

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4974883号  
(P4974883)

(45) 発行日 平成24年7月11日(2012.7.11)

(24) 登録日 平成24年4月20日(2012.4.20)

(51) Int.Cl.		F I	
C 1 O G	11/05 (2006.01)	C 1 O G	11/05
C 1 O G	11/18 (2006.01)	C 1 O G	11/18
B O 1 J	29/70 (2006.01)	B O 1 J	29/70 M
B O 1 J	29/18 (2006.01)	B O 1 J	29/18 M
B O 1 J	29/60 (2006.01)	B O 1 J	29/60 M

請求項の数 59 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2007-508598 (P2007-508598)  
 (86) (22) 出願日 平成17年4月15日(2005.4.15)  
 (65) 公表番号 特表2007-532764 (P2007-532764A)  
 (43) 公表日 平成19年11月15日(2007.11.15)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/012982  
 (87) 国際公開番号 W02005/099898  
 (87) 国際公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)  
 審査請求日 平成20年4月15日(2008.4.15)  
 (31) 優先権主張番号 10/824, 913  
 (32) 優先日 平成16年4月15日(2004.4.15)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 10/909, 709  
 (32) 優先日 平成16年8月2日(2004.8.2)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 399016927  
 ダブリュー・アール・グレイス・アンド・カンパニーーコネチカット  
 アメリカ合衆国21044メリーランド州  
 コロンビア、グレイス・ドライブ7500番  
 (74) 代理人 110000741  
 特許業務法人小田島特許事務所  
 (72) 発明者 ヤルリス, ジョージ  
 アメリカ合衆国メリーランド州21029  
 コロンビア・サリーレーン6702  
 (72) 発明者 ジーバース, マイケル・スコット  
 アメリカ合衆国メリーランド州21044  
 コロンビア・リトルパテユセントパークウ  
 エイ12071

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 流動式接触分解中のNO<sub>x</sub>排気を減少させる組成物および方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭化水素原料から分子量がより低い成分を生じさせる流動式接触分解中に再生ゾーンから排出されるNO<sub>x</sub>排気を減少させる方法であって、

a. 流動式接触分解(FCC)条件下で稼働している流動式接触分解装置(FCCU)の再生ゾーンからNO<sub>x</sub>排気が排出されるFCC工程中に炭化水素原料を(i)ZSM-11、ベータ、MCM-49、モルデナイト、MCM-56、ゼオライト-L、ゼオライトRho、エリオナイト、チャバザイト、クリノプチロライト、MCM-22、MCM-35、MCM-61、オフレタイトA、ZSM-12、ZSM-23、ZMS-18、ZSM-22、ZSM-57、ZSM-61、ZK-5、NaJ、Nu-87、Cit-1、SSZ-35、SSZ-48、SSZ-44、SSZ-23、ダチアルダイト、メルリノイト、ロブダライト、レピン、ラウモンタイト、エピスチルバイト、グメロナイト、ギスモンジン、カンクリナイト、ブルーステライト、スチルバイト、ポーリンジャイト、ゲーセクリーカイト、ナトロライト、オメガまたはこれらの混合物から成る群から選択したNO<sub>x</sub>減少用ゼオライト成分を少なくとも10重量パーセントおよび(ii)アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、燐酸アルミニウムおよびこれらの混合物から成る群から選択した無機結合剤を5から50重量パーセント含んで成る平均粒径が45μmより大きい粒状のNO<sub>x</sub>減少用触媒/添加剤組成物およびFCC分解用触媒の循環しているインベントリに接触させ、ここで、NO<sub>x</sub>減少用ゼオライト成分が周期律表の2A、3B、4B、5B、6B、7B、8B、2B、3A、4A族、ランタニド系列、Agおよびこれらの混合

物から成る群から選択した少なくとも1種の金属で安定化され、そして

b. 前記 FCCU の再生ゾーンから排出される  $\text{NO}_x$  排気量を前記粒状の  $\text{NO}_x$  減少用組成物が存在しない時に排出される  $\text{NO}_x$  排気量に比べて少なくする、ことを含んで成る方法。

【請求項2】

前記  $\text{NO}_x$  減少用ゼオライト成分に水素、アンモニウム、アルカリ金属およびこれらの組み合わせから成る群から選択したカチオンによる交換を受けさせておく請求項1の方法。

【請求項3】

安定化用金属が周期律表の3B、2A、2B、3A族およびランタニド系列およびこれらの混合物から成る群から選択した金属である、請求項1記載の方法。

10

【請求項4】

前記安定化用金属を前記  $\text{NO}_x$  減少用ゼオライト成分の孔の中に取り込ませておく請求項3記載の方法。

【請求項5】

前記  $\text{NO}_x$  減少用ゼオライト成分が有するアルミナに対するシリカのモル比が500未満である請求項1記載の方法。

【請求項6】

前記  $\text{NO}_x$  減少用ゼオライト成分がベータ、MCM-49、モルデナイト、MCM-56、ゼオライト-L、ゼオライトRh<sub>o</sub>、エリオナイト、チャバザイト、クリノプチロライト、MCM-22、オフレタイトA、ZSM-12、ZSM-23、オメガおよびこれらの混合物から成る群から選択したゼオライトである請求項1記載の方法。

20

【請求項7】

$\text{NO}_x$  減少用組成物として更に、(1)ゼオライトを実質的に含有しない酸性金属酸化物、(2)酸化物として測定してアルカリ金属、アルカリ土類金属およびこれらの混合物から成る群から選択される金属成分、(3)酸素貯蔵用金属酸化物成分および(4)少なくとも1種の貴金属成分を含んで成る組成物である非ゼオライト系組成物を含む、請求項1記載の方法。

【請求項8】

$\text{NO}_x$  減少用組成物として更に、(a)(1)酸性酸化物担体、(2)アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属またはこれらの混合物、(3)酸素貯蔵能力を有する遷移金属酸化物および(4)パラジウムを含んで成る低  $\text{NO}_x$  のCO燃焼促進剤組成物、

30

(b)(1)酸性酸化物担体、(2)アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属またはこれらの混合物、(3)酸素貯蔵能力を有する遷移金属酸化物および(4)周期律表のIBおよびIIB族およびこれらの混合物から選択される遷移金属、を含んで成る  $\text{NO}_x$  減少用組成物

または

(c)少なくとも1種の金属含有スピネルを含んで成っていて、前記スピネルが1番目の金属および前記1番目の金属の原子価より高い原子価を有する2番目の金属、前記1番目および2番目の金属以外の3番目の金属の少なくとも1種の成分および前記1番目、2番目および3番目の金属以外の4番目の金属の少なくとも1種の成分を含有するが、前記3番目の金属をIB族の金属、IIB族の金属、VIA族の金属、希土類金属、白金族の金属およびこれらの混合物から成る群から選択しそして前記4番目の金属を鉄、ニッケル、チタン、クロム、マンガン、コバルト、ゲルマニウム、錫、ビスマス、モリブデン、アンチモン、バナジウムおよびこれらの混合物から成る群から選択する、 $\text{NO}_x$  減少用組成物からなる群から選択される組成物を含む請求項1記載の方法。

40

【請求項9】

前記金属含有スピネルがマグネシウムを前記1番目の金属として含有しかつアルミニウムを前記2番目の金属として含有して成る請求項8記載の方法。

50

## 【請求項 10】

前記金属含有スピネルに含有させる前記 3 番目の金属成分を白金族金属、希土類金属およびこれらの混合物から成る群から選択する請求項 8 記載の方法。

## 【請求項 11】

前記 3 番目の金属成分を元素状の 3 番目の金属として計算して 0.001 から 20 重量パーセントの範囲内の量で存在させる請求項 8 記載の方法。

## 【請求項 12】

前記 4 番目の金属成分を元素状の 4 番目の金属として計算して 0.001 から 10 重量パーセントの範囲内の量で存在させる請求項 8 記載の方法。

## 【請求項 13】

更に、(i) 亜鉛が基になった触媒、(ii) アンチモンが基になった  $\text{NO}_x$  減少用添加剤、(iii) ペロブスカイト - スピネル系  $\text{NO}_x$  減少用添加剤、(iv) ヒドロタルサイト含有組成物および (v) これらの混合物から選択される追加的  $\text{NO}_x$  減少用添加剤を含む請求項 1 記載の方法。

10

## 【請求項 14】

更に、(i) 酸性金属酸化物、(ii) 酸化セリウム、(iii) セリア以外のランタニド酸化物および (iv) 場合により周期律表の IB および IIB 族から選択される遷移金属、貴金属およびこれらの混合物の少なくとも 1 種の酸化物を含んで成る追加的  $\text{NO}_x$  減少用組成物を含む請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 15】

前記粒状の触媒 / 添加剤組成物が更に、ZSM - 5、ZSM - 35 およびこれらの混合物から成る群から選択される追加的ゼオライトも含んで成る請求項 1 記載の方法。

20

## 【請求項 16】

前記追加的ゼオライトを前記組成物の 1 から 80 重量パーセントの範囲の量で存在させる請求項 15 記載の方法。

## 【請求項 17】

触媒インベントリー中の流動式分解用触媒 (FCC) 組成物であって、(a) FCC 条件下で起こさせる炭化水素の分解に触媒作用を及ぼすに適した FCC 分解用成分および、(b) (i) ZSM - 11、ベータ、MCM - 49、モルデナイト、MCM - 56、ゼオライト - L、ゼオライト Rho、エリオナイト、チャバザイト、クリノプチロライト、MCM - 22、MCM - 35、MCM - 61、オフレタイト A、ZSM - 12、ZSM - 23、ZMS - 18、ZSM - 22、ZSM - 57、ZSM - 61、ZK - 5、NaJ、Nu - 87、Cit - 1、SSZ - 35、SSZ - 48、SSZ - 44、SSZ - 23、ダチアルダイト、メルリノイト、ロブダライト、レピン、ラウモンタイト、エピスチルバイト、グメロナイト、ギスモンジン、カンクリナイト、ブルステライト、スチルバイト、ポーリンジャイト、グーセクリーカイト、ナトロライト、オメガまたはこれらの混合物から成る群から選択した  $\text{NO}_x$  減少用ゼオライト成分を少なくとも 10 重量パーセントおよび (ii) アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、リン酸アルミニウムおよびこれらの混合物から成る群から選択した無機結合剤を 5 から 50 重量パーセント含んで成る平均粒径が 4.5  $\mu\text{m}$  より大きい粒状の  $\text{NO}_x$  減少用触媒 / 添加剤組成物、を含んで成り、ここで、 $\text{NO}_x$  減少用ゼオライト成分が周期律表の 2A、3B、4B、5B、6B、7B、8B、2B、3A、4A 族、ランタニド系列、Ag およびこれらの混合物から成る群から選択した少なくとも 1 種の金属で安定化されている組成物。

30

40

## 【請求項 18】

安定化用金属が周期律表の 3B、2A、2B、3A 族およびランタニド系列およびこれらの混合物から成る群から選択した金属である、請求項 17 記載の組成物。

## 【請求項 19】

前記安定化用金属が前記  $\text{NO}_x$  減少用ゼオライト成分の孔の中に取り込まれている請求項 18 記載の組成物。

## 【請求項 20】

50

前記NO<sub>x</sub>減少用ゼオライト成分が有するアルミナに対するシリカのモル比が500未満である請求項17記載の組成物。

【請求項21】

前記NO<sub>x</sub>減少用ゼオライト成分がベータ、MCM-49、モルデナイト、MCM-56、ゼオライト-L、ゼオライトRho、エリオナイト、チャバザイト、クリノプチロライト、MCM-22、オフレタイトA、ZSM-12、ZSM-23、オメガおよびこれらの混合物から成る群から選択したゼオライトである請求項17記載の組成物。

【請求項22】

NO<sub>x</sub>減少用組成物が(1)ゼオライトを実質的に含有しない酸性金属酸化物、(2)酸化物として測定してアルカリ金属、アルカリ土類金属およびこれらの混合物から成る群から選択される金属成分、(3)酸素貯蔵用金属酸化物成分および(4)少なくとも1種の貴金属成分を含んで成る組成物である非ゼオライト系組成物を更に含む、請求項17記載の組成物。

10

【請求項23】

(a)(1)酸性酸化物担体、(2)アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属またはこれらの混合物、(3)酸素貯蔵能力を有する遷移金属酸化物および(4)パラジウムを含んで成る低NO<sub>x</sub>のCO燃焼促進剤組成物、

(b)(1)酸性酸化物担体、(2)アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属またはこれらの混合物、(3)酸素貯蔵能力を有する遷移金属酸化物および(4)周期律表のIBおよびIIB族およびこれらの混合物から選択される遷移金属、を含んで成るNO<sub>x</sub>減少用組成物

20

または

(c)少なくとも1種の金属含有スピネルを含んで成っていて、前記スピネルが1番目の金属および前記1番目の金属の原子価より高い原子価を有する2番目の金属、前記1番目および2番目の金属以外の3番目の金属の少なくとも1種の成分および前記1番目、2番目および3番目の金属以外の4番目の金属の少なくとも1種の成分を含有するが、前記3番目の金属をIB族の金属、IIB族の金属、VIA族の金属、希土類金属、白金族の金属およびこれらの混合物から成る群から選択しそして前記4番目の金属を鉄、ニッケル、チタン、クロム、マンガン、コバルト、ゲルマニウム、錫、ビスマス、モリブデン、アンチモン、バナジウムおよびこれらの混合物から成る群から選択する、NO<sub>x</sub>減少用組成物からなる群から選択される追加のNO<sub>x</sub>減少用組成物を更に含んでなる、請求項17記載の組成物。

30

【請求項24】

前記金属含有スピネルがマグネシウムを前記1番目の金属として含有しかつアルミニウムを前記2番目の金属として含有して成る請求項23記載の組成物。

【請求項25】

前記金属含有スピネル中の前記3番目の金属成分が白金族金属、希土類金属およびこれらの混合物から成る群から選択される請求項23記載の組成物。

【請求項26】

前記3番目の金属成分が元素状の3番目の金属として計算して0.001から20重量パーセントの範囲内の量で存在する請求項23記載の組成物。

40

【請求項27】

前記4番目の金属成分が元素状の4番目の金属として計算して0.001から10重量パーセントの範囲内の量で存在する請求項23記載の組成物。

【請求項28】

更に、(i)亜鉛が基になった触媒、(ii)アンチモンが基になったNO<sub>x</sub>減少用添加剤、(iii)ペロプスカイト-スピネル系NO<sub>x</sub>減少用添加剤、(iv)ヒドロタルサイト含有組成物および(v)これらの混合物から成る群から選択される追加的NO<sub>x</sub>減少用添加剤を含む請求項17記載の組成物。

【請求項29】

50

更に、( i ) 酸性金属酸化物、( i i ) 酸化セリウム、( i i i ) セリア以外のランタニド酸化物および( i v ) 場合により周期律表の I B および I I B 族から選択される遷移金属、貴金属およびこれらの混合物の少なくとも 1 種の酸化物を含んで成る追加的 NO<sub>x</sub> 減少用組成物を含む請求項 1 7 記載の組成物。

【請求項 3 0】

前記粒状の触媒 / 添加剤組成物が更に、Z S M - 5、Z S M - 3 5 およびこれらの混合物から成る群から選択される追加的ゼオライトも含んで成る請求項 1 7 記載の組成物。

【請求項 3 1】

前記追加的ゼオライトが前記組成物の 1 から 8 0 重量パーセントの範囲の量で存在する請求項 3 0 記載の組成物。

10

【請求項 3 2】

前記触媒 / 添加剤組成物に存在させる NO<sub>x</sub> 減少用ゼオライト成分の量が前記組成物の少なくとも 3 0 重量パーセントである請求項 1 記載の方法。

【請求項 3 3】

前記触媒 / 添加剤組成物に存在させる NO<sub>x</sub> 減少用ゼオライト成分の量が前記組成物の少なくとも 3 0 重量パーセントである請求項 1 7 ~ 3 1 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 3 4】

前記触媒 / 添加剤組成物に存在させる NO<sub>x</sub> 減少用ゼオライト成分の量を前記組成物の 1 0 から 8 5 重量パーセントの範囲にする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3 5】

前記触媒 / 添加剤組成物に存在させる NO<sub>x</sub> 減少用ゼオライト成分の量を前記組成物の 1 0 から 8 5 重量パーセントの範囲にする請求項 1 7 ~ 3 1 のいずれかに記載の組成物。

20

【請求項 3 6】

粒子状触媒 / 添加剤組成物中の無機結合剤をシリカ、アルミナ、シリカアルミナおよびこれらの混合物から成る群から選択する請求項 1 記載の方法。

【請求項 3 7】

粒子状触媒 / 添加剤組成物中の無機結合剤をシリカ、アルミナ、シリカアルミナおよびこれらの混合物から成る群から選択する請求項 1 7 ~ 3 1 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 3 8】

前記粒状の触媒 / 添加剤組成物に存在させる無機結合剤の量を前記組成物の 1 0 から 3 0 重量パーセントの範囲にする請求項 1 記載の方法。

30

【請求項 3 9】

前記粒状の触媒 / 添加剤組成物に存在させる無機結合剤の量を前記組成物の 1 0 から 3 0 重量パーセントの範囲にする請求項 1 7 ~ 3 1 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 4 0】

前記組成物に更に、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、チタニア、ジルコニア、イットリア、ランタナ、セリア、ネオジミア、サマリア、ユーロピア、ガドリニア、プラセオジミアおよびこれらの混合物から成る群から選択したマトリクス材料も含有させる請求項 1 記載の方法。

【請求項 4 1】

前記組成物に更に、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、チタニア、ジルコニア、イットリア、ランタナ、セリア、ネオジミア、サマリア、ユーロピア、ガドリニア、プラセオジミアおよびこれらの混合物から成る群から選択したマトリクス材料も含有させる請求項 1 7 ~ 3 1 のいずれかに記載の組成物。

40

【請求項 4 2】

存在させる前記マトリクス材料の量を 7 0 重量パーセント未満にする請求項 4 0 記載の方法。

【請求項 4 3】

存在させる前記マトリクス材料の量を 7 0 重量パーセント未満にする請求項 4 1 記載の組成物。

50

## 【請求項 4 4】

前記粒状のNO<sub>x</sub>減少用触媒 / 添加剤組成物の平均粒径が50から200 μmである請求項1記載の方法。

## 【請求項 4 5】

前記粒状のNO<sub>x</sub>減少用触媒 / 添加剤組成物の平均粒径が50から200 μmである請求項17～31のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 4 6】

前記粒状のNO<sub>x</sub>減少用触媒 / 添加剤組成物が示すDavison摩耗指数(DI)値が50未満である請求項1記載の方法。

## 【請求項 4 7】

前記粒状のNO<sub>x</sub>減少用触媒 / 添加剤組成物が示すDavison摩耗指数(DI)値が50未満である請求項17～31のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 4 8】

炭化水素原料から分子量がより低い成分を生じさせる流動式接触分解中に再生ゾーンから排出されるNO<sub>x</sub>排気を減少させる方法であって、炭化水素原料を請求項17～31のいずれかに記載の組成物を含んで成る分解用触媒に高温で接触させることで分子量がより低い炭化水素成分を生じさせることを含んで成る方法。

## 【請求項 4 9】

前記FCC分解用触媒がY型ゼオライトを含んで成る請求項1記載の方法。

## 【請求項 5 0】

前記FCC分解用触媒がY型ゼオライトを含んで成る請求項17～31のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 5 1】

前記FCC分解用触媒がY型ゼオライトを含んで成る請求項48記載の方法。

## 【請求項 5 2】

前記触媒インベントリーの中の前記触媒 / 添加剤組成物の量が全触媒インベントリー中のY型ゼオライトに対するNO<sub>x</sub>減少用ゼオライト成分の比率を2未満とするに充分な量である請求項49記載の方法。

## 【請求項 5 3】

前記触媒インベントリーの中の前記触媒 / 添加剤組成物の量が全触媒インベントリー中のY型ゼオライトに対するNO<sub>x</sub>減少用ゼオライト成分の比率を2未満とするに充分な量である請求項50記載の組成物。

## 【請求項 5 4】

前記触媒インベントリーの中の前記触媒 / 添加剤組成物の量が全触媒インベントリー中のY型ゼオライトに対するNO<sub>x</sub>減少用ゼオライト成分の比率を2未満とするに充分な量である請求項51記載の方法。

## 【請求項 5 5】

更に前記分解用触媒を回収しそしてその使用済み触媒を再生ゾーン内で処理して前記触媒を再生させることも含んで成る請求項48記載の方法。

## 【請求項 5 6】

更に前記分解用触媒を回収しそしてその使用済み触媒を再生ゾーン内で処理して前記触媒を再生させることも含んで成る請求項48記載の方法。

## 【請求項 5 7】

前記分解用触媒および前記粒状の触媒 / 添加剤組成物を前記炭化水素原料接触中に流動させる請求項55記載の方法。

## 【請求項 5 8】

前記分解用触媒を前記炭化水素原料接触中に流動させる請求項40記載の方法。

## 【請求項 5 9】

無機結合剤がi) 酸もしくは塩基による解膠を受けたアルミナである、または、ii) アルミニウムクロロヒドロールである請求項37記載の組成物。

10

20

30

40

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【関連出願に対する相互参照】

## 【0001】

本出願は2004年4月15日付けで出願した米国特許出願連続番号10/824,913の一部継続出願である。

## 【技術分野】

## 【0002】

本発明は $\text{NO}_x$ 減少用組成物およびこれを製油工程、特に流動式接触分解(FCC)工程における $\text{NO}_x$ 排気の減少で用いる方法に関する。より詳細には、本発明は、 $\text{NO}_x$ 減少用組成物およびこれをFCC工程中に流動式接触分解装置(FCCU)の再生装置から放出される $\text{NO}_x$ オフガスの含有量を炭化水素転化率の実質的な変化も価値有る分解生成物の収率の実質的な変化ももたらすことなく低くする目的で用いる方法に関する。

10

## 【背景技術】

## 【0003】

近年、米国および他の国でも、窒素、硫黄および炭素の有害な酸化物が産業的に排出されることによる大気汚染に関する懸念が高くなっている。そのような懸念に回答して、政府機関は、そのような汚染物の中の1種以上の許容排気量に対して制限を設けており、そのような傾向は明らかに規制を益々厳しくする方向に向かっている。

## 【0004】

流動式接触分解(FCC)の再生装置から排出される燃焼排ガス流れに入っている $\text{NO}_x$ 、即ち窒素の酸化物は広範囲に渡る問題になっている。流動式接触分解装置(FCCU)では窒素化合物を含有する重質炭化水素供給材料が処理されるが、その一部は触媒に付着しているコークスの中に入った状態で再生装置の中に入り込む。そのようなコークス-窒素のいくらかはFCC再生装置または下流のCOボイラーのいずれかの中で最終的に $\text{NO}_x$ 排気に変化する。従って、窒素含有供給材料を処理するFCCUの全部に触媒再生が原因で起こる $\text{NO}_x$ 排気問題が存在し得る。

20

## 【0005】

FCC工程では、触媒粒子(インベントリー)を接触分解ゾーンと触媒再生ゾーンの間で連続的に循環させることが行われる。再生中、分解ゾーンの中で分解用触媒粒子に付着したコークスが酸素含有ガス、例えば空気などによる酸化によって高温で除去される。コークス付着物を除去すると触媒粒子の活性がそれらを分解反応で再使用することができる点にまで回復する。酸素が欠乏した状態でコークスを燃焼させると、一般に、その再生装置から出る燃焼排ガスに含まれるCO/CO<sub>2</sub>比が高くなって $\text{NO}_x$ の濃度が低くなるが、酸素を過剰にして燃焼させると、燃焼排ガスに含まれる $\text{NO}_x$ の濃度が高くなってCO含有量が低くなる。このように、COおよび $\text{NO}_x$ またはこのような汚染物の混合物は、装置への供給速度、供給材料の窒素含有量、再生装置のデザイン、再生装置の稼働様式および触媒インベントリーの組成の如き要因に応じて、燃焼排ガスと一緒にいろいろな量で排出される。

30

## 【0006】

$\text{NO}_x$ ガスが生成した後それを処理することでFCCUから排出される $\text{NO}_x$ ガスの量を制限する試みがいろいろ成され、例えば特許文献1、2、3、4、5、6および7に記載されているように $\text{NO}_x$ 含有ガス流れを後処理する試みが成された。

40

## 【0007】

別の提案は、燃焼がある程度起こるように再生装置の操作を修飾しそしてその上に燃焼排ガスに含まれる $\text{NO}_x$ 前駆体が $\text{NO}_x$ に変化する前にそれを処理すると言った提案である(例えば特許文献8、9、10、11、12、13および14)。

## 【0008】

更に別の提案は、 $\text{NO}_x$ 排気量が減少するように再生装置の操作を修飾する(例えば特許文献15)か或は使用するCO燃焼促進剤を修飾する(例えば特許文献16、17および18)と言った提案である。また、再生装置を燃焼がある程度起こるような様式で操作

50

することで空気に含まれる酸素を多くすることも提案された（例えば特許文献19）。

【0009】

また、 $\text{NO}_x$  排気を処理しようとする試みで添加剤も用いられた。FCCU再生装置から排出される $\text{NO}_x$  排気量を減少させる目的で $\text{NO}_x$  除去用組成物を用いることが特許文献20、21、22および23に開示されている。また、FCC触媒再生工程段階中にCO燃焼を助長すると同時に再生段階中に排出される $\text{NO}_x$  の濃度を低くする $\text{NO}_x$  減少用組成物も特許文献24および25に開示されている。これらの特許文献に開示された $\text{NO}_x$  減少用組成物は、FCC触媒インベントリーと一緒に循環させるか或はFCC触媒の一体化部分として取り込ませる添加剤として使用可能である。

【0010】

銅充填ゼオライトを含有させた個別の添加剤粒子を循環している分解用触媒のインベントリーに混合することでFCCUの再生装置から排出される $\text{NO}_x$  の排気量を減少させることが特許文献26および27に開示されている。

【0011】

$\text{NO}_x$  排気を制御する目的で今までに用いられたいろいろな添加剤組成物は、典型的に、炭化水素変換率の有意な低下をもたらすか或は価値有る分解生成物、例えばガソリン、軽質オレフィンおよび液化石油ガス(LPG)などの収率の有意な低下をもたらすと同時にコークス生成量を多くしていた。FCCUに添加される $\text{NO}_x$  用添加剤が分解生成物の収率に影響を与えることも装置による全体的転化率を変化させることもなければ、これは非常に望ましい特性である。指定分解生成物がもたらされかつ製油所の利益が最大限になるようにFCCU稼働を最適にしようとする時の最適化は典型的に装置のデザイン、供給材料および触媒を基にして成される。そのような生成物の指定は、特定の製油所の価値モデルが基になっている。例えば、夏のピーク運転シーズン中には多くの製油所がガソリン生産量を最大限にすることを欲する一方、冬季中の製油所は加熱用油の生産量を最大限にすることを欲する可能性がある。他の場合として、製油所は、自由市場で販売可能であるか或は関連した石油プラントで原料として使用可能な軽質オレフィン製品を生産する方が利益になり得る。

【0012】

$\text{NO}_x$  減少用添加剤を用いることでコークス生成量が多くなると、FCCUで余分なコークスを燃焼させる時の空気の量が充分でなくなる可能性があり、その結果として、そのような装置では供給材料の処理量が低くなってしまいう可能性がある。添加剤を用いることで価値の低い乾性ガスの生成量が多くなると、価値が高い方の生成物の生成量が低くなる可能性がある。乾性ガスの量が多くなると当該装置がそれを取り扱う能力を超え、従って、処理すべき供給材料の量を低くする必要が生じ得る。製油所が軽質オレフィンに価値を置いておりかつ装置に余分な軽質炭化水素を処理するに必要な装置が備わっている場合には軽質オレフィン生成量を高くする添加剤の方が望ましい可能性があり、製油所の目的がガソリンの生成量を最大限にすることにある場合には、そのような添加剤を用いると利益が低下してしまう可能性がある。FCCUで軽質オレフィンを生産すると典型的にガソリンの生産が犠牲になる。装置による転化率を高める添加剤であっても、それが生成物の収率に影響を与えると、当該装置が装置限界に到達しそして/または処理可能な供給材料の量が低下することで望ましくない可能性がある。

【0013】

従って、FCCUをいくらかでも変えると、指定生成物が影響を受けるか或は供給材料を所望速度で処理する能力が変わる可能性があり、これは、当該製油所の利益にとって有害であり得る。従って、生成物の収率にも装置による全体的転化率にも有意な影響を与えない $\text{NO}_x$  制御用組成物の必要性が存在する。

【特許文献1】米国特許第4,434,147号

【特許文献2】米国特許第4,778,664号

【特許文献3】米国特許第4,735,927号

【特許文献4】米国特許第4,798,813号

10

20

30

40

50

- 【特許文献 5】米国特許第 4, 855, 115 号
- 【特許文献 6】米国特許第 5, 413, 699 号
- 【特許文献 7】米国特許第 5, 547, 648 号
- 【特許文献 8】米国特許第 5, 173, 278 号
- 【特許文献 9】米国特許第 5, 240, 690 号
- 【特許文献 10】米国特許第 5, 372, 706 号
- 【特許文献 11】米国特許第 5, 413, 699 号
- 【特許文献 12】米国特許第 5, 705, 053 号
- 【特許文献 13】米国特許第 5, 716, 514 号
- 【特許文献 14】米国特許第 5, 830, 346 号
- 【特許文献 15】米国特許第 5, 382, 352 号
- 【特許文献 16】米国特許第 4, 199, 435 号
- 【特許文献 17】米国特許第 4, 812, 430 号
- 【特許文献 18】米国特許第 4, 812, 431 号
- 【特許文献 19】米国特許第 5, 908, 804 号
- 【特許文献 20】米国特許第 6, 379, 536 号
- 【特許文献 21】米国特許第 6, 280, 607 号
- 【特許文献 22】米国特許第 6, 129, 834 号
- 【特許文献 23】米国特許第 6, 143, 167 号
- 【特許文献 24】米国特許第 6, 165, 933 号
- 【特許文献 25】米国特許第 6, 358, 881 号
- 【特許文献 26】米国特許第 4, 973, 399 号
- 【特許文献 27】米国特許第 4, 980, 052 号

10

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0014】

ここに、流動式接触分解 (FCC) 工程中に流動式接触分解装置 (FCCU) の中を全体に渡って循環している接触分解用触媒インベントリー、特に活性 Y 型ゼオライトを含有する分解用触媒インベントリーに  $\text{NO}_x$  減少用ゼオライト成分を混合すると炭化水素転化率に実質的な変化も影響ももたらすことなくかつ FCC 工程中に生じる分解石油製品の収率に実質的な変化も影響ももたらすことなく優れた  $\text{NO}_x$  制御性能が得られることを見いだした。

30

【0015】

本発明に従い、新規な  $\text{NO}_x$  減少用組成物を提供する。本組成物は典型的に  $\text{NO}_x$  減少用ゼオライト成分の粒子を含有する粒状の組成物を含んで成る。本発明の好適な態様では、前記  $\text{NO}_x$  減少用ゼオライト粒子を無機結合剤と結合させる。そのような結合剤に好適にはシリカ、アルミナまたはシリカアルミナを含める。前記  $\text{NO}_x$  減少用ゼオライトに好適には水素、アンモニウム、アルカリ金属またはこれらの組み合わせによる交換を受けさせる。好適なアルカリ金属はナトリウム、カリウムおよびこれらの組み合わせである。

【0016】

本発明の 1 つの面では、新規なゼオライト含有  $\text{NO}_x$  減少用組成物を提供し、この場合には、それを FCC 工程中に循環している接触分解用触媒のインベントリーに FCCU の再生装置から排出される  $\text{NO}_x$  排気を減少させる個別の粒子混和剤として添加する。

40

【0017】

本発明の別の面では、FCC 触媒、好適には活性分解用成分である Y 型ゼオライトを含有する FCC 触媒の一体化成分として取り込ませた  $\text{NO}_x$  減少用ゼオライトを含んで成る新規な  $\text{NO}_x$  減少用組成物を提供する。

【0018】

本発明の更に別の面では、FCC 工程中に FCCU の再生装置から排出される  $\text{NO}_x$  排気量を減少させると同時に炭化水素転化率および分解石油製品の収率を実質的に維持しか

50

つコークス生成量の上昇を最小限にする新規な $\text{NO}_x$ 減少用組成物を提供する。

【0019】

本発明の別の面では、本発明に従う $\text{NO}_x$ 減少用組成物を用いてFCC工程中にFCCUの再生装置から出るオフガスに含まれる $\text{NO}_x$ の含有量を低くする方法を提供する。

【0020】

本発明の別の面では、FCCUの再生装置から出るオフガスに含まれる $\text{NO}_x$ の含有量が炭化水素変換率に実質的な影響が生じることFCC工程中に生じる石油製品の収率に実質的な影響が生じることなく低くなるように改良を受けさせたFCC方法を提供する。

【0021】

本発明の前記および他の面を以下に更に詳細に記述する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

周囲条件下で比較的安定な窒素酸化物が数種知られているが、本明細書では本発明の目的で酸化窒素、二酸化窒素（窒素の主に有害な酸化物）ばかりでなく $\text{N}_2\text{O}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}_5$ およびこれらの混合物を表す目的で $\text{NO}_x$ を用いる。

【0023】

本発明は、特定のゼオライトを含有させた $\text{NO}_x$ 減少用組成物を流動式接触分解（FCC）触媒、好適には活性Y型ゼオライトを含んで成る触媒と組み合わせて用いるのがFCC工程条件下でFCCUの再生装置から排出される $\text{NO}_x$ 排気を炭化水素供給材料の転化率も分解生成物の収率も実質的に変えることなく減少させるに非常に有効であることを見いだしたことを包含する。本発明の組成物は典型的に $\text{NO}_x$ 減少用ゼオライト成分の粒子を含有する粒状組成物を含んで成る。本発明の好適な態様では、前記 $\text{NO}_x$ 減少用ゼオライト粒子を無機結合剤と結合させる。この新規な $\text{NO}_x$ 減少用組成物は循環している接触分解用触媒のインベントリーに個別の粒子添加剤として添加可能であるか或は分解用触媒の中に一体化成分として組み込み可能である。

【0024】

本明細書では、本発明の目的で、語句「炭化水素供給材料の転化率も分解生成物の収率も実質的に変えることなく」は、選択的に、(i) LPGと組み合わせたLCO [ライトサイクルオイル (light cycle oils)]、残油およびガソリンの収率を同じまたは実質的に同じ生成物のベースライン収率と比較した時の相対的变化が30%未満、好適には相対的变化が20%未満、最も好適には相対的变化が10%未満であるか、或は(ii)炭化水素供給材料の転化率をベースライン転化率と比較した時の相対的变化が10%未満、好適には相対的变化が6.5%未満、最も好適には相対的变化が5%未満であることを意味すると定義する。転化率は $(1 - \text{残油収率} - \text{LCO収率}) \times 100\%$ であると定義する。本 $\text{NO}_x$ 減少用組成物を個別の添加剤として用いる場合のベースラインはFCCUを同じもしくは実質的に同じ供給材料を用いて同じまたは実質的に同じ反応および装置条件下で稼働させた時（しかしながら、本発明の添加剤を触媒インベントリーに添加する前）の平均転化率または生成物収率である。本 $\text{NO}_x$ 減少用組成物を当該分解用触媒粒子と一体化させるか或はそれの中に取り込ませることで一体化 $\text{NO}_x$ 減少用触媒系を生じさせる場合、当該分解用触媒に本 $\text{NO}_x$ 減少用組成物の代わりにマトリクス成分、例えばカオリンまたは他の充填材などを入れる以外は本 $\text{NO}_x$ 減少用組成物を含有させた分解用触媒組成物と同じもしくは実質的に同じ分解用触媒組成物を含んで成る分解用触媒インベントリーを用いかつ同じもしくは実質的に同じ供給材料を用いて同じまたは実質的に同じFCCUを同じもしくは実質的に同じ反応および装置条件下で稼働させた時の平均転化率または生成物収率として定義したベースラインを用いて炭化水素転化率または分解生成物収率が有意に変化したか否かを決定する。この上に示した変化パーセントは、DCR稼働データを統計学的に解析することで引き出した変化パーセントである。

【0025】

本発明で $\text{NO}_x$ 減少用ゼオライト成分として用いるに有用なゼオライトには、孔径が約

10

20

30

40

50

3 から約 7.2 オングストロームで  $Al_2O_3$  に対する  $SiO_2$  のモル比が約 500 未満、好適には 250 未満、最も好適には 100 未満のゼオライトが含まれる。そのような  $NO_x$  減少用ゼオライト成分は好適には ZSM-11、ベータ、MCM-49、モルデナイト、MCM-56、ゼオライト-L、ゼオライト Rho、エリオナイト (erriomite)、チャバザイト (chabazite)、クリノプチロライト (clinoptilolite)、MCM-22、MCM-35、MCM-61、オフレタイト (Offretite)、A、ZSM-12、ZSM-23、ZSM-18、ZSM-22、ZSM-57、ZSM-61、ZK-5、NaJ、Nu-87、Cit-1、SSZ-35、SSZ-48、SSZ-44、SSZ-23、ダチアルダイト (Dachiardite)、メルリノイト (Merlinoite)、ロブダライト (lovdarite)、レビン (Levyne)、ラウモンタイト (Laumontite)、エピスチルバイト (Epistilbite)、グメロナイト (Gmelonite)、ギスモンジン (Gismondine)、カンクリナイト (Cancrinite)、ブルーステライト (Brewsterite)、スチルバイト (Stilbite)、ポーリンジャイト (Paulingite)、グーセクリーカイト (Goosecreekite)、ナトロライト (Natrolite)、オメガまたはこれらの混合物から成る群から選択したゼオライトである。本発明の最も好適な態様における  $NO_x$  減少用ゼオライト成分はベータ、MCM-49、モルデナイト、MCM-56、ゼオライト-L、ゼオライトロー、エリオナイト、チャバザイト、クリノプチロライト、MCM-22、オフレタイト、A、ZSM-12、ZSM-23、オメガおよびこれらの混合物から成る群から選択したゼオライトである。

10

20

#### 【0026】

本発明の好適な態様では、 $NO_x$  減少用ゼオライトの表面積を少なくとも  $100 m^2 / g$ 、好適には少なくとも  $200 m^2 / g$ 、最も好適には少なくとも  $300 m^2 / g$  にする。本発明の別の態様では、そのような  $NO_x$  減少用ゼオライトを結合剤または FCC 触媒の中に混合する前にそれに水素、アンモニウム、アルカリ金属およびこれらの組み合わせから成る群から選択した材料を用いた交換を受けさせておく。好適なアルカリ金属はナトリウム、カリウムおよびこれらの混合物から成る群から選択した金属である。

#### 【0027】

場合により、前記  $NO_x$  減少用ゼオライトに安定化用金属 (または金属イオン) を安定化量、例えば約 25 重量パーセントに及ぶ量で含有させてもよく、それを好適にはゼオライトの孔の中に取り込ませる。適切な安定化用金属には、これらに限定するものでないが、周期律表の 2A、3B、4B、5B、6B、7B、8B、2B、3A、4A、5A 族、ランタニド系列、Ag およびこれらの混合物から成る群から選択した金属が含まれる。そのような安定化用金属を、好適には、周期律表の 3B、2A、2B、3A 族およびランタニド系列およびこれらの混合物から成る群から選択する。最も好適には、そのような安定化用金属をランタン、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛およびこれらの混合物から成る群から選択する。本技術分野で公知のいずれかの方法、例えばイオン交換、浸漬などで前記金属を前記  $NO_x$  減少用ゼオライトの孔の中に取り込ませてもよい。本発明の目的で、本明細書の上に言及した周期律表は American Chemical Society が出版している如き周期律表である。

30

40

#### 【0028】

本発明の触媒 / 添加剤組成物で用いる  $NO_x$  減少用ゼオライトの量はいくつかの要因に応じて変わり、そのような要因には、これらに限定するものでないが、その  $NO_x$  減少用ゼオライトを当該接触分解用触媒と一緒にする様式および使用する分解用触媒の種類が含まれる。本発明の 1 つの態様における本発明の組成物は個別の触媒 / 添加剤組成物であり、 $NO_x$  減少用ゼオライト成分の粒子を適切な無機結合剤と結合させることで生じさせた粒状組成物を構成している。本発明の粒状の組成物に存在させる  $NO_x$  減少用ゼオライト成分の量は、一般に、この組成物の総重量を基準にして少なくとも 10 重量パーセント、好適には少なくとも 30 重量パーセント、最も好適には少なくとも 40 重量パーセント、

50

更により好適には少なくとも50重量パーセントである。本発明の粒状触媒/添加剤組成物に含有させるNO<sub>x</sub>減少用ゼオライト成分の量は、典型的に、この触媒/添加剤組成物の総重量を基準にして約10から約85、好適には約30から約80、最も好適には約40から約75重量パーセントである。

#### 【0029】

本発明の粒状組成物の調製で用いるに有用な結合剤材料には、ゼオライト粉末を結合させてFCC工程条件下のFCCUで用いるに適した特性を有する粒子をもたらす得る如何なる無機結合剤も含まれる。本発明に従う組成物の調製で用いるに有用な典型的無機結合剤材料には、これらに限定するものでないが、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、磷酸アルミニウムなどおよびこれらの混合物が含まれる。この結合剤を好適にはアルミナ、シリカ、シリカアルミナから成る群から選択する。最も好適には、この結合剤にアルミナを含める。更により好適には、この結合剤に酸もしくは塩基による解膠を受けたアルミナを含める。最も好適には、この結合剤にアルミナゾル、例えばアルミニウムクロロヒドロール(chlorohydrol)などを含める。個々の触媒/添加剤組成物に存在させる結合剤材料の量には、一般に、本発明の触媒/添加剤組成物の約5から約50重量パーセント、好適には約10から約30重量パーセント、最も好適には約15から約25重量パーセントが含まれる。

10

#### 【0030】

本発明の組成物に場合により存在させてもよい追加的材料には、これらに限定するものでないが、充填材(例えばカオリン粘土)またはマトリクス材料(例えばアルミナ、シリカ、シリカアルミナ、イットリア、ランタナ、セリア、ネオジミア、サマリア、ユーロピア、ガドリニア、チタニア、ジルコニア、プラセオジミアおよびこれらの混合物)が含まれる。そのような追加的材料を用いる場合、それを当該組成物がFCC条件下のFCCU再生装置から排出されるNO<sub>x</sub>排気を減少させる性能、即ち当該分解用触媒が示す炭化水素供給材料転化率にも生成物の収率にも有意な悪影響を与えない量で用いる。一般的には、そのような追加的材料が本組成物を構成する量を約70重量パーセント以内にする。しかしながら、本発明の組成物を本質的にNO<sub>x</sub>減少用ゼオライトと無機結合剤で構成させるのが好適である。

20

#### 【0031】

本発明の粒状の触媒/添加剤組成物の粒径を本組成物がFCC工程中に当該分解用触媒のインベントリーと同時にFCCUの中を全体に渡って循環することができるに十分な粒径にすべきである。本発明の組成物の平均粒径を典型的には45μmより大きくする。この平均粒径を好適には約50から約200μm、最も好適には約55から約150μm、更により好適には約60から約120μmにする。本発明の組成物が示すDavison摩耗指数(DI)値は典型的に50未満、好適には約20未満、最も好適には約15未満である。

30

#### 【0032】

本発明を特別な如何なる調製方法にも限定するものでないが、典型的には、NO<sub>x</sub>減少用ゼオライトと任意のゼオライト成分と無機結合剤と任意のマトリクス材料を最終的触媒/添加剤組成物中のNO<sub>x</sub>減少用ゼオライトが少なくとも10.0重量パーセントで結合剤材料が少なくとも5.0重量パーセントになるに十分な量で含有する水性スラリーを生じさせた後に前記水性スラリーに噴霧乾燥を受けさせて粒子を生じさせることを通して、本発明の粒状のNO<sub>x</sub>減少用組成物の調製を実施する。その噴霧乾燥させた粒子に場合により乾燥を揮発物が除去されるに十分な温度で十分な時間、例えば約90から約320で約0.5から約24時間受けさせてもよい。本発明の好適な態様では、そのNO<sub>x</sub>減少用ゼオライトが入っている水性スラリーに噴霧乾燥を受けさせる前に粉碎を受けさせることで前記スラリーに入っている材料の平均粒径を10μm以下、好適には5μm以下、最も好適には3μm以下にまで低くしておく。その水性スラリーを当該結合剤および/またはマトリクス材料と混合する前または後にそれを必要に応じて粉碎してもよい。

40

#### 【0033】

50

その噴霧乾燥させた組成物に焼成を揮発物が除去されかつ当該結合剤の硬度がFCC工程条件下のFCCUで用いるに十分な硬度になるに十分な温度で十分な時間、好適には約320 から約900 で約0.5から約6時間受けさせてもよい。

【0034】

その乾燥または焼成を受けさせた組成物の場合により洗浄またはアンモニアもしくはアンモニウム塩（例えばアンモニウムの硫酸塩、硝酸塩、塩化物、炭酸塩、燐酸塩など）または無機もしくは有機酸（例えば硫酸、硝酸、燐酸、塩酸、酢酸、蟻酸など）の水溶液を用いた交換を受けさせることで最終生成物に含まれるアルカリ金属、例えばナトリウムまたはカリウムなどの量を低くしてもよい。

【0035】

本発明の粒状組成物を主分解用触媒と一緒にFCCUの中全体に渡って個別の粒子添加剤の形態で循環させる。本触媒/添加剤組成物を一般に当該FCC触媒インベントリーの少なくとも0.1重量パーセントの量で用いる。本触媒/添加剤組成物の使用量を好適には当該FCC触媒インベントリーの約0.1から約75重量パーセント、最も好適には約1から約50重量パーセントの範囲にする。本発明の個別粒子である触媒/添加剤組成物を通常様式、例えば再生装置に補給する触媒と一緒にか或は他の便利な任意方法を用いてFCCUに添加してもよい。

【0036】

本発明の2番目の態様では、前記NO<sub>x</sub>減少用ゼオライトを当該分解用触媒粒子自身の中に一体化または取り込ませることで一体化NO<sub>x</sub>減少用触媒系を生じさせる。本発明のこの態様に従い、触媒を製造する時に前記NO<sub>x</sub>減少用ゼオライトを当該触媒に添加する時期は、分解用触媒調製を完成させるに必要な任意の追加的または必要な工程段階のいずれとも関係なく、流動式分解用触媒を得る目的で分解用触媒スラリーに噴霧乾燥を受けさせる前の如何なる段階であってもよい。前記NO<sub>x</sub>減少用ゼオライト成分および任意のゼオライトを当該分解用触媒の中に取り込ませる方法を如何なる特定の分解用触媒製造方法にも限定することを意図するものでないが、典型的には、NO<sub>x</sub>減少用ゼオライト成分、任意の追加的ゼオライト、分解用触媒ゼオライト、通常はUSYまたはREUSY型のゼオライトおよび任意のマトリクス材料を水に入れてスラリー状にする。このスラリーに粉碎を受けさせることでこのスラリーに入っている固体の平均粒径を10μm未満、好適には5μm未満、最も好適には3μm未満にまで小さくする。その粉碎したスラリーを適切な結合剤、即ちシリカゾル結合剤および任意のマトリクス材料、例えば粘土などと一緒にする。次に、そのスラリーを混合しそして噴霧乾燥を行うことで触媒を生じさせる。その噴霧乾燥させた触媒を場合により水酸化アンモニウム、アンモニウム塩、無機もしくは有機酸の水溶液そして水を用いて洗浄することで望ましくない塩を除去してもよい。その洗浄を受けさせた触媒に水溶性の希土類塩、例えば希土類の塩化物、硝酸塩などによる交換を受けさせてもよい。

【0037】

別法として、前記NO<sub>x</sub>減少用ゼオライト成分、任意の追加的ゼオライト、分解用触媒ゼオライト、任意のマトリクス材料、希土類の水溶性塩、粘土およびアルミナゾルである結合剤を水に入れてスラリー状にして混合する。そのスラリーに粉碎そして噴霧乾燥を受けさせる。その噴霧乾燥させた触媒に焼成を約250 から約900 で受けさせる。次に、その噴霧乾燥させた触媒を場合により水酸化アンモニウム、アンモニウム塩、無機もしくは有機酸の水溶液そして水を用いて洗浄することで望ましくない塩を除去してもよい。場合により、その触媒に洗浄を受けさせた後、水溶性の希土類塩による交換を本技術分野で公知の方法のいずれかで受けさせてもよい。

【0038】

前記NO<sub>x</sub>減少用ゼオライト成分をFCC触媒粒子と一体化させる場合には、それを典型的には前記FCC触媒粒子の少なくとも約0.1重量パーセントの量で存在させる。そのNO<sub>x</sub>減少用ゼオライト成分の使用量を好適には前記FCC触媒粒子の約0.1から約60重量パーセント、最も好適には約1から約40重量パーセントの範囲にする。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 9 】

その一体化させた F C C 触媒は、典型的に、分解用触媒を構成するように前記 N O<sub>x</sub> 減少用ゼオライト成分と一緒に分解用触媒ゼオライト、無機結合剤材料および場合によりマトリクス、充填材および他の添加剤成分、例えば金属捕捉剤（例えば N i および V を捕捉する捕捉剤）を含んで成る。前記分解用触媒ゼオライト、通常は Y、U S Y または R E U S Y 型のゼオライトが分解活性の主要部分を与えており、それを典型的には当該組成物の総重量を基準にして約 1 0 から約 7 5、好適には約 1 5 から約 6 0、最も好適には約 2 0 から約 5 0 重量パーセントの範囲で存在させる。本発明に従う一体化触媒組成物を生じさせる時に用いるに有用な無機結合剤材料には、本一体化触媒に含める成分を結合させて F C C 工程条件下の F C C U で用いるに適した特性を有する粒子をもたらす得る如何なる無機材料も含まれる。そのような無機結合剤材料には、典型的に、これらに限定するものではないが、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、リン酸アルミニウムなどおよびこれらの混合物が含まれる。そのような結合剤を好適にはアルミナ、シリカ、シリカアルミナから成る群から選択する。本一体化触媒組成物に存在させる結合剤材料の量を一般に本触媒組成物の総重量を基準にして 5 0 重量パーセント未満にする。そのような無機結合剤材料を本一体化触媒組成物に好適には本組成物の総重量を基準にして約 5 から約 4 5 重量パーセント、より好適には約 1 0 から約 3 0 重量パーセント、最も好適には約 1 5 から約 2 5 重量パーセントの範囲の量で存在させる。

10

## 【 0 0 4 0 】

本発明の一体化触媒組成物に場合により存在させてもよいマトリクス材料には、これらに限定するものではないが、アルミナ、シリカアルミナ、希土類酸化物、例えばランタナなど、遷移金属酸化物、例えばチタニア、ジルコニアおよび酸化マグネシウムなど、2 A 族の酸化物、例えばマグネシウムおよびバリウムの酸化物など、粘土、例えばカオリンなど、およびこれらの混合物が含まれる。本一体化触媒に存在させるそのようなマトリクスおよび/または充填材の量を典型的には本触媒組成物の総重量を基準にして 5 0 重量パーセント未満の量にする。そのようなマトリクスおよび/または充填材を好適には本触媒組成物の総重量を基準にして約 1 から約 4 5 重量パーセントの範囲の量で存在させる。

20

## 【 0 0 4 1 】

本一体化触媒が示す粒径および摩耗特性によって当該装置内の流動特性が影響を受けかつ当該触媒が商業的 F C C 装置の中にどれくらい良好に保持されるかが決まる。本発明の一体化触媒組成物に持たせる平均粒径は典型的に約 4 5 から約 2 0 0 μ m、より好適には約 5 0 μ m から約 1 5 0 μ m である。本一体化触媒が示す摩耗特性は、D a v i s o n 摩耗指数 ( D I ) で測定して、D I 値が 5 0 未満、より好適には 2 0 未満、最も好適には 1 5 未満の摩耗特性である。

30

## 【 0 0 4 2 】

本発明の好適な態様における F C C 分解用触媒は Y 型ゼオライトを含有する。前記 N O<sub>x</sub> 減少用ゼオライトを循環している分解用触媒のインベントリーに個別の添加剤粒子として添加してもよい或は Y 型ゼオライト含有分解用触媒の中にこの触媒の一体化成分として直接取り込ませてもよい。いずれの場合にも、前記 N O<sub>x</sub> 減少用ゼオライトを全触媒インベントリー中の Y 型ゼオライトに対する N O<sub>x</sub> 減少用ゼオライトの比率が 2 未満、好適には 1 未満であるほどの量で存在させるのが好適である。

40

## 【 0 0 4 3 】

また、本発明の触媒 / 添加剤組成物に追加的ゼオライト成分を含有させるのも本発明の範囲内である。そのような追加的ゼオライト成分は、N O<sub>x</sub> 減少性能に悪影響を与えることも F C C 工程中の炭化水素転化率も分解生成物収率も実質的に変えることのない如何なるゼオライトであってもよい。そのような追加的ゼオライト成分は好適にはフェリエライト、Z S M - 5、Z S M - 3 5 およびこれらの混合物から成る群から選択したゼオライトである。そのような追加的ゼオライト成分の使用量は、本 N O<sub>x</sub> 減少用ゼオライト組成物が N O<sub>x</sub> 排気の減少で示す性能に有意な悪影響を与えずかつ本 N O<sub>x</sub> 減少用触媒 / 添加剤組成物を用いないで当該分解用触媒を用いた時に比べて当該分解用触媒が示す炭化水素転

50

化率も生成物収率も実質的に維持されるような如何なる量であってもよい。そのような追加的ゼオライト成分の使用量を典型的には本触媒 / 添加剤組成物の約 1 から約 80、好適には約 10 から約 70 重量パーセントの範囲にする。本  $\text{NO}_x$  減少用ゼオライトを当該触媒の一体化成分として用いる場合には、そのような追加的ゼオライト成分の使用量を好適には本触媒組成物の約 0.1 から約 60、最も好適には約 1 から約 40 重量パーセントの範囲にする。

#### 【0044】

FCC工程は、いくらか簡単に述べると、重質炭化水素原料を循環式触媒再循環分解工程で循環している流動式分解用触媒インベントリー（平均サイズが約 50 から約 150  $\mu\text{m}$ 、好適には約 60 から約 120  $\mu\text{m}$  の範囲の粒子で構成されている）と接触させること  
10  
で前記原料をより軽質の生成物に分解させることを伴う。そのような比較的高分子量の炭化水素原料に接触分解を受けさせると結果として分子量がより低い炭化水素生成物が生じる。このような循環式 FCC 工程の中の重要な段階は下記である：

(i) 供給材料を接触分解条件下で稼働している接触分解ゾーン、通常はライザー分解ゾーンの中で熱い再生分解用触媒源に接触させて前記供給材料に接触分解を受けさせることで分解生成物と使用済み触媒 [ コークスとストリッピング可能 (strippable) 炭化水素を含有 ] を含有する流出液を生じさせ、

(ii) 前記流出液を排出させた後、分離を通常は 1 個以上のサイクロンの中で起こさせることで分解生成物が豊富に存在する気相と使用済み触媒を含有する相が豊富に存在する  
20  
固体を生じさせ、

(iii) 前記気相を生成物として取り出しそしてそれに FCC の主カラムおよびその関連したサイドカラムの中で分別を受けさせることで気体と液状の分解生成物 (ガソリンを包含) を得、

(iv) 前記使用済み触媒にストリッピング、通常は蒸気によるストリッピングを受けさせることで、その触媒に吸蔵されていた炭化水素を除去した後、そのストリッピングを受けさせた触媒に酸化による再生を触媒再生ゾーンの中で受けさせることで熱い再生触媒を生じさせ、それを次に分解用ゾーンに再循環させることでさらなる量の供給材料に分解を受けさせる。

#### 【0045】

通常 FCC 触媒には、例えば、Venuto および Habib、Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts、Marcel Dekker、New York 1979、ISBN 0-8247-6870-1 によるセミナーレビューばかりでなく他のいろいろな源、例えば Sadeghbeigi、Fluid Catalytic Cracking Handbook、Gulf Publ. Co. Houston、1995、ISBN 0-88415-290-1 に記述されている如きフォーサイト分解用成分を伴うゼオライトが基になった触媒などが含まれる。そのような FCC 触媒は、好適には、Y 型ゼオライト活性分解成分を含んで成る触媒である。本発明の特に好適な態様における FCC 触媒は、結合剤、通常はシリカ、アルミナまたはシリカアルミナ、Y 型ゼオライト活性成分、1 種以上のマトリクスアルミナおよび / またはシリカアルミナおよび充填材、例えばカオリン粘土など  
30  
40  
で構成されている触媒である。前記 Y 型ゼオライトは 1 種以上の形態で存在する可能性があり、それは超安定化を受け (ultra stabilized) ていてもよくそして / または安定化用カチオン、例えば希土類のいずれかななどによる処理を受けていてもよい。

#### 【0046】

典型的な FCC では、工程を 480 から 600 の反応温度で実施することに加えて触媒を再生させる温度は 600 から 800 である。本技術分野で良く知られているように、触媒再生ゾーンは単一もしくは複数の反応槽で構成されている可能性がある。本発明の組成物は典型的な如何なる炭化水素原料の FCC 処理を行う時にも使用可能である。適切な原料には、沸点が約 150 から約 900、好適には約 200 から約 800  
50

の範囲の石油溜分または原油の残りが含まれ、それらに接触分解を受けさせるとガソリンまたは他の石油生成物がもたらされる。また、沸点が約200 から約800 の合成供給材料、例えば石炭、オイルサンドまたはシェール油などに由来する油を含めることも可能である。

【0047】

当該触媒からコークスを除去する目的で酸素または空気を再生ゾーンに加える。これは再生ゾーンの下部に適切なスパージ洗浄装置を装備するか或は必要に応じて再生ゾーンの希もしくは濃密相に追加的酸素を加えることで実施可能である。

【0048】

本発明に従う触媒/添加剤組成物を用いると、FCCUの再生装置の中で触媒を再生させている間に流出する流出物の中に入っているNO<sub>x</sub> 排気が劇的に少なくなる、即ち少なくとも10%、好適には少なくとも20%少なくなると同時に当該分解用触媒を用いた時に得られる炭化水素供給材料転化率も分解生成物、例えばガソリンおよび軽質オレフィンなどの収率も実質的に維持される。ある場合には、本発明の組成物および方法を用いると、分解生成物の収率にも供給材料の転化率にも有意な影響を与えることなく90%以上のNO<sub>x</sub> 減少率を容易に達成することができる。しかしながら、触媒分野の技術者が理解するであろうように、そのようなNO<sub>x</sub> 減少割合は例えば使用する添加剤の組成および量、接触分解装置のデザインおよび稼働させる様式（これには、これらに限定するものでないが、酸素の濃度および空気が再生装置の中で示す分布が含まれる）、再生装置の中の触媒床の深さ、ストリッパー（stripper）の稼働および再生装置の温度、分解を受けさせる炭化水素原料の特性、再生装置の化学および稼働に影響を与える可能性のある他の触媒添加剤が存在するか否かの如き要因に依存するであろう。従って、各FCCUは前記観点の中のいくつかまたは全部に関して異なることから、本発明の方法の有効性は装置から装置で変わる可能性があるとして予測する。本発明のNO<sub>x</sub> 減少用組成物を用いるとまたFCC工程中に生じるコークスの増加が有意に防止される。

【0049】

また、本発明のNO<sub>x</sub> 減少用組成物を単独で用いるか或は1種以上の追加的NO<sub>x</sub> 減少成分と組み合わせることでそのような組成物のいずれかを単独で用いた時に比べて効率の良いNO<sub>x</sub> 減少を達成することができることも本発明の範囲内である。そのような追加的NO<sub>x</sub> 減少成分は好適には非ゼオライト系材料、即ちゼオライト含有量がゼロまたは実質的にゼロ（即ち5重量パーセント未満、好適には1重量パーセント未満）の材料である。

【0050】

本発明のNO<sub>x</sub> 減少用組成物と組み合わせるに適したそのようなある種の非ゼオライト系材料には、貴金属含有NO<sub>x</sub> 減少用組成物、例えば米国特許第6,660,683 B1号（この開示は引用することによって全体が本明細書に組み入れられる）に開示および記述されているそれらが含まれる。その種類の組成物は、典型的に、（1）ゼオライトを実質的に含有しない酸性金属酸化物（好適にはシリカおよびアルミナを含有、最も好適にはアルミナを少なくとも1重量パーセント含有）、（2）アルカリ金属（少なくとも0.5重量パーセント、好適には約1から約15重量パーセント）、アルカリ土類金属（少なくとも0.5重量パーセント、好適には約0.5から約50重量パーセント）またはこれらの混合物、（3）酸素を貯蔵する金属酸化物成分（好適にはセリア）（少なくとも0.1重量パーセント）、および（4）貴金属成分（好適にはPt、Pd、Rh、Ir、Os、Ru、Reおよびこれらの混合物）（少なくとも0.1ppm）の粒状混合物を含んで成る。この種類の材料の好適な組成物は、（1）アルミナ含有量が少なくとも50重量パーセントでゼオライト含有量が実質的にゼロの酸性酸化物、（2）アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属またはこれらの混合物を少なくとも0.5重量パーセント、（3）酸素を貯蔵する能力を有する遷移金属酸化物または希土類（好適にはセリア）を約1から約25重量パーセント、および（4）Pt、Rh、Irおよびこれらの組み合わせから成る群から選択される貴金属を少なくとも0.1ppm含んで成る（パーセント

10

20

30

40

50

は全部酸化触媒 / 添加剤組成物の総重量が基準)。

【0051】

本発明の $\text{NO}_x$ 減少用組成物と組み合わせて用いるに適した別の種類の非ゼオライト系材料には、米国特許第6,165,933号および6,358,881号(これらの特許の開示は引用することによって全体が本明細書に組み入れられる)に開示および記述されている如き低 $\text{NO}_x$ のCO燃焼促進剤が含まれる。そのような低 $\text{NO}_x$ のCO燃焼促進剤組成物は、典型的に、(1)酸性酸化物担体、(2)アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属またはこれらの混合物、(3)酸素貯蔵能力を有する遷移金属酸化物および(4)パラジウムを含んで成る。前記酸性酸化物担体は好適にはシリカアルミナを含有する。セリアが好適な酸素貯蔵用酸化物である。そのような $\text{NO}_x$ 減少用組成物は、好適には、(1)アルミナ含有量が少なくとも50重量パーセントの酸性金属酸化物担体、(2)少なくとも1種のアルカリ金属、アルカリ土類金属またはこれらの混合物を金属酸化物として測定して約1-10重量部、(3) $\text{CeO}_2$ を少なくとも1重量部および(4)Pdを約0.01-5.0重量部含んで成る[前記成分(2)-(4)の重量部は全部前記酸性金属酸化物担体材料100重量部当たりである]。

10

【0052】

本発明の $\text{NO}_x$ 減少用組成物と組み合わせて用いるに適した更に別の種類の非ゼオライト系材料には、米国特許第6,379,536号、6,280,607 B1、6,143,167号および6,129,834号(これらの特許の開示は引用することによって全体が本明細書に組み入れられる)に開示および記述されている如き $\text{NO}_x$ 減少用組成物が含まれる。そのような $\text{NO}_x$ 減少用組成物は、一般に、(1)酸性酸化物担体、(2)アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属またはこれらの混合物、(3)酸素貯蔵能力を有する遷移金属酸化物および(4)周期律表のIBおよびIIB族から選択される遷移金属を含んで成る。前記酸性酸化物担体は好適にはアルミナを少なくとも50重量パーセント含有し、好ましくはシリカ-アルミナを含有する。セリアが好適な酸素貯蔵用酸化物である。本発明の好適な態様における $\text{NO}_x$ 減少用組成物は、(1)アルミナ含有量が少なくとも50重量パーセントの酸性酸化物担体、(2)アルカリ金属、アルカリ土類金属またはこれらの混合物を金属酸化物として測定して1-10重量パーセント、(3) $\text{CeO}_2$ を少なくとも1重量パーセントおよび(4)遷移金属であるCuまたはAgを金属酸化物として測定して0.01-5.0重量パーセント含んで成る[成分(2)-(4)の重量部は全部前記酸性酸化物担体材料100重量部当たりである]。

20

30

【0053】

本発明の $\text{NO}_x$ 減少用組成物と組み合わせて用いるに適した別の種類の非ゼオライト系 $\text{NO}_x$ 減少用材料には、今までFCC再生装置から硫酸化物を除去する目的で用いる有用であったマグネシウム-アルミニウムスピネルが基になった添加剤が含まれる。その種類の材料を開示および記述している典型的な特許には米国特許第4,963,520号、4,957,892号、4,957,718号、4,790,982号、4,471,070号、4,472,532号、4,476,245号、4,728,635号、4,830,840号、4,904,627号、4,428,827号、5,371,055号、4,495,304号、4,642,178号、4,469,589号、4,758,418号、4,522,937号、4,472,267号および4,495,305号(前記特許の開示は引用することによって全体が本明細書に組み入れられる)が含まれる。その種類の組成物は、好適には、少なくとも1種の金属含有スピネルを含んで成り、それは、1番目の金属および前記1番目の金属の原子価より高い原子価を有する2番目の金属、前記1番目および2番目の金属以外の3番目の金属の少なくとも1種の成分および前記1番目、2番目および3番目の金属以外の4番目の金属の少なくとも1種の成分を含有し、ここで、前記3番目の金属はIB族の金属、IIB族の金属、VIA族の金属、希土類金属、白金族の金属およびこれらの混合物から成る群から選択されそして前記4番目の金属は鉄、ニッケル、チタン、クロム、マンガン、コバルト、ゲルマニウム、錫、ピスマス、モリブデン、アンチモン、バナジウムおよびこれらの混合物から成る群から選択される

40

50

。そのような金属含有スピネルは、好適には、マグネシウムを前記1番目の金属として含有しかつアルミニウムを前記2番目の金属として含有して成り、そして前記スピネル中のアルミニウムに対するマグネシウムの原子比は少なくとも約0.17である。前記スピネル中の3番目の金属には、好適には、白金族金属、希土類金属およびこれらの混合物から成る群から選択される金属が含まれる。前記3番目の金属成分を元素状の3番目の金属として計算して好適には約0.001から約20重量パーセントの範囲内の量で存在させ、そして前記4番目の金属成分を元素状の4番目の金属として計算して約0.001から約10重量パーセントの範囲内の量で存在させる。

#### 【0054】

本発明のNO<sub>x</sub>減少用添加剤と組み合わせて用いるに有用な他の非ゼオライト系材料には、これらに限定するものでないが、例えば米国特許第5,002,654号に開示および記述されている如き亜鉛が基になった触媒、米国特許第4,988,432号に開示および記述されている如きアンチモンが基になったNO<sub>x</sub>減少用添加剤、米国特許第5,364,517号および5,565,181号に開示および記述されている如きペロブスカイト-スピネル系NO<sub>x</sub>減少用添加剤、米国特許第4,889,615号、4,946,581号、4,952,382号、5,114,691号、5,114,898号、6,479,421 B1およびPCT国際公開番号WO 95/03876などに開示および記述されている如きヒドロタルサイト触媒および添加剤組成物、そして米国特許第4,290,878号などに記述されている如き低NO<sub>x</sub>助長添加剤組成物が含まれる〔各特許の開示は引用することによって全体が本明細書に組み入れられる〕。

#### 【0055】

また、本発明のNO<sub>x</sub>減少用添加剤をPCT国際公開番号WO 03/046112 A1およびPCT国際公開番号WO 2004/033091 A1（これらの開示は引用することによって全体が本明細書に組み入れられる）に開示および記述されている如きNO<sub>x</sub>除去用組成物と組み合わせて用いることも本発明の範囲内である。そのようなNO<sub>x</sub>除去用組成物は、一般に、(i)酸性酸化物担体、(ii)酸化セリウム、(iii)セリア以外のランタニド酸化物および(iv)場合により周期律表のIBおよびIIB族から選択される遷移金属、貴金属およびこれらの混合物の少なくとも1種の酸化物を含んで成る。

#### 【0056】

そのような追加的非ゼオライト系NO<sub>x</sub>減少用組成物を用いる場合、それを本触媒/添加剤組成物を単独で用いた時に比べてNO<sub>x</sub>減少度が高くなるに十分な量で用いる。そのような追加的非ゼオライト系組成物の使用量を典型的にはFCC触媒インベントリーの約50重量パーセント以下の量にする。そのような非ゼオライト系組成物の使用量を好適にはFCC触媒インベントリーの約30重量パーセント以下、最も好適には約10重量パーセント以下にする。そのような追加的NO<sub>x</sub>減少用組成物を個別の粒子添加剤としてFCC触媒インベントリーと混合してもよい。別法として、そのような追加的NO<sub>x</sub>減少用組成物をFCC触媒の中に前記触媒の一体化成分として取り込ませてもよい。

#### 【0057】

また、本発明に従う触媒/添加剤組成物をFCC工程で通常用いられる他の添加剤、例えばSO<sub>x</sub>減少用添加剤、ガソリンの硫黄を減少させる添加剤、CO燃焼促進剤、軽質オレフィン生成用添加剤などと組み合わせて用いてもよいことも本発明の範囲内であることを意図する。

#### 【0058】

以下に挙げる実施例は決して本発明の範囲を限定することを意図するものでない。本実施例に本発明の方法で用いるに有用な触媒/添加剤の調製および本発明の方法が接触分解環境でNO<sub>x</sub>を減少させるか否かの評価を含める。本実施例は請求する発明の具体的な説明として示すものである。しかしながら、本発明を本実施例に挙げる具体的な詳細に限定するものでないと理解されるべきである。

#### 【0059】

本実施例ばかりでなく本明細書の残りで固体状組成物または濃度を指す部およびパーセントは全部特に明記しない限り重量部である。気体状混合物の濃度は特に明記しない限り体積濃度である。

【0060】

その上、本明細書または請求の範囲に示す数値の範囲、例えば個々の組の特性、測定単位、条件、物理的状态またはパーセントを表す数値の範囲などは、いずれも、そのような範囲内に入る如何なる数〔その示したいいずれかの範囲内に入る如何なるサブセットの数も包含〕も言及または他の様式で文字通りその中に明らかにすることを意図する。

実施例

【実施例1】

10

【0061】

MCM-49の含有量が40%で含有量が20%のシリカゾルと結合している粘土の含有量が40%の組成物(添加剤A)の調製を下記の如く実施した。MCM-49( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 18$ )含有量が25%の水性スラリーをDraisミルで粉碎した。その粉碎したMCM-49スラリー(4880g)を1200gのNatka粘土(無水ベース)および6000gのシリカゾル結合剤(10%固体)と一緒にした。前記シリカゾル結合剤はケイ酸ナトリウムと酸性みょうばんから調製したものであった。次に、Bowen噴霧乾燥器を用いて前記触媒スラリーに噴霧乾燥を受けさせた。その結果として得た噴霧乾燥製品を硫酸アンモニウム溶液に続いて水で洗浄することで $\text{Na}_2\text{O}$ 濃度が0.1重量パーセント未満の触媒を得た。この触媒の特性を表1に示す。

20

【実施例2】

【0062】

ベータの含有量が40%で含有量が20%のシリカゾルと結合している粘土の含有量が40%の組成物(添加剤B)の調製を下記の如く実施した。ベータ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28$ )含有量が21%の水性スラリーをDraisミルで粉碎した。その粉碎したベータスラリー(5670g)を1200gのNatka粘土(無水ベース)および6000gのシリカゾル結合剤(10%固体)と一緒にした。前記シリカゾル結合剤はケイ酸ナトリウムと酸性みょうばんから調製したものであった。次に、Bowen噴霧乾燥器を用いて前記触媒スラリーに噴霧乾燥を受けさせた。その結果として得た噴霧乾燥製品を硫酸アンモニウム溶液に続いて水で洗浄することで $\text{Na}_2\text{O}$ 濃度が0.1重量パーセント未満の触媒を得た。この触媒の特性を表1に示す。

30

【実施例3】

【0063】

モルデナイトの含有量が40%で含有量が20%のシリカゾルと結合している粘土の含有量が40%の組成物(添加剤C)の調製を下記の如く実施した。モルデナイト( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 19$ )含有量が21%の水性スラリーをDraisミルで粉碎した。その粉碎したモルデナイトスラリー(3850g)を800gのNatka粘土(無水ベース)および4000gのシリカゾル結合剤(10%固体)と一緒にした。前記シリカゾル結合剤はケイ酸ナトリウムと酸性みょうばんから調製したものであった。次に、Bowen噴霧乾燥器を用いて前記触媒スラリーに噴霧乾燥を受けさせた。その結果として得た噴霧乾燥製品を硫酸アンモニウム溶液に続いて水で洗浄することで $\text{Na}_2\text{O}$ 濃度が0.1重量パーセント未満の触媒を得た。この触媒の特性を表1に示す。

40

【実施例4】

【0064】

ゼオライトLの含有量が40%で含有量が20%のシリカゾルと結合している粘土の含有量が40%の組成物(添加剤D)の調製を下記の如く実施した。ゼオライトL( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6$ )含有量が25%の水性スラリーをDraisミルで粉碎した。その粉碎したゼオライトLスラリー(5050g)を1200gのNatka粘土(無水ベース)および6000gのシリカゾル結合剤(10%固体)と一緒にした。前記シリカゾル結合剤はケイ酸ナトリウムと酸性みょうばんから調製したものであった。次に、Bowe

50

n 噴霧乾燥器を用いて前記触媒スラリーに噴霧乾燥を受けさせた。その結果として得た噴霧乾燥製品を硫酸アンモニウム溶液に続いて水で洗浄することでNa<sub>2</sub>O濃度が0.1重量パーセント未満の触媒を得た。この触媒の特性を表1に示す。

【実施例5】

【0065】

MCM-56の含有量が40%で含有量が20%のシリカゾルと結合している粘土の含有量が40%の組成物(添加剤E)の調製を下記の如く実施した。MCM-56(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=19)含有量が21.8%の水性スラリーをDraisミルで粉砕した。その粉砕したMCM-56スラリー(5765g)を1200gのNatka粘土(無水ベース)および6000gのシリカゾル結合剤(10%固体)と一緒にした。前記シリカゾル結合剤はケイ酸ナトリウムと酸性みょうばんから調製したものであった。次に、Bowen噴霧乾燥器を用いて前記触媒スラリーに噴霧乾燥を受けさせた。その結果として得た噴霧乾燥製品を硫酸アンモニウム溶液に続いて水で洗浄することでNa<sub>2</sub>O濃度が0.1重量パーセント未満の触媒を得た。この触媒の特性を表1に示す。

【0066】

【表1】

表1

添加剤AからEの特性

	添加剤A	添加剤B	添加剤C	添加剤D	添加剤E
TV @ 1750 °F : 重量%	5.68	3.72	4.76	5.11	5.09
SiO <sub>2</sub> : 重量%	75.9	75.1	76.3	70.5	75.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 重量%	23.0	22.8	22.4	17.0	22.2
RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 重量%	0.02	0.02	0.19	0.01	0.01
Na <sub>2</sub> O : 重量%	<0.023	<0.027	<0.020	<0.023	<0.022
Fe : 重量%	0.44	0.44	0.43	0.23	0.42
TiO <sub>2</sub> : 重量%	0.96	0.95	1.10	0.52	0.02
K <sub>2</sub> O : 重量%				1.681	
SA : m2/g	244	238	269	258	218
ゼオライト : m2/g	182	174	224	196	124
マトリクス : m2/g	62	64	45	62	94

【実施例6】

【0067】

添加剤A-EがFCC装置から出るNO排気を減少させる能力の評価をDavison循環式ライザー(DCR)を用いて実施した。前記DCRの説明は下記の論文に公開されている: G.W.Young、G.D.WeatherbeeおよびS.W.Daverly、「Simulating Commercial FCCU yields with the Davison Circulating Riser(DCR)pilot plant unit」、National Petroleum Refiners Association(NPPA)Paper AM88-52; G.W.Young、「Realistic Assessment of FCC Catalyst Performance in the Laboratory」、Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology、

J. S. MageeおよびM. M. Mitchell, Jr. 編集、Studies in Surface Science and Catalysis、76巻、257頁、Elsevier Science Publishers B.V.、アムステルダム 1993、ISBN 0-444-89037-8。以下の表2に示す如き特性を有する平衡触媒を装置に約1800g仕込むことでDCRの稼働を開始した。試験を受けさせた添加剤の特性はこの上の表1に要約した特性である。この試験の目的で、以下の表3に示す如き特性を有する商業的FCC供給材料を用いた。

【0068】

【表2】

表2

10

DCR試験で用いた平衡触媒の特性

<b>SiO<sub>2</sub></b>	: 重量%	<b>50.9</b>	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	: 重量%	<b>45.5</b>	
<b>RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	: 重量%	<b>0.37</b>	20
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	: 重量%	<b>0.37</b>	
<b>Fe</b>	: 重量%	<b>0.6</b>	
<b>TiO<sub>2</sub></b>	: 重量%	<b>1.2</b>	
<b>MgO</b>	: 重量%	<b>0.319</b>	
<b>Ni</b>	: ppm	<b>681</b>	
<b>V</b>	: ppm	<b>1160</b>	
<b>SA</b>	: m <sup>2</sup> /g	<b>188</b>	30
ゼオライト	: m <sup>2</sup> /g	<b>128</b>	
マトリクス	: m <sup>2</sup> /g	<b>60</b>	

【0069】

【表3】

表3

## DCR試験で用いた供給材料の特性

60度FにおけるAPI重力	23.2	
硫黄(重量%)	0.023	10
全窒素(重量%)	0.13	
塩基性窒素(重量%)	0.0378	
Conradson炭素(重量%)	0.03	
Fe, ppm	0.7	
Na, ppm	0.7	
Kファクター	11.4	
模擬蒸留(下記の体積%)		20
5	453	
20	576	
40	660	
60	743	
80	838	
FBP	1153	

## 【0070】 30

再生装置の中の $O_2$ が1%過剰になるようにDCRを稼働させかつ再生装置を1300度F(705)で操作した。装置が安定になった後、オンラインのLear-Siegler  $SO_2/NO$ 分析装置(SM8100A)を用いてベースライン $NO_x$ 排気データを集めた。その後、前記DCRに、Ptが基になった燃焼促進剤(CP(商標)-3)[Cyclic Propylene Steaming方法(CPS)]を用いてNiもVも全く添加しないで1450度F(788)で20時間失活させておいた]の商業的サンプルを4.725gと平衡触媒を用いて構成させた触媒を100g注入した。前記CPS方法の説明はL.T.Boock、T.F.PettiおよびJ.A.Rudesill、「Contaminant-Metal Deactivation and Metal-Dehydrogenation Effects During Cyclic Propylene Steaming of Fluid Catalytic Cracking Catalysts」、Deactivation and Testing of Hydrocarbon Processing Catalysts、ACS Symposium Series 634、171頁(1996)、ISBN 0-8412-3411-6に公開されている。

## 【0071】

前記装置を再び安定化させた後に $NO$ 排気データを集めた。その後、前記DCRに試験を受けさせるべき添加剤を210g加えると共にPtが基になったCO助長剤を0.525g加えた。その結果を以下の表4に示す。

## 【0072】

50

表および図に示すように、添加剤 A から E は D C R 再生装置から排出される  $\text{NO}_x$  排気を減少させるに有効である。前記添加剤は以下の表 5 に示すように、分解生成物の収率に有意な影響を与えることなく  $\text{NO}$  排気を減少させる点で特に有効である。

【 0 0 7 3 】

【表 4】

表4

ゼオライトが基になった添加剤を用いた時の Davison 循環式ライザー (DCR) の再生装置から排出される  $\text{NO}$  排気の減少率。TOS は Pt 含有  $\text{CO}$  燃焼助長剤を装置に添加した時からの稼働時間である。

添加剤	濃度 (%)	TOS (時)	気体流量 (l/時)	NO (nppm)	NO減少率 (%)
ECAT			888	32	
CP-3, CPS	0.25	1	889	156	
添加剤A	10	4	906	63	<b>60</b>
ECAT			886	49	
CP-3, CPS	0.25	1.3	884	148	
添加剤B	10	4	917	56	<b>62</b>
ECAT			864	27	
CP-3, CPS	0.25	1.3	877	124	
添加剤C	10	4	912	81	<b>35</b>
ECAT			887	19	
CP-3, CPS	0.25	1.2	877	125	
添加剤D	10	4	913	97	<b>22</b>
ECAT			878	39	
CP-3, CPS	0.25	1.4	872	152	
添加剤E	10	4	864	109	<b>28</b>

【 0 0 7 4 】

10

20

30

【 表 5 】

表5

ゼオライトが基になった添加剤をDCRで試験した時の分解用触媒インベントリーの活性および生成物の収率

触媒名	ECAT 6実験の 平均	ECAT w/ 0.25%Pt含有 助長剤10% 添加剤A	ECAT w/ 0.25%Pt含有 助長剤10% 添加剤B	ECAT w/ 0.25%Pt含有 助長剤10% 添加剤C	ECAT w/ 0.25%Pt含有 助長剤10% 添加剤D	ECAT w/ 0.25%Pt含有 助長剤10% 添加剤E
変換重量%	71.07	69.53	70.92	71.09	71.20	70.38
C/O比	8.19	7.87	8.08	8.19	7.85	8.11
H2収量重量%	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
C1+C2重量%	1.61	1.70	1.79	1.79	1.73	1.63
総C3重量%	5.50	6.11	6.48	6.23	5.99	5.84
C3=重量%	4.74	5.08	5.36	5.09	4.98	5.01
総C4重量%	10.03	9.92	10.56	10.47	10.35	10.14
iC4重量%	3.55	3.65	4.02	3.78	3.80	3.61
総C4=重量%	5.88	5.59	5.80	5.98	5.80	5.92
iC4=重量%	1.63	1.74	1.80	1.79	1.67	1.77
ガソリン重量%	50.95	48.80	48.69	49.49	49.93	49.74
LCO重量%	23.84	25.12	23.94	23.64	23.70	24.37
残油重量%	5.09	5.35	5.14	5.27	5.10	5.25
コークス重量%	2.93	2.95	3.34	3.07	3.16	2.98

【 図面の簡単な説明 】

【 0075 】

【 図 1 】本図は、それぞれ実施例 1、2、3、4 および 5 で調製した添加剤 A、添加剤 B、添加剤 C、添加剤 D および添加剤 E を平衡分解用触媒（表 2 に示す如き特性を有する）〔白金含有促進剤である CP-3（商標）（Grace Davison（コロンビア、MD）から入手しかつ実施例 6 に記述した如き Cyclic Propylene Steamining 手順を用いて失活させておいた）を 0.25 重量パーセント含有する〕と混合した時に前記添加剤が DCR 再生装置から排出される NO<sub>x</sub> 排気を減少させる効果を稼働時間と対比させて示すグラフである。

10

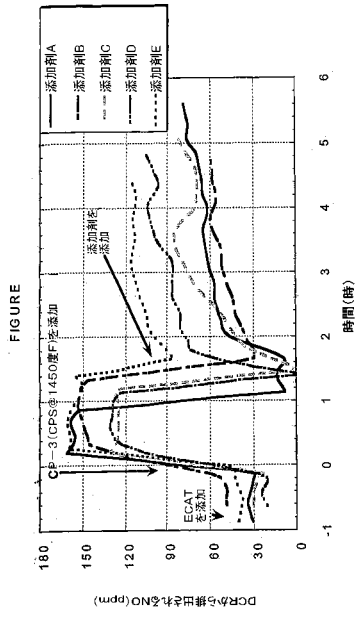
20

30

40

50

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ザオ, シンジン

アメリカ合衆国メリーランド州 2 1 7 9 7 ウッドバイン・カテイルメドーズドライブ 1 7 3 1

審査官 澤村 茂実

(56)参考文献 特表 2 0 0 7 - 5 1 0 7 8 2 ( J P , A )

米国特許出願公開第 2 0 0 3 / 0 1 6 6 4 5 3 ( U S , A 1 )

米国特許第 0 4 9 7 3 3 9 9 ( U S , A )

特表平 0 9 - 5 0 8 5 7 1 ( J P , A )

米国特許第 0 6 6 6 0 6 8 3 ( U S , B 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C10G 1/00-99/00

B01J 21/00-38/74