

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3545652号

(P3545652)

(45) 発行日 平成16年7月21日(2004.7.21)

(24) 登録日 平成16年4月16日(2004.4.16)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

C 1 O G 11/05

C 1 O G 11/05

B O 1 J 29/16

B O 1 J 29/16

M

B O 1 J 29/26

B O 1 J 29/26

M

B O 1 J 29/78

B O 1 J 29/78

M

C 1 O G 11/18

C 1 O G 11/18

請求項の数 16 外国語出願 (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-245105  
 (22) 出願日 平成11年8月31日(1999.8.31)  
 (65) 公開番号 特開2000-154388(P2000-154388A)  
 (43) 公開日 平成12年6月6日(2000.6.6)  
 審査請求日 平成12年1月17日(2000.1.17)  
 (31) 優先権主張番号 09/144607  
 (32) 優先日 平成10年8月31日(1998.8.31)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 590001854  
 モービル・オイル・コーポレーション  
 MOBIL OIL CORPORATION  
 アメリカ合衆国22037-0001 バ  
 ージニア州フェアファックス、ギャロウズ  
 ・ロード3225番

(73) 特許権者 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

(74) 代理人 100062144  
 弁理士 青山 稔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 流動接触分解におけるガソリン中の硫黄の低減

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

液体の接触分解された石油フラクションの硫黄含量を低減させる方法であって、有機硫黄化合物を含む石油フィードフラクションを、流動接触分解条件にて、製品硫黄低減触媒の存在下で高温にて接触分解することを含み、当該製品硫黄低減触媒は多孔性のモレキュラー・シーブであって、モレキュラー・シーブの内部小孔構造内にゼロよりも大きい酸化状態のバナジウム金属を含み、バナジウム金属がシーブの小孔内で交換されたカチオン種として導入されている、硫黄含量が低減した液体クラッキング製品を製造するものである、硫黄含量低減方法。

【請求項2】

クラッキングが、大きい小孔寸法のフォージサイトゼオライトを含むクラッキング触媒の存在下において実施される請求項1に記載の方法。

【請求項3】

製品硫黄低減触媒が、モレキュラー・シーブ成分として、大きい小孔寸法または中間の小孔寸法のゼオライトを含む請求項1または請求項2に記載の方法。

【請求項4】

製品硫黄低減触媒のゼオライトが、ゼオライトUSY、ゼオライト・ベータ、ZSM-5、MCM-22またはMCM-49を含む請求項3に記載の方法。

【請求項5】

製品硫黄低減触媒が、モレキュラー・シーブ成分として、2.420~2.455nmの

10

20

UCS、0.2～300のアルファ値、および少なくとも5.0のバルクシリカ：アルミナ比を有するUSYゼオライトを含む請求項4に記載の方法。

【請求項6】

硫黄低減触媒が、クラッキング触媒のほかに存在する独立した粒状添加触媒である請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

硫黄低減触媒が、一体化されたクラッキング／硫黄低減触媒系に存在する請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

硫黄低減触媒のモレキュラー・シーブ成分が触媒系の活性なモレキュラー・シーブ・クラッキング成分である請求項7に記載の方法。 10

【請求項9】

接触分解プロセスの間に接触分解されたガソリン・フラクションの硫黄含量を低減させる流動化可能な接触分解製品硫黄低減添加触媒であって、20～100ミクロンの範囲内にある寸法のモレキュラー・シーブ・クラッキング成分を有する流動化可能な粒状物を含み、モレキュラー・シーブ・クラッキング成分は、0よりも大きい酸化状態のバナジウム金属をシーブの内部小孔構造内に含み、バナジウム金属がシーブの小孔内で交換されたカチオン種として導入されている、硫黄低減添加触媒。

【請求項10】

モレキュラー・シーブ成分が大きい小孔寸法または中間の小孔寸法のゼオライトのモレキュラー・シーブを含む、請求項9に記載の流動化可能な接触分解製品硫黄低減添加触媒。 20

【請求項11】

大きい小孔寸法のゼオライトのモレキュラー・シーブが、2.420～2.455nmのUCS、0.2～300のアルファ値、および少なくとも5.0のバルクシリカ：アルミナ比を有するUSYゼオライトを含む、請求項10に記載の流動化可能な接触分解製品硫黄低減添加触媒。

【請求項12】

大きい小孔寸法のゼオライトのモレキュラー・シーブが、ゼオライト・ベータ、モルデナイト、またはZSM-20を含む、請求項9に記載の流動化可能な接触分解製品硫黄低減添加触媒。 30

【請求項13】

ゼオライトの重量を基準として、0.2～5重量%の金属成分を含む請求項9～12のいずれか1項に記載の流動化可能な接触分解製品硫黄低減添加触媒。

【請求項14】

ガソリンを含む液体のクラッキング製品を製造するために重質炭化水素フィードをクラッキングし、また、接触分解プロセスの間に接触分解されたガソリン・フラクションの硫黄含量を低減させる一体化された流動化可能な接触分解／製品硫黄低減触媒であって、20～100ミクロンの範囲内にある寸法の大きい小孔寸法のゼオライトのモレキュラー・シーブ成分を有する流動化可能な粒状物を含み、当該モレキュラー・シーブ成分はシーブの小孔内にバナジウム金属成分を含み、バナジウム成分はシーブの小孔内で交換されたカチオン種として導入されている、触媒。 40

【請求項15】

大きい小孔寸法のモレキュラー・シーブ成分が、2.420～2.455nmのUCS、0.2～300のアルファ値、および少なくとも5.0のバルクシリカ：アルミナ比を有するUSYゼオライトを含んでいる、請求項14に記載の一体化された流動化可能な接触分解／製品硫黄低減触媒。

【請求項16】

ゼオライトの重量を基準として、0.1～5重量%のバナジウム金属成分を含む請求項14または請求項15に記載の一体化された流動化可能な接触分解／製品硫黄低減触媒。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、接触分解プロセスによって製造されるガソリンおよび他の石油製品における硫黄を低減させることに関する。本発明は、製品の硫黄を低減させる触媒組成物、およびこの組成物を使用して製品の硫黄を低減させる方法を提供する。

## 【0002】

接触分解は、特に米国において、工業的に非常に大きな規模で適用される石油精製プロセスである。米国では、精製ガソリンの混合プールの大部分は接触分解により製造され、その殆ど全ては流動接触分解（FCC）プロセスに由来する。接触分解のプロセスにおいて、重質炭化水素フラクションは、触媒の存在下にて高温で起こる反応によって軽質の製品に転化し、転化またはクラッキング（分解）の大部分は気相で起こる。フィード原料は、1分子あたり4またはそれより少ない炭素原子から成るより軽質のガス状クラッキング製品に加えて、ガソリン、留出物、および他の液状クラッキング製品に転化される。ガスは、部分的にオレフィンから成り、部分的に飽和炭化水素から成る。

10

## 【0003】

クラッキング反応の間、コークスとして知られている幾分重質である物質が触媒に付着する。これは触媒活性を弱め、また、再生を必要とする。使用済み（またはスペント）クラッキング触媒から吸着していた炭化水素を取り除いた後、コークスを燃焼させて再生を実施し、それから触媒の活性を回復させる。従って、接触分解の3つの特有な工程は：炭化水素がより軽質の製品に転化するクラッキング工程、触媒に吸収された炭化水素を除去するストリップング工程、およびコークスを燃やして触媒から取り除く再生工程に区別され得る。再生された触媒は、それからクラッキング工程において再使用される。

20

## 【0004】

接触分解のフィード原料は一般に、例えばメルカプタン、スルフィドおよびチオフェンのような有機硫黄化合物の形態で硫黄を含む。クラッキング・プロセスの製品は、主に、チオフェンでない硫黄化合物の接触分解によって、クラッキング・プロセスの間に硫黄の半分が硫化水素に転化したとしても、それ相当の硫黄不純物を含む傾向にある。クラッキング製品における硫黄の分布は、原料、触媒の種類、添加剤の存在、転化および他の操作条件を含む複数の要因に依存するが、少なくとも、硫黄の一部は軽質または重質ガソリンフラクションに含まれ、また、製品プールに含まれる。石油製品に適用される環境規制が厳しくなるに伴い、例えば、再調合されたガソリン（Reformulated Gasoline；RFG）規制においては、燃焼プロセスの後に生じる硫黄酸化物および他の硫黄化合物の空気中への排出に関する懸念に応える形で、製品の硫黄含有量が総じて減少せられた。

30

## 【0005】

クラッキングを開始する前に、FCCのフィードから水素処理によって硫黄を除去しようとする試みがなされてきた。この試みは、非常に効果的ではあるが、水素の消費量が大いいために、操作上、ならびに装置の資本投下の点からみても、費用がかかる傾向にある。分解した製品から水素処理によって硫黄を除去しようとする別の試みがなされてきた。これもまた非常に効果的ではあるが、この方法は、高オクタン価のオレフィンが飽和すると、価値のある製品であるオクタンが失われるという欠点を有する。

40

## 【0006】

経済的な観点から、クラッキングプロセス自体において硫黄を除去することが望ましい。なぜならば、これは追加の処理を行うことなく、ガソリンのブレンド・プールの主な成分を効果的に脱硫するためである。種々の触媒材料が、FCCプロセスサイクルの間に硫黄を除去するために開発されてきたが、これまで殆どの開発は再生塔の煙道ガスから硫黄を除去することを中心とするものであった。シェブロン（Chevron）による初期の試みは、クラッキング触媒のインベントリー（inventory；または装荷量もしくは保持量）に添加剤としてアルミナ化合物を使用し、FCC再生塔において硫黄酸化物を吸着するものである；フィードでのプロセスに関与する吸着した硫黄化合物は、サイクルのクラッキングの間、硫化水素として放出され、ユニットの製品回収セクションに送られて

50

、そこで除去される。クリシュナ (K r i s h n a) らの「F C Cプロセスを向上させる添加剤 (A d d i t i v e s I m p r o v e F C C P r o c e s s)」(炭化水素処理 (H y d r o c a r b o n P r o c e s s i n g)、1991年11月、59～66頁)を参照できる。硫黄は、再生塔からの煙道ガスから除去されるが、製品の硫黄濃度はそれほど影響を受けず、影響を受けるとしてもごく僅かである。

#### 【0007】

再生塔から二酸化硫黄を除去する別の技術は、F C C Uにおける循環する触媒インベントリー (c a t a l y s t i n v e n t o r y ; または装荷触媒) への添加剤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くものである。このプロセスにおいて添加剤として用いられるD E S O X (登録商標) の名のもとで、当該技術は顕著な商業的成功を収めた。この種の硫黄除去添加剤についての代表的な特許には、米国特許第4, 963, 520号、第4, 957, 892号、第4, 957, 718号; 第4, 790, 982号等が含まれる。しかしながら、やはり製品の硫黄濃度はそれほど減少しない。

10

#### 【0008】

液体クラッキング製品の硫黄濃度を低減させる触媒添加剤が、ウォームスピーチャー (W o r m s b e c h e r) およびキム (K i m) によって米国特許第5, 376, 608号および第5, 525, 210号において提案されている。これは、硫黄が低減したガソリンを製造するためアルミナで支持されたルイス酸のクラッキング触媒添加剤を使用するものであるが、この系は顕著な商業的成功を収められなかった。従って、液体の接触分解製品の硫黄含有量を低減させるのに有効な添加剤が、これまでずっと必要とされてきた。

20

#### 【0009】

そこで、我々は、接触分解プロセスのための触媒添加材料であって、クラッキングプロセスの液体製品の硫黄含量を低減させることができるものを開発した。ガソリンのクラッキング・フラクションおよび軽質サイクル油から得られる中間留出物を含む他のフラクションにおいて硫黄を低減させることが可能である。

#### 【0010】

本発明の硫黄低減触媒は、クラッキングユニットにおける活性なクラッキング触媒と組み合わせ、即ち、フォージャサイトゼオライト (通常、ゼオライトY) をベースとする、通常マトリックス化されたゼオライトである循環クラッキング触媒インベントリーの通常の主成分と組み合わせ用いられる。硫黄低減触媒は、クラッキング触媒と組み合わせ用いられる独立した粒状添加剤として、または触媒に組み込まれた成分として用いてよい。

30

#### 【0011】

本発明によれば、硫黄除去組成物は、多孔性のモレキュラー・シーブであって、シーブの小孔 (またはポア) 構造の内部内に0より大きい酸化状態にある金属を含有するシーブを含む。モレキュラー・シーブは、殆どの場合、ゼオライトであり、それは、ゼオライト・ベータもしくはゼオライトUSYのような大きい孔のゼオライトと合致する特徴を有するゼオライト、またはZSM-5のような中間のポアサイズのゼオライトと合致する特徴を有するゼオライトであってよい。MeAPO-5、MeAPSO-5のような非ゼオライトのモレキュラー・シーブ、およびMCM-41のようなメソポーラス結晶性材料 (m e s o p o r o u s c r y s t a l l i n e m a t e r i a l) を触媒のシーブ成分として用いてもよい。バナジウム、亜鉛、鉄、コバルトおよびガリウムのような金属が有効である。金属を含むシーブまたはゼオライトは、活性な接触分解触媒 (通常、ゼオライトYのようなフォージャサイト) と組み合わせ用いられて流動接触分解 (F C C) ユニットで炭化水素フィード原料を加工し、そして低硫黄ガソリンおよびその他の液体製品、例えば、低硫黄ディーゼルブレンド成分または燃料油として使用され得る軽質サイクル油を製造する。

40

#### 【0012】

クラッキングされた炭化水素製品に通常存在する硫黄成分を金属含有ゼオライトが除去するメカニズムは正確には判っていないが、それはプロセスが真の触媒プロセスであるよう

50

に、フィード中の有機硫黄化合物を無機硫黄化合物に転化させることを伴う。このプロセスにおいて、ゼオライトまたは他のモレキュラー・シーブはポアの寸法を変化させて形状選択性を与え、また、ゼオライトにおける金属サイトは硫黄の種 (species; またはスピーシーズ) の吸着サイトを与えると考えられる。従って、我々は我々のプロセスを「形状選択的な脱硫」と名づけた。

#### 【0013】

##### FCCプロセス

本発明の硫黄除去触媒は、接触分解プロセスにおける触媒の循環インベントリーの触媒成分として用いられ、当該プロセスは、今日では殆どの場合、流動接触分解 (FCC) プロセスである。便宜的に、本発明はFCCプロセスを参照して説明するが、本発明の添加剤は、プロセスの要求に適するように粒子の寸法を適当に調節した旧式の移動床タイプ (TCC) の分解プロセスにおいても使用できる。本発明の添加剤を触媒のインベントリーに加えること、および製品の回収セクションにおいてあり得る幾つかの変化を除けば、以下で説明するように、プロセスの実施方法は変わらない。従って、常套のFCC触媒、例えば、ヴェヌート (Venuto) およびハビブ (Habib) による独創的な報告「ゼオライト触媒を用いた流動接触分解 (Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts) (マーセル・デッカー (Marcel Dekker) 社; ニューヨーク 1979年 国際標準図書番号 (ISBN) 0-8247-6870-1) で説明され、また、例えばサデッジベイジ (Sadeghbeigi) の「流動接触分解ハンドブック (Fluid Catalytic Cracking Handbook) (ガルフ出版社 (Gulf publ. Co) ヒューストン 1995年 ISBN 0-88415-290-1) のような多くの他の情報源で説明されている、フォージャサイト・クラッキング成分を有するゼオライトをベースとする触媒を使用してよい。

#### 【0014】

やや簡単に説明すると、有機硫黄化合物を含む重質炭化水素フィードがより軽質の製品に分解される流動接触分解プロセスは、循環触媒の再循環クラッキングプロセスにおいて、寸法が20~100ミクロンの範囲内である循環する流動化可能な接触分解触媒インベントリーとフィードとが接触することにより生じる。サイクリック・プロセスにおける重要な工程は：

(i) フィードを、接触分解ゾーン、通常ライザーの分解ゾーンにおいて、接触分解条件にて操作して、再生された高温のクラッキング触媒のソースとフィードを接触させて、コークスおよび除去できる炭化水素を含む使用済み (またはスペント) 触媒ならびに分解した製品を含有する流出物を生成することにより、接触分解する；

(ii) 流出物を、排出し、通常、1または複数のサイクロンにおいて、クラッキングされた製品に富む気相および廃触媒を含む固体に富む相に分離する；

(iii) 気相を製品として除去し、FCCの主たる塔およびそれに関連する補助塔で精留して、ガソリンを含む液体のクラッキング製品を形成する；

(iv) 閉塞した炭化水素を触媒から除去するために、使用済み触媒を、通常、水蒸気でストリッピングし、その後、ストリッピングした触媒を酸化的に再生して、高温の再生された触媒を生成し、それから再生した触媒を更に多量のフィードをクラッキングするためにクラッキングゾーンにリサイクルする

工程である。

#### 【0015】

FCCプロセスへのフィードは、鉱油を出発物質とする高沸点のフィードであり、通常、少なくとも290°C (550°F)、多くの場合、315°C (600°F) よりも高い初留点を有するフィードである。大抵の精油所のFCCフィードのカットポイントは、少なくとも345°C (650°F) である。終留点はフィードの特性に応じて、または精油所の運転特性に応じて変わる。フィードは、一般に終留点が550°C (1020°F) かそれよりも高い、例えば590°C (1095°F) または620°C (1150°F) である

留出物であってよく、あるいは（蒸留できない）残油材料がフィードに含まれてよく、残油材料はフィードの全部または大部分を含んでいてよい。蒸留できるフィードには、軽油のような直留フィードが含まれ、例えば重質または軽質の常圧軽油、重質または軽質減圧軽油、および軽質コーカーガスオイル（c o k e   g a s   o i l ; またはコーカー軽油）、重質コーカーガスオイルのようなクラッキングされたフィードを含む。水素処理されたフィードを使用してもよく、例えば、水素処理された軽油、特に水素処理された重質軽油を使用してもよいが、本発明の触媒は硫黄のかなりの低減をもたらす得るので、硫黄の減少を目的とする最初の水素処理を、分解性が向上されるとはいえ、不要にすることができる。

#### 【0016】

10

本発明のプロセスにおいて、硫黄低減触媒の存在下で接触分解を実施することにより、液体クラッキング製品のガソリン部分の硫黄含量は有効に減少し、より許容し得るレベルになる。

#### 【0017】

本発明の硫黄低減触媒は、FCCUにおいてクラッキングの主触媒に加える独立した粒状の添加剤の形態で用いてよく、あるいは、硫黄低減触媒は、クラッキング触媒の追加の成分として含まれて一体となったクラッキング／硫黄低減触媒系を与えてよい。クラッキング触媒は通常、フォージサイトゼオライトの活性クラッキング成分をベースとするものであり、それは、例えば、焼成され希土類元素で交換されたタイプのYゼオライト（c a l c i n e d   r a r e - e a r t h   e x c h a n g e d   t y p e Y   z e o l i t e ; C R E Y）（その製造方法は米国特許第3,402,996号明細書に開示されている）、例えば米国特許第3,293,192号明細書において開示されている超安定タイプのYゼオライト（USY）、および例えば米国特許第3,607,043号明細書および第3,676,368号明細書に開示されている種々の部分的に交換されたタイプのYゼオライトのような形態の中の1つの形態をとる常套のゼオライトYである。活性クラッキング成分は、所定の機械的性質（耐摩耗性等）を与え、また、1または複数の非常に活性の高いゼオライト成分の活性を制御するために、アルミナのようなマトリックス材料と常套的に組み合わせられる。クラッキング触媒の粒子寸法は、効果的に流動化されるように、一般に10～100ミクロンの範囲内にある。独立した粒状の添加剤として用いられる場合、硫黄低減触媒（および他のすべての添加剤）は、クラッキング・サイクルの間に成分が分離することを避けるために、クラッキング触媒の粒子寸法に見合う粒子寸法を有するように通常選択される。

20

30

#### 【0018】

シーブ成分

本発明によれば、硫黄除去触媒は、0よりも高い酸化状態にある金属をシーブの小孔（ポア）構造の内部内に含有する多孔性のモレキュラー・シーブを含む。モレキュラー・シーブは、大抵の場合ゼオライトであり、それはゼオライト・ベータのような大孔ゼオライト、またはZSM-5のような中間の孔寸法のゼオライトと同じ性質を有するゼオライトであってよく、後者に分類されるものが好ましい。

#### 【0019】

40

本発明の硫黄低減触媒のモレキュラー・シーブの成分は、上述のとおり、ゼオライトのシーブまたは非ゼオライトのシーブであってよい。使用する場合、ゼオライトは、小孔寸法の大きいゼオライトまたは小孔寸法が中くらいであるゼオライトから選択してよい（フリレット（F r i l e t t e）らがJ. C a t a l y s i s 67, 218-222（1981）で述べている基本的な要綱に基づく小孔寸法によるゼオライトの分類について論じた、チェン（C h e n）らの「工業用途における形状選択性触媒作用（S h a p e   S e l e c t i v e   C a t a l y s i s   i n   I n d u s t r i a l   A p p l i c a t i o n s）」マーセル・デッカー（M a r c e l   D e c k k e r）社、ニューヨーク1989年 ISBN 0-8247-7856-1参照）。ゼオライトAおよびエリオナイトのような小孔寸法の小さいゼオライトは、接触分解プロセスにおいて使用するに

50

は安定性が不十分であることに加え、分子寸法の排除特性のために一般に好ましいものではない。この分子寸法の排除特性は、クラッキング・フィードの成分だけでなくクラッキングされた製品の多くの成分を排除する傾向にある。尤も、シーブの小孔寸法は、以下に示すように、中程度の小孔寸法および大きい小孔寸法のゼオライトがともに、MCM-41のようなメソポーラス結晶性材料と同様に有効であることが判ったために、明らかに重要であるというわけではない。

#### 【0020】

大きな小孔（12員環）構造の存在と合致する性質を有するゼオライトは、本発明の硫黄低減触媒を形成するために用いてよく、そのようなゼオライトにはY、REY、CRY、USY（このうち、最後のものが好ましい）のような種々の形態のゼオライトY、なら  
10  
びに、ゼオライトL、ゼオライト・ベータ、脱アルミニウムされたモルデナイトを含むモルデナイト、およびゼオライトZSM-18といった他のゼオライトが含まれる。一般に、大きい小孔寸法のゼオライトは、少なくとも0.7nmの環状開口部を有する小孔構造によって特徴づけられ、中位または中間の小孔寸法のゼオライトは0.7nmよりも小さいが0.56nmよりも大きい小孔開口部を有するであろう。使用してよい適当な中間の小孔寸法のゼオライトは、ZSM-5、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-50、ZSM-57、MCM-22、MCM-49、MCM-56のようなペンタシル型ゼオライトを含む。これらは既に公知の材料である。ゼオライトは、アルミニウム以外の骨格金属元素、例えば、ホウ素、ガリウム、鉄、クロムとともに用いてよい。

#### 【0021】

ゼオライトUSYの使用は特に好ましい。なぜならば、このゼオライトはクラッキング触媒の活性なクラッキング成分として一般に用いられ、したがって、硫黄低減触媒を一体になったクラッキング／硫黄低減触媒の形態で 사용할ことが可能になるためである。クラッキング成分として用いられるUSYゼオライトはまた、有利に、独立した粒状の添加触媒に対してシーブ成分として用いられる。安定性はUSYの小さいユニット・セル・サイズと相関しており、最適な結果を得るには、UCSは2.420～2.455nmであるべきであり、好ましくは、2.425～2.450nmであり、2.435～2.440nmは非常に適当な範囲である。

#### 【0022】

ゼオライトに加えて、他のモレキュラー・シーブを用いてもよいが、最大限の性能を得るために（アルファ値によって常套的に測定される）酸性活性をいくらか必要とすることが明白であるため、有利に作用し得るものではない。試験データは、10を超えるアルファ値（金属を含まないシーブ）が適当な脱硫活性に適しており、通常、0.2～2,000の範囲内にあるアルファ値が適当であることを示している。0.2～300のアルファ値はこれらの添加剤の酸性活性の通常範囲に相当する。

#### 【0023】

本発明の硫黄低減触媒の金属成分に対して適当な支持成分を与え得る代表的な非ゼオライトシーブ材料には、種々のシリカーアルミナ比のケイ酸塩（例えば、金属ケイ酸塩およびケイ酸チタン）、金属アルミン酸塩（例えば、アルミン酸ゲルマニウム）、金属リン酸塩、金属が一体化されたアルミノリン酸塩（MeAPOおよびELAPO）、金属が一体化  
40  
したシリコアルミノリン酸塩（MeAPSOおよびELAPSO）、シリコアルミノリン酸塩（SAPO）と称されるシリコおよび金属アルミノリン酸塩のようなアルミノリン酸塩、ガロゲルミネート（gallogermine）およびそれらの組み合わせが含まれる。SAPO、AlPO、MeAPOおよびMeAPSOの構造の関係について論じたものは、Stud. Surf. Catal. 37 13-27（1987）を含む幾つかの情報源において見られる。AlPOは、アルミニウムおよびリンを含み、一方、SAPOでは、幾らかのリンおよび／または幾らかのリンおよびアルミニウムの両方がシリコンによって置き換えられている。MeAPOにおいては、種々の金属、例えば、Li、B、Be、Mg、Ti、Mn、Fe、Co、An、Ga、Ge、およびAsがアルミニウムおよびリンに加えて存在し、一方、MeAPSOは更にケイ素を含む。Me<sub>a</sub>Al<sub>b</sub> 50

P c S i d O。格子（ラチス）の負電荷は、カチオンによって相殺され、Meは、マグネシウム、マンガン、コバルト、鉄、および／または亜鉛である。Me<sub>x</sub> A P S Oは、米国特許第4, 793, 984号明細書で説明されている。S A P Oタイプのシーブ材料は、米国特許第4, 440, 871号明細書で説明されている。Me A P Oタイプの触媒は米国特許第4, 544, 143号および第4, 567, 029号明細書で説明されている。E L A P O触媒は、米国特許第4, 500, 651号明細書で説明され、E L A P S O触媒はヨーロッパ特許出願第159, 624号で説明されている。特定のモレキュラー・シーブが、例えば、以下の特許：

M g A P S OまたはM A P S Oは米国特許第4, 758, 419号明細書；

M n A P S Oは米国特許第4, 686, 092号明細書；

C o A P S Oは米国特許第4, 744, 970号明細書；

F e A P S Oは米国特許第4, 683, 217号明細書；および

Z n A P S Oは米国特許第4, 935, 216号明細書

で説明されている。使用してよい特定のシリコアルミノリン酸塩には、S A P O-11、S A P O-17、S A P O-34、S A P O-37が含まれる。他の特定のシーブ材料には、Me A P O-5、Me A P S O-5が含まれる。

#### 【0024】

使用できる別の分類の結晶性の支持材料は、M C M-41およびM C M-48材料で例示されるメソポーラス結晶性材料のグループである。これらのメソポーラス結晶性材料は、米国特許第5, 098, 684号、第5, 102, 643号、および5, 198, 203号明細書で説明されている。M C M-41は、米国特許第5, 098, 684号明細書で説明されているが、これは、均一な、直径が少なくとも1.3 nmである小孔の六方晶系の（またはヘキサゴナルな）配列を有する微細構造によって特徴付けられる。焼成後、それは、1.8 nmよりも大きい少なくとも1つのd間隔（d - s p a c i n g）を有するX線回折パターン、および1.8 nmよりも大きいd100値（これはX線回折パターンにおけるピークのd間隔に相当する）を示し得る六方晶系の電子線回折パターンを示す。この材料の好ましい触媒の形態はアルミノケイ酸塩であるが、他の金属ケイ酸塩もまた用いてよい。M C M-48は立方（またはキュービック）構造を有し、同様の製造手順によって製造される。

#### 【0025】

##### 金属成分

金属成分は、モレキュラー・シーブ支持材料に組み込まれて本発明の添加剤を形成する。有効であるために、1または複数の金属がシーブ成分の小孔構造の内部に存在すべきである。金属を含むゼオライトおよび他のモレキュラー・シーブは、好ましくは、（1）金属をシーブまたは1もしくは複数のシーブを含む触媒に後添加すること、（2）金属原子を骨格構造に含む1もしくは複数のシーブを合成すること、および（3）ゼオライトの小孔にトラップされた大きい金属イオンで1もしくは複数のシーブを合成することによって製造できる。金属成分を加えた後、結合していないイオン種を取り除くための洗浄、ならびに乾燥および焼成を実施する必要がある。これらの技術はそれ自体公知である。金属イオンを後添加することは、簡便性と経済性の点から好ましく、入手可能なシーブ材料が転化されて本発明の添加剤に使用されることを可能にする。本発明の触媒を製造するために、金属を後添加する多種多様な方法を用いることができ、例えば、金属イオンの水性交換、1または複数の金属ハロゲン化物の塩を用いた固相状態の交換、金属塩の溶液への浸漬、および金属の蒸着を用いることができる。尤も、いずれの場合においても、1または複数の金属の添加は、金属成分がシーブ成分の小孔構造に入ることができるように行うことが重要である。

#### 【0026】

金属がシーブ成分の小孔において交換されたカチオン種として存在する場合、金属成分の水素転移（または移動）活性は、好ましい金属成分については、クラッキングプロセスの間に起こる水素転移反応が通常許容できるほど低いレベルに維持されるポイントまで、低

10

20

30

40

50



減することが判った。従って、コークスおよび軽質ガスがクラッキングの間、僅かに増加するが、それらは許容できる範囲内にとどまる。不飽和軽質成分 (light end; またはライトエンド) が、少なくともアルキル化フィードとして使用され得、ガソリン・プールにこのようにリサイクルされるので、本発明の添加剤の使用によりもたらされるガソリン範囲の炭化水素の損失はそれほど生じない。

#### 【0027】

クラッキングプロセスの間に過剰なコークスおよび水素が生成されるという懸念のために、添加剤に組み込まれる金属は水素化活性を著しく示すべきではない。このために、強い水素化—脱水素化機能を有する白金およびパラジウムのような貴金属は好ましくない。ニッケル、モリブデン、ニッケル—タングステン、コバルト—モリブデン、およびニッケル—モリブデンのように、強い水素化機能を有する卑金属および卑金属の組み合わせは同様の理由により好ましくない。好ましい卑金属は、周期表の第3周期、第5、8、9、12族 (IUPAC分類、以前の第2B、5Bおよび8B族) の金属である。バナジウム、亜鉛、鉄、コバルトおよびガリウムは好ましい金属成分であるバナジウムとともに効果的である。FCC触媒組成物において、バナジウムがこのように用いられ得ることは驚くべきことである。なぜならば、バナジウムは通常非常に重大な影響をゼオライトのクラッキング触媒に及ぼすと考えられており、バナジウムの抑止剤を開発するために多くの努力が払われてきたからである。例えば、ヴォルムスベッシャー (Wormsbecher) らの「クラッキング触媒のバナジウム汚染: バナジウム耐性を有する触媒系の被毒と設計のメカニズム (Vanadium Poisoning of Cracking Catalyst: Mechanism of Poisoning and Design of Vanadium Tolerant Catalyst System)」(J. Catalysis 100, 130—137 (1986)) を参照できる。シーブの小孔構造内のバナジウムの位置はバナジウムを固定し、また、バナジウムがシーブ成分と害を及ぼすように結合し得るバナジン酸種になることを防止すると考えられる; 少なくとも、ゼオライトをベースとし金属成分としてバナジウムを含む本発明の硫黄低減触媒は、FCCサイクルを代表する還元および酸化/水蒸気処理条件の間で繰り返されるサイクルに耐えるとともに、特徴的なゼオライト構造を保持し、金属に異なる環境を示す。

#### 【0028】

バナジウムは特に、ゼオライトUSYに支持されている場合に、ガソリンの硫黄を低減するのに適している。V/USY硫黄低減触媒の収率構造 (yield structure) は特に興味深いものである。他のゼオライトが、金属が添加された後、ガソリンの硫黄低減を実施している間に、それらはガソリンをC<sub>3</sub> およびC<sub>4</sub> のガスに転化する。転化したC<sub>3</sub> = およびC<sub>4</sub> = の多くがアルキル化され得、ガソリン・プールに戻されて再びブレンドされ得るとはいえ、C<sub>4</sub>—湿性ガスの収率が高いことは問題となる場合がある。なぜならば、多くの精製装置がそれらの湿性ガス圧縮機の容量によって制限されるためである。金属を含むUSYは現行のFCC触媒に類似した収率構造を有する。この利点により、FCCユニットの制約により制限されることなく、目的とする脱硫レベルに合わせて触媒混合物中のV/USYゼオライトの含量を調節することが可能となる。したがって、Yゼオライト触媒におけるバナジウムは、USYで代表されるゼオライトとともに、FCCにおいてガソリンの硫黄を減少させるのに特に好ましい。特に良い結果を与えることが判ったUSYは、2.435~2.450 nmの範囲内にある小さいユニット・セル・サイズを有し、相応じて小さいアルファ値を有するUSYである。バナジウム/亜鉛のような卑金属もまた、全体の硫黄低減の点から好ましい。

#### 【0029】

通常、硫黄低減触媒を用いる最も好都合な方法は、触媒インベントリーへの独立した粒状の添加剤として用いる方法である。このように用いられる場合、それは、純粋なシーブ結晶の形態で使用してよく、FCCで使用するために適正な寸法に (マトリックスなしで) ペレット化してよいが、金属含有シーブは、十分な流動化を維持するように、通常、十分な粒子耐摩耗性を得るためにマトリックス化される。アルミナまたはシリカ—アルミナの

10

20

30

40

50

ような常套的なクラッキング触媒用マトリックス材料は、通常添加されるクレイとともに、この目的に適している。シーブに対するマトリックスの量は、通常、重量基準で20：80～80：20であってよい。常套的なマトリックス化技術を用いてよい。

#### 【0030】

独立した粒状の添加剤を使用することに代えて、硫黄低減触媒は、クラッキング触媒の中に組み込まれて、一体化したFCCクラッキング／ガソリン硫黄低減触媒を形成してよい。クラッキング触媒成分として有用であるゼオライトUSYは良好な製品硫黄低減活性を与えることが判ったので、金属がシーブ、即ちUSYゼオライトの内部小孔構造に確実に入るようにして、金属成分をクラッキング触媒に組み込むことは好都合である。これは、USYクラッキング触媒を再度焼成して小さいユニット・セル・サイズを確保し、それから金属（例えばバナジウム）をイオン交換によって、または金属イオンがゼオライトの小孔構造に固定され得るようにカチオン交換が起こることを可能にする条件下で浸漬することによって、適当に行うことができる。この場合において、浸漬／交換プロセスは、必要な数のサイトがシーブに残されてクラッキング反応に触媒作用を及ぼし得るように、コントロールされた量の金属を用いて実施されるべきである。別法として、金属は、合成から有機物を除去するために必要な焼成を行った後、シーブ成分、例えばUSYゼオライトまたはZSM-5の中に組み込むことができる。その後、金属を含む成分は、クラッキングおよびマトリックス成分の添加ならびに調合物の噴霧乾燥により、最終的な触媒の組成となるように調合され得、最終的な触媒を形成する。硫黄低減成分の量は、一般に触媒全体の25重量%までである。この量は、後述するように、独立した粒状の添加剤として用い

10

20

#### 【0031】

硫黄低減添加触媒における金属成分の量は、（金属として、シーブ成分の重量に対し）通常0.2～5重量%であり、一般には0.5～5重量%であるが、この範囲外の量、例えば、0.10～1.0重量%であってもなお、いくらか硫黄除去効果を与えることが判るであろう。硫黄低減触媒は、一体化されたクラッキング／硫黄低減触媒の形態で用いられる場合、金属の量は、系の二重機能性、実際には調合したものの二重機能性を反映して、幾分少なく、金属含量の範囲は一般に全体の触媒の0.1～5重量%、より一般には0.2～2重量%にわたる。

#### 【0032】

硫黄低減触媒の使用

触媒を一体化された触媒系として調合しているとき、製造の簡便のために、また、コントロールされるクラッキング特性の保持のために、触媒の活性なクラッキング成分を硫黄低減系のシーブ成分として用いることが好ましく、特にゼオライトUSYを用いることが好ましい。しかしながら、もう1つの活性なクラッキングシーブ材料、例えばゼオライトZSM-5を一体化された触媒に組み込むことが可能であり、そのような系は第2の活性なシーブ材料、例えばZSM-5の性質が必要とされるときに有用である。双方の場合において、含浸／交換プロセスはコントロールされた量の金属を用いて実施され、その結果、必要とされる数のサイトがシーブに残されて、活性なクラッキング成分または存在する何れかの第2のクラッキング成分（例えばZSM-5）から、必要なクラッキング反応に触媒作用が及ぼされ得るようにする。

30

40

#### 【0033】

硫黄低減触媒組成物の使用

硫黄低減触媒を使用する好都合な方法は、触媒インベントリーへの独立した粒状添加剤として使用することである。好ましい形態において、シーブ材料であるゼオライトUSYとともに、ユニットの全触媒インベントリーに触媒添加剤を添加することは、USYゼオライトのクラッキング活性のために、全体のクラッキングをそれほど減少させることにはならない。もう1つの活性クラッキング材料がシーブ成分として用いられるときも同様である。このようにして使用される場合、組成物はFCCで使用するために適正な寸法に（マトリックスなしで、金属成分を添加して）ペレット化された、純粋なシーブ結晶の形態で

50

使用してよい。尤も、通常、金属を含むシーブは、適当な粒子耐磨耗性を得、また十分な流動性を維持するために、マトリックス化される。アルミナまたはシリカーアルミナのような、常套的なクラッキング触媒のマトリックス材料は、通常添加されるクレイとともに、この目的に適している。マトリックスのシーブに対する量は、通常、重量基準で20：80～80：20である。常套のマトリックス化技術を用いてよい。

#### 【0034】

独立した粒状触媒添加剤として使用することは、硫黄低減およびクラッキング触媒成分の比が、フィードにおける硫黄の量および所望の脱硫の度合いに基づいて最適化されることを許容する：このようにして用いられる場合、それはFCCUにおける全体の触媒インベントリーの1～50重量%の量で使用され；大抵の場合、その量は5～25重量%、例えば5～15重量%である。10%は、もっとも実際的な標準を表している。添加剤は、常套の方法で添加してよく、メイクアップ触媒（make-up catalyst；または補給触媒）とともに再生塔へ添加してよく、あるいは他の都合の良い方法で添加してよい。添加剤は、非常に高濃度の硫黄フィードが短時間で硫黄除去活性を低下させることになるにもかかわらず、長期間にわたって硫黄を除去する活性を維持する。

10

#### 【0035】

独立した粒状の添加剤を使用する代わりに、クラッキング触媒に組み込まれた硫黄低減触媒を使用し、一体化されたFCCクラッキング／ガソリン硫黄低減触媒を形成する方法がある。硫黄低減金属成分が、活性なクラッキング成分以外のシーブ、例えば主な活性クラッキング成分がUSYである場合にZSM-5またはゼオライト・ベータと組み合わされて用いられる場合、硫黄低減成分（シーブに金属を加えたもの）は一般に、上述したように独立した粒状の添加剤として用いられる場合の量に相応して、全触媒の25重量%であるか、それよりも少ない。尤も、金属成分の存在はクラッキング活性をそれほど減少させることにはならず、このため、クラッキング触媒（例えばUSY）の活性なクラッキング成分に金属成分を加えることによって、一体化されたクラッキング／硫黄低減触媒系を調合することが可能である。金属成分の添加濃度は、必要とされる処理に応じて調節され、クラッキング活性と硫黄低減活性の所定のバランスを維持する。

20

#### 【0036】

触媒として活性な他の成分が、クラッキング触媒および硫黄除去添加剤に加えて、触媒材料の循環インベントリーに存在してよい。かかる他の材料の例には、ゼオライトZSM-5をベースとするオクタン価向上触媒、支持された貴金属（例えば白金）をベースとするCO燃焼促進剤、デソックス（DESOX；商品名）（マグネシウム－アルミニウムスピネル）のような煙道ガス脱硫添加剤、バナジウムトラップ剤、およびボトム・クラッキング添加剤が含まれ、それらは、例えば、クリシュナ（Krishna）、サデッジベ이지（Sadeghbeigi）の前掲書中およびシェルツァー（Scherzer）の「オクタン価向上ゼオライトFCC触媒（Octane Enhancing Zeolitic FCC Catalysts）」（マーセル・デッカー（Marcel Dekker）社；ニューヨーク 1990年 国際標準図書番号（ISBN） 0-8247-8399-9）で説明されている。これらの成分は、それらの通常使用量で使用してよい。

30

#### 【0037】

本発明の添加剤の効果は、液体クラッキング製品、特に軽質および重質ガソリンフラクションの硫黄含量を減少させることであるが、硫黄含量の減少は軽質サイクル油においても認められ、これをディーゼルまたは家庭用燃料油のブレンド成分として用いるのにより適したものとする。触媒の使用により除去された硫黄は、無機物の形態に転化され、硫化水素として放出され、それは通常の方法で、クラッキング・プロセスにおいて通常放出される硫化水素と同様にFCCUの製品回収セクションにて回収される。硫化水素の増加した量（または装填量）は、更なるサワーガス／水処理を必要とする場合があるが、ガソリン中の硫黄が相当減少することにより、これらは制限的なものとは考えにくいであろう。

40

#### 【0038】

ガソリン中の硫黄の減少量は、本発明の触媒を使用することにより相当多くなり、上述し

50

た触媒の好ましい形態を用いることにより、一定の転化率にて、常套のクラッキング触媒を使用する基本的な場合に比して、場合によっては75%まで減少する。以下の実施例において示すように、ガソリンの硫黄は、本発明に基づく種々の添加剤を用いて容易に25%減少させることができる。硫黄がどの程度減少するかは、クラッキングフィードに最初に含まれる有機硫黄化合物の量に応じて決定され、硫黄含量がより高いフィードについて減少の度合いは最も大きくなる。ユニットにおける平衡触媒の金属含量もまた、達成される脱硫の度合いに影響を及ぼし、平衡触媒における金属含量、特にバナジウム含量が低いと、脱硫の度合いはより大きくなる。以下の表17に示すように、本発明の触媒はバナジウム含量がかなり高い場合でもなお効果的であるが、E-触媒のバナジウム含量が1000 ppmより少ないと脱硫は非常に効果的になる。硫黄の減少は、製品の品質を向上させることだけでなく、精製装置のクラッキングされたガソリンの終点（または終留点）が重質ガソリンフラクションの硫黄含量によって制限されている場合には製品の収率を増加させることに対しても有効である。重質ガソリンフラクションの硫黄含量を減少させる有効かつ経済的な方法を提供することにより、ガソリンの終点は、高価な水素処理に頼ることを必要とせずに広くなり、その結果、精製所の経済に好ましい影響を及ぼす。後に水素処理が予定されている場合、より苛酷でない条件下での水素処理によっては除去することが難しい種々のチオフェンの誘導体を除去することもまた好ましい。

10

### 【0039】

#### 【実施例】

実施例1～7は金属を含むゼオライトの製造について述べたものである。

20

実施例1：亜鉛で交換したゼオライトの製造

表1に示すように、小孔の寸法を変えて、 $Zn^{2+}$ で交換された一連のゼオライトを製造した。最初に、 $SiO_2/Al_2O_3$ 比が26/1であるZSM-5、 $SiO_2/Al_2O_3$ 比が19/1であるMCM-49、 $SiO_2/Al_2O_3$ 比が35/1であるベータ、およびシリカを含むMCM-41を、アンモニウム交換および焼成によって、水素型となるように製造した。バルク $SiO_2/Al_2O_3$ 比が5.4である小さいユニット・セル・サイズのUSY (CBV600 USY、UCS2.438 nm)をPQから入手し、処理することなく使用した。亜鉛を、 $ZnCl_2$ 溶液を用いた水性交換によりH型のゼオライトに添加した。 $Zn$ で交換したゼオライトは、洗浄溶液に $Cl^-$ が含まれなくなるまで洗浄し、結合していないイオン種をすべて除去した。それから、ゼオライトを乾燥し、空気流中で540℃にて3時間焼成した。ゼオライトの小孔への $Zn$ 充填量は、0.9%  $Zn$ ～8.3%  $Zn$ の間で変化していた。 $Zn$ /ゼオライトの物理的性質を表1にまとめる。

30

### 【0040】

#### 【表1】

亜鉛/ゼオライト実施例の物理的性質

|                                 | Zn/ZSM-5 | Zn/MCM-49 | Zn/ベータ | Zn/USY | Zn/MCM-41 |
|---------------------------------|----------|-----------|--------|--------|-----------|
| 焼成された触媒                         |          |           |        |        |           |
| Zn 充填量, 重量%                     | 1.5      | 0.9       | 2.0    | 0.9    | 8.3       |
| Na, ppm                         | -        | -         | -      | 580    | -         |
| 表面積, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | 392      | 542       | 711    | 685    | 779       |
| アルファ                            | 1050     | 420       | 60     | 60     | -         |
| UCS, nm                         | -        | -         | -      | 2.438  | -         |
| 水蒸気で失活させた触媒 (815°C、4時間)         |          |           |        |        |           |
| 表面積, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | 290      | 362       | 187    | 534    | 545       |
| アルファ                            | 13       | 2         | 8      | 1      | -         |

10

## 【0041】

20

実施例2：バナジウムで交換したゼオライトの製造

表2に示すように、小孔の寸法を変えて、バナジウムで交換された一連のゼオライトを製造した。製造手順は、硫酸バナジルをバナジウム交換に用いたことを除いては、実施例1のそれと同様にした。ゼオライトへのバナジウムの充填量は0.1～1.1重量%Vの範囲にわたって変化している。

## 【0042】

X線光電子分光法(XPS)を用いて、V/USYにおけるVの酸化状態を評価した。未処理および水蒸気処理(またはスチーミング)したV/USYについて測定した結合エネルギーは、基準サンプル $\text{V}_2\text{O}_4$ および $\text{V}_2\text{O}_5$ のそれに近いものであった。XPSの結果は、V/USYにおけるバナジウム種が、IV～Vの範囲内にある酸化数(または酸化状態)を有していることを示唆している。それを十分に酸化すると、酸化状態は $\text{V}^{5+}$ に近づく。高温にてプロピレン/ $\text{N}_2$ ガス・ストリームを用いて還元すると、酸化状態は $\text{V}^{4+}$ に変化する(触媒特性に関するXPSを論じている、アイ、エム、キャンプベル(I. M. Campbell)の「表面における触媒作用(Catalysis at Surfaces)」、第4.4.4章、チャップマン・アンド・ホール(Chapman and Hall)社; ニューヨーク 1988年参照)。

30

## 【0043】

## 【表2】

バナジウム/ゼオライト実施例の物理的性質

|                                 | V/ZSM-5 | V/MCM-49 | V/ベータ | V/USY | V/MCM-41 |
|---------------------------------|---------|----------|-------|-------|----------|
| 焼成された触媒                         |         |          |       |       |          |
| V 充填量, 重量%                      | 0.2     | 0.4      | 0.8   | 1.1   | 0.1      |
| Na, ppm                         | 205     | -        | -     | 330   | -        |
| 表面積, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | 409     | 543      | 723   | 732   | 770      |
| アルファ                            | 950     | 430      | 840   | 20    | -        |
| UCS, Å                          | -       | -        | -     | 24.36 | -        |
| 水蒸気で失活させた触媒 (815°C、4時間)         |         |          |       |       |          |
| 表面積, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | 328     | 404      | 169   | 268   | 549      |
| アルファ                            | -       | -        | -     | 1     | -        |

10

## 【0044】

20

実施例3：鉄で交換したゼオライトの製造

表3に示すように、小孔の寸法を変えて、鉄で交換された一連のゼオライトを製造した。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が26/1であるZSM-5、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が19/1であるMCM-49、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が35/1であるベータ、およびバルク $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が5.4である小さいユニット・セル・サイズのUSY (CBV 600 USY、UCS 24.38 Å)を用いた。製造手順は、塩化鉄(III)を鉄交換に用いたことを除いては、実施例1のそれと同様にした。ゼオライトへのFeの充填量は、0.6~3.5重量% Feの範囲内で広く変化している。交換したゼオライトはすべて、水蒸気失活後も、表面積およびゼオライトの結晶性が良好に保持されることを示す。

## 【0045】

30

## 【表3】

鉄／ゼオライト実施例の物理的性質

|                                 | Fe/ZSM-5 | Fe/MCM-49 | Fe/ベータ | Fe/USY |
|---------------------------------|----------|-----------|--------|--------|
| 焼成された触媒                         |          |           |        |        |
| Fe 充填量, 重量%                     | 0.6      | 1.2       | 2.0    | 3.5    |
| 表面積, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | 402      | 586       | 704    | 771    |
| アルファ                            | 1540     | 320       | 140    | 20     |
| UCS, Å                          | -        | -         | -      | 24.35  |
| 水蒸気で失活させた触媒 (815°C、4時間)         |          |           |        |        |
| 表面積, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | 322      | 456       | 419    | 509    |
| アルファ                            | 1.4      | 1.9       | 1.7    | 0.8    |

40

## 【0046】

50

## 実施例 4：コバルトで置換されたゼオライトの製造

表 4 に示すように、小孔の寸法を変えて、コバルトで固相交換された一連のゼオライトを製造した。交換処理の手順は、リ (Li) らが「アプライド・カタリシス A (Applied Catalysis A)」(150, 1997 231~242 頁) で発表した実験を利用した手順とした。26/1 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> の比の ZSM-5、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が 450/1 であるケイ素を含む ZSM-5、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が 35/1 であるベータ、バルク SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が 5.4 である USY (グレース (Grace) の Z14 USY、UCS 24.52 Å)、およびケイ素を含む MCM-41 を使用した。アルドリッチ (Aldrich) から入手した CoCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O (28.2 g) を細かくすりつぶして、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が 26/1 である ZSM-5 結晶 (50 g) と混合し、それから混合物を一緒に軽くすりつぶした。CoCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O の重量は、Co 対 ZSM-5 の Al 含量のモル比 2:1 に相当する。混合物を、おおいを有するセラミック製の皿に入れ、370℃にて大気下で 6 時間焼成した。焼成した生成物を、DI (脱イオン化した) 水に入れて、そのまま 10 分間置き、濾過し、そして DI 水で洗浄溶液が Cl<sup>-</sup> を含まなくなるまで洗浄した。それから、フィルター・ケーキを乾燥し、大気中で 540℃にて 3 時間焼成した。他のゼオライトに関する製造手順は、USY について Co:Al のモル比を 0.5:1 とし、ケイ素を含むゼオライトについては過剰の Co を用いたことを除いては、Co/ZSM-5 の製造手順と同様であった。ゼオライトに充填した Co は 1.5~3.2 重量%の範囲内にある。交換したゼオライトはすべて、水蒸気失活後、表面積およびゼオライトの結晶性が良好に保持されることを示す。

【0047】

【表 4】

コバルト／ゼオライト実施例の物理的性質

|                                     | Co/ZSM-5<br>(26/1) | Co/ZSM-5<br>(450/1) | Co/ベータ | Co/USY | Co/MCM-41 |
|-------------------------------------|--------------------|---------------------|--------|--------|-----------|
| 焼成された触媒                             |                    |                     |        |        |           |
| Co 充填量, 重量%                         | 3.2                | 2.2                 | 1.9    | 2.1    | 1.5       |
| Na, ppm                             | 125                | 110                 | 160    | 1380   | 120       |
| 表面積, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> | 363                | 410                 | 739    | 776    | 738       |
| アルファ                                | 200                | 40                  | 94     | 108    | 0         |
| 水蒸気で失活させた触媒 (815℃、4 時間)             |                    |                     |        |        |           |
| 表面積, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> | 284                | 378                 | 182    | 197    | 409       |
| アルファ                                | 3                  | 4                   | 3      | 0      | 0         |

【0048】

## 実施例 5：ガリウムで交換したゼオライトの製造

表 5 に示すように、小孔の寸法を変えて、ガリウムで交換された一連のゼオライトを製造した。SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が 26/1 である ZSM-5、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が 19/1 である MCM-49、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が 35/1 であるベータ、およびバルク SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が 5.4 である小さいユニット・セル・サイズの USY (グレース (Grace) の Z14 USY、UCS 2.452 nm) を使用した。製造手順は、硝酸ガリウム (III) をガリウム交換に用いたことを除いては、実施例 1 のそれ

と同様にした。ゼオライトへのGaの充填量は、0.7～5.6重量%Gaの範囲にわたって変化している。交換したゼオライトはすべて、水蒸気失活後、表面積およびゼオライトの結晶性が良好に保持されることを示す。

【0049】

【表5】

ガリウム／ゼオライト実施例の物理的性質

|                                 | Ga/ZSM-5 | Ga/MCM-49 | Ga/ベータ | Ga/USY |
|---------------------------------|----------|-----------|--------|--------|
| 焼成された触媒                         |          |           |        |        |
| Ga 充填量, 重量%                     | 0.7      | 1.2       | 3.1    | 5.6    |
| 表面積, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | 403      | 571       | 708    | 788    |
| アルファ                            | 1700     | 320       | 60     | -      |
| UCS, nm                         | -        | -         | -      | 2.450  |
| 水蒸気で失活させた触媒 (815℃、4時間)          |          |           |        |        |
| 表面積, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | 331      | 429       | 244    | 714    |
| アルファ                            | 3        | 40        | 18     | -      |

10

20

【0050】

実施例6：骨格Feを含むZSM-5ゼオライトの製造

骨格Fe含量を変化させた[Fe]ZSM-5ゼオライトのサンプルを最初に、窒素下で480℃にて3時間焼成した。N<sub>2</sub>で焼成した[Fe]ZSM-5サンプルは1Mの酢酸アンモニウム溶液を（ゼオライト1gにつき10cc）用いて、65℃にて1時間、アンモニウム交換し、濾過し、脱イオン化した水で洗浄した。アンモニウム交換をもう一度繰り返し、それからフィルター・ケーキを乾燥し、空气中で540℃にて6時間焼成した。H型[Fe]ZSM-5サンプルの物理的性質を表6にまとめる。交換したゼオライトはすべて、水蒸気失活後、表面積およびゼオライトの結晶性が良好に保持されることを示す。

30

【0051】

【表6】

鉄／ゼオライト実施例の物理的性質



|                                 | [Fe]ZSM-5 | [Fe]ZSM-5 | [Fe]ZSM-5 | [Fe]ZSM-5 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 焼成された触媒                         |           |           |           |           |
| Fe 充填量, 重量%                     | 2.4       | 4.4       | 6.2       | 10.4      |
| Al, 重量%                         | 0.53      | 0.23      | 0.29      | 0.34      |
| Na, 重量%                         | 0.012     | 0.036     | 0.052     | 1.3       |
| 表面積, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | -         | 385       | 375       | 243       |
| アルファ                            | 26        | 8         | 4         | 1         |
| 水蒸気で失活させた触媒 (815℃、4時間)          |           |           |           |           |
| 表面積, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | 335       | 354       | 338       | 194       |

10

## 【0052】

実施例7：骨格金属を含むMeAPOモレキュラー・シーブ

金属を含むAlPO-11およびAlPO-5を、UOP(MeAPO)から得た。それらは、評価の前に100%水蒸気中で815℃にて4時間水蒸気処理した。表7に示した物理的性質は、FeAPO-5およびZnAPO-5がFeAPO-11およびMnAPO-5よりも優れた水熱安定性を有することを示している。

20

## 【0053】

## 【表7】

MeAPOモレキュラー・シーブの物理的性質

|                                 | FeAPO-11 | MnAPO-5 | FeAPO-5 | ZnAPO-5 |
|---------------------------------|----------|---------|---------|---------|
| 焼成された触媒                         |          |         |         |         |
| 金属充填量, 重量%                      | 2.3%Fe   | 0.3%Mn  | 2.1%Fe  | 0.3%Zn  |
| Na, ppm                         | 160      | <50     | <50     | 120     |
| 表面積, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | 227      | 371     | 372     | 345     |
| アルファ                            | 0.5      | 1.4     | 1.1     | 2.6     |
| 水蒸気で失活させた触媒 (815℃、4時間)          |          |         |         |         |
| 表面積, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | 6        | 7       | 134     | 186     |

30

40

## 【0054】

実施例8：バナジウム／アルミナおよび亜鉛／アルミナ触媒の製造

この実施例においては、金属／ゼオライト系の特徴を示すべく、触媒を参照ケースとして製造してバナジウムを含浸させたアルミナ触媒と比較した（後述の実施例16参照）。

## 【0055】

1. V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の製造

擬似ペーマイト (pseudoboehmite；またはプソイドペーマイト) のアモルファス・アルミナを、アルミナの水性スラリーを噴霧乾燥して流動性の触媒粒子にした。

50

噴霧乾燥した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子は $200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ の表面積を有するものであった。これに、シュウ酸バナジウムを含む溶液を用いてバナジウムを、バナジウムが1重量%になるように含浸させた。シュウ酸バナジウム溶液（6重量%のV）は、15 gのシュウ酸と9.5 gの $\text{V}_2\text{O}_5$ を脱イオン化した70 gの $\text{H}_2\text{O}$ 中で加熱して作製した。混合物は、全ての $\text{V}_2\text{O}_5$ が反応して溶解するまで加熱した。得られたバナジウムの溶液に追加の $\text{H}_2\text{O}$ を加えて、溶液全体を100 gとした。8.3 gの6%バナジウム溶液を $\text{H}_2\text{O}$ で48 mlに希釈し、これを噴霧乾燥した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子（乾燥量基準（dry basis）で99 g）に含浸させて触媒の小孔を満たした。この材料はそれから100℃にて2時間乾燥させた。

## 【0056】

10

2. Zn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒の製造

$200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ の表面積を有する噴霧乾燥した $\text{Al}_2\text{O}_3$ に、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液を用いてZnを含浸させ、Znが10重量%となるようにした。87.5 gの $\text{Al}_2\text{O}_3$ （乾燥量基準）に、45.5 gの $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が十分な量の $\text{H}_2\text{O}$ に溶解して成る49 mlの溶液を含浸させた。材料は100℃にて2時間乾燥させ、それから650℃にて2時間焼成した。

## 【0057】

## 【表8】

V/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  および Zn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加剤の物理的性質

|                                 | Zn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ | V/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ |
|---------------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 焼成された触媒                         |                             |                            |
| 金属充填量, 重量%                      | 9.1%Zn                      | 0.95%V                     |
| 表面積, $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ | 162                         | 173                        |

20

## 【0058】

以下の実施例、即ち、実施例9～15は、本発明の硫黄除去添加剤を用いた、改良された接触分解プロセスを示す。

30

## 【0059】

実施例9：亜鉛で交換したゼオライトの流動接触分解の評価

実施例1のZn/ゼオライトをペレットにし、平均粒子寸法が約7マイクロメートル（T）となるような大きさに形成し、それからマッフル炉で815℃にて4時間水蒸気処理をして、FCCユニットにおける触媒失活に擬した。水蒸気処理したZn/ゼオライト・ペレット10重量%を、ダブリュ・アール・グレース（W. R. Grace）から入手したFCC触媒Super Nova D（商品名）を水蒸気で失活させたものと混合した。Super Nova Dは770℃にて20時間、50%の水蒸気で失活させた。

## 【0060】

40

添加剤は、軽油のクラッキング活性および選択性について、ASTMの微小活性試験（microactivity test；またはマイクロアクティビティテスト）（ASTM手順D-3907）を用いて試験した。減圧軽油フィード原料の性質を以下の表に示す。転化率の範囲は軽油に対する触媒の比を変化させることにより調べ、反応は525℃で行った。各物質収支からのガソリン範囲の製品は、ガソリンのS濃度を決定するために、硫黄GC（ガスクロマトグラフィー）（AED）を用いて分析した。ガソリンの蒸留カットポイントの変動と関係するS濃度の実験誤差を減らすために、合成原油（syncrude）におけるチオフェンから $\text{C}_4$ -チオフェンまでの範囲にわたるS種（ベンゾチオフェンおよび沸点のより高いS種を除く）の量を測定し、合計を「分留ガソリン（cut-gasoline）のS」と定義した。

50

## 【0061】

減圧軽油フィードの性質

装入原料の性質

|               |         |
|---------------|---------|
| A P I 比重      | 2 6 . 6 |
| アニリン点 (°C)    | 8 3     |
| C C R (重量%)   | 0 . 2 3 |
| 硫黄 (重量%)      | 1 . 0 5 |
| 窒素 (p p m)    | 6 0 0   |
| 塩基性窒素 (p p m) | 3 1 0   |
| N i (p p m)   | 0 . 3 2 |
| V (p p m)     | 0 . 6 8 |
| F e (p p m)   | 9 . 1 5 |
| C u (p p m)   | 0 . 0 5 |
| N a (p p m)   | 2 . 9 3 |

蒸留

|                  |       |
|------------------|-------|
| I B P (°C)       | 1 8 0 |
| 5 0 重量% (°C)     | 3 8 0 |
| 9 9 . 5 重量% (°C) | 6 1 0 |

## 【0062】

触媒の性能を表9にまとめる。表中、製品の選択性は、一定の転化率、220℃-の物質 20  
へのフィードの65重量%または70重量%の転化率に内挿されている。

## 【0063】

## 【表9】

亜鉛／ゼオライト実施例の接触分解性能

|                                       | 基本<br>ケース | + 1 0 %<br>Zn/ZSM-<br>5 | + 1 0 %<br>Zn/MCM-<br>41 | 基本<br>ケース | + 1 0 %<br>Zn/MCM-<br>49 | + 1 0 %<br>Zn/ベータ |
|---------------------------------------|-----------|-------------------------|--------------------------|-----------|--------------------------|-------------------|
| ゼオライトのみの<br>Zn 充填量、重量%                | データ<br>なし | 1.5                     | 8.3                      | データ<br>なし | 0.9                      | 2.0               |
| MAT 製品収率                              |           |                         |                          |           |                          |                   |
| 転化率、重量%                               | 65        | 65                      | 65                       | 70        | 70                       | 70                |
| 触媒／油                                  | 2.4       | 2.3                     | 2.4                      | 3.2       | 3.2                      | 3.1               |
| H <sub>2</sub> 収率、重量%                 | 0.05      | +0.02                   | +0                       | 0.06      | +0.04                    | +0.13             |
| C <sub>1</sub> +C <sub>2</sub> ガス、重量% | 1.1       | +0.4                    | -0.1                     | 1.4       | +0.3                     | +0                |
| 全体の C <sub>3</sub> ガス、重<br>量%         | 4.1       | +3.7                    | +0                       | 4.8       | +1.9                     | +0.8              |
| C <sub>3</sub> =収率、重量%                | 3.5       | +3.1                    | +0                       | 4.1       | +1.3                     | +0.7              |
| 全体の C <sub>4</sub> ガス、重<br>量%         | 8.4       | +3.4                    | +0                       | 9.6       | +2.2                     | +1.2              |
| C <sub>4</sub> =収率、重量%                | 4.4       | +1.3                    | +0                       | 4.8       | +0.2                     | +0.5              |
| IC <sub>4</sub> 収率、重量%                | 1.0       | +1.8                    | +0                       | 4.0       | +1.7                     | +0.6              |
| C <sub>5</sub> + ガソリン、重<br>量%         | 48.9      | -8.0                    | -0.4                     | 50.8      | -5.5                     | -3.0              |
| LFO、重量%                               | 29.5      | -0.8                    | -0.1                     | 24.9      | -0.2                     | -0.3              |
| HFO、重量%                               | 5.52      | +0.8                    | +0                       | 4.6       | +0.1                     | +0.3              |
| コークス、重量%                              | 2.2       | +0.4                    | +0                       | 2.6       | +0.9                     | +0.8              |
| カット・ガソリンの<br>S、p p m                  | 502       | 394                     | 453                      | 374       | 328                      | 284               |
| カット・ガソリンの<br>S の減少 %                  | ベース       | 21.4                    | 9.6                      | ベース       | 12.4                     | 24.3              |
| ガソリンの S の減少、<br>フィード基準 %              | ベース       | 34.2                    | 9.0                      | ベース       | 21.8                     | 28.7              |

## 【 0 0 6 4 】

表 9 の最初の 3 つの列は、ガソリンの硫黄を減少させるためにゼオライト結晶 1 0 重量 % を一般的な F C C 触媒と混合した場合に、Z n<sup>2+</sup> で交換した Z S M-5 および M C M-4 1 ゼオライトによる性能の向上を要約している。ガソリンの硫黄濃度は、Z n / Z S M-5 ゼオライトによって 2 1 . 4 % 減少し、Z n / M C M-4 1 によって 9 . 6 % 減少している。Z n / Z S M-5 は、ガソリンおよび L C O 範囲の物質のうち幾らかを C<sub>3</sub> およ

10

20

30

40

50

びC4オレフィンならびにイソブタンに転化している。これらの価値あるC3およびC4成分は一般にガソリン範囲の製品にアルキル化され、それからガソリン・プールに戻されてブレンドされる。したがって、潜在的なアルキレート収量を含めれば、正味のガソリン体積はそれほど減少しない。

**【0065】**

種々のゼオライトによるガソリンの体積損失を考慮するために、フィードのSに基づく脱硫効率もまた比較した。脱硫効果を再計算してガソリンの体積損失を含めた場合、Zn/ZSM-5は34%のSの減少をもたらし、Zn/MCM-41は9%の減少をもたらした。我々は、水素およびコークスの収率の僅かな増加を観察した。Zn/MCM-41の性能が結果的に劣っていることは、金属サイトと同様に酸サイトもガソリンの硫黄を減少させるのに必要とされることを示している。

10

**【0066】**

Znで交換されたMCM-49およびベータゼオライトもまた、FCC条件でガソリンの硫黄の減少させる潜在能力を示した(表9)。ガソリンのSの濃度は、Zn/MCM-49によって12%減少し、Zn/ベータによって24%減少した。当該結果を再計算してガソリンの体積損失を含めた場合、Zn/MCM-49は22%のSの減少をもたらし、Zn/ベータは29%の減少をもたらした。水素およびコークス収率の増加は並程度にすぎなかったことが観察された。

**【0067】**

実施例10：バナジウムで交換したゼオライトの流動接触分解の評価

20

実施例2のバナジウムで交換したゼオライトをペレットにし、平均粒子寸法が約70 $\mu$ mとなるような大きさに形成し、それからマッフル炉で815 $^{\circ}$ Cにて4時間水蒸気処理をした。水蒸気処理したV/ZSM-5、V/MCM-49およびV/ベータのペレット10重量%を、ダブリュ・アール・グレース(W. R. Grace)から入手したFCC触媒Super Nova D(商品名)を水蒸気で失活させたものと混合した。また、水蒸気で失活させたV/USYペレット触媒を、FCCユニットからの平衡触媒(Ecat)と混合した。平衡触媒は、非常に小さい金属濃度を有する(120ppmのVおよび60ppmのNi)。V/ゼオライトの性能を表10にまとめる。

**【0068】****【表10】**

30

バナジウム/ゼオライトの接触分解性能

|                          | 基本<br>ケース | 水蒸気処理した F C C 触媒   |                     |                  | E - 触媒    |                  |
|--------------------------|-----------|--------------------|---------------------|------------------|-----------|------------------|
|                          |           | + 1 0 %<br>V/ZSM-5 | + 1 0 %<br>V/MCM-49 | + 1 0 %<br>V/ベータ | 基本<br>ケース | + 1 0 %<br>V/USY |
| ゼオライトのみの<br>V 充填量、重量%    | データなし     | 0.2                | 0.4                 | 0.8              | データなし     | 2.0              |
| MAT 製品収率                 |           |                    |                     |                  |           |                  |
| 転化率、重量%                  | 70        | 70                 | 70                  | 70               | 70        | 70               |
| 触媒／油                     | 3.7       | 3.3                | 3.6                 | 3.4              | 4.2       | 3.1              |
| H 2 収率、重量%               | 0.07      | +0.03              | +0.01               | +0.1             | 0.04      | +0.13            |
| C1+C2 ガス、重量%             | 1.5       | +1.3               | +0.2                | +0               | 1.6       | +0.03            |
| 全体の C3 ガス、重量%            | 4.9       | +6.5               | +1.7                | +1.0             | 5.4       | -0.3             |
| C3=収率、重量%                | 4.0       | +4.9               | +1.2                | +0.8             | 4.4       | -0.5             |
| 全体の C4 ガス、重量%            | 10.2      | +5.5               | +2.2                | +1.2             | 10.5      | -0.7             |
| C4=収率、重量%                | 4.7       | +1.5               | +0.5                | +0.7             | 4.9       | -0.7             |
| IC4 収率、重量%               | 4.6       | +3.5               | +1.5                | +0.5             | 4.8       | -0.1             |
| C5+ ガソリン、重量%             | 50.0      | -14.4              | -3.8                | -2.9             | 49.3      | +0.4             |
| LFO、重量%                  | 25.6      | -0.9               | -0.3                | -0.4             | 25.6      | -0.5             |
| HFO、重量%                  | 4.4       | +0.9               | +0.3                | +0.4             | 4.4       | +0.5             |
| コークス、重量%                 | 3.2       | +0.9               | +0.4                | +0.6             | 3.2       | +0.2             |
| カット・ガソリンの<br>S、p p m     | 412       | 370                | 344                 | 243              | 505       | 127              |
| カット・ガソリンの<br>S の減少 %     | ベース       | 10.1               | 16.6                | 41.0             | ベース       | 74.8             |
| ガソリンの S の減少、<br>フィード基準 % | ベース       | 35.9               | 22.8                | 44.4             | ベース       | 74.6             |

## 【 0 0 6 9 】

バナジウムで水性交換されたゼオライトは、MAT 評価において、ガソリンの S の減少に非常に効果的であった。水蒸気で失活させた後のベースのクラッキング触媒に V / Z S M - 5、V / M C M - 4 9、V / ベータおよび V / U S Y ( 0 . 8 %) を 1 0 重量% 混合したものは、それぞれ 1 0 %、1 7 %、4 1 % および 7 5 % のガソリンの S の減少が観察さ

10

20

30

40

50

れるという、好ましい結果をもたらした（ガソリンのS濃度基準）。当該結果を再計算してガソリンの体積損失を含めた場合、V/ZSM-5、V/ベータおよびV/USYはすべて有望であると考えられる。水素およびコークス収率の増加は並程度にすぎなかったことが観察された。

【0070】

実施例11：鉄で交換したゼオライトの流動接触分解の評価

実施例3の鉄で交換したゼオライトをペレットにし、平均粒子寸法が約70 $\mu$ mとなるような大きさに形成し、それからマッフル炉で815 $^{\circ}$ Cにて4時間水蒸気処理をし、FCCユニットにおける平衡時の性能に擬した。Fe/MCM-49、Fe/ベータおよびFe/USYのペレット10重量%を、FCCユニットからの平衡触媒と混合した。平衡触媒は、非常に小さい金属濃度を有する（120ppmのVおよび60ppmのNi）。Fe/ゼオライトの性能を表11にまとめる。

10

【0071】

【表11】

鉄/ゼオライト実施例の接触分解性能

|                               | E-触媒<br>の基本<br>ケース | +10%<br>Fe/MCM-49 | +10%<br>Fe/ベータ | +10%<br>Fe/USY |
|-------------------------------|--------------------|-------------------|----------------|----------------|
| ゼオライトの Fe<br>充填量、重量%          | データなし              | 1.2               | 2.0            | 3.5            |
| MAT 製品収率                      |                    |                   |                |                |
| 転化率、重量%                       | 65                 | 65                | 65             | 65             |
| 触媒／油                          | 3.0                | 4.3               | 3.4            | 2.0            |
| H <sub>2</sub> 収率、重量%         | 0.03               | +0.07             | +0.15          | +0.19          |
| C1+C2 ガス、重量%                  | 1.0                | +0.5              | +0.2           | +0             |
| 全体の C <sub>3</sub> ガス、重<br>量% | 4.2                | +2.7              | +1.9           | -0.3           |
| C <sub>3</sub> =収率、重量%        | 3.5                | +1.5              | +1.5           | -0.4           |
| 全体の C <sub>4</sub> ガス、重<br>量% | 9.3                | +4.0              | +2.1           | -0.8           |
| C <sub>4</sub> =収率、重量%        | 4.7                | -0.1              | +0.9           | -1.0           |
| i-C <sub>4</sub> 収率、重量%       | 4.0                | +3.5              | +1.1           | +0.1           |
| C <sub>5</sub> + ガソリン、重<br>量% | 47.9               | -9.6              | -6.1           | -0.8           |
| LFO、重量%                       | 29.7               | -1.7              | -0.3           | -0.1           |
| HFO、重量%                       | 5.4                | +1.7              | +0.3           | +0.1           |
| コークス、重量%                      | 2.5                | +2.5              | +1.9           | +1.6           |
| カット・ガソリンの<br>S、ppm            | 566                | 395               | 347            | 283            |
| カット・ガソリンの<br>S の減少 %          | ベース                | 30.2              | 38.7           | 50.0           |
| ガソリンの S の減少、<br>フィード基準 %      | ベース                | 44.2              | 46.4           | 50.9           |

## 【0072】

鉄で交換したゼオライトもまた、MAT 評価において、ガソリンの S の減少に効果的である。平衡 FCC 触媒に Fe/MCM-49、Fe/ベータおよび Fe/USY を 10 重量% 混合したものは、それぞれ 30%、39% および 50% のガソリンの S の減少をもたらした（ガソリンの S 濃度基準）。当該結果を再計算してガソリンの体積損失を含めた場合

10

20

30

40

50



、Fe/MCM-49、Fe/ベータおよびFe/USYは、それぞれ44%、46%および51%、ガソリンのSを減少させた。Fe/MCM-49およびFe/ベータは、相当量のガソリンおよびLCO範囲製品をC3およびC4オレフィンならびにパラフィンに転化した。Fe/USYは液体の収率を維持し、僅かにC3およびC4オレフィンの収率を減少させた。

【0073】

上記の収率構造は、硫黄の少ないガソリンに加えてFCCからのC<sub>4</sub>-オレフィンおよびイソパラフィンの増加が望まれる場合には、金属で交換されたZSM-5、MCM-49およびベータが好ましい脱硫添加剤であることを示唆している。金属で交換されたUSY触媒は、ガソリンの収率を最大にすることがより望まれる場合に、好ましいものであり得る。

10

【0074】

実施例12：コバルトで交換されたゼオライトの流動接触分解の評価

実施例4のコバルトで固相交換されたゼオライトをペレットにし、平均粒子寸法が約70μmとなるような大きさに形成し、それからマッフル炉で815℃にて4時間水蒸気処理をして、FCCユニットにおける平衡時の性能に擬した。水蒸気処理したゼオライトのペレット10重量%を、FCCユニットからの平衡触媒と混合した。平衡触媒は、非常に小さい金属濃度を有する(120ppmのVおよび60ppmのNi)。Co/ゼオライトの性能を表12にまとめる。

【0075】

20

【表12】

コバルト/ゼオライト実施例の接触分解性能

|                               | E-触媒<br>の基本<br>ケース | +10%<br>Co/ZSM-<br>5<br>(26/1) | +10%<br>Co/ZSM-<br>5<br>(450/1) | +10%<br>Co/USY | +10%<br>Co/MCM-<br>41 |
|-------------------------------|--------------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------|-----------------------|
| ゼオライトの Co<br>充填量、重量%          | データなし              | 3.2                            | 2.2                             | 2.1            | 1.5                   |
| MAT 製品収率                      |                    |                                |                                 |                |                       |
| 転化率、重量%                       | 72                 | 72                             | 72                              | 72             | 72                    |
| 触媒／油                          | 3.7                | 3.5                            | 3.8                             | 2.3            | 4.0                   |
| H <sub>2</sub> 収率、重量%         | 0.04               | +0.19                          | +0.07                           | +0.09          | +0.14                 |
| C1+C2 ガス、重量%                  | 1.7                | +1.2                           | +0.1                            | +0.4           | +0.1                  |
| 全体の C <sub>3</sub> ガス、重<br>量% | 5.8                | +4.9                           | +1.6                            | +0.2           | +0.1                  |
| C <sub>3</sub> =収率、重量%        | 4.9                | +3.5                           | +1.4                            | -0.6           | +0.1                  |
| 全体の C <sub>4</sub> ガス、重<br>量% | 11.4               | +3.9                           | +1.7                            | -0.2           | +0.2                  |
| C <sub>4</sub> =収率、重量%        | 5.6                | +0.9                           | +0.9                            | -1.6           | +0.3                  |
| IC <sub>4</sub> 収率、重量%        | 5.0                | +2.6                           | +0.7                            | +0.9           | -0.1                  |
| C <sub>5</sub> + ガソリン、重<br>量% | 50.0               | -12.0                          | -3.7                            | -1.4           | -0.9                  |
| LFO、重量%                       | 24.0               | -1.1                           | -0.3                            | -0.6           | +0                    |
| HFO、重量%                       | 4.0                | +1.1                           | +0.3                            | +0.6           | +0                    |
| コークス、重量%                      | 3.0                | +1.7                           | +0.3                            | +0.9           | +0.6                  |
| カット・ガソリンの<br>S、ppm            | 502                | 409                            | 337                             | 305            | 414                   |
| カット・ガソリンの<br>Sの減少 %           | ベース                | 18.5                           | 32.9                            | 39.2           | 17.5                  |
| ガソリンのSの減少、<br>フィード基準 %        | ベース                | 38.1                           | 37.9                            | 40.8           | 19.1                  |

## 【0076】

これらの結果は、コバルトで交換したゼオライトもまた、MAT評価において、ガソリンのSの減少に効果的であることを示している。平衡FCC触媒にCo/ZSM-5(26/1)、Co/ZSM-5(450/1)、Co/USYおよびCo/MCM-41を10重量%混合したものは、それぞれ19%、33%、39%および18%のガソリンのS

10

20

30

40

50

の減少をもたらした（ガソリンのS濃度基準）。当該結果を再計算してガソリンの体積損失を含めた場合、ガソリンのSはそれぞれ、38%、38%、41%および19%減少した。

【0077】

実施例13：ガリウムで交換されたゼオライトの流動接触分解の評価

実施例5のガリウムで交換されたベータおよびUSYゼオライトをペレットにし、平均粒子寸法が約70 $\mu$ mとなるような大きさに形成し、それからマッフル炉で815℃にて4時間水蒸気処理をして、FCCユニットにおける平衡時の性能に擬した。ゼオライトのペレット10重量%を、FCCユニットからの平衡触媒と混合した。平衡触媒は、非常に小さい金属濃度を有する（120ppmのVおよび60ppmのNi）。Ga／ゼオライトの性能を表13にまとめる。

10

【0078】

【表13】

ガリウム／ゼオライト実施例の接触分解性能

|                                       | E-触媒の<br>基本ケース | +10%<br>Ga/ベータ | +10%<br>Ga/USY |
|---------------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| ゼオライトの Ga<br>充填量、重量%                  | データなし          | 3.1            | 5.6            |
| MAT 製品収率                              |                |                |                |
| 転化率、重量%                               | 70             | 70             | 70             |
| 触媒／油                                  | 3.3            | 3.3            | 2.4            |
| H <sub>2</sub> 収率、重量%                 | 0.04           | +0.15          | +0.22          |
| C <sub>1</sub> +C <sub>2</sub> ガス、重量% | 1.5            | +0.1           | +0.1           |
| 全体の C <sub>3</sub> ガス、重<br>量%         | 5.7            | +0.6           | -0.2           |
| C <sub>3</sub> =収率、重量%                | 4.8            | +0.5           | -0.4           |
| 全体の C <sub>4</sub> ガス、重<br>量%         | 11.5           | +0.8           | -0.6           |
| C <sub>4</sub> =収率、重量%                | 5.6            | +0.6           | -0.9           |
| IC <sub>4</sub> 収率、重量%                | 4.9            | +0.2           | +0.2           |
| C <sub>5</sub> + ガソリン、重<br>量%         | 48.5           | -2.4           | -1.0           |
| LFO、重量%                               | 25.3           | +0.3           | -0.6           |
| HFO、重量%                               | 4.7            | +0.3           | +0.6           |
| コークス、重量%                              | 2.6            | +0.8           | +1.4           |
| カット・ガソリンの<br>S、ppm                    | 505            | 440            | 320            |
| カット・ガソリンの<br>Sの減少 %                   | ベース            | 13             | 36             |
| ガソリンのSの減少、<br>フィード基準 %                | ベース            | 17             | 38             |

10

20

30

40

## 【0079】

これらの結果によって示されるように、ガリウムで交換したゼオライトもまた、FCC条件にてガソリンの硫黄を減少させる。平衡FCC触媒にGa/ベータおよびGa/USYを10重量%混合したものは、13%および36%のガソリンのSの減少をもたらした（ガソリンのS濃度基準）。

## 【0080】

50

実施例 14：骨格 Fe を含む ZSM-5 ゼオライトの流動接触分解の評価

実施例 6 の骨格 Fe を含む [Fe] ZSM-5 ゼオライトをペレットにし、平均粒子寸法が約 70  $\mu\text{m}$  となるような大きさに形成し、それからマッフル炉で 815  $^{\circ}\text{C}$  にて 4 時間水蒸気処理をして、FCC ユニットにおける平衡時の性能に擬した。ゼオライトのペレット 10 重量%を、FCC ユニットからの平衡触媒と混合した。平衡触媒は、非常に小さい金属濃度を有する (120 ppm の V および 60 ppm の Ni)。[Fe] ZSM-5 の性能を表 14 にまとめる。

【0081】

【表 14】

[Fe] ZSM-5 実施例の接触分解性能

|                          | 基本<br>ケース | + 1 0 %<br>[Fe]ZSM-<br>5 | + 1 0 %<br>[Fe]ZSM-5 | + 1 0 %<br>[Fe]ZSM-5 |
|--------------------------|-----------|--------------------------|----------------------|----------------------|
| ゼオライトの Fe<br>充填量、重量%     | データなし     | 4.4                      | 6.2                  | 10.4                 |
| MAT 製品収率                 |           |                          |                      |                      |
| 転化率、重量%                  | 70        | 70                       | 70                   | 70                   |
| 触媒／油                     | 3.3       | 3.2                      | 3.1                  | 3.5                  |
| H <sub>2</sub> 収率、重量%    | 0.03      | +0.06                    | +0.07                | +0.07                |
| C1+C2 ガス、重量%             | 1.4       | +0.4                     | +0.2                 | +0.1                 |
| 全体の C3 ガス、重<br>量%        | 5.4       | +0.7                     | +0.3                 | +0.1                 |
| C3=収率、重量%                | 4.5       | +0.5                     | +0.1                 | +0.1                 |
| 全体の C4 ガス、重<br>量%        | 10.8      | +0.8                     | +0.3                 | +0.2                 |
| C4=収率、重量%                | 5.3       | +0.2                     | +0                   | +0.2                 |
| IC4 収率、重量%               | 4.6       | +0.4                     | +0.2                 | +0                   |
| C5+ ガソリン、重<br>量%         | 49.6      | -2.1                     | -0.9                 | -0.6                 |
| LFO、重量%                  | 25.8      | -0.6                     | -0.6                 | -0.2                 |
| HFO、重量%                  | 4.2       | +0.6                     | +0.6                 | +0.2                 |
| コークス、重量%                 | 2.6       | +0.5                     | +0.3                 | +0.4                 |
| カット・ガソリンの<br>S、p p m     | 495       | 246                      | 326                  | 453                  |
| カット・ガソリンの<br>Sの減少 %      | ベース       | 54.1                     | 39.0                 | 15.2                 |
| ガソリンの S の減少、<br>フィード基準 % | ベース       | 56.1                     | 40.2                 | 16.2                 |

## 【 0 0 8 2 】

骨格 Fe を含む Z S M - 5 は、これらの M A T 評価において、ガソリンの S の減少に効果的である。平衡 F C C 触媒に [ F e ] Z S M - 5 を混合したものは、骨格 F e の含量に応じて、5 4 %、3 9 %、および 1 5 % のガソリンの S の減少を示した（ガソリンの S 濃度基準）。4 % の F e を含む Z S M - 5 は、最も好ましい脱硫活性を示した。H<sub>2</sub> およびコークスの収率は、脱硫性能とともに僅かに増加した。[ F e ] Z S M - 5 のサンプルは、

10

20

30

40

50

低いガソリン体積損失を示し、また、コークスおよび水素の収率の僅かな増加を示した。

【0083】

実施例15：骨格金属を含むMeAPOモレキュラー・シーブの流動接触分解の評価

実施例7の骨格鉄を含むFeAPO-5モレキュラー・シーブをペレットにし、平均粒子寸法が約70 $\mu$ mとなるような大きさに形成し、それからマッフル炉で815℃にて4時間水蒸気処理をして、FCCユニットにおける平衡時の性能に擬した。FeAPO-5のペレット10重量%を、FCCユニットからの平衡触媒と混合した。平衡触媒は、非常に小さい金属濃度を有する（120ppmのVおよび60ppmのNi）。FeAPO-5の性能を表15にまとめる。

【0084】

10

【表15】

FeAPO-5モレキュラー・シーブの接触分解性能

|                          |             |                 |
|--------------------------|-------------|-----------------|
|                          | 基本の<br>E-触媒 | +10%<br>FeAPO-5 |
| モレキュラー・シーブの<br>金属充填量、重量% | データなし       | 2.1%Fe          |
| MAT 製品収率                 |             |                 |
| 転化率、重量%                  | 70          | 70              |
| 触媒/油                     | 3.2         | 3.1             |
| H <sub>2</sub> 収率、重量%    | 0.03        | +0.02           |
| C1+C2 ガス、重量%             | 1.4         | +0.3            |
| 全体の C3 ガス、重量%            | 5.4         | +0.6            |
| C3=収率、重量%                | 4.5         | +0.2            |
| 全体の C4 ガス、重量%            | 10.9        | +1.4            |
| C4=収率、重量%                | 5.5         | +0.1            |
| i-C <sub>4</sub> 収率、重量%  | 4.6         | +1.2            |
| C5+ ガソリン、重量%             | 49.5        | -2.7            |
| LFO、重量%                  | 25.7        | -1.0            |
| HFO、重量%                  | 4.3         | +1.0            |
| コークス、重量%                 | 2.6         | +0.5            |
| カット・ガソリンのS、<br>ppm       | 482         | 336             |
| カット・ガソリンのS<br>の減少 %      | ベース         | 11.5            |
| ガソリンのSの減少、<br>フィード基準 %   | ベース         | 16.3            |

10

20

30

40

## 【0085】

FeAPO-5 モレキュラー・シーブもまた、FCC 条件にてガソリンの硫黄を減少させる。平衡 FCC 触媒に FeAPO-5 を 10 重量% 混合したものは、12% のガソリンの S の減少をもたらした（ガソリンの S 濃度基準）。

## 【0086】

以下の実施例、即ち実施例 16 および 17 は、ガソリンを効果的に脱硫するには、金属成

50



分がシーブ成分の内部小孔構造内に配置されることが重要であることを示す。

【0087】

実施例16：バナジウムで交換したベータ触媒とバナジウム／アルミナ触媒の性能比較  
金属交換したゼオライトという概念の我々の発明を、この実施例において工業的に実施できる流動触媒の形態（触媒AおよびB）で実施し、実施例8の参照触媒（Vを含浸させたアルミナ触媒、発明でない）と比較した。

【0088】

V／ベータ触媒である触媒Aを、工業用のシリカーアルミナ比35のNH<sub>4</sub>型のベータを用いて製造した。NH<sub>4</sub>型のベータはN<sub>2</sub>中で480℃にて3時間焼成し、それから空气中で540℃にて6時間焼成した。得られたH型ベータは、VOSO<sub>4</sub>溶液を用いた交換によりV<sup>4+</sup>で交換した。交換したベータを更に洗浄し、乾燥し、そして空気焼成した。得られたV／ベータは1.3重量%のVを含む。流動触媒は、シリカーアルミナゲル／クレイ・マトリックス中に40重量%のV／ベータ結晶を含む水性のスラリーを噴霧乾燥することにより製造した。マトリックスは、25重量%のシリカ、5重量%のアルミナ、および30重量%のカオリン・クレイを含んでいた。噴霧乾燥した触媒は、540℃にて3時間焼成した。最終的に触媒は0.56%のVを含む。パイロットユニットで評価する前に、50%水蒸気と50%空気を用いて触媒を770℃および1気圧にて20時間失活させた。

10

【0089】

V／ベータ触媒である触媒Bを、バナジウムをバナジウムの後交換によってH型ベータ触媒に充填したことを除いては、触媒Aと同様の手順を用いて製造した。アルミナに対するシリカの比が35である工業用のNH<sub>4</sub>型のベータを、シリカーアルミナゲル／クレイ・マトリックス中に40重量%のベータ結晶を含む水性スラリーを噴霧乾燥することにより、流動触媒に変えた。マトリックスは25重量%のシリカ、5重量%のアルミナ、および30重量%のカオリン・クレイを含んでいた。噴霧乾燥した触媒は540℃にて3時間焼成した。H型のベータ触媒は、VOSO<sub>4</sub>溶液で交換することにより、V<sup>4+</sup>で交換した。交換されたベータ結晶は更に洗浄し、乾燥し、そして焼成した。得られたV／ベータ触媒は0.45重量%のVを含む。パイロットユニットで評価する前に、50%水蒸気と50%空気を用いて触媒を770℃および1気圧にて20時間失活させた。

20

【0090】

各触媒を10重量%、FCCユニットからの平衡触媒と混合した。平衡触媒は非常に低い金属濃度を有する（120ppmのVおよび60ppmのNi）。性能を表16にまとめる。

30

【0091】

【表16】

V／ベータ対V／Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の接触分解性能

|                                       | 基本の<br>E触媒 | +10%<br>V/ベータ<br>(触媒A) | +10%<br>V/ベータ<br>(触媒B) | +10%<br>V/アルミ<br>ナ |
|---------------------------------------|------------|------------------------|------------------------|--------------------|
| 添加触媒の充填量、重量%                          | データなし      | 0.56                   | 0.45                   | 1.0                |
| MAT 製品収率                              |            |                        |                        |                    |
| 転化率、重量%                               | 70         | 70                     | 70                     | 70                 |
| 触媒／油                                  | 3.2        | 3.2                    | 2.8                    | 3.8                |
| H <sub>2</sub> 収率、重量%                 | 0.03       | +0.06                  | +0.04                  | +0.19              |
| C <sub>1</sub> +C <sub>2</sub> ガス、重量% | 1.4        | +0                     | -0.1                   | +0.1               |
| 全体の C <sub>3</sub> ガス、重量%             | 5.4        | +0                     | +0.4                   | -0.1               |
| C <sub>3</sub> =収率、重量%                | 4.5        | +0                     | +0.4                   | -0.1               |
| 全体の C <sub>4</sub> ガス、重量%             | 10.9       | +0.1                   | +1.0                   | -0.2               |
| C <sub>4</sub> =収率、重量%                | 5.5        | +0.2                   | +0.6                   | +0.1               |
| i-C <sub>4</sub> 収率、重量%               | 4.6        | -0.1                   | +0.4                   | -0.2               |
| C <sub>5</sub> + ガソリン、重量%             | 49.5       | -0.3                   | -1.5                   | -0.9               |
| LFO、重量%                               | 25.7       | +0                     | -0.3                   | +0                 |
| HFO、重量%                               | 4.3        | +0                     | +0.3                   | +0                 |
| コークス、重量%                              | 2.6        | +0.2                   | +0.1                   | +1.0               |
| カット・ガソリンの S、ppm                       | 482        | 336                    | 342                    | 408                |
| カット・ガソリンの S の減少 %                     | ベース        | 30.3                   | 29.2                   | 15.5               |
| ガソリンの S の減少、フィード基準 %                  | ベース        | 30.8                   | 31.2                   | 17.1               |

## 【0092】

本発明をベースとして調合された触媒（触媒Aおよび触媒B）は、ガソリンのS種を非常に効果的に減少させることを示している。10重量%の触媒AおよびB（4重量%のベータゼオライトの添加）をそれぞれ平衡FCC触媒と混合した場合、ガソリンの硫黄濃度は30%減少した。比較したところ、V／アルミナ触媒は、ガソリンのSの濃度をわずか1

10

20

30

40

50

5%減少させた。V／アルミナ触媒との最終的な混合触媒において、バナジウムの充填量  
がかなり大きいとはいえ（0.1%対0.02%のV）、脱硫活性は相当低い。これらの  
予期しない結果は明らかに本発明の利点を示している。加えて、本発明の触媒は、水素お  
よびコークス収率の増加がより小さいことを示した。

【0093】

実施例17：バナジウムで交換したUSY対バナジウムを含む平衡FCC触媒の性能比較  
バルクのアルミナに対するシリカ比が5.4である小さいユニット・セル・サイズ（UC  
S 24.35 Å）のUSYを用いて、V／USY触媒である触媒Cを製造した。入手し  
たままのH型USYを、 $\text{VO}_2$ を用いた交換により、 $\text{V}^{4+}$ で置換した。交換したU  
SYは更に、洗浄し、乾燥し、そして空気焼成した。得られたV／USYは1.3重量%  
のVを含む。流動触媒は、シリカーアルミナゲル／クレイ・マトリックス中に40重量%  
のV／USY結晶を含む水性スラリーを噴霧乾燥することにより製造した。マトリックス  
は25重量%のシリカ、5重量%のアルミナ、および30重量%のカオリン・クレイを含  
んでいた。噴霧乾燥した触媒は、540℃にて3時間焼成した。最終的に触媒は0.46  
%のVを含む。パイロットユニットで評価する前に、50%水蒸気と50%空気を用いて  
触媒を770℃および1気圧にて20時間失活させた。

10

【0094】

V／USY 25重量%をFCCユニットからの平衡触媒と混合した。平衡触媒は非常に高  
い金属濃度を有する（2900 ppmのVおよび720 ppmのNi）。性能を表17に  
まとめる。

20

【0095】

【表17】

V／USY添加触媒対バナジウム高含有E-触媒の接触分解性能

|                         |              |                               |
|-------------------------|--------------|-------------------------------|
|                         | V高含有<br>E一触媒 | +25%<br>V/USY<br>(触媒C)<br>発明品 |
| 触媒への全バナジウム<br>充填量、重量%   | 0.29         | 0.33                          |
| MAT 製品収率                |              |                               |
| 転化率、重量%                 | 70           | 70                            |
| 触媒／油                    | 3.0          | 3.7                           |
| H <sub>2</sub> 収率、重量%   | 0.08         | +0.13                         |
| C1+C2 ガス、重量%            | 1.2          | +0.3                          |
| 全体の C3 ガス、重量%           | 5.0          | +0.3                          |
| C3=収率、重量%               | 4.3          | +0.2                          |
| 全体の C4 ガス、重量%           | 10.1         | +0.1                          |
| C4=収率、重量%               | 5.8          | +0.2                          |
| i-C <sub>4</sub> 収率、重量% | 3.7          | -0.2                          |
| C5+ ガソリン、重量%            | 46.2         | -1.5                          |
| LFO、重量%                 | 29.1         | -0.3                          |
| HFO、重量%                 | 5.9          | +0.3                          |
| コークス、重量%                | 2.1          | +0.7                          |
| カット・ガソリンの<br>S、ppm      | 367          | 273                           |
| カット・ガソリンの<br>Sの減少%      | ベース          | 25.6                          |
| ガソリンのSの減少、フ<br>ィード基準 %  | ベース          | 28.0                          |

10

20

30

40

## 【0096】

我々の本発明に基づいて調合された触媒（触媒C）は、Vが高い濃度で充填された平衡触媒についても、ガソリンのS濃度を減少させる上で付加的に有利であることを示した。25重量%の触媒C（10重量%のV／USYゼオライトの添加）を平衡FCC触媒と混合した場合、ガソリンの硫黄濃度は付加的に28%減少した。表17の両方の場合において

50

、最終的な混合触媒のパナジウム充填量は類似していたが（0.29%対0.33%のV）、触媒Cは付加的な脱硫活性を示した。

#### 【0097】

実施例18：Mo/MCM-49/アルミナおよびPd/ベータ/アルミナ触媒の性能  
この実施例は、FCCにおいてS濃度が小さいガソリン製品を得るために、金属イオンをゼオライトの小孔に組み込むこと、および金属を適切に選択することが重要であることを示す。

#### 【0098】

Mo/MCM-49/アルミナ触媒である触媒Dを、65重量%のH型MCM-49/35重量%のアルミナ押出物を用いて製造した。65部のMCM-49と35部の擬似ベーマイトのアルミナ粉体（La Roche Versal（商品名）アルミナ）の物理的な混合物を混練して均一な混合物を形成し、一般的なオーガー式（auger）押出機を用いて1.5mmの円筒形状の押出物を形成した。押出物をベルト・フィルターで120℃にて乾燥し、N<sub>2</sub>中で540℃にて3時間焼成した。押出物は、1gあたり5ccのNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>溶液を用いてアンモニウムで交換した後、乾燥し、540℃にて空気焼成した。それから触媒を100%水蒸気で480℃にて約4時間水蒸気処理した。

#### 【0099】

七モリブデン酸アンモニウムとH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を含む溶液を用いて、H型のMCM-49/アルミナ押出物に4重量%のMoと2重量%のPを含浸させた。七モリブデン酸アンモニウム溶液におけるモリブデンイオンは、7個のモリブデン原子と24個の酸素原子から成るポリアニオン[Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>]<sup>6-</sup>のかご構造物にある（グリーンウッド（Greenwood）およびアーンショウ（Earnshaw）の「元素の化学（Chemistry of the Elements）」、1177頁、ペルガモン・プレス（Pergamon Press）、1984年）。Moのポリアニオンは、非常に大きいためにゼオライトの小孔の中に入ることができず、したがって、全てのMo原子はゼオライト結晶およびアルミナマトリックスの外側表面に選択的に付着する。Moが含浸された押出物は乾燥され、空気中で540℃にて3時間焼成された。

#### 【0100】

Pd/ベータ/アルミナ触媒である触媒Eは、以下の手順によって製造した。65部のゼオライトベータと35部の擬似ベーマイトのアルミナ粉体を物理的に混合したものを混練して均一な混合物を形成した。塩化テトラアミンパラジウムの希釈溶液（0.6重量%のPdに相当）を加えて、マラー混合物（muller mix）の固体濃度を調節し押出可能なペーストにした。一般的なオーガー式押出機を用いて、マラー混合物を1.5mmの円筒形状の押出物に形成した。押出物を一晩中120℃にて乾燥し、それから480℃にて3時間窒素焼成し、その後540℃にて6時間空気焼成した。

#### 【0101】

触媒Dおよび触媒Eは、平均粒子寸法が約70mとなるような大きさに形成し、それからマッフル炉で540℃にて4時間水蒸気処理をし、FCCユニットにおける平衡時の性能に擬した。添加剤を10重量%、研究室で失活させたFCC触媒（Super Nova D（商品名）、ダブリュ・アール・グレース（W. R. Grace））と混合した。性能を表18にまとめる。

#### 【0102】

#### 【表18】

Mo/MCM-49およびPd/ベータ触媒の接触分解性能

10

20

30

40

|                           |           |                                          |                                  |
|---------------------------|-----------|------------------------------------------|----------------------------------|
|                           | 基本<br>ケース | + 1 0 %<br>Mo/MCM-49/ アル<br>ミナ<br>(触媒 D) | + 1 0 %<br>Pd/ベータ/アルミナ<br>(触媒 E) |
| 添加触媒の金属充填量、<br>重量%        | データなし     | 4% Mo                                    | 1% Pd                            |
| MAT 製品収率                  |           |                                          |                                  |
| 転化率、重量%                   | 75        | 75                                       | 75                               |
| 触媒／油                      | 3.8       | 4.4                                      | 4.2                              |
| H <sub>2</sub> 収率、重量%     | 0.11      | +0.33                                    | +0.75                            |
| C1+C2 ガス、重量%              | 2.2       | -0.2                                     | +0.3                             |
| 全体の C3 ガス、重量%             | 5.4       | -0.5                                     | +0.4                             |
| C3=収率、重量%                 | 4.5       | -0.4                                     | +0.4                             |
| 全体の C4 ガス、重量%             | 12.3      | -0.7                                     | -0.4                             |
| C4=収率、重量%                 | 6.3       | +0                                       | +0.2                             |
| i - C <sub>4</sub> 収率、重量% | 4.9       | -0.5                                     | -0.4                             |
| C5+ ガソリン、重量%              | 50.2      | -1.3                                     | -5.8                             |
| LFO、重量%                   | 21.3      | +0.1                                     | -0.4                             |
| HFO、重量%                   | 3.7       | -0.1                                     | +0.3                             |
| コークス、重量%                  | 3.4       | +2.4                                     | +4.8                             |
| カット・ガソリンの S、<br>p p m     | 368       | 359                                      | 668                              |
| ガソリンの S の減少、%             | ベース       | 2.5                                      | -81                              |

## 【0103】

Mo/MCM-49/アルミナ触媒（発明でない）は、ガソリンの硫黄を 2.5% だけ減少させたにすぎず、ガソリンを脱硫する能力が非常に劣っているものであることが判った。この触媒の性能が劣っているのは、おそらく、望ましくない金属（Mo）を選択したこと、および Mo の位置（ゼオライトの小孔構造の内部とは対照的に、すべてバインダー内にある）による。

## 【0104】

Pd/ベータ触媒は、極端に劣った性能を示し、ガソリンの S 濃度を 80% 上昇させた。Pd/ベータのこの劣った性能は、おそらく、高い水素化機能を有する望ましくない金属を選択したことによる。両方の触媒は、コークスおよび水素収率の相当な増加を示した。この実施例は、金属の位置および選択が、FCC 条件でのガソリンの脱硫において重要な

10

20

30

40

50

役割を果たすことを示している。

【0105】

先に言及したアルファ試験は、モレキュラー・シーブのような固体材料の内部および外部の酸性の両方を含む全体の酸性を測定する常套的な方法である。当該試験は、米国特許第3,354,078号明細書；ジャーナル・オブ・カタリシス（the Journal of Catalysis）、Vol. 4、527頁（1965年）；Vol. 6、278頁（1966年）；Vol. 61、395頁（1980年）で説明されている。この明細書で報告されるアルファ値は538℃の一定温度にて測定したものである。

【0106】

本明細書で用いられる略語は以下のとおりである：

10

「FCCU」は「流動接触分解ユニット」；

「MeAPO」は「金属アルミノリン酸塩（Metalloaluminophosphate；またはメタロアルミノホスフェート）」；

「MeAPSO」は「金属アルミノリンケイ酸塩（Metal aluminophosphosilicate；またはメタルアルミノホスフォシリケート）」；

「REY」は「希土類元素で交換されたY（Rare Earth exchanged Y）」；

「ELAPO」は「元素アルミノリン酸塩（Element aluminophosphate；またはエレメント・アルミノホスフェート）」；

「ELAPSO」は「元素アルミノリンケイ酸塩（Element aluminophosphosilicate；またはエレメント・アルミノホスフォシリケート）」；

20

「ALPO」は「アルミノリン酸塩（aluminophosphate）」；

「UCS」は「ユニット・セル・サイズ（Unit Cell Size）」；

「MAT」は「微小活性テスト（Micro Activity Test；またはマイクロアクティビティテスト）（ASTM D-3907）」；

「IC<sub>4</sub> 収率」は「C<sub>4</sub> -イソマーの収率」；

「LFO」は「軽質重油（Light Fuel Oil）」；

「HFO」は「重質重油（Heavy Fuel Oil）」；および

「LCO」は「軽質サイクル油（Light Cycle Oil）」である。

【0107】

30

本明細書において、「バルクSiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（またはシリカ：アルミナ）比」なる用語は、常套の化学的な分析により決定されるゼオライトにおける全体のシリカ／アルミナ比を称することを意図して用いられる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup> F I  
C 1 0 G 25/05 C 1 0 G 25/05

(74)代理人 100083356  
弁理士 柴田 康夫

(74)代理人 100100158  
弁理士 鮫島 睦

(72)発明者 アーサー・ウォーレン・チェスター  
アメリカ合衆国08003ニュージャージー州チェリー・ヒル、カントリー・クラブ・ドライブ5  
17番

(72)発明者 ハイ・キュン・チョ・ティムケン  
アメリカ合衆国08096ニュージャージー州ウッドベリー、ノース・ジェラード・ストリート4  
4番

(72)発明者 テリー・ジー・ロベリー  
アメリカ合衆国21042メリーランド州エリコット・シティ、リーター・ドライブ2613番

(72)発明者 マイケル・スコット・ジーバース  
アメリカ合衆国21044メリーランド州コロニア、リトル・パトゥクセント・パークウェイ1  
2071番

審査官 渡辺 陽子

(56)参考文献 特開平06-277519 (JP, A)  
特開平02-073887 (JP, A)  
特開昭57-135029 (JP, A)  
特開昭55-044398 (JP, A)  
特開昭52-092205 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
C10G 11/00-11/22  
C10G 25/05