

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-529311
(P2007-529311A)

(43) 公表日 平成19年10月25日(2007.10.25)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)
B01J 29/08 (2006.01)	B01J 29/08	M 4G169
C10G 11/05 (2006.01)	C10G 11/05	4HO29
B01J 29/16 (2006.01)	B01J 29/16	M

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 44 頁)

(21) 出願番号	特願2007-504102 (P2007-504102)	(71) 出願人	399016927 ダブリュー・アール・グレイス・アンド・ カンパニー・コネチカット アメリカ合衆国21044メリーランド州 コロンビア、グレイス・ドライブ7500 番
(86) (22) 出願日	平成17年3月16日 (2005.3.16)	(74) 代理人	100060782 弁理士 小田島 平吉
(85) 翻訳文提出日	平成18年8月30日 (2006.8.30)	(72) 発明者	マー, ルイツォング アメリカ合衆国メリーランド州21044 クツクスビル・オークデイルドライブ17 58
(86) 國際出願番号	PCT/US2005/008890		
(87) 國際公開番号	W02005/090523		
(87) 國際公開日	平成17年9月29日 (2005.9.29)		
(31) 優先権主張番号	10/801,424		
(32) 優先日	平成16年3月16日 (2004.3.16)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】流動接触クラッキング法のためのガソリンの硫黄分低減用触媒

(57) 【要約】

本発明は流動触媒クラッキング法のガソリン溜分流の一部として通常見出される硫黄分を低減させ得る或る種の触媒組成物および方法に関する。本発明によればゼオライトとルイス酸含有成分との組合せを含んで成り、且つ0.2%以下のNa₂Oを含んで成るクラッキング触媒組成物が提供される。流体クラッキング法への炭化水素供給原料中の硫黄化合物は、上記のルイス酸含有成分を含まない同じ組成物に比べ少なくとも15%だけ低減させ得ることが見出された。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

有機性の硫黄分含有化合物を含む炭化水素供給原料をクラッキングするのに使用される流動クラッキング触媒ユニットの内部に保持し得るクラッキング触媒組成物であって、該クラッキング触媒組成物は(a)ゼオライト；および(b)ルイス酸含有成分を含んで成り、該クラッキング触媒組成物はさらに0.20重量%以下のNa₂Oを含んで成ることを特徴とするクラッキング触媒組成物。

【請求項 2】

該組成物は0.15重量%以下のNa₂Oを含んで成ることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項 3】

該組成物は0.10重量%以下のNa₂Oを含んで成ることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項 4】

ゼオライト(a)は0.5重量%以下のNa₂Oを含んで成ることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項 5】

ゼオライト(a)は0.3重量%以下のNa₂Oを含んで成ることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項 6】

ゼオライト(a)は0.1重量%以下のNa₂Oを含んで成ることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項 7】

ルイス酸含有成分(b)は0.1重量%以下のNa₂Oを含んで成ることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項 8】

ゼオライトはHY、USY、REY、REUSY、CREY、CREUSY、MgUSY、ZnUSY、MnUSY型のゼオライト、およびはそれらの混合物から成る群から選ばれるY型ゼオライトであることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項 9】

ゼオライトはUSY、REY、REUSY、CREY、CREUSY、およびそれらの混合物から成る群から選ばれるY型ゼオライトであることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項 10】

ゼオライトはUSY、REY、REUSY、CREY、CREUSY、およびそれらの混合物から成る群から選ばれるY型ゼオライトであることを特徴とする請求項2記載の組成物。

【請求項 11】

ゼオライトはUSY、REY、REUSY、CREY、CREUSY、およびそれらの混合物から成る群から選ばれるY型ゼオライトであることを特徴とする請求項4記載の組成物。

【請求項 12】

ゼオライトはUSY、REY、REUSY、CREY、CREUSY、およびそれらの混合物から成る群から選ばれるY型ゼオライトであることを特徴とする請求項5記載の組成物。

【請求項 13】

ゼオライトは約24.25～24.50の平均の単位格子の大きさをもっていることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項 14】

ゼオライトは約24.5～24.7の平均の単位格子の大きさをもっていることを特

10

20

30

40

50

徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 15】

ルイス酸含有成分 (b) はアルミナを含んで成ることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 16】

ルイス酸含有成分 (b) はアルミナ、および Ni、Cu、Zn、Ag、Cd、In、Sn、Hg、Ti、Pb、Bi、B、Mn、Ga、またはその混合物から成る群から選ばれる少なくとも 1 種の金属を含んで成り、ここで該少なくとも 1 種の金属は酸化物、陽イオンとして、または原子価 0 の状態で存在することを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 17】

ルイス酸含有成分 (b) は Zn、Ti、Co、Mo、Fe、またはその混合物から成る群から選ばれる 1 種の金属を含んで成り、ここで該金属は酸化物、陽イオンとして、または原子価 0 の状態で存在することを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 18】

ルイス酸含有成分 (b) はさら Zn を含んで成ることを特徴とする請求項 15 記載の組成物。

【請求項 19】

ルイス酸含有成分 (b) はアルミナ、および Ni、Cu、Zn、Ag、Cd、In、Sn、Hg、Ti、Pb、Bi、B、Mn、Ga、またはその混合物から成る群から選ばれる少なくとも 1 種の金属を含んで成り、ここで該少なくとも 1 種の金属は酸化物、陽イオンとして、または原子価 0 の状態で存在することを特徴とする請求項 2 記載の組成物。

【請求項 20】

ルイス酸含有成分 (b) は Zn、Ti、Co、Mo、Fe、またはその混合物から成る群から選ばれる 1 種の金属を含んで成り、ここで該 1 種の金属は酸化物、陽イオンとして、または原子価 0 の状態で存在することを特徴とする請求項 2 記載の組成物。

【請求項 21】

ルイス酸含有成分 (b) の金属は Zn を含んで成ることを特徴とする請求項 2 記載の組成物。

【請求項 22】

ルイス酸含有成分 (b) はアルミナ、および Ni、Cu、Zn、Ag、Cd、In、Sn、Hg、Ti、Pb、Bi、B、Mn、Ga、またはその混合物から成る群から選ばれる少なくとも 1 種の金属を含んで成り、ここで該少なくとも 1 種の金属は酸化物、陽イオンとして、または原子価 0 の状態で存在することを特徴とする請求項 7 記載の組成物。

【請求項 23】

該アルミナは粒径が 20 ~ 150 μ であり、表面積は 30 ~ 400 m^2 / g であることを特徴とする請求項 15 記載の組成物。

【請求項 24】

ゼオライト (a) はさらに希土類を含んでいることを特徴とする請求項 15 記載の組成物。

【請求項 25】

該組成物は少なくとも 3 重量 % のルイス酸含有成分 (b) を含んで成ることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 26】

該ルイス酸含有成分 (b) はゼオライト (a) 上でイオン交換したルイス酸金属陽イオンであることを特徴とする請求項 25 記載の組成物。

【請求項 27】

該組成物は約 3 ~ 約 75 重量 % の成分 (b) を含んで成ることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 28】

該組成物は 30 ~ 75 重量 % の成分 (b) を含んで成ることを特徴とする請求項 1 記載

10

20

30

40

50

の組成物。

【請求項 2 9】

ゼオライト(a)は Na_2O として 0.3 重量 % 以下のナトリウム含量をもつ Y 型ゼオライトであり、該組成物は少なくとも約 2 の動的変換活性を有していることを特徴とする請求項 2 7 記載の組成物。

【請求項 3 0】

さらに無機酸化物マトリックス(c)を含んで成ることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3 1】

該組成物は少なくとも二つの別々の粒子の配合物を含んで成り、その一つの粒子はゼオライト(a)および無機酸化物(c)を含んで成り、他の粒子はルイス酸含有成分(b)を含んで成ることを特徴とする請求項 3 0 記載の組成物。

【請求項 3 2】

ルイス酸含有成分(b)はアルミナ、および Ni、Cu、Zn、Ag、Cd、In、Sn、Hg、Ti、Pb、Bi、B、Mn、Ga、またはその混合物から成る群から選ばれる少なくとも 1 種の金属を含んで成り、ここで該少なくとも 1 種の金属は酸化物、陽イオンとして、または原子価 0 の状態で存在することを特徴とする請求項 3 1 記載の組成物。

【請求項 3 3】

該組成物は 0.15 重量 % 以下の Na_2O を含んで成ることを特徴とする請求項 3 2 記載の組成物。

【請求項 3 4】

ゼオライト(a)は 0.3 重量 % 以下の Na_2O を含んで成ることを特徴とする請求項 3 2 記載の組成物。

【請求項 3 5】

ルイス酸金属成分は 0.10 重量 % 以下の Na_2O を含んで成ることを特徴とする請求項 3 2 記載の組成物。

【請求項 3 6】

該組成物は 0.15 重量 % 以下の Na_2O を含んで成ることを特徴とする請求項 3 4 記載の組成物。

【請求項 3 7】

ルイス酸含有成分(b)はアルミナおよび Zn を含んで成り、該 Zn は酸化物として、または原子価 0 の状態で存在することを特徴とする請求項 3 1 記載の組成物。

【請求項 3 8】

該組成物は少なくとも約 2 の動的変換活性をもっていることを特徴とする請求項 3 1 記載の組成物。

【請求項 3 9】

該組成物は少なくとも約 2 の動的変換活性をもっていることを特徴とする請求項 3 2 記載の組成物。

【請求項 4 0】

さらにバナジウムを含んで成ることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 4 1】

さらにバナジウムを含んで成ることを特徴とする請求項 3 1 記載の組成物。

【請求項 4 2】

さらにバナジウムを含んで成ることを特徴とする請求項 3 2 記載の組成物。

【請求項 4 3】

該組成物の平均粒径は 20 ~ 150 ミクロンの範囲にあることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 4 4】

該組成物の平均粒径は 60 ~ 90 ミクロンの範囲にあることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 4 5】

流動接触クラッキングユニットの接触クラッキング反応器の中で流動クラッキング触媒組成物のインベントリーを接触させ、該反応器から液体および気体の生成物流を取り出し、インベントリーの一部を該ユニットの再生器へと移して汚染物を除去した後それを反応器に戻し、インベントリーの一部をユニットから取り出すと同時にこれを新しい触媒組成物と取り替えて該インベントリーの平衡状態をつくることを含んで成る有機性の硫黄化合物を含む炭化水素供給原料の接触クラッキングを行う方法の改良方法であって、改良が、(1)(a)ゼオライト、および(b)ルイス酸含有成分を含んで成り、且つさらに0.2重量%以下のNa₂Oを含んで成るクラッキング触媒組成物を該流動クラッキング触媒組成物のインベントリーに加えること及び(2)ルイス酸含有成分(b)を含まない同じゼオライト触媒から構成される組成物によって得られるよりも硫黄分含量が少なくとも15重量%少ない沸点が最高約220の液体生成物を回収することを含む改良方法。

10

【請求項 4 6】

該新しい触媒組成物は請求項2-記載の任意の一つによる触媒を含んで成ることを特徴とする請求項4 5記載の改良方法。

【請求項 4 7】

該液体生成物は、ルイス酸含有成分(b)を含まない同じゼオライトから構成される組成物によって得られるよりも硫黄分含量が少なくとも20重量%少ないことを特徴とする請求項4 6記載の改良方法。

20

【請求項 4 8】

反応段階および再生段階を有する流動接触クラッキング(FCC)ユニットによって生じるナフサ流に由来するガソリン中の硫黄分を低減させる方法において、該方法は

(a)ゼオライトおよびルイス酸含有成分を含んで成り、さらに0.20重量%以下のNa₂Oを含んで成るクラッキング触媒組成物をつくり；
(b)この触媒組成物をFCCユニットの触媒インベントリーに加え；
(c)FCCユニットの反応段階に入ってくる炭化水素供給原料を該ルイス酸含有成分を含まない触媒組成物を使用した場合に生じるよりも硫黄分含量が少なくとも15重量%少ない炭化水素生成物に変化させるのに十分な量で、該触媒組成物をFCCユニットの反応段階に導入し；
(d)(c)から得られる触媒インベントリーをFCCユニットの再生段階に循環させ、触媒インベントリーからコークスを除去する段階を含んで成ることを特徴とする方法。

30

【請求項 4 9】

クラッキング触媒組成物はZn、Ti、Co、Mo、Fe、またはその混合物から成る群から選ばれる1種の金属を含んで成り、ここで該金属は酸化物、陽イオンとして、または原子価0の状態で存在することを特徴とする請求項4 8記載の組成物。

【請求項 5 0】

金属はZnであることを特徴とする請求項4 9記載の方法。

【請求項 5 1】

ルイス酸成分はアルミナを含んで成ることを特徴とする請求項4 8記載の方法。

40

【請求項 5 2】

炭化水素供給原料をクラッキングするのに使用される流体クラッキング触媒ユニットの内部に保持し得るクラッキング触媒組成物の製造法において、該触媒を製造する該方法は
(a)約0.5重量%以下のNa₂Oを含んで成るゼオライトを選び；
(b)約0.1重量%以下のNa₂Oを含んで成るルイス酸含有成分を選び；
(c)約0.2重量%以下のNa₂Oを含んで成る触媒組成物を生じるのに十分な割合で該ゼオライトとルイス酸含有成分とを一緒にする段階を含んで成ることを特徴とする方法。

【請求項 5 3】

(c)でつくられる触媒組成物は0.15重量%以下のNa₂Oを含んで成ることを特徴とする請求項5 2記載の方法。

50

【請求項 5 4】

(c) でつくられる触媒組成物は0.10重量%以下のNa₂Oを含んで成ることを特徴とする請求項52記載の方法。

【請求項 5 5】

(a) で選ばれるゼオライトは0.3重量%以下のNa₂Oを含んで成ることを特徴とする請求項52記載の方法。

【請求項 5 6】

(a) で選ばれるゼオライトは0.1重量%以下のNa₂Oを含んで成ることを特徴とする請求項52記載の方法。

【請求項 5 7】

(a) で選ばれるゼオライトはHY、USY、REY、REUSY、CREY、CREUSY、MgUSY、ZnUSY、MnUSY型のゼオライト、およびそれらの混合物から選ばれるY型ゼオライトであることを特徴とする請求項52記載の組成物。

【請求項 5 8】

(a) で選ばれるゼオライトはUSY、REY、REUSY、CREY、CREUSY、およびそれらの混合物から選ばれるY型ゼオライトであることを特徴とする請求項52記載の組成物。

【請求項 5 9】

(a) で選ばれるゼオライトはUSY、REY、REUSY、CREY、CREUSY、およびそれらの混合物から選ばれるY型ゼオライトであることを特徴とする請求項53記載の組成物。

【請求項 6 0】

(a) で選ばれるゼオライトはUSY、REY、REUSY、CREY、CREUSY、およびそれらの混合物から選ばれるY型ゼオライトであることを特徴とする請求項54記載の組成物。

【請求項 6 1】

(a) で選ばれるゼオライトはUSY、REY、REUSY、CREY、CREUSY、およびそれらの混合物から選ばれるY型ゼオライトであることを特徴とする請求項55記載の組成物。

【請求項 6 2】

(a) で選ばれるゼオライトはUSY、REY、REUSY、CREY、CREUSY、およびそれらの混合物から選ばれるY型ゼオライトであることを特徴とする請求項56記載の組成物。

【請求項 6 3】

ルイス酸含有成分(b)はアルミナ、およびNi、Cu、Zn、Ag、Cd、In、Sn、Hg、Ti、Pb、Bi、B、Mn、Ga、またはその混合物から成る群から選ばれる少なくとも1種の金属を含んで成り、ここで該少なくとも1種の金属は酸化物、陽イオンとして、または原子価0の状態で存在することを特徴とする請求項52記載の組成物。

【請求項 6 4】

(b) で選ばれるルイス酸含有成分はZn、Ti、Co、Mo、Fe、またはその混合物から成る群から選ばれる1種の金属を含んで成り、ここで該金属は酸化物、陽イオンとして、または原子価0の状態で存在することを特徴とする請求項52記載の組成物。

【請求項 6 5】

ルイス酸含有成分(b)はアルミナ、およびNi、Cu、Zn、Ag、Cd、In、Sn、Hg、Ti、Pb、Bi、B、Mn、Ga、またはその混合物から成る群から選ばれる少なくとも1種の金属を含んで成り、ここで該少なくとも1種の金属は酸化物、陽イオンとして、または原子価0の状態で存在することを特徴とする請求項54記載の組成物。

【請求項 6 6】

(b) で選ばれるルイス酸含有成分はZn、Ti、Co、Mo、Fe、またはその混合物から成る群から選ばれる1種の金属を含んで成り、ここで該金属は酸化物、陽イオンと

10

20

30

40

50

して、または原子価 0 の状態で存在することを特徴とする請求項 5 4 記載の組成物。

【請求項 6 7】

(c) でつくられる触媒組成物は少なくとも約 3 重量 % 以下の (b) で選ばれたルイス酸含有成分を含んで成ることを特徴とする請求項 5 2 記載の方法。

【請求項 6 8】

ルイス酸含有成分はゼオライトとのイオン交換反応の際つくられる金属陽イオンであることを特徴とする請求項 6 7 記載の方法。

【請求項 6 9】

(c) でつくられる触媒組成物は約 3 ~ 約 7 5 重量 % の (b) で選ばれるルイス酸含有成分を含んで成ることを特徴とする請求項 5 2 記載の方法。

【請求項 7 0】

(c) でつくられる触媒組成物は 3 0 ~ 約 7 5 重量 % の (b) で選ばれるルイス酸含有成分を含んで成ることを特徴とする請求項 5 2 記載の方法。

【請求項 7 1】

(a) で選ばれるゼオライトは Na_2O として 0 . 3 重量 % 以下のナトリウム含量をもつ Y 型ゼオライトであり、 (c) でつくられる触媒組成物は少なくとも約 2 の動的変換活性をもつていてことを特徴とする請求項 6 7 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は流動接触クラッキング法に使用される改善された触媒組成物に関する。本発明の触媒組成物はこのような方法のガソリン溜分生成物流の一部として通常見出される硫黄化合物を低減させることができる。従って本発明によれば硫黄含有化合物の量が実質的に少ない軽質および重質ガソリン溜分から成る生成物流、並びに本発明の組成物を接触クラッキング法の触媒として使用する改善された方法が提供される。

【背景技術】

【0 0 0 2】

接触クラッキング法は非常に大きな規模で工業的に適用されている石油精製法である。実際、米国の配合貯蔵施設において流動接触クラッキング (FCC) 法により大量の精製ガソリンが生産されている。この方法では、触媒の存在下において高温で起こる反応により重質の炭化水素原料を軽質の生成物に変化させるが、この場合大部分の反応は気相で起こる。これによって供給原料はガソリン、蒸溜物および他の液体溜分生成物流、並びに 1 分子当たりの炭素数が 4 またはそれ以下のさらに軽量のガス状クラッキング生成物に変わる。接触クラッキング法の三つの特徴的な段階は次の段階を含んで成っている：即ち重質の炭化水素供給流を軽質の生成物に変える段階、吸着された炭化水素を触媒材料から抜き取る段階、および触媒材料からコークス生成物を燃焼させて除去する再生段階である。再生された触媒は次にクラッキング段階に循環させて再使用する。

【0 0 0 3】

接触クラッキングを受けた供給原料は通常有機性の硫黄化合物、例えばメルカプタン、硫化物、チオフェン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、および他の硫黄含有化学種を含んでいる。これに対応し、クラッキング法の際主として非チオフェン性の硫黄化合物の接触分解により硫黄化合物の約半分は硫化水素に変わるために拘わらず、クラッキング法の生成物は硫黄性の不純物を含んでいる傾向がある。チオフェン性の化合物は除去が最も困難であることが見出されている。クラッキング生成物中における硫黄の特定の分布は、供給原料、触媒の種類、存在する添加物、変換および他の操作条件を含む多くの因子に依存するが、いずれにせよ或る程度の割合の硫黄が軽質および重質のガソリン溜分の中に入り、生成物貯蔵槽の中へ移動する。石油供給原料は通常種々の硫黄を含む汚染物を含んでいるが、主な関心の一つは FCC 法の重質および軽質のガソリン溜分生成物流の中に置換基をもたないおよびヒドロカルビルを置換したチオフェンおよびその誘導体、例えばチオフェン、メチルチオフェン、エチルチオフェン、プロピルチオフェン、テトラヒドロチ

10

20

30

40

50

オフェン、ベンゾチオフェン等が存在することである。チオフェン化合物の沸点は一般に軽質および重質のガソリン溜分の沸点範囲に入り、従ってこれらの生成物流の中に濃縮される傾向がある。例えば再生ガソリン（RFG）規制法のように石油生成物に対する環境規制が次第に強化されるにつれて、生成物の硫黄含量、特にチオフェン化合物に起因するような硫黄分の含量を低減させるために多くの努力がなされてきた。

【0004】

クラッキングの前に水素で処理することによって FCC 供給原料から硫黄を除去する一つの方法が提案されている。この方法は非常に効果的ではあるが、水素の消費量が多いために、装置および操作のために資本を投下しなければならないからコストがかかる。他の方法は水素処理によってクラッキングされた生成物から硫黄を除去する方法である。この方法も効果的ではあるが、この解決法は、高オクタン・オレフィン化合物が飽和される際に、貴重な生成物であるオクタンが失われるという欠点をもっている。

【0005】

経済的な観点からすれば、クラッキング工程自身においてチオフェン性の硫黄分を除去することが望ましい。何故ならばこれによって余分な処理を行わずにガソリン配合槽の主要成分の脱硫が行われるからである。FCC 工程のサイクルにおいて硫黄を除去するために種々の触媒材料が開発されてきた。例えばバナジウムを含浸した FCC 触媒は生成物の硫黄のレベルを減少させることができている（特許文献 1）。またこの特許文献 1 には亜鉛を含浸させたアルミナをベースにした硫黄低減用添加物が記載されている。

【0006】

生成物の硫黄分を低減させるために開発された他の方法では、再生器の煙道ガスから硫黄を除去することに主眼がおかれている。Chevron によって開発された早期の方法では、FCC 再生器中の硫黄酸化物を吸着するための添加物としてクラッキング触媒のインベントリー（inventory）にアルミナ化合物が使用された。この工程に入ってきた供給原料の中の吸着された硫黄化合物は、このサイクルの一部をなすクラッキング工程で硫化水素として放出され、このユニットの生成物回収区域に通され、ここで除去されていた（非特許文献 1 参照）。硫黄は再生器の煙道ガスから除去されるが、生成物の硫黄のレベルは影響を受けたとしてもその程度は大きくはない。

【0007】

再生器の煙道ガスから酸化硫黄を除去する他の技術は、FCC ユニット（FCCU）の中の循環している触媒インベントリーに対する添加物としてマグネシウム・アルミニウム・スピネルを使用することに基づいている。硫黄を除去するこの種の方法を記載した特許の例には特許文献 2 ~ 5 その他がある。しかしこの場合もガソリンのような液体生成物中の硫黄の含量は著しくは影響を受けない。

【0008】

液体クラッキング生成物中の硫黄のレベルを低減させる触媒組成物は特許文献 6 および 7 に記載されている。これらの特許は、アルミナに担持されたルイス酸から成る少量の添加物を従来のゼオライト含有クラッキング触媒に添加することを目的としている。このシステムはクラッキング工程において硫黄を低減させる利点をもっているが、一般的には触媒組成物中に上記の添加物を 10 重量 % よりも多量に使用することは、添加物のレベルに比例したほどの利点（例えば他の生成物の選択性を維持しながら高度に硫黄を除去するような）がないと考えられている。FCCU は流動化された粒子を一定の量しか含んでいないという観点からすれば、特許文献 6 および 7 記載のアルミナに担持されたルイス酸添加物のような添加物を含ませると、FCCU 中の基本的なクラッキング触媒の量が減少し、重質供給原料が所望の生成物へ変化する割合が比例して減少する。

【0009】

特許文献 8 には、動的変換活性が少なくとも 2 の組成物をつくるための、ルイス酸含有アルミナおよび Y 型ゼオライト含有触媒から構成された FCC 触媒組成物が記載されている。この生成物は部分的には上記のルイス酸組成物に伴う欠点に対処するために開発された。実際、特許文献 8 に記載された組成物は、FCC 法の軽質および重質ガソリン溜分の

10

20

30

40

50

中の硫黄分（例えばチオフェンおよびその誘導体）の含量を低減させる（約34%）。

【0010】

米国環境保護局がガソリンの硫黄分含量に対し新しい基準を設定し、2006年までにこの基準を現行の硫黄分350 ppmから約30 ppmに低下させるという事実から見ても、硫黄に対する基準は次第に厳しくなっている。従って、触媒が硫黄分のレベル、特に軽質および重質ガソリン溜分からのチオフェンおよびそれらの誘導体のレベルを、特許文献9に記載された添加物を用いて達成されるよりもさらに著しく低減させることができ、同時に所望の生成物への供給原料の変化率を実質的に維持することができるよう、例えばFCC法の機能の一部としてチオフェンおよびその誘導体のレベルを実質的に低減させ、同時に全体としてのクラッキング活性および生成物の選択性を維持し得るようなFCC法に使用するのに適した触媒組成物を得ることが望ましいであろう。また比較的短時間の間は実質的に劣化しない硫黄分低減活性をもった添加物が得られること、即ち添加物の硫黄分低減活性が長期間維持されることも望ましい。

10

【特許文献1】米国特許第6,482,315号明細書参照

【特許文献2】米国特許第4,963,520号明細書。

【特許文献3】米国特許第4,957,892号明細書。

【特許文献4】米国特許第4,957,718号明細書。

【特許文献5】米国特許第4,790,982号明細書。

【特許文献6】WormsbecherおよびKirnの米国特許第5,376,608号明細書。

20

【特許文献7】WormsbecherおよびKirnの米国特許第5,525,210号明細書。

【特許文献8】米国特許第6,635,168号明細書。

【特許文献9】国際公開第02/08300号パンフレット。

【非特許文献1】Krishna等, Additives Improved FCC Process, Hydrocarbon Processing誌, 1991年11月, 59~66頁。

【発明の開示】

【0011】

本発明の概要

30

本発明はゼオライトおよびルイス酸含有成分を含んで成る改善された触媒組成物であって、該触媒組成物はNa₂Oとして測定して比較的少量のナトリウムを含んで成る触媒組成物に関する。本発明は、ルイス酸をベースにしたガソリンの硫黄分低減用添加物による硫黄の低減に触媒作用を及ぼすと考えられているルイス酸の部位に対しナトリウムが影響を与えるという発見に基づいている。本発明の触媒中のNa₂O含量は一般に0.20%またはそれ以下である。本発明においては、触媒組成物中のNa₂Oレベルがこれよりも比較的高い場合、組成物中のルイス酸部位の数は著しく低下し、従ってガソリンの硫黄分を低減させる組成物の能力は著しく低下することが見出された。下記に詳細に説明されているように、本発明の組成物は、好ましくはナトリウム含量が約0.5重量%以下のゼオライトを、好ましくは0.1重量%を越えない、即ち0.1重量%以下のNa₂O含量のルイス酸含有成分と組み合わせて製造される。触媒組成物は好ましくは全体として0.15%、さらに好ましくは0.1%を超えない量でNa₂Oを含んでいる。従って本発明によれば、FCCから得られるガソリンの中の硫黄の量を低減する方法が提供され、従って本発明はさらに、硫黄を含有する炭化水素供給原料をFCCU中において本発明のFCC触媒組成物と接触させ、本発明のルイス酸成分を含まない触媒組成物を使用した場合に比べ、それから得られる炭化水素生成物の硫黄分含量が少なくとも15%少ないような改善されたFCC法を含んでいる。

40

【0012】

ナトリウムがルイス酸をベースにした硫黄低減用組成物に与える影響が発見された結果として、本発明によりルイス酸成分を含むFCCに適した触媒組成物をつくる新規方法が

50

得られるとも考えられる。要約すれば触媒を製造するこの方法は、(a) 約0.5重量%以下のNa₂Oを含んで成るゼオライトを選び、(b) 約0.1重量%以下のNa₂Oを含んで成るルイス酸含有成分を選び、(c) 約0.2重量%以下のNa₂Oを含んで成る触媒組成物が得られるように該ゼオライトおよびルイス酸含有成分を一緒にすることを特徴としている。

【0013】

本発明の詳細な説明

本発明の組成物は FCCU 内部で維持できる形をとらなければならぬ。 FCC 触媒は典型的には珪素およびアルミニウムの酸化物から成る細かい多孔性の材料であるゼオライトを含んでいる。或る場合には、他の元素も少量存在することができる。典型的にはゼオライトはマトリックスおよび/または結合剤の中に導入され、粒子状にされる。粒子にガスを通して曝氣すると、粒子状の触媒材料は流体状態になり液体のような挙動をする。この性質により、触媒は FCCU に対する炭化水素供給原料との接触が強化され、反応器と工程全体の他のユニット(例えば再生器)との間を循環することができる。従って、当業界においては「流体」という言葉はこの材料を記述するために適用されてきた。

【0014】

ゼオライト

本発明に使用するのに適したゼオライトは本明細書においてはまたゼオライト(a)とよばれるが、これは炭化水素変換工程において触媒活性を有する任意のゼオライトであることができる。適当なゼオライトには結晶性のアルミニノ珪酸塩ゼオライト、例えば合成フォジャサイト、即ちY型ゼオライト、X型ゼオライト、ゼオライト・ベータ、ZSM-5、並びに熱処理(力焼)したおよび/または希土類でイオン交換したその誘導体が含まれる。特に適したゼオライトには、米国特許第3,402,996号明細書に製造法が記載されている希土類でイオン交換したY型ゼオライト(CREY)、米国特許第3,293,192号明細書記載の超安定Y型ゼオライト、並びに米国特許第3,607,043号明細書および同第3,676,368号明細書に記載された部分的に希土類でイオン交換された種々のゼオライトが含まれる。また本発明のゼオライトは米国特許第4,764,269号明細書記載のようにSAPOおよびALPOのようなモレキュラーシーブと配合されていることができる。

【0015】

特に好適なY型ゼオライトには、MgUSY、ZnUSY、MnUSY、HY、REY、CREY、USY、CREUSY、REUSYゼオライト、およびそれらの混合物が含まれる。

【0016】

標準的なY型ゼオライトは工業的には珪酸ナトリウムおよびアルミニ酸ナトリウムを結晶化させることによりつくられる。このゼオライトを脱アルミニウム化によりUSY型に変え、これによって原料の標準的なY型ゼオライト構造の珪素対アルミニウムの原子比が増加する。脱アルミニウム化は水蒸気により力焼するかまたは化学的な処理によって達成することができる。

【0017】

本発明に使用される希土類で交換されたゼオライトはイオン交換法によって製造され、この間それぞれREYおよびREUSY級のものを得るために、ゼオライト構造の中に存在するナトリウム原子をセリウム、ランタン、ネオジム、通常の希土類およびこれらの混合物のような希土類金属の塩の混合物として通常存在する他の陽イオンと置き換える。これらのゼオライトを力焼によってさらに処理し、例えばCREYおよびCREUSY型の材料にすることができる。MgUSY、ZnUSYおよびMnUSY型のゼオライトはMg、ZnまたはMn、或いはこれらの混合物の塩を使用することによりUSYの製造に関連して上記に述べたのと同じ方法でつくることができるが、REUSYをつくるために使用した希土類金属の代わりにマグネシウム、亜鉛、またはマンガンの塩を使用する。

【0018】

10

20

30

40

50

最も好ましいゼオライトは U S Y 、 R E Y 、 R E U S Y 、 C R E Y および C R E U S Y であり、希土類級が最も好適である。

【 0 0 1 9 】

新しい Y 型ゼオライトの単位格子の大きさは約 24.5 ~ 24.7 である。ゼオライトの単位格子の大きさ (U C S) は A S T M D 3 9 4 2 による X 線解析法で測定することができる。通常ゼオライト中の珪素およびナトリウム原子の相対的な量と単位格子の大きさとの間には直接的な関係がある。この関係は W. Breck 著、 Zeolite Molecular Sieves , Structural Chemistry and Use (1974 年) の 911 頁に詳細に記載されている。この文献は引用により本明細書に包含される。ゼオライト自身、および流体クラッキング触媒のマトリックスは両方とも通常シリカおよびアルミナの両方を含んでいるが、触媒マトリックスの SiO_2 / Al_2O_3 の比をゼオライトにおけるその比と混同してはいけない。平衡に達した触媒に対し X 線解析を行う場合には、その中に含まれる結晶性ゼオライトの U C S が測定されるに過ぎない。

【 0 0 2 0 】

ゼオライトが F C C 再生器の雰囲気に曝され、結晶構造から大きなアルミニウム原子が除去されることにより平衡に達するにつれて、ゼオライトの単位格子の大きさも減少する。従って F C C インベントリー中のゼオライトが使用されるにつれて、その骨格の Si / Al 原子比は約 3 : 1 から約 30 : 1 に増加する。これに対応して格子構造からアルミニウム原子が除去されることによる収縮のために単位格子の大きさは減少する。好適な平衡に達した Y 型ゼオライトの単位格子の大きさは少なくとも 24.22 、好ましくは 24.30 ~ 24.50 、さらに好ましくは 24.30 ~ 24.38 である。

【 0 0 2 1 】

本発明のゼオライト (a) は粒子であり、これは下記にさらに詳細に説明するようなルイス酸含有成分 (b) とは別の粒子であることができる。ゼオライトを含む粒子は標準的な技術でつくることができ、この方法は通常ゼオライトを粘土、および隨時活性マトリックス材料と混合する段階を含んでいる。次いで結合剤を加え、ゼオライト、活性マトリックス材料および結合剤を均一な水性分散物にした後、噴霧乾燥し、隨時力焼する。このような方法は米国特許第 3,957,689 号明細書、同第 4,126,579 号明細書、同第 4,226,743 号明細書、同第 4,458,023 号明細書、およびカナダ特許第 967,136 号明細書に記載されている。これらの特許は引用によりその全文が本明細書に包含される。本発明に適したゼオライト含有粒子、例えば Y 型ゼオライト含有粒子は少なくとも約 40 重量 % のゼオライトを含んで成り、残りは通常活性マトリックスおよび結合剤である。もっと活性の高い触媒組成物、例えば少なくとも約 50 重量 % 、さらに好ましくは少なくとも 60 重量 % 、もっと好ましくは少なくとも 65 重量 % のゼオライトを含んで成る下記に詳細に説明するようなゼオライト含有粒子を触媒組成物の中に含ませることが好ましい。

【 0 0 2 2 】

適当な活性マトリックス材料には、これだけには限定されないが、アルミナ、シリカ、および多孔性のアルミナ - シリカが含まれる。 F C C 法のユニットに必要な流動状態で容易に使用し得るために、ゼオライト含有触媒組成物の平均粒径は約 20 ~ 約 150 ミクロン、好ましくは 60 ~ 90 ミクロンでなければならない。本発明の或る種の具体化例においてはアルミナが好適であり、これは触媒の活性マトリックス成分の全部または一部であることができる。

【 0 0 2 3 】

適当な結合剤には、これだけには限定されないが、アルミナゾル、シリカゾル、アルミナ、およびシリカ - アルミナが含まれる。

【 0 0 2 4 】

前に述べたように、ゼオライトおよびルイス酸成分を含む触媒組成物のナトリウム含量は 0.20 重量 % またはそれ以下でなければならない。特に、この二つの材料の組成物が

10

20

30

40

50

FCC条件、例えば温度および水蒸気の条件に長期間曝されると、ナトリウムはゼオライト含有組成物からルイス酸成分へと移動する。下記の実施例では、ナトリウムがルイス酸成分へと移動するにつれて硫黄分低減性能は定常に低下することが示されている。ナトリウム含量はゼオライト、および随時加えられるマトリックスおよび結合剤中のナトリウムの量、並びにルイス酸成分中のナトリウムの量に依存する。

【0025】

一般に、ゼオライトまたはゼオライト含有成分のナトリウム・レベルは比較的低く、例えばNa₂Oとして好ましくは0.3%またはそれ以下であるが、このことは必ずしも必要なことではなく、特に例えばルイス酸成分のナトリウム・レベルが極めて低く、ルイス酸成分に比べて少ない量のゼオライトが含まれているか、および/またはゼオライトを加えた後の全クラッキング触媒成分のナトリウム・レベルがNa₂Oとして0.2%より少ない限りそうである。しかし一般に本発明のゼオライトはNa₂Oを0.5%以上含んでいない。ナトリウムはゼオライトからルイス酸成分へと移動し、それによってルイス酸部位、および硫黄を低減する組成物の効果に影響を与えることが見出された。

【0026】

上記のナトリウム・レベルをもつゼオライトは例えばゼオライトを硫酸アンモニウムの浴中で洗滌し、この中でゼオライト上のナトリウムをアンモニウム陽イオンと交換することによって製造することができる。次にイオン交換されたゼオライトをさらに水中で洗滌してイオン交換の結果生じた硫酸ナトリウム塩を除去する。他のアンモニウム塩を交換浴で用いることができる。このイオン交換は、希土類でイオン交換したゼオライトを用いる場合のゼオライト上の希土類陽イオンをイオン交換するのとは別の操作である。

【0027】

また、比較的高い動的変換活性をもった触媒をつくることも好適である。 FCC触媒の動的変換活性の主要な原因はゼオライトにある。本発明の触媒が少なくとも約2、好ましくは2~3またはそれ以上、さらに好ましくは約3~約6の動的変換活性をもつ(触媒が平衡に達した段階において)ことが好ましい。

【0028】

触媒の活性はまたBreckの式を用いて定量化することができる。この式は触媒組成物中における活性部位の数を示すのに使用することができる。さらに特定的に言えば、Breckの式はゼオライト上の活性部位の数が次のようにゼオライトの単位格子の大きさ(unite cell size)(USC)に比例することを示している:

活性部位の数は(UCS-24.19)115×(触媒中のゼオライトの%)に比例する。

【0029】

触媒組成物全体の中に十分な量のゼオライトを存在させることにより所望の活性を得ることができる。一般に、触媒組成物の活性は組成物中のゼオライトの量が増加することによって増加する。組成物中のゼオライトの量は上記のゼオライト含有粒子の量を用いることにより増加させることができる。

【0030】

高度の活性をもった平衡触媒を得る他の方法は、交換した希土類金属イオンを十分に含むゼオライトを使用する方法である。このようなゼオライトの製造法は既に上記に説明した通りである。ゼオライトの中で交換した希土類イオンの数が多くなるほど、得られるゼオライトのUCSは大きくなり、従って本発明の触媒組成物に必要とされるシミュレートされた平衡ゼオライトの活性が大きくなる。触媒が希土類金属イオンを含むY型ゼオライトの場合、交換された希土類金属イオンの量はゼオライトに関して2~約18重量%、好ましくは5~18重量%、さらに好ましくは8~12重量%であることができる。従って例えば約8重量%の希土類で交換されたY型ゼオライトを用いる場合、本発明の適切な活性をもった触媒組成物は少なくとも約15重量%、好ましくは少なくとも約35重量%のゼオライトを含んで成り、極めて活性の高い触媒に対しては少なくとも約50重量%のゼオライトを含んで成っている。

10

20

30

40

50

【0031】

このように、構造の内部に交換した希土類イオンを含むY型ゼオライト（例えばREYまたはREUSY型ゼオライト）を用いると、非希土類イオンを含むUSYまたは他のY型ゼオライト触媒を用いる場合に比べ、触媒の置換速度は通常低い。

【0032】

本発明の好適具体化例は、0.3重量%以下、好ましくは0.10重量%以下のNa₂Oを有するY型ゼオライトを含んで成るクラッキング触媒組成物であり、さらに好ましくは下記に説明する動的変換活性が約3.0～約5.0の範囲にある触媒組成物である。当業界の専門家の理解するところでは、従来の非クラッキング触媒 FCC 添加物を用いる場合、少量の添加物しか存在することができない。この理解は、従来の添加物組成物によって存在する量のクラッキング触媒が希釈され、従って平衡に達したクラッキング触媒組成物の全体的な活性が、経済的に効率の良い方法を与えるのに望まれる活性より低い値まで低下するということに基づいている。（上記のKrishna等、「Additives Improved FCC Process」参照）。

しかし本発明を構成する触媒は比較的高い動的変換活性を示し、同時に FCCU 供給原料中に存在するチオフェンおよびその誘導体を実質的に低減させることができる。従って本発明の触媒組成物は経済的に魅力のある方法で環境的に魅力のある製品を与える方法を提供する。

【0033】

ルイス酸成分

以後ルイス酸成分（b）と呼ぶ本発明のルイス酸成分は、ルイス酸自身、またはルイス酸を含む化合物、或いはルイス酸部位を含む化合物ができる。ここでルイス酸またはルイス酸部位は、第2の分子またはイオンから2個の電子を受け取り共有結合をつくることによって他の分子またはイオンと結合し得る任意の分子または求電子性のイオンとして定義され、従ってルイス酸は電子受容体である。アルミナ自身は適切なルイス酸成分である。しかし本発明に対しては、ルイス酸成分はNi、Cu、Zn、Ag、Cd、In、Sn、Hg、Ti、Pb、Bi、B、Al、Mn、Gaおよびそれらの混合物から選ばれる金属を含んで成り、該金属は酸化物、陽イオンとして、または原子価0の状態で存在していることが好ましい。さらに好ましくはルイス酸成分はZn、Ti、Co、Mo、Fe、およびそれらの混合物から選ばれる金属を有している。さらに好ましくはルイス酸成分（b）はZnが該成分中の主要金属であり、最も好ましくは成分（b）の中でZnが唯一の存在する金属である。

【0034】

ルイス酸成分（b）はルイス酸またはルイス酸を含む化合物と反応／含浸させられた粒子であることができる。適切な粒子は通常のクラッキング触媒組成物の平均粒径に対応する平均粒径、例えば約20～約150ミクロン、典型的には約60～90ミクロンの平均粒径をもち、また約30～400m²/g、好ましくは約150～400m²/gの高い表面積をもっている。粒子を含浸して本発明のルイス酸成分をつくる場合、粒子をルイス酸の塩の溶液と接触させる。この場合本発明に対してはルイス酸はルイス酸金属である。典型的には可溶性のルイス酸金属塩、例えば亜鉛の硝酸塩、塩化物、硫酸塩等を約10～20重量%含む水溶液を使用して基質を含浸し初期的な湿潤性（incipient wetness）を与える。即ち実質的に基質の細孔容積を充填する。これらの粒子は、典型的にはマトリックス、例えば本発明のゼオライト成分から成る別の粒子をつくるために上記に説明したような無機酸化物からつくられる。1種またはそれ以上の上記ルイス酸金属を使用する場合、金属はアルミナと組み合わされて存在していることが好ましく、特に金属がアルミナに担持されていることが好ましい。米国特許第5,376,608号明細書および同第5,525,210号明細書にはルイス酸が含浸された基質をつくるのに適した方法が記載されている。これら二つの特許は引用により本明細書に包含される。

【0035】

またルイス酸成分は他の粒子状の前駆体、例えばアルミニウム・クロロヒドロールを有する無機酸化物担体およびルイス酸塩を、通常の噴霧乾燥条件下において噴霧乾燥し、例

えばアルミナ、ルイス酸を含む粒子をつくることによって製造することができる。

【0036】

前に指摘したように、本発明はルイス酸成分(b)と別の粒子としてのゼオライト(a)との物理的混合物であることができ、この場合には無機酸化物マトリックスが(a)および(b)のいずれかまたは両方に対するマトリックスとして存在しているであろう。(a)および(b)が単一の粒子の中に存在する具体化例においては、マトリックスは別の(a)の粒子および別の(b)の粒子を含んでいることができる。これは、ゼオライトおよびルイス酸をマトリックスと共に同時に噴霧乾燥し、二つの成分を適切な割合で有する単一粒子と一緒にされた複合体を得ることによって達成される。別法として、(a)を含んで成る粒子を(b)をつくるのに用いられた金属塩で含浸することができる。前に述べたように、アルミナは好適な無機マトリックスである。 10

【0037】

またルイス酸成分は、活性をもったマトリックスおよび隨時使用される結合剤の中にゼオライトを混入する前においては、ゼオライト上でイオン交換されたルイス酸金属陽イオンの形をしていることができる。このような一具体化例においては、触媒組成物全体に対し適切なガソリン硫黄分低減性を付与するのに十分な量で、ゼオライトをルイス酸金属陽イオンと交換する。典型的な場合には、ゼオライト上でイオン交換されたルイス酸陽イオンの量は少なくとも約3重量%である。このような具体化例の適当な例はZnUSYおよびMnUSYであり、ここで交換されたZnまたはMn陽イオンの量は少なくとも約3重量%である。 20

【0038】

ルイス酸を粒子の上に含浸し成分(b)をつくる具体化例においては、含浸された粒子を中程度の温度(例えば100~150)で乾燥する。一旦乾燥した後、ルイス酸成分を、それをつくるのに用いた方法には無関係に、通常200~850 の範囲の温度で力焼し、例えば含浸溶液中に存在するルイス酸金属塩の陰イオン成分を除去する。得られたルイス酸を含む成分の金属は酸化物、陽イオンとして、または原子価0の状態で存在するか、或いはこれらの混合物として存在している。粒子状マトリックス全体に亘りルイス酸をできるだけ高度に分布させる手段となるように粒子の表面積はできるだけ大きくなればならない。初期的な湿潤性を与えて含浸を行う方法によりこのような分布が得られる。 30

【0039】

前に述べたように、アルミナは本発明に対する適当なルイス酸成分であり、そのような場合ルイス酸成分は実質的にアルミナから成っていることが好ましい。ルイス酸金属を含むルイス酸成分の具体化例においては、ルイス酸含有成分は、ルイス酸が金属である場合金属酸化物として表してルイス酸の約1~約50重量%、好ましくは約10~40重量%を含み、残りはマトリックスである(少量の割合の希土類金属は除く)。 30

【0040】

一般に、ルイス酸成分はNa₂O含有量によって測定して約0.1%を超えてはならない。このことは、適切なNa₂Oレベルをもったルイス酸化合物を用いることによって達成することができる。例えば、アルミナは例えばSasolおよびAlcoaのような会社を通じて市販されており、この場合これらのアルミナのNa₂O含量は0.002%程度の低い値である(Sasol社のカタログ)。 40

【0041】

アルミナ原料のNa₂O含量が本発明に必要とされるよりも高い場合には、例えば硫酸アンモニウム浴を用いて洗滌することによりNa₂O濃度を低下させることができる。特に、70において10部の脱イオン水の中に1部の硫酸アンモニウムを溶解することができる。この溶液に1部のアルミナを加え、10分間攪拌する。このスラリを濾過し、30部の脱イオン水ですすぐ。Na₂O濃度が必要なレベルよりも高い場合は、Na₂O濃度が必要なレベルよりも低くなるまで再びこの手順を繰り返す。

【0042】

下記の実施例にもっと詳細に例示されているように、ルイス酸成分の中に存在するおよ 50

び／またはこの中に移動してきたシリカの量を最低限度に抑制し、最適な硫黄分低減性を得るようにすることも好適である。いかなる特定の理論にも拘束されるものではないが、ルイス酸成分と接触するシリカは本発明による全体的な硫黄分低減性に影響を与えると考えられている。ゼオライト(a)を含む成分をつくる場合、シリカの量が比較的小い、例えば I C P を用いて測定して 5 % 以下であるようなマトリックスおよび結合剤材料を選ぶことが好ましい。それにも拘わらず、粘土を含んで成るマトリックスを用いて本発明の触媒組成物をつくることができる。この場合粘土の中では SiO_2 は比較的結合した状態にあるか、そうでなくとも大量がルイス酸成分の中に移動しない形で存在している。従つてゼオライトの中に存在する SiO_2 は本発明のルイス酸部位に著しく影響するとは考えられない。

10

【 0 0 4 3 】

製造された後、ルイス酸含有成分は触媒成分の 3 ~ 約 75 重量 % の範囲の量を占めていることができる。ゼオライト含有粒子とは別になったルイス酸成分含有粒子を含んで成る本発明の具体化例においては、触媒組成物は好ましくはルイス酸成分の 30 ~ 75 重量 % 、さらに好ましくは約 40 ~ 約 75 重量 % をなしている。 FCCU に加えるべき最終的な触媒組成物は、平均粒径が約 20 ~ 約 150 ミクロンの範囲の粒子を含んでいる。当業界の専門家には公知のように、任意のクラッキング触媒の場合と同様に、クラッキング工程に使用される触媒の量は FCCU ユニット、供給原料、操作条件、および所望の生産量によって変化するであろう。本発明に対しては、典型的には FCCU 供給原料中の硫黄の量もまた本発明の組成物の添加量を決定する一つの因子であると思われる。

20

【 0 0 4 4 】

典型的な条件において本発明の触媒組成物を使用する最も便利な方法は、ゼオライトおよびルイス型の酸含有成分を別々の粒子として FCCU に導入する方法である。この方法を用いると、 FCCU 工程を行なう特定の供給原料に関し触媒組成物の成分の正確な割合を容易に得ることができる。

【 0 0 4 5 】

本発明の触媒組成物はさらに通常の添加物、例えばオクタン価増強用触媒、 CO 燃焼促進剤、塔底物クラッキング促進剤、 SO_x 低減用添加物、金属不動態化添加物、および適当と思われる同様な添加物を当業界の専門家には公知の量で含んで成っていることができる。触媒組成物が(a)と(b)の物理的配合物を含む場合、隨時加えられる添加物を単に触媒組成物に加える。(a)と(b)が一体化されて同じ粒子になっている場合には、随时加えられる添加物を一体化された粒子に配合するか、或いは一体化された触媒組成物をつくる噴霧乾燥機への供給原料に加えられるマトリックスの中に含ませることができる。

30

【 0 0 4 6 】

本発明の組成物の中に含ませることができるさらに他の材料は、さらに他のガソリン硫黄分低減用添加物である。本発明に適したこのような添加物には米国特許第 6,482,315 号明細書に記載されたバナジウム含有成分が含まれる。この特許の内容は引用により本明細書に包含される。要約すれば、担体、好ましくはモレキュラーシープではない担体を含んで成る別の粒子になった添加物およびバナジウムを本発明の組成物と配合し、本発明のガソリン硫黄分低減性をさらに強化することができる、米国特許第 6,482,315 号明細書に記載されているように、このさらに他の添加物は典型的には約 2 ~ 約 20 重量 % 、さらに典型的には約 3 ~ 約 10 重量 % 、好ましくは約 5 ~ 約 7 重量 % の金属(添加物の全量に関し)を含んでいる。これらの添加物は、バナジウムを吸着または吸収するのに十分な方法でバナジウムを担体に加えることによってつくることができる。この添加物をつくるための特定の技術は米国特許第 6,482,315 号明細書に記載されている。この特許の内容は引用により本明細書に包含される。

40

【 0 0 4 7 】

前に触れたように、本発明のクラッキング触媒組成物は、水素を添加せずに有機硫黄化合物を含む炭化水素供給原料のクラッキングを行い例えばガソリンのような低分子量の化

50

合物にする通常の FCC 法に特に有用である。典型的な FCC 法は、流体クラッキング触媒を存在させクラッキング反応器または反応段階において炭化水素供給原料のクラッキングを行い、液体またはガス状の生成物流をつくる段階を含んでいる。生成物流を取り出し、次いで触媒粒子を再生器の段階に通し、ここで汚染物を除去するために酸化性の雰囲気に露出することにより粒子の再生を行う。次に再生された粒子をクラッキング区域に循環させて戻し、さらに炭化水素のクラッキングの触媒として使用する。この方法で、クラッキング工程全体の間、触媒粒子のインベントリーをクラッキング段階と再生器の段階との間で循環させる。

【 0 0 4 8 】

本発明の組成物は上記工程の操作モードを変更することなく FCCU に加えることができる。触媒粒子をクラッキング段階で直接加えるか、クラッキング装置の再生器の段階で加えるか、或いは他の任意の適当な時点で加えることができる。クラッキング工程を行なながら触媒粒子を循環されている触媒粒子のインベントリーに加えるか、或いは FCC 操作の開始時において触媒粒子がインベントリーの中に存在していることができる。一例として、今存在している平衡に達した触媒のインベントリーを新しい触媒と交換する際に、本発明の組成物を FCCU に加えることができる。平衡に達したゼオライト触媒と新しい触媒との交換は、通常活性に対するコストを考慮して行われる。精製施設では通常所望の炭化水素精製物溜分の生産と新しい触媒をインベントリーに導入するコストの間でバランスが採られる。 FCCU 反応器の条件下においてカルボカチオン（炭素陽イオン）の反応が起こり、反応器に導入された石油炭化水素供給原料の還元が分子的な規模で起こる。新しい触媒が FCCU の内部で平衡に達した時、これを種々の条件、例えば反応中に生成する供給原料の汚染物の沈殿、および厳しい再生操作条件に露呈する。このようにして平衡に達した触媒は金属性汚染物を高レベルで含み、幾分低い活性を示し、ゼオライトの骨格中ににおけるアルミニウム原子の含量は少なく、新しい触媒とは異なった物理的性質をもっていることができる。通常の操作においては、精製施設では再生器から少量の平衡に達した触媒を抜き取り、これを新しい触媒と交換して循環している触媒インベントリーの品質（例えば活性および金属含量）を制御する。 FCC 工程におけるこの段階で本発明の好適な具体化例を使用する場合、操作員はインベントリーの活性を著しく劣化させることなく遙かに多量の硫黄分低減成分を加えることができ、なお FCC 工程によってつくられるガソリンの中の硫黄分の高い低減度を得ることができる。

【 0 0 4 9 】

本発明の FCC 工程は通常の FCC ユニットで行われ、この場合反応温度は約 400 ~ 700 の範囲にあり、再生は約 500 ~ 850 の温度で起こる。その詳細は処理する石油供給原料、所望の生成物流および精製施設に公知の他の条件に依存する。 FCC 触媒（即ちインベントリー）は、反応器の中に平衡触媒を保持しながら、通常の方法により触媒クラッキング反応段階と再生段階の間でこのユニットの中を循環する。

【 0 0 5 0 】

本発明の触媒組成物およびそれを使用する方法の効果は、 FCCU から得られる軽質成分（例えば最高約 430 °F、即ち 220 の沸点をもつガソリン溜分）の硫黄分含量、特にチオフェン、置換基をもったまたはもたないチオフェン、ベンゾチオフェン、およびそれらの誘導体に伴う硫黄分を低減することである。通常の FCC 法によってつくられるガソリン溜分の中に含まれる硫黄化合物の正確な量は、 FCC 処理を受ける供給原料の硫黄分含量に依存する。 FCC 法から取り出されるガソリン溜分は通常最高 430 °F (220) の沸点をもっている。一般に、 FCC によるガソリン溜分全体の硫黄分含量は重量で 50 ppm を超え、通常は重量で 300 ppm を上回っている。ガソリンを溜出（ cut ）する最終点が 200 より高い場合、硫黄分含量は重量で 1000 ppm を超えることができる。本発明の FCC 触媒組成物を用いると、硫黄による汚染物の除去が有利に達成される。容易に得られる低減の程度は、触媒組成物中のルイス酸成分の量に依存する。約 10 % の量のルイス酸を含む組成物に対しては、ルイス酸含有成分を含まない通常の FCC 触媒を用いて得られる生成物と比べ、硫黄分の低減率は少なくとも 15 重量 % であ

10

20

30

40

50

ことができる。他の具体化例においては、この硫黄分の低減率は少なくとも 20 重量 % であることができる。下記の実施例に示されているように、約 50 % のルイス酸成分を含んで成るルイス酸成分を含有した本発明の組成物の具体化例では、しばしば有機硫黄化合物の少なくとも約 40 重量 % の低減が達成できる。硫黄は一般に無機形に変わり、硫化水素として放出される。硫化水素は通常の FCC 法におけると同様な方法で容易に回収することができる。硫黄分含量が低い改善された軽質炭化水素生成物が生じることを考慮すれば、硫化水素の回収量が増加することによる負担の増加はそれほど重大であるともまた経済的に不利であるとも考えられない。上記の硫黄分低減性能は下記実施例で参照されるような Davison Circulating Riser ユニットで行われた試験に基づいている。

10

【0051】

本発明の FCC 法は、ゼオライト触媒を用いる従来の方法によって通常得られるよりも有機硫黄分含量が実質的に低減したガソリンを生成し、ナトリウム・レベルが比較的高い添加物を用いて得られる場合よりもさらに硫黄分が低減している。実際に下記の実施例では、ナトリウム・レベルが比較的高い、例えば 0.2 重量 % より多い触媒組成物に比べ、本発明における硫黄分低減活性が長期間保持されることが示されている。従って、本発明の触媒組成物は、 FCC ナフサ流から得られるガソリンの硫黄分を低減する方法において、(a) 上記のような任意の一つの触媒組成物をつくり、(b) この組成物を FCC 触媒インベントリーに加え、(c) 反応区域に入ってくる炭化水素供給原料を変換するのに十分な量で該インベントリーを FCCU の反応区域に導入し、(d) 触媒インベントリーを FCCU の再生段階へと導いてインベントリーから炭化水素沈積物、例えばコークスを除去することを含んで成る方法を提供する。次に段階 (d) における固体分を酸化的に再生して高温の再生された触媒をつくり、平衡条件を保持する割合でこの触媒を接触クラッキング区域に戻す。

20

【0052】

本明細書および / または下記実施例の目的に対しては、特記しない限り下記の言葉は下記に示される定義をもつものとする。

【0053】

「新しい」流動クラッキング触媒は製造されたばかりの固体の触媒組成物である。

30

【0054】

「平衡」にある流動クラッキング触媒は、 FCCU の環境の中で一旦定常状態に達した後の FCCU の中を循環している触媒組成物のインベントリーである。「平衡触媒」、「消費された触媒」(FCCU から取り出されたもの) および「再生触媒」(再生ユニットから出てくる触媒) は同等な言葉であると考えるべきである。

【0055】

「模擬平衡」と言う言葉は、 FCCU のクラッキング用平衡触媒のシミュレーションを行うために、実験室において水蒸気処理された流動クラッキング触媒に対して使用される。実験室において模擬平衡を得るこのような一つの方法は、新しい触媒を 1 気圧の水蒸気下において 1500 °F (816) で 4 時間水蒸気処理する方法である。このような処理により、 FCCU の環境内で一旦平衡に達した後の FCCU の中における平衡触媒と実質的に同じような触媒の失活のシミュレーションが行われる。他の失活過程は CPS (循環プロピレン・水蒸気処理による) 失活と呼ばれ、水蒸気による失活効果に加えてプロピレンおよび空気を用いて REDOX (酸化還元) 過程のシミュレーションが行われる。 (American Chemical Society Symposium Series, No. 634, 171 ~ 183 頁 (1996 年) 参照) 。

40

【0056】

模擬平衡状態における流動クラッキング触媒の「動的変換活性 (kinetic conversion activity) 」は、 ASTM マイクロ活性試験 (ASTM 5154) に従って測定される。特にこの値は表 14 に定義されているように、触媒対オイルの重量比を 4 にして典型的な軽油供給原料を用い、重質炭化水素変換百分比 (即ち生成

50

物がコークスであって生成した材料が最高 430 °F (221) の沸点をもっている場合の単位量の供給原料から生じる生成物の百分比) を 100 で割り、重質供給原料の変化率を差し引いた値として測定される。

【 0057 】

下記実施例は本発明を例示するためにだけ与えられたものであり、添付特許請求の範囲を限定するものではない。これらの実施例において特記しない限りすべての割合は重量による。

【 0058 】

さらに、本明細書または特許請求の範囲において掲げられた数値、例えば任意の特定の組の性質、測定の単位、条件、物理的状態、または百分率を表す数値の範囲は、参照またはその他の方法により文字通り本明細書に明示された値を含むものであり、このような数値の範囲内に入る任意の数値はここに掲げられた範囲内の数値の任意の部分的な組を含むものとする。

【 実施例 1 】

【 0059 】

ルイス酸をベースにしたガソリン硫黄分低減用添加物の性能に対するナトリウムの効果

試料 1 A : 低 Na₂O ルイス酸成分 (Na₂O 約 0.01 %) は、低 Na₂O のアルミニナの基質の上に硝酸亜鉛溶液を含浸させ、これを炉の中で乾燥し 650 で 2 時間力焼してつくった。

【 0060 】

試料 1 B : 6.7 g の脱イオン水の中に 0.023 g の Na₂CO₃ を溶解した溶液を用い 10 g の試料 1 A を含浸し、炉の中で乾燥し、 650 で 2 時間力焼した。

【 0061 】

試料 1 C : 6.7 g の脱イオン水の中に 0.046 g の Na₂CO₃ を溶解した溶液を用い 10 g の試料 1 A を含浸し、炉の中で乾燥し、 650 で 2 時間力焼した。

【 0062 】

上記三つの試料をすべて 100 % 水蒸気を用い 1500 °F で 4 時間失活させた。

【 0063 】

N₂BET 法で表面積を測定し、NIST 基準に標準化したイオン結合プラズマ分析法で化学分析を行った。三つの試料に対する結果を下記表 1 に示す。

【 0064 】

【 表 1 】

表 1

試料	1A	1B	1C
Na ₂ O(重量%)	0.01	0.16	0.32
ZnO(重量%)	9.6	9.6	10.8
表面積(m ² /g)	103	98	100

【 0065 】

表面積および ZnO 含量はこの三つの試料に対して同様であることが分かった。しかし Na₂O 含量は試料 1 A の 0.01 % から試料 1 B の 0.16 % 、試料 1 C の 0.32 % へと増加している。この三つの試料をピリジン - IR 分析法で分析した。IR スペクトルを図 1 に示す。Na₂O 濃度が増加するとルイス酸の強いピーク (1625 cm⁻¹) 対ルイス酸の弱いピーク (1619 cm⁻¹) の比が 1.26 、 0.63 、および 0.43 へと減少するのが見られる。

10

20

30

40

50

【0066】

すべての三つの試料を平衡に達したゼオライト含有触媒 (Ecat) 1Dと15%のレベルで配合し、1Dだけの場合に対しASTM D3907に従ってマイクロ活性試験(MAT)を行った。Ecat 1Dは単位格子の大きさが24.30のゼオライトを含み、Ecat組成物のナトリウム含量は0.27%である。供給原料の性質は表14の供給原料Aに記載されている。供給原料の生クラッキング成物、ガソリン中の硫黄分含量、および変化率70%における硫黄低減の結果を下記表2および図2に示す。

【0067】

【表2】

表2

	Ecat 1D	触媒 1A	触媒 1B	触媒 1C
触媒対オイルの比	2.87	3.06	3.17	3.12
クラッキング生成物の含有成分(重量%)				
水素	0.05	0.09	0.06	0.06
全 C1+C2	1.62	1.53	1.54	1.56
全 C3	5.92	5.72	5.80	5.89
全 C4	11.10	11.03	11.06	11.29
ガソリン	47.92	48.02	48.06	47.68
LCO	24.62	24.86	24.66	24.45
塔底物	4.66	4.56	4.72	4.73
コークス	2.56	2.96	2.82	2.69
ガソリンの硫黄分含量(ppm)				
チオフェン	49	32	35	42
メチルチオフェン	118	60	79	105
テトラヒドロチオフェン	21	1	4	13
C2-チオフェン	125	54	79	112
チオフェノール	32	43	30	28
C3-チオフェン	65	35	49	62
メチルチオフェノール	84	104	81	81
C4-チオフェン	90	81	84	89
ベンゾチオフェン	353	331	349	347
軽質溜分の硫黄分	317	147	199	276
重質溜分の硫黄分	155	117	133	150
ガソリン溜分の硫黄分	474	265	333	427
全硫黄分	843	605	697	786
硫黄低減率(%)				
軽質・ガソリン溜分の硫黄分		54	37	13
重質・ガソリン溜分の硫黄分		24	14	3
ガソリン溜分の硫黄		44	30	10
全硫黄分		28	17	7

10

20

30

40

【0068】

Journal of High Resolution Chromatography 誌、16巻、1993年1月号所載のAlbro等の論文、「Quantitative Determination of Sulfur Compounds in FCC Gasolines By AED-A study of the Effect」

50

ct of Catalyst Type and Catalytic Conditions on Sulfur Distribution」に記載されたのと同様な方法を使用し、原子発光検出器G2350A(硫黄GC-AED)を備えたAgilie nt 6890ガスクロマトグラフによってガソリンの硫黄分濃度を分析した。蒸溜によりガソリンを溜出する点(cut point)のばらつきによる硫黄分濃度の実験誤差を少なくするために、合成原油中のチオフェンないしC4-チオフェンの範囲に亘る硫黄種(ベンゾチオフェンおよび高沸点のS種を除く)を定量し、その和を「ガソリン溜分の硫黄分」として定義した。同様に、チオフェンからC2-チオフェンに亘る硫黄種を「軽質ガソリン溜分の硫黄分」として定義し、C3-チオフェンからC4-チオフェンに亘る硫黄種を「重質ガソリン溜分の硫黄分」と定義した。硫黄に対する報告値にベンゾチオフェンを含めた場合には、これを「全ガソリンの硫黄分」と呼ぶことにする。

10

【0069】

ルイス酸成分中のNa₂Oが0.01%から0.16%、0.32%へと増加するにつれて、カット・ガソリンの硫黄分の低減率は44%から30%、10%へと減少した。

【実施例2】

【0070】

ガソリンの硫黄分低減用添加物の性能に対するSiO₂の効果

試料2A: 低Na₂O含有ルイス酸成分(Na約0.01%)は、低Na₂Oのアルミナの基質の上に硝酸亜鉛溶液を含浸させ、これを炉の中で乾燥し650で2時間力焼してつくった。アルミナの基質は実質的にSiO₂を含んでいない。即ちSiO₂の含量は0.4重量%よりも低かった。

20

【0071】

試料2B: エタノール中に2.89gのSi(O₂C₂H₅)₄を溶解した溶液を用い40gの試料2Aを含浸し、炉の中で乾燥し、650で2時間力焼した。

【0072】

試料2C: エタノール中に5.79gのSi(O₂C₂H₅)₄を溶解した溶液を用い40gの試料2Aを含浸し、炉の中で乾燥し、650で2時間力焼した。

【0073】

試料2D: エタノール中に11.57gのSi(O₂C₂H₅)₄を溶解した溶液を用い40gの試料2Aを含浸し、炉の中で乾燥し、650で2時間力焼した。

30

【0074】

四つの試料をすべて100%の水蒸気を用い1500°Fで4時間失活させた。

【0075】

この四つの試料の物理的および化学的性質を下記表3に掲げる。

【0076】

【表3】

表3

40

試料	2A	2B	2C	2D
Na ₂ O (%)	0.01	0.01	0.01	0.01
SiO ₂ 重量% (含浸による)	0	2	4	8
ZnO (%)	11.0	11.0	11.0	11.0
表面積 (m ² /g)	75	87	88	89

【0077】

50

表面積およびZnO含量はこの四つの試料に対して同様であることが分かった。しかしSiO₂含量は試料2Aの約0%から試料2Bの2%、試料2Cの4%、試料2Dの8%へと増加している。この四つの試料をピリジン-IR分析法で分析した。IRスペクトルを図3にプロットする。SiO₂濃度が増加するとルイス酸の強いピーク(1625cm⁻¹)対ルイス酸の弱いピーク(1619cm⁻¹)の比が1.79、0.93、0.66、および0.35へと減少するのが見られる。

【0078】

すべての四つの試料を平衡に達したゼオライト含有触媒1Dと15%のレベルで配合し、実施例1と同じ供給原料を使用し、平衡触媒1Dだけの場合に対しMATの試験を行った。供給原料のクラッキング成分、ガソリン中の硫黄分含量、および変化率65%における硫黄低減の結果を下記表4および図4に示す。

【0079】

【表4】

表4

	Ecat 1D	触媒2A	触媒2B	触媒2C	触媒2D
触媒対オイルの比	3.11	3.15	3.26	3.30	3.31
クラッキング生成物含有成分(重量%)					
水素	0.04	0.08	0.06	0.06	0.07
全 C1+C2	1.26	1.25	1.22	1.24	1.26
全 C3	4.28	4.25	4.21	4.24	4.26
全 C4	8.96	8.95	8.92	8.96	8.97
ガソリン	46.88	46.73	47.00	46.87	46.80
LCO	28.29	28.54	28.80	28.68	28.43
塔底物	5.82	5.58	5.48	5.51	5.62
コークス	2.99	3.12	3.07	3.07	3.01
ガソリンの硫黄分含量 (ppm)					
チオフェン	33	23	25	26	29
メチルチオフェン	85	41	54	62	70
テトラヒドロチオフェン	22	1	6	11	14
C2-チオフェン	132	40	71	91	101
チオフェノール	12	18	12	13	13
C3-チオフェン	54	24	37	47	48
メチルチオフェノール	38	48	37	38	41
C4-チオフェン	43	38	34	43	44
ベンゾチオフェン	251	239	246	229	258
軽質溜分の硫黄分	275	107	158	192	216
重質溜分の硫黄分	97	63	71	89	92
ガソリン溜分の硫黄分	374	170	230	285	310
全硫黄分	635	423	488	530	580
硫黄低減率(%)					
軽質溜分の硫黄分		61	43	30	21
重質溜分の硫黄分		35	26	7	5
ガソリン溜分の硫黄分		54	38	24	17
全硫黄分		33	23	17	9

【0080】

ルイス酸成分中の SiO_2 が 0 % から 2 %、4 %、および 8 % へと増加するにつれて、ガソリン溜分の硫黄分の低減率は 54 % から 38 %、24 %、17 % へと減少した。しかし、 SiO_2 に比べ Na_2O の方が硫黄分低減率に大きな影響を与えることが分かる。

10

20

30

40

50

【実施例 3】

【0081】

FCCU中におけるFCC触媒から移動したNaおよびSiO₂の効果

55.8部(アルミナ基質上に12.5部)のアルミナ・クロロヒドロール溶液を、48.2部(シリカアルミナ基質上に37.5部)のRE-USYゼオライト(4%のNa₂Oおよび8.5%のRE₂O₃-USY)および66.38部のH₂Oに加えて50部の高度の活性をもったゼオライト含有触媒の試料3Aをつくった。この混合物をDrainsミルで粉碎し、粒径を減少させ噴霧乾燥した。噴霧乾燥した生成物を力焼した後、硫酸アンモニウム溶液を用いて洗滌してソーダを除去した。洗滌した触媒のNa₂O含量は0.69%であった。

10

【0082】

この高度の活性をもったゼオライト含有触媒3Aおよびルイス酸成分2Aを、金属を存在させない実験室用の模擬失活手順CPS(循環プロピレン・水蒸気処理)を使用し、1470°Fにおいて別々に水蒸気処理して失活させた。触媒3Aおよび成分Aの50:50配合物を、W.R.Grace & Co.-Conn.から市販されている基本触媒3Bに対し、Davison Circulating Riser(DCR)試験工場において試験した。DCRの操作および説明は下記の論文に記載されている: G.W. Young, G.D. Weatherbee、およびS.W. Daveyの「Simulating Commercial FCCU Yields With The Davison Circulating Riser (DCR) Pilot Plant 20 Unit」と題するNational Petroleum Refiners Association(NPRA) Paper AM88-52の論文; Elsevier Science Publishers B.V.、Amsterdam、1993年発行、ISBN 0-444-89037-8、J.S. MageeおよびM.M. Mitchell, Jr.編、Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology, Studies in Surface Science and Catalysis、第7巻、256頁中のG.W. Youngの「Realistic Assessment of FCC Catalyst Performance in the Laboratory」と題する論文。

20

【0083】

供給原料の性質は表14に記載されている通りである。新しい水蒸気処理した触媒3Aおよび成分2A、並びに基本触媒3Bの物理的および化学的性質を表5に示す。

30

【0084】

【表5】

表5

	触媒3A	成分2A	触媒3B
Al ₂ O ₃ 重量%	42.3	88.4	55.7
SiO ₂ 重量%	49.8	0.5	38.1
Re ₂ O ₃ 重量%	6.24	0.01	2.53
Na ₂ O 重量%	0.69	0.02	0.29
ZnO 重量%	—	11.0	—
CPS、1470F、金属なし			
表面積 m ² /g	257		163
ZSA m ² /g	200		87
MSA m ² /g	57		76
単位格子の大きさ	24.33		

10

20

30

【0085】

ルイス酸成分2A中のNa₂O含量は0.02%であるが、ゼオライト含有触媒3A中のNa₂O含量は0.69%である。3Aおよび2Cの配合物(50:50)のNa₂O含量は0.36%であった。ルイス酸成分の失活を検査するための研究を7日間行った。毎日、試料を採取し、収率とガソリンの硫黄分濃度を分析した。供給原料のクラッキング成分、ガソリン中の硫黄分含量、および変化率69%における硫黄分低減の結果を下記表6および図5に示す。

【0086】

【表6】

表6

	触媒 3B	1日目	2日目	3日目	4日目	5日目	6日目	7日目
クラッキング生成物 の含有成分 (重量%)								
活性	6.35	7.58	8.52	8.89	9.05	8.62	8.51	8.81
H ₂ 収率 重量%	0.03	0.30	0.19	0.13	0.09	0.06	0.06	0.05
C1+C2 重量%	1.89	1.85	1.77	1.69	1.66	1.63	1.63	1.63
全C3 重量%	4.87	4.49	4.42	4.40	4.56	4.37	4.36	4.36
全C4 重量%	9.19	8.42	8.55	8.67	8.93	8.69	8.58	8.66
ガソリン重量%	50.34	49.52	50.13	50.46	50.22	50.94	51.20	51.04
LCO 重量%	24.03	22.93	22.96	23.31	23.26	23.41	23.41	23.45
塔底物 重量%	6.97	8.07	8.04	7.69	7.74	7.59	7.59	7.55
コークス重量%	2.52	4.23	3.75	3.44	3.35	3.11	2.98	3.07
H ₂ S収率	0.15	0.19	0.19	0.20	0.19	0.19	0.18	0.19
ガソリンの硫黄分含 量(ppm)								
チオフェン	21	15	16	16	17	18	17	18
メチルチオフェン	52	37	38	40	42	41	43	44
テトラヒドロチオフェ ン	7	0	1	2	3	3	4	4
C2-チオフェン	67	40	42	47	48	52	54	59
チオフェノール	7	8	9	8	7	5	6	6
C3-チオフェン	35	25	29	29	28	34	34	34
メチルチオフェノール	30	31	34	33	29	25	27	26
C4-チオフェン	37	30	34	33	29	31	34	31
ベンゾチオフェン	65	66	66	68	67	62	63	64
軽質溜分の硫黄分	146	92	97	105	109	114	118	125
重質溜分の硫黄分	72	55	63	62	57	64	68	65
ガソリン溜分の硫黄 分	218	147	161	167	167	179	187	190
全硫黄分	283	213	226	235	233	241	250	255
硫黄分低減率(%)								
軽質溜分の硫黄分		37%	34%	28%	25%	22%	19%	15%
重質溜分の硫黄分		24%	12%	14%	20%	10%	5%	10%
ガソリン溜分の硫黄 分		32%	26%	24%	24%	18%	14%	13%
全硫黄分		25%	20%	17%	18%	15%	12%	10%

【0087】

ガソリン溜分の硫黄分低減率は基本の触媒に対して1日目の32%から始まって7日の13%に達する。この結果はルイス酸成分が7日間の操作で失活したことを示している。

【0088】

10

20

30

40

50

この研究の際、毎日少量の触媒試料を採取した。各触媒試料に対し、ルイス酸成分 2 A およびゼオライト含有触媒 3 A を、クラッキング触媒およびルイス酸成分の骨格密度に基づいた沈降 / 浮遊分離法によって分離した。この分離は Palmer 等の App. 1. Catalysts 誌、35巻、217~235頁、(1987年)、および米国、Washington, D. C.、American Chemical Society 発行の Occelli, M. L. 編、ACS Symposium Series 452、109~143頁、(1991) 所載の Beyerlein 等の論文、「Fluid Catalytic Cracking II - Concepts in Catalyst Design」に記載されている。この触媒配合物および分離されたルイス酸成分、およびゼオライト含有触媒の化学的性質を下記表 7 に示す。

10

20

30

40

【0089】

【表 7】

表7

	触媒 3B	1日目	2日目	3日目	4日目	5日目	6日目	7日目
触媒配合物								
Al ₂ O ₃ 重量%	65.8	67.6	66.8	66.3	67.7	65.5	64.6	67.1
Re ₂ O ₃ 重量%	3.16	3.09	2.81	3.03	2.94	2.81	2.94	3.02
Na ₂ O 重量%	0.32	0.31	0.30	0.31	0.29	0.30	0.30	0.29
SO ₄ 重量%	0.12	0.25	0.25	0.26	0.21	0.20	0.17	0.15
ZnO 重量%	5.15	5.13	5.50	5.09	5.19	5.33	4.95	5.12
分離されたルイス酸成分								
		沈降						
沈降分 重量%		49%	55%	53%	54%	54%	54%	53%
Al ₂ O ₃ 重量%		88.6	89.2	91	86.3	89.4	84.7	90.9
SiO ₂ 重量%		0.9	1.3	1.5	1.7	1.9	2	2.4
Na ₂ O 重量%		0.02	0.04	0.06	0.07	0.09	0.09	0.09
ZnO 重量%		9.73	9.52	9.78	9.45	9.73	9.05	9.96
分離された触媒成分								
		浮遊						
浮遊分 重量%		51%	45%	47%	46%	46%	46%	47%
Al ₂ O ₃ 重量%		46	44.6	43.8	43.5	44.2	43.2	44.3
SiO ₂ 重量%		48.3	49.1	49.4	48.8	48.4	48.7	48.4
Re ₂ O ₃ 重量%		6	6.25	6.24	6.14	6.31	6.16	6.21
Na ₂ O 重量%		0.61	0.61	0.57	0.56	0.56	0.55	0.55
SO ₄ 重量%		0.27	0.24	0.23	0.22	0.22	0.23	0.24
ZnO 重量%		0.5	0.31	0.34	0.31	0.31	0.34	0.33

【0090】

7日目には約 0.09% の Na₂O および約 2.4% の SiO₂ がゼオライト触媒からルイス酸成分へ移動したことが分かる。ルイス酸成分のピリジン - IR スペクトルを図 6 にプロットする。ルイス酸の強いピーク対ルイス酸の弱いピークの比は 1日目から 7日目

50

まで減少していることが見られる。この結果は、実施例 1 および 2 に示したように Na_2O および SiO_2 が本発明の硫黄分低減性能に影響を与えていたことと一致している。

【実施例 4】

【0091】

Na_2O の含量が極めて低い、高度の活性を持った触媒

触媒 4 A

13043 部 (アルミナ基準で 3000 部) のアルミニウム・クロロヒドロールを 28409 部 (シリカ・アルミナ基準で 9000 部) の RE-USY ゼオライト (4 % の Na_2O および 8.5 % の RE_2O_3) のスラリに加えて 12000 部のバッチをつくった。この混合物を Drais ミルで粉碎し、粒径を小さくし、噴霧乾燥した。噴霧乾燥した生成物を次に力焼した後、硫酸アンモニウム溶液を用いて洗滌し、ソーダを除去した。洗滌した触媒の Na_2O 含量は 0.75 % であった。

10

【0092】

触媒 4 B

10870 部 (アルミナ基準で 2500 部) のアルミニウム・クロロヒドロールを 22894 部 (シリカ・アルミナ基準で 7500 部) の RE-USY (RE-USY 上に 1 % の Na_2O) ゼオライトのスラリに加えて 10000 部のバッチをつくった。この混合物を Drais ミルで粉碎し、粒径を小さくし、噴霧乾燥した。噴霧乾燥した生成物を次に力焼した後、硫酸アンモニウム溶液を用いて洗滌し、ソーダを除去した。洗滌した触媒の Na_2O 含量は 0.19 % であった。

20

【0093】

触媒 4 C

上記の触媒 4 B を一晩 200 度で乾燥した後、再び硫酸アンモニウム溶液で洗滌してソーダを除去した。最終生成物の Na_2O 含量は 0.04 % であった。

【0094】

この三つの触媒の物理的および化学的性質を下記の表 8 に掲げる。

【0095】

【表 8】

表8

30

	触媒4A	触媒4B	触媒4C
Al_2O_3 重量%	40.3	40.9	39.2
Re_2O_3 重量%	6.54	6.14	5.56
Na_2O 重量%	0.75	0.19	0.04
SO_4 重量%	2.51	3.09	1.82
表面積 m^2/g	550	552	605
ZSA m^2/g	472	462	557
MSA m^2/g	78	90	48
単位格子の大きさ \AA	24.63	24.63	24.64

40

50

【0096】

上記ゼオライト含有触媒4A、4Bおよび4Cを個別的にルイス酸(Zn)含有成分4D(前記方法でつくられたもので、その分析値は表9に記載されている)と85:15の割合で配合することにより3種の触媒配合物をつくった。この3種の触媒配合物を次に100%水蒸気を用い1420°Fで24時間水蒸気処理した。4A、4B、および4Cを含む配合物のナトリウム含量はそれぞれ0.65%、0.17%、および0.04%であった。水蒸気処理の後ですべての配合物に対して沈降/浮遊分離を行い、ゼオライト含有触媒から4D成分を分離した。各成分並びに成分4Dの物理的および化学的性質を下記表9に示す。

【0097】

10

【表9】

表9

	基本材料	分離されたルイス酸成分		
		配合物4C/沈降	配合物4B/沈降	配合物4A/沈降
沈降分(%)	成分4D	15.6	15.0	16.1
SiO ₂	0.52	6.56	6.74	6.67
Na ₂ O	0.07	0.04	0.10	0.21
Al ₂ O ₃	81.16	81.23	83.92	84.40
ZnO	9.54	6.23	5.79	5.98
	分離された触媒成分			
		配合物4C/浮遊	配合物4B/浮遊	配合物4A/浮遊
Al ₂ O ₃		40.22	41.48	39.99
Na ₂ O		0.08	0.18	0.68
Re ₂ O ₃		5.79	6.05	6.19
ZnO		0.65	0.85	0.82
SA		311	255	207
ZSA		252	201	154
MSA		59	54	53

【0098】

この結果は、Na₂Oはゼオライト4Cから成分4Dへと移動していないが、それぞれ約0.03%のNa₂Oおよび約0.15%のNa₂Oがゼオライト含有触媒4Bおよび4Aから成分4Dへ移動したことを示している。3種のすべてのゼオライト触媒は約6.6%のSiO₂を成分4Dへと移動させた。3種のすべての触媒組成物について実施例1の平衡触媒1Dに対しマイクロ活性試験(MAT)を行った。供給原料のクラッキングされた供給原料、ガソリン中の硫黄分含量および77%変換時の硫黄分の低減の結果を下記表10および図7に示す。ガソリン溜分の硫黄分低減率は配合物4Cで18%、配合物4Bで14%。配合物4Aで0%の範囲であった。この結果は、触媒4Bおよび4Cから移動するNa₂Oが少ないほど、ルイス酸含有添加物の硫黄分低減活性を保持する助けになることを示している。

20

30

40

【0099】

【表10】

表10

	Ecat 1D	配合物4A	配合物4B	配合物4C
触媒対オイルの比	2.69	4.63	3.76	3.31
クラッキング生成物の含有成分(重量%)				
水素	0.04	0.16	0.18	0.16
全 C1+C2	2.09	2.35	2.40	2.25
全 C3	5.81	6.21	6.28	5.98
全 C4s	11.44	12.18	12.30	11.80
ガソリン	52.42	51.76	49.75	50.38
LCO	19.76	20.14	19.19	19.47
塔底物	3.01	3.31	3.33	3.06
コークス	4.71	4.58	5.53	5.73
ガソリン中の硫黄含量(ppm)				
チオフェン	46	40	41	41
メチルチオフェン	86	91	78	71
テトラヒドロチオフェン	19	11	9	10
C2-チオフェン	75	86	65	60
チオフェノール	39	33	37	40
C3-チオフェン	28	36	22	18
メチルチオフェノール	86	73	77	84
C4-チオフェン	47	52	46	47
ベンゾチオフェン	321	401	398	368
アルキルベンゾチオフェン	69	69	65	64
軽質溜分の硫黄分	229	228	195	184
重質溜分の硫黄分	77	88	68	67
ガソリン溜分の硫黄分	307	316	265	252
硫黄低減率(%)				
軽質溜分の硫黄分		0	15	20
重質溜分の硫黄分		-14	11	13
ガソリン溜分の硫黄分		-3	14	18

【0100】

表10の硫黄分低減率の部分に報告された負の値は、図7のデータから内挿した値である。理論上、負の値は変換率77%において硫黄分含量が示された量だけ増加することを示している。しかし、このデータが硫黄分の著しい増加を反映しているとは考えられず、

10

20

30

40

50

もしそうだとしてもそれは硫黄分が実際にいくらか増加していることを示すものである。

【実施例 5】

【0101】

活性の高いゼオライト含有触媒 5 A

1 重量 % より少ない Na_2O および 8 重量 % の RE_2O_3 を含む $\text{RE}-\text{USY}$ を希土類の塩化物で 2 回イオン交換し、18 重量 % より多い RE_2O_3 と 0.5 重量 % より少ない Na_2O を含む USY ゼオライトを得た。

【0102】

9000 g (乾燥基準) の REUSY ゼオライトを 13 kg のアルミニウム・クロロヒドロール溶液 (固体分 23 %) と配合して触媒をつくった。得られたスラリを D r a i s ミル中で粉碎し、次いで Bowen 噴霧乾燥機中で噴霧乾燥した。噴霧乾燥した粒子を 1100 °F で 2 時間力焼した。得られた触媒は表面積が $559 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、 RE_2O_3 含量は 13.9 重量 %、 Na_2O 含量は 0.24 重量 % であった。
10

【0103】

バナジウム含有添加物 5 B

プソイドベーマイト Al_2O_3 スラリを H C 1 で解膠し、これを D r a i s ミルで粉碎した後、粉碎したスラリを噴霧乾燥することにより噴霧乾燥した Al_2O_3 粒子をつくった。得られた噴霧乾燥したアルミナを 800 で 1 時間力焼した。この噴霧乾燥した Al_2O_3 を硫酸バナジル溶液で含浸した。含浸した材料を 100 で乾燥し、次いで 540 で 2 時間力焼した。得られた添加物は表面積が $92 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、バナジウム含量は 5.52 重量 %、硫酸塩含量は 11.42 重量 %、 Na_2O 含量は 0.03 重量 % であった。
20

【0104】

活性が高いゼオライト含有触媒 5 A および上記ルイス酸成分 2 A を、金属を存在させないで 1450 °F において C P S 手順を用い別々に水蒸気処理した。5 A、2 A、および 5 B の 25 : 70 : 5 の配合物を上記触媒 3 B に対して D C R ユニットで試験した。供給原料の性質を表 14 に掲げる。新しいおよび水蒸気処理した 5 A、2 A、および 5 C、並びに 3 B の物理的および化学的性質を表 11 に示す。

【0105】

【表11】

表11

	触媒5A	触媒3B	成分2A	添加物5B
表面積 m^2/g	559	303	94	92
ZSA m^2/g	492	127	0	0
MSA m^2/g	67	176	94	92
単位格子の大きさ \AA	24.62	24.58	---	—
CPS、1450° F、金属なし				
Al ₂ O ₃ 重量%	36.3	54.8	86.1	85.3
SiO ₂ 重量%	51.4	41.5	0.2	0.2
Re ₂ O ₃ 重量%	13.86	2.37	0.01	0.03
Na ₂ O 重量%	0.24	0.29	0.02	0.03
SO ₄ 重量%	0.02	0.11	0.01	11.42
ZnO 重量%	0.04	0.01	10.67	0.04
V 重量%	—	—	—	5.53
表面積	387	186	75	
ZSA mg^2/g	338	100	1	
MSA mg^2/g	49	86	74	
単位格子の大きさ \AA	24.48	24.33	---	

【0106】

ルイス酸成分2AのNa₂O含量は0.02%であり、一方ゼオライト含有触媒5AのNa₂O含量は0.24%であった。この研究を5日間行いルイス酸成分の失活を調べた。毎日試料を採取し、収率およびガソリンの硫黄分濃度を分析した。供給原料のクラッキング生成物、ガソリンの中の硫黄分含量、および変換率78%における硫黄分低減の結果を下記表12および図8に示す。

【0107】

10

20

30

40

【表12】

表12

	触媒3B	1日目	2日目	3日目	4日目	5日目
クラッキング生成物の含有成分(重量%)						
活性	6.73	9.04	8.75	9.12	9.23	9.44
H ² 収率 重量%	0.02	0.44	0.36	0.29	0.24	0.20
C1 + C2 重量	2.05	2.51	2.39	2.40	2.26	2.22
全C3 重量%	6.30	5.97	5.97	6.03	5.84	5.78
全 C4 重量%	11.79	10.59	10.82	10.90	10.86	10.73
ガソリン 重量%	53.68	50.52	51.19	51.33	52.12	52.62
LCO 重量%	17.35	16.84	16.90	16.87	16.94	17.06
塔低物重量%	4.65	5.16	5.10	5.13	5.06	4.94
コークス重量%	4.07	7.81	7.10	6.86	6.50	6.26
H ₂ S 収率	0.10	0.15	0.18	0.20	0.19	0.18
ガソリンの硫黄分含量(ppm)						
メルカプタン	39	9	3	2	11	14
チオフェン	21	12	11	11	11	14
メチルチオフェン	43	26	25	23	24	24
テトラヒドロチオフェン	8	0	0	0	0	0
C2-チオフェン	56	29	33	35	32	25
チオフェノール	8	0	0	0	0	0
C3-チオフェン	26	15	12	12	10	27
メチルチオフェノール	20	0	0	0	0	0
C4-チオフェン	31	3	4	0	0	0
ベンゾチオフェン	64	47	50	47	44	46
軽質溜分の硫黄分	127	67	69	69	67	64
重質溜分の硫黄分	57	18	16	12	10	27
ガソリン溜分の硫黄分(428°Fによる溜分)	184	85	86	81	76	91
全硫黄分(430°Fによる溜分)	248	132	135	128	121	137
硫黄分低減率(%)						
軽質溜分の硫黄分		47%	45%	46%	48%	50%
重質溜分の硫黄分		69%	71%	79%	83%	53%
ガソリン溜分の硫黄分(428°Fによる溜分)		54%	53%	56%	58%	51%
全硫黄分(430°Fによる溜分)		47%	45%	48%	51%	45%

【0108】

ガソリンの硫黄分の低減は1日目の約5.4%から始まり、5日目の約5.1%で終わっていることが分かる。5日間の操作の後にガソリン溜分の硫黄分低減活性は約9.4%保持された。実施例3と比較すると、実施例3では5日後にはガソリン溜分の硫黄分低減活性は

10

20

30

40

50

僅かに約 5.6 % しか保持されていない。この結果は、硫黄分低減活性の相対的改善は約 40 % であることを示している。

【 0 1 0 9 】

この研究の際も毎日少量の触媒試料を採取した。各触媒試料に対し、ルイス酸成分 2 A およびゼオライト含有触媒成分 5 A を沈降 / 浮遊分離法によって分離した。触媒配合物、および別々のルイス酸成分およびゼオライト成分の化学的性質を下記表 13 に示す。5 日目には約 0.01 % の Na_2O および約 0.4 % の SiO_2 がクラッキング触媒からルイス酸成分へ移動したことが分かる。上記実施例 3 と比較すれば、5 日目には約 0.07 % の Na_2O および約 1.4 % の SiO_2 がクラッキング触媒からルイス酸成分へ移動している。この結果は、触媒 5 A から移動する Na_2O および SiO_2 が少ないほど、ルイス酸含有添加物の硫黄分低減活性を保持する助けになることを示している。 10

【 0 1 1 0 】

【表13】

表13

	1日目	2日目	3日目	4日目	5日目
分離されたルイス酸成分					
	沈降	沈降	沈降	沈降	沈降
	74.5%	73.7%	74.5%	75.0%	75.2%
Al ₂ O ₃ 重量%	85.4	86.3	80.9	85.4	79.7
SiO ₂ 重量%	0.8	0.6	0.7	1.0	1.2
Na ₂ O 重量%	0.04	0.04	0.04	0.06	0.05
ZnO 重量%	9.57	9.86	8.60	9.60	8.75
表面積 m ² /g	77	75	74	77	76
ZSA m ² /g	4	2	2	7	1
MSA m ² /g	73	73	72	70	75
分離された触媒成分					
	浮遊	浮遊	浮遊	浮遊	浮遊
	24.5%	26.3%	25.5%	25.0%	24.8%
Al ₂ O ₃ 重量%	37.8	37.9	38.3	38.1	39.7
SiO ₂ 重量%	50.7	50.0	48.6	49.3	47.1
Re ₂ O ₃ 重量%	13.63	12.43	13.20	13.72	13.24
Na ₂ O 重量%	0.22	0.20	0.16	0.17	0.14
SO ₄ 重量%	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02
V ppm	650	930	900	860	1030
ZnO 重量%	0.28	0.28	0.32	0.26	0.44
表面積 m ² /g	365	344	371	364	349
ZSA m ² /g	316	296	324	320	299
MSA m ² /g	49	48	47	44	50

10

20

30

40

【0111】

【表14】

表14

	典型的範囲	供給原料A	供給原料B	供給原料C
API比重、60° F	15~35	26.6	23.7	25.5
アニリン点、° F		182	176	196
硫黄、重量%	0.01~4	1.047	0.509	0.369
全窒素、重量%	0.02~0.3	0.060	0.093	0.12
塩基性窒素、重量%	0.008~0.1	0.0308	0.0336	0.05
コンラドソン炭素、重量%	0~6	0.23	0.41	0.68
K因子	11~12.5	11.59	11.59	11.94
比重、60° F		0.8949	0.912	0.9012
屈折率		1.5003	1.5072	1.5026
平均分子量			342	406
芳香環炭素Ca 重量%			20.9	18.9
パラフィン炭素、Cp、重量%			54.8	63.6
ナフテン炭素、Cn、重量%			24.3	17.4
蒸溜、初期沸点、° F				
IBP		358	331	307
5		464	507	513
10	290~600	511	566	607
20		579	627	691
30		626	673	740
40		673	711	782
50	600~900	716	747	818
60		765	785	859
70		804	821	904
80		865	874	959
90	800~1200	937	948	1034
95		1006	1022	1103

【図面の簡単な説明】

【0 1 1 2】

【図1】ルイス酸を含むガソリン硫黄分低減用添加物のルイス酸部位に対するナトリウムの影響を示す図。

【図2】本発明の組成物（実施例1の試料1A）を、基本の平衡触媒（試料1D）およびNa₂O含量が0.16%（試料1B）および0.32%（試料1C）のルイス酸成分を含む触媒組成物に対し、炭化水素の変換率およびガソリン溜分の硫黄分低減性能に関して

10

20

30

40

50

比較したグラフ。

【図3】ルイス酸を含むガソリン硫黄分低減用添加物のルイス酸部位に対するシリカの影響を示す図。

【図4】本発明の組成物（実施例2の試料2A）を、シリカ含量が2重量%以上触媒組成物に対し、炭化水素の変換率およびガソリン溜分の硫黄分低減性能について比較したグラフ。

【図5】ゼオライト含有触媒に由来するナトリウムを比較的多量に含む触媒組成物の炭化水素の変換率およびガソリン溜分の硫黄分低減性能を示すグラフ。本図に例示された触媒は特許文献8記載の触媒である。

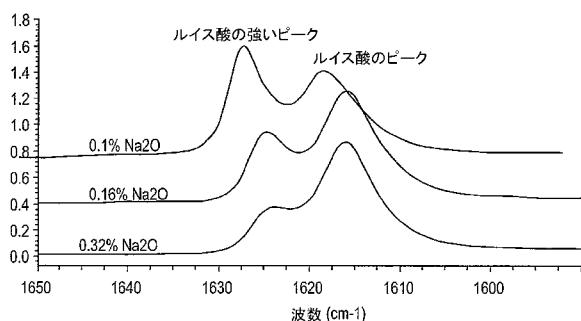
【図6】ゼオライト触媒粒子に由来するナトリウムおよびシリカが、該触媒粒子とは別の粒子の上のルイス酸部位に影響を及ぼし得ることを示す図。

【図7】本発明の組成物（実施例4の試料4Bおよび4C）を、0.15重量%のNa₂Oがルイス酸成分へと移動した触媒組成物（試料4A）に対し、炭化水素の変換率およびガソリン溜分の硫黄分低減性能について比較したグラフ。

【図8】本発明の組成物の炭化水素の変換率およびガソリン溜分の硫黄分低減性能を示すグラフ。

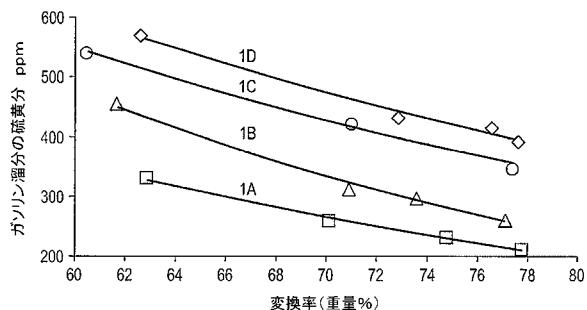
【図1】

FIG. 1



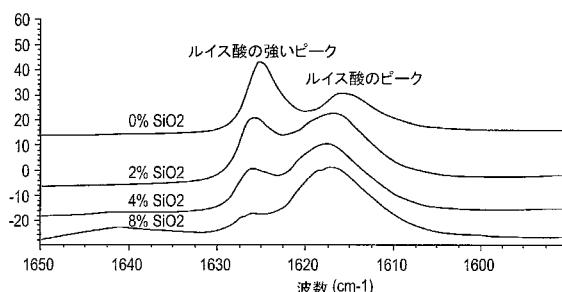
【図2】

FIG. 2



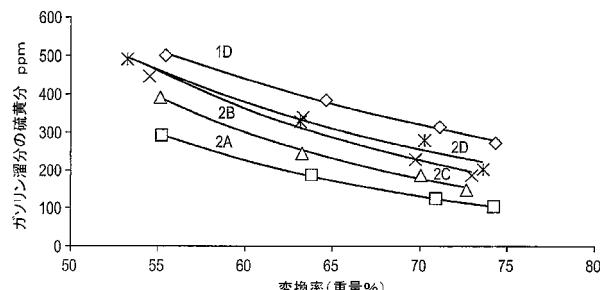
【図3】

FIG. 3



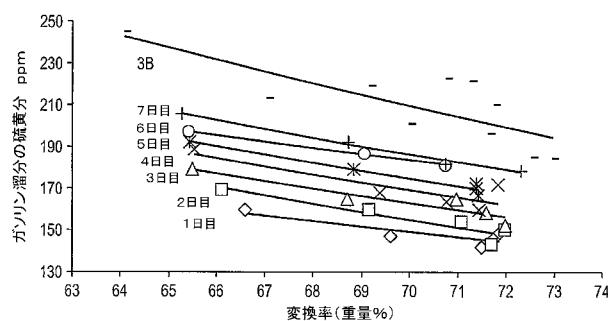
【図4】

FIG. 4



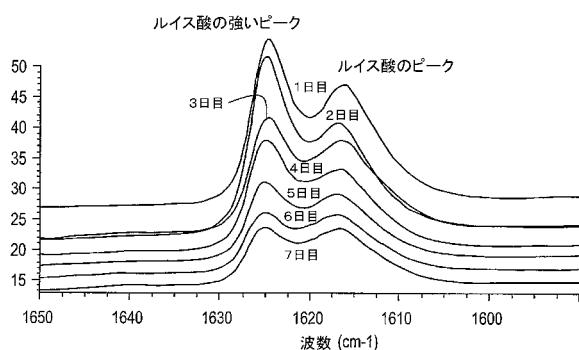
【図5】

FIG. 5



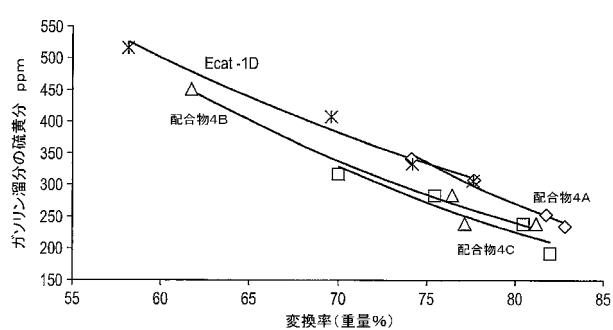
【図6】

FIG. 6



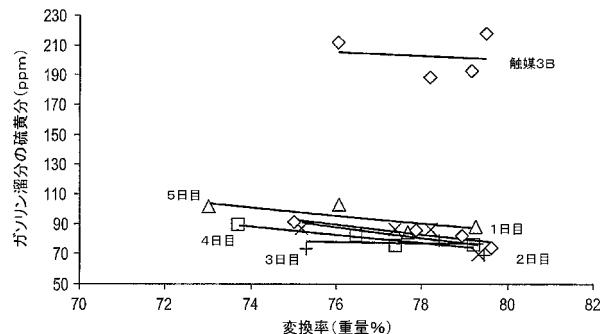
【図7】

FIG. 7



【図8】

FIG. 8



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2005/008890

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C10G11/05 C10G11/18 B01J29/08 B01J29/14 B01J29/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C10G B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 341 191 A (* MOBIL OIL CORPORATION; * W R GRACE & CO.-CONN) 8 March 2000 (2000-03-08) examples 1,3-5,9,11-13 claims 1-15	1-13,17, 20,21, 25-27 40-42,68
X	WO 02/083300 A (W. R. GRACE & CO.-CONN) 24 October 2002 (2002-10-24) cited in the application	1-25, 27-39, 43-67, 69-71 40-42,68
Y	claims 1-8,18-25,27 examples 1-3; tables 2,3 page 10, paragraph 36	
A	US 5 525 210 A (WORMSBECHER ET AL) 11 June 1996 (1996-06-11) cited in the application the whole document	1-71
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the International search report
29 July 2005	16/08/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Jourdan, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2005/008890

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01/21732 A (W. R. GRACE & CO.-CONN) 29 March 2001 (2001-03-29) the whole document -----	40-42
Y	US 2002/179498 A1 (CHESTER ARTHUR W ET AL) 5 December 2002 (2002-12-05) the whole document -----	40-42
A	US 5 146 039 A (WILDT ET AL) 8 September 1992 (1992-09-08) the whole document -----	1-71
A	US 4 188 285 A (MICHLMAYR, MANFRED J) 12 February 1980 (1980-02-12) the whole document -----	1-71

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US2005/008890

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2341191	A 08-03-2000	US 6852214 B1 AU 734365 B2 AU 4468799 A CA 2281445 A1 CN 1281887 A DE 19941319 A1 DK 117899 A FR 2782727 A1 IT M1991848 A1 JP 3545652 B2 JP 2000154388 A KR 2000017642 A NL 1012893 C2 NL 1012893 A1 SE 523254 C2 SE 9903054 A SG 85130 A1 TW 546368 B US 2005124485 A1 US 2002179498 A1 ZA 9905501 A	08-02-2005 14-06-2001 30-03-2000 29-02-2000 31-01-2001 16-03-2000 01-03-2000 03-03-2000 28-02-2001 21-07-2004 06-06-2000 25-03-2000 14-03-2003 02-03-2000 06-04-2004 01-03-2000 19-12-2001 11-08-2003 09-06-2005 05-12-2002 26-02-2001
WO 02083300	A 24-10-2002	US 2002179492 A1 BR 0207562 A CA 2444461 A1 CZ 20032731 A3 EP 1381461 A1 JP 2005510337 T MX PA03008196 A NO 20034542 A WO 02083300 A1	05-12-2002 14-09-2004 24-10-2002 10-11-2004 21-01-2004 21-04-2005 29-01-2004 15-12-2003 24-10-2002
US 5525210	A 11-06-1996	US 5376608 A CA 2113219 A1 CN 1093735 A ,C DE 69414278 D1 DE 69414278 T2 EP 0609971 A1 ES 2122154 T3 JP 6277519 A	27-12-1994 28-07-1994 19-10-1994 10-12-1998 10-06-1999 10-08-1994 16-12-1998 04-10-1994
WO 0121732	A 29-03-2001	US 6635169 B1 US 6482315 B1 AU 779963 B2 AU 7588600 A BR 0014102 A CA 2384030 A1 CA 2385439 A1 CN 1378583 A CN 1420920 A EP 1228167 A1 EP 1220881 A1 JP 2003510405 T JP 2003510406 T WO 0121732 A1 WO 0121733 A1 US 2003034275 A1 ZA 200201945 A	21-10-2003 19-11-2002 24-02-2005 24-04-2001 07-05-2002 29-03-2001 29-03-2001 06-11-2002 28-05-2003 07-08-2002 10-07-2002 18-03-2003 18-03-2003 29-03-2001 29-03-2001 20-02-2003 03-10-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US2005/008890

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002179498	A1 05-12-2002	US 2002153283 A1 US 6852214 B1 US 2002153282 A1 AU 726990 B2 AU 6549199 A CA 2293120 A1 CN 1261618 A DE 19962669 A1 DK 184499 A FR 2787806 A1 GB 2345293 A , B IT MI992725 A1 JP 3550065 B2 JP 2000198989 A KR 2000048453 A NL 1013966 C2 NL 1013966 A1 SE 523251 C2 SE 9904787 A SG 82059 A1 TW 527413 B US 2003075481 A1 US 2003089639 A1 AU 734365 B2 AU 4468799 A CA 2281445 A1 CN 1281887 A DE 19941319 A1 DK 117899 A FR 2782727 A1 GB 2341191 A , B IT MI991848 A1 JP 3545652 B2 JP 2000154388 A KR 2000017642 A NL 1012893 C2 NL 1012893 A1 SE 523254 C2 SE 9903054 A SG 85130 A1 TW 546368 B US 2005124485 A1 ZA 9905501 A US 2005130834 A1 ZA 9907877 A	24-10-2002 08-02-2005 24-10-2002 30-11-2000 29-06-2000 28-06-2000 02-08-2000 03-08-2000 29-06-2000 30-06-2000 05-07-2000 28-06-2001 04-08-2004 18-07-2000 25-07-2000 27-11-2001 30-06-2000 06-04-2004 29-06-2000 24-07-2001 11-04-2003 24-04-2003 15-05-2003 14-06-2001 30-03-2000 29-02-2000 31-01-2001 16-03-2000 01-03-2000 03-03-2000 08-03-2000 28-02-2001 21-07-2004 06-06-2000 25-03-2000 14-03-2003 02-03-2000 06-04-2004 01-03-2000 19-12-2001 11-08-2003 09-06-2005 26-02-2001 16-06-2005 25-06-2001
US 5146039	A 08-09-1992	DE 3825169 A1 AT 137528 T BR 8903639 A CA 1324974 C CS 8904078 A3 DD 284040 A5 DE 58909668 D1 EP 0354316 A1 ES 2087064 T3 FI 893485 A , B, JP 2073887 A JP 2656981 B2	01-02-1990 15-05-1996 13-03-1990 07-12-1993 13-05-1992 31-10-1990 05-06-1996 14-02-1990 16-07-1996 24-01-1990 13-03-1990 24-09-1997

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US2005/008890

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5146039	A	NO 893004 A ,B, RU 2021327 C1 SU 1834898 A3 SU 1839675 A3 ZA 8905561 A	24-01-1990 15-10-1994 15-08-1993 30-12-1993 25-04-1990
US 4188285	A	12-02-1980	NONE

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,L,U,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ザオ , シンジン

アメリカ合衆国メリーランド州 21797ウッドバイン・カティルメドーズドライブ 1731

(72)発明者 ワームスペシャー , リチャード

アメリカ合衆国メリーランド州 21036デイトン・オリオンドライブ 13521

(72)発明者 ジーバース , マイケル

アメリカ合衆国メリーランド州 21044コロンビア・リトルバトウセントパークウェイ 1207
1

F ターム(参考) 4G169 AA03 BA01A BA01B BA03B BA07A BA07B BA36A BA44A BB02A BB04A
BC17A BC18A BC21A BC22A BC25A BC31A BC32A BC35A BC35B BC36A
BC37A BC38A BC50A BC54A BC54B BC62A BC68A BD03A CC07 EB18X
EB18Y ZA03A ZA04A ZA05A ZA05B ZC03 ZD01 ZE04 ZF05A ZF05B
4H029 CA00 DA00