

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5547490号
(P5547490)

(45) 発行日 平成26年7月16日 (2014. 7. 16)

(24) 登録日 平成26年5月23日 (2014. 5. 23)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 37/00 (2006. 01)

B O 1 J 37/00 F

B O 1 J 37/02 (2006. 01)

B O 1 J 37/02 I O 1 C

B O 1 J 27/18 (2006. 01)

B O 1 J 27/18 Z

C 1 O G 11/04 (2006. 01)

C 1 O G 11/04

C 1 O G 11/10 (2006. 01)

C 1 O G 11/10

請求項の数 14 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2009-539829 (P2009-539829)
 (86) (22) 出願日 平成19年11月30日 (2007. 11. 30)
 (65) 公表番号 特表2010-511509 (P2010-511509A)
 (43) 公表日 平成22年4月15日 (2010. 4. 15)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2007/004311
 (87) 国際公開番号 W02008/068627
 (87) 国際公開日 平成20年6月12日 (2008. 6. 12)
 審査請求日 平成22年11月2日 (2010. 11. 2)
 (31) 優先権主張番号 06-123231
 (32) 優先日 平成18年12月6日 (2006. 12. 6)
 (33) 優先権主張国 コロンビア (CO)

(73) 特許権者 509161060
 エコペトロル エセ. アー.
 ECO PETROL S. A.
 コロンビア共和国, ボゴタ デー. セー.
 , カレーラ 13 メメロ. 36-24
 ペー. 11
 CARRERA 13 No. 36-2
 4 P. 11, Bogota D. C.
 , Colombia
 (74) 代理人 100083150
 弁理士 櫻木 信義

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含浸を用いてバナジウムトラップを製造する方法および同方法により得られるバナジウムトラップ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭化水素接触分解プロセスに有用な化学組成物を調製する方法であって、前記方法が、
 a . ベーマイト、ギブサイト、ヒドラギライト水酸化物および / またはそれらの混合物から得られる水酸化アルミニウム懸濁液を生成し、得られた水酸化アルミニウム懸濁液を乾燥させた後、焼成して担体マイクロスフェアを得るステップと、

b . $Ba(NO_3)_2$ または $BaCl_2$ のバリウム塩、 $Mg(NO_3)_2$ 型のマグネシウム塩、およびリン酸の溶液を担体マイクロスフェアに含浸させるステップと、

c . 前記含浸させた担体マイクロスフェアを乾燥および焼成するステップとを含んでなることを特徴とする調製方法。

【請求項 2】

予め解膠させた前記水酸化アルミニウム懸濁液を、噴霧乾燥により乾燥させて前記担体マイクロスフェアを形成し、蒸気存在下で焼成することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記水酸化アルミニウム懸濁液が 30 % の水酸化アルミニウム濃度を有することを特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記水酸化アルミニウム懸濁液を 45 % ギ酸溶液で解膠させることを特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

(NaPO₄)₆を分散剤として水に添加した後、前記水酸化アルミニウム懸濁液を生成することを特徴とする、請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記水酸化アルミニウム懸濁液を吹き付けによって乾燥させて前記担体マイクロスフェアを形成し、該担体マイクロスフェアを 1 乃至 4 時間の期間、500 乃至 800 温度で空気/蒸気流で処理し、最後に、同温度の乾燥空気です 1 時間乾燥させることを特徴とする、請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記担体マイクロスフェアに H₃PO₄、Ba(NO₃)₂、Mg(NO₃)、および酢酸水溶液を含んだ溶液で同時に含浸させることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 8】

前記含浸を H₃PO₄、Ba(NO₃)₂ および Mg(NO₃) の 3 種類の個々の独立した溶液から作製された溶液を用いて実行することを特徴とする、請求項 1 または 7 に記載の化学組成物を調製する方法。

【請求項 9】

原子比率 P / (Ba + Mg) が 0.5 以上であり、原子比率 Mg / Ba が 1 以上であることを特徴とする、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記担体マイクロスフェアを含浸させる溶液の、含浸前の pH が 2.5 乃至 5 に維持されなければならないことを特徴とする、請求項 7 乃至 9 に記載の方法。

20

【請求項 11】

前記 pH を NH₄OH を用いて設定することを特徴とする、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記含浸させた担体を 90 で乾燥させ、750 乃至 820 の温度で 4 時間焼成することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

炭化水素接触分解プロセスに有用な化学組成物であって、該化学組成物を請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載の方法によって調製し、かつ、BaO / MgO / PO₄ で表される活性成分が、前記組成物の 10 重量% 乃至 60 重量% の総濃度を有することを特徴とする、化学組成物。

30

【請求項 14】

前記化学組成物が、BaO で表される 10 乃至 30 部分のバリウム、PO₄ で表される 10 乃至 30 部分のリン、MgO で表される 10 乃至 30 部分のマグネシウム、および 30 乃至 60 部分の Al₂O₃ を含むことを特徴とする、請求項 13 に記載の化学組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属、特にバナジウムの含有量が高い原料を処理して SO₂ の存在下で係る金属を捕捉することができ、且つ、そのようにして、工業用プロセスユニットにおける接触分解触媒の活性および選択性を保持することのできる化学組成物を得るための方法を提供する。本発明の別の目的は前記方法によって生成される組成物である。

40

【背景技術】

【0002】

炭化水素原料に由来するバナジウムおよびナトリウムなどの金属の作用による接触分解触媒の不可逆的損失は、接触分解装置の主要な操業上の問題の 1 つである。再生器の非常に厳しい熱水条件下で生じるこの触媒破壊は、ガソリンなどの有用な製品の収率を低減するだけでなく、新鮮な触媒のユニットへの添加を増大させることにより製造コストも著しく増大させる。

50

【 0 0 0 3 】

この問題を解決するための2つの異なる方法が文献に提唱されており、それらはゼオライトなどの触媒の個々の成分、基質、およびバナジウムトラップが触媒インベントリに加えられる他のものにおいてバナジウムに対する耐性を改善するものである。

【 0 0 0 4 】

ここで、バナジウムトラップの活性成分は、そのテクスチャおよび機械的強度特性が悪いために、そのままでは工業用装置に加えることができない。このため、バナジウムトラップは活性成分が一体粒子バナジウムトラップと呼ばれる触媒上に直接添加されるものと、独立粒子を形成するために活性成分が担体上に付着されるものとに分類される。

【 0 0 0 5 】

独立粒子の化学組成物は、担体、活性相、およびバインダによって構成される。この担体は、機械的強度と、比表面積、細孔容積および平均孔径などのテクスチャ特性とをトラップに付与するのに有用であり、バインダの機能はその名が示す通り、担体と活性成分との間に堅固な結合性を維持し、これにより最終製品の磨耗特性に対する形態学的および機械的抵抗性を確保することである。

【 0 0 0 6 】

文献にあるバナジウムトラップ用の特許付与された様々な活性成分のうち、工業レベルでの適用では、希土類酸化物、具体的には La_2O_3 が際立って素晴らしいものである（米国特許第5,603,823号、第5,077,263号、第5,001,096号、第4,900,428号、第4,515,683号、第4,921,824号、第5,304,299号、および第5,364,516号）。それでもなお、 La_2O_3 [1] をベースにした添加剤RV4を用いた異なる工業試験の後、触媒インベントリに対するバナジウムの破壊作用を中和するその能力は僅か20%であることが報告されている。

【 0 0 0 7 】

工業的に使用されるその他の活性成分は、触媒処方に添加されるか（米国特許第4,988,654号）、または独立粒子に添加剤として添加される（米国特許第5,002,653号および第5,071,807号）、純粋な、またはドロマイトおよびセピオライトなどのカルシウムおよびマグネシウムを含有する材料と混合された、 MgO および CaO などのアルカリ土類金属に相当する。これらの添加剤には工業試験の利用可能な成績がないが、 SO_2 を用いた実験室試験では、 MgO などのアルカリ土類金属はバナジウムを捕捉する能力を示さないことが明らかとなっている。

【 0 0 0 8 】

ピロリン酸バリウム $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (PBA) およびピロリン酸カルシウム $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (PCA) は、酸化還元 (REDOX) 機構によりバナジウムの破壊作用を中和することができる活性成分であることが報告されている。この機構は、活性成分は実質的に大部分が酸性を有する酸化バナジウムと反応するという文献に報告されている酸をベースにした機構とは異なるものである。この酸化還元機構は活性成分の工業用再生器に存在する硫酸化物 SO_x との望ましくない中和反応を回避する。

【 0 0 0 9 】

PBA および PCA を活性剤としてバナジウムトラップに使用することを初めて報告している米国特許第6,159,887号は、異なる担体（例えば、特に、アルミナ、シリカ、酸化マグネシウム、ケイ酸アルミナ）に堆積させることによるその調製を報告している。異なる調製によって、シリカ、アルミナまたはシリカアルミナに担持されたPBAは $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 AlPO_4 、 BaHPO_4 および $\text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$ などの異なるタイプのリン酸塩に完全に分解することが実証された。これらの酸化物は SO_x の存在下ではバナジウムを捕捉する能力を示さない。 MgO が担体である場合、これは低表面積であることおよび水の存在下で焼結する傾向が高いことを示す。

【 0 0 1 0 】

他方、クロロヒドロール (Chlorhydrol) またはケイ酸ナトリウムなどの FCC 触媒の調製に一般に使用される異なるバインダを用いたPBAに基づくトラップ調製物も、これ

10

20

30

40

50

らのDRX回折スペクトル分析によって、PBAが分解してリンおよびバリウムと共に異なる酸化アルミニウムおよびシリカ酸化物を生じることが示された。

【0011】

上記の結果からは、触媒調製に関連する現状技術では、接触分解プロセスのためのピロリン酸バリウムおよびピロリン酸カルシウムに基づいてバナジウムトラップを調製する際に伴うすべての欠点の解決策が存在しないことが明らかとなっている。アルミナおよびシリカをベースにした担体の活性部位に対してPBAおよびPCAの反応性が高いことは破壊を支援するものと考えられる。

【0012】

上記背景からは、SO₂存在下でのバナジウムの破壊作用を中和することのできるバナジウムトラップは市場には存在しないという結論に至り、PBAおよびPCAなど、この問題を解決することのできる相は触媒調製に使用される担体およびバイндаと非常に反応し易い。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】米国特許第5,603,823号

【特許文献2】米国特許第5,077,263号

【特許文献3】米国特許第5,001,096号

【特許文献4】米国特許第4,900,428号

20

【特許文献5】米国特許第4,515,683号

【特許文献6】米国特許第4,921,824号

【特許文献7】米国特許第5,304,299号

【特許文献8】米国特許第5,364,516号

【特許文献9】米国特許第4,988,654号

【特許文献10】米国特許第5,002,653号

【特許文献11】米国特許第5,071,807号

【特許文献12】米国特許第6,159,887号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0014】

PBAまたはPCAは、少なくとも実験室においてはSO_xの存在下でバナジウムを捕捉するための最も有望な物質であるが、工業レベルで使用される場合には分解してしまうので、前述の欠点を克服するトラップの製造を可能にするトラップまたは方法に依存することが好ましい。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明は、上記不利を克服するだけでなく、接触分解装置において重質原料を処理する際に触媒を保護することができることが証明される、現行の技術に存在する他のどの触媒よりも優れたバナジウムトラップを調製するための方法を提供する。

40

【発明を実施するための形態】

【0016】

主張される本発明は、充填物中に存在するバナジウムに係るプロセスに用いられる触媒成分を被毒化し、破壊してその活性ならびにガソリンなどの有用な製品の収率を低減させる炭化水素接触分解プロセスに有用である。

【0017】

触媒の被毒および破壊を回避するためには、バナジウム用の触媒と競合する化学組成物を用いる必要がある。本発明では、Ba/Mg/H₃PO₄組成物をアルミナ上に適用すれば、それらがバナジウムと反応することが可能となり、SO₂などの他の酸性ガスの存在下において、接触分解プロセスの条件下で安定した化合物が形成されることが明らかと

50

なっている。

【0018】

独立粒子バナジウムトラップを調製する試みは、担体上に付着させた活性成分のバナジウム捕捉能力を保持し、可能であればその能力を増大させ、FCC接触分解プロセス（流動式接触分解）の極端な条件を支援するために必要な形状、粒径および耐摩耗性を生成することにある。担体およびバインダを適切に選択することは、前記化学組成物の能力を決定する。活性成分 - バインダまたは活性成分 - 担体の相互作用が、バナジウムを捕捉するための新しい不活性化化合物を生じ得る。

【0019】

アルミナおよびマグネシウムの酸化物混合物、好ましくはそのスピネル相のアルミン酸マグネシウムをPBA担体として用いれば、調製プロセス中にその構造を保持することが可能となることが立証されている。また、5 μm未満、好ましくは1 μm未満のPBA粒径で最良の結果を観察することができることが立証されている。

【0020】

この結果により、活性成分の粒径とバナジウムトラップの効率との間の直接的依存性が明らかとなる。不均一触媒作用と同様、最良の結果は露出した最大活性面積を用いて、すなわち、活性化化合物の分散および接触性が最大のときに得られる。

【0021】

上記事実を考慮して、本出願人は、活性成分の担体上での分散を最大化する添加剤の調製方法を提案し、そのために、該調製方法はBa(NO₃)₂またはBaCl₂、Mg(NO₃)₂型のマグネシウム塩、およびリン酸をその担体に含浸させることに基づくことを提案する。したがって、本願明細書において主張されるトラップ調製プロセスは、バリウムの異なる可溶性塩、硝酸塩型または塩化物型のマグネシウム、およびリン酸を事前に水蒸気で焼成したペーマイト型のアルミナ、ギブサイト、ヒドラギライト（hydragillite）および/またはそれらの混合物上に共含浸させるステップを含む。

【0022】

本発明者らはその考え方の順で、予め解膠させた、ペーマイト型、ギブサイト型、ヒドラギライト型および/またはそれらの混合物の水酸化アルミニウム懸濁液を形成するステップと、前記懸濁液の噴霧乾燥により担体マイクロスフェアを形成するステップと、蒸気の存在下で前記マイクロスフェアを焼成するステップと、Ba(NO₃)₂またはBaCl₂型のバリウム塩、Mg(NO₃)₂型マグネシウム塩、およびリン酸をアルミナ焼成マイクロスフェアに含浸させるステップとを含んでなるプロセスを主張する。また、前記方法により得られる化学組成物も本発明の一部である。

【0023】

好ましくは、本発明のプロセスは、あるときに45%ギ酸溶液で処理した水酸化アルミニウムの懸濁液から開始される。次いで、この懸濁液を乾燥させて、噴霧乾燥機で担体マイクロスフェアを形成する。

【0024】

次いで、これらのマイクロスフェアを1乃至4時間の期間、500乃至800の温度の空気/蒸气流で処理した後、同温度の乾燥空気下で処理する。

【0025】

このようにして処理した担体のマイクロスフェアに、BaO/MgO/PO₄で表される活性成分が10重量%乃至60重量%の総濃度を有するように、且つ、原子比率P/(Ba+Mg)が0.5以上になるように且つ原子比率Mg/Baが1以上になるように、H₃PO₄、Ba(NO₃)₂およびMg(NO₃)₂から作製された溶液を同時に含浸させる。この含浸のpHは3.5以下に維持しなければならない。

【0026】

好ましくは、マイクロスフェアの含浸に用いるこの複合溶液は、BaOで表される10乃至30部分のバリウム、MgOで表される10乃至30部分のマグネシウム、および30乃至60部分のAl₂O₃を含む。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 7 】

最終的に、含浸させた担体を 90 で乾燥させ、750乃至820 の温度で4時間焼成する。分解触媒に添加されるマイクロスフェアの量は5乃至20%である。

【 0 0 2 8 】

本発明の用途および利点を説明するために以下の実施例を示す。この実施例は本発明を限定するために示すものではない。

【実施例1】

【 0 0 2 9 】

80gの担体を調製するために、以下のものを使用する：

- ベーマイト型水酸化アルミニウム 100g
- 98%ギ酸 55.1g
- ヘキサメタリン酸ナトリウム (NaPO_4)₆ 0.3g
- 脱塩水 178.2g

10

【 0 0 3 0 】

分散剤 (NaPO_4)₆ を脱塩水に添加し、次いでギ酸を加える。次いで、水酸化アルミニウムを添加して30重量%の懸濁液を形成し、特定の熟成時間の間、それを激しく攪拌する。その後、懸濁液を吹付け乾燥機 (aspersion dryer) の装填容器に入れる。この懸濁液の微小液滴を熱風並流の流れで乾燥させる。

【 0 0 3 1 】

担体マイクロスフェアの焼成は、固定床連続流式リアクタ (fixed bed and continuous flow reactor) で実行する。ここでは、その固体は500乃至800、好ましくは700の温度に達するまで熱風流で加熱され、その温度に達すると、その熱風流は4時間、同温度の空気/蒸気の混合気に変えられる。次いで、その固体をさらに1時間乾燥空気と再度接触させ、次いで、室温まで冷却する。

20

【実施例2】

【 0 0 3 2 】

18gのプロトタイプを調製するために、以下のものを使用する：

- 実施例1で調製した担体 12g
- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 飽和溶液 121.52g
- 85重量%の H_3PO_4 溶液 15.27g
- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 12.49g
- 80重量%の酢酸水溶液 93.5g
- 脱塩水 146g
- NH_4OH 溶液

30

【 0 0 3 3 】

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、 H_3PO_4 溶液および酢酸水溶液と混合するために、水146gの入った溶液に $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ を入れる。この溶液のpHを3を超える値、好ましくは3.4になるまで NH_4OH 濃縮液を用いて設定する。最後に、初期含浸法によりこの溶液を含浸させる。

【 0 0 3 4 】

含浸させた担体を90で乾燥させ、次いで、800で4時間焼成する。

40

【 0 0 3 5 】

SO_2 存在下のCPSサイクルによるトラップ評価

市販の触媒とトラップと6000ppmのバナジウム (100g) との混合物を流動床に投入して周期的酸化還元失活プロセス (40サイクル) に供する。

【 0 0 3 6 】

マッフル炉で焼成し、失活温度に達した後、触媒に吸着された酸素を真空排気するために、流動床に窒素流を10分間流す。第2段階では、50%プロピレンと50%蒸気とを含んだ流れを触媒の流動床に更に10分間流す。次いで、触媒を再び窒素流で10分間真空排気し、最後に、4容量% SO_2 と50%蒸気を含む50%空気とからなる流れで処理

50

する。この手順を40回繰り返す。全手順の間、温度は788で一定のままとする。

【0037】

表1は、左欄から(A)バナジウムを有していない触媒、(B)0.6重量%のバナジウムを有する触媒、(C)0.6重量%のバナジウムを有する触媒と10重量%の担体マイクロスフェアと0.6重量%のバナジウムを有する触媒混合物、および(D)10重量%のバナジウムトラッププロトタイプと0.6重量%のバナジウムとを有する触媒混合物のマイクロ活性試験(MAT)の成績を示す。

【0038】

【表1】

表1. 含浸により調整した失活CPSプロトタイプのMATの結果(バナジウム含有量6000ppm)

化合物	(A)触媒 (重量%)	(B)触媒+ 0.6%バナジウム (重量%)	(C)触媒+ 担体マイクロスフェア+ 0.6%バナジウム (重量%)	(D)触媒+プロトタイプ+ 0.6%バナジウム (重量%)
H ₂	0.17	0.29	0.35	0.35
乾燥ガス	1.7	2.56	2.62	1.89
LPG	11.59	10.05	9.42	10.53
C5-220°C	49.4	45.4	44.99	46.84
ALC	21.17	21.68	23.06	22.26
Clarif. Oil	11.5	15.32	15.03	13.28
コークス	4.62	4.99	4.87	5.20
Conversion X%	67.3	63	61.9	64.46
LPG+ガソリン	60.99	55.45	54.41	57.37
ゼライト面積M ² /g	112	91	84.6	95.3
保護%	100	0	0	34.7
LPG保護%	100	0	0	31.2
ガソリン保護%				36.0

10

20

30

フロントページの続き

- (72)発明者 アルマンサ ルビアノ, ルイス オスワルド
コロンビア共和国, サンタンデール, ピエデクエスタ, , キロメトロ. 7 ピア フロリダブラン
カ
- (72)発明者 オジョス マリン, ルイス ハビエル
コロンビア共和国, サンタンデール, ピエデクエスタ, , キロメトロ. 7 ピア フロリダブラン
カ
- (72)発明者 ベルヘル エルナンデス, セサル
コロンビア共和国, サンタンデール, ピエデクエスタ, , キロメトロ. 7 ピア フロリダブラン
カ

審査官 後藤 政博

- (56)参考文献 特表平08-504397(JP, A)
特開平06-191834(JP, A)
特開平03-068687(JP, A)
特開平03-065241(JP, A)
米国特許第6159887(US, A)
米国特許出願公開第2010/0176030(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J	21/00	-	38/74
C10G	1/00	-	99/00