

(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 1

B 01 J 29/80 (2006.01)

B 01 J 29/80

M

B 01 J 35/10 (2006.01)

B 01 J 35/10

301A

C 10 G 11/05 (2006.01)

C 10 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) 國際出願番号 PCT/CN2008/001241  
 (87) 國際公開番号 WO2009/000164  
 (87) 國際公開日 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 HARA KENZO WOR  
 LD P A T E N T & T R A D E M A  
 R K

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つて、

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。

10

## 【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。

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、擬ベーマイトであるか、あるいは、擬ベーマイトと、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のいずれか一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、0.19～0.4m<sup>2</sup>/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、0.19～0.26m<sup>2</sup>/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】

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。

40

【請求項27】

IIIA、IIB、IIIB、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IIIA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 US 3,541,179、US 3,647,682、DD 225,135、および、SU 1214,726 に記載された触媒であり、当該触媒は、IIIB、VB、VIIIB、およびVIIIB 族の金属素子を担持するために、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、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 US 3,725,495 および US 3,839,485 に記載された触媒や、DD 152,356 に記載された触媒などの複合酸化物触媒である。上記 US 3,725,495 および US 3,839,485 に記載された触媒は、主成分として ZrO<sub>2</sub> および / または HfO<sub>2</sub> を用いるとともに、活性アルミナと、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO、および Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 DD 152,356 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 SiO<sub>2</sub> · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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

【0003】

JP 60-222428 には、ZSM-5 ゼオライトと Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含有する触媒を用いて、600 ~ 750 にて C<sub>5</sub> ~ C<sub>25</sub> パラフィンを接触分解することによって C<sub>2</sub> ~ C<sub>4</sub> を製造する方法が開示されている。

30

【0004】

40

CN 1205306C 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 ~ 70 wt. % の粘土、5 ~ 99 wt. % の無機酸化物、および、1 ~ 50 wt. % のゼオライトを含有する。上記ゼオライトは、25 ~ 100 wt. % のMFI 構造化ゼオライト、および、0 ~ 75 wt. % 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)Na<sub>2</sub>O · (0.3-5)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (1-10)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · (0.7-1.5)M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> · (0-1.0)RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (70-98)SiO<sub>2</sub> 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

C N 1 0 6 9 0 1 6 A には、 3 0 ~ 9 0 w t . % の S i O<sub>2</sub> 、 2 0 ~ 7 0 w t . % の A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 、 0 . 5 ~ 3 0 % 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 ~ 3 0 w t . % の フォージャサイト を 含有 する 触媒 を 用いて 、 6 5 0 ~ 9 0 0 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 。

【 0 0 0 6 】

C N 1 0 9 3 1 0 1 A 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 ~ 7 0 % の 粘土 、 5 ~ 9 9 % の 無機酸化物 、 および 、 1 ~ 5 0 % の ゼオライト から なる 。 このとき 、 ゼオライト は 、 0 ~ 2 5 w t . % の R E Y または 高シリカ Y ゼオライト と 、 燐 および 希土類 を 含む 7 5 ~ 1 0 0 w t . % の 5 員環高シリカゼオライト との 混合物 である 。 10

【 0 0 0 7 】

C N 1 0 4 8 4 2 8 C 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 ~ 7 0 w t . % の 粘土 、 5 ~ 9 0 w t . % の 無機酸化物 、 および 、 1 0 ~ 3 5 w t . % 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 2 0 ~ 7 5 w t . % の 5 員環高シリカゼオライト 、 2 0 ~ 7 5 w t . % の 高シリカ Y ゼオライト 、 および 、 1 ~ 2 5 w t . % の 希土類 含有 の Y ゼオライト から なる 。

【 0 0 0 8 】

C N 1 2 2 2 5 5 8 A 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 、 1 0 ~ 7 0 w t . % の 粘土 、 5 ~ 8 5 w t . % の 無機酸化物 、 および 、 1 ~ 5 0 w t . % の ゼオライト で あり 、 このとき 、 ゼオライト は 、 0 ~ 2 5 w t . % 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 7 5 ~ 1 0 0 w t . % 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 關して ) 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 Z S M - 5 、 Z S M - 8 、 または 、 Z S M - 1 1 型 ゼオライト で あり 、 シリカ / アルミニウム 比率 は 1 5 - 6 0 で ある 。

【 0 0 0 9 】

C N 1 0 6 9 6 8 2 C 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 、 3 0 ~ 7 5 w t . % 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 1 0 ~ 4 0 % w t . % の 無機酸化物 結合剤 と 、 5 員環構造 を 有する 0 ~ 3 0 w t . % 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 ~ 1 0 w t . % の 修飾 (改質 ) 成分 と 、 0 ~ 5 0 w t . % の カオリン族 の 粘土 と から なる 。

【 0 0 1 0 】

C N 1 6 6 0 9 6 7 A 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 ~ 7 0 w t . % の 粘土 、 3 ~ 7 0 w t . % の メソ細孔シリカアルミナ 材料 、 5 ~ 8 0 w t . % の 無機酸化物 、 および 、 5 ~ 6 0 w t . % の M F I 構造化ゼオライト から なる 。

【 0 0 1 1 】

C N 1 3 5 4 2 2 4 A 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 ~ 7 0 w t . % の 粘土 、 5 ~ 9 0 w t . % の 無機酸化物 、 および 、 1 ~ 5 0 w t . % 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 - 1 5 で ある と とも に 、 R E<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に 關して 8 ~ 2 0 % の 希土類 を 含有 する 2 0 ~ 7 5 % の 高シリカ Y ゼオライト 、 (2) シリカ / アルミナ 比 が 1 6 - 5 0 で ある と とも に 、 R E<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に 關して 2 ~ 7 w t . % の 希土類 を 含有 する 2 0 ~ 7 5 % 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 ~ 5 0 % の ゼオライト 、 または 50

、モルデナイトまたはZRP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】

CN1566267A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バイブ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。

【0013】

CN1043520Aには、その基質が0～70wt.%の粘土、5～99wt.%の無機酸化物であるとともに、その活性成分が1～50wt.%のZSM-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、ZSM-5が75～100%の重量を占め、Y型分子篩が0～25%を占める。

【0014】

CN1508223A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、2～6nmの大きさの細孔が占める割合が70～90%である、水素化触媒が開示されている。

【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ことである。

【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、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%、2～4nmの細孔が5～70%、4～6nmの細孔が0～10%、6～20nmの細孔が20～80%、および、20～100nmの細孔が0～40%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、0.1：100～15：100である。

【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、基質のコーカス耐性およびコーカス抵抗が上がり

10

20

30

40

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、20 wt. %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、10 wt. %のREHYゼオライト、および、90 wt. %のZRPゼオライトを含有する。基質は、26 wt. %の擬ベーマイトおよびアルミナゾル、69 wt. %のカオリーン、5 %の重量のTiO<sub>2</sub>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、0.256 ml/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、0.185 ml/gであり、磨耗指数は2 %の重量である。30 m. %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10 h<sup>-1</sup>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 %の重量のコーカス収率、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 %の重量のコーカス収率、および、1.55 %の重量の重油収率を示す。

## 【図面の簡単な説明】

## 【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、100 nm未満の大きさの細孔の容積に基づき、2 nm未満の細孔が5~70 %、好適には5~60 %であり、2~4 nmの細孔が5~70 %、好適には10~60 %、より好適には15~50 %であり、4~6 nmの細孔が0~10 %であり、6~20 nm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、20~100 nmの細孔が0~40 %である。

## 【0024】

本発明に係る触媒は、6~20 nmの細孔の容積と2~4 nm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6~10 nmの細孔の容積が、10~50 %、好適には15~40 %を占める。

## 【0026】

本発明に係る触媒は、好適には60~95 wt. %の基質、および、5~40 wt. %の分子篩を含有しており、上記分子篩が、25~100 wt. %のMFI構造化ゼオライト、0~75 wt. %のYゼオライト、および、0~20 wt. %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、0.19~0.4 ml/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、(

10

20

30

40

50

アルミニ酢酸、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、および、アルミナ、擬ベ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、擬ベーマイト、または、擬ベ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(0-0.3)Na<sub>2</sub>O·(0.5-5)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(1.3-10)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·(0.7-15)M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>·(70-97)SiO<sub>2</sub>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、IIB、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、IIIA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 RIP P151-90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】

10

20

30

40

50

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。

10

【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、IIIA、IIB、IIIB、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IIIA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、TiCl<sub>4</sub>、MgF<sub>2</sub>およびMgCl<sub>2</sub>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。

20

【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60~95wt.%の基質と、5~40wt.%の分子篩とを備えるように構成されている。

30

【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、(アルミニン酢酸、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、擬ベ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、および、バ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、擬ベーマイトであるか、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、バ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、擬ベーマイトであるか、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つ以上と擬ベーマイトとの混合物であることが好適である。より好適には、上記基質が擬ベーマイトおよびアルミナゾルを含有する。好適には、基質における擬ベーマイトの含有量は、基質の重量に基づき、5~95%の重量である。

40

【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族元素

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、石鹼石、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 ~ 1.4 : 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、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

## 【0048】

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。

## 【0049】

例および比較例では、ZRPゼオライト、REHY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、ZRPゼオライトは、モル比が3.0である $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ を有し、2.0 wt. %の $\text{RE}_2\text{O}_3$ および4.0 wt. %の $\text{P}_2\text{O}_5$ 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。

## 【0050】

10

## &lt;例1&gt;

カチオンを除去した20 kgの脱力チオン水を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の脱力チオン水を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 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 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REHYゼオライトおよび9.0 kgのZRP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 $\text{TiCl}_4$ 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。

20

## 【0051】

## &lt;例2&gt;

20 kgの脱力チオン水を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の脱力チオン水を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9.8 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 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 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REHYゼオライト、8.5 kgのZRP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 $\text{TiCl}_4$ 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。

30

## 【0052】

40

## &lt;例3&gt;

20 kgの脱力チオン水を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の脱力チオン水を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 $\text{SiO}_2$ の含有量を備えた、Catalyst Plant, Qilu Petrochemi

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、3 kg 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、13.5 kg のアルミナゾル (21.7% の重量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 REHY ゼオライト、8.5 kg の ZRP 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  $\text{TiCl}_4$  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 >

20 kg の脱力チオノン水を 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 の脱力チオノン水を 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、解析的に純粋な 1.75 kg 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、13.5 kg のアルミナゾル (21.7% の重量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 REHY ゼオライト、および、9.0 kg の ZRP 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。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 >

20 kg の脱力チオノン水を 9.9 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 の脱力チオノン水を 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、解析的に純粋な 4.01 kg 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、13.5 kg のアルミナゾル (21.7% の重量の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 REHY ゼオライト、および、5.2 kg の ZRP ゼオライトを含有する、18.7 kg の分子篩スラリーが加えられた。4 kg の  $\text{TiCl}_4$  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 E が得られた。細孔分布を表 1 に示す。 40

#### 【0055】

< 例 6 >

20 kg の脱力チオノン水を 14.9 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 の脱力チオノン水を 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、混合物を 5 分間スラリー化した。それから、産業上純粋な 9.8% の硫酸カリウム 1.6 kg 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、6.5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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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<sub>4</sub>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】

&lt;例7&gt;

20kgの脱力チオノン水を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の脱力チオノン水を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、6.5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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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<sub>4</sub>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】

&lt;比較例1&gt;

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の脱力チオノン水を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】

&lt;比較例2&gt;

20kgの脱力チオノン水を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の脱力チオノン水を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、6.5の状態で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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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<sub>4</sub>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 >

10

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 10 h<sup>-1</sup>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】

20

【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】

40

【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
AI, %	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, % (80°C/17h 失活)	11.4	11.2	13.8	13.3	13.5	13.4	13.2	13.5	11.9

【0065】

【表3】

密度 (20°C), g/cm <sup>3</sup>	0.9006		
動粘性 (100°C), mm <sup>2</sup> /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	10
	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	20
	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	30
	70%	456	
特性係数	12.0		

【0066】

【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
イソーブタン, wt%	5.55	5.34	5.45
ブタン-1, wt%	2.74	2.76	3.07
イソーブタン, 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

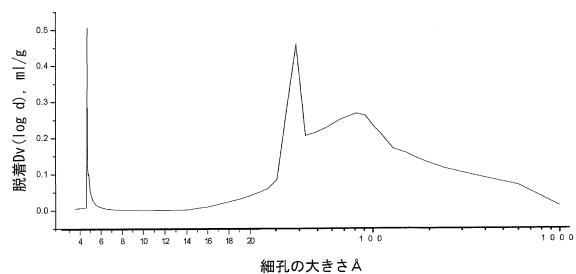
10

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 100083 北京市海淀区学院路 18 号

(72)発明者 劉宇鍵  
中華人民共和国 100083 北京市海淀区学院路 18 号

(72)発明者 田輝平  
中華人民共和国 100083 北京市海淀区学院路 18 号

(72)発明者 趙留周  
中華人民共和国 100083 北京市海淀区学院路 18 号

(72)発明者 朱玉霞  
中華人民共和国 100083 北京市海淀区学院路 18 号

(72)発明者 陳振宇  
中華人民共和国 100083 北京市海淀区学院路 18 号

(72)発明者 許 ゆん  
中華人民共和国 100083 北京市海淀区学院路 18 号

(72)発明者 范 菁  
中華人民共和国 100083 北京市海淀区学院路 18 号

審査官 佐藤 哲

(56)参考文献 特開昭 59-196745 (JP, A)  
特表 2004-528963 (JP, A)  
特開昭 56-091841 (JP, A)  
特表 2008-501522 (JP, A)  
特開昭 62-033547 (JP, A)  
特開平 10-297918 (JP, A)  
特表 2006-503689 (JP, A)  
特開平 07-278567 (JP, A)  
特表 2005-536343 (JP, A)  
特表 2008-518760 (JP, A)  
特開昭 61-278590 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74  
C10G 11/05