

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6934041号
(P6934041)

(45) 発行日 令和3年9月8日(2021.9.8)

(24) 登録日 令和3年8月24日(2021.8.24)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 29/076 (2006.01)

B O 1 J 29/076 M

B O 1 J 37/10 (2006.01)

B O 1 J 37/10

B O 1 J 37/00 (2006.01)

B O 1 J 37/00 D

B O 1 J 27/049 (2006.01)

B O 1 J 27/049 M

C O 1 B 39/48 (2006.01)

C O 1 B 39/48

請求項の数 19 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2019-503635 (P2019-503635)
 (86) (22) 出願日 平成29年4月7日(2017.4.7)
 (65) 公表番号 特表2019-513554 (P2019-513554A)
 (43) 公表日 令和1年5月30日(2019.5.30)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2017/026498
 (87) 国際公開番号 W02017/180458
 (87) 国際公開日 平成29年10月19日(2017.10.19)
 審査請求日 令和2年4月7日(2020.4.7)
 (31) 優先権主張番号 62/320,938
 (32) 優先日 平成28年4月11日(2016.4.11)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(73) 特許権者 316017181
 サウジ アラビアン オイル カンパニー
 Saudi Arabian Oil Company
 サウジアラビア国 31311 ダーラン
 ビーオー ボックス 5000
 (74) 代理人 100073184
 弁理士 柳田 征史
 (74) 代理人 100123652
 弁理士 坂野 博行
 (74) 代理人 100175042
 弁理士 高橋 秀明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノサイズのゼオライト担持触媒およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コロイド状混合物を金属酸化物担体物質と合わせて担体前駆物質を形成する工程であって、ここで、前記コロイド状混合物は、平均サイズ100nm未満を有するナノサイズのゼオライト結晶を含み、前記金属酸化物担体物質は、孔体積0.4mL/g~0.6mL/gを有する細孔サイズ金属酸化物、および孔体積0.8mL/g~1.2mL/gを有する大孔サイズ金属酸化物を含む、形成する工程、

前記担体前駆物質を処理して担体物質を形成する工程、および、

前記担体物質に1つまたは複数の金属を含浸させて前記ゼオライト担持触媒を形成する工程、を含む、ゼオライト担持触媒を合成する方法。

【請求項 2】

前記コロイド状混合物が、第4級アンモニウム塩、シリカ、アルミナ、および水を少なくとも含有する混合物をオートクレーブすることにより形成される、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記第4級アンモニウム塩が、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド(TEAOH)である、請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

第4級アンモニウム塩、シリカ、アルミニウム、および水を少なくとも含有する前記混

合物が、

アルミナ 1 モル、

前記第 4 級アンモニウム塩 15 モル ~ 35 モル、

シリカ 20 モル ~ 80 モル、および

水 250 モル ~ 1000 モル、のモル比を有する、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記細孔サイズ金属酸化物が、前記大孔サイズ金属酸化物が、ナノサイズのゼオライトを含む前記コロイド状混合物と合わされる前に、ナノサイズのゼオライトを含む前記コロイド状混合物と合わされる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記担体前駆物質が硝酸をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記金属酸化物担体物質がアルミナである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記金属酸化物担体物質が多孔質アルミナである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記担体前駆物質を処理する前記工程が、前記担体前駆物質を乾燥させて押出可能な物質を形成することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記担体前駆物質を処理する前記工程が、前記担体前駆物質を成形することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記担体前駆物質が押し出される、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記担体前駆物質を処理する前記工程が、前記担体前駆物質を水熱で処理することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記担体前駆物質を水熱で処理することが、前記担体前駆物質を圧力 2 bar (200 kPa) ~ 4 bar (400 kPa) に温度 450 ~ 600 で 0.5 時間 ~ 3 時間曝露することを含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記水熱処理が、自己発生した蒸気を生み出す、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】

前記担体物質に含浸させる前記工程が、前記担体物質を、1 つまたは複数の金属触媒前駆体を含む溶液と接触させることを含み、ここで、前記金属触媒前駆体が、Ni、W、Mo、Co のうちの 1 つまたは複数を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

多孔質アルミナ 20 重量% ~ 75 重量%、

WO₃ 含有金属触媒物質 20 重量% ~ 30 重量%、および

ナノサイズのゼオライト 5 重量% ~ 50 重量%、を含むゼオライト担持触媒であって、ここで、

前記多孔質アルミナは、孔体積 0.4 mL/g ~ 0.6 mL/g を有する細孔サイズアルミナ、および孔体積 0.8 mL/g ~ 1.2 mL/g を有する大孔サイズアルミナを含み、

前記ナノサイズのゼオライトが、平均サイズ 100 nm 未満を有し、

前記ゼオライト担持触媒が、表面積少なくとも 180 m²/g を有する、ゼオライト担持水素化分解触媒。

【請求項 17】

前記ゼオライト担持触媒が、孔体積少なくとも 0.45 mL/g を有する、請求項 16 に記載のゼオライト担持水素化分解触媒。

10

20

30

40

50

【請求項 18】

前記ゼオライト担持触媒が、孔サイズ少なくとも 9.5 nm を有する、請求項 16 に記載のゼオライト担持水素化分解触媒。

【請求項 19】

前記金属触媒物質が、さらに、 MoO_3 、 NiO 、および CoO のうちの 1 つまたは複数を含む、請求項 16 に記載のゼオライト担持水素化分解触媒。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本出願は、2016 年 4 月 11 日に提出した米国仮出願第 62/320,938 号の優先権を主張し、その全体が、参照により本明細書に組み込まれる。

【技術分野】

【0002】

本開示は、石油化学燃料の化学的変換用触媒に関する。より具体的には、開示は、水素化処理において利用され得る触媒を調製する方法に関する。

【背景技術】

【0003】

水素化分解は、水素の存在下での芳香族飽和、クラッキング、および異性化反応により、重油をより軽質な製品に変換する汎用の触媒プロセスである。これらの水素化分解処理は、重油に存在する大きな分子を少なくとも部分的に分解することができる水素化分解触媒を必要とする。例えば、ナフテンおよび多芳香族化合物は、水素化分解プロセスにおいて部分的に変換され得る。大抵の水素化分解触媒は、ゼオライトを担体物質として利用する。しかしながら、重油の変換およびこれらの触媒の安定性には制限がある。例えば、従来の水素化分解触媒は、不十分な多芳香族クラッキング変換を有してもよい。加えて、かかる触媒の生成は、費用かつ時間がかかり得る。

【発明の概要】

【0004】

ゼオライトは、水素化分解触媒のクラッキング成分として使用されてもよい。ここで記載される実施形態によると、ゼオライトの粒子サイズの低減は、重油分子のゼオライトへの拡散限界を有効に低減するか、または除きさえし、従って、触媒活性および選択性を増大させることができる。しかしながら、ナノサイズの粒子は、洗浄し、分離するのが困難であり、それが、分離のための高いコストおよびゼオライト収量の低減をもたらす。加えて、ナノサイズの粒子は、か焼および水熱処理プロセス中に容易に凝集する。ここで記載される触媒およびその調製方法は、ナノサイズのゼオライトの合成されたコロイド状混合物からの分離を必要としない。それ故、分離に必要なコストおよび時間が省かれる。

【0005】

本開示の 1 つの実施形態に従い、ゼオライト担持触媒は、コロイド状混合物を金属酸化物担体物質と合わせて担体前駆物質を形成すること、担体前駆物質を処理して担体物質を形成すること、および担体物質に 1 つまたは複数の金属を含浸してゼオライト担持触媒を形成することを含むプロセスにより合成されてもよい。コロイド状混合物は、ナノサイズのゼオライト結晶を含んでもよく、ナノサイズのゼオライト結晶は、平均サイズ 100 nm 未満を有してもよい。

【0006】

本開示の別の実施形態に従い、ゼオライト担持触媒は、ナノサイズのゼオライト結晶を含むコロイド状混合物を用意すること、ナノサイズのゼオライト結晶を含むコロイド状混合物をアルミナ酸化物と合わせて担体前駆物質を形成すること、担体前駆物質を処理して担体物質を形成すること、および担体物質に 1 つまたは複数の金属を含浸してゼオライト担持触媒を形成することを含むプロセスにより合成されてもよい。ナノサイズのゼオライト結晶は、平均サイズ 100 ナノメートル (nm) 未満を有してもよい。

【0007】

本開示の別の実施形態に従い、ゼオライト担持触媒は、多孔質アルミナ20重量パーセント(wt%)~75wt%、金属触媒物質20wt%~30wt%、およびナノサイズのゼオライト5wt%~50wt%を含んでもよい。ナノサイズのゼオライトは、平均サイズ100nm未満を有してもよい。ゼオライト担持触媒は、表面積、1グラム当たり少なくとも180平方メートル(m^2/g)を有してもよい。

【0008】

本開示のなお別の実施形態に従い、ゼオライト担持触媒は、ナノサイズのゼオライト結晶を含むコロイド状混合物を用意すること、ナノサイズのゼオライト結晶を含むコロイド状混合物を金属酸化物担体物質と合わせて担体前駆体を形成すること、担体前駆物質を処理して担体物質を形成すること、および担体物質に1つまたは複数の金属を含浸してゼオライト担持触媒を形成することを含むプロセスにより合成されてもよい。担体前駆体を処理する工程は、担体前駆物質を乾燥させて押出可能な物質を形成すること、担体前駆物質を成形すること、および担体前駆物質を水熱で処理することを含んでもよい。ナノサイズのゼオライト結晶は、平均サイズ100nm未満を有してもよい。

【0009】

本開示において記載されるテクノロジーのさらなる特性および利点は、以下の詳細な説明において説明され、一部は、説明から当業者にとって容易に明らかであるか、または以下の詳細な説明、請求項、ならびに添付の図面を含む本開示において記載されるテクノロジーを実施することにより認められるだろう。

【図面の簡単な説明】

【0010】

本開示の特定の実施形態の以下の詳細な説明は、同様の機構が同様の参照番号と共に示される以下の図面と併せて読み取ったとき、最も理解することができる。

【0011】

【図1】図1は、本開示において記載される1つまたは複数の実施形態による、ゼオライト担持触媒を合成する方法の一般化フロー図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本開示は、ナノサイズのゼオライト担持触媒が合成されるプロセスを記載する。1つまたは複数の実施形態において、ナノサイズのゼオライト担持触媒は、ナノサイズのゼオライト結晶を含む。ここで記載される合成方法は、ナノスケールのゼオライトのコロイド状混合物からの分離のような、ナノサイズのゼオライトを含む従来のナノサイズのゼオライト担持触媒の製造において必要とされる処理工程を除いてもよい。本開示において使用される、従来のナノサイズのゼオライト触媒は、ナノサイズのゼオライトを含み、触媒に取り込まれた乾燥させた微粒子ナノサイズのゼオライトから調製される、触媒を指す。本開示において記載される方法は、ナノサイズのゼオライトの固体乾燥微粒子形態への分離を必要としない。加えて、ナノサイズのゼオライト担持触媒のここで記載される実施形態は、増大した表面積、孔体積、および孔サイズのような改善された物理的性質を有してもよい。これらの改善された物理的性質の1つまたは複数の、ナノサイズのゼオライト担持触媒による増強された触媒活性を生じてもよい。

【0013】

本開示において使用される、「ナノサイズのゼオライト」は、それらの最長寸法により測定される、サイズ100nm未満を有するゼオライト粒子を指す。幾つかの実施形態において、ゼオライト粒子(すなわち、ナノサイズのゼオライト)は、単結晶構造として存在する。本開示において記載されるナノサイズのゼオライトは、サイズ1nm~100nm、例えば、30nm~100nmを有してもよい。ゼオライトの「平均サイズ」は、所定のナノサイズのゼオライト担持触媒中のゼオライトの全粒子のサイズの平均値を指す。様々なゼオライト構造が、記載される触媒における使用について意図されることは理解されるべきである。例えば、記載される触媒に取り込まれるナノサイズのゼオライトは、ゼオライトA、ベータ、モルデナイト、Y、またはZSM-5型ゼオライトであってもよい

。

【0014】

ここで図1を参照すると、ナノサイズのゼオライト担持触媒を合成する方法についてのプロセスフロー図が描かれている。1つまたは複数の実施形態によると、記載されるナノサイズのゼオライト担持触媒は、ナノサイズのゼオライト結晶を含むコロイド状混合物110を用意する工程112、ナノサイズのゼオライト結晶を含むコロイド状混合物を金属酸化物担体物質と合わせて担体前駆物質120を形成する工程122、担体前駆物質を処理して担体物質130を形成する工程132、および担体物質に1つまたは複数の金属を含浸してナノサイズのゼオライト担持触媒140を形成する工程142を少なくとも含む方法100により合成されてもよい。

10

【0015】

1つの実施形態において、合成プロセスは、ナノサイズのゼオライト結晶を含むコロイド状混合物を用意する工程により開始してもよい。ナノサイズのゼオライト結晶を含むコロイド状混合物を用意する工程は、コロイド状混合物においてナノサイズのゼオライト結晶を生成すること、またはナノサイズのゼオライト結晶を含むかかるコロイド状混合物を直接取得することのようなプロセスを含むが、これらに限定されない。多数の方法が、ナノサイズのゼオライト結晶を含有するコロイド状混合物を生成するのに利用可能であり得ること、および明確には記載されていない、ナノサイズのゼオライト結晶を含有するコロイド状混合物を生成する方法が、本開示において考慮されることは理解されるべきである。本開示において使用される、「コロイド状混合物」は、混合物が、溶媒中に分散した分子または多分子粒子が、少なくとも1つの寸法約1nm~1ミクロン(μm)を有するような細分化の状態を有する、少なくとも2つの物質の混合物を指す。

20

【0016】

ナノサイズのゼオライト結晶を含むコロイド状混合物を用意する1つの実施形態によると、ナノサイズのゼオライト結晶を含むコロイド状混合物は、第4級アンモニウム塩、シリカ、アルミナ、および水を少なくとも含有する混合物を用意すること、ならびに第4級アンモニウム塩、シリカ、アルミニウム、および水を少なくとも含有する混合物をオートクレーブしてコロイド状混合物においてナノサイズのゼオライト結晶を形成することにより、製造されてもよい。1つの実施形態において、第4級アンモニウム塩は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TEAOH)であってもよい。1つまたは複数の実施形態によると、第4級アンモニウム塩、シリカ、アルミナ、および水を少なくとも含有する混合物は、アルミナ1モル、第4級アンモニウム塩6モル~120モル(例えば、20モル~50モル、または22モル~36モル)、シリカ15モル~200モル(例えば、30モル~80モル、または40モル~60モル)、および水250モル~1000モル(例えば、400モル~850モル、または500モル~750モル)のこれらの内容物のモル比を有してもよい。第4級アンモニウム塩のシリカに対するモル比は、0.4~0.6であってもよい。1つの実施形態によると、本開示において既に記載された第4級アンモニウム塩、シリカ、アルミナ、および水を少なくとも含有する混合物を、2~4日間、1分当たり40回転(rpm)~80rpm(例えば、60rpm)で100セ氏温度()~180 (例えば、130 ~150 、または140)にてオートクレーブして、ナノサイズのゼオライト結晶が形成されてもよい。オートクレーブに先立ち、第4級アンモニウム塩、シリカ、アルミナ、および水を少なくとも含有する混合物は、例えば、4時間室温にて攪拌されてもよい。記載されるオートクレーブおよび攪拌工程は、オートクレーブされる混合物の正確な成分、および形成されるべき所望されるゼオライト結晶に依存して、ある程度まで修飾されてもよいことは理解されるべきである。

30

40

【0017】

ナノサイズのゼオライト結晶を含むコロイド状混合物110を用意する工程の後、ナノサイズのゼオライト結晶を含むコロイド状混合物を、アルミナのような金属酸化物担体物質と合わせて、担体前駆物質が形成されてもよい。1つまたは複数の実施形態において、ナノサイズのゼオライトを含むコロイド状混合物と合わせる金属酸化物担体物質は、2つ

50

の異なる孔サイズを含む。例えば、金属酸化物担体物質の幾つかは、1グラム当たり0.4ミリリットル(mL/g)~0.6 mL/g (例えば、0.45 mL/g ~0.55 mL/g)の孔サイズを有してもよく、金属酸化物担体物質の幾つかは、0.8 mL/g ~1.2 mL/g (例えば、0.85 mL/g ~1.1 mL/g)の孔サイズを有してもよい。細孔サイズ(すなわち、0.4 mL/g ~0.6 mL/g)を有する金属酸化物担体物質は、本開示において「細孔サイズ金属酸化物」として言及されてもよく、大孔サイズ(すなわち、0.8 mL/g ~1.2 mL/g)を有する金属酸化物担体物質は、本開示において「大孔サイズ金属酸化物」として言及されてもよい。

【0018】

ナノサイズのゼオライトを含むコロイド状混合物と合わせる金属酸化物担体物質は、単一の金属酸化物化学種を含んでもよい、または2つ以上の金属酸化物化学種の組み合わせであってもよい。1つまたは複数の実施形態において、金属酸化物の少なくとも一部は、アルミナであるか、または金属酸化物担体物質は、アルミナからなる。

【0019】

金属酸化物担体物質に加えて、担体前駆物質が HNO_3 をさらに含むように、硝酸(すなわち、 HNO_3)が、ナノサイズのゼオライトを含むコロイド状混合物と合わされてもよい。理論により結び付けられることなく、 HNO_3 の添加は、増大された物理的完全性をここで記載されるゼオライト担持触媒にもたらしつつ、担体前駆物質においてバインダーとして機能するアルミナのような金属酸化物担体物質を解膠させてもよいと考えられる。 HNO_3 は、か焼中分解してもよい。塩酸(HCl)のようなさらなる酸が、か焼後、触媒に取り込まれてもよい。しかしながら、 HCl が取り込まれるなら、 HCl 由来の塩素(Cl)が、触媒に存在してもよく、それが、触媒のより速い失活を引き起こし得る。それ故、幾つかの実施形態は、触媒の耐久性を実質的には低減しないのにその結合機能性を理由に、 HNO_3 を典型的な酸として利用してもよい。

【0020】

1つの実施形態によると、細孔サイズ金属酸化物は、大孔サイズ金属酸化物が、ナノサイズのゼオライトを含むコロイド状混合物と合わされる前に、ナノサイズのゼオライトを含むコロイド状混合物と合わされてもよい。例えば、1つの実施形態において、細孔サイズ金属酸化物、大孔サイズ金属酸化物、または両方を、 HNO_3 と混合し、次に、ナノサイズのゼオライト結晶を含むコロイド状混合物と合わせて担体前駆物質が形成されてもよい。

【0021】

幾つかの従来のナノサイズのゼオライト触媒の生成においてとは異なり、ここで開示される実施形態において、担体の物質(例えば、多孔質アルミナのような金属酸化物)は、ゼオライトがコロイド系にある間に、ゼオライトと合わされることは理解されるべきである。比較により、従来のナノサイズのゼオライト触媒は、ナノサイズのゼオライトが、コロイド状混合物から、例えば、遠心分離により分離されるプロセスにより製造され、微粒子形態にされてもよい。次に、分離されたナノサイズのゼオライト粒子は、熱を適用することにより乾燥されなければならない。分離工程を必要とすることなく、ここで記載される合成方法は、幾つかの利点を有する。例えば、ナノサイズのゼオライトの収量が増大され得、分離工程を利用しないことにより、時間が省かれ得る。加えて、ナノサイズの粉末がコロイド状混合物から分離されるとき存在し得る、環境および健康上の懸念が省かれ得る。加えて、幾つかの実施形態において、ナノサイズのゼオライト粒子のイオン交換および複数の洗浄工程のような追加される工程を省くことができる。

【0022】

ナノサイズのゼオライト結晶を含むコロイド状混合物を金属酸化物担体物質と合わせて担体前駆物質を形成する工程の後、担体前駆物質を処理して、担体物質が形成されてもよい。担体前駆物質の処理は、担体前駆物質を乾燥させて押出可能な物質を形成すること、担体前駆物質を成形すること、および担体前駆物質を水熱で処理することの1つまたは複数を含んでもよい。幾つかの実施形態において、担体前駆物質を連続して乾燥させて、押

10

20

30

40

50

出可能な物質が形成され、成形され、次に、水熱で処理されてもよい。担体前駆物質の乾燥は、担体前駆物質の加熱を含み、得られた乾燥した押出可能な担体前駆物質は、ドウ様の堅さを有してもよく、非ニュートン流体の特性を有してもよい。加熱の時間および温度は、担体前駆物質における水分の量に依存し得るが、担体前駆物質が押出可能であるのに十分な水分を取り除くのに十分であるべきである。次に、担体前駆物質は、非限定的に、球形、小球、円柱、三葉、およびクワドラローブ形の一片のような3次元の形に押し出されてもよく、他の適当な幾何学的形が検討される。成形後、担体前駆物質は、高温にて長期間水熱で処理されてもよい。1つの実施形態において、水熱処理は、担体前駆物質を温度450 ~ 600 に0.5時間~3時間、圧力2 bar ~ 4 barにて曝露することを含んでもよい。水熱処理は、担体前駆物質に含有される水から自己発生した蒸気を生み出してよい。代替の実施形態において、さらなる水分が、水熱処理中に適用されてもよい。

10

【0023】

担体前駆物質を処理して担体物質を形成する工程の後、担体物質に、1つまたは複数の金属を含浸させてナノサイズのゼオライト担持触媒が形成されてもよい。記載される実施形態によると、担体物質の含浸は、担体物質を1つまたは複数の金属触媒前駆体を含む溶液と接触させることを含んでもよい。例えば、担体物質は、飽和含浸としてときに言及される含浸方法である、1つまたは複数の金属触媒前駆体を含む溶液に浸されてもよい。飽和含浸の実施形態において、担体は、担体により吸収されるものの2~4倍の、金属触媒前駆体を含む溶液の量に浸されてもよく、残りの溶液が続いて取り除かれる。別の実施形態によると、含浸は、毛管含浸または乾式含浸としてときに言及される、インシピエント・ウェットネス含浸によるものであってもよい。インシピエント・ウェットネス含浸の実施形態において、金属触媒前駆体含有溶液を、担持と接触させ、ここで、溶液の量は、担体の孔体積とおおよそ等しく、毛管現象が、溶液を孔に引き入れ得る。担体物質を溶液と接触させた後、担体物質は、温度少なくとも500 (例えば、500 ~ 600) にて時間少なくとも3時間(例えば、3時間~6時間)か焼されてもよい。例えば、か焼は、温度500 にて4時間であってもよい。一般に、含浸プロセスは、金属触媒の担体物質への(すなわち、ゼオライトと金属酸化物担体)結合を可能にするだろう。金属触媒前駆体は、Ni、W、Mo、Coのうちの1つまたは複数を含んでもよく、含浸後、触媒担持上にNi、W、Mo、Co、またはその組み合わせを含む化合物として存在する。2つの金属触媒が望まれるとき、2つ以上の金属触媒前駆体が、利用されてもよい。しかしながら、幾つかの実施形態は、Ni、W、Mo、またはCoの1つのみを含んでもよい。例えば、W-Ni触媒が望まれるなら、触媒担体物質は、硝酸ニッケル六水和物(すなわち、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)とメタタングステン酸アンモニウム(すなわち、 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$)の混合物を含浸されてもよい。本開示の範囲が、選択される金属触媒により制限されるべきではないことが理解されるべきである一方、他の適当な金属触媒前駆体は、硝酸コバルト六水和物($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、七モリブデン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、またはモリブデン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$)を含んでもよい。含浸後、含浸された金属触媒は、 WO_3 、 MoO_3 、 NiO 、および CoO のような金属酸化物として存在してもよく、本開示において「金属触媒物質」として言及される。これらの金属触媒物質は、金属酸化物を含み得る一方、金属触媒物質が、幾つかの実施形態において、多孔質アルミナであり得る、触媒の金属酸化物担体物質と異なることは、理解されるべきである。

20

30

40

【0024】

本開示において記載されるナノサイズのゼオライト担持触媒は、20 wt % ~ 90 wt % 1つまたは複数の金属酸化物担体物質(すなわち、例えば、多孔質アルミナのような多孔質担体物質)、20 wt % ~ 30 wt % 金属触媒物質、および5 wt % ~ 50 wt % ゼオライトを含む物質組成を有してもよい。本開示において既に記載される通り、1つまたは複数の金属酸化物担体物質は、多孔質アルミナからなってもよい。1つまたは複数の実施形態によると、ここで記載される触媒は、10 wt % ~ 65 wt % の大孔サイズアルミ

50

ナの組成量、および15wt%～25wt%の細孔サイズアルミナの組成量を含んでもよい。または、本開示において既に記載された通り、金属触媒物質は、 WO_3 、 MoO_3 、 NiO 、および CoO のうちの1つまたは複数を含んでもよい。1つまたは複数の実施形態によると、ここで記載される触媒は、13wt%～18wt%の MoO_3 の組成量、20wt%～25wt%の WO_3 の組成量、もしくは3wt%～8wt%の NiO と CoO の合わせた組成量の1つまたは複数を含んでもよい。一般に、触媒担体物質は、多孔質金属酸化物担体上または中に吸着したナノサイズのゼオライトから形成され、金属触媒物質は、担体上に位置する。

【0025】

本開示において既に記載された方法により合成されるもののような、記載されるナノサイズのゼオライト担持触媒は、従来法で調製されたナノサイズのゼオライト担持触媒と比較して、より広い表面積、より大きな孔体積、またはより大きな孔サイズのうちの1つまたは複数を含んでもよい。実施形態によると、本ナノサイズのゼオライト担持触媒は、少なくとも $180\text{ m}^2/\text{g}$ （例えば、少なくとも $190\text{ m}^2/\text{g}$ 、少なくとも $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、少なくとも $210\text{ m}^2/\text{g}$ 、またはさらに少なくとも $220\text{ m}^2/\text{g}$ ）の表面積を有してもよい。別の実施形態によると、ここで記載されるナノサイズのゼオライト担持触媒は、少なくとも 0.45 mL/g （例えば、少なくとも 0.5 mL/g 、またはさらに少なくとも 0.55 mL/g ）の孔体積を有してもよい。別の実施形態によると、ここで記載されるナノサイズのゼオライト担持触媒は、少なくとも 9.5 nm （例えば、少なくとも 9.7 nm 、少なくとも 9.9 nm 、またはさらに少なくとも 10.1 nm ）の孔サイズを有してもよい。本開示において使用される「孔サイズ」は、平均孔サイズを指し、「孔体積」は、測定された孔体積全体を指す。

【0026】

本開示の別の実施形態によると、ナノサイズのゼオライト担持触媒は、水素化分解反応、ならびに他の水素化处理反応の触媒として使用されてもよい。水素化分解反応を利用して、供給された炭化水素または留分が分解されてもよく、水素化处理に組み込まれてもよい。ここで記載される触媒により処理されてもよい例となる原料油は、減圧軽油、脱れき軽油、およびライト・サイクル・オイルを含む。典型的には、水素化处理単位は、水素化处理反応および底面土台水素化分解反応を利用してよい。水素化处理反応において、主な反応は、硫黄、窒素、および金属脱着（それぞれ、水素化脱硫（ HDS ）、水素化脱窒素（ HDN ）、および水素化脱金属（ HDM ）としてときに言及される）であってもよい。記載される触媒は、水素化分解機能性に加えて、 HDS 、 HDN 、もしくは HDM 機能性のうちの1つまたは複数を含んでもよい。水素化分解反応において、主な反応は、大きな炭化水素の小さな炭化水素への変換（すなわち、クラッキング）である。水素化处理は、石油留分の品質を上げるために使用されてもよく、ここで、石油留分の炭化水素のクラッキングおよび変換は、一般に、10wt%未満である。ここで記載されるナノサイズのゼオライト担持触媒は、他の機能であるその水素化分解用の触媒として使用可能であり得、記載される水素化处理における水素化分解触媒のような特定の使用に制限されるべきではないことは、理解されるべきである。

【実施例】

【0027】

ナノサイズのゼオライト担持触媒を製造する方法の様々な実施形態は、以下の実施例によりさらに明確にされるだろう。実施例は、本質的に説明であり、本開示の主題を制限すると理解されるべきではない。

【0028】

実施例1 - ここで開示する触媒の合成

ナノサイズのゼオライトを形成するために、ヒュームドシリカ（ AEROSIL （登録商標）200、エボニックインダストリーズより入手可能）、アルミニウム粉末、およびテトラエチル水酸化アンモニウム（ TEAOH ）（35wt%水溶液、アルドリッチより入手可能）を、それぞれ、シリカ供給源、アルミニウム供給源、およびテンプレート剤と

して使用した。前駆体ゲルは、 $30\text{TEAOH} : 50\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 750\text{H}_2\text{O}$ の酸化物モル組成比を有していた。金属アルミニウムを、TEAOH含有水溶液の一部に溶解して透明な溶液を作り、次に、ヒュームドシリカおよびTEAOH含有水溶液の他の部分により作製したスラリーに加えた。形成したアルミノケイ酸塩流体ゲルを、ビーカー内で周囲温度にて4時間攪拌し、次に、125ミリリットル(mL)のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)で線を引いたステンレス・スチールのオートクレーブに移した。結晶化を、413ケルビン(K)にて、オープン内での静止状態下、またはオイルバス中60rpmでの回転状態下のいずれかで生じさせた。様々な結晶化期間の後、オートクレーブをクエンチして結晶化プロセスを停止させた。

【0029】

小孔サイズのアルミナ(孔サイズ0.4~0.6mL/g)を、希釈 HNO_3 と混合し、次に、大孔サイズのアルミナ(孔サイズ0.8~1.2mL/g)を、細孔サイズのアルミナと HNO_3 の混合物に加えた。次に、ナノサイズのゼオライト結晶を含有するオートクレーブから形成させたナノサイズのゼオライトスラリーを、細孔サイズのアルミナと大孔サイズのアルミナの混合物に加えた。ドウ粘度が作られるまで、幾分かの水を、混合物から加熱により取り除いた。次に、ドウ様物質を押し出し、自己発生した蒸気1bar下、550にて1時間、水熱で処理した。次に、水熱で処理した、押し出した担持物質に、硝酸ニッケル六水和物 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ およびメタタングステン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ の水溶液適量を含浸して、22~26wt% WO_3 および3~6wt%NiOを有する触媒を形成した。次に、含浸した担持物質を、383Kにて一晩乾燥させ、次に、773Kにて4時間が焼した。

【0030】

実施例2 - 従来の触媒の合成

従来のナノサイズのゼオライト触媒を、以下のプロセスにより調製した。ヒュームドシリカ(AEROSIL(登録商標)200、エボニックインダストリーズより入手可能)、アルミニウム粉末、およびTEAOH(35wt%水溶液、アルドリッチより入手可能)を、それぞれ、シリカ供給源、アルミニウム供給源、およびテンプレート剤として使用した。前駆体ゲルは、酸化物モル組成 $30\text{TEAOH} : 50\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 750\text{H}_2\text{O}$ を有していた。金属アルミニウムを、TEAOH含有水溶液の一部に溶解して透明な溶液を作り、次に、ヒュームドシリカおよびTEAOH含有水溶液の他の部分により作製したスラリーに加えた。形成したアルミノケイ酸塩流体ゲルを、ビーカー内で周囲温度にて4時間攪拌し、次に、125mLのPTFEで線を引いたステンレス・スチールのオートクレーブに移した。結晶化を、413Kにて、オープン内での静止状態下、またはオイルバス中での回転状態(60rpm)下のいずれかで生じさせた。様々な結晶化期間の後、オートクレーブをクエンチして結晶化プロセスを停止させた。最終生成物を、液体から16,000rpmの遠心分離を使用して分離し、 $\text{pH} < 9.0$ まで脱イオン水で数回洗浄し、383Kにてオープン内で乾燥させた。

【0031】

乾燥したゼオライト粉末試料を、「自己蒸気」圧0.1メガパスカル(MPa)下、オートクレーブ中、823Kにて1時間処理した。上記の水熱で処理したゼオライトベータを、大孔アルミナ(Sasol PURALOX(登録商標)TH100/150、孔体積0.96mL/g、特定の表面積201.6 m^2/g)、およびバインダー(部分的に酸で解膠させたアルミナ、Sasol、CATAPAL(登録商標)B)と混合し、押し出して円柱状に成形した押出成形物を形成し、383Kにて一晩乾燥させ、次に、空中で823Kにて4時間が焼して担体を形成した。WNi触媒を、インシピエント・ウェットネス法を使用した上記担体の、硝酸ニッケル六水和物(すなわち、 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$)およびメタタングステン酸アンモニウム(すなわち、 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$)の水溶液適量での含浸により調製し、383Kにて一晩乾燥させ、773Kにて4時間が焼した。

【0032】

実施例 3 - 実施例 1 および実施例 2 の触媒の解析

表面積、孔体積、および孔サイズを含む、実施例 1 および実施例 2 の触媒の様々な特性を測定し、表 1 において示す。

【表 1】

表 1

触媒	実施例 1 の触媒	実施例 2 の触媒 (従来)
表面積、 m^2/g	2 2 0	1 7 9
孔体積、 mL/g	0. 5 6	0. 4 2
孔サイズ、 nm	1 0. 2	9. 4

10

【0 0 3 3】

加えて、ここで記載した実施例 1 の触媒および実施例 2 の従来の触媒を、触媒活性について試験した。触媒活性評価を、1 リットル (L) の攪拌オートクレーブ反応器 (Snap-tite, Inc. の Autoclave Engineers Division、E Z E - S E A L (登録商標) 攪拌反応器) において行った。ライト・サイクル・オイル (LCO) を反応物として利用し、LCO の特性を表 2 において挙げる。次に、触媒 20 グラム (g) を、反応器中の触媒バスケットに添加した。反応器を、繰り返し排気し、水素を再度満たして、オートクレーブ内の空気を置き換えた。その後、スルフィド化剤ジメチリジスルフィド (DMDS) 5 mL を、反応器に加えた。DMDS 分解についての理論計算および実験結果は、DMDS 5 mL が、触媒 20 g を硫化するのに十分であったことを示した。反応器を加熱するのに先立ち、反応器を 3. 4 MPa まで加圧した。触媒を、その場で 593 K にて 2 時間および 633 K にてさらに 2 時間硫化した。硫化後、LCO を、反応器の上部に取り付けた供給材料充填タンクを介してバッチオートクレーブ反応器に充填した。反応器を、4. 8 MPa まで加圧し、温度を、速度 1 分当たり 3 ケルビン (K/分) にて 1000 rpm の攪拌下で 648 K まで上昇させた。温度が規定の温度 (648 K) に達したとき、水素圧を 6. 8 MPa に調節し、攪拌しながら 2 時間維持した。反応後、液体生成物を集め、解析した。窒素、硫黄、および芳香族化合物を、それぞれ、ASTM D4629、ASTM D4294、および ASTM D6591 に関して解析した。LCO および液体生成物の沸点範囲を、ガスクロマトグラフィーによりシミュレーション蒸留で測定した。触媒の HDS、HDN、および HDA 活性を、方程式：

20

30

【数 1】

$$\text{活性} = \frac{x_F - x_P}{x_F} \times 100\%$$

(式中、 x_F および x_P は、供給材料および生成物における、それぞれ、硫黄、窒素、ならびに飽和 (炭化水素組成解析由来) 含有量を表す)

により決定した。実施例 1 および実施例 2 の触媒についての触媒活性試験の結果を、表 3 において示す。

40

【表 2】

表 2

密度（25℃での g/mL）	0.9600
窒素（100万当たりの重量部）	510
硫黄（wt%）	1.6
炭化水素組成物（wt%）	
飽和物	11.4
単芳香族化合物	20.0
二芳香族化合物	48.3
多芳香族化合物	20.3
蒸留（℃）	
初留点（IBP）	141
10wt%	220
20wt%	242
30wt%	261
40wt%	282
50wt%	290
60wt%	308
70wt%	325
80wt%	345
90wt%	369
終点（FBP）	388

10

20

30

【表 3】

表 3

	実施例 2 の従来の触媒	実施例 1 の触媒
密度（15.6℃での g/mL）	0.9129	0.9087
総窒素（100万当たりの重量部）	40.2	1.51
総硫黄（100万当たりの重量部）	893.4	665.9
炭化水素分布（wt%）		
飽和物	21.7	27.6
単芳香族化合物	46.5	46.3
二芳香族化合物	25.6	20.2
多芳香族化合物	6.2	5.9
HDN（%）	92.1	99.7
HDS（%）	94.4	95.8
HDA（%）	11.6	18.3

40

実施例 2 の従来の触媒と比較して、実施例 1 の触媒は、増大した H D N、H D S、および H D A 活性を有していた。二芳香族化合物と多芳香族化合物含有量の両方が、従来の触媒と比較して低減された。

【 0 0 3 5 】

以下の請求項の 1 つまたは複数は、用語「ここで」を移行句として利用することに注意する。本テクノロジーを定義する目的で、この用語は、請求項において、機構の一連の特徴を列挙するために使用される開放形式の移行句として導入され、より一般的に使用される開放形式の前置きの用語「含むこと」と同様の方法で解釈されるべきであることに注意する。

【 0 0 3 6 】

特性に割り当てられた任意の 2 つの定量値が、広範囲の特性を構成し得、所定の特性の全ての定まった定量値から成される、全ての組み合わせの範囲が、本開示において意図されることは、理解されるべきである。加えて、開示される触媒の製造に關与する特定の加熱温度および時間が、触媒の特定の成分に基づき変動してもよく、開示される、ここで記載される触媒を製造する方法に対する制限であるべきではないことは、理解されるべきである。

【 0 0 3 7 】

本開示の主題を詳細かつ特定の実施形態を参照して記載したが、本開示において記載された様々な詳細が、これらの詳細が、特定の構成要素が、本明細書に添付する図面のそれぞれにおいて説明される場合においてでさえ、本開示において記載される様々な実施形態の必須の要素である構成要素に関することを暗示するために取り上げられるべきではないことに、注意する。むしろ、本明細書に添付される請求の範囲は、本開示の幅のたった 1 つの説明、および本開示において記載される様々な実施形態の対応する範囲として取り上げられるべきである。さらに、修飾およびバリエーションが、添付の請求の範囲から逸脱することなく可能であることは、明らかであろう。

以下、本発明の好ましい実施形態を項分け記載する。

実施形態 1

コロイド状混合物を金属酸化物担体物質と合わせて担体前駆物質を形成する工程であって、ここで、前記コロイド状混合物は、ナノサイズのゼオライト結晶を含み、前記ナノサイズのゼオライト結晶は、平均サイズ 1 0 0 n m 未満を有する、形成する工程、

前記担体前駆物質を処理して担体物質を形成する工程、および、

前記担体物質に 1 つまたは複数の金属を含浸させて前記ゼオライト担持触媒を形成する工程、を含む、ゼオライト担持触媒を合成する方法。

実施形態 2

前記コロイド状混合物が、第 4 級アンモニウム塩、シリカ、アルミナ、および水を少なくとも含有する混合物をオートクレーブすることにより形成される、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 3

前記第 4 級アンモニウム塩が、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (T E A O H) である、実施形態 2 に記載の方法。

実施形態 4

第 4 級アンモニウム塩、シリカ、アルミニウム、および水を少なくとも含有する前記混合物が、

アルミナ 1 モル、

前記第 4 級アンモニウム塩 1 5 モル ~ 3 5 モル、

シリカ 2 0 モル ~ 8 0 モル、および

水 2 5 0 モル ~ 1 0 0 0 モル、のモル比を有する、実施形態 2 に記載の方法。

実施形態 5

ナノサイズのゼオライトを含む前記コロイド状混合物と合わされる前記金属酸化物担体

10

20

30

40

50

物質が、

孔サイズ $0.4 \text{ mL/g} \sim 0.6 \text{ mL/g}$ を有する細孔サイズ金属酸化物、および、
孔サイズ $0.8 \text{ mL/g} \sim 1.2 \text{ mL/g}$ を有する大孔サイズ金属酸化物、を含む、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 6

前記細孔サイズ金属酸化物が、前記大孔サイズ金属酸化物が、ナノサイズのゼオライトを含む前記コロイド状混合物と合わされる前に、ナノサイズのゼオライトを含む前記コロイド状混合物と合わされる、実施形態 5 に記載の方法。

実施形態 7

前記担体前駆物質が硝酸をさらに含む、実施形態 1 に記載の方法。

10

実施形態 8

前記金属酸化物担体物質がアルミナである、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 9

前記金属酸化物担体物質が多孔質アルミナである、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 10

前記担体前駆物質を処理する前記工程が、前記担体前駆物質を乾燥させて押出可能な物質を形成することを含む、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 11

前記担体前駆物質を処理する前記工程が、前記担体前駆物質を成形することを含む、実施形態 1 に記載の方法。

20

実施形態 12

前記担体前駆物質が押し出される、実施形態 11 に記載の方法。

実施形態 13

前記担体前駆物質を処理する前記工程が、前記担体前駆物質を水熱で処理することを含む、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 14

前記担体前駆物質を水熱で処理することが、前記担体前駆物質を圧力 $2 \text{ bar} \sim 4 \text{ bar}$ に温度 $450 \sim 600$ で $0.5 \text{ 時間} \sim 3 \text{ 時間}$ 曝露することを含む、実施形態 13 に記載の方法。

実施形態 15

前記水熱処理が、自己発生した蒸気を生み出す、実施形態 13 に記載の方法。

30

実施形態 16

前記担体物質に含浸させる前記工程が、前記担体物質を、1つまたは複数の金属触媒前駆体を含む溶液と接触させることを含み、ここで、前記金属触媒前駆体が、Ni、W、Mo、Coのうちの1つまたは複数を含む、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 17

多孔質アルミナ $20 \text{ wt}\% \sim 75 \text{ wt}\%$ 、
金属触媒物質 $20 \text{ wt}\% \sim 30 \text{ wt}\%$ 、および
ナノサイズのゼオライト $5 \text{ wt}\% \sim 50 \text{ wt}\%$ 、を含むゼオライト担持触媒であって、
ここで、
前記ナノサイズのゼオライトが、平均サイズ 100 nm 未満を有し、
前記ゼオライト担持触媒が、表面積少なくとも $180 \text{ m}^2/\text{g}$ を有する、ゼオライト担持触媒。

40

実施形態 18

前記ゼオライト担持触媒が、孔体積少なくとも 0.45 mL/g を有する、実施形態 17 に記載の方法。

実施形態 19

前記ゼオライト担持触媒が、孔サイズ少なくとも 9.5 nm を有する、実施形態 17 に記載の方法。

実施形態 20

50

前記金属触媒物質が、 WO_3 、 MoO_3 、 NiO 、および CoO のうちの1つまたは複数を含む、実施形態17に記載の方法。

【図1】

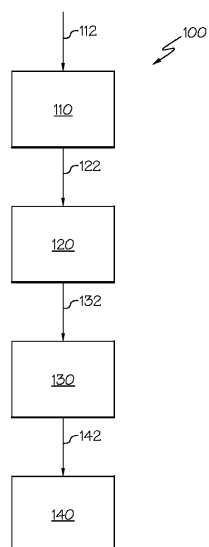


FIG. 1

フロントページの続き

- (72)発明者 ディン, リャンファイ
サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5 0 0 0 ケアオブ
サウジ アラビアン オイル カンパニー
- (72)発明者 アル・サイード, エサム
サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5 0 0 0 ケアオブ
サウジ アラビアン オイル カンパニー
- (72)発明者 アル・エイド, マナル
サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5 0 0 0 ケアオブ
サウジ アラビアン オイル カンパニー
- (72)発明者 ハッボウビ, ハナア
サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5 0 0 0 ケアオブ
サウジ アラビアン オイル カンパニー

審査官 森坂 英昭

- (56)参考文献 特表2016-502464(JP, A)
特表2001-513698(JP, A)
DING Lianhui et al., Applied Catalysis A: General, volume 353, issue 1, pp. 17-23, 特
に1.Introduction, 2.Experimentalの記載参照

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
C 0 1 B 3 9 / 0 0 - 3 9 / 5 4