(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3688711号

(P3688711)

(45)発行日　平成17年8月31日(2005.8.31)　(24)登録日　平成17年6月17日(2005.6.17)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
B01J 29/06	B01J	29/06	M
B01J 29/08	B01J	29/08	M
B01J 33/00	B01J	33/00	C
B01J 37/02	B01J	37/02	301Z
C10G 11/05	C10G	11/05	

請求項の数 6　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願平8-500357
(86)(22)出願日　平成7年6月2日(1995.6.2)
(65)公表番号　特表平10-500898
(43)公表日　平成10年1月27日(1998.1.27)
(86)国際出願番号　PCT/EP1995/002131
(87)国際公開番号　WO1995/033561
(87)国際公開日　平成7年12月14日(1995.12.14)
審査請求日　平成13年4月3日(2001.4.3)
(31)優先権主張番号　94201592.6
(32)優先日　平成6年6月3日(1994.6.3)
(33)優先権主張国　オランダ(NL)

(73)特許権者　アクゾ　ノーベル　ナムローゼ　フェンノートシャップ
オランダ国，６８２４　ビーエム　アンヘム，フェルペルウェヒ　７６
(74)代理人　弁理士　松井　光夫
(72)発明者　ファン　ホウテルト，フランシスカス，ウィルヘルムス
オランダ国，１１２１　シーブイ　ランドスメール，ドクトル　マルティン　ルーテル　キングストラート　８０
(72)発明者　ブルイル，ヘンドリック，ゲラルド
オランダ国，６７１３　エムティー　エデ，イレネラーン　４１

最終頁に続く

(54)【発明の名称】被覆されたゼオライト粒子を含むＦＣＣ触媒

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

被覆されているゼオライト粒子及びマトリックス物質を含むＦＣＣ触媒であって、ゼオライト粒子の外表面の少なくとも５０％が予め形成された無機酸化物の層により被覆されており、該層が１０ｎｍ～５μｍの厚みを持ち、かつ、酸化物の粒子寸法とゼオライト粒子の平均粒子寸法との間の比が０．００１：１～０．５：１であるところのＦＣＣ触媒。

【請求項２】

酸化物の粒子寸法とゼオライト粒子の平均粒子寸法との間の比が０．００１：１～０．１：１であるところの請求項１記載のＦＣＣ触媒。

【請求項３】

ゼオライト粒子が、０．１～１０μｍの平均粒子寸法を持つ被覆されていないゼオライト粒子を、１０～５０００ｎｍの粒子寸法を持つ、与えられるべき酸化物の粒子を含む水性媒体と接触させることにより被覆されているところの請求項１又は２記載のＦＣＣ触媒。

【請求項４】

ゼオライト粒子が、それらが酸化物含有水性媒体と接触された後に、乾燥されそして／又は焼成されているところの請求項３記載のＦＣＣ触媒。

【請求項５】

酸化物がアルミナであるところの請求項１～４のいずれか一つに記載のＦＣＣ触媒。

【請求項６】

炭化水素原料が、請求項１～５のいずれか一つに記載の触媒とクラッキング条件下で接触

されるところの炭化水素原料の流動接触分解法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、無機酸化物で被覆されたところのゼオライト粒子を含むＦＣＣ触媒に関し、及びＦＣＣプロセスにおけるその使用法に関する。

炭化水素は、炭化水素原料が反応領域での適切な条件下に流動触媒の粒子と接触させられるところのプロセスにおいて、接触的に転換され得る。このプロセスに使用される触媒は、マトリックス中にゼオライト粒子を含むところのいわゆるＦＣＣ触媒である。そのプロセスにおいて、触媒粒子は、クラッキングプロセスの副生成物として形成されるところのコークスの触媒粒子上への沈殿により不活性化される。（部分的に）失活した触媒の粒子は、反応領域から取り除かれ、ストリッピング領域において揮発成分が取り除かれ、次いで再生領域を通過され、そして続いて、酸素含有ガスによるコークスの燃焼によりこれらの再生が行われ、反応領域にフィードバックされる。

重質炭化水素原料のクラッキングにおいて遭遇する追加の問題は、これらの原料が触媒中に存在するゼオライトに有害であるところのバナジウム及びニッケルを含む大量の汚染金属を含み得ることである。それ故、これらの汚染金属の有害な効果から重質炭化水素原料のクラッキングにおいて使用されるべきＦＣＣ触媒中のゼオライトを保護することが望まれる。

日本国特許出願公開昭和５８年第１１２，０５１号公報（公開日１９８３年７月４日）は、ゼオライト粒子が触媒に組み込まれる前に、それらを酸化物で被覆することによりゼオライト粒子を保護することを提案する。被覆プロセスは下記のように実行される。被覆されるべきゼオライト粒子は、与えられるべき酸化物に対応する塩の水性の酸性溶液中に分散される。次に、ゼオライト粒子上に沈殿する所望の酸化物のその場での形成をもたらすところの塩基性溶液が添加される。得られた被覆されたゼオライト粒子は懸濁物から分離され、そして温和な温度、例えば１２０℃で乾燥される。該日本国特許公報は、被覆されたゼオライト粒子の焼成に対して警告し、これが、ゼオライトの表面からの被覆の望まない剥離をもたらすであろうことを述べる。

原則として、種々の利点が、被覆されていないゼオライト粒子の使用に比べて、ＦＣＣ触媒における被覆されたゼオライト粒子の使用について与えられ得る。

第一に、被覆されたゼオライト粒子を含むＦＣＣ触媒は、もし、その被覆が高品質であるなら、被覆されていないゼオライト粒子を含むＦＣＣ触媒より、重質原料中に存在する汚染金属によりそれがあまり迅速に不活性化されないという利点を有する。このことはニッケル及びバナジウム含有分子が酸化物層を容易に通過することができないからであると考えられる。更に、高品質の被覆により被覆されたゼオライト粒子は、被覆されていないゼオライト粒子よりコークスの形成によるゼオライトの孔の閉塞をあまり受けやすくなく、そのことは、重質及び軽質炭化水素原料の両者のクラッキングにおいて有利である。

被覆なしのゼオライト粒子に代るＦＣＣ触媒における被覆されたゼオライト粒子の使用の他の利点は、ＦＣＣ触媒の調製に関係する。ゼオライトは高いｐＨ値及び低いｐＨ値に影響され易くあり得る。もし、これらが、非常に低いｐＨ又は非常に高いｐＨを持つ媒体と接触されるなら、ゼオライトの結晶化度が損傷を受ける危険性、あるいは、極端な場合には、ゼオライトが部分的に溶解する危険性がある。酸化物被覆は、ＦＣＣ触媒の調製において遭遇され得るところの極端なｐＨ値に対してゼオライトを保護し得る。

処理技術の観点から酸化物被覆されたゼオライト粒子の使用に関する他の利点がある。たくさんの量、即ち、３０重量％を超える被覆されていないゼオライト粒子を含む懸濁物は、貯蔵条件下で不安定である。即ち、結果として、再分散することが困難であるところの緻密な沈殿物が得られる。他方、たくさんの量の被覆されたゼオライト粒子を含む懸濁物は、貯蔵条件下で安定であり、そして、全く又は殆ど沈降は起らず、そしてもし沈降が起るなら、その沈降物は容易に再分散され得る。

この様に、ＦＣＣにおける被覆されたゼオライト粒子の使用に関係する多くの利点がある。しかし、該日本国特許公報のプロセスによりゼオライト粒子上に与えられたその場で形成される被覆の質は、可能な最も高い程度にまでこれらの利点を実現するほどに十分に良

好ではない。加えて、該日本国特許公報に述べられたその場で被覆する手法は、下記において議論されるであろうところのいくつかの更なる欠点を有する。
該日本国特許公報に従うプロセスにより与えられたアルミナ被覆の質は、電子顕微鏡技術例えばＳＴＥＭ／ＥＤＸ、及びＳＥＭにより研究され得る。これらの技術により、被覆がゼオライト粒子上に存在すると思われ得る。しかし、被覆は完全でなく、そしてゼオライト粒子に非常にゆるく接着する。更に、ＳＴＥＭ／ＥＤＸの像から、これらのアルミナ被覆されたゼオライト粒子が、ある調製法を使用してＦＣＣ触媒中に組み込まれる時、被覆はゼオライト粒子から消滅し得ることが明らかである。理論に束縛されることを望まないが、発明者らは、該日本国特許公報に従って調製された被覆が、ＦＣＣ触媒が調製され得るところの比較的過酷な条件に対する耐性がないと想定する。
更に、もし、被覆されたゼオライト粒子の注意深い取扱い及び温和な調製条件により、被覆がゼオライト粒子上に未だ存在するところの、該日本国特許公報中に述べられたようなその場で形成されるアルミナにより被覆されたゼオライト粒子を含むＦＣＣ触媒を調製することに成功するなら、他の不利益が明らかとなる。該日本国特許公報により述べられたその場で被覆するプロセスにおいてゼオライト粒子上に沈殿するアルミナは、高度に非選択的な分解活性を示すところの比較的に無定形のアルミナであり、それは、炭化水素原料を分解して、コークス及び軽質ガスを形成する。ＦＣＣ触媒中に無定形のアルミナで被覆されたゼオライト粒子を組み込むことにより、従って、望まない分解活性が触媒に加えられ、それ故、触媒の選択性を減じる。
更に、該日本国特許公報中に述べられた沈殿プロセスが、高いｐＨ値において生ずる。これは、被覆する酸化物がそのような高いｐＨ値においてのみ沈殿するであろう故に、必要である。しかし、前に述べられたように、ゼオライトは高いｐＨ値に影響され易くあり、そして従って、ゼオライトの性質、特に結晶化度が、該被覆プロセス中に不利益に影響を及ぼされる。該日本国特許公報中に述べられたその場で被覆するプロセスの更なる欠点は、ゼオライト中のプロトン、又はプロトン前駆体例えばアンモニウムイオンが、その酸化物がゼオライト上に沈殿されるべきところのカチオンにより被覆プロセス中に交換されることができ、そしてしばしば交換されることから成る。このプロセスは制御不能であり、そしてゼオライト性状の望まない変化をもたらし得る。
加えて、その場での酸化物の形成の間に形成されるところの非常に小さい水化物（水酸化物）粒子は、ゼオライトの孔を塞ぎ得る。
結果として、被覆がゼオライト粒子に強く接着しているところの被覆されたゼオライト粒子を含むＦＣＣ触媒であって、該ＦＣＣ触媒は上記の欠点を持たないＦＣＣ触媒へのニーズがある。本発明は、そのようなＦＣＣ触媒を提供する。
本発明に従うＦＣＣ触媒は、外表面の少なくとも５０％が予め形成された無機酸化物の層により被覆されているところのゼオライト粒子を含み、該層が、１０ｎｍ～５μｍ、通常１０ｎｍ～２μｍの厚みを有し、ここで、酸化物の粒子寸法とゼオライトの平均粒子寸法の間の比が、０．００１：１～０．５：１である。もし、本発明の構成において、被覆されたゼオライト粒子に言及されるなら、意図されることは、ゼオライト粒子の外表面の少なくとも５０％が予め形成された無機酸化物の層で被覆され、該層が１０ｎｍ～５μｍ、通常１０ｎｍ～２μｍの厚みを有することである。ゼオライト粒子の外表面が、最大可能な範囲、最大１００％まで被覆されることが好ましい。
本発明に従うＦＣＣ触媒は、該日本国特許公報中に述べられたＦＣＣ触媒を越える種々の利点を持っている。第一に、予め形成された酸化物により被覆された本発明に従うゼオライト粒子において、被覆はゼオライト粒子に強く接着し、かつ被覆はゼオライト粒子から取り除かれることなく、過酷なＦＣＣ触媒調製法に耐え得ることが分かる。更に、酸化物が、ゼオライト上に与えられるに先立って形成される故に、その性質、例えばアルミナの場合において、例えばその表面積及び結晶化度が、調節され得る。加えて、水性の分散物が、ゼオライト粒子上に被覆されるべきである酸化物のカチオンを殆ど含まないであろう故に、ゼオライト格子中のプロトン又はプロトン前駆体の置き換えはないであろう。
本発明に従うＦＣＣ触媒中に使用されるべきゼオライト粒子は、０．１～１０μｍの平均

粒子寸法のゼオライト粒子を、１０～５０００ｎｍ、好ましくは１０～１０００ｎｍの粒子寸法の与えられるべき酸化物の粒子を含む水性分散物と接触するプロセスにより、予め形成された無機酸化物で被覆されることができ、ここで、酸化物の粒子寸法とゼオライトの平均粒子寸法との間の比は、０．００１：１～０．５：１の範囲である。
このプロセスは通常、７未満のｐＨで実行される。それ故、該日本国特許公報に従うプロセスと反対に、ゼオライトは、被覆法の間に有害な高いｐＨ値にさらされない。更に、予め形成された酸化物により被覆されたゼオライト粒子を調製するための方法は、ヘテロコアギュレーション（heterocoagulation）に基く。即ち、被覆する粒子と被覆されるべきゼオライト粒子の間の引き合う力が使用され、該引き合う力は、種々の成分の等電点の相違から生ずる異なった電荷により引き起こされる。このプロセスは、高い品質の被覆をもたらす。対照的に、該日本国特許公報の沈殿プロセスにおいて、そのような引き合う力は存在しない。これは、日本国特許公報に従うプロセスにおいてより一層ゆるい被覆が得られるという事実を説明する。
英国特許第８２４８２５号公報は、ゼオライトの硬度を改善するために水酸化アルミニウムでゼオライト粒子を被覆するためのプロセスを開示することが注目される。粒子は吸着剤として使用され、触媒中にそれらを使用することは言及されていない。
オランダ国特許出願第７９０４４９３号は、ゼオライトが水中のキャタパル（Catapal）アルミナのスラリーに加えられ、該混ぜ合わされたスラリーはシリカ－アルミナゲルスラリーと混合され、その上で、このように得られた混合物は均質化されそしてスプレー乾燥されるところのプロセスにより調製され得るところのアルミナ及びゼオライトを含むところのＦＣＣ触媒を開示することが更に注意される。その参考文献において得られるアルミナ－ゼオライト混合物及び本発明のＦＣＣ触媒において使用される酸化物被覆されたゼオライト粒子は、ゼオライト粒子上に酸化物の被覆を得ることが、酸化物粒子及びゼオライト粒子の寸法がある範囲にあるべきことを要求することにおいて相違する。これは、ある直径を持つ粒子を、およそ同一の直径を有する粒子により被覆できないからである。該オランダ国特許出願において、被覆は意図されておらず、そして従って、夫々の成分の粒子寸法が特定された範囲にあることを確保するための手段が採られない。
透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）及び走査型透過電子顕微鏡（ＳＴＥＭ）／エネルギー分散型Ｘ線分析装置（ＥＤＸ）は、ＦＣＣ触媒が上記において定義された被覆を持つゼオライト粒子を含むかどうかを研究するために使用され得る。該被覆の厚みはまた、これらの技術で研究され得る。該技術で得られた写真において、ゼオライト粒子上の被覆は、ゼオライト粒子の周囲の薄い、緻密な層として明らかに区別され得る。
ゼオライト粒子がＦＣＣ触媒中に組込まれる前にゼオライト粒子の被覆を研究することができるところのいくつかの方法がある。被覆されたゼオライト粒子が、ＴＥＭ及びＳＴＥＭ／ＥＤＸにより研究される時、薄い、緻密な被覆が再び観察され得る。被覆はまた、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）により視覚化され得る。
完全な被覆の存在は、これらの顕微鏡技術によるばかりでなく、界面動電法により確かめられ得る。この技術の最重要点は、界面動電技術例えば音響泳動（acoustophoresis）により測定され得るところの被覆されていないゼオライト粒子の等電点（ＩＥＰ）及び被覆する酸化物の等電点が異なること、そしてもし、物質が被覆されているなら、それは、それが被覆されてない状態において持っていたＩＥＰに代って、その被覆する物質のＩＥＰ値を示すであろうことである。例えば、アンモニウム交換されたＵＳＹ－ゼオライトのＩＥＰは通常、６未満であろう。被覆、例えばアルミナ又はチタニア被覆が、ゼオライト粒子の表面に施与される時、被覆されたゼオライト粒子のＩＥＰは、ゼオライトが被覆されているところの酸化物のＩＥＰと同一であろう。アルミナの場合に、これは８．９～９．０の範囲にあるであろう。そして、チタニアの場合に、それは７．０～７．５の範囲にあるであろう。これは、ゼオライト粒子の表面が酸化物で完全に被覆されていることを確証する。
被覆の存在はまた、ゼオライト及び酸化物例えばアルミナ又はチタニアの混合物の沈降挙動を、酸化物の量の関数として研究することにより確かめられ得る。前に述べたように、

被覆されていないゼオライト粒子の水中分散物は安定ではなく、沈降がむしろ迅速に生ずる。他方、アルミナ及びチタニアゾルは安定である。もし、ゼオライトのスラリーがアルミナ又はチタニアゾルの増加する量と混合されるなら、得られた懸濁物はある酸化物の濃度を超えると安定であるであろうことが分かった。沈降はもはや生じない。従って、ゼオライト粒子は、アルミナ又はチタニアの物理的挙動を示し、ゼオライト粒子が該酸化物により被覆されることを確実にする。

本発明の構成の範囲内で、術語ゼオライトは、アルミノシリケートゼオライトばかりではなくモレキュラーシーブとして機能する全ての物質を言う。ＦＣＣ触媒中に使用するための好ましいゼオライトは、下記においてより詳細に議論されるであろう。

ゼオライトが被覆されるところの無機酸化物は、一つ又はそれ以上の無機酸化物、例えば遷移金属及びアルカリ土類金属の酸化物から選ばれる。これらの酸化物の物理的混合物及び化学的混合物の両者が意図される。適切な被覆物質は、例えばアルミナ、シリカ、シリカ－アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、カルシウム（水）酸化物、クレー、（水）酸化バリウム、（水）酸化ストロンチウム、チタン酸バリウム、及び種々のアルミノリン酸塩である。本説明の文脈において術語酸化物は、ゼオライト粒子上に被覆される（被覆されるべき）物質を示すために使用される時、酸化物ばかりでなく、適切な場合に、水酸化物をも含むことを意味することに注意する。好ましい酸化物は、好ましくはベーマイト又は疑似ベーマイトの形態でのアルミナであり、それは、ベーマイト被覆されたゼオライト粒子が焼成段階に置かれる時、遷移－アルミナに転換され得る。アルミナ被覆されたゼオライト粒子は、それらがＦＣＣ触媒中に組込まれる前に、焼成段階に置かれることができるが、しかし、ガンマ－アルミナへのベーマイトの転換はまた、ＦＣＣ触媒自体が焼成される時に生ずることができ、それは、触媒が製造設備を離れる前に達成されることができ、そしていずれにせよ、触媒が使用されるところのクラッキングプロセス中に、よりとりわけ再生器において生ずるであろう。

前に述べたように、酸化物がゼオライト粒子と接触される前に、酸化物が形成される故に、ゼオライト粒子上に被覆されるべき酸化物の性質を調節することができる。もし、被覆されるべき酸化物がアルミナなら、その結晶化度は重大である。原則として、本来より無定形であるアルミナは、非選択的な分解活性を示す傾向にあり、それは望まない量のコークス及びガスの形成をもたらす故、結晶化度は可能な限り高くなければならない。

本発明に従うＦＣＣ触媒に使用されるべき被覆されたゼオライト粒子は、下記のようにして調製され得る。

０．１～１０μｍ、好ましくは０．１～５μｍの平均粒子寸法のゼオライト粒子のスラリーが調製される。特記なき限り、本出願において、術語（平均）粒子寸法は、ゼオライトの関係で使用されるとき、粒子の５０重量％がより大きな粒子寸法を持つ一方、粒子の残りの５０重量％がより小さい粒子寸法を持つところでの粒子寸法を言う。所望の粒子寸法のゼオライト粒子のスラリーは、例えば、水中により大きなゼオライト粒子をスラリー化し、そして、例えばダイノミル（Dynomill）のようなガラスパールミル（glass pearl mill）中で全体を擂り潰すことにより調製され得る。スラリーは通常、３～６０重量％、好ましくは２０～４０重量％のゼオライトを含む。ゼオライトスラリーのｐＨは３～８の範囲である。ゼオライトスラリーのｐＨは、それがゼオライトの安定性を左右し得る故に、余りに低くならないことを確保することに注意されなければならない。

また、公知の方法で、１０～５０００ｎｍ、好ましくは１０～１０００ｎｍ、より好ましくは１５～５００ｎｍの粒子寸法の無機酸化物の水中分散物が調製される。本出願において、ゼオライト粒子上に被覆される（被覆されるべき）酸化物に関して使用される術語粒子寸法は、下記において述べられる方法において準弾性光散乱により測定されるZ_{avg}の値として定義される。ゼオライト粒子を被覆するために使用されるべき酸化物粒子の好ましい粒子寸法は、被覆されるべきゼオライト粒子の平均粒子寸法に依存するであろう。前に述べたように、酸化物の粒子寸法とゼオライトの平均粒子寸法との間の比は、０．００１：１～０．５：１、好ましくは０．００１：１～０．１：１、より好ましくは０．００１：１～０．０５：１である。通常、得られる被覆の質は、酸化物粒子とゼオライト粒子

の間の寸法の相違の増加に伴って、そして従って、酸化物の粒子寸法とゼオライト粒子の粒子寸法との間の比の減少に伴って伴って増大することが述べられ得る。
酸化物の分散物は通常、３～３５重量％、好ましくは５～２５重量％の無機酸化物を水中に含むであろう。酸化物の性質、ｐＨ、媒体の塩含有量、及び他の因子に依存して、分散物はしばしば、コロイド溶液、即ちゾルであろう。例えば、もし、ゼオライト粒子上に無機酸化物としてアルミナを与えることが所望されるなら、アルミナ分散物が必要とされるであろう。これは、例えばアルミナゲルを解膠することにより、公知の方法で得られうる。アルミナゲルの調製法は、当業者に公知であり、そして例えば、酸性及び塩基性のアルミニウム塩の沈殿を含む。アルミナゲルは、アルミニウム（水）酸化物分子の鎖により相互に連結されたアルミナ粒子を含む。これらの鎖は、適切な解膠剤の添加により破壊され、所望の範囲内の粒子寸法の別々の粒子を与える。適切な解膠剤として、硝酸、塩酸、ギ酸及び酢酸が挙げられ得る。このように得られたアルミナのコロイド溶液は通常、１．５～５のｐＨを持つ。
次に、ゼオライトのスラリー及び酸化物の分散物は一緒にされる。酸化物の分散物がゼオライトのスラリーに加えられるか又はゼオライトのスラリーが酸化物の分散物に加えられるかで、この点について通常差異は生じない。酸化物の分散物とゼオライトのスラリーを組み合わせた後、得られた混合されたスラリーは、室温～５０℃の温度で、ある時間、例えば最大１時間攪拌され、あるいは他の方法で動きを維持される。この間に、酸化物は、ゼオライト粒子の表面に付着されるであろう。ゼオライトが非常に低いｐＨ値に敏感であり得るので、かつゼオライト上の酸化物の被覆がｐＨ依存性であるので、混合されたスラリーのｐＨは余りに低くないことを確保することが注意されなければならない。好ましくは、ｐＨは３～７である。酸化物がゼオライト粒子にひとたび付着したなら、混合されたスラリーは必要なら、形成された凝集体が別々の被覆されたゼオライト粒子に分割されるところの処理にかけられる。これは、例えばコロイドミル中でスラリーを擂り潰すことによりなされ得る。
得られたスラリーは直接に処理されることができる。あるいは、被覆されたゼオライト粒子は、まず乾燥されることができ、そして任意的に焼成され得る。乾燥は、例えば濾過により、必要な場合にスラリーから被覆されたゼオライト粒子を分離し、そして、室温～１５０℃の温度で得られたフィルターケーキを乾燥する形式を採る。しかし、しばしば、スラリーが非常に濃縮されるであろう故に、被覆されたゼオライト粒子の分離は実際的でなくなり、そしてその時、スラリーは直接に乾燥される。乾燥された生成物は直ちに処理されることができ、又はまず焼成されることができる。焼成処理は、水蒸気焼成処理でありえ、もし、ゼオライトが前に水蒸気焼成段階にかけられていないなら、後者はとりわけ魅力があり得る。もし、ゼオライトが予め水蒸気焼成をされているなら、乾燥焼成段階が通常採用されるであろう。焼成は通常、０．５分～２時間、好ましくは５分～１時間の期間に亘って、１５０～８００℃、好ましくは２５０～４００℃の温度で生ずる。
被覆されたゼオライト粒子が焼成段階にかけられるべきかどうかは、なかんずく、それらが更に処理されるべきであるところの方法に依存する。被覆された粒子の焼成は、ゼオライト粒子への酸化物被覆のより良好な接着を確実にする。もし、被覆されたゼオライト粒子が、過酷な処理、例えば、触媒中への被覆されたゼオライト粒子の続く組込みの間の低いｐＨ値における長いあるいは激しい攪拌を受けるようなら、焼成段階を実行することが好ましい。もし、過酷な処理がないなら、焼成段階は必要ないかもしれない。被覆されたゼオライト粒子がＦＣＣ触媒中に組込まれる前に、焼成処理をこれらに受けさせることが通常好ましい。
水蒸気焼成処理に被覆されたゼオライト粒子をかけることが意図される時、ゼオライト粒子をまず十分に乾燥することがしばしば不必要であることが注意されなければならない。例えは、過剰の水の除去が適切に十分であり得る。
一般的に言えば、ゼオライト粒子が乾燥されそして／又は焼成された後に、これらは更なる処理に先立って水中に再スラリー化されるであろう。そして、得られたスラリーは、例えばダイノミル中でスラリーを擂り潰すことにより別々の粒子に与えられた凝集体を壊す

ための処理にかけられるであろう。
もし、上記のように、ゼオライト粒子が単一の段階において酸化物により被覆されるなら、得られた被覆されたゼオライト粒子は通常、ゼオライトの重量に基づいて計算されて０．５～３０重量％の酸化物で被覆される。余りに少ない酸化物は不完全な被覆を生ずるであろう。酸化物の最大量は、ゼオライトの表面に最大に付着するであろうところのものにより決定される。
次の手法によりこの最大値を超えて酸化物の被覆量を増大することができる。被覆されたゼオライト粒子は、（ポリ）アニオン、例えば、燐酸及びその塩、アニオン性高分子電解質、及びアニオン性水溶性ポリマーと接触される。酸化物の被覆上のこれらの化合物の吸着のために、被覆は負に帯電されるようになる。もし、負に帯電された被覆されたゼオライト粒子が次に、酸化物粒子が正に帯電されているところの酸化物の懸濁物と再び接触されるなら、酸化物は被覆されたゼオライト粒子に付着するであろう。そして、第二の被覆層が形成される。このプロセスは、例えば、ゼオライトの重量に基づいて計算されて３００重量％の酸化物の被覆が得られるまで、所望なら何回でも繰り返され得る。
酸化物の被覆の厚みは、ゼオライト粒子に施与された酸化物の量、及び該酸化物の粒子の寸法に依存して、１０ｎｍ～５μｍ、通常１０ｎｍ～２μｍであろう。驚くべきことに、上記において述べられた多重被覆法の使用は、より厚い被覆ではなくてむしろより緻密な被覆をもたらすことが分かった。明らかに、その被覆法は被覆の厚みに実質的に影響しない。
上記のポリアニオンと被覆されていないゼオライト粒子とを接触することにより、被覆されていないゼオライト粒子の負の電荷を増加することがまた可能であることが注意されなければならない。
通常、好ましい被覆の厚みは、ゼオライトの粒子寸法、酸化物の粒子寸法、酸化物の粒子の性質及びモルホロジー、被覆されたゼオライト粒子が本発明に従うＦＣＣ触媒中に組込まれるべきところの方法、及び本発明に従うＦＣＣ触媒が使用されるべきところのクラッキングプロセスの性質及び条件に依存するであろう。
本発明に従うＦＣＣ触媒は通常、出来上った触媒の重量に基いて計算して１０～８０重量％、好ましくは１０～５０重量％、より好ましくは１５～３５重量％の被覆されたゼオライトを含む。予め被覆された酸化物で被覆されたゼオライト粒子はまた、ＦＣＣ添加物中に使用され得る。ＦＣＣ触媒と組合わされて使用されることを予定されているところのこれらの添加剤は通常、０．５～１０重量％のむしろ少ない量のゼオライトを含む。ＦＣＣ添加物はまた、本発明の範囲内に含まれる。
ＦＣＣ触媒中に使用するために適するゼオライトの例は、合成フォージャサイト例えばＸ及びＹ型ゼオライト、並びにＺＳＭ－５、ＺＳＭ－１１、ＺＳＭ－１２、ＺＳＭ－２２、ＭＣＭ－４１、ゼオライトベータ、ヘキサゴナルホージャサイト、及び水熱的に又は化学的に変性されたゼオライトである。なかんずく、米国特許第３２９３１９２号明細書、同第３５０６４００号明細書及びオランダ国特許第７６０４２６４号公報に述べられているところのゼオライトＹ又は水熱的に若しくは化学的に変性されたその変態、例えば超安定ゼオライトを使用することが好ましい。
ＦＣＣ触媒における使用のために、アルカリ金属イオンの少量、より好ましくはナトリウムイオンの少量を含むゼオライトが好ましい。新しく合成されたゼオライト中に通常存在するところのナトリウムイオンは、例えば、水素イオン又はその前駆体例えばアンモニウムイオン、及び／又は希土類イオンによりイオン交換を介して置き換えられ得る。一般に、ゼオライト上又は触媒上にもたらされるイオン交換は、目的の触媒中に存在するゼオライトが、酸化物として計算して、４重量％より少ない、好ましくは１．０重量％より少ないナトリウムを含むまで実行されるであろう。
本発明に従う被覆されたゼオライト粒子を含むＦＣＣ触媒は更に、マトリックス、例えば、シリカ、シリカ－アルミナ、アルミナ、チタニア、マグネシア、ジルコニア、ボリア、及びそれらの混合物を含むであろう。シリカ、シリカ－アルミナ、及びアルミナが好ましい。マトリックス、例えば、非イオン性クレー例えばカオリン、米国特許第３２５２７５

７号明細書、同第３２５２８８９号明細書及び同第３７４３５９４号明細書において述べられたようなベントナイトクレー、モンモリロナイト等中に他の成分を組み込むことができる。
任意的に、触媒組成物は酸化促進剤を含むことができる。これらは、なかんずく、触媒再生の間にＣＯをCO_2する反応の触媒作用をすることを提供する。周期律表の第VIII族からの貴金属又はそれらの化合物、例えばＰｔ、Ｐｄ、Ｉｒ、Ｒｈ、Ｏｓ及びＲｕが特に適すると同時に、Ｃｒ及びＣｕ及びそれらの化合物がまた適切である。酸化促進剤が使用されるなら、０．１～１００ｐｐｍ、より好ましくは０．１～５０ｐｐｍの第VIII族からの貴金属が使用されることが好ましい。触媒組成物において、白金又はパラジウムの０．１～１０ｐｐｍの使用が好ましい。これらの金属は、例えば、適切な塩溶液での含浸により公知の方法で出来上がったＦＣＣ触媒上に与えられ得る。あるいはこれらは、例えば、アルミナ上の白金の作り上げられた別々の粒子の形態で出来上がった触媒組成物と混合され得る。
本発明に従うプロセスにより得られた被覆されたゼオライト粒子は、被覆されていないゼオライト粒子より金属に対するより高い抵抗性を示すけれども、とりわけ、触媒が、異常に大量の汚染金属、例えばニッケル、バナジウム、ナトリウム、又は鉄を含むところの原料をクラッキングするために使用されるべきである時、ＦＣＣ触媒中に金属捕捉剤を組込むことが有利であり得る。これを行う一つの方法は、本発明に従う酸化物被覆されたゼオライト粒子を金属捕捉剤、例えば、バリウム、カルシウム及びマグネシウムの塩及び（水）酸化物のようなアルカリ土類金属成分により含浸することによる。この方法において、酸化物被覆の金属の不動態化作用が高められる。
明らかに、金属不動態、例えばアンチモン化合物、スズ化合物、チタン酸バリウム、及びアナタースがまた、慣用の方法で触媒組成物中に含められ得る。
触媒粒子の異なる成分は、公知の方法で組合わされる。ＦＣＣ触媒を調製するための適切な方法は、なかんずく、米国特許第３６０９１０３号明細書及び同第３６７６３３０号明細書中に述べられる。通常、触媒は、スラリーを形成するために全成分を単に混合することにより、次いで、スプレー乾燥することにより調製される。スプレー乾燥された粒子は、好ましくない塩を取り除くために使用の前に洗浄される。触媒粒子の寸法は、広い範囲内で変化され得る。通常、ＦＣＣ触媒は、２０～１５０μｍ、好ましくは４０～９０μｍの粒子寸法を持つであろう。
通常、ＦＣＣ触媒を使用する炭化水素原料の接触分解は、３７５～６５０℃、より好ましくは４６０～５６０℃の温度で実行される。反応が実行されるところの圧力は通常、大気圧～７気圧、とりわけ１～３気圧である。酸素含有ガスによる触媒組成物の酸化再生は通常、５４０～８２５℃、より好ましくは７００～７５０℃の温度で、及び水蒸気の存在下に実行される。本発明に従うＦＣＣ触媒は、低い金属含有量を持つ炭化水素原料の分解における使用のために適しているが、とりわけ、汚染金属例えばニッケル及びバナジウムの実質量を含む重質原料の分解のために適している。
本発明は、多くの実施例に関して更に説明されるであろう。まず第一に、種々の測定方法が述べられ得る。
ゼオライト粒子の粒子寸法分布は、４５ｍｍレンズを取り付けられたレーザー回折装置［マルベルン　マスターサイザー（Malvern Mastersizer）］により測定される。測定セルは、４５ｍｍレンズと検出器［リバース　フーリエ　オプティックス（Reverse Fourier Optics）］の間に据えられる。試料は、所望のオブスキュレーション（obscuration）（０．１５～０．２）が達成されるまで、１リットルの水を含むところの分散ユニットにゆっくりと加えられる。次に、試料は、２分間の撹拌及び超音波処理により分散される。次いで、測定が、説明「１４０７」を使用して実行され、それは、１．３５の相対屈折率及び０．１の吸着指数を示す。
酸化物の粒子寸法（Z_{avg}）は、動的光散乱（ＤＬＳ）又は光子相関分光分析（ＰＣＳ）としてまた公知の準弾性光散乱（ＱＥＬＳ）により、あるいはゼオライト粒子のための上記において述べられたレーザー回折技術を介して測定される。いずれの方法が使用される

べきかは、酸化物粒子の予期される粒子寸法に依存するであろう。ここで、酸化物の粒子寸法が１０００ｎｍ未満であることが予期される時にＱＥＬＳが使用され、そしてその粒子寸法が１０００ｎｍ以上であることが予期される時にレーザー回折が使用される。ＱＥＬＳ分析は、マルベルン　システム　４７００により実行される。Z_{avg}が測定されるべき化合物の水溶液を含むキュベットが狭いレーザー光線（６３３ｎｍヘリウム－ネオン）中に据えられ、そして９０度の角度で散乱される光が高感度検出器により測定される。１０～３０秒の操作から得られる信号は、タイプ７０３２－ＣＮコンピューティング相関器及びオートメジャーソフトウエア（Automeasure software）を使用して、Z_{avg}及び多分散性を計算するために使用される。Z_{avg}値は酸化物の粒子寸法として採用され、一方、Z_{avg}の分散は多分散性を示す。

表面特質は７８Ｋでの窒素吸着等温線から得られ、そしてそれは、市販の装置、例えば、マイクロメリティクス　エイ．エス．エイ．ピー．－２４００（Micromeritics A.S.A.P.-2400）又はジェミニ－２３６０（Gemini-2360）を使用して測定され得る。ＳＰＥＳＡ［一点等価表面積（single point equivalent surface aresa）］は、次式に従って、０．３０の相対圧力Ｐ／P_0における吸着V_aから計算される。

ＳＰＥＳＡ（m^2／ｇ）＝４．３５３（１－Ｐ／P_0）V_a（標準のＴ及びＰにおけるｍｌ／ｇ）

ここで、V_aは、吸着等温線上の隣接する点から補間される。

ミクロＰＶ及びメソＳＡを計算するために、Ｐ／P_0＝０．０８～０．８０の範囲における窒素吸着等温線が、デ　ブール（de Boer）ら（ジャーナル　オブ　コロイド　インターフェース　サイエンス（J.Colloid Interface Sci.）、第２１巻、第４０５頁、１９６６年）により与えられたハルキンス－ジュラ（Harkins-Jura）の式

ｔ（オングストローム）＝［１３．９９／（０．０３４－ｌｏｇＰ／P_0）］$^{1/2}$

（ここで、ｔは、吸着された層の厚みを示す。）

を用いてｔ－プロットに変換される。

ゼオライトのｔ－プロットは僅かに曲っている故に、傾き及び切片を決定するために使用されるプロットの部分は明記されなければならない。本出願において、使用される範囲は、ｔが６オングストロームから、ｔが９オングストロームまでである。最小二乗法によりこの範囲の点を通って描かれる直線は、切片V_{mi}及び傾きΔV_a／Δｔを持つ。ミクロＰＶ及びメソＳＡが、次式、即ち

ミクロＰＶ（ｍｌ／ｇ）＝０．００１５４７V_{mi}

メソＳＡ（m^2／ｇ）＝１５．４７ΔV_a／Δｔ

を使用して計算される。

実施例１

予め形成されたアルミナによるゼオライト粒子の被覆

被覆されるべきゼオライトは、表１に掲げられた性質を持つＹ型ゼオライトであった。

表１：ゼオライトの性質

Na_2O、重量％	４．７
RE_2O_3、重量％	１２．９
ＳＰＥＳＡ（m^2／ｇ）	５７０
平均粒子寸法（μ）	２．３

ゼオライトが被覆されたアルミナは、表２に掲げられた性質を持つ。Z_{avg}は、準弾性光散乱により測定されたアルミナの粒子寸法を示す。そのようなアルミナは、市場で得られうる（例えば、ディスペラル（Disperal））。アルミナは、出発物質として硫酸アルミニウム及びアルミン酸ナトリウムを使用する水性の媒体中での沈殿プロセスにより得られた。

表２：アルミナの性質

Al_2O_3、重量％	＞９８．０
Na_2O、重量％	１．８
SO_4、重量％	＜０．２
ＳＰＥＳＡ（m^2／ｇ）	２４３
Z_{avg}（ｎｍ）	２１７
多分散性	０．２２

ゼオライトの被覆は、次のようにして形成された。即ち、３３６ｇのアルミナを含むアルミナスラリーが調製された。アルミナスラリーは、希HNO_3で解膠された。３１．６重量％の固体含有量を持つ擂り潰されたゼオライトスラリーの２１０８９ｇが、解膠されたアルミナに加えられ、そしてその混合物は１０分間攪拌された。混合物の最終ｐＨは４．９であった。混合物は、次いで、１２０℃で、１６時間乾燥された。生成物は、（室温で測定された）１．８ｍ／秒の空気速度で開放型回転炉中において３００℃で０．５時間焼成された。次に、焼成された生成物は、水中に再スラリー化され、そしてコロイドミル中で擂り潰された。

得られたゼオライト粒子は、ゼオライトの重量に基いて計算されて、予め形成されたアルミナの５重量％の被覆を所有していた。

実施例２

特開昭５８－１１２，０５１号公報に従うゼオライト粒子の被覆

この比較例において、実施例１において使用されたゼオライトが、予め形成されたアルミナではなく、その場で形成されたアルミナにより被覆された。被覆法は次のようであった。ゼオライトの３０％の水スラリーは、固体含有量３２．６３重量％のゼオライトスラリーの１０７２６ｇを９４２ｇの水と混合することにより調製された。得られたスラリーのｐＨは５．２であった。このスラリーに、２１３７ｇの$Al_2(SO_4)_3$（８．２重量％のAl_2O_3）及び２７．２３ｇの水が、攪拌しながら加えられた。混合物は次に、１０分間攪拌された。混合物のｐＨは３．５であった。次に、強く攪拌しながら、１７５３０ｇの２％アンモニアが、ゼオライト及び$Al_2(SO_4)_3$の混合物に４．５時間に亘って加えられた。アンモニアの添加の後、混合物は９．３のｐＨを持っていた。混合物は８０℃の温度に加熱され、そして２時間その温度で固定されたままにされた。被覆されたゼオライトは濾過により取り除かれ、フィルターケーキは７０℃の水で３回洗浄され、そして次に、１２０℃で１６時間乾燥された。乾燥された生成物は次に、水中に再スラリー化され、そしてコロイドミル中で擂り潰された。得られたスラリーは、実施例３に述べられるであろうように、ＦＣＣ触媒の調製に使用された。得られたゼオライト粒子は、ゼオライトの重量に基いて計算されて、その場で形成されたアルミナの５重量％の被覆を持っていた。

実施例３

アルミナ被覆されたゼオライトを含むＦＣＣ触媒の調製

アルミナ被覆されたゼオライトの二つの異なるタイプ、即ち、実施例１で調製された本発明に従って被覆されたゼオライト及び実施例２で調製された特開昭５８－１１２，０５１号公報に従って被覆されたゼオライトが夫々、ＦＣＣ触媒中に組み込まれた。得られた触媒は、５重量％のアルミナで被覆されたゼオライトの２６．２５重量％を含んでいた。そして、残部は、クレー及びシリカを含むマトリックス物質であった。

触媒粒子は、マトリックス物質及び被覆されたゼオライトをスプレー乾燥することにより得られた。２０μｍより小さい直径を持つ粒子が除去され、そして残存する触媒粒子が、塩を除去するために洗浄された。

実施例４

ＴＥＭ、ＳＴＥＭ／ＥＤＸ、及びＳＥＭの研究

実施例１及び２で調製されたアルミナ被覆されたゼオライト粒子は、ＴＥＭ、ＳＴＥＭ／ＥＤＸ、及びＳＥＭにより研究された。夫々の粒子を含む触媒が、ＴＥＭ及びＳＴＥＭ／ＥＤＸにより研究された。

実施例１に従って被覆されたゼオライト粒子は、別々のアルミナ粒子が識別され得るところの薄い密度の高いアルミナの層により覆われていることが、ＴＥＭにより得られた像及びそれらのＳＴＥＭ／ＥＤＸ写像から明らかである。被覆されていないゼオライトのへりは認識されない。全てのゼオライト粒子は、アルミナで個々に被覆されることが明らかである。二つの接近して隣接しているゼオライト粒子が研究される時、それらは別々の被覆を夫々が有することが認められ得る。これらが隣接している場合に、これらは二つのアルミナ層により互いに分離される。実質的に、試料中に存在する全ての非ゼオライト系アルミナは、ゼオライト粒子上の被覆の形式である。殆ど遊離したアルミナ、即ちゼオライト上に被覆されていないアルミナは存在しない。

他方、日本国特許公報に従って被覆されたゼオライト粒子は、アルミナで部分的に被覆されることが明らかである。アルミナ層は、本発明に従って被覆されたゼオライトの場合におけるように薄くなくかつ密度も高くないが、より厚くかつより密度が低い。被覆はゼオライト粒子に非常にゆるく接着することが明らかであり、そして、二つの粒子が隣接している時、粒子間に存在するアルミナ層が二つの別々の被覆からなっているか否か、あるいはそれがただ一つの被覆であるか否かを測定することは不可能である。多くの場合に、二つの隣接するゼオライト粒子間の境界は、全くアルミナを含まない。更に、ゼオライト粒子の表面の一部にのみ被覆され、表面の大部分が露出している。遊離のアルミナ、即ち、ゼオライト上に被覆されていないアルミナが実質量で認められ得る。

ＳＥＭにより得られた像から、実施例１に従って被覆されたゼオライトのアルミナ被覆は、日本国特許公報に従って被覆されたゼオライト上の被覆より均質であることが明らかである。後者の被覆は、不規則な構造の個々に区別し得るファイバー様フレークの存在を特徴とし、一方、実施例１に従うゼオライトの被覆は、２、３の層をなしたブロック様アルミナ構造を持つ層であることが明らかである。実施例１に従って被覆されたゼオライト粒子の角及び縁は、被覆の存在により丸くなっていることが明らかであり、日本国特許公報に従って被覆されたゼオライト粒子は鋭い角及び縁を持っており、これらの角及び縁がアルミナで適切に被覆されていないことを示す。

実施例１で調製されたアルミナ被覆されたゼオライト粒子、及び実施例２において調製されたアルミナ被覆されたゼオライト粒子を夫々含む実施例３において調製されたＦＣＣ触媒が、順々に、ＴＥＭ及びＳＴＥＭ／ＥＤＸにより研究された。

実施例１で調製されたアルミナ被覆されたゼオライト粒子を含むＦＣＣ触媒のＴＥＭ像、及び特にそれらのＳＴＥＭ／ＥＤＸ写像から、ゼオライト粒子の被覆が触媒の調製の間に、実質的に完全なままであったことが明らかである。アルミナ被覆は、ゼオライト粒子、特に、ゼオライトがマトリックスと接触していないところのそれらの箇所において明らかに区別し得る。

日本国特許公報に従って被覆された触媒を含むゼオライト粒子のＴＥＭ像、及び特にそれらのＳＴＥＭ／ＥＤＸ写像は、開始するために不完全であった被覆が、触媒を調製するプロセスに耐えなかったことを示す。ゼオライト試料中に存在した遊離のアルミナは、出来上がった触媒においてなお確認され得る。

実施例５

アルミナ被覆されたゼオライト粒子を含むＦＣＣ触媒のニッケル及びバナジウム抵抗性

この実施例において、得られた触媒のニッケル及びバナジウム抵抗性についてＦＣＣ触媒中のゼオライト粒子上のアルミナ被覆の存在の効果が研究された。

二つのＦＣＣ触媒が、実施例３において述べられた方法と類似する方法で調製された。触媒Ａは、出来上がった触媒組成物の重量に基いて６％のアルミナにより被覆されたゼオライト粒子を含む本発明に従う触媒である。ゼオライト粒子は、実施例１において述べられ

た方法と類似する方法で被覆された。触媒Ａと同一の全組成を持つ触媒Ｂが、被覆されていないゼオライトを含む。被覆するアルミナの不存在を補償するために、６％のアルミナが触媒組成物のマトリックス中に組み込まれた。ゼオライト上に被覆されてるアルミナ、又はマトリックス中に存在するアルミナのどちらも、表２に与えられた性質を持っていた。二つの触媒の組成は表３に与えられている。マトリックス物質はカオリン及びシリカを含む。

表３

	触媒Ａ	触媒Ｂ
ゼオライト（重量％）	２８	２８
被覆としてのアルミナ（重量％）	６	０
マトリックス中のアルミナ（重量％）	０	６
マトリックス物質	６６	６６

両者の触媒は、ゲリッツェン（Gerritsen）ら（キャタリシス　トゥデイ（Catalysis Today）、第１１巻、アムステルダム：エルセビアーズ　サイエンス　パブリッシャーズ　ビー．ブイ．（Elseviers Science Publishers B.v.）、１９９１年）、第６１～７２頁、エルセビアーズ　サイエンス　パブリッシャーズ　ビー．ブイ．、アムステルダム、オランダ国）により述べられたように実行されたＶ－ＣＤ試験において１０００ｐｐｍのニッケル及び５０００ｐｐｍのバナジウムの存在下に失活され、そして、エッチ．ジェー．ロビンク（H.J.Lovink）編集、ケッチェン　キャタリスト　シンポジウム（Ketjen Catalyst Symposium）'８８：フルード　キャトクラッキング（fluid catcracking）、ハイドロクラッキング（hydrocracking）、ハイドロトリーテイグ（hydrotreating）、Ｐｔ－リホーミング（reforming）（アメルスフールト（Amersfoort）、アクゾ　ケミカルズ（Akzo Chemicals））、エム．ビー．ハルトカンプ（M.B.Hartkamp）によるペーパー　エフ－３において述べられたように実行されたところのミクロースケール　シミュレーション　テスト（ＭＳＴ）にかけられた。結果は表４に与えられている。

表４：Ｖ－ＣＤ後の触媒Ａ及びＢの活性及び選択性

	触媒Ａ	触媒Ｂ
CTO =3.5重量／重量		
転換率（重量％）	75.4	71.8
転換率＝68.0重量％		
H_2（重量％）	0.27	0.31
燃料ガス（重量％）	2.8	2.9
LPG （重量％）	15.3	15.8
ガソリン（重量％）	44.7	43.4
LCO （重量％）	17.6	17.3
塔底物（重量％）	14.4	14.7
コークス（重量％）	5.2	5.9
$i\text{-}C_4^=$ （重量％）	1.32	1.50
C_4 -オレフィン性	0.58	0.59
LPG-オレフィン性	0.66	0.67
塔底物転換率（重量％）	80.4	79.4
燃料+LPG（重量％）	18.1	18.7
燃料ガス（ft^3/bl）	283	313
コークス＝３重量％		
ガソリン（重量％）	40.2	37.8
塔底物 （重量％）	25.0	28.0

表４から明らかなように、本発明に従う触媒Ａは、触媒Ｂより少ない水素及びコークスを生成する。更に、触媒Ａにより得られた転換率は、触媒Ｂにより得られた転換率より高い。

触媒Ａにおいて、ゼオライト上に被覆されたアルミナは焼成され、一方、触媒Ｂにおいて、マトリックスに加えられたアルミナは焼成されない。触媒Ｂを越える触媒Ａの改善が、触媒Ａが焼成されたアルミナを使用する一方、触媒Ｂにおいて、未焼成のアルミナが使用されるという事実に帰することができたかどうかを調査することが必要であると考えられた。この目的で、触媒Ｃが、被覆するアルミナを補償するために加えられた６重量％のアルミナが、それが触媒組成物に加えられる前に、空気中で３００℃で０．５時間焼成され

たことを除き、触媒Ｃは触媒Ｂと同一の方法で厳密に調製された。このように得られた触媒Ｃは、触媒Ａ及びＢと厳密に同一の条件下で試験された。試験の結果から、触媒Ｃは、触媒Ｂの水素及びコークス生成より更にいく分高い水素及びコークス生成を示したことが明らかであった。これは、触媒Ｂと比較して触媒Ａの改善が、ゼオライト上のアルミナ被覆の存在により生じ、そしてアルミナの焼成によるものではないことを明らかに示す。

フロントページの続き

(72)発明者 エブレフト，ヨハネス
オランダ国，１８５１ イーエル ヘイロー，ボームウエイト １５
(72)発明者 バデル，ニコラース，ゲラルダス
オランダ国，１４３１ ブイティー アールスメール，リエトゴルスストラート ３３

審査官 安齋 美佐子

(56)参考文献 特開昭５７－０４８３４４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－１１２０５１（ＪＰ，Ａ）
特開平１－２５８７４２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
B01J 29/06
B01J 29/08
B01J 33/00
B01J 37/02 301
C10G 11/05