
O _C (質量%)		31.1				31.1			
O _E (質量%)		0.6				0.6			
O _C (質量%)		31.0				31.0			
O _E (質量%)		0.4				0.4			
C2-3オレフィン処理効率指数		63.4				63.3			
C2-3オレフィン処理効率指数		1.12				1.12			
C3L体積効率		46.0				46.0			
C3L体積効率指数		1.18				1.18			

[0254]

[表6-2]

表 6 (2/2)									
各留分の性状		実施例B8				実施例B9			
		ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	合計	差	ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	合計	差
使用原料量	ton/y	266.5	139.7	406.2	-	266.5	145.6	412.1	-
温度	℃	68	15	-	53	110	40	-	70
圧力	MPaG	0.21	1.90	-	1.69	0.13	1.90	-	1.77
ソーダ洗浄塔導入量	ton/y	298.6				304.3			
リサイクル留分中の製品比	質量%	0.7				11.3			
留分組成		ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	導入留分	迂回留分	ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	導入留分	迂回留分
水素	ton/y	0.0	0.0	1.4	0.1	1.5	0.0	1.4	0.1
メタン	ton/y	0.0	0.2	32.2	4.2	36.2	0.2	32.3	4.2
アセチレン	ton/y	0.0	0.0	0.0	1.4	1.4	0.0	0.0	1.4
エチレン	ton/y	0.2	25.0	67.7	32.3	75.0	25.0	67.7	32.3
エタン	ton/y	0.0	0.7	7.3	6.1	12.6	0.8	7.3	6.1
プロピレン	ton/y	0.4	15.2	3.3	58.4	46.5	12.7	3.1	56.1
プロパン	ton/y	0.0	1.1	0.1	2.0	1.0	0.9	0.1	1.8
ブテン類	ton/y	1.0	2.3	0.0	17.9	31.7	6.0	0.0	19.9
ブタン類	ton/y	0.0	0.9	0.0	1.0	0.9	2.9	0.0	2.0
ペンテン類	ton/y	1.0	0.0	0.0	3.5	13.3	0.9	0.0	3.8
ペンタン類	ton/y	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	1.6	0.0	0.4
分解ガソリン	ton/y	36.8	0.0	0.0	0.7	113.8	0.2	0.0	0.7
その他	ton/y	13.1	0.0	0.1	2.7	140.1	0.1	0.1	2.7
合計	ton/y	52.6	45.4	112.0	130.4	474.1	51.3	111.9	131.5
C ₆ (質量%)		1.1				25.6			
C ₇ (質量%)		88.5				73.5			
(C ₆ -C ₇)		87.4				47.9			
O ₆ (質量%)		31.1				31.1			
O ₇ (質量%)		0.6				0.6			
O ₆ (質量%)		3.9				31.0			
O ₇ (質量%)		0.4				0.7			
C2-3オレフィン処理効率指数		63.3				63.2			
C2-3オレフィン処理効率指数		1.12				1.11			
C3L体積効率		46.0				45.7			
C3L体積効率指数		1.18				1.17			

[0255] [実施例 B 1 0]

本実施例は図 2 2 に示す軽質オレフィン製造設備により実施される。

(エタノール変換)

2 0 9. 2 t o n / y の原料を加熱して、ゼオライト含有触媒が充填された反応器 2 1 に W H S V = 3. 8 となるように供給して、反応温度 5 4 0 ℃ でエタノール変換反応を行い、エタノール変換留分を得る。エタノール変換留分を、第三の冷却塔 2 2 に導入し、冷却水と接触させることで 4 5 ℃、0. 1 5 M P a G の冷却エタノール変換留分を 1 3 8. 6 t o n / y で得る。冷却エタノール変換留分は、分離精製等の工程を経ずに、4 6. 1 t o n / y を反応器 2 1 に導入する原料に再利用するリサイクル留分とする。この時

、リサイクル留分中の製品比は43.8質量%である。

(ナフサ分解)

266.5 t o n / y の重質ナフサとナフサに対して質量比0.5の希釈スチームとを含むナフサ原料を、0.17 MP a G、825℃の分解条件において分解炉11に導入し、ナフサ分解留分を得る。

(エタノール変換とナフサ分解の合流)

ナフサ分解留分417.2 t o n / y と、冷却エタノール変換留分92.5 t o n / y と、を混合することで合流留分を調製する。合流留分を第一の冷却塔12に導入し、重油と分解ガソリンとの混合物と接触させることで110℃まで冷却し、第一の冷却ナフサ分解留分を得る。第一の冷却ナフサ分解留分を、第二の冷却塔13に導入し、冷却水と接触させることで0.11 MP a G、41℃の第二の冷却ナフサ分解留分を得る。第二の冷却ナフサ分解留分を昇圧機14に導入し、0.99 MP a Gまで昇圧し、ソーダ洗浄塔15に導入することで水酸化ナトリウム水溶液と接触させ、洗浄留分を得る。洗浄留分を1.82 MP a Gまで昇圧した後、第一の蒸留塔17に導入することで、塔頂より、深冷分離工程へと導入される導入留分を-18℃で得る。また、塔底より、深冷分離工程を迂回して後流の設備へと導入される迂回留分を16℃で得る。導入留分、及び、迂回留分の組成を表7に示す。本実施例において製造されるエチレンの量は、導入留分と迂回留分に含まれるエチレン量の合計であり、100.0 t o n / y である。

[0256] [実施例B11]

本実施例は図23に示す軽質オレフィン製造設備により実施される。

(エタノール変換)

139.7 t o n / y の原料ガスを加熱し、ゼオライト含有触媒が充填された反応器21にWHSV=3.8となるように供給して、反応温度540℃でエタノール変換反応を行い、エタノール変換留分を得る。エタノール変換留分を、第三の冷却塔22に導入し、冷却水と接触させることで45℃の冷却エタノール変換留分を得る。冷却エタノール変換留分を昇圧機23によ

り昇圧し、第二の蒸留塔24に導入することで、第二の蒸留塔24の塔頂より、軽質エタノール変換留分を得る。軽質エタノール変換留分を凝縮器25に導入し、一部を液化することで第二の蒸留塔24に還流し、冷却軽質エタノール変換留分をガスとして1.90MPaG、15℃で得る。この時、第二の蒸留塔24の塔底より得られる重質エタノール変換留分47.5ton/yは、追加の精製等の工程を経ずに、反応器21に導入する原料に再利用されるリサイクル留分とする。この時、リサイクル留分中の製品比は0.7質量%である。

(ナフサ分解)

266.5ton/yの重質ナフサとナフサに対して質量比0.5の希釈スチームとを含むナフサ原料を、0.17MPaG、825℃の分解条件において分解炉11に導入し、ナフサ分解留分を得る。

(エタノール変換とナフサ分解の合流)

360℃のナフサ分解留分417.2ton/yと、冷却軽質エタノール変換留分45.4ton/yと、を混合することで合流留分を調製する。合流留分を、第一の冷却塔12に導入し、重油と分解ガソリンとの混合物と接触させることで110℃まで冷却し第一の冷却留分12を得る。第一の冷却留分を、第二の冷却塔13に導入し、冷却水と接触させることで41℃の第二の冷却留分を得る。第二の冷却留分を昇圧機14に導入し、0.99MPaGまで昇圧する。昇圧した第二の冷却留分をソーダ洗浄塔15に導入することで水酸化ナトリウム水溶液と接触させ、洗浄留分を得る。洗浄留分は、更に昇圧されることで、導入留分として深冷分離工程に導入される。この時の合流留分中のエチレン量は100.0ton/yである。合流留分の流量、及び、組成を表7に示す。

[0257] [実施例B12]

実施例B12は図24に示すプロセスフローにより実施される。実施例B12は、接続箇所を変更する以外は、実施例B11と同様にして実施される。実施例B12では、15℃の冷却軽質エタノール変換留分を、第二の冷却

塔 1 3 の塔底から得られる留分を含み、第一の冷却塔 1 2 に還流する 8 0 °C の第一の塔底還流留分に、合流することで合流留分を調製する。

第一の塔底還流留分とエタノール変換留分とを合流させることで、エタノール変換留分は第一の冷却塔 1 2 に導入されることから、実施例 B 1 1 と実施例 B 1 2 では得られる導入留分の組成や流量に変わりはないが、ナフサ分解留分とエタノール変換留分との温度の差を 6 5 K と小さくし、高温であるナフサ留分の冷却及び、液化に伴う体積変化を抑制することができる。

[0258] [実施例 B 1 3]

本実施例は図 2 5 に示す軽質オレフィン製造設備により実施される。

(エタノール変換)

1 4 5. 6 t o n / y の原料を加熱し、ゼオライト含有触媒が充填された反応器 2 1 に W H S V = 3. 8 となるように供給して、反応温度 5 4 0 °C でエタノール変換反応を行い、エタノール変換留分を得る。エタノール変換留分を、第三の冷却塔 2 2 に導入し、冷却水と接触させることで 4 5 °C の冷却エタノール変換留分を得る。冷却エタノール変換留分を昇圧機 2 3 により昇圧し、気液分離ドラム 2 6 に導入することで、ガスとして軽質エタノール変換留分 5 1. 3 t o n / y を 1. 9 0 M P a G、4 0 °C で得る。この時、気液分離ドラム 2 6 で液として得られる重質エタノール変換留分 4 9. 4 t o n / y は、追加の精製等の工程を経ずに、反応器 2 1 に導入する原料に再利用されるリサイクル留分とする。この時、リサイクル留分中の製品比は 1 1. 3 質量%である。

(ナフサ分解)

2 6 6. 5 t o n / y の重質ナフサとナフサに対して質量比 0. 5 の希釈スチームとを含むナフサ原料を、0. 1 7 M P a G、8 2 5 °C の分解条件において分解炉 1 1 に導入し、ナフサ分解留分を得る。

(エタノール変換とナフサ分解の合流)

ナフサ分解留分 4 1 7. 2 t o n / y と、軽質エタノール変換留分 5 1. 3 t o n / y と、を混合することで合流留分を調製する。合流留分を、を第

一の冷却塔１２に導入し、重油と分解ガソリンとの混合物と接触させることで１１０℃まで冷却し第一の冷却ナフサ分解留分を得る。第二の冷却塔１３に導入し、冷却水と接触させることで０．１１ＭＰａＧ、４１℃の第二の冷却ナフサ分解留分を得る。第二の冷却ナフサ分解留分を昇圧機１４に導入し、０．９９ＭＰａＧまで昇圧する。昇圧した第二の冷却ナフサ分解留分をソーダ洗浄塔に導入することで水酸化ナトリウム水溶液と接触させ、洗浄留分を得る。洗浄留分を、１．８２ＭＰａＧまで昇圧した後、第一の蒸留塔１７に導入することで、塔頂より、深冷分離工程へと導入される導入留分を－１８℃で得る。また、塔底より、深冷分離工程を迂回して後流の設備へと導入される迂回留分を１６℃で得る。導入留分、及び、迂回留分の組成を表７に示す。本実施例において製造されるエチレンの量は、導入留分と迂回留分に含まれるエチレン量の合計であり、１００．０ｔ ｏ ｎ／ｙである。

[0259] [表7]

各成分の性状	実施例B10				実施例B11				実施例B13			
	ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	合計	差	ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	合計	差	ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	合計	差
使用原料量 ton/y	266.5	209.2	475.7		266.5	139.7	406.2		266.5	145.6	412.1	
温度 ℃	360	45	-	315	360	15	-	345	360	40	-	320
圧力 MPaG	0.15	0.15	-	trace	0.15	1.50	-	1.75	0.15	1.90	-	1.75
ソーダ洗浄塔導入量 ton/y			335.6				258.6				304.3	
リサイクル留分中の製品比 質量%			43.8				0.7				11.3	
留分組成	ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	導入留分	迂回留分	ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	導入留分	迂回留分	ナフサ 分解由来	エタノール 変換由来	導入留分	迂回留分
水素 ton/y	1.5	0.0	1.4	0.1	1.5	0.0	1.4	0.1	1.5	0.0	1.4	0.1
メタン ton/y	36.2	0.2	32.2	4.2	36.2	0.2	32.2	4.2	36.2	0.2	32.3	4.2
アセチレン ton/y	1.4	0.0	0.0	1.4	1.4	0.0	0.0	1.4	1.4	0.0	0.0	1.4
エチレン ton/y	75.0	25.0	67.7	32.3	75.0	25.0	67.7	32.3	75.0	25.0	67.7	32.3
エタン ton/y	12.6	0.7	7.3	6.1	12.6	0.7	7.3	6.1	12.6	0.8	7.3	6.1
プロピレン ton/y	46.5	15.5	3.3	58.7	46.5	15.2	3.3	58.4	46.5	12.7	3.1	56.1
プロパン ton/y	1.0	1.1	0.1	2.1	1.0	1.1	0.1	2.0	1.0	0.9	0.1	1.8
ブテン類 ton/y	31.7	13.0	0.0	23.6	31.7	2.3	0.0	17.9	31.7	6.0	0.0	19.9
ブタン類 ton/y	0.9	3.7	0.0	2.5	0.9	0.9	0.0	1.0	0.9	2.9	0.0	2.0
ペンテン類 ton/y	13.3	6.7	0.0	5.3	13.3	0.0	0.0	3.5	13.3	0.9	0.0	3.8
ペンタン類 ton/y	0.1	11.2	0.0	2.8	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	1.6	0.0	0.4
分解ガソリン ton/y	50.9	12.8	0.0	0.9	26.4	0.0	0.0	0.0	26.4	0.2	0.0	0.7
その他 ton/y	146.1	2.5	0.0	2.8	146.1	0.0	0.1	2.7	146.1	0.1	0.1	2.7
合計 ton/y	417.2	92.5	111.9	142.7	417.2	45.4	112.0	130.4	417.2	51.3	111.9	131.5
C ₂ (質量%)			29.1				29.1				29.1	
C ₃ (質量%)			43.8				88.5				73.5	
(C ₂ -C ₃)			14.7				59.4				44.4	
C ₂ (質量%)			31.1				31.1				31.1	
C ₂ (質量%)			0.6				0.6				0.6	
C ₂ (質量%)			31.0				31.0				31.0	
C ₂ (質量%)			0.4				0.4				0.7	
C2-3オレフィン処理効率指数			63.4				63.3				63.2	
C2-3オレフィン処理効率指数			1.12				1.12				1.11	
C3L付着効率			46.0				45.0				45.7	
C3L付着効率指数			1.18				1.18				1.17	

[0260] 実施例及び比較例の結果から、本実施形態に係る軽質オレフィンの製造方法によれば、水素及びメタンなどのオフガスの量を減らすことができ、深冷

分離における処理エネルギーを軽減できることがわかる。

[0261] 実施例C 1～C 5、比較例C 1～C 4では、エタノール変換工程にて得られるエタノール変換留分とナフサ分解工程にて得られるナフサ分解留分との組成の違いが精製設備に与える影響について議論する。

[0262] (各化合物の生産率)

実施例C 1～C 5、及び、比較例C 1～C 4では、ナフサ分解炉での各製品の生産量を減産し、減産分をエタノール変換留分で補うように代替する。エタノール変換留分による代替後の各製品の生産量を、減産前のナフサ分解炉での各製品の生産量で除したものを生産率と呼ぶ。ここでの生産量とは、エタノール変換留分中の各製品の量とナフサ分解留分中の各製品の量との合計量である。

[0263] [実施例C 1～C 4、比較例C 1～C 4]

実施例C 1～C 4、及び、比較例C 1～C 4では、100 t o n / y のエチレンを生産するナフサ分解炉を75 t o n / y まで減産し、代わりに、エタノール変換留分を接続する。これらの実施例及び比較例では、表8に示す条件でエタノール変換工程、及び、クラッキング工程を実施した後、合流工程、深冷分離工程を経て軽質オレフィンが精製される。この時、生産率が100%を超えると製品の純度が低下するため、エチレン、プロピレン、炭素数4以上の炭化水素の生産率が100%を超えないようにエタノール変換留分の生産量を調整する。

実施例と比較例との比較より、式(α)、式($\beta - 1$)を満たすようなエタノール変換留分とナフサ分解留分との組み合わせの場合、エチレン、プロピレン、又は、炭素数4以上の炭化水素の生産率が90%を下回らないことがわかる。各製品の生産率が90%を下回ると、例えば、圧縮機にてサージングが起こるなど精製設備に問題が生じることで精製効率が著しく低下するため好ましくない。

[0264] [実施例C 5]

実施例C 5は、ナフサ分解炉のエチレン生産量を50 t o n / y まで減産

した以外は実施例 C 4 と同様にして実施する。エタノール変換によるナフサ分解の代替率が高くなるほど製品の生産率への影響は大きくなる。

[0265] [表8]

表 8		実施例C1	実施例C2	実施例C3	実施例C4	実施例C5	比較例C1	比較例C2	比較例C3	比較例C4
エタノール 変換工程	触媒	P-ZSM-5	P-ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5	P-ZSM-5	P-ZSM-5	P-ZSM-5	P-ZSM-5
	温度 °C	560°C	460°C	540°C	540°C	540°C	500°C	560°C	485°C	485°C
	WHSV	-	1.84	2.28	3.80	3.80	3.43	1.84	7.02	7.02
	P/E _C	-	0.82	0.41	0.63	0.63	0.39	0.82	0.24	0.24
	C _{E,AP} 質量%	41.1	30.8	29.7	29.7	29.7	28.6	41.1	54.0	54.0
	エチレン生産量 ton/y	17.0	25.0	24.8	22.1	44.2	23.4	14.3	25.0	25.0
クラッキング 工程	プロピレン生産量 ton/y	13.9	10.3	15.5	13.9	27.8	9.1	11.8	6.0	6.0
	原料	重質ナフサ	軽質ナフサ	軽質ナフサ	重質ナフサ	重質ナフサ	軽質ナフサ	重質ナフサ	重質ナフサ	重質ナフサ
	温度 °C	840°C	830°C	830°C	830°C	830°C	830°C	850°C	825°C	840°C
	P/E _C	-	0.56	0.65	0.65	0.56	0.65	0.47	0.67	0.56
	C _{C,AP} 質量%	27.2	30.6	30.6	27.2	27.2	30.6	26.1	28.7	27.2
	エチレン生産量 ton/y	75.0	75.0	75.0	75.0	50.0	75.0	75.0	75.0	75.0
	プロピレン生産量 ton/y	41.7	48.9	48.9	41.7	27.8	48.9	35.3	46.5	41.0
	P/E _E -P/E _C	-	0.26	-0.24	-0.02	0.07	-0.26	0.35	-0.43	-0.32
	C _{E,AP} -C _{C,AP} 質量%	13.9	0.2	-0.9	2.5	2.5	-2.0	15.0	25.3	26.8
	エチレンの生産率 ton/y	92.0%	100.0%	99.8%	97.1%	94.2%	98.4%	89.3%	100.0%	100.0%
	プロピレンの生産率 ton/y	100.0%	90.7%	98.9%	100.0%	100.0%	89.0%	100.0%	78.1%	85.8%
	炭素数 4 以上の炭化水素の生産率 ton/y	91.5%	99.8%	100.0%	97.9%	97.9%	100.0%	90.9%	88.3%	87.6%

符号の説明

[0266] 1 1 …分解炉、 1 2 …冷却塔、 1 3 …第二の冷却塔、 1 4 …第一の圧縮機、 1 5 …ソーダ洗浄塔、 1 6 …深冷分離設備、 2 1 …反応器、 2 2 …第三の冷却塔

請求の範囲

- [請求項1] ナフサ原料を、分解炉に導入し、ナフサ分解留分を得るクラッキング工程と、
- エタノールを含む原料を反応器に導入し、触媒と接触させることで、エチレン及びプロピレンを含むエタノール変換留分を得るエタノール変換工程と、
- 前記ナフサ分解留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部と、前記エタノール変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させて合流留分を得る合流工程と、
- 前記合流留分又はそれに由来する留分を深冷分離設備に導入し、エチレン、及び、プロピレンを分離する深冷分離工程と、を含み、
- 前記合流工程における前記エタノール変換留分又はそれに由来する留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_E と、前記ナフサ分解留分又はそれに由来する留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_C との関係が、式（A）：
- $$C_E > C_C \quad \dots (A)$$
- を満たす、軽質オレフィンの製造方法。
- [請求項2] 前記合流工程における前記含有率 C_E と、前記含有率 C_C との差（ $C_E - C_C$ ）が、5質量%以上である、請求項1に記載の軽質オレフィンの製造方法。
- [請求項3] 前記エタノール変換留分中のプロピレン／エチレン質量比 P/E_E と、前記ナフサ分解留分中の P/E_C との関係が、式（ α ）：
- $$-0.25 < (P/E_E - P/E_C) < 0.30 \quad \dots$$
- （ α ）
- を満たす、請求項1に記載の軽質オレフィンの製造法。
- [請求項4] 前記エタノール変換留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{E_AP} と前記ナフサ分解留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{C_AP} との関係が、式（ $\beta - 1$ ）：

$$|C_{E_AP} - C_{C_AP}| < 20 \text{ 質量\%} \quad \dots (\beta - 1)$$

を満たす、請求項 1 に記載の軽質オレフィンの製造方法。

[請求項 5]

ナフサ原料を、分解炉に導入し、ナフサ分解留分を得るクラッキング工程と、

エタノールを含む原料を反応器に導入し、触媒と接触させることで、エチレン及びプロピレンを含むエタノール変換留分を得るエタノール変換工程と、

前記ナフサ分解留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部と、前記エタノール変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させて合流留分を得る合流工程と、

前記合流留分又はそれに由来する留分を深冷分離設備に導入し、エチレン、及び、プロピレンを分離する深冷分離工程と、を含み、

前記エタノール変換留分中のプロピレン／エチレン質量比 P/E_E

と、前記ナフサ分解留分中の P/E_C との関係が、式 (α) :

$$-0.25 < (P/E_E - P/E_C) < 0.30 \quad \dots$$

(α)

を満たし、

前記エタノール変換留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{E_AP} と前記ナフサ分解留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{C_AP} との関係が、式 $(\beta - 1)$:

$$|C_{E_AP} - C_{C_AP}| < 20 \text{ 質量\%} \quad \dots (\beta - 1)$$

を満たす、軽質オレフィンの製造方法。

[請求項 6]

前記エタノール変換留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{E_AP} と前記ナフサ分解留分中のエチレン及びプロピレンの含有率 C_{C_AP} との関係が、式 $(\beta - 2)$:

$$0 \leq (C_{E_AP} - C_{C_AP}) < 20 \text{ 質量\%} \quad \dots (\beta - 2)$$

)

を満たす、請求項 5 に記載の軽質オレフィンの製造方法。

- [請求項7] 前記ナフサ分解留分又は前記合流留分を、第一の冷却塔に導入し、炭素数6以下のオレフィンを主に含む第一の冷却留分を得る第一の冷却工程、を含む請求項1又は5に記載の軽質オレフィンの製造方法。
- [請求項8] 前記ナフサ分解留分、又は、前記合流留分又はそれに由来する留分を第二の冷却塔に導入し、炭素数4以下のオレフィンを主に含む第二の冷却留分を得る第二の冷却工程、を含む請求項1又は5に記載の軽質オレフィンの製造方法。
- [請求項9] 前記エタノール変換留分を第三の冷却塔に導入し、炭素数6以下のオレフィンを主に含む冷却エタノール変換留分を得る第三の冷却工程、を含む請求項1又は5に記載の軽質オレフィンの製造方法。
- [請求項10] 前記冷却エタノール変換留分を圧縮機により昇圧し、ガス成分として炭素数3以下のオレフィンを主に含む軽質エタノール変換留分を得て、液成分として炭素数4以上のオレフィンを主に含む重質エタノール変換留分を得る圧縮分離工程、を含む、請求項9に記載の軽質オレフィンの製造方法。
- [請求項11] 前記重質エタノール変換留分の少なくとも一部を、前記原料の一部として前記反応器に導入するリサイクル工程、を含む、請求項10に記載の軽質オレフィンの製造方法。
- [請求項12] 前記合流工程後、合流留分又はそれに由来する留分をソーダ洗浄塔に導入することで、洗浄留分を得る洗浄工程、を含む、請求項1又は5に記載の軽質オレフィンの製造方法。
- [請求項13] 前記第二の冷却工程後、且つ、前記深冷分離工程前に、留分を昇圧する、第一の圧縮工程、を含む、請求項1又は5に記載の軽質オレフィンの製造方法。
- [請求項14] 前記エタノール変換留分中のエチレン及びプロピレンの合計量に対する水素及びメタンの量の割合 O_E と、前記ナフサ分解留分中のエチレン及びプロピレンの合計量に対する水素及びメタンの量の割合 O_C との関係が、式(1)：

$$O_E < O_C \quad \cdot \cdot \cdot (1)$$

を満たす、

請求項 1 又は 5 に記載の軽質オレフィンの製造方法。

[請求項15] 下記 (1) ~ (5) のいずれかを満たす、請求項 1 又は 5 に記載の軽質オレフィンの製造方法。

(1) 前記ナフサ分解留分を、第一の冷却塔に導入し、炭素数 6 以下のオレフィンを主に含む第一の冷却留分を得る第一の冷却工程と、

前記第一の冷却留分を第二の冷却塔に導入し、炭素数 4 以下のオレフィンを主に含む第二の冷却留分を得る第二の冷却工程と、を含み、

前記合流工程で、前記第二の冷却留分の少なくとも一部と、前記エタノール変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させる。

(2) 前記ナフサ分解留分を、第一の冷却塔に導入し、炭素数 6 以下のオレフィンを主に含む第一の冷却留分を得る第一の冷却工程と、

前記合流留分又はそれに由来する留分を第二の冷却塔に導入し、炭素数 4 以下のオレフィンを主に含む第二の冷却留分を得る第二の冷却工程と、を含み、

前記合流工程で、前記第一の冷却留分の少なくとも一部と、前記エタノール変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させる。

(3) 前記ナフサ分解留分を、第一の冷却塔に導入し、炭素数 6 以下のオレフィンを主に含む第一の冷却留分を得る第一の冷却工程と、

前記第一の冷却留分を第二の冷却塔に導入し、炭素数 4 以下のオレフィンを主に含む第二の冷却留分を得る第二の冷却工程と、

前記第二の冷却工程における炭素数 5 以上の炭化水素を主に含む第二の重質留分の少なくとも一部を第二の冷却塔に導入する循環工程と

、

前記合流留分を第二の冷却塔に導入する第一の導入工程と、を含み

、

前記合流工程で、前記第二の重質留分の少なくとも一部と、前記エタノール変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させる。

(4) 前記合流留分又はそれに由来する留分を、第一の冷却塔に導入し、炭素数6以下のオレフィンを主に含む第一の冷却留分を得る第一の冷却工程と、

前記第一の冷却留分を第二の冷却塔に導入し、炭素数4以下のオレフィンを主に含む第二の冷却留分を得る第二の冷却工程と、を含み、

前記合流工程で、前記ナフサ分解留分の少なくとも一部と、前記エタノール変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させる。

(5) 前記ナフサ分解留分を、第一の冷却塔に導入し、炭素数6以下のオレフィンを主に含む第一の冷却留分を得る第一の冷却工程と、

前記第一の冷却留分を第二の冷却塔に導入し、炭素数4以下のオレフィンを主に含む第二の冷却留分を得る第二の冷却工程と、

前記第二の冷却工程における炭素数5以上の炭化水素を主に含む第二の重質留分の少なくとも一部を第一の冷却塔に導入する循環工程と

、

前記合流留分を第一の冷却塔に導入する第二の導入工程と、を含み

、

前記合流工程で、前記第二の重質留分の少なくとも一部と、前記エタノール変換留分又はそれに由来する留分の少なくとも一部とを合流させる。