

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5587185号
(P5587185)

(45) 発行日 平成26年9月10日 (2014.9.10)

(24) 登録日 平成26年8月1日 (2014.8.1)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 29/80 (2006.01)

B O 1 J 29/80 M

B O 1 J 35/10 (2006.01)

B O 1 J 35/10 3 O 1 A

C 1 O G 11/05 (2006.01)

C 1 O G 11/05

請求項の数 31 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2010-513623 (P2010-513623)
 (86) (22) 出願日 平成20年6月27日 (2008.6.27)
 (65) 公表番号 特表2010-531219 (P2010-531219A)
 (43) 公表日 平成22年9月24日 (2010.9.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2008/001241
 (87) 国際公開番号 W02009/000164
 (87) 国際公開日 平成20年12月31日 (2008.12.31)
 審査請求日 平成23年6月14日 (2011.6.14)
 (31) 優先権主張番号 200710118011.X
 (32) 優先日 平成19年6月27日 (2007.6.27)
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(73) 特許権者 503191287
 中国石油化工股▲ふん▼有限公司
 中華人民共和国100728北京市朝陽区
 朝陽門北大街22號
 (73) 特許権者 509059424
 中国石油化工股▲ふん▼有限公司石油化工
 科学研究院
 中華人民共和国100083北京市海淀区
 学院路18号
 (74) 代理人 110000338
 特許業務法人HARAKENZO WOR
 LD PATENT & TRADEMA
 RK

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接触分解触媒、ならびに、その製造および使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミナを含む基質と分子篩とを含有する、炭化水素油を接触分解するための触媒であって、

上記触媒の細孔分布が、100nm未満の大きさの細孔の容積に基づき、2nm未満の細孔が13～35%、2～4nmの細孔が10～37%、6～20nmの細孔が20～75%であることを特徴とする触媒。

【請求項 2】

上記触媒における4～6nmの細孔の容積が1～7%を占め、
 20～100nmの細孔の容積が1～27%を占めることを特徴とする請求項1に記載の炭化水素油を接触分解するための触媒。

【請求項 3】

上記6～20nmの細孔の容積と、上記2～4nmの細孔の容積との比率が0.54～7.5であることを特徴とする請求項1または2に記載の炭化水素油を接触分解するための触媒。

【請求項 4】

上記触媒における上記2nm未満の細孔の容積が13～23%を占め、
 上記触媒における2～4nmの細孔の容積が10～20%を占め、
 上記触媒における6～20nmの細孔の容積が42～75%を占めることを特徴とする請求項1または2に記載の炭化水素油を接触分解するための触媒。

10

20

【請求項 5】

上記触媒における 4 ～ 6 nm の細孔の容積が 1 ～ 5 % を占め、
20 ～ 100 nm の細孔の容積が 1 ～ 15 % を占めることを特徴とする請求項 4 に記載の炭化水素油を接触分解するための触媒。

【請求項 6】

上記 6 ～ 20 nm の細孔の容積と、上記 2 ～ 4 nm の細孔の容積との比率が 2 . 1 - 7 . 5 であることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の炭化水素油を接触分解するための触媒。

【請求項 7】

6 ～ 10 nm の細孔の容積が 15 ～ 27 % を占めることを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の炭化水素油を接触分解するための触媒。

10

【請求項 8】

上記触媒における上記 2 nm 未満の細孔の容積が 20 ～ 21 % を占め、
上記触媒における 2 ～ 4 nm の細孔の容積が 17 ～ 20 % を占め、
上記触媒における 6 ～ 20 nm の細孔の容積が 42 ～ 47 % を占めることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の炭化水素油を接触分解するための触媒。

【請求項 9】

上記触媒における 4 ～ 6 nm の細孔の容積が 3 ～ 5 % を占め、
20 ～ 100 nm の細孔の容積が 10 ～ 15 % を占めることを特徴とする請求項 8 に記載の炭化水素油を接触分解するための触媒。

20

【請求項 10】

上記 6 ～ 20 nm の細孔の容積と、上記 2 ～ 4 nm の細孔の容積との比率が 2 . 1 - 2 . 76 であることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の炭化水素油を接触分解するための触媒。

【請求項 11】

6 ～ 10 nm の細孔の容積が 22 ～ 25 % を占めることを特徴とする請求項 8 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の炭化水素油を接触分解するための触媒。

【請求項 12】

上記 6 ～ 20 nm の細孔の容積と、上記 2 ～ 4 nm の細孔の容積との比率が 0 . 5 - 4 であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の炭化水素油を接触分解するための触媒。

30

【請求項 13】

6 ～ 10 nm の細孔の容積が 10 ～ 50 % を占めることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の炭化水素油を接触分解するための触媒。

【請求項 14】

6 ～ 10 nm の細孔の容積が 15 ～ 40 % を占めることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の炭化水素油を接触分解するための触媒。

【請求項 15】

上記触媒における 6 ～ 20 nm の細孔の容積が 25 ～ 70 % を占めることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の炭化水素油を接触分解するための触媒。

40

【請求項 16】

上記触媒における 6 ～ 20 nm の細孔の容積が 30 ～ 60 % を占めることを特徴とする請求項 15 に記載の炭化水素油を接触分解するための触媒。

【請求項 17】

上記アルミナが、アルミナおよび/またはその前駆物質に由来しており、
上記アルミナの前駆物質が、擬ベーマイト、アルミナゾル、ホスホアルミナゾル、アルミニウム含有酸性塩、散布体構造を備えた水酸化アルミニウム、ギブサイト構造を備えた水酸化アルミニウム、および、バイエライト構造を備えた水酸化アルミニウムのうちの 1 つ以上であって、

上記アルミナが、アルミナ、アルミナ、アルミナ、および、アルミナのうちの

50

1つ以上であることを特徴とする請求項1ないし16のいずれか1項に記載の炭化水素油を接触分解するための触媒。

【請求項18】

上記アルミナの前駆物質が、擬ペーナイトであるか、あるいは、擬ペーナイトと、アルミナゾル、ホスホアルミナゾル、アルミニウム含有酸性塩、散布体構造を備えた水酸化アルミニウム、ギブサイト構造を備えた水酸化アルミニウム、および、バイエライト構造を備えた水酸化アルミニウムの中から選択される1つ以上のものとの混合物であることを特徴とする請求項17に記載の炭化水素油を接触分解するための触媒。

【請求項19】

上記基質が、IIIAおよびIVA族の非アルミニウム素子の酸化物、および、その前駆物質、ならびに粘土のうちの1つ以上をさらに含有することを特徴とする請求項1ないし18のいずれか1項に記載の炭化水素油を接触分解するための触媒。

10

【請求項20】

上記基質が、粘土、シリカゾル、水ガラス、および、シリカアルミナゲルのうちの1つ以上を含有することを特徴とする請求項19に記載の炭化水素油を接触分解するための触媒。

【請求項21】

上記触媒が、60～95wt.%の基質、5～40wt.%の分子篩を含有しており、上記分子篩が、25～100wt.%のMFI構造化ゼオライト、0～75wt.%のYゼオライト、および、0～20wt.%のゼオライトを含有する、請求項1ないし20のいずれか1項に記載の触媒。

20

【請求項22】

BET法によって測定される上記触媒における細孔の容積が、0.19～0.4ml/gであることを特徴とする請求項21に記載の触媒。

【請求項23】

BET法によって測定される上記触媒における細孔の容積が、0.19～0.26ml/gであることを特徴とする請求項22に記載の触媒。

【請求項24】

請求項1ないし23のいずれか1項に記載の接触分解触媒を製造する方法であって、アルミナおよび/またはその前駆物質を有する基質を分子篩と混合して混合物を得る混合ステップと、

30

上記混合物をスラリー化および噴霧乾燥するステップとを備えており、

上記混合ステップに細孔拡張剤が導入され、上記細孔拡張剤が、ホウ酸およびアルカリ金属塩の中から選択される1つ以上のものであり、上記基質の重量に基づき、上記細孔拡張剤と上記基質との重量比が、0.1:100～15:100であることを特徴とする方法。

【請求項25】

上記アルカリ金属塩が、K、Na、またはリチウムの可溶性塩のうちの1つ以上であることを特徴とする請求項24に記載の方法。

【請求項26】

40

上記アルカリ金属の可溶性塩が、ホウ酸塩、リン酸塩、サルフェート、硝酸エステル、炭酸塩、および塩酸塩のうちの1つ以上であることを特徴とする請求項25に記載の方法。

【請求項27】

IIA、IB、IIB、および、IVB族金属のハロゲン化物のうちの1つ以上が、上記基質と分子篩との混合ステップに導入され、導入された金属ハロゲン化物の量が、上記基質の重量に基づき、15%の重量を超えないことを特徴とする請求項26に記載の方法。

【請求項28】

上記金属ハロゲン化物が、IVBおよびIIA族金属のうちの1つ以上の金属のハロゲ

50

ン化物であることを特徴とする請求項 27 に記載の方法。

【請求項 29】

上記金属ハロゲン化物が、Ti および / または Mg のハロゲン化物であることを特徴とする請求項 28 に記載の方法。

【請求項 30】

リン酸が上記混合ステップにさらに導入されることを特徴とする請求項 24 に記載の方法。

【請求項 31】

炭化水素油と触媒とを接触させるステップを備えており、上記触媒が、請求項 1 ~ 23 のいずれか一項に記載の触媒を備えることを特徴とする接触分解方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭化水素油を接触分解するための触媒およびその製造方法、特に、軽質オレフィンを製造するための接触分解触媒およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

供給原料として石油炭化水素を用いた、接触分解、または、熱分解によって、軽質オレフィンを製造するための触媒は、3つのタイプに分けられる。第一タイプは、酸化物を基質に用いる担持金属触媒であり、例えばUS3,541,179、US3,647,682、DD225,135、および、SU1214,726に記載された触媒であり、当該触媒は、IIB、VB、VIIB、およびVIIIB族の金属素子を担持するために、 SiO_2 、 Al_2O_3 、または、他の酸化物を基質として使用する。この種類の触媒は、軽質の供給原料（沸点範囲220 未満）の接触分解によって軽質オレフィンの製造を行うのに適するのみである。第二タイプは、例えばUS3,725,495およびUS3,839,485に記載された触媒や、DD152,356に記載された触媒などの複合酸化物触媒である。上記US3,725,495およびUS3,839,485に記載された触媒は、主成分として ZrO_2 および / または HfO_2 を用いるとともに、活性アルミナと、 Cr_2O_3 、 MnO 、および Fe_2O_3 から選択される少なくとも1つの複合材料と、アルカリ金属酸化物またはアルカリ土類金属酸化物から選択される少なくとも1つの複合材料とを含有する。上記DD152,356に記載された触媒は、軽質オレフィンを製造するために、炭化水素油を分解する触媒として非晶質 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を用いる。第三タイプの触媒は、ゼオライトを含有する触媒、特に、MFI構造化ゼオライトを含有する触媒（5員環高シリカゼオライト）である。このタイプの触媒は、単独で、または、接触分解の添加剤として用いることができる。

20

30

【0003】

JP60-222428には、ZSM-5ゼオライトと Al_2O_3 とを含有する触媒を用いて、600~750 にて $\text{C}_5 \sim \text{C}_{25}$ パラフィンを接触分解することによって $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ を製造する方法が開示されている。

【0004】

40

CN1205306Cには、石油炭化水素を分解することによって軽質オレフィンを製造するための触媒が開示されている。当該触媒は、触媒の重量に基づき、0~70wt.%の粘土、5~99wt.%の無機酸化物、および、1~50wt.%のゼオライトを含有する。上記ゼオライトは、25~100wt.%のMFI構造化ゼオライト、および、0~75wt.%のY-ゼオライトであり、MFI構造化ゼオライトが、燐および遷移金属Mを含有するとともに、酸化物の質量に基づき、 $(0-0.3)\text{Na}_2\text{O} \cdot (0.3-5)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-10)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (0.7-15)\text{M}_x\text{O}_y \cdot (0-10)\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot (70-98)\text{SiO}_2$ の無水化学式を有する。このとき、MはFe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、およびMnから選択される1つまたは2つの金属である。

【0005】

50

CN1069016Aには、30～90wt.%のSiO₂、20～70wt.%のAl₂O₃、0.5～30%の重量のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の酸化物、および、1～30wt.%のフォージャサイトを含有する触媒を用いて、650～900にて重石油炭化水素を分解することによってエチレンを製造するための工程が開示されている。

【0006】

CN1093101Aには、軽質オレフィンを製造するための分解触媒が開示されており、当該触媒は、（触媒の重量に基づき）0～70%の粘土、5～99%の無機酸化物、および、1～50%のゼオライトからなる。このとき、ゼオライトは、0～25wt.%のREYまたは高シリカYゼオライトと、燐および希土類を含む75～100wt.%の5員環高シリカゼオライトとの混合物である。

10

【0007】

CN1048428Cには、石油炭化水素を軽質オレフィンに転換するための触媒が開示されている。当該触媒は、（触媒の重量のうち）0～70wt.%の粘土、5～90wt.%の無機酸化物、および、10～35wt.%のゼオライトからなる。このとき、ゼオライトは、燐および希土類含有の20～75wt.%の5員環高シリカゼオライト、20～75wt.%の高シリカYゼオライト、および、1～25wt.%の希土類含有のYゼオライトからなる。

【0008】

CN1222558Aには、触媒熱分解によって軽質オレフィンを製造するための触媒が開示されており、当該触媒は、（触媒の重量に基づき）下記の成分を有する。すなわち、10～70wt.%の粘土、5～85wt.%の無機酸化物、および、1～50wt.%のゼオライトであり、このとき、ゼオライトは、0～25wt.%のYゼオライト、燐およびアルミニウム、またはマグネシウムまたはカルシウム含有の75～100wt.%の5員環高シリカゼオライトである。当該高シリカゼオライトは、2～8%の燐、および、（酸化物に関して）0.3～3%のアルミニウムまたはマグネシウムまたはカルシウム含有のZSM-5、ZSM-8、または、ZSM-11型ゼオライトであり、シリカ/アルミニウム比率は15～60である。

20

【0009】

CN1069682Cには、重油の触媒熱分解によってエチレン、プロピレン、および、ブテンを製造するための柱状層間粘土触媒が開示されている。当該触媒は、30～75wt.%のアルミニウム架橋柱状層間粘土と、アルミニウムまたはシリコンまたはジルコニウム含有の10～40wt.%の無機酸化物結合剤と、5員環構造を有する0～30wt.%の高シリカゼオライトと、マグネシウム、アルミニウム、燐、スズ、ポリエチレングリコール、またはそれらの混合物、から選択される、0～10wt.%の修飾（改質）成分と、0～50wt.%のカオリン族の粘土とからなる。

30

【0010】

CN1660967Aには、触媒熱分解によってエチレンおよびポリエチレンの収率を増大させるための触媒が開示されている。当該触媒は、7～70wt.%の粘土、3～70wt.%のメソ細孔シリカアルミナ材料、5～80wt.%の無機酸化物、および、5～60wt.%のMFI構造化ゼオライトからなる。

40

【0011】

CN1354224Aには、高濃度の異性体アルカン、プロピレン、および、イソブタンを含むガソリンを製造するための接触分解触媒が開示されている。当該触媒は、触媒の重量に基づき、0～70wt.%の粘土、5～90wt.%の無機酸化物、および、1～50wt.%のゼオライトからなる。このとき、当該ゼオライトは、（1）シリカ/アルミナ比が5～15であるとともに、RE₂O₃に関して8～20%の希土類を含有する20～75%の高シリカYゼオライト、（2）シリカ/アルミナ比が16～50であるとともに、RE₂O₃に関して2～7wt.%の希土類を含有する20～75%の高シリカYゼオライト、および、（3）ゼオライトの重量に基づき、1～50%のゼオライト、または

50

、モルデナイトまたはZ R Pゼオライトの混合物である。この触媒を用いることによって、異性体アルカンの含有量が、プロピレンおよびイソブタンの製造量の増加に伴い、増加し得る。

【0012】

C N 1 5 6 6 2 6 7 Aには、エチレンおよびプロピレンを製造するための触媒熱分解方法が開示されている。当該方法は、予め加熱された石油炭化水素の供給原料をリフトパイプリアクタの中に注入するステップと、5員環高シリカゼオライト含有の熱触媒と供給原料とを接触させるステップと、触媒熱分解条件下で反応を行うステップと、反応生成物と使用済みの触媒とを分離させるステップとを有する。反応生成物は、生成物の分離のための後続の分離システムに運搬され、使用済みの触媒は、揮散された後でリアクタに戻され、再利用のために再生される。このとき、上記5員環高シリカゼオライトは、燐および遷移金属を含有する。

10

【0013】

C N 1 0 4 3 5 2 0 Aには、その基質が0 ~ 7 0 w t . %の粘土、5 ~ 9 9 w t . %の無機酸化物であるとともに、その活性成分が1 ~ 5 0 w t . %のZ S M - 5およびY型分子篩の混合物である分解触媒が開示されている。活性成分では、Z S M - 5が7 5 ~ 1 0 0 %の重量を占め、Y型分子篩が0 ~ 2 5 %を占める。

【0014】

C N 1 5 0 8 2 2 3 Aには、基質がアルミナを含有し、活性成分がモリブデンおよび/またはWおよびNiを有し、全細孔の容積のうち、2 ~ 6 n mの大きさの細孔が占める割合が7 0 ~ 9 0 %である、水素化触媒が開示されている。

20

【0015】

従来技術の触媒におけるマクロ孔の含有量は少ないため、これらの触媒は、重油を接触分解する場合には分解が不十分となり、そして、接触分解を用いた軽質オレフィンおよびプロピレンの製造に使用する場合には収率が低い。

【発明の概要】

【0016】

本発明によって解決すべき第一の技術的課題は、炭化水素油を接触分解するための触媒を提供することにある。解決すべき第二の技術的課題は、上記触媒を製造する方法を提供することにある。解決すべき第三の技術的課題は、接触分解において上記触媒を適用し、軽質オレフィンの収率を増大させることができる方法を提供することにある。

30

【0017】

本発明は、アルミナを含む基質と分子篩とを含有する、炭化水素油を接触分解するための触媒を提供する。本発明は、上記触媒の細孔分布が、1 0 0 n m未満の大きさの細孔の容積に基づき、2 n m未満の細孔が5 ~ 7 0 %、2 ~ 4 n mの細孔が5 ~ 7 0 %、4 ~ 6 n mの細孔が0 ~ 1 0 %、6 ~ 2 0 n mの細孔が2 0 ~ 8 0 %、および、2 0 ~ 1 0 0 n mの細孔が0 ~ 4 0 %であることを特徴とする。

【0018】

本発明は、下記のステップを有する、接触分解触媒の製造方法を提供する。すなわち、アルミナおよび/またはその前駆物質を有する基質を分子篩と混合するステップと、混合物をスラリーにして噴霧乾燥させるステップとを備える。本発明は、混合ステップにおいて細孔拡張剤が導入され、当該細孔拡張剤がホウ酸およびアルカリ金属塩の中から選択される1つ以上のものであることを特徴とする。基質の重量に基づき、細孔拡張剤と基質との重量比は、0 . 1 : 1 0 0 ~ 1 5 : 1 0 0である。

40

【0019】

本発明は、触媒と炭化水素油を接触させるステップを備える接触分解方法を提供する。本発明は、上記触媒が本発明に係る触媒を備えることを特徴とする。

【0020】

細孔拡張剤が本発明の触媒製造に導入されることから、マクロ孔の容積が増大し、その結果、重油を分解するための触媒能力、基質のコークス耐性およびコークス抵抗が上がり

50

、活性成分の利用率が上がり、失活後の分子篩における結晶化度の留保率が上がる。製造中に、金属ハロゲン化物が導入されるとき、触媒の耐摩耗性を上げることができる。本発明に係る接触分解方法は、重油分解能力が高く、そして、MFI構造化分子篩を含有する触媒を製造するとき、接触分解におけるプロピレンの収率が高い。例えば、本発明によって製造される触媒は、20wt.%の分子篩、および、80%の重量の基質を含有する。このとき、分子篩は、10wt.%のREHYゼオライト、および、90wt.%のZRPゼオライトを含有する。基質は、26wt.%の擬ペーマイトおよびアルミナゾル、69wt.%のカオリン、5%の重量のTiO₂を含有する。製造において、細孔拡張剤として硫酸カリウムが使用され、その量は、基質の重量の7.4%である。BET法によって計測される触媒の孔の大きさは、0.256ml/gであり、磨耗指数は2%の重量である。一方で、同量の分子篩を含有するDCC触媒を製造するための予備方法に従って製造される触媒の孔の容積は、0.185ml/gであり、磨耗指数は2%の重量である。30m.%の残留油+70%のVGOを供給原料として用いて、680の温度下、触媒/油の重量比が10、水/油の質量比が0.8:1、および、時間毎の空間速度重量が10h⁻¹という条件下で接触分解反応を行うとき、本発明の触媒は、21.88%の重量のプロピレン収率、1.09%の重量のコークス収率、および、1.05%の重量の重油収率を示す。一方で、従来技術の方法によって製造される触媒は、19.26%の重量のプロピレン収率、1.28%の重量のコークス収率、および、1.55%の重量の重油収率を示す。

10

【図面の簡単な説明】

20

【0021】

【図1】例1における触媒の細孔分布を示す。

【発明を実施するための形態】

【0022】

単数形の不定冠詞「a」および定冠詞「the」は、特に明示されない限りは、複数の指示対象をも含む。

【0023】

本発明に係る炭化水素油を接触分解するための触媒は、アルミナを含む基質と分子篩とを含有しており、上記触媒の細孔分布は、100nm未満の大きさの細孔の容積に基づき、2nm未満の細孔が5~70%、好適には5~60%であり、2~4nmの細孔が5~70%、好適には10~60%、より好適には15~50%であり、4~6nmの細孔が0~10%であり、6~20nmの細孔が20~80%、好適には25~70%、より好適には30~60%であり、さらに、20~100nmの細孔が0~40%である。

30

【0024】

本発明に係る触媒は、6~20nmの細孔の容積と2~4nmの細孔の容積との比率が0.5~4である。

【0025】

本発明に係る触媒における6~10nmの細孔の容積が、10~50%、好適には15~40%を占める。

【0026】

40

本発明に係る触媒は、好適には60~95wt.%の基質、および、5~40wt.%の分子篩を含有しており、上記分子篩が、25~100wt.%のMFI構造化ゼオライト、0~75wt.%のYゼオライト、および、0~20wt.%のゼオライトを含有する。アルミナおよび/またはその前駆物質由来の基質におけるアルミナ含有量は、5~100%の重量であり、他の基質成分の含有量は、95%の重量を超えない。BET法によって測定された上記触媒の細孔の容積は、0.19~0.4ml/gである。

【0027】

本発明に係る触媒では、上記基質は、アルミナまたはその前駆物質由来の、1つ以上のタイプのアルミナを含有しており、アルミナの含有量は、好適には5~80%の重量である。アルミナおよびその前駆物質は、好適には、アルミナゾル、ホスホアルミナゾル、(

50

アルミン酢酸、サルフェート、硝酸エステル、および、アルミニウムのハロゲン化物などの)アルミニウム含有酸性塩、アルミナ、アルミナ、アルミナ、および、アルミナ、擬ペーマイト構造を備えた水酸化アルミニウム、散布体構造を備えた水酸化アルミニウム、ギブサイト構造を備えた水酸化アルミニウム、バイエライト構造を備えた水酸化アルミニウムのうちの1つ以上である。より好適には、上記アルミナおよびその前駆物質は、擬ペーマイト、または、擬ペーマイトとアルミナおよびアルミナの他の前駆物質のうちの1つ以上との混合物である。

【0028】

本発明に係る触媒は、粘土、および、IIIA族およびIVA族の非アルミニウム素子の酸化物のうちの1つ以上を含有していてもよい。非アルミニウム素子の酸化物は、非アルミニウム素子の酸化物またはその前駆物質のうちの、1つ以上に由来するものである。例えば、シリカおよびその前駆物質は、シリカゾル、水ガラス、ケイ酸塩、シリカアルミナゾル、および、様々な有機シリコン化合物から選択される1つ以上のものであってもよく、好適には、水ガラスおよび/またはシリカゾルである。粘土および上記非アルミニウム酸化物の含有量は、基質に基づき、95%の重量を超えず、粘土の含有量は、好適には60%の重量を超えない。基質における非アルミニウム酸化物とアルミナ基質との重量比は、酸化物としての計算で1:(0.3~1)である。

【0029】

本発明に係る触媒では、上記ゼオライトは、MFI構造化ゼオライト、Yゼオライト、および、ゼオライトのうちの1つ以上である。上記Yゼオライトは、燐および/または希土類を含むYゼオライト、超安定Yゼオライト、燐および/または希土類を含む超安定ゼオライト、HYゼオライト、および、燐および/または希土類を含むHYゼオライトのうちの1つ以上である。より好適には、上記ゼオライトは、超安定Yゼオライト、REY、またはREHYのうちの1つ以上である。上記MFI構造化ゼオライトは、ZSM-5ゼオライト、ZRPゼオライト、それらの改質体の中から選択される1つ以上のものである。上記改質とは、例えばCN1465527Aに開示された燐および遷移金属を含有する改質化MFI構造化ゼオライトなどであり、燐によって改質されたZSM-5ゼオライト、ならびに、Fe、Co、およびNiから選択される遷移金属が、酸化物の質量において算出される化学式 $(0.0 - 0.3)Na_2O \cdot (0.5 - 5)Al_2O_3 \cdot (1.3 - 10)P_2O_5 \cdot (0.7 - 15)M_xO_y \cdot (70 - 97)SiO_2$ であり、このとき、xは、Mの原子番号であり、yは、Oの原子番号である。そして、MはFe、Co、およびNiのうちの一つである。

【0030】

本発明に係る触媒では、上記基質は、IIA、IB、IIBおよびIVB族金属のハロゲン化物由来の金属成分をも含む。上記金属成分の含有量は、基質の重量に基づき、15%の重量を超えず、好適には0.1~12%の重量、より好適には、0.1~6%の重量である。上記金属成分は、より好適には、IVB、IIA族の金属のうちの1つ以上であり、最も好適には、Tiおよび/またはMgである。基質が上記金属成分を含有する場合、触媒の耐磨耗性が上昇する。

【0031】

窒素吸着容積法によって測定される、本発明に係る触媒の孔の容積は、0.19~0.4ml/gであり、好適には、0.196~0.26ml/gである。窒素吸着容積法に関しては、“Yang Cuiding et al, Analytic Methods in Petroleum Chemical Industry”(RIPP Experimental Methods), Science press, 1990におけるanalytical method RIPP151-90を参照されたい。

【0032】

図1は、窒素吸着容積法によって測定される例1の触媒の細孔分布を示す。図面からわかるように、6~20nmにおいて明確な吸着ピークがあり、上記触媒が6~20nmの細孔を有することを示している。

【0033】

本発明に係る触媒製造方法では、上記細孔拡張剤と基質との重量比は、好適には 0.1 : 100 ~ 10 : 100 である。上記アルカリ金属塩は、好適には、ホウ酸塩、リン酸塩、サルフェート、硝酸エステル、炭酸塩、または塩酸塩といった、アルカリ金属 K、Na または Li の可溶性塩のうちの 1 つ以上である。

【0034】

本発明に係る触媒製造方法では、基質と分子篩とを混合してスラリー化する技術は当業者には周知である。基質と分子篩とを別々にスラリー化し、2つのスラリーを混合することが可能であり、あるいは、基質の製造において基質の一部を混合してスラリー化し、分子篩、および、残りの基質を導入してスラリー化することが可能であり、あるいは、分子篩スラリーの中に基質を導入してスラリー化することが可能である。上記細孔拡張剤は、噴霧乾燥の前にスラリーの中に導入される。細孔拡張剤が基質含有スラリーの中に導入されることが好ましい。細孔拡張剤を導入した後で、細孔拡張剤をスラリーの中に分配するために、スラリー化が行われる。スラリー化ステップは、少なくとも 5 分、好適には 10 ~ 90 分間行われる。細孔拡張剤を含有するスラリーは、細孔拡張剤が導入された後、50 ~ 80 の温度下で 0.5 ~ 3 時間静置して熟成される。

【0035】

本発明に係る触媒製造方法における混合ステップにおいて、リン酸を導入することができる。

【0036】

本発明に係る触媒製造方法では、IIA、IB、IIB、およびIVB族金属のハロゲンのうち1つ以上をスラリー化ステップに導入することができる。好適には、上記金属ハロゲンは、細孔拡張剤の導入後、かつ、噴霧乾燥前に、導入される。導入される金属ハロゲンの量は、基質の重量に基づき、15%の重量を超えず、好適には、0.1 ~ 12%の重量、および、より好適には、0.1 ~ 6%の重量である。上記金属ハロゲンは、IVBおよびIIA族金属のハロゲンのうちの1つ以上であり、より好適には、TiCl₄、MgF₂およびMgCl₂などのTiおよび/またはMgのハロゲンのうちの1つ以上である。金属ハロゲンの導入によって、製造された触媒の耐磨耗性を向上させることができる。

【0037】

本発明に係る触媒製造方法では、好適には、基質および分子篩の量は、最終的に得られる触媒が 60 ~ 95 wt.% の基質と、5 ~ 40 wt.% の分子篩とを備えるように構成されている。

【0038】

本発明に係る触媒製造方法では、上記アルミナは、好適には、アルミナ、アルミナ、アルミナ、および、アルミナのうちの1つ以上である。上記アルミナの前駆物質は、好適には、アルミナゾル、ホスホアルミナゾル、(アルミン酢酸、サルフェート、硝酸エステル、および、アルミニウムのハロゲン化物などの) 様々なアルミニウム含有酸性塩、擬ペーサイト構造を備えた水酸化アルミニウム、散布体構造を備えた水酸化アルミニウム、ギブサイト構造を備えた水酸化アルミニウム、および、パイエライト構造を備えた水酸化アルミニウムである。より好適には、上記アルミナの前駆物質は、擬ペーサイトであるか、または、アルミナゾル、ホスホアルミナゾル、散布体構造を備えた水酸化アルミニウム、ギブサイト構造を備えた水酸化アルミニウム、および、パイエライト構造を備えた水酸化アルミニウムから選択された1つ以上ものとの混合物である。上記アルミナおよび/またはその前駆物質は、擬ペーサイトであるか、あるいは、アルミナまたは他のアルミナ前駆物質のうちの1つ以上と擬ペーサイトとの混合物であることが好適である。より好適には、上記基質が擬ペーサイトおよびアルミナゾルを含有する。好適には、基質における擬ペーサイトの含有量は、基質の重量に基づき、5 ~ 95%の重量である。

【0039】

本発明に係る触媒製造方法では、上記基質は、非アルミニウム無機酸化基質および粘土のうちの1つ以上などの他の接触分解触媒において一般的に使用される基質を含有してもよい。上記非アルミニウム無機酸化基質は、好適には、IIIAおよびIVA族素子

10

20

30

40

50

の酸化物、ならびに、それらの前駆物質のうちの1つ以上であり、より好適には、シリコン酸化物、ホウ素酸化物、スズ酸化物、鉛酸化物、ガリウム酸化物、および、インジウム酸化物、ならびに、それらの酸化前駆物質のうちの1つ以上である。好適には、様々な成分の量は、アルミナおよび/またはその前駆物質の含有量は、アルミナで計算して、5～100%の重量であるように構成されている。すなわち、非アルミナ無機酸化物の含有量は、酸化物で計算して、95%を超えず、粘土の含有量は、基質の重量に基づき、95%の重量を超えない。より好適には、アルミナおよび/またはその前駆物質の含有量は、5～80%の重量であり、粘土の含有量は、60%の重量を超えない。

【0040】

本発明に係る触媒製造方法では、シリコンの酸化物、および、それらの前駆物質は、シリカゲル、シリカゾル、シリカヒドロゾル、水ガラス、ケイ酸塩、有機シリコン化合物、シリカアルミナゾル、および、シリカアルミナゲルのうちの1つ以上である。

10

【0041】

本発明に係る触媒製造方法では、上記粘土は、カオリン、ハロイサイト、モンモリロナイト、珪藻土、エンドライト、石炭石、レクトライト、海泡石、アタパルジャイト、ハイドロタルサイト、および、ベントナイトのうちの1つ以上など、接触分解に一般的に用いられるもののうちの1つ以上の粘土である。

【0042】

本発明に係る触媒調整方法では、上記分子篩は、接触分解に一般的に使用される分子篩、好適には、MFI構造化ゼオライト、または、MFI構造化ゼオライトとY型分子篩およびゼオライトのうちの1つ以上との混合物、から選択される1つ以上のものである。

20

【0043】

本発明に係る触媒製造方法において、上記噴霧乾燥は従来技術では周知であり、当該乾燥に関して特別な要件はない。例えば、噴霧乾燥における排ガスの温度は100～300である。

【0044】

本発明に係る触媒製造方法は、焼成、洗浄および乾燥ステップを備えていてもよい。上記焼成、洗浄および乾燥ステップは、従来技術では周知のものであり、それらのステップに関して特別な要件はない。例えば、焼成温度は300～700であり、乾燥温度は100～300であり、触媒における酸化ナトリウムの含有量が0.5%の重量以下になるまで、触媒を脱イオン水で洗浄する。

30

【0045】

本発明に係る接触分解方法では、触媒と炭化水素油とを接触させるための条件は、従来技術では周知である。例えば、接触温度は400～750である。本発明の接触分解方法によると、使用される触媒は、MFI構造化ゼオライトを含有しており、反応温度は、好適には480～560であり、蒸気と原料油との反応の比率が0.7～14:1である間に、蒸気が導入される。

【0046】

瞬間接触分解方法によると、本発明によって提供される触媒の他に、上記触媒は、他の分解触媒を含有していてもよい。例えば、本発明に係る触媒がMFI構造化ゼオライトを含有するとき、本発明に係る触媒は、単独で用いられてもよく、あるいは、他の分解触媒を混合した後で、軽質オレフィンを製造するための添加剤として用いられてもよい。添加剤として用いる場合、本発明に係る触媒の含有量は、触媒の総重量に基づき、1～30%の重量、好適には5～30%の重量である。

40

【0047】

本発明の触媒製造方法を用いて、マクロ孔基質を有する分解触媒を製造することができる。本発明に係る触媒は、炭化水素油の接触分解における添加剤または触媒として使用することができる。当該触媒は、重油の接触分解に特に適する。上記炭化水素油は、例えば、大気ガス油、真空ガス油、大気残留油、および、真空残留油を含む。本発明に係る方法は、軽質オレフィン、特にプロピレンを製造するのに用いることができる。

50

【 0 0 4 8 】

本発明は、限定するわけではないが、下記の例を用いて示される。

【 0 0 4 9 】

例および比較例では、Z R P ゼオライト、R E H Y ゼオライト、および ゼオライトは、Catalyst Plant, Qilu Petrochemicals Co.の全製品であり、Z R P ゼオライトは、モル比が30である $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ を有し、2.0 wt. %の RE_2O_3 および4.0 wt. %の P_2O_5 を含有する。磨耗指数および孔の容積を決定に関しては、“Yang Cuiding et al, Analytic Methods in Petroleum Chemical Industry” (RIPP Experimental Method), Science press, 1990における、RIPP29-90 および、RIPP151-90を参照する。

【 0 0 5 0 】

< 例 1 >

カチオンを除去した20 kgの脱カチオン水を11.9 kgの擬ベーマイト(63%の重量の固形含有量を備えた、Shandong Aluminum Plant製の工業製品)と混合した。混合物をスラリー化して、塩酸を用いてpH値が3になるように調整した。72.6 kgの脱カチオン水を38.7 kgのハロイサイト(72.3%の重量の固形含有量を備えた、Suzhou Porcelain Clay Co.製の工業製品)と混合し、5分間スラリー化を行ってから、分析上純粋な1.75 kgのホウ酸カリウムを加えた。混合物は、15分間スラリー化される。上記2つのスラリーは、均一に混合されるとともに攪拌され、塩酸を用いてpH値を調節して2~4に保ちながら、熟成のために、65℃で1.5時間静置した。それから、温度を55℃まで下げ、13.5 kgのアルミナゾル(21.7%の重量 Al_2O_3 を備えたCatalyst Plant, Qilu Petrochemicals Co.製の製品)を加えた。混合物は、40分間攪拌され、2.0 kgのR E H Y ゼオライトおよび9.0 kgのZ R P ゼオライトを含有する、32.1 kgの分子篩スラリーが加えられた。2 kgの TiCl_4 を加え、混合物を均一に攪拌した。結果生じたスラリーは、噴霧乾燥され、Naの自由イオンを除去するために洗浄され、乾燥後に触媒Aが得られた。細孔分布を表1に示す。

【 0 0 5 1 】

< 例 2 >

20 kgの脱カチオン水を11.9 kgの擬ベーマイト(63%の重量の固形成分含有量を備えた、Shandong Aluminum Plant製の工業製品)と混合した。混合物をスラリー化し、塩酸を用いてpH値が3になるように調整した。72.6 kgの脱カチオン水を38.7 kgのハロイサイト(72.3%の重量の固形含有量を備えた、Suzhou Porcelain Clay Co.製の工業製品)と混合し、5分間スラリー化を行ってから、工業的に純粋な98 wt %の硫酸カリウムを3 kg加えた。混合物を15分間スラリー化した。上記2つのスラリーは、均一に混合されるとともに攪拌され、塩酸を用いてpH値を調節して2~4に保ちながら、熟成のために、65℃で1.5時間静置した。それから、温度を55℃まで下げ、13.5 kgのアルミナゾル(21.7%の重量 Al_2O_3 を備えたCatalyst Plant, Qilu Petrochemicals Co.製の製品)を加えた。混合物は、40分間攪拌され、1.0 kgのR E H Y ゼオライト、8.5 kgのZ R P ゼオライト、および、0.5 kgのゼオライトを含有する、32.1 kgの分子篩スラリーが加えられた。5 kgの TiCl_4 が加えられ、混合物を均一に攪拌した。結果生じたスラリーは、噴霧乾燥され、Naの自由イオンを除去するために洗浄され、乾燥後に触媒Bが得られた。細孔分布を表1に示す。

【 0 0 5 2 】

< 例 3 >

20 kgの脱カチオン水を11.9 kgの擬ベーマイト(63%の重量の固形成分含有量を備えた、Shandong Aluminum Plant製の工業製品)と混合した。混合物をスラリー化し、塩酸を用いてpH値が3になるように調整した。72.6 kgの脱カチオン水を38.7 kgのハロイサイト(72.3%の重量の固形含有量を備えた、Suzhou Porcelain Clay Co.製の工業製品)と混合し、5分間スラリー化を行ってから、15.0 kgの水ガラス(19.9%の重量の SiO_2 の含有量を備えた、Catalyst Plant, Qilu Petrochemi

10

20

30

40

50

cals Co.製の製品)を加えた。混合物を15分間スラリー化し、塩酸を用いてpH値が3になるように調整し、3kgの硫酸カリウムを加えて、15分間スラリー化を行った。上記2つのスラリーは、均一に混合されるとともに攪拌され、塩酸を用いてpH値を調節して2~4に保ちながら、熟成のために、65℃で1.5時間静置した。それから、温度を55℃まで下げ、13.5kgのアルミナゾル(21.7%の重量Al₂O₃を備えたCatalyst Plant, Qilu Petrochemicals Co.製の製品)を加えた。混合物は、40分間攪拌され、1.0kgのREHYゼオライト、8.5kgのZRPゼオライト、および、0.5kgのゼオライトを含有する、32.1kgの分子篩スラリーが加えられた。5kgのTiCl₄が加えられ、混合物を均一に攪拌した。スラリーは、噴霧乾燥されるとともに成形され、Naの自由イオンを除去するために洗浄され、乾燥後に触媒Cが得られた。細孔分布を表1に示す。

10

【0053】

<例4>

20kgの脱カチオン水を11.9kgの擬ベーマイト(63%の重量の固形成分含有量を備えた、Shandong Aluminum Plant製の工業製品)と混合した。混合物をスラリー化し、塩酸を用いてpH値が3になるように調整した。72.6kgの脱カチオン水を38.7kgのハロイサイト(72.3%の重量の固形含有量を備えた、Suzhou Porcelain Clay Co.製の工業製品)と混合し、5分間スラリー化を行ってから、解析的に純粋な1.75kgのホウ酸を加えた。混合物を15分間スラリー化した。上記2つのスラリーは、均一に混合されるとともに攪拌され、塩酸を用いてpH値を調節して2~4に保ちながら、熟成のために、65℃の状態を1.5時間維持した。それから、温度を60℃まで下げ、13.5kgのアルミナゾル(21.7%の重量Al₂O₃を備えたCatalyst Plant, Qilu Petrochemicals Co.製の製品)を加えた。混合物は、40分間攪拌され、2.0kgのREHYゼオライト、および、9.0kgのZRPゼオライトを含有する、32.1kgの分子篩スラリーが加えられた。結果生じたスラリーは、噴霧乾燥され、Naの自由イオンを除去するために洗浄され、乾燥後に触媒Dが得られた。細孔分布を表1に示す。

20

【0054】

<例5>

20kgの脱カチオン水を9.9kgの擬ベーマイト(63%の重量の固形成分含有量を備えた、Shandong Aluminum Plant製の工業製品)と混合した。混合物をスラリー化し、塩酸を用いてpH値が3になるように調整した。72.6kgの脱カチオン水を38.7kgのハロイサイト(72.3%の重量の固形含有量を備えた、Suzhou Porcelain Clay Co.製の工業製品)と混合し、5分間スラリー化を行ってから、解析的に純粋な4.01kgのホウ酸カリウムを加えた。混合物を15分間スラリー化した。上記2つのスラリーは、均一に混合されるとともに攪拌され、pH値を2~4に保ちながら、熟成のために、65℃の状態を1.5時間維持した。それから、温度を55℃まで下げ、13.5kgのアルミナゾル(21.7%の重量のAl₂O₃を備えたCatalyst Plant, Qilu Petrochemicals Co.製の製品)を加えた。混合物は、40分間攪拌され、1.0kgのREHYゼオライト、および、5.2kgのZRPゼオライトを含有する、18.7kgの分子篩スラリーが加えられた。4kgのTiCl₄を加え、混合物を均一に攪拌した。結果生じたスラリーは、噴霧乾燥され、Naの自由イオンを除去するために洗浄され、乾燥後に触媒Eが得られた。細孔分布を表1に示す。

30

40

【0055】

<例6>

20kgの脱カチオン水を14.9kgの擬ベーマイト(63%の重量の固形成分含有量を備えた、Shandong Aluminum Plant製の工業製品)と混合した。混合物をスラリー化し、塩酸を用いてpH値が3になるように調整した。72.6kgの脱カチオン水を38.7kgのハロイサイト(72.3%の重量の固形含有量を備えた、Suzhou Porcelain Clay Co.製の工業製品)と混合し、混合物を5分間スラリー化した。それから、産業上純粋な98%の硫酸カリウム1.6kgを加え、混合物を15分間スラリー化した。上記2

50

つのスラリーは、均一に混合されるとともに攪拌され、pH値を2～4に保ちながら、熟成のために、65℃の状態を1.5時間維持した。それから、温度を55℃まで下げ、13.5kgのアルミナゾル(21.7%の重量 Al_2O_3 を備えたCatalyst Plant, Qilu Petrochemicals Co.製の製品)を加えた。混合物は、40分間攪拌され、1.5kgのREHYゼオライト、11.3kgのZRPゼオライト、および、1kgのゼオライトを含有する、45.1kgの分子篩スラリーが加えられた。3kgの $TiCl_4$ を加え、混合物を均一に攪拌した。スラリーは、噴霧乾燥されるとともに成形され、Naの自由イオンを除去するために洗浄され、乾燥後に触媒Fが得られた。細孔分布を表1に示す。

【0056】

<例7>

20kgの脱カチオン水を14.9kgの擬ベーマイト(63%の重量の固形成分含有量を備えた、Shandong Aluminum Plant製の工業製品)と混合した。混合物をスラリー化し、塩酸を用いてpH値が3になるように調整した。72.6kgの脱カチオン水を38.7kgのハロイサイト(72.3%の重量の固形含有量を備えた、Suzhou Porcelain Clay Co.製の工業製品)と混合し、5分間スラリー化を行った。それから、産業上純粋な98%の硫酸カリウム2.6kgを加え、混合物を15分間スラリー化した。上記2つのスラリーは、均一に混合されるとともに攪拌され、塩酸を用いてpH値を調節して2～4に保ちながら、熟成のために、65℃の状態を1.5時間維持した。それから、温度を55℃まで下げ、15.5kgのアルミナゾル(21.7%の重量 Al_2O_3 を備えたCatalyst Plant, Qilu Petrochemicals Co.製の製品)を加えた。混合物は、40分間攪拌され、0.5kgのREHYゼオライト、6.3kgのZRPゼオライト、および、1.5kgのゼオライトを含有する、22.1kgの分子篩スラリーが加えられた。3kgの $TiCl_4$ を加え、混合物を均一に攪拌した。スラリーは、噴霧乾燥されるとともに成形され、Naの自由イオンを除去するために洗浄され、乾燥後に触媒Gが得られた。細孔分布を表1に示す。

【0057】

<比較例1>

触媒は、DCC工業触媒の製造方法(CN1048428Cにおける方法)に従って製造される。

【0058】

92.6kgの脱カチオン水を38.7kgのハロイサイト(72.3%の重量の固形含有量を備えた、Suzhou Porcelain Clay Co.製の工業製品)と混合し、混合物をスラリー化した。それから、15.9kgの擬ベーマイトを加え、塩酸を用いてpH値が3になるように調整した。混合物を均一に攪拌した。それから、熟成のために、混合物を65℃の温度下で1時間維持し、そのpH値を2～4に保った。温度を55℃まで下げ、13.5kgのアルミナゾルを加えた。混合物を40分間攪拌し、1.0kgのREHYゼオライト、および、9.0kgのZRPゼオライトを含有する、32.1kgの分子篩スラリーを加えた。混合物は、スラリー化されるとともに噴霧乾燥および成形され、Naの自由イオンを除去するために洗浄され、乾燥後に、比較触媒DB-1が得られた。細孔分布を表1に示す。

【0059】

<比較例2>

20kgの脱カチオン水を11.9kgの擬ベーマイト(63%の重量の固形成分含有量を備えた、Shandong Aluminum Plant製の工業製品)と混合した。混合物をスラリー化し、塩酸を用いてpH値が3になるように調整した。72.6kgの脱カチオン水を38.7kgのハロイサイト(72.3%の重量の固形含有量を備えた、Suzhou Porcelain Clay Co.製の工業製品)と混合し、混合物を5分間スラリー化した。上記2つのスラリーは、均一に混合されるとともに攪拌され、pH値を2～4に保ちながら、熟成のために、65℃の状態を1.5時間維持された。それから、温度を55℃まで下げ、13.5kgのアルミナゾル(21.7%の重量 Al_2O_3 を備えたCatalyst Plant, Qilu Petrochemic

10

20

30

40

50

als Co.製の製品)を加えた。混合物は、40分間攪拌され、1.0kgのREHYゼオライト、8.5kgのZRPゼオライト、および、0.5kgのゼオライトを含有する、32.1kgの分子篩スラリーが加えられた。5kgの $TiCl_4$ を加え、混合物を均一に攪拌した。結果生じたスラリーは、噴霧乾燥されるとともに成形され、Naの自由イオンを除去するために洗浄され、乾燥後に触媒サンプルDB-2が得られた。

【0060】

磨耗指数、孔の容積、および、触媒A-G、および、DB-1、DB-2の結晶化度を表2に示す。

【0061】

<例8-例9>

触媒サンプルA-Bは、反応温度680の温度下で、30m.%の残留油+70m.%のワックスオイル(その特性を表3に示す)を供給原料として用いた小型の固定式流動床に基づいて算出した。このとき、触媒/油の重量比は10であり、水/油の質量比は0.8:1、時間毎の空間速度重量は $10h^{-1}$ を示した。触媒は、800の温度下で17時間、100%の蒸気によって前処理されており、触媒の荷重は180gである。算出結果を表4に示す。

【0062】

<比較例3>

触媒DB-1は、例8における方法に従って算出される。算出結果を表4に示す。

【0063】

【表1】

例番号	1	2	3	4	5	6	7	比較例1	比較例2
触媒番号	A	B	C	D	E	F	G	DB-1	DB-2
2nm未満	21	20	23	21	13	35	15	22	18
2-4nm	17	20	16	25	10	35	37	70	74
4-6nm	5	3	3	2	1	7	1	3	2
6-20nm	47	42	52	45	75	20	20	4.5	5
6-10nm	25	22	27	20	15	15	16	3	3
20-100nm	10	15	6	7	1	3	27	0.5	1
6-20nm/2-4nm	2.76	2.10	3.25	1.80	7.50	0.57	0.54	0.064	0.068

【0064】

【表 2】

例番号	比較例 1	比較例 2	1	2	3	4	5	6	7
触媒番号	DB-1	DB-2	A	B	C	D	E	F	G
Al, %	2.0	1.0	1.5	2.0	1.9	2.9	1.0	1.9	2.7
V _{BET} , ml/g	0.185	0.190	0.238	0.256	0.247	0.240	0.236	0.241	0.257
ACR, % (未使用の 触媒の 結晶構造)	15.6	15.4	16.6	16.3	16.4	16.1	16.6	16.2	15.3
ACR, % (800°C/17h 失活)	11.4	11.2	13.8	13.3	13.5	13.4	13.2	13.5	11.9

【 0 0 6 5 】

【表 3】

密度 (20℃), g/cm ³		0.9006
動粘性 (100℃), mm ² /s		11.0
コンラッドソン残留炭素, wt%		3.14
元素組成, wt%	C	85.7
	H	12.8
	N	0.38
	S	0.77
族組成 (炭化水素種), wt%	飽和炭化水素	57.5
	芳香族化合物	24.5
	ゴム	16.9
	アスファルテン	1.1
金属含有量, ppm	Ni	5.0
	V	0.8
沸騰範囲, °C	IBP	—
	5%	217
	40%	396
	70%	456
特性係数		12.0

10

20

30

【 0 0 6 6 】

【表 4】

例番号	比較例3	8	9
触媒番号	DB-1	A	B
乾性ガス, wt%	3.86	4.41	4.07
水素, wt%	0.06	0.08	0.05
メタン, wt%	0.42	0.46	0.40
エタン, wt%	0.31	0.33	0.28
エチレン, wt%	3.06	3.54	3.59
液化石油ガス, wt%	43.67	45.24	48.34
プロパン, wt%	2.04	2.22	2.10
プロピレン, wt%	19.26	21.08	21.88
n - ブタン, wt%	1.19	1.15	1.23
イソブタン, wt%	5.55	5.34	5.45
ブタン-1, wt%	2.74	2.76	3.07
イソブタン, wt%	6.45	6.5	7.40
シスブタン-2, wt%	2.71	2.57	3.06
トランスブタン-2, wt%	3.74	3.62	4.15
ガソリン, wt%	43.34	40.55	40.36
軽油, wt%	6.29	7.1	5.21
重油, wt%	1.55	1.41	1.05
コークス, wt%	1.28	1.27	1.09
転化 wt%	92.14	91.47	93.74

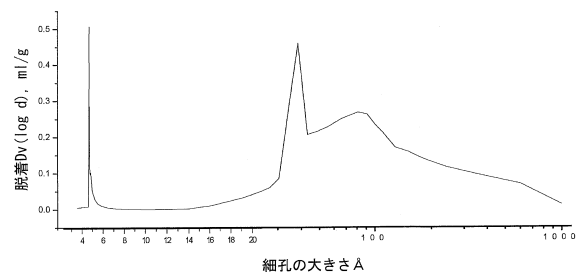
10

20

30

40

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 龍軍
中華人民共和国 1 0 0 0 8 3 北京市海淀区学院路 1 8 号
- (72)発明者 劉宇鍵
中華人民共和国 1 0 0 0 8 3 北京市海淀区学院路 1 8 号
- (72)発明者 田輝平
中華人民共和国 1 0 0 0 8 3 北京市海淀区学院路 1 8 号
- (72)発明者 趙留周
中華人民共和国 1 0 0 0 8 3 北京市海淀区学院路 1 8 号
- (72)発明者 朱玉霞
中華人民共和国 1 0 0 0 8 3 北京市海淀区学院路 1 8 号
- (72)発明者 陳振宇
中華人民共和国 1 0 0 0 8 3 北京市海淀区学院路 1 8 号
- (72)発明者 許 ゆん
中華人民共和国 1 0 0 0 8 3 北京市海淀区学院路 1 8 号
- (72)発明者 范 菁
中華人民共和国 1 0 0 0 8 3 北京市海淀区学院路 1 8 号

審査官 佐藤 哲

- (56)参考文献 特開昭 5 9 - 1 9 6 7 4 5 (J P , A)
特表 2 0 0 4 - 5 2 8 9 6 3 (J P , A)
特開昭 5 6 - 0 9 1 8 4 1 (J P , A)
特表 2 0 0 8 - 5 0 1 5 2 2 (J P , A)
特開昭 6 2 - 0 3 3 5 4 7 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 9 7 9 1 8 (J P , A)
特表 2 0 0 6 - 5 0 3 6 8 9 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 7 8 5 6 7 (J P , A)
特表 2 0 0 5 - 5 3 6 3 4 3 (J P , A)
特表 2 0 0 8 - 5 1 8 7 6 0 (J P , A)
特開昭 6 1 - 2 7 8 5 9 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
C 1 0 G 1 1 / 0 5