

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5345386号
(P5345386)

(45) 発行日 平成25年11月20日(2013.11.20)

(24) 登録日 平成25年8月23日(2013.8.23)

(51) Int. Cl.	F I	
B O 1 D 53/94 (2006.01)	B O 1 D 53/36	1 O 2 B
B O 1 J 29/67 (2006.01)	B O 1 J 29/67	A
C 1 O G 11/05 (2006.01)	C 1 O G 11/05	

請求項の数 82 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2008-508860 (P2008-508860)	(73) 特許権者	399016927
(86) (22) 出願日	平成18年3月24日(2006.3.24)		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
(65) 公表番号	特表2008-539069 (P2008-539069A)		アメリカ合衆国21044メリーランド州
(43) 公表日	平成20年11月13日(2008.11.13)		コロンビア、グレイス・ドライブ7500番
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/010968	(74) 代理人	110000741
(87) 国際公開番号	W02006/118700		特許業務法人小田島特許事務所
(87) 国際公開日	平成18年11月9日(2006.11.9)	(72) 発明者	ヤルリス, ジョージ
審査請求日	平成21年3月18日(2009.3.18)		アメリカ合衆国メリーランド州21029
(31) 優先権主張番号	60/676, 618	(72) 発明者	ルシアー, ロジャー・ジーン
(32) 優先日	平成17年4月29日(2005.4.29)		アメリカ合衆国ニューハンプシャー州03
(33) 優先権主張国	米国 (US)		109マンチエスター・カントリーウオー
			クドライブ17

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 部分燃焼FCC法で使用するNOx低減用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭化水素フィードストックを低分子量成分に流動接触分解する時に再生域から放出されるNOx排出物およびガス相還元窒素種の含量を低減する方法であって、

(A) 流動接触分解ユニット(FCCU)の再生域がFCC条件下に部分的なあるいは不完全な燃焼モードで運転される流動接触分解(FCC)工程時に、炭化水素フィードストックを、(1) Y-タイプゼオライトFCC分解触媒及び(2) ガス相還元窒素種を低減するのに有効な量の、45 μmより上の寸法を有する粒子状NOx低減用組成物を含んでなる循環インベントリと接触させること、ただし該NOx低減用組成物は、(a) ゼオライト成分、(b) 白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、レニウムおよびこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの貴金属、(c) 無機バインダー、(d) 任意成分としての、クレー、(e) 任意成分としての、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、ユーロピウム、ガトリニア、プラセオジミアおよびこれらの混合物からなる群から選択されるマトリックス材料、および(f) 任意成分としての、更なるゼオライト、からなり、該ゼオライト成分(a)は、(i) 2~7.1オングストロームの範囲の細孔寸法および(ii) 500未満のAl₂O₃に対するSiO₂のモル比を有しており且つ周期率表の1B族、2A族、3B族、4B族、5B族、6B族、7B族、2B族、3A族、4A族、5A族、ランタナイド系、ニッケル、鉄、コバルトおよびこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの安定化金属で交換されていてもよい、

並びに、

(B) 流動接触分解する時に再生域から放出されるNOx排出物およびガス相還元窒素種の含量を低減させること、
を特徴とする方法。

【請求項2】

NOx低減用組成物のゼオライト成分(a)が3.5~6.5オングストロム²の範囲の細孔寸法を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

ゼオライト成分(a)がZSM-11、ベータ、MCM-49、モルデナイト、MCM-56、ゼオライト-L、ゼオライトロー、エリオナイト、シャバザイト、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、ダキアルダイト、メルリノイト、ロブダライト、レビン、ローモンタイト、エピスチルバイト、グメリナイト、ジスモンディン、カンクリナイト、プリューステライト、スチルバイト、ポーリンジャイト、グースクリーカイト、ナトロライト、オメガ、フェリエライトまたはこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

10

【請求項4】

ゼオライト成分(a)がフェリエライト、ベータ、MCM-49、モルデナイト、MCM-56、ゼオライトロー、エリオナイト、シャバザイト、クリノブチロライト、MCM-22、オフレタイト、A、ZSM-12、ZSM-23、オメガまたはこれらの混合物である、請求項3に記載の方法。

20

【請求項5】

ゼオライト成分(a)がフェリエライトである、請求項4に記載の方法。

【請求項6】

NOx低減用組成物中に存在するゼオライト成分(a)の量が組成物の少なくとも10重量パーセントである、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

NOx低減用組成物中に存在するゼオライト成分(a)の量が組成物の少なくとも30重量パーセントである、請求項6に記載の方法。

30

【請求項8】

NOx低減用組成物中に存在するゼオライト成分(a)の量が組成物の少なくとも40重量パーセントである、請求項7に記載の方法。

【請求項9】

NOx低減用組成物中に存在するゼオライト成分(a)の量が組成物の10~85重量パーセントの範囲にある、請求項1に記載の方法。

【請求項10】

NOx低減用組成物中に存在するゼオライト成分(a)の量が組成物の30~80重量パーセントの範囲にある、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

NOx低減用組成物中に存在するゼオライト成分(a)の量が組成物の40~75重量パーセントの範囲にある、請求項10に記載の方法。

40

【請求項12】

ゼオライト成分(a)が水素、アンモニウム、アルカリ金属およびこれらの組み合わせ物からなる群から選択されるカチオンにより交換される、請求項1に記載の方法。

【請求項13】

無機バインダーがシリカ、アルミナ、シリカ-アルミナおよびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項14】

無機バインダーがアルミナである、請求項13に記載の方法。

50

【請求項 15】

アルミナが酸あるいは塩基で解膠されたアルミナである、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

アルミナがアルミニウムクロロヒドロールである、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 17】

粒子状 NOx 低減用組成物中に存在する無機バインダーの量が組成物の 5 ~ 50 重量パーセントの範囲にある、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 18】

粒子状 NOx 低減用組成物中に存在する無機バインダーの量が組成物の 10 ~ 30 重量パーセントの範囲にある、請求項 17 に記載の方法。

10

【請求項 19】

粒子状 NOx 低減用組成物中に存在する無機バインダーの量が組成物の 15 ~ 25 重量パーセントの範囲にある、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

更なるゼオライトが ZSM-5 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 21】

更なるゼオライト成分が組成物の 1 ~ 80 重量パーセントの範囲の量で存在する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 22】

更なるゼオライト成分が組成物の 10 ~ 70 重量パーセントの範囲の量で存在する、請求項 21 に記載の方法。

20

【請求項 23】

マトリックス材料が組成物の 70 重量パーセント未満の量で存在する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 24】

安定化金属が周期率表の 1B 族、3B 族、2A 族、2B 族、3A 族、ランタニド系、鉄およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 25】

安定化金属がランタン、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、銅およびこれらの混合物から選択される、請求項 24 に記載の方法。

30

【請求項 26】

安定化金属がゼオライト成分の細孔の中に組み込まれる、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

貴金属がロジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、レニウムおよびこれらの混合物から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 28】

貴金属がロジウム、イリジウムおよびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 29】

貴金属が金属として計算して NOx 低減用組成物の少なくとも 0.1 パーツ・パー・ミリオンの量で存在する、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 30】

貴金属が金属として計算して NOx 低減用組成物の少なくとも 0.5 パーツ・パー・ミリオンの量で存在する、請求項 29 に記載の方法。

【請求項 31】

貴金属が金属として計算して NOx 低減用組成物の少なくとも 1.0 パーツ・パー・ミリオンの量で存在する、請求項 30 に記載の方法。

【請求項 32】

段階 (A) が、前記接触段階から FCC 分解触媒を回収し、そして使用済の触媒を再生域中で処理して、前記触媒を再生することを更に含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

50

【請求項 33】

FCC分解触媒および粒子状NOx低減用組成物が、前記炭化水素フィードストックとの接触時に流動化される、請求項1に記載の方法。

【請求項 34】

粒子状NOx低減用組成物が55～150μmの平均粒子寸法を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 35】

粒子状NOx低減用組成物が50未満のダビソン磨耗指数(DI)値を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 36】

粒子状NOx低減用組成物が20未満のDI値を有する、請求項35に記載の方法。

【請求項 37】

粒子状NOx低減用組成物が15未満のDI値を有する、請求項36に記載の方法。

【請求項 38】

NOx低減用組成物のゼオライト成分が250未満のAl₂O₃に対するSiO₂のモル比を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 39】

NOx低減用組成物のゼオライト成分が100未満のAl₂O₃に対するSiO₂のモル比を有する、請求項38に記載の方法。

【請求項 40】

部分的なあるいは不完全な燃焼モードで運転されるFCC工程時にFCC分解触媒の存在下でNOxおよびガス相還元窒素種の含量を低減する低CO燃焼組成物であって、該低CO燃焼組成物は、(1)ゼオライト成分、ただし該ゼオライト成分は(i)2～7.1オングストロームの範囲の細孔寸法および(ii)500未満のAl₂O₃に対するSiO₂のモル比を有しており且つ周期率表の1B族、2A族、3B族、4B族、5B族、6B族、7B族、2B族、3A族、4A族、5A族、ランタナイド系、ニッケル、鉄、コバルトおよびこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの安定化金属で交換されていてよい、(2)白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、レニウムおよびこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの貴金属、(3)無機バインダー、(4)任意成分としての、クレー、(5)任意成分としての、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、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、プラセオジミアおよびこれらの混合物からなる群から選択されるマトリックス材料、および(6)任意成分としての、更なるゼオライトからなる、ことを特徴とする組成物。

【請求項 41】

ゼオライト成分(1)が3.5～6.5オングストロームの範囲の細孔寸法を有する、請求項40に記載の組成物。

【請求項 42】

ゼオライト成分(1)がZSM-11、ベータ、MCM-49、モルデナイト、MCM-56、ゼオライト-L、ゼオライトロー、エリオナイト、シャバザイト、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、ダキアルダイト、メルリノイト、ロブダライト、レピン、ローモンタイト、エピスチルバイト、グメリナイト、ジスモンディン、カンクリナイト、プリューステライト、スチルバイト、ポーリンジャイト、グースクリーカイト、ナトロライト、オメガ、フェリエライトまたはこれらの混合物からなる群から選択される、請求項40に記載の組成物。

【請求項 43】

ゼオライト成分(1)がフェリエライト、ベータ、MCM-49、モルデナイト、MCM

10

20

30

40

50

M - 5 6、ゼオライトロー、エリオナイト、シャバザイト、クリノプチロライト、M C M - 2 2、オフレタイト、A、Z S M - 1 2、Z S M - 2 3、オメガまたはこれらの混合物である、請求項 4 2 に記載の組成物。

【請求項 4 4】

ゼオライト成分 (1) がフェリエライトである、請求項 4 3 に記載の組成物。

【請求項 4 5】

低 C O 燃焼組成物が循環する F C C 分解触媒のインベントリの中に混合された、F C C 分解触媒とは別個の粒子状添加物組成物である、請求項 4 0 に記載の組成物。

【請求項 4 6】

低 C O 燃焼組成物が 4 5 μ m より上の平均粒子寸法を有する、請求項 4 5 に記載の組成物。 10

【請求項 4 7】

低 C O 燃焼組成物中に存在するゼオライト成分 (1) の量が組成物の少なくとも 1 0 重量パーセントである、請求項 4 5 に記載の組成物。

【請求項 4 8】

低 C O 燃焼組成物中に存在するゼオライト成分 (1) の量が組成物の 1 0 ~ 8 5 重量パーセントの範囲にある、請求項 4 5 に記載の組成物。

【請求項 4 9】

低 C O 燃焼組成物中に存在するゼオライト成分 (1) の量が組成物の 3 0 ~ 8 0 重量パーセントの範囲にある、請求項 4 8 に記載の組成物。 20

【請求項 5 0】

低 C O 燃焼組成物中に存在するゼオライト成分 (1) の量が組成物の 4 0 ~ 7 5 重量パーセントの範囲にある、請求項 4 9 に記載の組成物。

【請求項 5 1】

ゼオライト成分 (1) が水素、アンモニウム、アルカリ金属およびこれらの組み合わせ物からなる群から選択されるカチオンにより交換される、請求項 4 0 に記載の組成物。

【請求項 5 2】

無機バインダーがシリカ、アルミナ、シリカ - アルミナおよびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 4 0 に記載の組成物。

【請求項 5 3】

無機バインダーがアルミナである、請求項 5 2 に記載の組成物。 30

【請求項 5 4】

アルミナが酸あるいは塩基で解膠されたアルミナである、請求項 5 3 に記載の組成物。

【請求項 5 5】

アルミナがアルミニウムクロロヒドロールである、請求項 5 3 に記載の組成物。

【請求項 5 6】

低 C O 燃焼組成物中に存在する無機バインダーの量が組成物の 5 ~ 5 0 重量パーセントの範囲にある、請求項 4 0 に記載の組成物。

【請求項 5 7】

低 C O 燃焼組成物中に存在する無機バインダーの量が組成物の 1 0 ~ 3 0 重量パーセントの範囲にある、請求項 5 6 に記載の組成物。 40

【請求項 5 8】

低 C O 燃焼組成物中に存在する無機バインダーの量が組成物の 1 5 ~ 2 5 重量パーセントの範囲にある、請求項 5 7 に記載の組成物。

【請求項 5 9】

更なるゼオライトが Z S M - 5 である、請求項 4 0 に記載の組成物。

【請求項 6 0】

更なるゼオライト成分が組成物の 1 ~ 8 0 重量パーセントの範囲の量で存在する、請求項 4 0 に記載の組成物。

【請求項 6 1】

マトリックス材料が組成物の70重量パーセント未満の量で存在する、請求項40に記載の組成物。

【請求項62】

安定化金属が周期率表の1B族、3B族、2A族、2B族、3A族、ランタナイド系、鉄およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項40に記載の組成物。

【請求項63】

安定化金属がランタン、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、銅およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項62に記載の組成物。

【請求項64】

安定化金属がゼオライト成分の細孔の中に組み込まれる、請求項40に記載の組成物。 10

【請求項65】

低CO燃焼組成物がFCC分解触媒と一体の成分である、請求項40に記載の組成物。

【請求項66】

貴金属がロジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、レニウムおよびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項40に記載の組成物。

【請求項67】

貴金属がロジウム、イリジウムおよびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項66に記載の組成物。

【請求項68】

貴金属が金属として計算して低CO燃焼組成物の少なくとも0.1パーツ・パー・ミリオンの量で存在する、請求項40に記載の組成物。 20

【請求項69】

貴金属が金属として計算して低CO燃焼組成物の少なくとも0.5パーツ・パー・ミリオンの量で存在する、請求項68に記載の組成物。

【請求項70】

貴金属が金属として計算して低CO燃焼組成物の少なくとも1.0パーツ・パー・ミリオンの量で存在する、請求項69に記載の組成物。

【請求項71】

粒子状低CO燃焼組成物が55~150 μm の平均粒子寸法を有する、請求項46に記載の組成物。 30

【請求項72】

粒子状低CO燃焼組成物が50未満のダビソン磨耗指数(DI)値を有する、請求項45に記載の組成物。

【請求項73】

粒子状低CO燃焼組成物が20未満のDI値を有する、請求項72に記載の組成物。

【請求項74】

低CO燃焼組成物のゼオライト成分(1)が250未満の Al_2O_3 に対する SiO_2 のモル比を有する、請求項40に記載の組成物。

【請求項75】

低CO燃焼組成物のゼオライト成分(1)が100未満の Al_2O_3 に対する SiO_2 のモル比を有する、請求項74に記載の組成物。 40

【請求項76】

低CO燃焼組成物がFCC分解触媒のインベントリの少なくとも0.01重量パーセントの量で存在する、請求項45に記載の組成物。

【請求項77】

低CO燃焼組成物がFCC分解触媒のインベントリの0.01~50重量パーセントの範囲の量で存在する、請求項76に記載の組成物。

【請求項78】

低CO燃焼組成物がFCC分解触媒の少なくとも0.005重量パーセントの量で存在する、請求項65に記載の組成物。 50

【請求項 79】

低CO燃焼組成物がFCC分解触媒の0.005～50重量パーセントの範囲の量で存在する、請求項78に記載の組成物。

【請求項 80】

ゼオライト成分(1)がFCC分解触媒の少なくとも0.005重量パーセントの量で存在する、請求項65に記載の組成物。

【請求項 81】

粒子状NO_x低減用組成物がFCC分解触媒のインベントリの少なくとも0.01重量パーセントの量で存在する、請求項1に記載の方法。

【請求項 82】

NO_x低減用組成物がFCC分解触媒のインベントリの0.01～50重量パーセントの範囲の量で存在する、請求項81に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、NO_x低減用組成物と、精製方法、特に流動接触分解(FCC)法においてNO_x排出物を低減するためにこれらを使用する方法に関する。特に、本発明は、NO_x低減用組成物と、部分的なあるいは不完全な燃焼モードで運転される流動接触分解ユニット(FCCU)再生装置から放出されるFCCのオフガス中のガス相還元窒素種の含量を低減する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、米国などにおいて有害な窒素酸化物、イオウおよびカーボンの工業排出物からの空気汚染に関して懸念が増大している。このような懸念に応じて、政府機関は、これらの汚染物質の1つ以上の許容し得る排出物に限界を設定し、そして傾向は明らかにますます厳しくなる規制の方向にある。

【0003】

FCC再生装置から出る煙道ガス流れ中のNO_xまたは窒素酸化物は広範囲にわたる問題である。FCCUは、一部がコーク中に含有される窒素化合物を含有する重質炭化水素フィードを再生装置に入るときに触媒上で処理する。このコーク-窒素の一部は、FCC再生装置または下流のCOボイラー中でNO_x排出物に最後に変換される。このように、窒素含有フィードを処理するすべてのFCCUは、触媒再生によるNO_x排出物問題を有する可能性がある。

【0004】

FCC法においては、触媒粒子(インベントリ(inventory))は、接触分解域と触媒再生域の間で繰り返し循環される。再生時に分解域中で接触分解触媒粒子上に堆積されるコークは、空気などの酸素含有気体による酸化により高められた温度で除去される。コーク堆積物の除去は、触媒粒子の活性を分解反応で再使用可能な点まで回復させる。コーク除去段階は広範囲の酸素条件にわたって行われる。最低では、通常、本質的に全部のコークをCOおよびH₂Oに変換するのに少なくとも十分な酸素が存在する。最高では、使用可能な酸素量は、全部のコークをCO₂およびH₂Oに酸化するのに必要な量に等しいか、あるいはそれ以上である。

【0005】

本質的に全部のコークをCO₂およびH₂Oに変換するのに十分な空気により運転されるFCCユニットにおいては、再生装置を出るガス流出物は、「過剰な酸素」(通常全オフガスの0.5～4%)を含有する。運転のこの燃焼モードは、「完全燃焼(full burn)」と普通呼ばれる。FCCU再生装置を完全燃焼モードで運転する場合には、再生装置中の条件は大部分酸化性である。すなわち、再生装置中でのこれらの種の滞留時間の間に実際に起こるかどうかと無関係に、すべての還元性ガス相種(例えば、CO、アンモニア、HCN)を変換(燃焼)するのに少なくとも十分な酸素が存在する。これらの

10

20

30

40

50

条件下で、FCCUライザー中の分解過程時に触媒上にコークと共に堆積される本質的にすべての窒素は、最終的に分子状窒素または NO_x に変換され、そしてオフガスと共に再生装置を出る。分子状窒素と逆に NO_x まで変換されるコーク窒素の量は、FCCU、特に再生装置の設計、条件および運転に依存するが、通常、コーク窒素の大部分は分子状窒素として再生装置を出る。他方、FCCU再生装置に添加される空気の量が分解触媒上のコークを CO_2 および H_2O まで完全に酸化するのに不十分である場合には、コークの一部は触媒上に残り、燃焼したコークカーボンのかなりの部分は CO までしか酸化されない。この方法で運転されるFCCUにおいては、酸素は、再生装置のオフガス中に存在してもよく、あるいは存在しなくともよい。しかしながら、再生装置のオフガス中にいかなる酸素も存在する場合には、これは、通常、ガス流中の還元ガス相種中の CO の全部を変換するのに充分でない。運転のこのモードは通常「部分燃焼」と呼ばれる。FCCU再生装置を部分燃焼モードで運転する場合には、既知の汚染物質である生成 CO は未処理で雰囲気中に排出不能である。再生装置のオフガスからの CO を除去し、そしてその燃焼に関連する熱を回収するメリットを具体化するために、精製業者は、通常、添加された燃料および空気の助けを得て再生装置のオフガス中の CO を「 CO ボイラー」と通常呼ばれるバーナー中で燃焼させる。 CO を燃焼することにより回収される熱はスチームを発生させるのに使用される。

10

【0006】

再生装置を部分燃焼で運転する場合には、空気と共に添加される酸素が使い尽くされ、 CO 濃度が上昇した再生装置中の条件は全体的に還元性である。すなわち、若干の酸素が実際になお存在するにも拘わらず、すべての還元種を変換/燃焼するのに十分な酸素が存在しない。これらの条件下で、コーク中の窒素の一部はいわゆる「ガス相還元窒素種」に変換される。この例はアンモニアと HCN である。少量の NO_x も部分燃焼再生装置のオフガス中に存在し得る。 CO ボイラー中でこれらのガス相還元窒素種を再生装置のオフガスの残りと共に燃焼させる場合、これらは NO_x まで酸化可能であり、次に大気に排出される。この NO_x は、大気中の N_2 を酸化することにより CO ボイラーバーナー中で形成されるいかなる「熱」 NO_x も一緒になって、部分的なあるいは不完全な燃焼モードで運転されるFCCUユニットの全 NO_x 排出物を構成する。

20

【0007】

FCCU再生装置は、完全燃焼と部分燃焼モードの中間の「不完全燃焼」モードでも設計され、そして運転され得る。 CO ボイラーの使用を必要とする十分な CO がFCCU再生装置中で発生するが、添加される空気の量がユニットを完全燃焼運転モードに近いものとなるほど充分多いために、著しい量の酸素がオフガス中に見られ、そして再生装置の大きな区分が全体的に酸化条件下で実際に運転される場合に、このような中間形態の例は起こる。このような場合、ガス相還元窒素種がオフガス中になお見られる一方で、著しい量の NO_x も存在する。大部分の場合、この NO_x の大部分は CO ボイラー中で変換されず、大気に排出されて終わる。

30

【0008】

「不完全燃焼」モードとも考え得るFCCUの運転の更にもう一つの燃焼モードは、名目上、完全燃焼であり、比較的低い量の過剰酸素および/または空気とコークス化触媒との不十分な混合を伴う。この場合、全体の再生装置は名目上酸化性であるとしても、この再生装置の大部分は還元条件下にあり得る。これらの条件下で、還元窒素種および増加した CO 量が NO_x と一緒に再生装置のオフガス中に見出され得る。これらの還元窒素種は、大気中に排出される前に下流の CO ボイラー中で NO_x まで変換可能である。

40

【0009】

FCCU再生装置から出る煙道ガス中の NO_x 排出物の制御に種々の触媒的なアプローチが提案されてきた。

【0010】

例えば、(特許文献1)、(特許文献2)、(特許文献3)および(特許文献4)を含む最近の特許は、FCCU再生装置からの NO_x 排出物を低減するために NO_x 除去組成

50

物を使用することを開示している。(特許文献5)、(特許文献6)も再生段階時に排出される NO_x のレベルを同時に低減する一方で、FCC触媒再生工程段階時にCO燃焼を促進する NO_x 低減用組成物を開示している。これらの特許により開示されている NO_x 低減用組成物は、FCC触媒のインベントリと共に循環される添加物として使用されるか、あるいはFCC触媒の一体の部分として組み込まれ得る。

【0011】

(特許文献7)においては、 NO_x は、燃焼促進剤上にイリジウムまたはロジウムを白金の量よりも少ない量で添加することにより、完全燃焼モード再生装置中で白金促進されたCO燃焼促進剤の存在で制御される。

【0012】

(特許文献8)および(特許文献9)は、COの完全燃焼モードで運転されるFCCUユニットの再生装置からの NO_x 排出物を低減するのに有用な銅担持ゼオライト添加物を開示している。

【0013】

(特許文献10)は、 NH_3 と十分な量のNOとを反応させることによりガス状燃料の NH_3 混入物質の除去を開示している。

【0014】

燃焼の部分的あるいは不完全モードで運転されるFCC再生装置中で放出されるアンモニアおよび/または NO_x を制御する努力が知られている。

【0015】

例えば、最近の特許の(特許文献11)は、ガス相還元室素種、例えばアンモニアと、部分的なあるいは不完全な燃焼接触分解工程時に発生する NO_x を低減する組成物を開示している。この組成物は、一般に、(i)実質的にゼオライトを含有しない酸性金属酸化物、(ii)アルカリ金属、アルカリ土類金属およびこれらの混合物、(iii)酸素貯蔵成分および(iv)貴金属成分、好ましくはロジウムまたはイリジウムおよびこれらの混合物を含んでなる。

【0016】

(特許文献12)は、部分的なあるいは不完全なモードの燃焼で運転されるFCCU再生装置のオフガス中のガス相還元室素種、例えばアンモニアを低減する方法を開示している。FCCU再生装置からのオフガスを部分的なあるいは不完全な燃焼条件下でガス相室素種を分子状室素に還元する能力のある少なくとも1つの酸化触媒/添加物組成物と接触させることにより、排出物の低減が達成される。

【0017】

(特許文献13)は、再生装置の希薄相でアフターバーン燃焼を防止するのに十分な著しく過剰(例えば、少なくとも2倍)量の一酸化炭素(CO)の燃焼あるいは酸化促進剤を添加することにより、部分燃焼モードで運転されるFCCU再生装置中でアンモニアを低減することを開示している。

【0018】

(特許文献14)は、部分的なあるいは不完全な燃焼モードで運転されるFCCU再生装置の再生域オフガス中のアンモニアの含量を低減する方法を開示している。この方法は、大きなFCC触媒粒子に比較した分解触媒の再生装置の濃密な床中での滞留時間が微細寸法のアンモニア分解触媒粒子の迅速な水簸により短くなるような予め決められた投入割合で、微細寸法の、すなわち10~40ミクロンのアンモニア分解触媒をFCCUの再生域またはFCCUの再生域からのオフガスとの混和物のいずれかに通すことを必要とする。微細寸法の水簸された分解触媒粒子は、第3のサイクロン分離機により捕捉され、そしてFCCUの再生装置に再循環される。この分解触媒は無機担体上に分散された貴金属であり得る。

【0019】

(特許文献15)は、FCCU再生装置煙道ガス中のアンモニアを低減するための後処理方法を例示している。この後処理は、アンモニア含量を減少するために、ガスがFCC

10

20

30

40

50

U再生装置を出た後でCOボイラーに通る前に再生装置の煙道ガスを処理することを伴う。

【0020】

(特許文献16)は、ルテニウム、ロジウム、イリジウムまたはこれらの混合物などの貴金属を組み込むことにより、部分燃焼再生装置の煙道ガス中のアンモニアおよびシアン化水素を再生装置中で低減することを開示している。

【0021】

NO_x排出物と同時に、アフターバーンも部分燃焼あるいは不完全燃焼のモードで運転されるユニットに対する懸念であり得る。部分的なあるいは不完全な燃焼モードで運転されるFCCUの触媒床を出るガスは、主として、CO₂、CO、H₂O、還元窒素種、H₂S、COSおよび炭化水素などの他の還元種、SO₂および潜在的に若干のO₂および/またはNOからなる。しかしながら、再生装置の設計および機械的条件に依って、十分な量のCOおよびO₂が触媒床から逃散し、COを利用し得るO₂と反応することを可能とする条件が発現することができる。この反応は、再生装置中で、濃密な床(希薄相)上の領域、同伴触媒を煙道ガスから分離させるサイクロン、プレナム、サイクロンのオーバーヘッド空間、更に煙道ガス配管を含む、濃密な触媒床の下流のいかなる地点においても起こる可能性がある。アフターバーンは、COとO₂との発熱反応から放出される熱を吸収するヒートシンクとして作用する分解触媒の濃密な床の後で起こるために、過熱が起こることができる点までガスを加熱することができる。この結果は、再生装置の構築に使用される材料の金属学的限界に接近する温度であることができる。高アフターバーンは、再生装置の有用な寿命を制限し、そして熱暴走アフターバーンは壊滅的な装置の破壊を引き起こす可能性がある。

【0022】

典型的には、アフターバーンは、COのCO₂への燃焼を促進する分解触媒の循環インベントリにCO燃焼促進剤を添加することにより防止あるいは制御される。慣用のCO燃焼促進剤は、通常、分解触媒の全部または一部の中に直接に組み込まれた、300~1000ppmの白金、あるいは更に少量の、例えば通常、全分解触媒の触媒粒子中で約0.1~約10ppmに達する量の白金をアルミナ上に含む添加物を含んでなる。

【0023】

CO燃焼促進剤はFCCユニット中でアフターバーンを防止あるいは制御するのに有効に使用可能である一方で、燃焼促進剤の使用は、部分燃焼あるいは不完全燃焼モードで運転されるFCCユニットの多くにおいて望ましくない。COのCO₂への反応を酸素不足の環境で促進することにより、燃焼促進剤は、COを変換するための酸素、さもなくばコークをCOに変換するのに使用されてきた酸素を消費し、それにより再生触媒上に残されたコーク(CRC)を増加させる可能性がある。ライザーに戻される分解触媒上のCRC量の増加は、触媒活性を減少させ、そして変換率および製品収率を低減し得る。カーボンのCOへの反応の燃焼熱と比較して、COのCO₂への反応の燃焼熱が大きい結果、COの変換率のいかなる増加も再生装置中で放出される熱も増加させる。結果として、CO変換率の増加は濃密な触媒床の温度を上昇させる可能性がある。高い再生触媒の温度は、触媒循環、触媒活性および安定性、ユニットの変換率および/または製品収率にマイナスの影響を及ぼす可能性があるため、濃密な床温度を増加させることはしばしば望ましくない可能性がある。このように、部分燃焼あるいは不完全燃焼のモードで運転されるFCCユニットの多くは、接触分解条件下でCO燃焼促進剤として有用であるのに十分なCO酸化活性を有する、いかなるCO燃焼促進剤またはいかなる他の添加物も使用することができない。

【特許文献1】米国特許第6,379,536号

【特許文献2】米国特許第6,280,607号

【特許文献3】米国特許第6,129,834号

【特許文献4】米国特許第6,143,167号

【特許文献5】米国特許第6,358,881B1号

10

20

30

40

50

【特許文献6】米国特許第6,165,933号

【特許文献7】米国特許第4,290,878号

【特許文献8】米国特許第4,980,052号

【特許文献9】米国特許第4,973,399号

【特許文献10】米国特許第4,368,057号

【特許文献11】米国特許第6,660,683B1号

【特許文献12】US-2004-0074809-A1(2004年4月22日公告)

【特許文献13】米国特許第5,021,144号

【特許文献14】米国特許第4,755,282号

【特許文献15】米国特許第4,744,962号

【特許文献16】US-2004/0245148A1(2004年12月9日公告)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0024】

結果として、FCC工程時の部分的なあるいは不完全な燃焼モードで運転されるFCCU再生装置中でガス相還元窒素種および NO_x の含量をCO燃焼に著しく影響を及ぼさずに最少とする、単純で有効な組成物および方法に対する必要性が精製業界にはなお存在する。

【課題を解決するための手段】

【0025】

本発明の要諦は、FCCU再生装置を部分的なあるいは不完全な燃焼モードで運転する場合、分解触媒の触媒粒子と一緒にFCCU中を循環して、ガス相還元窒素種、例えば NH_3 とHCNおよびFCCU再生装置のオフガス中に存在する NO_x の含量を最少とする能力のある、粒子状組成物を見出したことにある。有利なこととしては、本発明の NO_x 低減用組成物は低CO燃焼活性を呈する。すなわち、この組成物は、部分的なあるいは不完全な燃焼モード下で運転されるFCCU再生装置中に存在する場合には、ガス相還元窒素種の N_2 への酸化に対して高効率を保つと同時にCO燃焼に著しく影響を及ぼさない。本発明の方法によれば、オフガスがCOボイラーを通る前にガス相還元窒素種は、分子状窒素に酸化される。オフガス中のガス相還元窒素種の含量のこの低減は、COを CO_2 に酸化する際にCOボイラー中で NO_x に酸化される窒素種の量の減少によりFCCUから大気中に排出される NO_x の全体的な低減をもたらす。

【0026】

部分燃焼または不完全燃焼モードで運転されるFCCU再生装置中の還元環境に拘わらず、若干の NO_x が再生装置中で生成し得る。ガス相還元窒素種の含量の低減に加えて、本発明の組成物は、 NO_x と、FCCU再生装置中で通常見られる還元物質、例えばCO、炭化水素およびガス相還元窒素種との反応を触媒して、分子状窒素を形成することにより、部分的なあるいは不完全な燃焼再生装置中で形成されるいかなる NO_x の除去も促進し得る。有利なこととしては、再生装置中で形成される NO_x の含量は、 NO_x が再生装置を出て、COボイラーから環境の中に衰えずに通る前に低減される。

【0027】

本発明によれば、本発明の組成物は、7.2オングストローム未満の細孔寸法を有するゼオライト成分と、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、レニウムおよびこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの貴金属を含有する粒子状組成物から構成される。本発明の好ましい態様においては、ゼオライト粒子は無機バインダーにより結合される。バインダーは、好ましくはシリカ、アルミナまたはシリカ-アルミナを含んでなる。好ましくは、ゼオライトは、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物により交換される。好ましいアルカリ金属は、ナトリウム、カリウムおよびこれらの組み合わせ物である。

【0028】

本発明の一つの態様においては、本発明のゼオライト含有組成物は、FCC工程時のF

10

20

30

40

50

CCU再生装置から放出される NO_x 排出物を低減するのに、別々の粒子の混和物として接触分解触媒の循環インベントリに添加される。

【0029】

本発明のもう一つの態様においては、本発明のゼオライト含有組成物は、好ましくはY-タイプゼオライト活性分解成分を含有するFCC触媒の一体の成分として組み込まれる。

【0030】

本発明は、部分的なあるいは不完全な燃焼モードで運転されるFCCUの再生装置から放出されるガス相還元窒素種の含量を、CO燃焼に著しく影響を及ぼさずに低減する方法も提供する。本発明によれば、この方法は、FCC接触条件下で部分的なあるいは不完全な燃焼モードで運転されるFCCUの再生装置のオフガスを、ガス相還元窒素種を分子状窒素に酸化するのに有効な量の本発明の組成物と接触することを含んでなる。本発明は、部分的なあるいは不完全な燃焼モードで運転されるFCCUの工程から放出される NO_x 排出物を本発明の組成物を用いて低減する方法も提供する。

【0031】

したがって、本発明の利点は、FCC工程時の部分的なあるいは不完全な燃焼モードで運転されるFCCU再生装置から放出されるガス相還元窒素種の含量を低減するのに有用な組成物を提供することである。

【0032】

本発明の利点は、FCC工程時の再生装置から排出される還元された窒素種の量を最少とすることにより、部分的なあるいは不完全な燃焼モードで運転されるFCCU再生装置からの NO_x 排出物を低減するのに有用な組成物を提供することでもある。

【0033】

本発明のもう一つの利点は、FCC工程時の部分的なあるいは不完全な燃焼モードで運転されるFCCU再生装置から放出されるガス相還元窒素種と NO_x の含量を低減するのに有効な、低CO燃焼組成物を提供することである。

【0034】

本発明のもう一つの利点は、下流のCOボイラー中での還元窒素種の NO_x への変換を最少とすることにより、部分的なあるいは不完全な燃焼モードで運転されるFCCU再生装置から放出されるガス相還元窒素種を分子状窒素に酸化するのに有効な組成物を提供することである。

【0035】

本発明のもう一つの利点は、 NO_x とCOおよび部分的なあるいは不完全な燃焼FCCU再生装置中に通常存在する他の還元物質との反応を接触することにより、部分的なあるいは不完全な燃焼モードで運転されるFCCU再生装置からの NO_x 排出物を分子状窒素に還元するのに有用な組成物を提供することである。

【0036】

本発明のもう一つの利点は、ガスをCOボイラーに通す前に再生装置から放出されるオフガス中に排出されるガス相還元窒素種の含量を低減し、それによりCOを CO_2 に酸化する際に、更に少ない量のガス相還元窒素種が NO_x に酸化されることにより、部分的なあるいは不完全な燃焼モードで運転されるFCCU再生装置からのオフガス中の NO_x の含量を低減する方法を提供することである。

【0037】

本発明のもう一つの利点は、FCC再生装置からCOボイラーに通される流出物ガス流中のガス相還元窒素種を低減し、それによりCOを CO_2 に酸化する際に、更に少ない量のガス相還元窒素種が NO_x に酸化される方法を提供することである。

【0038】

本発明のもう一つの利点は、 NO_x が非処理状態に保持され、最終的に環境の中に放出されるCOボイラーにガスを通す前に、再生装置から放出されるオフガス中に排出される NO_x を低減することにより、部分的なあるいは不完全な燃焼モードで運転されるFCC

10

20

30

40

50

U再生装置のオフガス中の NO_x の含量を低減する方法を提供することである。

【0039】

本発明の更にもう一つの利点は、本発明の組成物を用いて部分的なあるいは不完全な燃焼FCC法を提供することである。

【0040】

本発明のこれらの局面および他の局面を下記に更に詳細に述べる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0041】

本発明の目的には、用語「 NO_x 」は、この明細書では窒素酸化物、例えば主要な有毒窒素酸化物の酸化窒素(NO)および二酸化窒素(NO_2)ならびに N_2O_4 、 N_2O_5 およびこれらの混合物を表すのに使用される。

10

【0042】

用語「ガス相還元窒素種」は、この明細書では流動接触分解工程時に流動接触分解ユニットの再生装置中で形成されるゼロ未満の形式電荷を有する窒素を含有する、いかなるガス相種も示すのに使用される。ガス相還元窒素種の例は限定ではないがアンモニア(NH_3)、シアン化水素(HCN)などを含む。

【0043】

用語「アフターバーン」は、この明細書では濃密な床(希薄相)の直上の領域、同伴触媒を煙道ガスから分離させるサイクロン、プレナム、サイクロンのオーバーヘッド、更に煙道ガス配管を含む、濃密な触媒床以後の任意の地点でFCCU再生装置中で再生される流動化分解触媒の濃密な床から逃散する CO と O_2 が反応する場合に起こる、 CO の燃焼を示すのに使用される。アフターバーンは、再生装置の濃密な床以後に測定される任意の温度、またはこのような測定される温度の全部または任意の群の平均(例えば、希薄相、サイクロン、プレナム、オーバーヘッドまたは煙道ガス温度など)から任意の濃密な床の温度、または測定される濃密な床の温度の全部または任意の群の平均を引いた差として測定される。

20

【0044】

本発明の目的には、用語「低 CO 燃焼あるいは酸化」は、この明細書では材料の組成物に関して、 CO 酸化または燃焼に著しく影響を及ぼさないか、あるいはFCC条件下で運転されるFCCU中で CO 燃焼促進剤として有用であるのに十分な CO 燃焼あるいは促進活性を持たないものであって、慣用の CO 燃焼促進剤により得られるアフターバーンの類似の制御を得るためには、この組成物がアルミナベース上で約700~約850ppmの白金からなる慣用の CO 燃焼促進剤の量の少なくとも2倍の、好ましくは少なくとも3倍の、更に好ましくは少なくとも5倍の、そしてなお更に好ましくは少なくとも10倍の量で使用されなければならない組成物を示すのに使用される。

30

【0045】

本発明は、下流の CO ボイラーにおける NO_x の形成を防止するために、FCC工程条件下でFCCU再生装置から放出されるガス相還元窒素種を N_2 に酸化することにより、あるゼオライト含有添加物組成物の使用が NO_x の低減に極めて有効であるという発見を包含する。本発明の組成物は、炭化水素フィードの変換率または分解製品の収率の実質的な変化なしで NO_x 低減を達成する。本発明の NO_x 低減用組成物は、通常、部分的なあるいは不完全な燃焼条件下で低い CO 燃焼あるいは酸化活性を有し、そしてFCCU再生装置中で CO 燃焼促進剤として有用であるのに十分な CO 促進活性をもたらさない。

40

【0046】

本発明の組成物は、通常、ゼオライトが7.2オングストローム未満の細孔寸法を有するゼオライト成分の粒子と、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、レニウムおよびこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの貴金属を含有する組成物を含んでなり、ロジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、レニウムおよびこれらの混合物が好ましく、そしてロジウム、イリジウムおよびこれらの混合物が最も好ましい。本発明の好ましい態様においては、ゼオライト含有粒子は無機バ

50

インダーにより結合される。この新規な組成物は、別々の粒子添加物として接触分解触媒の循環触媒粒子に添加されるか、あるいは一体の成分として分解触媒の中に組み込まれ得る。

【0047】

本発明において有用なゼオライトは、7.2オングストローム未満の、好ましくは約2~約7.1オングストロームの範囲の、最も好ましくは約3.5~約6.5オングストロームの範囲の細孔寸法と、約500未満の、好ましくは250未満の、最も好ましくは100未満の Al_2O_3 に対する SiO_2 のモル比を有するゼオライトを含む。好ましくは、このゼオライト成分は、ZSM-11、ベータ、MCM-49、モルデナイト、MCM-56、ゼオライト-L、ゼオライトロー(Rho)、エリオナイト(Errionite)、シャバザイト(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-35、ZSM-57、ZSM-61、ZK-5、NaJ、Nu-87、Cit-1、SSZ-35、SSZ-48、SSZ-44、SSZ-23、ダキアルダイト(Dachardite)、メルリノイト(Merlinoite)、ロブダライト(Lovdarsite)、レピン(Levyne)、ローモンタイト(Laumontite)、エピステルバイト(Epistilbite)、グメリナイト(Gmelonite)、ジスモンディン(Gismondine)、カンクリナイト(Cancrinite)、ブリューステライト(Brewsterite)、スチルバイト(Stilbite)、ポーリンジャイト(Paulingite)、グースクリーカイト(Goosecreekite)、ナトロライト(Natrolite)、オメガ、フェリエライト(ferrierite)またはこれらの混合物からなる群から選択されるゼオライトである。本発明の更に好ましい態様においては、この NO_x 低減用ゼオライト成分は、フェリエライト、ベータ、MCM-49、モルデナイト、MCM-56、ゼオライトロー、エリオナイト、シャバザイト、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なる群から選択されるゼオライトである。本発明の最も好ましい態様においては、このゼオライトはフェリエライトである。

【0048】

本発明の好ましい態様においては、このゼオライトは、少なくとも $100m^2/g$ の、好ましくは少なくとも $200m^2/g$ の、そして最も好ましくは少なくとも $300m^2/g$ の表面積を有する。本発明のもう一つの態様においては、このゼオライトは成分は、バインダーまたはFCC触媒の中に組み込む前に、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物からなる群から選択される材料により交換される。好ましいアルカリ金属は、ナトリウム、カリウムおよびこれらの混合物からなる群から選択されるものである。

【0049】

場合によっては、このゼオライト成分は、好ましくはゼオライトの細孔の中に組み込まれた安定化量の、例えば約25重量パーセントまでの安定化金属(または金属イオン)を含有し得る。好適な安定化金属は、限定ではないが、1B、2A、3B、4B、5B、6B、7B、2B、3A、4A、5A族、周期率表のランタナイド系、ニッケル、鉄、コバルトおよびこれらの混合物からなる群から選択される金属を含む。好ましくは、この安定化金属は、1B、3B、2A、2B、3A、周期率表のランタナイド系、鉄およびこれらの混合物からなる群から選択される。最も好ましくは、この安定化金属は、ランタン、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、銅およびこれらの混合物からなる群から選択される。この金属は、当分野で既知のいかなる方法によっても、例えばイオン交換、含浸などにより NO_x 低減用ゼオライトの細孔の中に組み込まれ得る。本発明の目的には、上記に参照された周期率表は、American Chemical Societyにより刊行されている周期率表である。

【0050】

10

20

30

40

50

本発明の NO_x 低減用組成物中で使用される NO_x 低減用ゼオライトの量は、限定ではないが、ゼオライトを接触分解触媒と合体する方式および使用される分解触媒のタイプを含む、いくつかの要素に依って変わる。本発明の一つの態様においては、本発明の組成物は別々の触媒/添加物組成物であり、そしてゼオライト成分の粒子を好適な無機バインダーと結合することにより形成される粒子状組成物を含んでなる。一般に、本発明の粒子状組成物中に存在するゼオライト成分の量は、組成物の全重量基準で少なくとも10、好ましくは少なくとも30、最も好ましくは少なくとも40そしてなお更に好ましくは少なくとも50重量パーセントである。通常、本発明の粒子状添加物組成物は、 NO_x 低減用組成物の全重量基準で約10～約85の、好ましくは約30～約80の、最も好ましくは約40～約75重量パーセントのゼオライト成分を含有する。

10

【0051】

本発明の粒子状組成物の作製に有用なバインダー材料は、ゼオライト粉末を結合して、FCC工程の条件下でFCCU中での使用に好適な性質を有する粒子を形成する能力のある、いかなる無機バインダーも含む。本発明による組成物の作製に有用な典型的な無機バインダー材料は、限定ではないが、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を含む。好ましくは、このバインダーは、アルミナ、シリカ、シリカ-アルミナおよびこれらの混合物からなる群から選択される。更に好ましくは、このバインダーはアルミナを含んでなる。なお更に好ましくは、このバインダーは酸あるいは塩基で解膠されたアルミナを含んでなる。最も好ましくは、このバインダーは、アルミナゾル、例えば、アルミニウムクロロヒドロールを含んでなる。一般に、粒子状触媒/添加物組成物中に存在するバインダー材料の量は、本発明の粒子状触媒/添加物組成物の約5～約50重量パーセント、好ましくは約10～約30重量パーセント、最も好ましくは約15～約25重量パーセントを含んでなる。

20

【0052】

本発明の粒子状 NO_x 低減用組成物は、組成物がFCC工程時に接触分解触媒のインベントリと同時にFCCU中を循環されるのに十分な粒子寸法を有しなければならない。通常、本発明の組成物は、45 μm 以上の平均粒子寸法を有する。好ましくは、この平均粒子寸法は、約50～約200 μm 、最も好ましくは約55～約150 μm 、なお更に好ましくは約60～約120 μm である。本発明の組成物は、通常、約50未満の、好ましくは約20未満の、最も好ましくは約15未満のダピソン磨耗指数(DI)値を有する。

30

【0053】

本発明はいかなる特定の製造方法にも限定されないが、通常、本発明の粒子状組成物は、最終の触媒/添加物組成物中で少なくとも10.0重量パーセントのゼオライトと少なくとも5.0重量パーセントのバインダー材料をもたらすのに十分な量で、ゼオライト、随意的ゼオライト成分、無機バインダーおよび随意的マトリックス材料を含有する水性スラリーを形成し、その後水性スラリーをスプレー乾燥して、粒子を形成することにより製造される。このスプレー乾燥粒子は、十分な温度で揮発分を除去するのに十分な時間、例えば約90～約320で約24時間までの時間場合によっては乾燥される。本発明の好ましい態様においては、ゼオライト含有水性スラリーはスプレー乾燥の前にミル掛けされ、スラリー中に含有される材料の平均粒子寸法を10 μm 以下、好ましくは5 μm 以下、最も好ましくは3 μm 以下まで低下させる。この水性スラリーはバインダーおよび/またはマトリックス材料を所望なだけ組み込む前後にミル掛けされ得る。

40

【0054】

このスプレー乾燥組成物は、揮発分を除去し、そしてFCC工程条件下でFCCUにおいて使用するのに十分な硬さをバインダーにもたらすのに十分な温度および時間、好ましくは約320～約900で約0.5～約12時間焼成され得る。

【0055】

場合によっては、この乾燥あるいは焼成された組成物は、アルカリ性金属、例えばナトリウムまたはカリウムの量を低減するために、アンモニアまたはアンモニウム塩の水溶液(例えば、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム

50

、リン酸アンモニウムなど)または無機あるいは有機の酸(例えば、硫酸、硝酸、リン酸、塩酸、酢酸、ギ酸など)により洗浄あるいは交換される。

【0056】

典型的には、本発明の方法で有用な粒子状 NO_x 低減用組成物は、ベースのゼオライト含有材料を少なくとも1つの貴金属塩、例えば硝酸塩、塩化物、炭酸塩および硫酸塩、アミン錯体などの水溶液により、金属として測定して少なくとも0.1パーセント・パー・ミリオンの貴金属を最終の触媒/添加物組成物中でもたらすのに十分な量で含浸し、その後で揮発分を除去するのに、含浸粒子を例えば通常約100 ~ 250 で約24時間までの時間乾燥することにより製造される。

【0057】

本発明の方法で使用される NO_x 低減用組成物の量は、 NO_x 低減用組成物不在の煙道ガス中に存在するガス相還元窒素種の含量と比較して、部分的なあるいは不完全な燃焼モードで運転されるFCCU再生装置の煙道ガス中のガス相還元窒素種の含量を低減するのに十分な任意の量である。本発明の方法で有用な粒子状 NO_x 低減用組成物は、主分解触媒と共に別々の粒子添加物の形でFCCU中で循環される。一般に、この NO_x 低減用組成物は、FCC触媒のインベントリの少なくとも0.01の、好ましくは少なくとも0.05の、最も好ましくは少なくとも0.1重量パーセントの量で使用される。使用される NO_x 低減用組成物の量は、FCC触媒のインベントリの約0.01 ~ 約50重量パーセント、好ましくは約0.05 ~ 約30重量パーセント、最も好ましくは約0.1 ~ 約20重量パーセントの範囲にある。別個の(separate)粒子は、いかなる慣用の方法でも、例えば再生装置への投入触媒と共にまたは他の好都合な方法でFCCUに添加され得る。

【0058】

本発明の組成物をFCC触媒粒子自身の中に集積化する場合、いかなる慣用のFCC触媒粒子成分も本発明の組成物と組み合わせて使用され得る。FCC触媒粒子に集積化する場合には、本発明の NO_x 低減用組成物は、通常、全FCC触媒粒子の少なくとも約0.005重量パーセント、好ましくは少なくとも約0.01重量%、最も好ましくは少なくとも約0.05重量%を占める。好ましくは、使用される本発明組成物の量は、全FCC触媒粒子の約0.005 ~ 約50重量%、更に好ましくは約0.01 ~ 約30重量%、最も好ましくは約0.05 ~ 約20重量%の範囲にある。FCC触媒組成物の一体の成分として組み込む場合には、 NO_x 低減用ゼオライト成分は、通常、全FCC触媒組成物の少なくとも0.005重量%を占める。好ましくは、使用される NO_x 低減用ゼオライトの量は、全FCC触媒組成物の約0.005 ~ 約50重量%、最も好ましくは約0.05 ~ 約20重量%の範囲にある。

【0059】

NO_x 低減用ゼオライトと貴金属成分に加えて、分解触媒を構成するためには、集積化FCC触媒は、通常、分解触媒のゼオライト、無機バインダー材料および場合によってはマトリックス、充填剤および金属トラップ(例えば、NiおよびVのトラップ)などの他の添加物成分を含んでなる。通常Y、USYあるいはREUSY-タイプの分解触媒ゼオライトは、活性の大部分をもたらし、通常、組成物の全重量基準で約10 ~ 約75の、好ましくは約15 ~ 約60の、そして最も好ましくは約20 ~ 約50重量パーセントの範囲で存在する。本発明による集積化触媒組成物の作製に有用な無機バインダー材料は、集積化触媒の成分を結合して、FCC工程の条件下でのFCCU中での使用に好適な性質を有する粒子を形成する能力のあるいかなる無機材料も含む。通常、この無機バインダー材料は、限定ではないが、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を含む。好ましくは、このバインダーは、アルミナ、シリカ、シリカ-アルミナからなる群から選択される。一般に、集積化触媒組成物中に存在するバインダー材料の量は、触媒組成物の全重量基準で50重量パーセント未満である。好ましくは、集積化触媒中に存在するバインダー材料は、組成物の全重量基準で約5 ~ 約45重量パーセントの、更に好ましくは約10 ~ 約30重量パーセントのそして最も好ましくは約15

10

20

30

40

50

～約25重量パーセントの範囲にある。

【0060】

本発明の集積化触媒組成物中に場合によっては存在するマトリックス材料は、限定ではないがアルミナ、シリカ-アルミナ、ランタナなどの希土類酸化物、チタニア、ジルコニアおよびマンガンの酸化物などの遷移金属酸化物、マグネシウムおよびバリウムの酸化物などのIIA族酸化物、カオリンなどのクレイおよびこれらの混合物を含む。このマトリックスまたは充填剤は、一体の触媒中に触媒組成物の全重量基準で50重量パーセント未満の量で存在する。好ましくは、このマトリックスおよび充填剤は、存在する場合には、触媒組成物の全重量基準で約1～約45重量パーセントの範囲の量で存在する。

【0061】

一体の触媒の粒子寸法および磨耗性は、ユニット中の流動化の性質に影響を及ぼし、触媒が商用のFCCユニット中でいかによく保持されるかを定める。本発明の一体の触媒組成物は、通常、約45～約200 μ mの、更に好ましくは約50 μ m～約150 μ mの平均粒子寸法を有する。この一体の触媒の磨耗性は、ダピソン磨耗指数(DI)により測定して、50未満の、更に好ましくは20未満の、そして最も好ましくは15未満のDI値を有する。

【0062】

本発明の好ましい態様においては、FCC接触分解触媒はY-タイプゼオライトを含有する。NO_x低減用ゼオライト含有組成物は、別個の添加物粒子として分解触媒の循環触媒粒子に添加されるか、あるいは触媒の一体の成分としてY-タイプゼオライト含有分解触媒の中に直接に組み込まれ得る。いずれの場合にも、このゼオライトは、全触媒のインベントリ中で2未満の、好ましくは1未満のY-タイプゼオライト対NO_x低減用ゼオライトの比をもたらすのに十分な量で存在することが好ましい。

【0063】

一般に、この貴金属成分は、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、オスミウム、またはルテニウム、レニウムおよびこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの金属である。好ましくは、この貴金属成分は、イリジウム、ロジウム、オスミウム、ルテニウム、レニウムおよびこれらの混合物からなる群から選択される。最も好ましくは、この貴金属成分はロジウム、イリジウムおよびこれらの混合物である。通常、本発明で有用な貴金属成分の量は、金属として計算して、少なくとも0.1パーセント・パー・ミリオン、好ましくは少なくとも0.5パーセント・パー・ミリオン、最も好ましくは少なくとも1.0パーセント・パー・ミリオンである。本発明の好ましい態様においては、貴金属成分の量は、NO_x低減用組成物の全重量基準で約0.1パーセント・パー・ミリオン～約1.0重量%、好ましくは約0.5パーセント・パー・ミリオン～約5000パーセント・パー・ミリオン、最も好ましくは約1.0パーセント・パー・ミリオン～約2500パーセント・パー・ミリオンの範囲にある。

【0064】

この貴金属成分は、当分野で既知のいかなる方法によっても、例えばイオン交換、含浸などによりNO_x低減用組成物の成分として添加され得る。この貴金属成分は、NO_x低減用組成物の中に組み込む前にNO_x低減用ゼオライトに添加され得る。代替法としては、この貴金属成分は、上述のように粒子状NO_x低減用組成物を形成するために、NO_x低減用ゼオライトを組み込んだ粒子に、あるいはNO_x低減用組成物とFCC分解触媒の成分を含んでなる一体の触媒粒子に添加され得る。好適な貴金属源と随意的安定化成分は、硝酸塩、塩化物、炭酸塩および硫酸塩、アミン錯体などの水溶液を含む。この塩または錯体は、金属として測定して少なくとも0.1パーセント・パー・ミリオンの貴金属を最終組成物中でもたらすのに十分な量で使用される。その後、この組成物は、揮発分を除去するのに乾燥あるいは焼成され、例えば約100～約250で24時間までの時間乾燥されるか、あるいは約250～約900で約12時間までの時間焼成される。

【0065】

本発明の組成物中に場合によっては存在する更なる材料は、限定ではないが、充填剤(

10

20

30

40

50

例えば、カオリンクレイ)またはマトリックス材料(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)を含む。使用される場合、更なる材料は、FCC条件下でFCCU再生装置から放出されるNO_x排出物を低減するのに、組成物の性能に悪影響を及ぼさない量で使用される。一般に、この更なる材料は、組成物の約70重量パーセント以下を占める。しかしながら、本発明のNO_x低減用組成物は、本質的にNO_x低減用ゼオライト、少なくとも1つの貴金属および無機バインダーからなるということが好ましい。

【0066】

本発明のNO_x低減用組成物中に更なるゼオライト成分を含むことも本発明の範囲内にある。この更なるゼオライト成分は、FCC工程時のFCCU再生装置中のガス相還元窒素種の量を最少とするのに組成物の性能に悪影響を及ぼさない、いかなるゼオライトでもあり得る。好ましくは、この更なるゼオライト成分はZSM-5である。通常、この更なるゼオライト成分は、触媒/添加物組成物の約1~約80の、好ましくは約10~約70重量パーセントの範囲の量で使用される。NO_x低減用ゼオライトを触媒の一体の成分として使用する場合、この更なるゼオライト成分は、好ましくは触媒組成物の約0.1~約60の、最も好ましくは約1~約40重量パーセントの範囲の量で使用される。

【0067】

本発明の方法および組成物中にFCC法で慣用的に使用される他の添加物、例えばSO_x低減用添加物、NO_x低減用添加物、ガソリンイオウ低減用添加物、CO燃焼促進剤、軽質オレフィン製造用添加物などを含むことは更に本発明の範囲内にある。

【0068】

やや簡単にいうと、FCC法は、循環式触媒再循環分解工程においてフィードストックを約50~約150μmの、好ましくは約60~約120μmの範囲の平均寸法を有する粒子からなる循環流動接触分解触媒のインベントリと接触することにより、重質炭化水素フィードストックを軽質生成物に分解することを伴う。これらの比較的高分子量の炭化水素フィードストックの触媒分解は、低分子量の炭化水素生成物を生成させる。循環式FCC法における著しい段階は、

- (i) フィードを高温の再生された分解触媒と接触させて、分解製品と、コークを含有する使用済の触媒およびストリッピング可能な炭化水素を含んでなる流出物を製造することにより、分解条件で運転される接触分解域、通常ライザー分解域中でフィードを接触分解し;
- (ii) 流出物を排出し、そして通常1つ以上のサイクロン中で接触分解製品に富んだ蒸気相と、使用済の触媒を含んでなる固体に富んだ相に分離し;
- (iii) 蒸気相を生成物として除去し、そしてFCCの主カラムと関連の副カラムで分留し、ガソリンを含む気体および液体の分解生成物を形成し;
- (iv) 通常、蒸気により使用済の触媒をストリッピングして、閉塞(occluded)炭化水素を触媒から除去し、その後で触媒再生域中でストリッピングされた触媒を酸化的に再生して、高温の再生触媒を生成させ、更なる量のフィードを分解するために分解域に再循環する

ものである。

【0069】

慣用のFCC触媒は、例えばVenuto and Habib, 「Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts」, Marcel Dekker, New York 1979, ISBN 0-8247-6870-1によるセミナー総説で述べられているフォージサイト分解成分を含むゼオライトベースの触媒、ならびにSadeghbeigi, 「Fluid Catalytic Cracking Handbook」, Gulf Publ. Co. Houston, 1995, ISBN 0-88415-290-1などの多数の他の情報源を含む。通常、FCC触媒は、バインダー、通常シリカ、アルミナまたはシリカ-アルミナ、

Y - タイプゼオライト活性成分、1つ以上のマトリックスのアルミナおよび/またはシリカ - アルミナおよびカオリンクレイなどの充填剤からなる。Y - タイプゼオライトは1つ以上の形で存在し得、そして希土類のいずれかなどの安定化カチオンにより超安定化および/または処理されたものであり得る。

【0070】

典型的なFCC法は、600 ~ 800 の触媒再生温度で480 ~ 600 の反応温度で行われる。当分野でよく知られているように、触媒再生域は、単一あるいは多数の反応器容器からなり得る。本発明の組成物は、いかなる典型的な炭化水素フィードストックのFCC処理でも使用され得る。好適なフィードストックは、接触分解されて、ガソリンまたは他の石油製品を提供する、石油蒸留物または粗油の残渣を含む。石炭、タールサ
10
ンドまたはシェールオイルからのオイルなどの約204 ~ 約816 の沸点を有する合成フィードも包含可能である。

【0071】

触媒からコークを除去するために、酸素または空気が再生域に添加される。これは、再生域の底部の好適な散布 (s p a r g i n g) 器具により行われるか、あるいは所望ならば、更なる酸素が再生域の希薄な相に添加される。本発明においては、化学量論以下の量の酸素が再生域を部分的なあるいは不完全な燃焼モードで運転するのに提供される。本発明の目的には、次の条件のいずれか一つが満たされる場合には、再生域は、部分的なあるいは不完全な燃焼モードで運転される。(1)再生装置に添加されて、使用済の分解触媒上のコーク中のすべてのカーボン、水素、イオウおよび窒素をCO₂、H₂O、SO₂およびNOまで変換するのに十分な空気あるいは酸素が存在しない；(2)再生装置からの流出物が、再生装置の流出物中のすべてのCOおよびいかなる他の還元窒素あるいはイオウ種および炭化水素をもCO₂、H₂O、SO₂およびNOまで変換するのに十分な酸素を含有していない；そして/あるいは(3)COボイラーを使用して、再生装置の流出物を処理し、そして流出物中に含有されるCOをCO₂まで変化させ、その後FCCU再生装置の流出物を大気の中に排出することを必要とするような充分な量のCOが再生装置の流出物中に存在する。
20

【0072】

触媒再生段階時の本発明による組成物の存在は、FCCU再生装置流出物中のガス相還元窒素種の排出物を劇的に低減する。FCCU再生装置の流出物からのガス相還元窒素種
30
を除去することにより、COボイラーからのNO_x排出物の著しい低減が達成される。ある場合には、本発明の組成物および方法を用いて90%までのNO_x低減が容易に達成可能である。しかしながら、FCC技術における熟練者ならば理解するように、還元窒素種およびNO_x低減の程度は、例えば、使用される添加物の組成および量；限定ではないが、再生装置中の使用される酸素の量および空気の分布、再生装置中の触媒床深さ、ストリップング装置の運転および再生装置温度、分解炭化水素フィードストックの性質および再生装置の化学および運転に影響を及ぼし得る他の触媒添加物の存在、および還元窒素種のNO_xへの変換と熱NO_xの形成に影響するCOボイラーの設計および運転を含む、接触分解ユニットを運転する設計および方法などの要素に依存する。このように、各FCCUはこれらの点の一部あるいは全部で異なるので、本発明の方法の有効性はユニットごとに
40
変わると予期される。本発明のNO_x低減用組成物は、コーク生成の著しい増加も防止し、これはNO_x低減用組成物不在でのコーク生成に対して例えば20%未満の、好ましくは10%未満である。

【0073】

有利なこととしては、最低量の熱NO_xが実用的であるように設計されたCOボイラーとの組み合わせで本発明を使用する場合、全体のNO_x排出物が更に低いということが更に予期される。通常のFCCのCOボイラーは古い技術であり、熱NO_x排出物の最少化のために最適化されていない。しかしながら、これらは、低NO_xバーナーによる設備改造を含む、現状技術の低NO_x設計へのアップグレードにより置き換えあるいは改造可能
50
である。低NO_xバーナー設計のアプローチおよび特徴は、例えば引用によりこの明細書

に組み込まれている、「The John Zink Combustion Handbook」, editor, Charles E. Baulkal, Jr., published by the CRC Press, 2001のしかるべき項で述べられている。NO_xの形成は、火焰逆混合(flame back mixing)、バーナー投入エアへの排気ガス再循環、段階的燃料噴射、エアおよび燃料の強力旋回混合、冷炎の延長およびこれらの設計戦略のいずれかまたは全部の種々の組み合わせを用いて、高温および大過剰の酸素域を回避することにより最少化される。本発明によれば、NO_xへの酸化に利用可能な還元素種を最少とすることにより、このように改変されたFCCのCOボイラーから低NO_xバーナー技術のメリットを実現することが可能となる。この結果は、SCR、SNCR、スクラバーおよび当分野で既知の他のアプローチのような設備コストおよび運転コスト集約的なシステムの必要性が不用となるような、新しい低NO_xの部分的あるいは不完全な燃焼FCCシステムである。

10

【0074】

本発明およびこれらの利点を更に例示するために、次の特定の実施例を示す。実施例は請求されている発明の特定の例示として示されるものである。しかしながら、本発明は、実施例で述べられている特定の詳細に限定されないということを理解すべきである。

【0075】

固体組成物あるいは濃度を指す、実施例ならびに明細書の残り中のすべての部数およびパーセントは、特記しない限り重量によるものである。しかしながら、ガス組成物を指す、実施例ならびに明細書の残り中のすべての部数およびパーセントは、特記しない限り容積によるものである。

20

【0076】

更には、特別の性質の組、測定単位、条件、物理的状态またはパーセントを表すものなどのこの明細書または特許請求の範囲中で述べられている任意の数の範囲は、このように述べられている任意の範囲内の数の任意の下位組を含む、このような範囲内に入る任意の数を参照あるいは他により明白に文字どおりに組み込むように意図されている。

【実施例】

【0077】

実施例 1

75%のフェリエライトと25%のアルミナゾル(添加物A)を含んでなる組成物を次のように作製した。6521gのアルミニウムクロロヒドロール溶液(23%固体)、4500g(乾燥基準)のフェリエライト($SiO_2 / Al_2O_3 = 20$ 、 $Na_2O + K_2O < 0.2$)および約40%の固体を含有するスラリーを作製するのに十分な追加の水を含有する水性スラリーを作製した。このスラリーを3.0μm未満の平均粒子寸法までミル掛けし、次にスプレー乾燥した。スプレー乾燥生成物を593で90分間焼成した。この触媒を添加物Aと命名し、性質を下記の表1に示す。

30

【0078】

実施例 2

約158gの添加物Aを機械的回転器上の傾斜したビーカーに入れた。1.001gのRh硝酸塩(9%Rh)をDI水により100gまで希釈することにより、マスターRh溶液を作製した。次に、できあがった触媒上で100ppmのRhの濃度を目標として、75gのDI水により更に希釈された16.7gの希薄Rh溶液を徐々にスプレーすることにより焼成生成物を含浸した。この湿った含浸触媒を99で1時間乾燥し、次に593で1時間焼成した。できあがった触媒を添加物Bと命名した。

40

【0079】

実施例 3

NaおよびKカチオン(約1.02%Na₂Oおよび7.08%K₂O)を含有するフェリエライトを用いて、添加物Cを作製した。41%の固体を含有する水性スラリーを作製した。このスラリー中の固体は、75%のフェリエライト(ナトリウムおよびカリウム含量を含まず)と25%のアルミニウムクロロヒドロール溶液(23%固体)からのアル

50

ミナからなるものであった。このスラリーを2.5 μm未満の平均粒子寸法までミル掛けし、次にスプレー乾燥した。このスプレー乾燥生成物を425℃で約1時間焼成し、次に十分な量の硫酸アンモニウム水溶液(30%(NH₄)₂SO₄)により洗浄して、ナトリウムおよびカリウム含量を低減した。次に、この洗浄生成物をフラッシュ乾燥し、保存した。この最終生成物は表2に示す性質を有していた。

【0080】

実施例4

使用される添加物Cの量が200g(乾燥基準)であり、そして含浸溶液を0.165gの硝酸ロジウム溶液(12.11%Rh)と180gのDI水により作製したことを除いて、添加物CをRhにより含浸し、そして実施例2で述べた同一の手順を用いて乾燥および焼成した。できあがった触媒を添加物Dと命名した。これは、92ppmのRh、66%のSiO₂、33.6%のAl₂O₃、0.15%のNa₂O、0.7%のK₂O、1.5%のSO₄を含有し、301m²/gの表面積を有していた。

【0081】

【表1】

表1
添加物Aの性質

Al ₂ O ₃	%	28.3	20
Na ₂ O	%	0.09	
RE ₂ O ₃	%	0.08	
SiO ₂	%	71.4	
SO ₄	%	0.01	
表面積	m ² /g	328	
ゼオライト表面積	m ² /g	259	30

【0082】

【表2】

表2
添加物Cの性質

Al ₂ O ₃	%	33	40
Na ₂ O	%	0.15	
RE ₂ O ₃	%	0.4	
SiO ₂	%	67	
SO ₄	%	1.5	
K ₂ O	%	0.7	
表面積	m ² /g	298	
ゼオライト表面積	m ² /g	247	

【0083】

50

実施例 5

80 gの添加物Cの試料を採取し、0.029 gのペンタミンクロロイリジウム (I I I) ジクロリド (塩中49.9% I r) と61 gのD I 水の希薄溶液を用いて、この試料をインシピエントウエットネス法により200 ppmのI r 目標まで含浸することにより、添加物Eを作製した。この含浸触媒を120 で一夜乾燥し、そして649 で2時間焼成した。

【0084】

実施例 6

80 gの添加物Cの試料を採取し、0.503 g白金テトラミン硝酸塩溶液 (2.9% P t) と61 gのD I 水の希薄溶液を用いて、この試料をインシピエントウエットネス法により200 ppmのP t の目標まで含浸することにより、添加物Fを作製した。この含浸触媒を120 で一夜乾燥し、そして649 で2時間焼成した。

【0085】

実施例 7

109 gの添加物Cの試料を採取し、0.118 gの硝酸パラジウム溶液 (8.46% P d) と83 gのD I 水の希薄溶液を用いて、この試料をインシピエントウエットネス法により100 ppmのP d の目標まで含浸することにより、添加物Gを作製した。この含浸触媒を120 で一夜乾燥し、そして649 で2時間焼成した。

【0086】

実施例 8

109 gの添加物Cの試料を採取し、0.667 gのルテニウムニトロシル硝酸塩溶液 (1.5% R u) と83 gのD I 水の希薄溶液を用いて、この試料をインシピエントウエットネス法により100 ppmのR u の目標まで含浸することにより、添加物Hを作製した。この含浸触媒を120 で一夜乾燥し、そして649 で2時間焼成した。

【0087】

実施例 9

109 gの添加物Aの試料を採取し、0.083 gの硝酸ロジウム溶液 (12.11% R h) 、0.010 gのペンタミンクロロイリジウム (I I I) ジクロリド (塩中49.9% I r) および83 gのD I 水の希薄溶液を用いて、この試料をインシピエントウエットネス法により100 ppmのR h および50 ppmのI r の目標まで含浸することにより、添加物Iを作製した。この含浸触媒を120 で一夜乾燥し、そして649 で2時間焼成した。

【0088】

実施例 10

45.35 kgの添加物Cを100 ppmのR h により次のように含浸することにより、添加物Jを作製した：添加物Cをアイリッヒミキサーに入れ、次に36 gの硝酸ロジウム溶液 (11.4% R h) と20.4 kgの水を含有するR h 溶液により含浸した。次に、この含浸材料を149 で一夜乾燥し、最後に593 で1時間焼成した。最終添加物Jは、93 ppmのR h 、64%のS i O ₂ 、32.2%のA l ₂ O ₃ 、0.17%のN a ₂ O 、0.7%のK ₂ O 1.4%のS O ₄ を含有し、そして292 m² / gの表面積を有していた。

【0089】

実施例 11

ダピソン循環ライザー (D C R) を使用することにより、F C CユニットからのN H ₃ 排出物を低減するための添加物Bの活性を評価した。D C Rの説明は、a) G . W . Y o u n g , G . D . W e a t h e r b e e , a n d S . W . D a v e y , 「 S i m u l a t i n g C o m m e r c i a l F C C U y i e l d s w i t h t h e D a v i s o n C i r c u l a t i n g R i s e r (D C R) p i l o t p l a n t u n i t 」 , N a t i o n a l P e t r o l e u m R e f i n e r s A s s o c i a t i o n (N P R A) P a p e r A M 8 8 - 5 2 ; およびb) G . W . Y o u n g , 「

10

20

30

40

50

Realistic Assessment of FCC Catalyst Performance in the Laboratory, in Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology, J. S. Magee and M. M. Mitchell, Jr. Eds., Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 76, p. 257, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam 1993, ISBN 0-444-89037-8に述べられている。表3に示す性質を有する商用のFCCフィードをこれらの試験に使用した。最初に、表4に示す性質を有するほぼ1900gの平衡分解触媒をDCRに装填した。DCR再生装置を705で運転し、そして再生装置の煙道ガス中で7.0のCO₂/CO比と、実質的にゼロのO₂を得るように空気流量を調整した。ユニットを安定化した後、オンラインMultigasFTIR気体分析器(モデル2030)を用いて、ベースラインNH₃排出物データを収集した。引き続いて、10gの添加物Bと90gの平衡分解触媒を含有する100gのブレンドをDCRの中に注入し、そしてNH₃排出物を約1.5時間連続的に捕集した。添加物Bの注入時にNO排出物の増加を検出しなかった。また、この試験の間に他の窒素酸化物(例えば、NO₂またはN₂O)も検出しなかった。図1および表5に示すように、全体の触媒の触媒粒子の0.5重量%で使用される場合でも添加物Bは、NH₃排出物の低減において有効である。これらのデータは、FCCユニット再生装置中での還元窒素種の分子状N₂への変換で添加物Bが極めて効率的であるということを実証する。

【0090】

【表3】

表3

実施例 11 および 13 の DCR 試験で使用される FCC フィードの性質

API 比重 @60 °F	23.2
イオウ、重量%	0.02
全窒素、重量%	0.13
塩基性窒素、重量%	0.04
コンラドソンカーボン、重量%	0.03
Kファクター	11.40
<u>シミュレーションされた蒸留、容量%、°F</u>	
5	453
20	576
40	660
60	743
80	838
最終沸点	1153

【0091】

【表 4】

表4

実施例 11 の DCR 試験で使用される平衡分解触媒の性質

SiO ₂	: 重量%	49.01	
Al ₂ O ₃	: 重量%	46.05	
RE ₂ O ₃	: 重量%	1.44	
Na ₂ O	: 重量%	0.32	10
TiO ₂	: 重量%	1.16	
Ni	: ppm	1060	
V	: ppm	1760	
Sb	: ppm	270	
表面積	: m ² /g	174	
ゼオライト表面積	: m ² /g	127	20

【0092】

【表 5】

表5

部分燃焼モードで運転される DCR 再生装置中での
添加物 B による NH₃ 低減

添加物レベル (重量%)	平衡触媒による 平均 NH ₃ 排出物 (ppmv)	添加物 B による 1.5 時間流した後の NH ₃ 排出物 (ppmv)	NH ₃ 低減 (%)	
0.5	128	69	46	30

【0093】

実施例 12

部分燃焼または不完全燃焼で運転される FCC ユニット再生装置からの NH₃ 排出物を低減する添加物 D ~ I の活性を分解触媒単独の活性と比較した。再生装置試験ユニット (RTU) 中で NH₃ と CO とを O₂ の種々のレベルで反応させることにより、この実験を行った。RTU は、FCC ユニット再生装置の運転をシミュレーションするのに特別設計された実験室規模の反応器システムである。RTU は、記述が引用によりこの明細書に組み込まれている、G. Yaluris and A. W. Peters 「Studying the Chemistry of the FCCU Regenerator Under Realistic Conditions」, Designing Transportation Fuels for a Cleaner Environment, J. G. Reynolds and M. R. Khan, eds., p. 151, Taylor & Francis, 1999, ISBN: 1-56032-813-4 で詳細に述べられている。593 で 2 時間焼成した後、流動床反応器中 100% のスチームにより 816 で 4 時間不活性化された市販の FCC 触媒 (Grace Dav 40 50

i s o nから入手されるO C T A C A T (登録商標) - D C H)と各添加物を0.5重量レベルでブレンドした。分解触媒単独または添加物/分解触媒ブレンドを700で運転されるR T U反応器にフィードした。R T Uへのガスフィードは、ほぼ500ppmのN H₃、5000~5500ppmのC OおよびN₂中4%のO₂として添加された種々の量のO₂を含有し、残りが窒素であるN H₃とC Oの混合物であった。O₂含有ガスフィードを除く全ガスフィード流量は1000~1100s c c mであった。すべての添加物は99%を超えるN H₃の変換において有効であった。図2に見られるように、すべての添加物はN H₃のN Oへの変換の最少化にも有効である。しかしながら、添加物D、EおよびIはN H₃のN Oへの変換を最少とするのに最も有効である。他の窒素酸化物(例えば、N O₂またはN₂O)を検出せず、いかなるN H₃も分子状窒素に変換されるが、N Oに変換されないということを示した。

10

【0094】

実施例13

表3に示す同一の商用F C CフィードについてF C CユニットからのN O排出物を低減するための添加物Bの活性を完全燃焼の再生条件下D C R中で評価した。D C Rを再生装置中1%過剰のO₂で、そして705の再生装置で運転した。最初に、G r a c e D a v i s o nから入手される、ほぼ1800gの市販の分解触媒のS U P E R N O V A (登録商標) D M R +をD C Rに装填した。この分解触媒を流動床反応器中100%のsteamにより816で4時間水熱的に不活性化した。ユニットを安定化した後、オンラインのL e a r - S i e g l e r S O₂/N O分析器(S M 8 1 0 0 A)を用いて、ベースラインN O排出物データを収集した。引き続いて、95.25gの水熱的に不活性化されたS U P E R N O V A (登録商標) D M R +触媒と、循環式プロピレンスチーミング法(C P S)を用いてN iまたはV無添加で788で20時間不活性化された4.75gの市販の慣用のC O燃焼促進剤(G r a c e D a v i s o nから入手されるC P - 3(登録商標))からなる100gの触媒のブレンドをD C Rに添加した。C P S法は、記述が引用によりこの明細書に組み込まれている、L . T . B o o c k , T . F . P e t t i , a n d J . A . R u d e s i l l , 「C o n t a m i n a n t - M e t a l D e a c t i v a t i o n a n d M e t a l - D e h y d r o g e n a t i o n E f f e c t s D u r i n g C y c l i c P r o p y l e n e S t e a m i n g o f F l u i d C a t a l y t i c C r a c k i n g C a t a l y s t s」, D e a c t i v a t i o n a n d T e s t i n g o f H y d r o c a r b o n P r o c e s s i n g C a t a l y s t s , A C S S y m p o s i u m S e r i e s 6 3 4 , p . 1 7 1 (1 9 9 6) , I S B N 0 - 8 4 1 2 - 3 4 1 1 - 6に記述されている。N O排出物データを連続的に収集し、そしてユニットが再び安定化されたならば、26.25gの添加物Bと共に0.525gの不活性化されたC P - 3(登録商標)と183.75gの不活性化されたS u p e r N o v a (登録商標) D M R +触媒を含有するブレンドをD C Rに添加した。N O排出物データを表6に示す。添加物BがF C Cユニット再生装置中でN O排出物を低減するのに有効であるということがこれらのデータから見られる。

20

30

【0095】

【表6】

表6

完全燃焼モードで運転されるDCR再生装置中での添加物BによるNO低減

添加物レベル (重量%)	平衡触媒および添加された		NO低減 (%)
	0.25% CP-3による 平均NO排出物 (ppmv)	添加物Bで3時間後の NO排出物 (ppmv)	
1.25	263	180	32

10

【0096】

実施例14

RTU中でCOによるNOの低減を接触するための活性を測定することにより、FCU再生装置からのNO排出物を低減するための添加物D～Iの活性を評価した。593で2時間焼成した後、流動床反応器中100%のスチームにより816で4時間不活性化された市販の FCC 触媒の OCTACAT (登録商標) - DCH (Grace Davison から入手される) と各添加物を 0.5 重量レベルでブレンドした。分解触媒単独またはブレンドを 700 で運転される RTU 反応器にフィードした。この反応器へのガスフィードは、5000～5500 ppm の CO、500～550 ppm の NO および 4% の O₂ / N₂ として添加された種々の量の O₂ を含有し、残りが窒素である NH₃ と CO の混合物であった。O₂ 含有ガスフィードを除く全ガスフィード流量は 1000～1100 sccm であった。RTU 反応器中の条件が FCU 再生装置の還元および酸化領域をシミュレーションするように、この実験時の酸素量を変えた。結果を図3に示す。このデータは、添加物Gを例外として、すべての添加物がNO排出物の低減において有効であるということを示す。しかしながら、添加物D、EおよびIはNO排出物の低減において最も有効である。

20

【0097】

実施例15

ダビソン循環ライザー(DCR)中でコークス化された分解触媒を用いて、添加物E～JのCO酸化活性をRTU中で評価した。最初に Grace Davison (Columbia, MD) から入手される FCC 触媒の OCTACAT (登録商標) - DCH を流動床反応器中100%のスチームにより816で4時間水熱的に不活性化し、その後DCR中で循環して、FCCフィードと反応させることによりコークス化した。コークス化触媒の性質を下記の表7に示す。比較の目的で、CPS法を用いてNiまたはV無添加で788で20時間不活性化された慣用のCO燃焼促進剤(Grace Davison から入手される CP-3 (登録商標))のCO酸化活性も評価した。試験される各添加物をコークス化された分解触媒と0.2重量%(添加物E～J)または0.1重量%の添加物レベル(CP-3(登録商標))で混合した。次に、このコークス化触媒またはブレンドを700で運転されるRTU反応器の中にフィードし、そしてRTU反応器の流出物中に1.1%のO₂が存在するように、コークスを空気と窒素のガス混合物により燃焼した。反応器の流出物で測定されるCOは、接触分解条件下でのCO燃焼活性の尺度であり、そして存在するCOの実際の量は添加物のCO酸化活性に逆相関する。下記の表8に示す結果は、慣用のCO促進剤の2倍量で使用される場合でも添加物E～JがCO燃焼促進剤として有効でないということを示す。

30

40

【0098】

【表 7】

表7
実施例 15 で使用されるコークス化触媒の性質

SiO ₂	重量%	53.4
Al ₂ O ₃	重量%	43.5
RE ₂ O ₃	重量%	0.14
Na ₂ O	重量%	0.43
SO ₄	重量%	0.67
Fe ₂ O ₃	重量%	0.59
TiO ₂	重量%	0.99
C	重量%	0.87
表面積	m ² /g	189

10

【 0 0 9 9 】

【表 8】

表8

コークス化触媒とブレンドされた添加物 E ~ J および CP-3[®]による
RTU 中でのコークス化された FGC 触媒の再生時の CO 排出物

添加物	量 (重量%)	CO 排出物 (ppmv)
添加物なし		3440
CP-3 [®]	0.1	750
添加物 E	0.2	2100
添加物 F	0.2	1740
添加物 G	0.2	3520
添加物 H	0.2	3410
添加物 I	0.2	1850
添加物 J	0.2	3100

20

30

【 0 1 0 0 】

実施例と関連させ、そしてこれらの態様を参照することにより本発明を主として説明してきたが、前出の説明を考慮すれば、当分野の熟練者には多くの代替、改変および変形が明白であろう。したがって、添付の特許請求の範囲の精神および範囲内に入る、すべてのこのような代替、改変および変形を本発明内に包含するように意図されている。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 0 1 】

【図 1】図 1 は、実施例 2 で製造した添加物 B の、添加物を平衡分解触媒とブレンドした場合に、部分燃焼条件下で運転されるダビソン循環ライザー（「DCR」）の再生装置中で NH₃ を低減するための有効性のグラフ表示である。

【図 2】図 2 は、それぞれ実施例 4、5、6、7、8 および 9 で製造した添加物 D、E、

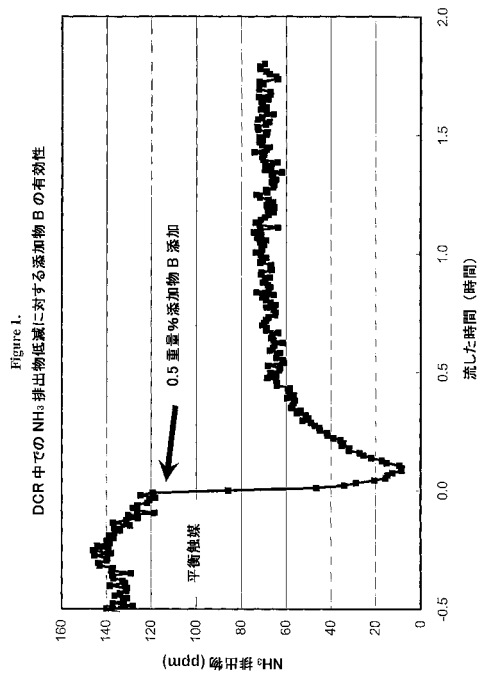
40

50

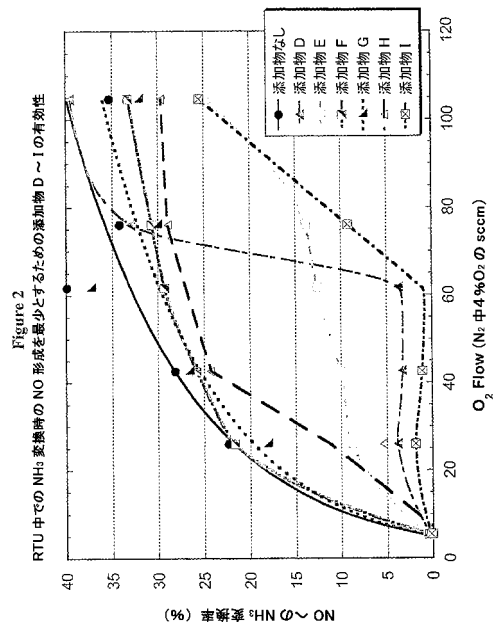
F、G、HおよびIの、再生装置試験ユニット(「RTU」)中でNH₃変換時にNO形成を低減するための有効性のグラフ表示である。

【図3】図3は、それぞれ実施例4、5、6、7、8および9で製造した添加物D、E、F、G、HおよびIの、RTU中でNOとCOとを反応させることによりNOを低減するための有効性のグラフ表示である。

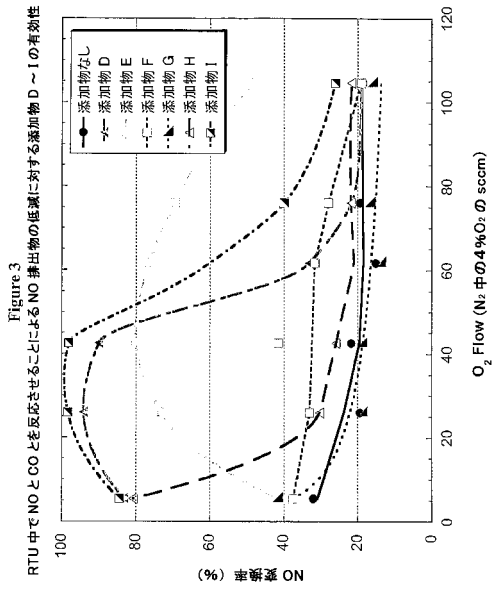
【図1】



【図2】



【 図 3 】



フロントページの続き

- (72)発明者 ルデシル, ジョン・アレン
アメリカ合衆国メリーランド州21044コロンビア・ヒルトツプレーン10824
- (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ェイ12071
- (72)発明者 クリシユナム-アテイ, メーナクシ・スンダラム
アメリカ合衆国メリーランド州21043エリコツトシテイ・ウオーキングステイツクロード5020

審査官 佐藤 哲

- (56)参考文献 国際公開第2005/005578(WO, A1)
特表2006-503699(JP, A)
特開平08-299794(JP, A)
特開平09-187657(JP, A)
特開平11-226360(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | | |
|------|-------|---------|
| B01D | 53/94 | |
| B01J | 21/00 | - 38/74 |
| C10G | 11/05 | |