

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4463556号  
(P4463556)

(45) 発行日 平成22年5月19日(2010.5.19)

(24) 登録日 平成22年2月26日(2010.2.26)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 29/08 (2006.01)

B O 1 J 29/08 M

B O 1 J 37/08 (2006.01)

B O 1 J 37/08

C 1 O G 11/05 (2006.01)

C 1 O G 11/05

請求項の数 9 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2003-554821 (P2003-554821)  
 (86) (22) 出願日 平成14年10月9日(2002.10.9)  
 (65) 公表番号 特表2005-532146 (P2005-532146A)  
 (43) 公表日 平成17年10月27日(2005.10.27)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/032122  
 (87) 国際公開番号 W02003/054114  
 (87) 国際公開日 平成15年7月3日(2003.7.3)  
 審査請求日 平成17年10月6日(2005.10.6)  
 (31) 優先権主張番号 09/978, 180  
 (32) 優先日 平成13年10月17日(2001.10.17)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)  
 (31) 優先権主張番号 10/190, 992  
 (32) 優先日 平成14年7月8日(2002.7.8)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 308009565  
 バスフ・カタリスツ・エルエルシー  
 アメリカ合衆国ニュージャージー州079  
 32フローハムパーク・キャンパスドライ  
 ブ100  
 (74) 代理人 110000741  
 特許業務法人小田島特許事務所  
 (72) 発明者 メイドン, ロスタム・ジエイ  
 アメリカ合衆国ニュージャージー州088  
 22フレミントン・ヘンドリックロード17  
 (72) 発明者 ハリス, デイビッド・エイチ  
 アメリカ合衆国ニュージャージー州070  
 92マウンテンサイド・ビーチウッドコー  
 ト240

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニッケルとバナジウムを含有する供給材料用のFCC触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

接触分解中にニッケルとバナジウムを不動態化するゼオライト系流動接触分解用触媒であって、

(a) 焼成を受けさせておいたメタカオリン含有微細球からインサイチューで結晶化したY-ホウジャサイトを少なくとも15重量%、および

(b) 前記微細球の中に含まれているベーマイトの焼成で得られたアルミナであって、前記ベーマイトの90%以上が前記焼成に先立って1マイクロメートル未満の粒子に分散していることを特徴とするアルミナ、を含んで成る流動接触分解用触媒。

【請求項2】

前記微細球が更にスピネル、ムライトまたはスピネルとムライトの両方も含有する請求項1記載の流動接触分解用触媒。

【請求項3】

前記焼成を受けさせておいた微細球がメタカオリンを15から85重量%、スピネル、ムライトまたはスピネルとムライトの両方を5-70重量%および前記アルミナを10-40重量%含んで成る請求項2記載の流動接触分解用触媒。

【請求項4】

前記焼成を受けさせておいた微細球がメタカオリンを15-50重量%、ムライトを25-70重量%および前記アルミナを15-40重量%含んで成る請求項2記載の流動接触分解用触媒。

10

20

## 【請求項 5】

ゼオライト系流動接触分解用触媒の製造方法であって、

(a) 乾燥基準で含水カオリン、メタカオリンまたはこれらの混合物を 15 から 85 重量部、ペーマイトを 5 から 50 重量部、こゝで前記ペーマイトの 90% 以上が 1 マイクロメートル未満の粒子に分散している、スピネル、ムライトまたは両方を 0 - 85 重量部およびシリケート系結合剤を 5 - 35% 含有する水性スラリーを生じさせ、

(b) 前記水性スラリーにスプレー乾燥を受けさせることで微細球を得、

(c) 段階 (d) で得た微細球に焼成をメタカオリンまたは含水カオリンが特徴的カオリン発熱を受けるほどではないが前記微細球の中の前記含水カオリンが実質的にメタカオリンに変化するに十分な温度で十分な時間受けさせ、

(d) 段階 (c) で得た微細球をケイ酸ナトリウム、水酸化ナトリウムおよび水と混合することでアルカリ性スラリーを得、そして

(e) 前記焼成を受けさせた微細球のアルカリ性スラリーに加熱を前記微細球の中に入っているナトリウム形態の Y - ホウジャサイトの少なくとも 15 重量%が結晶化するに十分な温度で十分な時間受けさせる、

段階を含んで成る方法。

## 【請求項 6】

前記段階 (a) の水性スラリーが、スピネル、ムライト又はその両方を 5 ~ 60 重量%含有する請求項 5 記載の方法。

## 【請求項 7】

前記焼成を受けさせておいた微細球がメタカオリンを 15 から 85 重量%、スピネル、ムライトまたはスピネルとムライトの両方を 5 - 70 重量%および前記アルミナを 10 - 40 重量%含んで成る請求項 6 記載の方法。

## 【請求項 8】

前記焼成を受けさせておいた微細球がメタカオリンを 15 - 50 重量%、ムライトを 25 - 70 重量%および前記アルミナを 15 - 40 重量%含んで成る請求項 6 記載の方法。

## 【請求項 9】

Ni 金属と V 金属を少なくとも 2000 ppm 含有する炭化水素供給材料に分解を受けさせる方法であって、前記供給材料を請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の接触分解用触媒と接触させることを含んで成る方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

[ 関連出願に対する相互参照 ]

本出願は、2001 年 10 月 17 日付けで提出した米国一部継続出願 09 / 978 , 180 である。

## 【0002】

本発明は、ニッケルとバナジウム汚染物を高濃度で含有する重質炭化水素原料、例えば残油 [residue (resid)] および残油含有供給材料などに分解を受けさせるに有用な触媒に関する。特に、本発明は、インサイチュー (in-situ) 反応で生じるゼオライト系流動分解用触媒 (zeolitic fluid cracking catalysts) (FCC) の改良に向けたものであり、ここでは、含水カオリンと分散性ペーマイトアルミナ (boehmite alumina) と結合剤 (binder) とカオリンまたは他の粘土 (その特徴的な発熱による焼成を受けている) の混合物で構成された微細球 (microspheres) に焼成を受けさせることで得た前以て生じさせておいた微細球にケイ酸ナトリウム溶液との化学的反應を受けさせることで、ゼオライトの結晶と多孔質のシリカ/アルミナマトリックス (matrix) を生じさせる。この触媒は耐金属性 (metals tolerant) であり、良好な触媒選択率を示し、特に残油および残油含有供給材料に分解を受けさせる時に触媒として用いるに有用である。

## 【背景技術】

## 【0003】

1960年代から、商業的流動接触分解用触媒は大部分がゼオライトを活性成分として含有する。そのような触媒に持たせた形態は、活性のあるゼオライト成分と高アルミナのシリカ-アルミナマトリックス形態の非ゼオライト系(non-zeolite)成分の両方を含有する微細球と呼ばれる小さい粒子の形態である。前記非ゼオライト系成分またはマトリックスは当該触媒が示す触媒特性および物性の両方に関係した数多くの重要な機能を果たすことが知られている。そのような機能は下記：

「前記マトリックスはシーブ(sieve)に入っているナトリウムのシンク(sink)として働くことでマトリックス触媒の中のゼオライト粒子に安定性を加えると述べられている。そのマトリックスは下記の追加的機能を果たす：ゼオライトを希釈し、それを熱および蒸気および機械的摩滅に対して安定にし、ゼオライトがその最大能力で利用されることを可能にしかつ再生が容易に成され得るようにそれに高い間隙率を与え、そして最後に大規模接触分解の時の再生そして分解中の伝熱および熱貯蔵に重要なバルク特性を与える。」

の如くであることが非特許文献1に記述されている。

## 【0004】

従来技術の流動接触分解用触媒では2種類の一般的技術の中の一つを用いて活性のあるゼオライト系成分を触媒の微細球の中に取り込ませることが行われている。1番目の技術では、ゼオライト系成分を結晶化させた後、個別の段階で微細球の中に取り込ませる。2番目の技術、即ちインサイチュー技術では、最初に微細球を生じさせた後、ゼオライト系成分を前記微細球自身の中で結晶化させてゼオライト系成分と非ゼオライト系成分の両方を含有する微細球を生じさせる。

## 【0005】

長年に渡って全世界で大きな割合で用いられて来ている商業的FCC触媒は、スプレー乾燥(spray drying)で微細球に成形する前に焼成をいろいろな苛酷さで受けさせておいたカオリンを含有させておいた前駆体微細球からインサイチュー合成で生じさせた触媒である。

## 【0006】

Yホウジャサイト(faujasite)を約40重量%以上、好適には50-70重量%含有する耐摩滅性で触媒活性を示す高ゼオライト含有量の微細球を含んで成る新規な流動分解用触媒そして前記触媒の製造方法が特許文献1(これの教示は相互参照することによって本明細書に組み入れられる)に開示されており、その方法は、焼成を受けている異なる2形態の化学反応性粘土、即ちメタカオリン(カオリンに焼成をこれが脱ヒドロキシルに関連した強い吸熱反応を起こすように受けさせておいた)とカオリン粘土(カオリンをメタカオリンに変化させる時に用いられる条件よりも苛酷な条件下で焼成を受けさせておいた、即ちカオリン粘土に焼成をこれが特徴的なカオリン発熱反応を起こすように受けさせておいた)[時にはスピネル(spinel)形態の焼成カオリン(calcined kaolin)とも呼ばれる]の混合物で構成させた多孔質微細球の中でナトリウムYゼオライトの約40%以上を結晶化させることによる方法である。好適な態様では、前記2形態の焼成カオリン粘土を含有する微細球をアルカリ性ケイ酸ナトリウム溶液に浸漬してそれを好適には前記微細球の中のYホウジャサイトが可能な最大量で結晶化するまで加熱する。

## 【0007】

特許文献1の技術の実施において、ゼオライトが中で結晶化する前記多孔質微細球の調製は、好適には、粉末にしておいた生(含水)カオリン粘土( $Al_2O_3 : 2SiO_2 : 2H_2O$ )と粉末にしておいた焼成カオリン粘土[これは少量のケイ酸ナトリウム(これは微細球の製造でスラリーをスプレー乾燥器に仕込む時に流動化剤(fluidizing agent)として働きそしてその後にスプレー乾燥を受けた微細球の成分に物理的

10

20

30

40

50

ることにより行われる。次に、含水カオリン粘土と発熱を受けるように焼成を受けたカオリンの混合物を含有するスプレー乾燥微細球に焼成を制御した条件、即ちカオリンが発熱を受けるに必要な条件よりも苛酷ではない条件下で受けさせることで、前記微細球の中の含水カオリン粘土部分に脱水を受けさせかつそれをメタカオリンに変化させると、その結果として、メタカオリンと発熱を受けるよう焼成を受けたカオリンとケイ酸ナトリウムである結合剤の所望混合物を含有する微細球がもたらされる。特許文献1の説明的実施例では、スプレー乾燥器に供給する材料の中に含水粘土とスピネルをほぼ等しい重量で存在させており、その結果として焼成を受けた微細球は、発熱を受けた粘土をメタカオリンよりいくらか多い量で含有する。特許文献1には、その焼成を受けた微細球はメタカオリンを約30 - 60重量%と特徴的な発熱を特徴とするカオリンを約40 - 70重量%含んで成

10

【0008】

特許文献1に記述されている発明の実施では、発熱を受けるように焼成を受けさせておいたカオリンとメタカオリンで構成させた微細球と苛性が豊富なケイ酸ナトリウム溶液を結晶化開始剤（種晶）の存在下で反応させて前記微細球の中に入っているシリカとアルミ

20

ナを合成ナトリウムホウジャサイト（ゼオライトY）に変化させている。その微細球をケイ酸ナトリウム母液から分離し、それに希土類、アンモニウムイオンまたは両方によるイオン交換を受けさせることで、希土類または公知のいろいろな安定化を受けた形態の触媒を生じさせている。特許文献1の技術は、高いゼオライト含有量に加えて高い活性、良好な選択性および熱安定性、ならびに耐摩滅性のユニークな望ましい組み合わせを達成する手段を与えるものである。

【0009】

上述した技術は広く行き渡る商業的成功を満足させた。ゼオライト含有量が高いことに加えてまた耐摩滅性も示す微細球を入手することができるようになったことから、ここに、特定の性能目標、例えば費用のかかる機械的再設計を被ることなく活性および/または

30

選択性を向上させると言った目標を有する精油所は注文に合った設計の触媒を入手することができるようになった。国内および海外の精油業者に現在供給されているFCC触媒の大部分はそのような技術が基になっている。

【0010】

含水カオリンとメタカオリンと特徴的発熱による焼成を受けたカオリンの混合物から触媒作用を示すFCC微細球を生じさせることを教示している特許のさらなる例は特許文献2および3（これらは本譲受人に譲渡された）である。特許文献2および3は引用することによって全体が本明細書に組み入れられる。

【0011】

分解用触媒が示す分解活性の向上とガソリン選択性の向上は必ずしも協調するものではない。このように、分解用触媒に卓越して高い分解活性を持たせることは可能であるが、そのような活性の結果としてコークスおよび/または気体が生じる変換の度が高くなってガソリンが犠牲になると、そのような触媒は有用性が限定されるであろう。今日のFCC触媒が示す接触分解活性はゼオライト系成分と非ゼオライト系（例えばマトリックス）成分の両方に起因し得る。ゼオライトによる分解ではガソリンが選択的に生じる傾向がある。マトリックスによる分解ではガソリンが選択的には生じない傾向がある。特許文献1に記述されているインサイチュー手順で生じさせた高ゼオライト含有量の微細球に希土類カチオンを用いた適切なイオン交換処理を受けさせると、それは高い活性と高いガソリン選択性の両方を示すようになる。そのような混合されていない微細球のゼオライト含有量を高くすると、活性と選択性の両方が向上する傾向がある。このことは、マトリックス含

40

50

有量が低くなるに伴ってゼオライト含有量が高くなることによってマトリックスによる非選択的分解の役割が次第に主流でなくなることで説明可能である。

【 0 0 1 2 】

近年、精油産業は原油の産地名簿および価格構造が変化したことが理由で残油をより多い量で処理する方に移行してきている。1980年初期から多くの精油業者が残油の少なくとも一部を彼らの装置で再生として処理するようになってきておりそして現在では数社が全部が残油の分解プログラムを実施している。残油の処理では軽質供給材料の処理に比べて価値有る製品の収率が負の方向に劇的に変わる可能性がある。

【 0 0 1 3 】

残油用触媒の設計ではいくつかの要因が重要である。釜残の品質を向上させ、コークスおよび気体の発生を最小限にし、触媒の安定性を最大限にしかつ残油原料に入っている金属汚染物、例えばニッケルおよびバナジウムなどが原因で起こる有害な汚染物選択性 ( c o n t a m i n a n t s e l e c t i v i t y ) を最小限にし得る触媒が非常に望ましい。インサイチュー触媒は商業的価値を有するが、そのようなインサイチュー触媒のいずれもこれらを残油原料の分解で用いた時にそのような特性組み合わせを有していなかった。

10

【 0 0 1 4 】

1900年代初期にHoudryが接触分解(この分解では酸による処理を受けさせた粘土が用いられた)を始めてから、触媒技術分野で成された最初の改革は合成シリカ-アルミナの使用であった。酸性がずっと高いブレンステッド酸部位とルイス酸部位を有するシリカ-アルミナを用いると粘土を用いた時に比べて分解活性と工程の選択性が向上した。ゼオライトの登場とそれらが分解に適用可能であることが発見されたことによって2番目の改革がもたらされた。ゼオライトの明らかな利点は、コークスと気体を発生させる非選択的分解が結晶性ゼオライトが有する個々別々の孔構造そしてそれによってもたらされる形状選択的化学 ( s h a p e s e l e c t i v e c h e m i s t r y ) が原因で大きく低下したことにあった。現代の精製では、ガソリン生成量が最大限になるようにコークスおよび気体の量を制限しようとする推進によって、シリカ-アルミナを分解用触媒として設計して用いることが少なくなっている(非特許文献2を参照)。また、アルミナを添加して用いると高純度のアルミナもまた酸性部位を有することから触媒活性の増強に役立つと言った利点も確認された。ある触媒が示す相対的活性は、おおよそではあるが、存在する酸性部位の総量に比例する。不幸なことに、アルミナは特徴的にブレンステッド型部位に比較してルイス酸部位を大きな分率で含有する。ルイス酸部位は水化物引き抜きおよびコークス生成の化学に大きく関与することが分かっている(非特許文献3を参照)。

20

30

【 0 0 1 5 】

シリカ-アルミナまたはアルミナマトリックスを含有する流動分解用触媒は「活性マトリックス」を伴う触媒と呼ばれる。この種類の触媒を未処理の粘土を含有するか或はシリカを多量に含有する触媒(これは「不活性マトリックス」触媒と呼ばれる)と比較することができる。活性マトリックスを用いると不活性配合物を用いた時に比べてコークスおよび気体が時にはほぼ2倍発生すると言った欠点が生じることが非特許文献4に示された研究によって明らかに分かっている。

40

【 0 0 1 6 】

水素化処理 ( h y d r o t r e a t i n g ) および改質 ( r e f o r m i n g ) 用触媒技術ではアルミナが長年に渡って用いられてきた(非特許文献5を参照)。アルミナ、特に遷移アルミナ ( t r a n s i t i o n a l u m i n a s ) は、酸性の性質を示すことに加えてまた高い表面積、典型的には1グラム当たり数百平方メートルの桁の表面積も有する。それらは触媒用途、例えば金属成分を基質表面(このケースではアルミナ)に担持させるべき前記用途で用いるに良好に適する可能性がある。この上に示した宿主材料 ( h o s t m a t e r i a l ) は高い表面積を有することから、当該金属をより均一に分散させて配置させることが可能になる。それによって、より小さな金属結晶子もたらされ

50

ることで、金属の凝集を最小限にするのに役立つ。金属が凝集または焼結を起こすと、金属を触媒として用いた反応の活性は露出している金属表面の面積に比例することから、活性が失われる主な原因になる。金属が焼結を起こすと金属表面の面積が失われることで活性も失われる。接触分解に関して、アルミナまたはシリカ-アルミナを含めると、選択性の点での明らかな不利にも拘わらず、特定の状況下では有益であった。例えば水素化処理/脱金属を受けさせておいた (demetallated) 真空ガスオイル (vacuum gas oil) (水素化処理を受けたVGO) を処理する場合、分解が非選択的であると言った不利益が、より大きな供給分子 (これらは最初はあまりにも大きいことからゼオライトが有する孔の狭い領域の中に入り込むことができない) に分解または「品質向上 (upgrading)」を受けさせることができると言った利点によって相殺させる。アルミナまたはシリカ-アルミナ表面で「前以て分解を受けさせておく (precracked)」と、その後、より小さな分子が更に前記触媒のゼオライト部分によって選択的分解を受けてガソリン材料になり得る。このような予備分解筋書き (precracking scenario) は残油供給材料にとって利点になり得ると期待することができるであろうが、不幸なことには、それらは大部分が金属、例えばニッケルおよびバナジウムなどでひどく汚染されておりかつ度合はより低い鉄で汚染されていることを特徴とする。ニッケルの如き金属が高表面積のアルミナ、例えば典型的なFCC触媒に入っているアルミナなどに付着すると、それは分散しかつ触媒反応に関して高い活性を示す中心部として関与する結果として汚染物であるコークス (汚染物であるコークスは、汚染物である金属が触媒作用を及ぼす反応によって個別に生じたコークスを指す) の生成がもたらされる。このような追加的コークスの量は精油業者が受け入れることができる量を超えている。

10

20

#### 【0017】

また、炭化水素原料に由来する金属汚染物、例えばニッケル、バナジウムなどが触媒の上に付着することでも触媒の活性または選択性が失われる可能性がある。そのような金属汚染物は標準的な再生 (燃焼) では除去されないことから、水素、乾燥気体およびコークスの濃度が望ましくなく高くなることと生産可能なガソリンの量が大きく低下することの顕著な原因になる。特に、特定の原料、特に重質物の量がより豊富な原油では汚染物である金属の濃度が高い。油供給が漸減してきていることから、そのようなより重質な原油を経済的に成功裏に精製することがより緊急になってきている。そのような汚染金属は、ガソリンの量を少なくする一因になっていることに加えて、触媒のライフサイクル (lifecycle) をずっとより短くすることと蒸気回収装置に対する負荷が耐えられないほど高くなることの一因になっている。付着したニッケルおよびバナジウム種は固有の脱水素活性を有することから、コークスと気体の発生をもたらし、この二者は望ましくない生成物である。その上、バナジウムはシーブの結晶性を壊す補助もする。それによって、触媒活性が失われかつコークスおよび気体の発生を助長する傾向がある特定のシリカ-アルミナ種の生成がもたらされる。金属で汚染されている原料を精製しようとするこの上に記述した要因が原因が費用が高くなることから精油業者にとって大きな経済的負担になる。従って、上述した望ましくない影響を与える金属汚染物を不動態化するような様式で触媒または原料に改良を受けさせる手段を見つけだすことに多大な努力が払われてきた。

30

40

#### 【0018】

釜残の等級を向上させ、コークスおよび気体の発生を最小限にし、触媒の安定性を最大限にしかつ汚染金属による有害な汚染物選択性を最小限にし得る残油用FCC触媒 (インサイチュールートで生じる) を提供すると言った課題を共通譲渡の特許文献4が取り扱っている。特許文献4の残油用FCC触媒は、実施費用が比較的低いことを考慮した様式で耐金属性を達成しておりかつ結果として環境的に毒性のある添加剤の使用、例えば耐金属性を達成しようとする従来技術、例えばアンチモンの使用を伴う従来技術の使用を伴わない。特許文献4によれば、含水カオリン粘土とギブサイト (三水化アルミナ) とスピネルとシリカゾルである結合剤を含んで成る微細球を調製し、その微細球に焼成を受けさせて

50

前記含水カオリン成分をメタカオリンに変化させそして前記焼成を受けさせた微細球をアルカリ性ナトリウム溶液と反応させることで結晶化したゼオライトYを生じさせかつそれにイオン交換を受けさせる。

#### 【0019】

含水カオリンをメタカオリンに変化させている間にギブサイトもまた変換を受けて遷移アルミナになる。遷移アルミナは、スペクトルの一方の末端部に位置するジブサイト、バイアライト (bayerite)、ペーサイトおよびノルドスタンダイト (nordstandite) の熱力学に安定な相ともう一方の末端部に位置するアルファアルミナまたはコランダム (corundum) の間の中間に位置する何らかのアルミナであるとして定義可能である。そのような遷移アルミナは準安定性相であると見なすことができる。変換シーケンス (transformation sequence) のスキームを非特許文献6に見ることができる。

10

【特許文献1】米国特許第4,493,902号

【特許文献2】米国特許第5,023,220号

【特許文献3】米国特許第5,395,809号

【特許文献4】米国特許第5,559,067号

【非特許文献1】A. G. Oblad, Molecular Sieve Cracking Catalysts, The Oil And Gas Journal, 70, 84 (1972年3月27日)

【非特許文献2】A. A. Avidan, 「Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology. Studies in Surface Science and Catalysis」、76巻、Magee, J. S. および Mitchell, M. M. 編集; Elsevier、アムステルダム; 1993

20

【非特許文献3】Mizuno他、Bulletin of the Chemical Society of Japan, 49巻、1976、1788-1793頁

【非特許文献4】Otterstedt他、Applied Catalysts, 38巻、1988、143-155頁

【非特許文献5】P. Grange, Catalysis Reviews - Science and Engineering, 21巻、1980、135頁

30

【非特許文献6】K. WefersおよびC. Misra, 「Oxides and Hydroxides of Aluminum」、Alcoa Technical Paper No. 19、改定版、コピーライト: Aluminum Company of America Laboratories、1987

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0020】

ニッケルおよびバナジウムを含有する供給材料の分解で用いるに有用な新規なインサイチュー流動分解用触媒を提供する。

【課題を解決するための手段】

40

#### 【0021】

本発明のFCC触媒は、最初にカオリンと結合剤と分散性ペーサイトアルミナを含有させておいた微細球から製造される。次に、標準的なインサイチューYゼオライト成長手順を用いて前記微細球に変換を受けさせることでY含有触媒を生じさせる。アンモニウムそして希土類カチオンによる交換に加えて適切な焼成によって、ペーサイトから得られる遷移 (transitional) アルミナを含有するFCC触媒を生じさせる。

#### 【0022】

本発明の1つの面に従う新規な流動分解用触媒の調製は、含水カオリン粘土および/またはメタカオリンと分散性ペーサイト ( $Al_2O_3$ 、 $H_2O$ ) と場合によりスピネルおよび/またはムライトとケイ酸ナトリウムもしくはシリカゾルである結合剤を含んで成る微

50

細球を調製する初期段階を伴う。前記微細球に焼成を受けさせることでいかなる含水カオリン成分もメタカオリンに変化させる。この焼成工程で前記分散性ペーマイトが遷移アルミナ相に変化する。その焼成を受けさせた微細球をアルカリ性ケイ酸ナトリウム溶液と反応させることでゼオライトYを結晶化させかつそれにイオン交換を受けさせる。この予備手順中に前記分散性ペーマイトから生じて最終的触媒のマトリックスを形成する遷移アルミナ相が、分解工程中、特に重質残油供給材料に分解を受けさせている間に前記触媒に付着しているNiおよびVを不動態化する。その結果として汚染物であるコークスおよび水素の収率が実質的に低下する。NiおよびVが存在するとそれによって汚染物であるコークスと水素が生じるが、このような副生成物が減少することによってFCC工程が有意に向上する。

10

(発明の詳細な説明)

含水カオリンとペーマイトアルミナとシリカゾルもしくはケイ酸ナトリウムである結合剤の供給材料混合物にスプレー乾燥を受けさせることを通して、本発明の触媒を生じさせる。そのスプレー乾燥を受けさせた微細球を洗浄するか或は場合により酸で中和した後に洗浄することでナトリウム含有量を低くした後、それに焼成を受けさせることで、前記含水カオリンのいずれもがメタカオリンに変化した前駆体である多孔性微細球を生じさせる。焼成を存在するカオリンのいずれもが特徴的なカオリン発熱反応にふされてスピネルまたはムライトになるであろう温度より低い温度で実施するのが好適である。場合により、スプレー乾燥器に供給する供給材料混合物にスピネルまたはムライトまたはスピネルとムライトの組み合わせを含有させてもよく、それらの大部分が前記ペーマイトと一緒に本触媒の非ゼオライト系マトリックスを形成するであろう。スピネルおよび/またはムライトを前記微細球に添加すると結果として複数のマトリックス成分、即ちアルミナおよびスピネルおよび/またはムライトを含有するFCC触媒が生じる。そのようなスピネルは供給材料の中で最も重質な溜分(釜残と呼ぶ)の等級向上を改良するのに有効である。スピネルもしくはムライトに対するアルミナの比率が重要である、と言うのは、この比率が低いとNiおよびVの不動態化があまり有効でなくなるからである。使用する如何なる結合剤も容易に交換可能なナトリウムのみを含有すべきであり、これを $\text{Na}_2\text{O}$ として表す。

20

【0023】

前記前駆体である微細球を実質的に特許文献3(これの教示は相互参照することによって本明細書に組み入れられる)に記述されているようにしてゼオライト種晶およびアルカリ性ケイ酸ナトリウム溶液と反応させる。前記微細球を結晶化させて所望のゼオライト含有量(典型的には約50-65%)にし、濾過し、洗浄し、それにアンモニウムによる交換を受けさせ、必要ならば希土類カチオンによる交換を受けさせ、焼成を受けさせ、2回目のアンモニウムイオンによる交換を受けさせそして必要ならば2回目の焼成を受けさせる。

30

【0024】

前記スラリー(これにスプレー乾燥を受けさせて多孔性微細球を生じさせた後に焼成を受けさせることで前駆体である微細球を生じさせる)の中の固体の特に好適な組成を、本明細書の以下に表の形態で、結合剤を除く基準を基にして含水カオリン、ペーマイトおよびスピネルおよび/またはムライトの重量パーセントとして示し、結合剤である $\text{SiO}_2$ の重量%は乾燥微細球の総重量を基にした重量%であり、これはケイ酸ナトリウムから生じさせた結合剤である。

40

【0025】



【表 1】

材料	幅広	好適
含水カオリン	0 - 90	15 - 85
メカオリン	0 - 60	0 - 30
ペーマイトアルミナ	5 - 50	10 - 40
スピネルおよび/またはムライト	0 - 85	5 - 70
結合剤	5 - 35	5 - 25

## 【0026】

微細球を生じさせるためのスラリーに含有させる反応性カオリンは、含水カオリンまたは焼成含水カオリン（メタカオリン）またはこれらの混合物から生成可能である。供給材料であるスラリーに含有させる含水カオリンは、適切に、天然の粗白カオリン（coarse white kaolin crudes）から誘導されたASP（商標）600またはASP（商標）400カオリン（Engelhard Corp.、Iselin、N. J.）の中の1つまたは混合物のいずれであってもよい。また、より小さな粒子サイズを有する含水カオリンを用いることも可能であり、それには灰色粘土堆積物（gray clay deposits）から誘導されたカオリン、例えばLHT顔料などが含まれる。精製水で処理されたカオリン粘土（Middle Georgiaの）を成功裏に用いた。そのような含水カオリンに焼成を受けさせておいた製品を供給材料スラリーのメタカオリン成分として用いることができる。

## 【0027】

結合剤用シリケートを、好適には、 $\text{Na}_2\text{O}$ に対する $\text{SiO}_2$ の比率が1.5から3.5（特に好適な比率は2.00から3.22）のケイ酸ナトリウムから生じさせる。

## 【0028】

発熱による焼成を受けた粉末カオリンの商業源、例えばSatintone（商標）、Ansilex（商標）93（Engelhard Corp.）焼成カオリンをスピネル成分として用いることができる。好適には、含水カオリン粘土に焼成を少なくともその特徴的な発熱により実質的に完全に受けさせることで、前記カオリンをそのような状態に変化させる（この発熱は通常の示差熱分析、即ちDTAで検出可能である）。例えば、含水カオリン粘土の1インチ床に焼成をチャンバ温度（chamber temperature）が約982 - 1037 のマッフル炉（muffle furnace）の中で約1 - 2時間受けさせることで、特徴的な発熱により焼成を受けた粘土を生じさせてもよく、好適には、ムライトが実質的に全く生成しないようにする。焼成中、そのような微細粘土のいくらかが凝集することで、より大きな粒子になる。焼成が完了した後、その凝集した焼成粘土に粉碎を受けさせて微細な粒子にした後、スプレー乾燥器に供給するスラリーの中に導入する。スプレー乾燥を受けさせて生成物に更に粉碎を受けさせる。カオリンから生じた典型的なスピネルの表面積は低く、例えば $5 - 10 \text{ m}^2/\text{g}$ であるが、しかしながら、そのような材料を苛性環境、例えば結晶化で用いる苛性環境の中に入れるとシリカが溶出して、高い表面積、例えば $100 - 200 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積（BET）を有するアルミナが豊富な残留物が残存する。

## 【0029】

また、ムライトをマトリックス成分として用いることも可能である。粘土に焼成を1093 を超える温度で受けさせることでムライトを生じさせる。例えば、Ansilex 93のカオリン粘土源と同じ源からM93ムライトを生じさせることができ、それをスピネル成分の調製で用いてもよい。また、他のカオリン粘土からムライトを生じさせることも可能である。また、カイヤナイト（Kyanite）粘土からムライトを生じさせることも可能である。カイヤナイトは例えばVirginia州に見られる粘土鉱物であり、それから生じさせたムライトは基本式 $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ で表される。カイヤナイト粘土を1648 の高温に加熱すると、焼成生成物の中に、カオリン粘土から得られるムライトに比べて結晶性がより高く純度がより高いムライトが生じる。

## 【 0 0 3 0 】

前記微細球を生じさせる時に用いるアルミナは高度に分散し得るペーマイトであるのが好適である。他のアルミナ、例えば分散性が低い疑似ペーマイトおよびギブサイトなどはあまり有効ではない。含水アルミナが示す分散性は、アルミナが酸性媒体、例えば pH が約 3 . 5 未満の蟻酸などの中に有効に分散する特性である。そのような酸処理はアルミナの解こうとして知られる。アルミナの 9 0 % 以上が約 1 ミクロン未満の粒子に分散するならば分散性が高い。そのように分散させたアルミナ溶液にスプレー乾燥をカオリンおよび結合剤と一緒に受けさせると、その結果として生じる微細球は、この微細球の全体に渡って均一に分布しているアルミナを含有する。

## 【 0 0 3 1 】

10

前記結晶性ペーマイト（ならびにガンマ - デルタアルミナ変換生成物）の表面積（BET、窒素）は  $150 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下、好適には  $125 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下、最も好適には  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下、例えば  $30 - 80 \text{ m}^2 / \text{g}$  である。

## 【 0 0 3 2 】

下記は、本発明の実施で用いることができる完全に解こうを受けかつ分散し得る結晶性ペーマイトの典型的な特性である。

## 【 0 0 3 3 】

## 【表 2】

$\text{Al}_2\text{O}_3$	重量%	99.0(最小値)(強熱)	20
炭素	〃	0.5(最大値)	
$\text{SiO}_2$	〃	0.015(最大値)	
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	〃	0.015(最大値)	
$\text{Na}_2\text{O}$	〃	0.005(最大値)	
表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )		(焼成前) 30-80	
細孔容積, cc/g		孔の70%が100から1,000 Å 単位の半径を有する	
全揮発物		~ 20重量%(最大値)	30
孔サイズ直径		150 - 1,000 Å	

## 【 0 0 3 4 】

前記結晶性ペーマイトに解こうを受けさせる目的でモノプロトン酸、好適には蟻酸を用いることができる。前記アルミナに解こうを受けさせる目的で使用可能な他の酸は硝酸および酢酸である。

## 【 0 0 3 5 】

製造中、前記スプレー乾燥を受けさせたマトリックスの中の結晶性ペーマイトを含有する微細球に焼成を受けさせる。焼成の結果として、前記結晶性ペーマイトが多孔性ガンマ相に変化し、デルタアルミナに変化する度合は低い。この材料の BET 表面積が大きくなる度合は僅かのみであり、高くなる度合は例えば  $80 \text{ m}^2 / \text{g}$  から  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  までである。

## 【 0 0 3 6 】

本発明の好適な態様では、微細な含水カオリンと特徴的な発熱により焼成を受けたカオリンとペーマイトと結合剤が入っている水性スラリーを生じさせる。より好適には、pH が 2 . 7 から 3 . 2 の蟻酸を用いた解こうを受けさせておいた微細なペーマイトアルミナを水に入れてスラリーを生じさせた後、個別に、含水カオリンと結合剤の水性スラリーに添加する。このように、含水カオリンと焼成カオリンと結合剤を 1 つのタンクの中で前以

50

て混合しておいた後、1つのラインからスプレー乾燥器に供給し、そして解こうを受けさせておいた、例えば蟻酸による解こうを受けさせておいた水性アルミナスラリーを個別のラインから全混合物がスプレー乾燥器の中に入る直前に導入する。また、他の混合および注入プロトコールも有効であり得る。最終的なスラリーの固体量を約30 - 50重量%にする。次に、この水性スラリーにスプレー乾燥を受けさせることで、含水カオリンとペーマイトと特徴的な発熱により少なくとも実質的に焼成を受けたカオリン（スピネルもしくはムライトまたはスピネルとムライトの両方）がシリカによって結合している混合物を含んで成る微細球を得る。この微細球の平均粒子直径は、商業的流動接触分解用触媒に典型的な直径、例えば65 - 85ミクロンである。適切なスプレー乾燥条件が特許文献1に挙げられている。

10

#### 【0037】

スプレー乾燥を受けさせた後の微細球に洗浄そして焼成を前記微細球に含まれるスピネル成分は本質的に変化しないままであるが前記微細球に含まれる含水粘土成分がメタカオリンに変化するに十分な温度で十分な時間（例えばチャンバ温度が約815 - 843のマッフル炉の中で2から4時間）受けさせる。最も好適には、その焼成を受けさせた微細球はメタカオリンを約30から70重量%、スピネルおよび/またはムライトを約10から50重量%および遷移相アルミナを15から40重量%含んで成る。

#### 【0038】

種晶を添加しておいたケイ酸ナトリウム溶液の中で起こる反応によって結晶化を起こした後の微細球は結晶性Y - ホウジャサイトをナトリウム形態で含有する。満足される触媒作用特性を有する製品を得ようとする場合には、そのような微細球に入っているナトリウムカチオンをより望ましてカチオンに置き換える必要がある。これは、前記微細球をアンモニウムもしくは希土類カチオンまたは両方が入っている溶液に接触させることで達成可能である。このイオン交換段階1段階または2段階以上を好適には結果として生じる触媒が含有する $\text{Na}_2\text{O}$ の量が約0.7重量%未満、より好適には約0.5重量%未満、最も好適には約0.4重量%未満になるように実施する。イオン交換後の微細球を乾燥させることで、本発明の微細球を得る。希土類（REO）が0（ゼロ）重量%の触媒を得ようとする時には、交換中にアンモニウム塩、例えば $\text{NH}_4\text{NO}_3$ などのみを用いて、希土類塩を全く用いないで、 $\text{Na}^+$ カチオンに交換を受けさせる、そのようにREOが0（ゼロ）重量%の触媒は、オクタン価がより高いガソリンおよびオレフィン量がより多い製品をもたらすFCC触媒として特に有益である。本発明の希土類版（rare earth versions）、即ち結晶化後に希土類を高濃度で用いたイオン交換による後処理を受けさせておいた触媒、例えば特許文献1に記述されている如き手順を用いて生じさせた触媒は、非常に高い活性が求められかつFCCガソリン製品のオクタン等級があまり重要でない時に有用である。0.1%から12%、通常は0.5%から7%（重量を基準）の範囲の希土類濃度を意図する。アンモニウムおよび希土類交換後の触媒に焼成を593 - 648でYゼオライトの単位セルサイズ（unit cell size）が小さくなるまで1 - 2時間受けさせる。この焼成を好適には自由水分が25%存在するようにカバーを付けたトレイの中で実施する。

20

30

#### 【0039】

間隙率を変える目的で「シリカ保持（Silica Retention）」を実施してもよい。特許文献1のコラム12の1.3 - 31の教示はシリカ保持に関して相互参照することによって本明細書に組み入れられる。

40

#### 【0040】

本発明の好適な触媒は、結晶化したままのナトリウムホウジャサイト形がゼオライトを基にして表して少なくとも15重量%、好適には40から65重量%含有する微細球を含んで成る。本明細書で用いるとき用語「Yホウジャサイト」は、ナトリウム形態の時にBreck, Zeolite Molecular Sieves、369頁、表4.90（1974）に記述されている種類のX線回折パターンを示しかつナトリウム形態（ゼオライトから結晶化用母液を全て洗い流した後）の時に表題が「Determinatio

50

n of the Unit Cell Size Dimension of a Faujasite Type Zeolite」のASTM標準試験方法（表示D3942-80）に記述されている技術または均等な技術で測定した時に約24.75未満の結晶単位セルサイズを有する合成ホウジャサイトゼオライトを包含する。用語「Yホウジャサイト」は、ナトリウム形態のゼオライト、ならびに公知の修飾形態のゼオライトも包含し、それらには、例えば希土類およびアンモニウム交換形態および安定化形態が含まれる。本触媒の微細球に入っているYホウジャサイトゼオライトのパーセントは、このゼオライトがナトリウム形態（微細球に入っている結晶化用母液を全て除去する目的でそれを洗浄した後）の時に表題が「Relative Zeolite Diffraction Intensities」のASTM標準試験方法（表示D3906-80）に記述されている技術または均等な技術で測定したパーセントである。X線評価を受けさせる前に微細球を注意深く平衡状態にしておくことが重要である、と言うのは、結果が平衡状態の影響を大きく受ける可能性があるからである。

10

#### 【0041】

前記微細球に含まれるYホウジャサイト成分がナトリウム形態の時に示す結晶単位セルサイズが約24.73未満、最も好適には約24.69未満であるのが好適である。前記微細球に含まれるYホウジャサイト成分が示す結晶単位セルサイズの範囲は典型的に24.64から24.73であり、このことは、このYホウジャサイトに含まれる $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が約4.1-5.2であることに相当する。

20

#### 【0042】

以下の表1に、本発明に従って生じさせた触媒の化学組成および表面積の範囲を挙げる。ここでTSA、MSA、ZSA、UCSはTotal Surface Area（全表面積）、Matrix Surface Area（マトリックス表面積）、Zeolite Surface Area（ゼオライト表面積）、Unit Cell Size（単位セルサイズ）を意味する。

#### 【0043】

#### 【表3】

表1

本発明の触媒が示した表面積およびUCSの範囲

範囲	低	高
$\text{SiO}_2$ , 重量%	35	65
$\text{Al}_2\text{O}_3$ , 重量%	30	60
TSA, $\text{m}^2/\text{g}$	300	475
MSA, $\text{m}^2/\text{g}$	50	120
ZSA, $\text{m}^2/\text{g}$	190	415
UCS, Å	24.40	24.60

30

#### 【0044】

本発明の触媒を用いてFCC装置を稼働させる時に有用な条件は本技術分野で良く知られており、本発明の触媒を用いる時にもそのような条件を用いることを意図する。そのような条件は数多くの出版物に記述されており、そのような出版物にはCatal. Rev. - Sci. Eng., 18(1)、1-150(1978)（これは相互参照することによって本明細書に組み入れられる）が含まれる。本発明の触媒は、特に、Ni+V金属含有量が少なくとも2,000ppmでコンラドソン炭素含有量が約1.0以上の残油および残油含有供給材料の分解で用いるに有用である。

40

#### 【実施例1】

#### 【0045】

#### 触媒の調製

50

本発明の触媒の例である５種類の触媒サンプルの調製を以下に記述する。各触媒は、ある形態のカオリンとＡＯＨとして示す分散性ペーマイトアルミナとケイ酸ナトリウムである結合剤を含有させた微細球から生じさせたインサイチュー触媒であった。これらの微細球の配合をカオリンとアルミナの組み合わせとして記述し、それらを加えると１００％になる。これに、 $\text{SiO}_2\%$ として記述するケイ酸ナトリウムである結合剤を添加する。各サンプルを $x/y$ 比〔ここで、 $x$ はアルミナＡＯＨであり、そして $y$ はある形態の焼成カオリンである〕で識別する。

#### 微細球の配合

サンプル１：３０／０ - 含水カオリンが７０％でＡＯＨが３０％でシリカである結合剤が１５％

10

サンプル２：３０／１０ - 含水カオリンが６０％でＡＯＨが３０％でスピネルが１０％でシリカである結合剤が１５％

サンプル３：２０／１０ - 含水カオリンが７０％でＡＯＨが２０％でスピネルが１０％でシリカである結合剤が１５％

サンプル４：２０／１０ - 含水カオリンが７０％でＡＯＨが２０％でムライトが１０％でシリカである結合剤が１５％

サンプル５：２０／６０ - 含水カオリンが１５％でＡＯＨが２０％でスピネルが６０％でシリカである結合剤が５％

微細球を生じさせるため、前記含水カオリンとスピネルと水とシリケートである結合剤と一緒にしてそれらにスプレー乾燥を受けさせた。カオリンと結合剤を１つのタンクの中で前以て一緒に混合しておいた後、１つのラインから乾燥器に供給し、そして $\text{pH}$ が２．７から３．２の蟻酸による解こうを受けさせておいたアルミナスラリーを個別のラインから全混合物がスプレー乾燥器の中に入る直前に前記予備混合物に導入する。最終的に、あらゆる微細球に焼成を８１５で４時間受けさせた。このような焼成温度および時間を用いることであらゆる含水カオリンが反応性メタカオリン粘土に変化することを確保した。

20

#### ゼオライトの結晶化および微細球（MS）の処理

サンプル１から４ - 結晶化条件

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2.70$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.0$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 7.0$ 、種晶／MS = 0.0044

反応温度９８、結晶化時間：２０から３０時間

30

目標ゼオライト率：５０から７０％

他の配合を用いることも可能であり、この上に記述した配合が典型的な実施例である。

#### 【００４６】

結晶化後、一連の基本的交換および焼成を下記の如く実施した：

（ａ）１番目の組のアンモニウム交換を目標として $\text{Na}_2\text{O}$ が２．７％になるように実施した。

#### 【００４７】

交換を８２および $\text{pH}$ ３で３回行う（各交換を１５分間）

５４％の $\text{NH}_4\text{NO}_3$ を１ｇ：VF触媒を１ｇ： $\text{H}_2\text{O}$ を１ｇ

２回目の交換でも繰り返し実施した

40

５４％の $\text{NH}_4\text{NO}_3$ を０．５ｇ：VF触媒を１ｇ： $\text{H}_2\text{O}$ を１ｇ

（ｂ）触媒に希土類の硝酸塩による交換を下記の目標になるように受けさせた。

#### 【００４８】

１回の交換を８２および $\text{pH}$ ３．２５で３０分間

目標REO ３．０％、REOが３．７％になるような用量（２．６から３．５の範囲）

（ｃ）サンプルを乾燥させる

（ｄ）サンプルに衝撃焼成（shock calcined）を６４８／２時間／２５％LOIで受けさせる

（ｅ）２番目の組のアンモニウム交換を目標として $\text{Na}_2\text{O}$ が０．３５％になるように実施した。

50

## 【0049】

( $\text{Na}_2\text{O}$ の範囲：0.3 - 0.55%)

5回の交換を各々82およびpH3で15分間。

## 【0050】

全部が54%の $\text{NH}_4\text{NO}_3$ を1g：VF触媒を1g： $\text{H}_2\text{O}$ を1g

(f)最終的な衝撃焼成を648 / 2時間 / 25%のLOI。

## 【0051】

目標UCS = 24.50A。

## 【0052】

前記触媒サンプルの化学組成および表面積特性の要約に関しては第2を参照のこと。

10

サンプルS - 結晶化条件

$\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 3.15$ 、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 7.50$ 、 $\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O} = 10.75$   
、種晶 / MS = 0.0044

反応温度：98、結晶化時間：22 - 28時間、目標ゼオライト率：40 - 55%

階段(a)から(b)をこの上に示した如く実施することで最終的な触媒を得た。

## 【0053】

前記触媒サンプルの化学組成および表面積特性の要約に関しては表2を参照のこと。

## 【0054】

## 【表4】

表2

20

触媒サンプル	1	2	3	4	5
微細球	30/0	30/10	20/10 (1)	20/10 (2)	20/60
$\text{Na}_2\text{O}$ , 重量%	0.39	0.36	0.38	0.48	0.16%
REO, 重量%	3.30	3.34	3.56	2.57	4.44%
$\text{SiO}_2$ , 重量%	53.53	52.3	58.2	57.46	40.98%
$\text{Al}_2\text{O}_3$ , 重量%	40.44	41.8	36.6	37.94	52.07%
TSA, $\text{m}^2/\text{g}$	409.10	404.7	446	435.6	341.6
MSA, $\text{m}^2/\text{g}$	77.0	77.0	80	77.4	102.3
ZSA, $\text{m}^2/\text{g}$	332.1	327.7	366	358.2	239.3
UCS	24.510	24.505	24.558	24.487	24.535

30

## 【実施例2】

## 【0055】

## 対照サンプルの調製

配合の中にAOHを含有させていない2種類のインサイチューFCC触媒に対比させて前記5種類のサンプルに試験を受けさせた。これらの対照をサンプルAおよびBとして同定する。

## 【0056】

サンプルAの出発微細球配合は、含水カオリンが70%でスピネルが30%でシリカである結合剤が約12%であり、従って、これを0/30と表示する。

40

## 【0057】

サンプルBの出発微細球配合は、含水カオリンが70%でギブサイトアルミナが15%でスピネルが15%でシリカである結合剤(ケイ酸ナトリウムの代わりにシリカゾル)が15%であった。ここで、用いたアルミナはAOHのように分散しないギブサイトであったことを特記する。

## 【0058】

両方の触媒を結晶化させた後、サンプル1から4で用いたアプローチと同じアプローチを用いて処理した。

## 【実施例3】

## 【0059】

50

## 試験および評価

重質芳香族供給材料を用いて微細活性試験 (microactivity tests) (MAT) を実施した。MAT 条件は 521 の反応槽温度、1.2 g の供給材料を 30 秒で送り込み、触媒重量を変えていろいろな空間時間 (空間速度の逆数) にすることであった。空間時間を触媒重量 / 供給材料流量として定義する。

## 【0060】

Ni および V が存在する時の挙動を示す目的で、あらゆる触媒に最初に蒸気処理を 1350 度 F の 100 % 蒸気流中で 2 時間受けさせた。次に、Mitchell 方法を用いて 3000 ppm の Ni および 3000 ppm の V をシクロヘキサンに入っているナフテン酸塩もしくはオレイン酸塩溶液として添加した。有機化合物を焼失させた後、金属を含有する触媒に再び蒸気処理を蒸気が 90 % で空気が 10 % の 787 の流れ混合物の中で 4 時間受けさせた。金属が存在しない時の触媒を評価する目的で、あらゆるサンプルに蒸気処理を 787 の 100 % 蒸気流中で 4 時間受けさせた。

## 【0061】

金属である Ni および V が触媒に存在すると水素が過剰に発生しかつ汚染物であるコークスが生じる。この汚染物であるコークスの量を測定する目的で、金属置換 (metal) サンプルを用いて最初に全コークス量を得た後、それから、金属を含有しない以外は同じサンプルを用いて対応する活性の時に得られる触媒作用によるコークスの量を差し引いた。水素に関しては、金属置換サンプルを用いた時に得られた結果を用いた、と言うのは、綺麗なサンプルを用いた時に生じた水素の量は非常に少量であったからである。Ni および V を不動態化する能力に関する最良の比較は、水素および汚染物であるコークスの収率を空間時間に対してプロットすることによる比較である。図 1 および 2 を参照のこと。表 3 に、空間時間を 80 秒にした時の水素収率および汚染物であるコークスの収率の比較を示す。

## 【0062】

## 【表 5】

表3

空間時間を80秒にした時の比較

触媒	水素収率(重量%)	汚染物であるコークスの収率(重量%)
サンプルA	1.18	8.32
サンプルB	1.17	7.48
サンプル1	0.76	4.28
サンプル2	0.77	3.89
サンプル3	0.84	4.01
サンプル4	0.98	5.50
サンプル5	1.03	5.87

## 【0063】

分散性ペーナイトアルミナ (AOH) を含有させた本発明の触媒であるサンプル 1 から 5 を用いると AOH を含有させていない比較サンプル A および B を用いた時に比べて生じる水素および汚染物であるコークスの量が実質的に少なくなることが表 3 および本図から分かるであろう。

## 【0064】

表 4 に、転化率を 70 % で一定にした時のサンプル A、サンプル 1 およびサンプル 3 の比較を示す。比較は金属置換サンプルに関する比較である。従って、転化率が一定の時に比較可能なのは活性が同じサンプルのみである。AOH を含有させたサンプルを用いるとガソリンの収率がより高くなりかつコークスの収率が低くなることを注目されたい。

## 【0065】

【表 6】

表4

比率(1)	サンプルA 0/30	サンプル1 30/0	サンプル3 20/10
水素	1.31	0.84	0.91
メタン	0.94	0.86	0.88
エタン	0.56	0.62	0.58
エチレン	0.77	0.83	0.80
全乾燥気体	3.58	3.14	3.18
LPG	11.54	11.73	11.43
ガソリン	40.94	45.72	45.33
LCO	18.73	18.51	19.21
HCO	11.27	11.49	10.79
コークス	13.94	9.40	10.06
転化率 %	70	70	70
空間時間(秒)	90	89	89

(1)比率=AOH/焼成粘土

10

## 【実施例 4】

## 【0066】

ベーマイトを均一な量、即ち分散性ベーマイトアルミナ(AOH)を23重量%混合した時でもマトリックス組成および物性が異なる時の影響を区別する目的で3種類の触媒を調製した。サンプル6では出発微細球にスピネルを10%含有させ、これはサンプル3と同様であった。サンプル7では微細球にムライトを38.5%含有させた。このムライトはカオリン粘土に焼成を加熱を越えるように受けさせることで得たものであった。サンプル8では微細球にムライトを37%含有させた。サンプル8で用いたムライトはカイヤナイト粘土に焼成を受けさせることで得たものであった。サンプル6、7および8は全部本発明の触媒の例である。

20

## 【0067】

出発微細球の配合は下記の通りであった：

サンプル6：AOHが23%でスピネルが10%で含水粘土が67%でシリカである結合剤が15%

30

サンプル7：AOHが23%でカオリンムライトが38.5%で含水粘土が38.5%でシリカである結合剤が15%

サンプル8：AOHが23%でカイヤナイトムライトが37%で含水粘土が40%でシリカである結合剤が15%。

微細球を生じさせる手順は実施例1に示した手順である。

## 【0068】

ゼオライトの結晶化および処理もまた実施例1に示したそれらである。この手順は、実施例1に示したように、サンプル6の手順と正確に同じであった。サンプル7の結晶化条件は若干異なっていたが、処理は同じであった。サンプル7の条件は下記の通りであった： $SiO_2 / Na_2O = 2.9$ 、 $SiO_2 / Al_2O_3 = 5.5$ 、 $H_2O / Na_2O = 6.5$ 、種晶/MS = 0.0044。サンプル8の条件は下記の通りであった： $SiO_2 / Na_2O = 3.1$ 、 $SiO_2 / Al_2O_3 = 8.0$ 、 $H_2O / Na_2O = 7.0$ 、種晶/MS = 0.0044。

40

## 【0069】

この触媒の特性を表5に記述する。

## 【0070】



【表 7】

表5

サンプル番号	TSA m <sup>2</sup> /g	2SA M <sup>2</sup> /g	Hg細孔容積(40-20,000 Å) cc/g
6	388	307	0.08
7	379	311	0.39
8	342	271	0.17

10

## 【0071】

サンプルの調製そしてNiおよびVを添加する前処理そして蒸気処理を実施例3に示した通り実施した。Mitchell方法を用いて各触媒にNiを3000ppmおよびVを3000ppm添加した。サンプル6、サンプル7、サンプル8および対照サンプルAを用いた試験(実施例2を参照)を、実施例3で用いた残油供給材料よりも重質な残油供給材料を用いて実施した。これらの試験を流動床反応槽を用いて実施する一方、実施例3では試験を固定反応槽を用いて実施した。試験条件は下記の通りであった: 521の反応槽条件、1.4gの供給材料を30秒で送り込み、触媒の重量を変えることで空間時間、従って転化率を変えた。示す活性は、流動床反応槽の逆混合二次活性(backmixed second order activity)である。

20

## 【0072】

その結果を以下の表6に示し、収率は転化率が70%の時の収率である。

## 【0073】

【表 8】

表6

	サンプルA	サンプル6	サンプル7	サンプル8
全乾燥気体	2.33	2.40	2.13	1.98
LPG	12.63	13.31	12.40	13.02
ガソリン	41.68	42.16	44.32	43.64
LCO	18.25	16.98	18.44	17.71
HCO	11.75	13.02	11.56	12.29
コークス	13.36	12.13	11.15	11.36
1C4/iC4=	1.45	1.74	1.38	1.57
空間時間=40秒の時の活性	6.4	5.2	5.9	4.9
空間時間=40秒の時のH <sub>2</sub> 収率	0.63	0.46	0.46	0.40

30

40

## 【0074】

AOHを含有させたサンプル6、7および8の方が対照サンプルであるサンプルAに比べて空間時間を一定にした時の水素収率が低いことが分かり、従って、NiおよびVの有害な影響を軽減する点で優れていた。サンプル8が示した金属不動態化が最良である。サンプル7および8(異なる粘土源に由来するムライトを含有しかつサンプル6より高い間隙率を有する)は良好に金属を不動態化することに加えてガソリン製品の生成率をより高くしかつ釜残の品質を良好に向上させた。

## 【0075】

この上に示した開示を受けた後の本分野の技術者に他の数多くの特徴、修飾形および改

50

良が思い浮かぶであろう。従って、そのような他の特徴、修飾形および改良は本発明の一部であると見なし、その範囲は添付請求の範囲で決定されるべきである。

本発明の好適な態様は次のとおりである。

1. 接触分解中にニッケルとバナジウムを不動態化するゼオライト系流動接触分解用触媒であって、

(a) 焼成を受けさせておいたメタカオリン含有微細球からインサイチューで結晶化したY-ホウジャサイトを少なくとも約15重量%、および

(b) 前記微細球の中に含まれている分散性ペーサイトの焼成で得られたアルミナ、を含んで成る流動接触分解用触媒。

2. 前記アルミナが遷移ガンマ相(transitional gamma phase)を含んで成る上記1記載の流動接触分解用触媒。 10

3. 前記アルミナが遷移ガンマ相とデルタ相の組み合わせを含んで成る上記1記載の流動接触分解用触媒。

4. 前記分散性ペーサイトがpHが約3.5未満の酸性媒体の中で前記ペーサイトの少なくとも90%が約1ミクロン未満の粒子に分散することを特徴とする上記1記載の流動接触分解用触媒。

5. 前記微細球が更にスピネル、ムライトまたはスピネルとムライトの両方も含有する上記1記載の流動接触分解用触媒。

6. 前記微細球が更にカオリンがその特徴的な発熱による焼成を受けることで生じたスピネルも含有する上記5記載の流動接触分解用触媒。 20

7. 前記微細球が更にカオリンがその特徴的な発熱による焼成を受けることで生じたムライトも含有する上記5記載の流動接触分解用触媒。

8. 前記微細球が更にカオリンがその特徴的な発熱による焼成を受けることで生じたスピネルとムライトの両方も含有する上記5記載の流動接触分解用触媒。

9. 前記微細球が更にカイヤナイト粘土の焼成で生じたムライトも含有する上記5記載の流動接触分解用触媒。

10. 前記微細球が更にカオリンがその特徴的な発熱による焼成を受けることで生じたスピネルおよびカイヤナイト粘土の焼成で生じたムライトも含有する上記5記載の流動接触分解用触媒。

11. 前記Y-ホウジャサイトがこの触媒の少なくとも約40重量%を含んでなる上記1記載の流動接触分解用触媒。 30

12. この触媒のナトリウム含有量が0.7重量%未満のNa<sub>2</sub>Oにまで減少するように前記Y-ホウジャサイトにイオン交換を受けさせたものである上記1記載の流動接触分解用触媒。

13. この触媒のナトリウム含有量が0.5重量%未満のNa<sub>2</sub>Oにまで減少するように前記Y-ホウジャサイトにイオン交換を受けさせたものである上記1記載の流動接触分解用触媒。

14. 前記Y-ホウジャサイトがアンモニウム交換の生成物である上記12記載の流動接触分解用触媒。

15. REOとしての希土類濃度が0.1から12重量%になるように前記Y-ホウジャサイトに希土類カチオンによる交換を受けさせたものである上記12記載の流動接触分解用触媒。 40

16. 希土類酸化物、即ちREOとして表して希土類を0.5から9重量%の濃度で含んで成る上記12記載の流動接触分解用触媒。

17. 前記Y-ホウジャサイトの結晶単位セルサイズが24.7未満である上記1記載の流動接触分解用触媒。

18. 前記焼成を受けさせておいた微細球がメタカオリンを15から85重量%、スピネル、ムライトまたはスピネルとムライトの両方を5-70重量%および前記アルミナを10-40重量%含んで成る上記5記載の流動接触分解用触媒。

19. 前記スピネルがカオリンがその特徴的な発熱による焼成を受けることで生じたも 50

のである上記 18 記載の流動接触分解用触媒。

20．前記ムライトがカオリンがその特徴的な発熱による焼成を受けることで生じたものである上記 18 記載の流動接触分解用触媒。

21．前記ムライトがカイヤナイト粘土の焼成で生じたものである上記 18 記載の流動接触分解用触媒。

22．前記焼成を受けさせておいた微細球がメタカオリンを 15 - 50 重量%、ムライトを 25 - 70 重量%および前記アルミナを 15 - 40 重量%含んで成る上記 18 記載の流動接触分解用触媒。

23．前記アルミナが遷移ガンマ相を含んで成る上記 18 記載の流動接触分解用触媒。

24．前記アルミナが遷移ガンマ相とデルタ相の組み合わせを含んで成る上記 18 記載の流動接触分解用触媒。

25．前記分散性ペーマイトが pH が約 3.5 未満の酸性媒体の中で前記ペーマイトの少なくとも 90% が約 1 ミクロン未満の粒子に分散することを特徴とする上記 23 記載の流動接触分解用触媒。

26．ゼオライト系流動接触分解用触媒の製造方法であって、

(a) 乾燥基準で含水カオリン、メタカオリンまたはこれらの混合物を約 15 から 85 重量部、分散性ペーマイトを約 5 から 50 重量部、スピネル、ムライトまたは両方を約 0 - 85 重量部およびシリケート系結合剤を 5 - 35% 含有する水性スラリーを生じさせ、

(b) 前記水性スラリーにスプレー乾燥を受けさせることで微細球を得、

(c) 段階 (b) で得た微細球に焼成をメタカオリンまたは含水カオリンが特徴的なカオリン発熱を受けるほどではないが前記微細球の中の前記含水カオリンが実質的にメタカオリンに変化するに十分な温度で十分な時間受けさせ、

(d) 段階 (c) で得た微細球をケイ酸ナトリウム、水酸化ナトリウムおよび水と混合することでアルカリ性スラリーを得、そして

(e) 前記焼成を受けさせた微細球のアルカリ性スラリーに加熱を前記微細球の中に入っているナトリウム形態の Y - ホウジャサイトの少なくとも約 15 重量%が結晶化するに十分な温度で十分な時間受けさせる、

段階を含んで成る方法。

27．段階 (e) において前記微細球の中に入っている Y - ホウジャサイトの少なくとも 40 重量%が結晶化するようにする上記 26 記載の方法。

28．段階 (d) の混合物に Y - ホウジャサイトの種晶を添加する上記 26 記載の方法。

29．(f) Y - ホウジャサイトを少なくとも 15 重量%含有する前記微細球をその母液の少なくとも主要部分から分離し、

(g) 段階 (e) で分離した微細球の中に入っているナトリウムカチオンをアンモニウムイオンと交換するか或はアンモニウムイオンと交換した後に希土類イオンと交換し、

(h) ナトリウムイオンの放出を容易にする目的で、段階 (g) で得た微細球に焼成を受けさせ、

(i) 前記微細球にアンモニウムイオンによるさらなる交換を受けさせることで  $\text{Na}_2\text{O}$  含有量を 1% 以下にまで減少させ、そして

(j) 前記微細球にさらなる焼成を受けさせることでゼオライトの単位セルサイズを小さくする、

段階を包含する上記 26 記載の方法。

30．希土類酸化物、即ち REO として表される希土類含有量が 0.1 重量%から 12 重量%の範囲になるようにする上記 29 記載の方法。

31．希土類酸化物、即ち REO として表される希土類含有量が 0.5 重量%から 9 重量%の範囲になるようにする上記 30 記載の方法。

32． $\text{Na}_2\text{O}$  として表されるナトリウム含有量が 0.7 重量%未満になるようにする上記 29 記載の方法。

33． $\text{Na}_2\text{O}$  として表されるナトリウム含有量が 0.4 重量%未満になるようにする

10

20

30

40

50

上記 29 記載の方法。

34.  $\text{Na}_2\text{O}$  として表されるナトリウム含有量が 0.3 重量%未満になるようにする上記 29 記載の方法。

35. 前記分散性ペーマイトがこのペーマイトの少なくとも 90% が約 1 ミクロン未満の粒子に分散することを特徴とする上記 26 記載の方法。

36. 段階 (a) における前記水性スラリーを前記カオリンと結合剤の 1 番目のスラリーと前記分散性ペーマイトの 2 番目のスラリーから生じさせる上記 26 記載の方法。

37. 前記 2 番目のスラリーに含有させる前記分散性ペーマイトが酸の中で解こうを受けたものである上記 26 記載の方法。

38. 段階 (a) における前記水性スラリーのスピネル、ムライトまたは両方の含有量を 5 - 60 重量%にする上記 26 記載の方法。 10

39. 段階 (a) における前記結合剤がケイ酸ナトリウムである上記 26 記載の方法。

40. 段階 (a) における前記結合剤がシリカゾルである上記 26 記載の方法。

41. Ni 金属と V 金属を少なくとも 2000 ppm 含有する炭化水素供給材料に分解を受けさせる方法であって、前記供給材料を

(a) 焼成を受けさせておいたメタカオリン含有微細球からインサイチューで結晶化した Y - ホウジャサイトを少なくとも約 15 重量%、および

(b) 前記微細球の中に含まれている分散性ペーマイトの焼成で得られたアルミナ、を含んで成る接触分解用触媒に接触させることを含んで成る方法。

42. 前記微細球が更にスピネル、ムライトまたはスピネルとムライトの両方も含有する上記 41 記載の方法。 20

43. 前記焼成を受けさせておいた微細球がメタカオリンを 15 から 85 重量%、スピネル、ムライトまたはスピネルとムライトの両方を 5 - 70 重量%および前記アルミナを 10 - 40 重量%含んで成る上記 42 記載の方法。

44. 前記焼成を受けさせておいた微細球がメタカオリンを 15 - 50 重量%、ムライトを 25 - 70 重量%および前記アルミナを 15 - 40 重量%含んで成る上記 43 記載の方法。

45. 前記炭化水素供給材料が残油である上記 41 記載の方法。

46. 前記炭化水素供給材料が残油である上記 42 記載の方法。

47. 前記炭化水素供給材料が残油である上記 43 記載の方法。 30

48. 前記炭化水素供給材料が残油である上記 44 記載の方法。

【図面の簡単な説明】

【0076】

【図 1】図 1 は、本発明の分解用触媒および対照触媒を重質芳香族供給材料の分解で用いた時の水素収率を比較するグラフである。

【図 2】図 2 は、本発明の分解用触媒および対照触媒を重質芳香族供給材料の分解で用いた時の汚染物であるコークスの収率を比較するグラフである。

Fig. 1



Figure 1 is a line graph showing the adsorption rate of various pollutants by activated carbon over time. The y-axis is labeled '汚染物であるユークスの収率 (重量%)' (Adsorption rate of pollutants as Yuko (Weight %)) and ranges from 0 to 12. The x-axis is labeled '空間時間(秒)' (Space time (seconds)) and ranges from 20 to 140. There are six data series represented by different symbols: サンプルA (open circles), サンプルB (filled triangles), サンプル1 (open triangles), サンプル2 (open squares), サンプル3 (open diamonds), and サンプル4 (filled squares). All series show an increase in adsorption rate over time, with サンプルA and サンプルB showing the highest rates.

空間時間(秒)	サンプルA (重量%)	サンプルB (重量%)	サンプル1 (重量%)	サンプル2 (重量%)	サンプル3 (重量%)	サンプル4 (重量%)
25	-	2.0	-	-	-	-
40	4.5	3.5	2.5	2.5	2.5	2.5
55	6.5	4.5	3.5	3.0	3.0	3.0
65	8.0	5.0	4.0	3.5	3.5	3.5
80	9.5	6.0	4.5	4.0	4.0	4.0
95	10.5	7.0	5.0	4.5	4.5	4.5
110	11.5	8.0	5.5	5.0	5.0	5.0
125	12.5	9.0	6.0	5.5	5.5	5.5

---

フロントページの続き

- (72)発明者 スー, ミンティン  
アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 8 8 2 0 エディソン・モンローアベニュー 2 1 5
- (72)発明者 ストックウエル, デイビッド・エム  
アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 8 8 4 6 ミドルセクス・アシュランドロード 2 0 2
- (72)発明者 ラーナー, ブルース  
アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 8 5 5 0 プリンストンジャンクション・マーブルヘッドドライブ 2 2
- (72)発明者 ドドウエル, グレン・ダブリュー  
アメリカ合衆国オクラホマ州 7 4 0 0 6 バートルズビル・ローノークリツジ 2 7 1 6

審査官 牟田 博一

- (56)参考文献 国際公開第 9 7 / 0 2 1 7 8 5 (WO, A 1)  
国際公開第 9 5 / 0 3 0 7 2 5 (WO, A 1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)  
B01J 21/00~38/74  
C10G 11/05