

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4791040号
(P4791040)

(45) 発行日 平成23年10月12日(2011.10.12)

(24) 登録日 平成23年7月29日(2011.7.29)

(51) Int.Cl.		F I	
B O 1 J 29/08	(2006.01)	B O 1 J 29/08	M
B O 1 J 37/04	(2006.01)	B O 1 J 37/04	1 O 2
C 1 O G 11/04	(2006.01)	C 1 O G 11/04	
C 1 O G 11/05	(2006.01)	C 1 O G 11/05	
C 1 O G 11/18	(2006.01)	C 1 O G 11/18	

請求項の数 11 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2004-548884 (P2004-548884)	(73) 特許権者	505002495
(86) (22) 出願日	平成15年6月24日(2003.6.24)		アルペマーレ ネザーランズ ビー. ブイ
(65) 公表番号	特表2005-531410 (P2005-531410A)		.
(43) 公表日	平成17年10月20日(2005.10.20)		オランダ国, 1022 エービー アムス
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/006647		テルダム, ニウウェンダムメルカデ 1-3
(87) 国際公開番号	W02004/002620	(74) 代理人	100085545
(87) 国際公開日	平成16年1月8日(2004.1.8)		弁理士 松井 光夫
審査請求日	平成18年6月14日(2006.6.14)	(72) 発明者	オ' コンノル, パウル
(31) 優先権主張番号	60/392,576		オランダ国, 3871 ケーエム ホエ
(32) 優先日	平成14年6月28日(2002.6.28)		フェラケン, ホゲブリンケルウェヒ 9
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	パーソン, グレゴリー, エー.
(31) 優先権主張番号	02078742.0		アメリカ合衆国, テキサス州 7758
(32) 優先日	平成14年9月4日(2002.9.4)		6, シーブルック, ゴールデンデイル
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ドライブ 1211
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガソリン及びディーゼルにおける硫黄含有量を削減する FCC 触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

5 ~ 55 重量%の金属ドーブされたアニオン性粘土、10 ~ 50 重量%のゼオライト、5 ~ 40 重量%のアルミナマトリックス、0 ~ 10 重量%のシリカ、0 ~ 10 重量%の他の成分、及び残部のカオリンを含む FCC 触媒組成物において、該アニオン性粘土が3価の金属源及び2価の金属源、ただしそれらのうちの少なくとも1は水に不溶である、を水性懸濁物中で混合することを含む方法により得られたものである、前記触媒組成物。

【請求項 2】

アニオン性粘土が、Zn, Fe, V, Cu, W, Mo, Co, Nb, Ni, Cr, Ce, 及び La の群から選択された元素を含む少なくとも1の金属でドーブされているところの、請求項 1 に記載の触媒組成物。

【請求項 3】

アニオン性粘土が、Al-Mg 含有アニオン性粘土、Al を含有し Mg を含有しないアニオン性粘土、Mg を含有し Al を含有しないアニオン性粘土、又は Mg を含有せず Al を含有しないアニオン性粘土であるところの、請求項 1 又は 2 のいずれか1項に記載の触媒組成物。

【請求項 4】

水性懸濁物中でゼオライト、金属ドーブされたアニオン性粘土、アルミナ、カオリン及び任意的にシリカ及び他の成分が混合され、続いて成形されて粒子を形成するところの、請求項 1 ~ 3 のいずれか1項に記載の触媒組成物の製造方法。

【請求項 5】

金属ドーブされたアニオン性粘土が、3価の金属源及び2価の金属源の混合物を少なくとも1の金属ドーパントの存在下でエージングすることにより得られた、請求項4に記載の方法。

【請求項 6】

金属ドーブされたアニオン性粘土が、3価の金属源及び2価の金属源、ただしそれらのうちの少なくとも1は水に不溶である、を水性懸濁物中でエージングしてアニオン性粘土を形成し、該アニオン性粘土を熱的に処理して固溶体を形成し、そして該固溶体を少なくとも1の金属ドーパントの存在で再水和して、金属ドーブされたアニオン性粘土を形成することにより得られた請求項4に記載の方法。

10

【請求項 7】

3価の金属が、アルミニウム、ガリウム、インジウム、鉄、クロム、バナジウム、コバルト、マンガン、セリウム、ニオブウム、ランタン、及びそれらの組合せからなる群から選択されるところの、請求項5又は6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 8】

2価の金属源が、マグネシウム、亜鉛、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、カルシウム、バリウム、及びそれらの組合せからなる群から選択されるところの、請求項5～7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 9】

2価の金属源、及び/又は3価の金属源が、酸化物、水酸化物、炭酸塩、ヒドロキシ炭酸塩、重炭酸塩、酢酸塩、ヒドロキシ酢酸塩からなる群から選択されるところの、請求項7又は8のいずれか1項に記載の方法。

20

【請求項 10】

金属ドーブされた2価の金属源、及び/又は金属ドーブされた3価の金属源が使用されるところの、請求項5～9のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 11】

削減された硫黄含有量、及び/又は削減された窒素含有量を有するガソリン、及び/又はディーゼルオイルの生産のために、請求項1～3のいずれか1項に記載の触媒組成物を使用する方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゼオライト、アルミナ、アニオン性粘土及びカオリンを含む触媒組成物、及びその製造及びFCCにおけるその使用に関する。

【0002】

環境的な関心は燃料、例えばガソリン及びディーゼル中の硫黄含有量を制限する規制をもたらした。硫黄がガソリン中に存在するとき、SO_x放出の一因となるばかりでなく、自動車のエンジンの排気ガス触媒をもまた汚染する。これらの硫黄のレベルを下げる1つの方法は、水素化処理である。しかしそのような方法はかなりの資本投資及び運転費用を必要とする。インシチューで(in situ)即ちFCCユニット中での工程の間に硫黄含有量を下げることはより望ましい。

40

【背景技術】

【0003】

国際特許出願国際公開第99/49001号及びT.マイヤースタッド(Myrstad)ら著、応用触媒(Appl. catal) A第187巻(1999年)、207～212ページは、金属添加物、即ちルイス酸、好ましくはZnを浸漬されたハイドロタルサイト物質を含む組成物を用いる、そのようなインシチューの方法を開示する。この書類によると、該浸漬されたハイドロタルサイト物質はFCC触媒のマトリックスに取り込まれることができるが、あるいはFCC触媒に隣接する別の化合物として使用され得る。

【0004】

50

浸漬は一般的に、(a)ハイドロタルサイト物質中の金属添加物の不均一な分布(そうすることにより該金属は主にハイドロタルサイト粒子の外表面に堆積する)、及び/又は(b)ハイドロタルサイト物質に隣接する別の相としての金属添加物の沈殿をもたらす。

【0005】

そのようにして得られた金属分布は、触媒組成物の製造の間の他の触媒成分を含む水性懸濁物への金属添加物の浸出(leaching)を容易にする。そのような浸出はアニオン性粘土の金属含有量の削減をもたらす(その結果触媒活性の損失をもたらす)、該懸濁物中に存在する他の触媒成分、例えばアルミナ、の1つの上への金属添加物の沈殿をもたらす得る。触媒組成物中のそのような金属含有アルミナの存在は、FCCにおける使用の間のいくつかの副反応(例えばコークス生成)をもたらす得る。

10

【0006】

触媒組成物の使用の間、該使用はその結果、触媒組成物の剥離をもたらす、にマイクロファイン(microfine)(ダスト)が形成される。もし金属添加物がアニオン性粘土相の外表面の上に主に存在するならば、及び/又は添加物が触媒中に別の相として存在するならば、マイクロファインは相対的に大量の金属添加物を含む。これは環境的に望ましくなく、添加材が重金属含有化合物であるとき特に望ましくない。さらに、触媒からの金属添加物の除去とともに、触媒活性が失われる。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、5～55重量%の金属ドーブされたアニオン性粘土、10～50重量%のゼオライト、5～40重量%のアルミナマトリックス、0～10重量%のシリカ、0～10重量%の他の成分、及び残部のカオリンを含むFCC触媒組成物において、該アニオン性粘土が3価の金属源及び2価の金属源、ただしそれらのうちの少なくとも1は水に不溶である、を水性懸濁物中で混合することを含む方法による得られたものである、前記触媒組成物を提供する。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

好ましくは該組成物は、10～35重量%の金属ドーブされたアニオン性粘土、20～30重量%のゼオライト、10～30重量%のマトリックス様アルミナ、0～10重量%のシリカ、0～10重量%の他の成分及び残部のカオリンを含む。

30

【0009】

本明細書において、用語「金属ドーブされたアニオン性粘土」とは、バインダー物質を含まないアニオン性粘土を意味し、該アニオン性粘土は添加物(ドーパント)の存在下で行われてきた。アニオン性粘土は(a)2価の金属の源及び3価の金属の源、それらのうちの少なくとも1が水に不溶である、を含む水性懸濁物をエージングしてアニオン性粘土を形成させること、そして場合により(b)ステップ(a)から得られたアニオン性粘土を熱的に処理すること、及び(c)熱的に処理されたアニオン性粘土を再水和して、アニオン性粘土を再び形成させることにより製造されてきた。

40

【0010】

金属ドーブされたアニオン性粘土において、金属添加物、即ち金属ドーパントがアニオン性粘土内に均一に分布されており、金属の別の相は存在しない。従ってこの触媒の剥離から得られたマイクロファインは、先行技術の触媒組成物から得られたマイクロファインより少ない金属添加物を含む。さらに、これらのドーブされたアニオン性粘土から触媒製造の間に、浸漬されたアニオン性粘土より少ない金属が浸出する。

【0011】

アルミナはマトリックス物質として働く。これは、アルミナは連続相において存在し、金属ドーブされたアニオン性粘土は非連続相に存在することを意味する。連続相及び非連続相の相違は、図1に示される。

【0012】

50

この状況は国際特許出願国際公開第01/12570号の状況と反対である。該国際特許出願国際公開第01/12570号は、アニオン性粘土が連続相を構成しているが、バインダー物質（例えばアルミナ）が非連続相に存在しているところのアニオン性粘土含有の成型体を開示する。これらの成型体において、マトリックス物質として働くのはアニオン性粘土である。そのような物体は良好な結合特性を有するアニオン性粘土からのみ製造され得る。

【0013】

しかしほとんどのアニオン性粘土は乏しい結合性を有する。本発明に従う触媒組成物として、アルミナはマトリックス物資として働き、これは結合性であれあるいは非結合性であれ、任意のタイプのアニオン性粘土を用いる可能性を提供する。

10

【0014】

アルミナがマトリックス物質として働くという事実は他の結合性物質、例えばシリカ、及び/又はカオリンもまたマトリックス物質として働くことを除外するものではない。

【0015】

本発明に従う触媒組成物の使用は、国際特許出願国際公開第99/49001号に従う浸漬されたアニオン性粘土を含む組成物の使用より、燃料（例えばガソリン及びディーゼル）中の硫黄含有量のより高い削減をもたらすことが見いだされた。

【0016】

本発明に従う触媒組成物は、水性懸濁物中で、ゼオライト、金属ドーブされたアニオン性粘土、アルミナ、カオリン、及び場合によりシリカを混合し、物質を成形して粒子を形成することにより製造され得る。懸濁物のpHは好ましくは4~8、より好ましくは5~7である。

20

【0017】

適切な成形方法は、噴霧乾燥、粒状化、ビーズ化、又はFCC触媒の製造に適する任意の成形方法を含む。成形のために使用される前駆体混合物中に存在する液体の量は、実施される特定の成形工程に適合されるべきである。前駆体混合物中において使用される液体を（部分的に）除くこと及び追加のあるいは他の液体を添加すること、及び/又は前駆体混合物をゲル化可能にし、そうすることによって成型に適するようにするために前駆体混合物のpHを変えることが勧められる。種々の成形方法において一般的に使用される種々の添加剤、例えば押出添加剤、バインダー、及びフィラーが成型の為に使用される前駆体混合物に添加され得る。

30

【0018】

他の成分、例えば金属補足剤又は燃焼促進剤、孔制御剤、カチオン性粘土、及びFCC触媒製造において使用される他の公知の添加剤例えばリン酸塩が上に述べられた水性懸濁物に添加され得るか、あるいはそれらは成形された触媒組成物上に浸漬され得る。

【0019】

最終的な触媒粒子は好ましくは50~100ミクロンの平均粒子サイズを有し、そのことがそれらをFCCユニットにおける使用に適するものにする。

【0020】

金属ドーブされたアニオン性粘土

40

アニオン性粘土は、間にアニオン及び水分子があるところの2価及び3価の金属水酸化物の特定の組合せから造られた、正に帯電した層から成る結晶構造を有する。ハイドロタルサイトは天然に存在するアニオン性粘土の例であり、該粘土においてMgが2価の金属であり、Alが3価の金属であり、カーボネートが存在する優勢なアニオンである。マイキセネライト(Meixnerite)は、Mgが2価の金属であり、Alが3価の金属であり、ヒドロキシルが存在する優勢なアニオンであるところのアニオン性粘土である。

【0021】

本明細書においてアニオン性粘土と呼ばれる物質、例えばハイドロタルサイト様物質(hydrotaalcite-like material)及び層状複水酸化物(layered double hydroxide)を記載するために種々の用語が使用される。本明細書において我々は、これらの物質をアニオン粘土

50

と呼び、その用語中にハイドロタルサイト様物質及び層状複水酸化物を包含する。

【 0 0 2 2 】

浸漬されたアニオン性粘土とドーブされたアニオン性粘土との相違は、ドーブされたアニオン性粘土は、金属添加物（以後金属ドーパントと呼ばれる）がアニオン性粘土の生成中に存在する方法により製造されるのに対して、浸漬はアニオン性粘土の生成が完了した後に常に行われることである。

【 0 0 2 3 】

金属ドーブされたアニオン性粘土の製造は、2価の金属源及び3価の金属源、ただしそれらのうちの少なくとも1は水に不溶である、を含む水性懸濁物をエージングすることを含む。もし所望されるならば、形成されたアニオン性粘土は熱的に処理（焼成）され得、それから再水和されてアニオン性粘土を再び形成し得る。

10

【 0 0 2 4 】

ドーパントはこれらの工程の任意の1つにおいて、例えばエージングの前又は間、あるいはもし再水和工程が行われるのであれば、再水和の前又は間に導入される。添加の機会の種々の組み合わせもまた適用され得る。

【 0 0 2 5 】

ドーパントは、エージング懸濁物に、別々に、あるいは不溶の2価及び/又は3価の金属源に既に存在するものとして添加され得る。後者の場合、金属ドーブされた2価及び/又は3価の金属源が使用される。

【 0 0 2 6 】

用語エージングは、懸濁物を30分～3日間、熱又は水熱条件における懸濁物の処理を意味する。この文脈において、水熱条件とは、100より上の温度及び大気圧より上の圧力、例えば自己圧力（autogeneous pressure）における水（又は蒸気）の存在下を意味する。熱条件とは、15～100の温度及び大気圧を意味する。

20

【 0 0 2 7 】

金属ドーブされたアニオン性粘土の製造は、バッチ方式又は連続方式において製造され得、場合により連続多段階操業において行われてもよい。該方法は部分的にバッチ方式で、及び部分的には連続的にもまた行われ得る。

【 0 0 2 8 】

この方法の間に、例えばpHを制御するために酸又は塩基が添加され得る。

30

【 0 0 2 9 】

もし過剰の2価及び/又は3価の金属源がエージング中に存在すると、アニオン性粘土及び未反応の（意味：アニオン性粘土に反応されていない）2価及び/又は3価の金属源の組成物が形成され得る。そのような組成物は、例えばMg - Alアニオン性粘土及びベーマイト及び/又はプルサイトを包含。これらの組成物は、本発明に従う触媒組成物において適切に使用され得る。

【 0 0 3 0 】

エージング工程の後、アニオン性粘土は場合により熱的に処理されて固溶体、及び/又はスピネルを形成し、続いて該固溶体の再水和が行われ、アニオン性粘土を再び生成する。この熱処理及び再水和は粒子の物理的強度を増加させる。

40

【 0 0 3 1 】

熱処理は酸素含有雰囲気中、水素含有雰囲気中、不活性雰囲気中、又は150～900を変動する温度において数分～24時間に渡る時間の間、行われ得る。

【 0 0 3 2 】

再水和は、該熱的に処理された物質を極性の液体、好ましくは水と、熱的条件又は水熱的条件において、好ましくは60～95において接触させることにより行われる。前に述べられたように、この再水和工程の間に金属ドーパントが該極性液体中に存在し得る。

【 0 0 3 3 】

アニオン性粘土の製造の間、使用される製造方法にかかわらず、含まれる固体（例えば固体の3価の金属源、固体の2価の金属源、それらの混合物）は粉碎されることができる。

50

本明細書において用語「粉碎」は、粒子サイズの縮小をもたらす任意の方法として定義される。そのような粒子サイズの縮小は反応性表面の形成、及び/又は粒子の加熱を同時にもたらし得る。粉碎の為に使用され得る装置は、ボールミル、高速せん断ミキサー、コロイドミキサー、及び超音波をスラリーに導入することのできる電気変換器を含む。低速せん断混合、即ち基本的に成分を懸濁物に保つために行われる攪拌は「粉碎」とはみなされない。もしこの粉碎が懸濁物中で行われるならば、金属ドーパントは粉碎の間に添加され得る。

【0034】

生成されたアニオン性粘土を粉碎することもまた可能である。

【0035】

金属ドーパされたアニオン性粘土の製造に適する3価の金属は、アルミニウム、ガリウム、インジウム、鉄、クロム、バナジウム、コバルト、マンガン、セリウム、ニオブウム、ランタン、及びそれらの組合せを含む。

【0036】

適する、ガリウム、インジウム、鉄、クロム、バナジウム、コバルト、セリウム、ニオブウム、ランタン、及びマンガンの源はそれぞれそれらの酸化物、水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、ヒドロキシ炭酸塩、酢酸塩、ヒドロキシ酢酸塩、硝酸塩、塩化物、クロロハイドレート、アルコキシド、及び所望される金属を含む粘土である。

【0037】

適するアルミニウム源は、アルミニウムの酸化物及び水酸化物、例えば遷移アルミナ、アルミニウムトリハイドレート（ボーキサイト鉱石濃縮物（Bauxite Ore Concentrate）、ギブサイト、バイヤライト）及びその熱的に処理された形態（瞬間焼成されたアルミニウムトリハイドレートを含む）、ゾル、非晶質アルミナ、及び（擬似）ペーサイト、アルミニウム含有粘土、例えばカオリン、セピオライト、及びベントナイト、改質粘土、例えばメタカオリン、及び/又はアルミナ塩例えば硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミニウムクロロハイドレート、及びアルミン酸ナトリウムを含む。

【0038】

もし2価の金属源が水溶性であるならば、水に不溶の3価の金属源が使用されなければならないことに留意されたい。

【0039】

好ましい3価の金属源は、酸化物、水酸化物、炭酸塩、及びヒドロキシ炭酸塩であり、これらの物質は相対的に安価であるからである。さらにこれらの物質は、金属ドーパされたアニオン性粘土中に、洗い流されなければならないか、あるいは加熱して環境に有害なガスとして排出されるところのアニオンを残さない。

【0040】

適する2価の金属源は、マグネシウム、亜鉛、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、カルシウム、バリウム、及びそれらの組合せを含む。適する亜鉛、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、カルシウム、及びバリウム源は、それぞれの酸化物、水酸化物、炭酸塩、ヒドロキシ炭酸塩、重炭酸塩、酢酸塩、ヒドロキシ酢酸塩、硝酸塩、塩化物、及び所望される金属を含有する粘土である。

【0041】

適するマグネシウム源は、酸化物または水酸化物、例えばMgO、Mg(OH)₂、ヒドロマグネサイト、マグネシウム塩、例えば酢酸マグネシウム、ギ酸マグネシウム、ヒドロキシ酢酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、ヒドロキシ炭酸マグネシウム、重炭酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、塩化マグネシウム、マグネシウム含有粘土、例えばドロマイト、サポナイト、セピオライトを含む。

【0042】

もし2価の金属源が水溶性であるならば、水に不溶の3価の金属源が使用されなければならないことに留意されたい。

【0043】

10

20

30

40

50

金属ドーブされたアニオン性粘土の製造に好ましい2価の金属源は、酸化物、水酸化物、炭酸塩、及びヒドロキシ炭酸塩、重炭酸塩、(ヒドロキシ)酢酸塩、であり、これらの物質は相対的に安価であるからである。さらにこれらの物質は金属ドーブされたアニオン性粘土中に、洗い流されなければならないか、あるいは加熱して環境に有害なガスとして排出されるところのアニオンを残さない。

【0044】

前に述べられたように、金属ドーブされた2価及び3価の金属源もまた、金属ドーブされたアニオン性粘土の製造に使用され得る。そのような金属源の例は、金属ドーブされた(擬似)ペーサイト、金属ドーブされた $Mg(OH)_2$ 及び金属ドーブされた MgO である。

10

【0045】

$Mg-Al$ アニオン性粘土、 Al を含有し、 Mg を含有しないアニオン性粘土、 Mg を含有し、 Al を含有しないアニオン性粘土、又は Mg なし Al なしのアニオン性粘土もまた使用され得る。

【0046】

本発明に好ましいアニオン性粘土は、 $Mg-Al$ アニオン性粘土、即ち3価の金属としてアルミニウムを、2価の金属として Mg を含み、0.1:10、好ましくは1:6、より好ましくは2:4の2価の金属:3価の金属の比を有するものである。最も好ましい比は3に近い。

【0047】

適する $Mg-Al$ アニオン性粘土は、国際特許出願国際公開第01/12550号に従う、従来の $3R_1$ スタッキング、又は $3R_2$ スタッキングのいずれかを好ましくは有する。これらの2タイプのアニオン性粘土は3層の繰り返しを有する。それらは、(107)及び(108)のX線反射の強度によって、互いに区別される。(107)及び(108)の反射は一般的にそれぞれ45及び47度2シータの近くに位置する。 $3R_2$ タイプのアニオン性粘土において(107)の反射は(108)反射より強いのに対して、 $3R_1$ タイプのアニオン性粘土においては(108)反射は(107)反射より強い。匹敵する強度を有する45及び47度2シータにおけるピークの存在は、これらの2タイプのアニオン性粘土の混合物の存在を示唆する。(107)及び(108)反射の正確な2シータ値は、 $Mg-Al$ アニオン性粘土の格子パラメーターに依存する。X線回折パターンにはもっと相違があるが、これらは最も識別可能な反射である、なぜなら $Mg-Al$ アニオン性粘土状物質中に存在しそうな他の化合物は、45~47度2シータ近辺にほとんど反射を有しないからである。ペーサイトはその範囲に弱い反射を有するが、その存在は、もし13~15度2シータにおけるその強い反射がなければ、除外され得る。

20

【0048】

$3R_2$ タイプのアニオン性粘土は、 $3R_1$ タイプのアニオン性粘土とは異なる形態(morphology)を有するようである。 $3R_2$ タイプのアニオン性粘土は、無秩序に凝集した不規則なフレイク様小板状構造を有するようである。従来の $3R_1$ タイプのアニオン性粘土は、通常の本棚の形態に配列された規則的なよく形成された小板状の層を有する。アニオン性粘土の種々のスタッキング秩序に関するさらなる情報は、ブッキン(Bookin)及びドリッツ(Drits)著「粘土及び粘土鉱物」、第41巻、第5号、551~557ページ及び558~564ページを参照されたい。

30

40

【0049】

アニオン性粘土は、1以上の金属ドーパントでドーブされる。好ましい金属ドーパントは、亜鉛、バナジウム、鉄、銅、タングステン、モリブデン、コバルト、ニオブウム、ニッケル、クロム、コバルト、希土類金属、例えばランタン及び/又はセリウム、及びそれらの組合せの群から選択された元素の化合物である。より好ましい元素は、亜鉛、バナジウム、鉄、タングステン、モリブデン、セリウム、及びそれらの組合せである。

【0050】

もし1以上の金属ドーパントが使用されるならば、 Zn -含有化合物及び V -含有化合物

50

の組合せ、Zn - 含有化合物及びW - 含有化合物の組合せ、Ce - 含有化合物及びV - 含有化合物の組合せ、Fe - 含有化合物及びV - 含有化合物の組合せ、Zn - 含有化合物、V - 含有化合物及びW - 含有化合物の組合せ、Fe - 含有化合物及びCe - 含有化合物の組合せ、又はMo - 含有化合物及びW - 含有化合物の組合せを使用することが好ましい。

【0051】

所望される元素を含む、適する化合物は、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、蟻酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、アルコキシド、炭酸塩、バナジン酸塩、モリブデン酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩等である。

【0052】

金属ドーパントは、好ましくはアニオン性粘土中に、金属酸化物として計算され、かつ金属ドーパされたアニオン性粘土の重量に基づいて70重量%未満、より好ましくは2~50重量%、さらにより好ましくは2~30重量%、最も好ましくは2~20重量%の量で存在する。

10

【0053】

所望されるならば、金属ドーパされたアニオン性粘土はイオン交換に付されてもよい。イオン交換すると、層間の電荷のバランスをとるアニオンが他のアニオンに交換される。該他のアニオンは、一般的にアニオン性粘土中に存在するアニオンであり、ピラーリングアニオン、例えば $V_2O_7^{4-}$ 、 $HV_2O_{12}^{4-}$ 、 $V_3O_9^{3-}$ 、 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 、 $Mo_7O_{24}^{6-}$ 、 $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 、 $B(OH)_4^-$ 、 $[B_3O_3(OH)_4]^-$ 、 $[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$ 、 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 、 HBO_4^{2-} 、 $HGaO_3^{2-}$ 、 CrO_4^{2-} 、ケギンイオン(Keggin-ion)、フォルメート、アセテート、ホスフェート、タングステート、及びそれらの混合物を含む。適するピラーリングアニオンの例は米国特許第4,774,212号に与えられ、該公報はこの目的のために参照により含まれる。該イオン交換は、懸濁物中に形勢されたアニオン性粘土含有組成物を乾燥する前、又は後に行われ得る。

20

【0054】

ゼオライト

本発明の触媒組成物において使用される好ましいゼオライトは、ペンタシルゼオライト(例えばZSM-5、ゼオライトベータ)であり、場合によりリン酸塩、希土類金属(例えばRE-ZSM-5)、及び/又は遷移金属、例えばFe、V、及びZnを含んでもよく、及び/又はフォージャサイトゼオライト(例えばゼオライトX、Y、LZ-210)であり、場合により超安定化(USY)、脱アルミ化、及び/又はアルカリ土類金属、遷移金属、及び/又は希土類金属で交換されていてもよい。好ましいゼオライトは、は4.0~6.0、好ましくは5.0~6.0のSARを有する希土類交換されたゼオライトY又はUSYである。

30

【0055】

アルミナ

本発明のための安定なアルミナ又はアルミナ源は、擬似ペーマイト、アルミナゲル、アルミナゾル、アルミニウムクロロヒドロール、又はアルミニウムニトロヒドロールを含む。アルミニウムは有機(無機)酸で解膠されていてもよい。

40

【0056】

シリカ

組成物は場合によりシリカを含んでもよい。適するシリカ源はシリカゲル、シリカゾル、及びSi-Al共ゲル(co-gel)である。好ましいシリカ源はシリカヒドロールである。シリカヒドロゾルは、酸性のケイ酸ナトリウム溶液の中和又はケイ酸ナトリウムのイオン交換により製造され得る。

【0057】

もし擬似ペーマイトがマトリックス物質として使用されるならばシリカの存在は特に好ましい。

【0058】

50

カオリン

用語「カオリン」は、任意の形態のカオリン、例えばメタカオリン、焼成されたカオリン、滲出されたカオリン、脱アルミ化されたカオリン等を含む。

【0059】

他の成分

該組成物はFCC触媒において頻繁に使用される他の成分、例えば金属補足剤、CO燃焼促進剤等もまた含み得る。そのような他の成分の例は、アルミナ-チタニア、ジルコニア、カチオン性粘土、アルカリ土類金属水酸化物、ホウ酸塩、リン酸塩、アルミニウムリン酸塩、パラジウム、及びプラチナを含む。

【0060】

用語「カチオン性粘土」は、スメクタイト（例えばサポナイト、モンモリロナイト、ベントナイト、ラポナイト、ヘクトライト）、リン酸塩化された（phosphated）スメクタイト、焼成されたスメクタイト、滲出されたスメクタイト、及び/又は脱アルミ化されたスメクタイトを含む。

【0061】

触媒組成物は燃料、例えば相対的に低い硫黄及び窒素含有量を有するガソリン及びディーゼルの生産に適する。該触媒組成物は残油含有オイルフィードからの該燃料の生産に特に適する。

【実施例】

【0062】

比較例1

1, 250 gのMgO及び1, 210 gの瞬間焼成されたギブサイト（アルコア(Alcoa) CP-3(商標)）を7, 540 gの水に懸濁させることによりアニオン性粘土が製造された。この混合物が170 において1時間、自己圧力の下でエージングされた。懸濁物は滲出され、生成物は120 において乾燥された。

得られたドーブされておらず、浸漬されていないMg-Alアニオン性粘土のX線回折パターンが図2に示される。

【0063】

10重量%（乾燥ベースで）のアニオン性粘土を25重量%のRE-USYゼオライト、Al₂O₃ 1モル当たり0.15モルのHNO₃で解膠された擬似ペーマイト、30重量%、5重量%のシリカゾル、及び残部のカオリンと共にスラリー化し、続いて噴霧乾燥することにより触媒が製造された。

【0064】

比較例2

得られたアニオン性粘土が硝酸亜鉛の水性溶液で、孔体積浸漬（pore volume impregnation）を用いて浸漬された以外は比較例1に従って、アニオン性粘土が製造された。得られた生成物はZnOとして計算して3.5重量%のZn含有量を有し、先行技術である国際特許出願国際公開第99/49001号の典型である。

【0065】

得られたZn-浸漬されたMg-Alアニオン性粘土のX線回折パターンは図3に示される。このパターンは、ドーブされておらず、浸漬されていないアニオン性粘土（図1）に比較して、約31.8、34.4、36.3及び56.6度の2シート（*で示されている）において追加の反射を示す。これらの追加的な反射は、別のZnO相の存在を示す。

【0066】

10重量%（乾燥ベースで）のZn-浸漬されたアニオン性粘土を25重量%のRE-USYゼオライト、Al₂O₃ 1モル当たり0.15モルのHNO₃で解膠された擬似ペーマイト、30重量%、5重量%のシリカゾル、及び残部のカオリンと共にスラリー化し、続いて噴霧乾燥することにより触媒が製造された。

【0067】

実施例3

10

20

30

40

50

アニオン性粘土が焼成され、続いて硝酸亜鉛の存在下で再水和されたことを除いて、比較例 1 に従ってアニオン性粘土が製造された。得られたドーブされたアニオン性粘土は ZnO として計算して 3.5 重量%の Zn 含有量を有していた。

【0068】

得られた Zn - ドーブされた Mg - Al アニオン性粘土の X 線回折パターンは図 4 に示される。比較例 2 の Zn - 浸漬されたアニオン性粘土に存在していた別の ZnO 相 (図 2) は、この Zn - ドーブされたアニオン性粘土には存在していない。Zn - ドーブされたアニオン性粘土の回折パターンは図 2 のドーブされておらず、浸漬されていないアニオン性粘土の回折パターンと同じであり、比較例 2 の浸漬されたアニオン性粘土に比較して、ドーブされたアニオン性粘土内における Zn 相のより均一な分布を示す。

10

【0069】

10 重量% (乾燥ベースで) の Zn - ドーブされたアニオン性粘土を 25 重量% の RE - USY ゼオライト、Al₂O₃ 1 モル当たり 0.15 モルの HNO₃ で解膠された擬似ペーサイト、30 重量%、5 重量% のシリカゾル、及び残部のカオリンと共にスラリー化し、続いて噴霧乾燥することにより触媒が製造された。

【0070】

実施例 4

1,190 g の MgO, 800 g の FC - BOC (アルコア (Alcoa) CP - 3 (商標))、及び 300 g の Zn(NO₃)₂ · 6H₂O を 7,500 g の水に懸濁させることによりアニオン性粘土が製造された。この混合物は、170 において、自己圧力下、1 時間エージングされた。懸濁物は滲出され、生成物は 120 において乾燥された。得られたドーブされたアニオン性粘土は ZnO として計算して 4 重量% の Zn 含有量を有していた。

20

【0071】

得られた Zn - ドーブされた Mg - Al アニオン性粘土の X 線回折パターンは図 5 に示される。このパターンは、アニオン性粘土、ペーサイト、及びブルサイト (Mg(OH)₂) の存在を示す。31.8、34.4、36.3、及び 56.6 度 2 シータにおける反射がないことにより示されるように、別の ZnO 相は検出されなかった。従ってドーピングのこの方法もまた、浸漬より均一な ZnO の分布を生成物中にもたらず。

【0072】

10 重量% (乾燥ベースで) の Zn - ドーブされたアニオン性粘土を 25 重量% の RE - USY ゼオライト、Al₂O₃ 1 モル当たり 0.15 モルの HNO₃ で解膠された擬似ペーサイト、30 重量%、5 重量% のシリカゾル、及び残部のカオリンと共にスラリー化し、続いて噴霧乾燥することにより触媒が製造された。

30

【0073】

比較例 5

得られたアニオン性粘土が硝酸セリウムの水性溶液で浸漬された以外は比較例 1 に従って孔体積浸漬を用いてアニオン性粘土が製造された。得られた生成物は CeO₂ として計算して 11 重量% の Ce 含有量を有していた。

【0074】

図 6 は Ce - 浸漬された Mg - Al アニオン性粘土の電子顕微鏡写真を示し、Ce - 分布は白で示される。Ce はアニオン性粘土粒子中で均一に分布しておらず、主に粒子の外側に存在することが明らかである。

40

【0075】

実施例 6

硝酸亜鉛が硝酸セリウムに置き換えられた以外は実施例 4 の方法に従って Ce - ドーブされたアニオン性粘土が製造された。図 7 はこの Ce - ドーブされた Mg - Al アニオン性粘土の電子顕微鏡写真を示し、Ce 分布は白で示される。この粘土中の Ce は、比較例 5 の Ce - 浸漬されたアニオン性粘土におけるよりも均一に分布していることが明らかである。

50

【 0 0 7 6 】

実施例 7

実施例 4 及び比較例 1 及び 2 の触媒組成物が F C C ユニットにおいて試験された。6 5 重量% 転化において得られたガソリン中の硫黄濃度はそれぞれ 1 , 4 3 4、1 , 7 5 9、及び 1 , 7 3 5 重量 p p m に達した。従って、Z n - ドープされたアニオン性粘土の使用は Z n - 浸漬されたアニオン性粘土の使用から得られる硫黄の削減より 1 7 % 高い硫黄の削減をもたらした。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 7 7 】

【 図 1 】 連続相 (2) 及び不連続相 (3) を有する触媒粒子 (1) を示す。

10

【 図 2 】 ドープされておらず、浸漬されていないアニオン性粘土の X 線回折パターンを示す。

【 図 3 】 Z n - 浸漬されたアニオン性粘土の X 線回折パターンを示す。

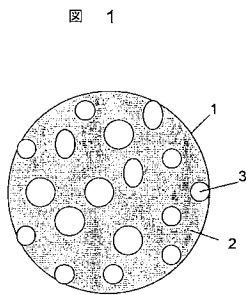
【 図 4 】 Z n をドープすることにより、Z n が再水和の間に導入された、Z n - ドープされたアニオン性粘土の X 線回折パターンを示す。

【 図 5 】 Z n をドープすることにより、Z n がエージングの間に存在する、Z n - ドープされたアニオン性粘土の X 線回折パターンを示す。

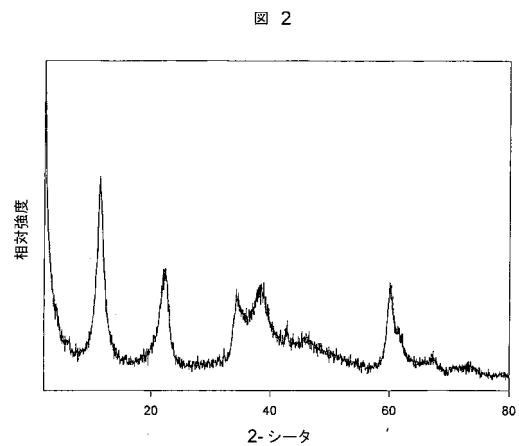
【 図 6 】 C e - 浸漬されたアニオン性粘土の電子顕微鏡写真を示す。

【 図 7 】 C e - ドープされたアニオン性粘土の電子顕微鏡写真を示す。

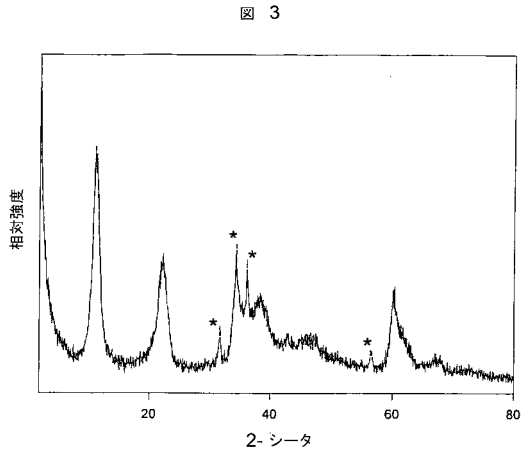
【 図 1 】



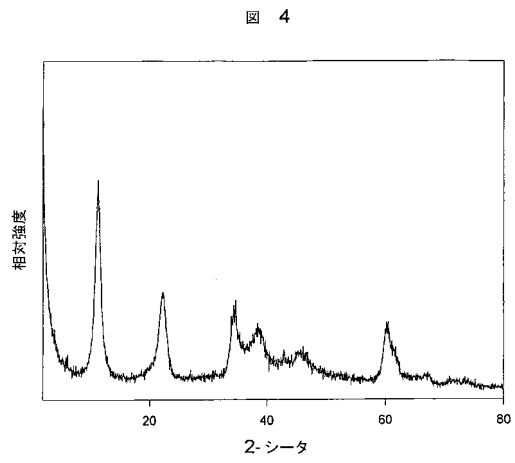
【 図 2 】



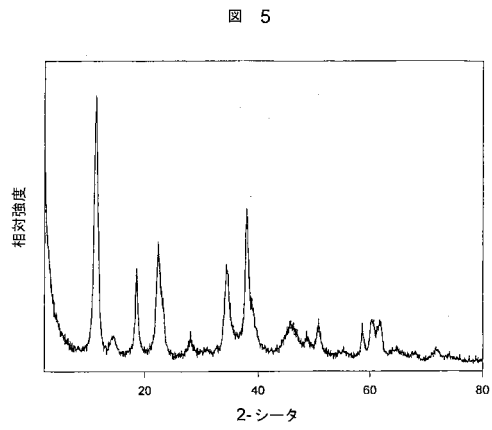
【 図 3 】



【 図 4 】

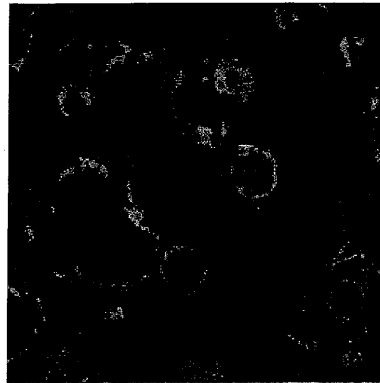


【 図 5 】



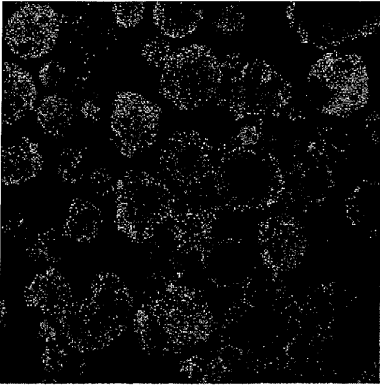
【 図 6 】

Figure 6



【 7 】

Figure 7



フロントページの続き

- (72)発明者 スプリングス, ジェリー, ジェイ.
アメリカ合衆国, テキサス州 77573, リーグ シティ, キャニオン クレスト 60
5
- (72)発明者 スティマイアーズ, デニス
アメリカ合衆国, カリフォルニア州 92660, ニューポート ビーチ, コロニー プラ
ザ 3401

審査官 西山 義之

- (56)参考文献 米国特許第04458026 (US, A)
特開昭63-182031 (JP, A)
国際公開第01/012570 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00-38/74