

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成20年6月5日(2008.6.5)

【公表番号】特表2007-532764(P2007-532764A)
 【公表日】平成19年11月15日(2007.11.15)
 【年通号数】公開・登録公報2007-044
 【出願番号】特願2007-508598(P2007-508598)
 【国際特許分類】

C 1 0 G 11/18 (2006.01)
B 0 1 D 53/94 (2006.01)
B 0 1 D 53/96 (2006.01)
B 0 1 J 29/70 (2006.01)
B 0 1 J 29/18 (2006.01)
B 0 1 J 29/60 (2006.01)

【 F I 】

C 1 0 G 11/18
 B 0 1 D 53/36 1 0 2 E
 B 0 1 D 53/36 1 0 4
 B 0 1 D 53/36 1 0 2 B
 B 0 1 D 53/36 1 0 2 C
 B 0 1 J 29/70 Z A B A
 B 0 1 J 29/70 M
 B 0 1 J 29/18 A
 B 0 1 J 29/18 M
 B 0 1 J 29/60 A
 B 0 1 J 29/60 M

【手続補正書】
 【提出日】平成20年4月15日(2008.4.15)
 【手続補正1】
 【補正対象書類名】特許請求の範囲
 【補正対象項目名】全文
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【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_x 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_x 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、クリノブチロライト、MCM-22、MCM-35、MCM-61、オフレタイト、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、メルリノイト、ロブダライト、レビン、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、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 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、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約5から約50重量パーセント含んで成る平均粒径が45 μ mより大きい粒状のNO_x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ーに接触させ、そして

b. 前記FCCUの再生ゾーンから排出されるNO_x排気量を前記粒状のNO_x減少用組成物が存在しない時に排出されるNO_x排気量に比べて少なくとも10%少なくする、

ことを含んで成る方法。

【請求項2】

流動式分解用触媒であって、(a)炭化水素の分解に触媒作用を及ぼすに適した分解用成分および(b)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Rhο、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、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、メルリノイト、ロブダライト、レビン、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されるNO_x減少用ゼオライトを少なくとも0.1重量パーセント含んで成る分解用触媒。

【請求項3】

前記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4】

前記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2の触媒。

【請求項5】

前記NO_x減少用ゼオライト成分が更に少なくとも1種の安定化用金属、安定化用金属は好ましくは周期律表の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であり、より好ましくは周期律表の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した金属であり、更により好ましくはランタン、アルミニウム、マグネシウムおよび亜鉛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、
も含んで成る請求項1記載の方法。

【請求項6】

前記NO_x減少用ゼオライト成分が更に少なくとも1種の安定化用金属、安定化用金属は好ましくは周期律表の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であり、より好ましくは周期律表の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した金属であり、更により好ましくはランタン、アルミニウム、マグネシウムおよび亜鉛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、
も含んで成る請求項2記載の触媒。

【請求項7】

前記安定化用金属を前記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5記載の方法。

【請求項8】

前記安定化用金属を前記 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6記載の触媒。

【請求項9】

前記 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、典型的には Al_2O_3 に対する SiO_2 の、モル比が500未満である請求項1記載の方法。

【請求項10】

前記 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、典型的には Al_2O_3 に対する SiO_2 の、モル比が500未満である請求項2記載の触媒。

【請求項11】

前記 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Rhο、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。

【請求項12】

前記 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Rhο、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2記載の触媒。

【請求項13】

更に前記炭化水素供給材料を少なくとも1種の追加的 NO_x 減少用組成物と接触させることも含んで成る請求項1記載の方法。

【請求項14】

更に少なくとも1種の追加的 NO_x 減少用組成物も含んで成る請求項2記載の触媒。

【請求項15】

前記追加的 NO_x 減少用組成物が非ゼオライト系組成物、好ましくは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請求項13記載の方法。

【請求項16】

前記追加的 NO_x 減少用組成物が非ゼオライト系組成物、好ましくは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請求項14記載の触媒。

【請求項17】

前記追加的 NO_x 減少用組成物が

(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_x のCO燃焼促進剤組成物であるか、

(b) (1)酸性酸化物担体、典型的には酸(acid)酸化金属担体、(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か

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
請求項13記載の方法。

【請求項18】

前記追加的 NO_x 減少用組成物が

(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_x のCO燃焼促進剤組成物であるか、

(b) (1) 酸性酸化物担体、典型的には酸(acid)酸化金属担体、(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か

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

請求項14記載の触媒。

【請求項19】

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17記載の方法。

【請求項20】

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18記載の触媒。

【請求項21】

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17記載の方法。

【請求項22】

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18記載の触媒。

【請求項23】

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る請求項17記載の方法。

【請求項24】

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る請求項18記載の触媒。

【請求項25】

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請求項17記載の方法。

【請求項26】

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請求項18記載の触媒。

【請求項27】

前記追加的 NO_x 減少用添加剤が(i) 亜鉛が基になった触媒、(ii) アンチモンが基になった NO_x 減少用添加剤、(iii) ペロブスカイト-スピネル系 NO_x 減少用添

加剤または (i v) ヒドロタルサイト含有組成物である請求項 1 3 記載の方法。

【請求項 2 8】

前記追加的 NO_x 減少用添加剤が (i) 亜鉛が基になった触媒、(i i) アンチモンが基になった NO_x 減少用添加剤、(i i i) ペロブスカイト - スピネル系 NO_x 減少用添加剤または (i v) ヒドロタルサイト含有組成物である請求項 1 4 記載の触媒。

【請求項 2 9】

前記 NO_x 減少用組成物が (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請求項 1 3 記載の方法。

【請求項 3 0】

前記 NO_x 減少用組成物が (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請求項 1 4 記載の触媒。

【請求項 3 1】

前記粒状の触媒 / 添加剤組成物が更に前記 NO_x 減少用ゼオライト以外の追加的ゼオライト、好ましくはフェリエライト、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。

【請求項 3 2】

更に前記 NO_x 減少用ゼオライト以外の追加的ゼオライト、好ましくはフェリエライト、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される追加的ゼオライトも含んで成る請求項 2 記載の触媒。

【請求項 3 3】

前記追加的ゼオライトを前記組成物の約 1 から約 8 0 重量パーセントの範囲の量、好ましくは約 1 0 から約 7 0 重量パーセントの範囲の量で存在させる請求項 3 1 記載の方法。

【請求項 3 4】

前記追加的ゼオライトを前記組成物の約 1 から約 8 0 重量パーセントの範囲の量、好ましくは約 1 0 から約 7 0 重量パーセントの範囲の量で存在させる請求項 3 2 記載の触媒。

【請求項 3 5】

NO_x 減少用ゼオライトの量が触媒の約 0 . 1 から約 6 0 重量 %、好ましくは約 1 から約 4 0 重量 % を構成している請求項 2 記載の触媒。

【請求項 3 6】

成分 (a) が Y 型ゼオライトを含んで成り、かつ、成分 (b) が全触媒中の Y 型ゼオライトに対する NO_x 減少用ゼオライトの比率を 2 未満とするに十分な量で存在する、好ましくは成分 (b) が全触媒中の Y 型ゼオライトに対する NO_x 減少用ゼオライトの比率を 1 未満とするに十分な量で存在する請求項 2 記載の触媒。

【請求項 3 7】

成分 (a) および (b) の両方を含有する一体化粒子を構成している請求項 2 記載の触媒。

【請求項 3 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_x 排気を減少させる方法であって、(a) 流動式接触分解 (F C C) 条件下で稼働している F C C U の再生ゾーンから NO_x 排気が排出される F C C 工程に炭化水素原料を請求項 2、4、6、8、10、12、14、16、18、20、22、24、26、28、30、32、34 - 36 のいずれかに記載の F C C 分解用触媒組成物に接触させ、そして (b) 前記 F C C U の再生ゾーンから排出される NO_x 排気量を前記 NO_x 減少用組成物が存在しない時に排出される NO_x 排気量に比べて少なくとも 1 0 % 少なくすることを含んで成る方法。

【請求項 3 9】

前記分解用触媒組成物に存在させる NO_x 減少用ゼオライトの量を前記分解用触媒組成物の少なくとも約0.1重量パーセントにする請求項38記載の方法。

【請求項40】

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)請求項1、3、5、7、9、11、13、15、17、19、21、23、25、27、29、31、33のいずれかに記載の方法で規定される粒状の NO_x 減少用触媒/添加剤組成物を含んで成る組成物。

【請求項41】

前記触媒/添加剤組成物に存在させる NO_x 減少用ゼオライト成分の量を前記組成物の少なくとも30重量パーセントに、好ましくは少なくとも40重量パーセントに、より好ましくは少なくとも50重量パーセントにする請求項1記載の方法。

【請求項42】

前記触媒/添加剤組成物に存在させる NO_x 減少用ゼオライト成分の量を前記組成物の少なくとも30重量パーセントに、好ましくは少なくとも40重量パーセントに、より好ましくは少なくとも50重量パーセントにする請求項40記載の触媒。

【請求項43】

前記触媒/添加剤組成物に存在させる NO_x 減少用ゼオライト成分の量を前記組成物の約10から約85重量パーセントの範囲、好ましくは約30から約80重量パーセントの範囲、より好ましくは約40から約75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44】

前記触媒/添加剤組成物に存在させる NO_x 減少用ゼオライト成分の量を前記組成物の約10から約85重量パーセントの範囲、好ましくは約30から約80重量パーセントの範囲、より好ましくは約40から約75重量パーセントの範囲にする請求項40記載の触媒。

【請求項45】

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、好ましくは無機結合剤がアルミナである、より好ましくは無機結合剤のアルミナが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1記載の方法。

【請求項46】

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、好ましくは無機結合剤がアルミナである、より好ましくは無機結合剤のアルミナが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40記載の触媒。

【請求項47】

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約10から約30重量パーセントの範囲、好ましくは約15から約25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48】

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約10から約30重量パーセントの範囲、好ましくは約15から約25重量パーセントの範囲にする請求項40記載の触媒。

【請求項49】

前記組成物、典型的には触媒/添加剤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50】

前記組成物、典型的には触媒 / 添加剤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 40 記載の触媒。

【請求項 51】

存在させる前記マトリクス材料の量を 70 重量パーセント未満にする請求項 49 記載の方法。

【請求項 52】

存在させる前記マトリクス材料の量を 70 重量パーセント未満にする請求項 50 記載の触媒。

【請求項 53】

前記粒状の NO_x 減少用触媒 / 添加剤組成物の平均粒径が約 50 から約 200 μm 、好ましくは約 55 から約 150 μm である請求項 1 記載の方法。

【請求項 54】

前記粒状の NO_x 減少用触媒 / 添加剤組成物の平均粒径が約 50 から約 200 μm 、好ましくは約 55 から約 150 μm である請求項 40 記載の触媒。

【請求項 55】

前記粒状の NO_x 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、好ましくは 20 未満、より好ましくは 15 未満である請求項 1 記載の方法。

【請求項 56】

前記粒状の NO_x 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、好ましくは 20 未満、より好ましくは 15 未満である請求項 40 記載の触媒。

【請求項 57】

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_x 排気を減少させる方法であって、炭化水素原料を請求項 40 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 58】

前記 FCC 分解用触媒、典型的には FCC 分解成分が 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 59】

前記 FCC 分解用触媒、典型的には FCC 分解成分が Y 型ゼオライトを含んで成る請求項 40 記載の触媒。

【請求項 60】

前記 FCC 分解用触媒、典型的には FCC 分解成分が Y 型ゼオライトを含んで成る請求項 57 記載の方法。

【請求項 61】

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_x 減少用ゼオライト成分の比率を 2 未満とする、好ましくは 1 未満とするに十分な量である請求項 58 記載の方法。

【請求項 62】

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_x 減少用ゼオライト成分の比率を 2 未満とする、好ましくは 1 未満とするに十分な量である請求項 59 記載の触媒。

【請求項 63】

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_x 減少用ゼオライト成分の比率を 2 未満とする、好ましくは 1 未満とするに十分な量である請求項 60 記載の方法。

【請求項 64】

NO_x 排気を減少（段階（b））を炭化水素原料転化率も分解を受けた炭化水素の収率も前記分解用触媒を単独で用いた時に得られる炭化水素原料転化率または分解を受けた炭化水素の収率に比べて実質的に変わることなく達成する請求項 1、13 または 49 記載の方法。

【請求項 65】

NO_x 排気を減少（段階（b））を炭化水素原料転化率も分解を受けた炭化水素の収率も前記分解用触媒を単独で用いた時に得られる炭化水素原料転化率または分解を受けた炭化水素の収率に比べて実質的に変わることなく達成する請求項 38 または 57 記載の方法。

【請求項 66】

更に前記分解用触媒を典型的には前記接触段階から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 1 または 64 記載の方法。

【請求項 67】

更に前記分解用触媒を典型的には前記接触段階から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 38、57 または 65 記載の方法。

【請求項 68】

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 66 記載の方法。

【請求項 69】

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 49 記載の方法。