

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6461161号
(P6461161)

(45) 発行日 平成31年1月30日 (2019. 1. 30)

(24) 登録日 平成31年1月11日 (2019. 1. 11)

(51) Int. Cl.	F I
B O 1 J 29/08 (2006. 01)	B O 1 J 29/08 M
B O 1 J 37/30 (2006. 01)	B O 1 J 37/30
C 1 O G 11/05 (2006. 01)	C 1 O G 11/05

請求項の数 6 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2016-541429 (P2016-541429)	(73) 特許権者	505470786
(86) (22) 出願日	平成26年12月11日 (2014. 12. 11)		ビーエーエスエフ コーポレーション
(65) 公表番号	特表2017-501870 (P2017-501870A)		アメリカ合衆国、ニュージャージー州、O
(43) 公表日	平成29年1月19日 (2017. 1. 19)		7 9 3 2、フローラム パーク、パーク
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/069816		アヴェニュー、1 0 0
(87) 国際公開番号	W02015/094922	(74) 代理人	100114890
(87) 国際公開日	平成27年6月25日 (2015. 6. 25)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
審査請求日	平成29年12月4日 (2017. 12. 4)		ンハルト
(31) 優先権主張番号	14/134, 600	(74) 代理人	100116403
(32) 優先日	平成25年12月19日 (2013. 12. 19)		弁理士 前川 純一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100135633
			弁理士 二宮 浩康
		(74) 代理人	100162880
			弁理士 上島 類

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リン含有 F C C 触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

F C C 触媒の製造方法であって、以下：

非ゼオライト系材料とアルミナとを含む前駆体微小球を予備形成すること；

前記予備形成された微小球上でゼオライトをインサイチュで結晶化させることにより、ゼオライト含有微小球を準備すること；

前記ゼオライト含有微小球にリン成分の一部を添加することにより、リン修飾微小球を形成すること；

前記リン修飾微小球に希土類成分を添加することにより、希土類含有微小球を準備すること；および

前記希土類含有前駆体微小球にさらなるリン成分を添加することにより、触媒微小球を準備すること

を含み、

前記希土類成分がランタナを含む、前記方法。

【請求項 2】

リン酸ニアンモニウムとの接触によりリン成分を添加する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記非ゼオライト系材料が、カオリナイト、ハロイサイト、モンモリロナイト、ベントナイト、アタパルジャイト、カオリン、非晶質カオリン、メタカオリン、ムライト、スピネル、含水カオリン、クレー、ギブサイト（アルミナ三水和物）、ペーマイト、チタニア

、アルミナ、シリカ、シリカ - アルミナ、シリカ - マグネシア、マグネシアおよびセピオライトからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記ゼオライトが、20～65質量%のY型ゼオライトを含む結晶化されたアルミノケイ酸塩材料を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記方法が、アンモニウム成分を添加することをさらに含む、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記リン成分が、亜リン酸、リン酸、亜リン酸の塩、リン酸の塩またはそれらの混合物との接触により添加される、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、流動接触分解触媒および該触媒を用いた炭化水素の接触分解法に関する。より具体的には、本発明は、金属で汚染された残渣油フィードを処理するためのリン含有触媒に関する。

【0002】

背景

接触分解は、極めて大規模に商業的に適用される石油精製法の一つである。接触分解、特に流動接触分解（FCC）は、重質炭化水素原料を例えばガソリンや蒸留範囲の留分と
20
いったより軽質の生成物に転化するために日常的に用いられている。FCC法では、炭化水素原料がFCC装置のライザー部に注入され、このライザー部において、触媒再生塔からこのライザーリアクターへと循環された高温の触媒との接触時にこの原料がクラッキングされて、より軽質でより価値の高い生成物となる。

【0003】

流動接触分解触媒が商業的な成功を収めるためには、該触媒が商業的に許容される活性、選択性および安定性を有しなければならないとの認識が持たれている。こうした触媒は、経済的に魅力的な収率をもたらすのに十分な活性を示す必要があり、所望の生成物を生成しかつ望ましくない生成物を生成しないように十分な選択性を示す必要があり、また商業的に有用な寿命を有するのに十分な水熱安定性や耐摩損性を示す必要がある。
30

【0004】

過度のコークや水素は、商業的な接触分解法においては望ましくない。ガソリンの収率に対するこうした生成物の収率の増加がわずかであっても、これによって重大な実用上の問題が生じる可能性がある。例えば、コークの生成量の増加によって、高い発熱を伴う触媒再生時にコークを燃焼除去することで生じる熱が不所望にも増加しうる。逆に、不十分なコーク生成によってクラッキング法の熱収支が崩れることもある。さらに、商業的な製油所においては、水素等の高体積ガスの処理に高価な圧縮機が使用されている。従って、生成される水素の体積が増加することによって、製油所の資本的支出が大幅に増える場合がある。

【0005】

クラッキング触媒のクラッキング活性の向上とガソリン選択性の向上とは、必ずしも相伴うというわけではない。従って、クラッキング触媒が格段に高いクラッキング活性を示すことは可能ではあるものの、こうした活性によって、ガソリンを犠牲にしてコークおよび/またはガスへの転化率が高水準となる場合には、その触媒が示す有用性は限定的であろう。現在のFCC触媒での接触分解は、ゼオライト成分と非ゼオライト（例えば、マトリックス）成分との双方によるものである。ゼオライトクラッキングがガソリン選択性の傾向を示すのに対して、マトリックスクラッキングはガソリン選択性の傾向をそれほど示さない。

【0006】

近年では、石油精製工業は、原油の価格構造や入手可能性の変化から、より大量の残渣
50

油や残渣油含有フィードを処理するようにシフトしてきている。多くの製油業者は自社の装置において残渣油の少なくとも一部を処理しており、いくつかの製油業者では今や全ての残渣油クラッキングプログラムの運転が行われている。残渣油のフィードを処理することで、有価生成物の収率が軽質フィードに対して不利な方向に大幅に変わる場合がある。作業上の最適化の他に、触媒は生成物分布に大きな影響を与える。残渣油触媒の設計にとって重要な因子はいくつかある。触媒が、コークや水素の生成を最小限に抑えることができ、触媒安定性を最大化することができ、かつ残渣油原料中の金属汚染物質に基づく有害な汚染物質の選択性を最小限に抑えることができれば、それは非常に好ましい。

【 0 0 0 7 】

残渣油フィードは、典型的には、例えばNi、V、Fe、Na、Ca等の汚染金属を含む。高度のNiおよびVの汚染物質を含有する重質残渣油フィードを転化させるための残渣油FCCによって、FCC分野の世界的な急成長が成り立っている。NiもVもどちらも望ましくない脱水素反応を触媒するが、特に活性の高い脱水素触媒の一つがNiである。Niは、H₂やコークの収率を大幅に増加させる。望ましくない脱水素反応に関与することに加えて、Vには他の主要な懸念事項が付随している。例えば、VはFCC条件下で高度に移動性を示し、またVとゼオライトとの相互作用によってその骨格構造が破壊される。このことは、H₂やコークの収率の増加やゼオライト表面積保持率の低下といった点に顕れる。フィード中の汚染金属が少量（例えば、1～5 ppm）であってもこれは累積的に触媒上に堆積し、その結果、FCC運転時のH₂やコークの収率が高くなりうる。このことは、製油業にとっての主要な懸念事項の一つである。

【 0 0 0 8 】

1960年代以降、商業的な流動接触分解触媒の多くは活性成分としてゼオライトを含んでいる。こうした触媒は微小球と呼ばれる小粒子の形態をとっており、これは活性ゼオライト成分と、高アルミナ、シリカ-アルミナ（アルミノケイ酸塩）マトリックスの形態の非ゼオライト成分との双方を含んでいる。活性ゼオライト成分は、2つの一般的技術のうち的一方によってこの触媒の微小球中に組み込まれている。一方の技術においては、ゼオライト成分が結晶化され、次いで別個のステップで微小球中に組み込まれる。第二の技術、すなわちインサイチュ技術においては、まず微小球が形成され、次いでこの微小球自体の中でゼオライト成分が結晶化され、それによってゼオライト系成分と非ゼオライト系成分との双方を含む微小球が得られる。長年にわたり、世界中で使用されている商業的なFCC触媒のかかなりの割合が、様々な過酷さで焼成されたカオリンを含む前駆体微小球からインサイチュ合成を行った後に噴霧乾燥により微小球にすることによって作製されてきた。米国特許第4,493,902号明細書（「'902特許」）には、Y型ゼオライトを高度に含む耐摩損性微小球を含む流動分解触媒の製造が開示されており、ここで、この微小球は、メタカオリンとスピネルとを構成要素とする多孔質微小球中でナトリウムY型ゼオライトを結晶化させることにより形成されたものである。ここに本明細書の一部を構成するものとして該特許明細書の内容全体を援用する。この'902特許における微小球は、約40質量%超、例えば50～70質量%のY型ゼオライトを含む。こうした触媒は、化学反応性を示す焼成クレイ、すなわちメタカオリン（焼成され、それによって脱ヒドロキシル化に伴って強力な吸熱反応を経たカオリン）と、カオリンをメタカオリンに転化させるのに用いられた条件よりも過酷な条件下に焼成されたカオリンクレイ、すなわち焼成によって特徴的なカオリン発熱反応を経たカオリンクレイ（焼成カオリンのスピネル形態と呼ばれることもある）という2つの異なる形態の混合物を構成要素とする多孔質微小球中で約40%超のナトリウムY型ゼオライトを結晶化させることにより製造されることができる。この特徴的なカオリン発熱反応は、その「特徴的な発熱」を経て焼成されたカオリンと呼ばれることもある。これらの焼成カオリンクレイの2つの形態を含む微小球がアルカリ性のケイ酸ナトリウム溶液中に浸漬される。この溶液は、得ることのできる最大限の量のフォージャサイト構造を有するY型ゼオライトがこの微小球中で結晶化されるまで加熱される。

【 0 0 0 9 】

シリカ - アルミナやアルミナのマトリックスを含む流動分解触媒は、「活性マトリックス」を有する触媒と呼ばれる。この種の触媒を、「非活性マトリックス」触媒と呼ばれる未処理のクレーや多量のシリカを含む触媒と比較することができる。接触分解に関連して、選択性の点では明らかに不利であるにもかかわらず、アルミナやシリカ - アルミナを含めることは特定の状況においては有益となっている。例えば、水素化精製 / 脱金属化された減圧軽油（水素化精製された VGO）を処理する場合に、クラッキングが非選択的であるという欠点は、クラッキングの利点によって、または（最初は大きすぎてゼオライトの細孔の厳密な範囲内には収まらない）比較的大きなフィード分子の「アップグレーディング」によって、相殺される。アルミナやシリカ - アルミナの表面上で「予備クラッキングされる」と、比較的小さい分子が触媒のゼオライト部分の上でさらにクラッキングされてガソリン材料となることができる。この予備クラッキングというシナリオは残渣油フィードにとって有利であるかもしれないとの期待を持つ人もいるであろうが、残念ながらこれは、例えばニッケルやバナジウムや、そしてそれほどではないにせよ鉄といった金属で重度に汚染されるという特徴を有する。典型的な FCC 触媒において見られるように、例えばニッケルのような金属が高表面積のアルミナ上に堆積している場合、これは分散されており、かつ接触反応のための高活性中心として関与する。その結果、汚染コーク（汚染コークとは、汚染金属により触媒される反応により離散的に生成されるコークを指す）が生成される。この付加的なコークは、製油業者の許容範囲を超える。触媒上に炭化水素原料からの金属汚染物質（例えば、Ni、V）が堆積すると、該触媒の活性や選択性の損失も生じうる。こうした金属汚染物質は、標準的な再生（燃焼）によっては除去されず、高レベルの水素や乾性ガスやコークの一因となり、また製造可能なガソリンの量を大幅に減少させる。

【0010】

特に高レベルの遷移金属を含むフィードにおいて、例えば残渣油フィードにおいてコークや水素の収率を低下させる、FCC 触媒組成物、製造方法および FCC 法が提供されることが望ましい。

【0011】

概要

本発明の一態様は、残渣油フィードを処理するための流動接触分解（FCC）触媒組成物を対象とする。様々な実施形態を以下に列挙する。以下に列挙する実施形態は、以下に列挙する通りにしか組み合わせることができないものではなく、本発明の範囲に応じた他の適切な組み合わせで組み合わせることができるものと理解されたい。

【0012】

第1の実施形態において、前記触媒組成物は、以下：非ゼオライト系成分、遷移アルミナ 5 ~ 25 質量%、前記非ゼオライト系成分と連晶をなしているゼオライト成分 20 ~ 65 質量%、希土類成分、および酸化物ベースでリン成分 1 ~ 5 質量%を含む触媒微小球を含み、その際、前記非ゼオライト系成分、前記遷移アルミナ、前記非ゼオライト系成分内で連晶をなしている前記ゼオライト成分、およびイットリアまたは希土類成分を含む希土類含有微小球を形成し、さらに前記希土類含有微小球に前記リン成分を添加し、それにより前記触媒微小球を準備することによって前記触媒微小球が得られ、その際、前記 FCC 触媒組成物は、炭化水素のクラッキング時にコークおよび水素の収率がニッケルおよびバナジウムのうちの少なくとも一方によって増加されることを防ぐのに有効である。

【0013】

第2の実施形態は第1の触媒組成物の実施形態の一変形例を対象とし、その際、非ゼオライト系成分が、カオリナイト、ハロイサイト、モンモリロナイト、ベントナイト、アタパルジャイト、カオリン、非晶質カオリン、メタカオリン、ムライト、スピネル、含水カオリン、クレー、ギブサイト（アルミナ三水和物）、ペーサイト、チタニア、アルミナ、シリカ、シリカ - アルミナ、シリカ - マグネシア、マグネシアおよびセピオライトからなる群から選択される。

【0014】

第3の実施形態は第1または第2の触媒組成物の実施形態の一変形例を対象とし、その際、リン成分が、酸化物ベースで P_2O_5 2質量%～約4.0質量%の範囲内で存在する。

【0015】

第4の実施形態は第1～第3の触媒組成物の実施形態のいずれかの一変形例を対象とし、その際、希土類成分が、セリア、ランタナ、プラセオジミアおよびネオジミアのうちの1つ以上から選択される。

【0016】

第5の実施形態は第1～第4の触媒組成物の実施形態のいずれかの一変形例を対象とし、その際、希土類成分がランタナであり、かつ前記ランタナが酸化物ベースで1質量%～約5.0質量%の範囲内で存在する。

10

【0017】

第6の実施形態は第1～第5の触媒組成物の実施形態のいずれかの一変形例を対象とし、その際、リン成分が、酸化物ベースで P_2O_5 2質量%および約3.5質量%の範囲内で存在する。

【0018】

第7の実施形態は第1～第6の触媒組成物の実施形態のいずれかの一変形例を対象とし、その際、微小球が酸化物ベースで P_2O_5 約2.5～3.5質量%のリンの水準を有し、かつ希土類金属成分が酸化物ベースで約2～3質量%の量で存在する。

【0019】

20

本発明の他の態様は、流動接触分解条件下で炭化水素フィードをクラッキングする方法を対象とする。従って本発明の第8の実施形態は、炭化水素フィードと第1～第7の触媒組成物の実施形態のいずれかとを接触させることを含む方法を対象とする。

【0020】

第9の実施形態は第8の方法の実施形態の一変形例と対象とし、その際、非ゼオライト系マトリックス成分が、カオリナイト、ハロイサイト、モンモリロナイト、ベントナイト、アタパルジャイト、カオリン、非晶質カオリン、メタカオリン、ムライト、スピネル、含水カオリン、クレー、ギブサイト(アルミナ三水和物)、ペーマイト、チタニア、アルミナ、シリカ、シリカ-アルミナ、シリカ-マグネシア、マグネシアおよびセピオライトからなる群から選択される。

30

【0021】

第10の実施形態は第8または第9の方法の実施形態の一変形例を対象とし、その際、リン成分が、酸化物ベースで P_2O_5 1質量%～約5.0質量%の範囲内で存在する。

【0022】

第11の実施形態は第8～第10の方法の実施形態のいずれかの一変形例と対象とし、その際、希土類成分が、セリア、ランタナ、プラセオジミアおよびネオジミアのうちの1つ以上から選択される。

【0023】

第12の実施形態は第8～第11の方法の実施形態のいずれかの一変形例と対象とし、その際、希土類成分がランタナであり、かつ前記ランタナが酸化物ベースで1質量%～約5.0質量%の範囲内で存在する。

40

【0024】

第13の実施形態は第8～第12の方法の実施形態のいずれかの一変形例を対象とし、その際、微小球が酸化物ベースで P_2O_5 約2.5～3.5質量%のリンの水準を有し、かつ希土類金属成分が触媒の質量を基準として約2～3質量%の量で存在する。

【0025】

本発明の他の態様は、FCC触媒の製造方法を対象とする。従って本発明の第14の実施形態は、以下：非ゼオライト系材料とアルミナとを含む前駆体微小球を予備形成すること；前記予備形成された微小球上でゼオライトをインサイチュで結晶化させることにより、ゼオライト含有微小球を準備すること；前記ゼオライト含有微小球に希土類成分を添加

50

することにより、希土類含有微小球を準備すること；および前記希土類含有前駆体微小球にリン成分を添加することにより、触媒微小球を準備すること、を含む方法を対象とする。

【0026】

第15の実施形態は第14の方法の実施形態の一変形例と対象とし、その際、リン酸二アンモニウムとの接触によりリン成分を添加する。

【0027】

第16の実施形態は第14または第15の方法の実施形態の一変形例を対象とし、その際、希土類成分がランタナを含み、前記ランタナをイオン交換により添加する。

【0028】

第17の実施形態は、第14～第16の方法の実施形態のいずれかの一変形例と対象とし、さらに、ゼオライト含有微小球にリン成分を添加することを含む。

【0029】

第18の実施形態は第14～第17の方法の実施形態のいずれかの一変形例と対象とし、その際、希土類成分とリン成分とを別個のステップで連続的に添加する。

【0030】

第19の実施形態は第14～第18の方法の実施形態のいずれかの一変形例と対象とし、その際、前記方法は、リン成分の一部を添加し、その後に希土類成分とイオン交換し、その後にさらなるリン成分を添加することを含む。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】図1は、重質芳香族炭化水素フィードのクラッキング時の、1つ以上の実施形態によるクラッキング触媒の水素収率と比較触媒の水素収率とを比較したグラフである。

【図2】図2は、重質芳香族炭化水素フィードのクラッキング時の、1つ以上の実施形態によるクラッキング触媒の汚染コーク収率と比較触媒の汚染コーク収率とを比較したグラフである。

【図3】図3は、軽質芳香族炭化水素フィードのクラッキング時の、1つ以上の実施形態によるクラッキング触媒の水素収率と比較触媒の水素収率とを比較したグラフである。

【図4】図4は、軽質芳香族炭化水素フィードのクラッキング時の、1つ以上の実施形態によるクラッキング触媒の汚染コーク収率と比較触媒の汚染コーク収率とを比較したグラフである。

【0032】

詳細な説明

本発明のいくつかの例示的な実施形態の説明に当たり、本発明は以下の説明に記載された構成または方法ステップの詳細に限定されないものと理解されたい。本発明は他の実施形態が可能であり、また様々な方法で実施または実行されることができる。

【0033】

本発明の実施形態は、リン修飾微小球を用いたFCC触媒を提供する。ここで、このリン修飾微小球は、1つ以上の実施形態によれば、ムライト、含水カオリン、ペーサイトおよびケイ酸塩バインダーの混合物を噴霧乾燥し、次いでY型ゼオライトをインサイチュで結晶化させ、その後、イオン交換、リン負荷および焼成を行うことにより作製可能である。FCC触媒微小球のリン修飾の結果、炭化水素フィードの処理時に、特に、遷移金属、すなわちNiおよびVで汚染された残渣油フィードの処理時に、水素およびコークの収率の低下のみならず、ゼオライト表面積保持率の増加も生じる。

【0034】

1つ以上の実施形態によれば、リン酸種と汚染金属との相互作用に基づき、より高い性能を示す触媒組成物が提供される。リン酸種は、汚染金属によって触媒選択性が損なわれるのを防ぎ、これによりコークおよび水素の収率が低下し、かつゼオライト安定性が高められる。

【0035】

本開示において使用する用語に対して、以下の定義が提供される。

【 0 0 3 6 】

本明細書で使用する場合、「触媒」または「触媒組成物」または「触媒材料」という用語は、反応を促進する物質を指す。

【 0 0 3 7 】

本明細書で使用される場合、「流動接触分解」または「FCC」という用語は、原油の高沸点の高分子炭化水素留分をより価値の高いガソリン、オレフィンガスおよび他の生成物へと転化せるといふ、製油所での転化プロセスの一つを指す。

【 0 0 3 8 】

「クラッキング条件」または「FCC条件」とは、典型的なFCC法の条件を指す。典型的なFCC法は、600 ~ 850 の触媒再生温度で450 ~ 650 の反応温度で行われる。再生された高温の触媒が、ライザーリアクターの底部で炭化水素フィードに添加される。固体触媒粒子の流動化をリフトガスにより促進させることができる。触媒が蒸発し、これによってフィードが所望のクラッキング温度へと過熱される。触媒およびフィードが上向きに流れる間に該フィードがクラッキングされ、かつコークが該触媒上に析出する。コークが析出した触媒およびクラッキング生成物はライザーを出て、反応容器の上部の固 - 気分離系、例えば一連のサイクロンに入る。クラッキング生成物は、例えばガス、ガソリン、軽油およびヘビーサイクルガスオイルといった一連の生成物に分離される。いくつかのより重質の炭化水素をリアクターに再循環させることができる。

【 0 0 3 9 】

本明細書で使用する場合、「フィード」または「原料」という用語は、高沸点および高分子量を有する原油の部分に指す。FCC法では、炭化水素原料がFCC装置のライザー部に注入され、このライザー部において、触媒再生塔からこのライザーリアクターへと循環された高温の触媒との接触時にこの原料がクラッキングされて、より軽質でより価値の高い生成物となる。

【 0 0 4 0 】

本明細書で使用する場合、「残渣油」という用語は次のような原油の部分に指し、すなわち、高沸点および高分子量を有し、かつ典型的には例えばNi、V、Fe、Na、Ca等といった汚染金属を含む原油の部分に指す。汚染金属、特にNiおよびVは、触媒の活性や性能に悪影響を及ぼす。ある実施形態において、残渣油フィード操作中にNiおよびVの金属のうちの1つが触媒上に蓄積したら、クラッキング時にFCC触媒組成物をニッケルおよびバナジウムと接触させることが有効である。

【 0 0 4 1 】

本明細書で使用する場合、「非ゼオライト系成分」という用語は、ゼオライトでも分子ふるいでもないFCC触媒の成分に指す。本明細書で使用される場合、非ゼオライト系成分には、バインダーおよび充填剤が含まれる。非ゼオライト系成分はマトリックスと呼ばれることもある。1つ以上の実施形態によれば、「非ゼオライト系成分」は、クレー、カオリナイト、ハロイサイト、モンモリロナイト、ベントナイト、アタパルジャイト、カオリン、非晶質カオリン、メタカオリン、ムライト、スピネル、含水カオリン、クレー、ギブサイト（アルミナ三水和物）、ペーサイト、チタニア、アルミナ、シリカ、シリカ - アルミナ、シリカ - マグネシア、マグネシアおよびセピオライトからなる群から選択することができる。非ゼオライト系成分は、アルミノケイ酸塩であることができる。

【 0 0 4 2 】

本明細書で使用する場合、「ゼオライト」という用語は、次のような結晶質アルミノケイ酸塩に指し、すなわち、酸素イオンの大規模な三次元網目構造に基づく骨格を有し、かつ実質的に均一な細孔分布を有する結晶質アルミノケイ酸塩に指す。

【 0 0 4 3 】

本明細書で使用する場合、「連晶ゼオライト」という用語は、インサイチュ結晶化法によって形成されたゼオライトに指す。

【 0 0 4 4 】

本明細書で使用する場合、「インサイチュで結晶化された」という用語は、例えば米国特許第4,493,902号明細書および同6,656,347号明細書に記載の通り、ゼオライトを微小球の直上/中で成長させるかまたは連晶にしてマトリックスまたは非ゼオライト系材料と密接に結びつける方法を指す。ゼオライトは微小球のマクロ孔内で連晶をなしており、その結果、該ゼオライトはマトリックスまたは非ゼオライト系材料上に均一に分散されている。

【0045】

本明細書で使用する場合、「予備形成された微小球」または「前駆体微小球」という用語は、非ゼオライト系マトリックス成分および遷移アルミナを噴霧乾燥および焼成することにより得られた微小球を指す。

10

【0046】

本明細書で使用する場合、「ゼオライト含有微小球」という用語は、予備形成された前駆体微小球上でゼオライト材料をインサイチュで結晶化させることにより得られた微小球を指す。ゼオライトは前駆体微小球のマクロ孔の直上/中で連晶をなしており、その結果、該ゼオライトはマトリックスまたは非ゼオライト系材料と密接に結びついており、かつ該マトリックスまたは該非ゼオライト系材料上に均一に分散されている。

【0047】

本明細書で使用する場合、「希土類含有微小球」という用語は次のような微小球を指し、すなわち、インサイチュで結晶化されたゼオライトを含んでおり（すなわち、ゼオライト含有微小球である）、かつ、希土類成分で処理されている結果、該希土類成分がマトリックスまたは非ゼオライト系材料と密接に結びついている微小球を指す。

20

【0048】

本明細書で使用する場合、「触媒微小球」という用語は、希土類含有微小球にリン成分を添加することによって得られた微小球を指す。触媒微小球は、非ゼオライト系成分（またはマトリックス材料）、遷移アルミナ、インサイチュで結晶化されたゼオライト、希土類成分、およびリン成分を含む。

【0049】

「遷移アルミナ」とは、スペクトルの一方の端部におけるギブサイト、バイヤライト、ベーマイト、擬ベーマイトおよびノルドストランダイトと、スペクトルの他方の端部における - アルミナまたはコランダムとの熱力学的に安定な相の間にある中間体である任意のアルミナと定義される。このような遷移アルミナは、準安定相と見なすことができる。変態シーケンスのスキームは、教本：K. Wefers and C. Misra 著，Oxides and Hydroxides of Aluminum; Alcoa Technical Paper No. 19, revised; copyright Aluminum Company of America Laboratories, 1987に記載されている。

30

【0050】

ゼオライト成分を含むFCC触媒組成物は、触媒活性結晶化アルミノケイ酸塩材料を有し、この材料は例えば、非ゼオライト系物質を含む微小球の上または中で結晶化された大細孔のゼオライトである。大細孔のゼオライトクラッキング触媒は、有効直径が約7 超の細孔開口部を有する。従来の大細孔の分子ふるいとしては、X型ゼオライト；REX型；Y型ゼオライト；超安定化Y型（USY型）；希土類交換Y型（REY型）；希土類交換USY型（REUSY型）；脱アルミニウムY型（DeAl Y型）；超疎水性Y型（UHPY型）；および/または脱アルミニウムケイ素富化ゼオライト、例えばLZ-210が挙げられる。1つ以上の実施形態によれば、FCC触媒は、Y型ゼオライト、ZSM-20、ZSM-5、ベータ型ゼオライト、L型ゼオライト；および天然起源のゼオライト、例えばフォージャサイト、モルデナイト等から選択される結晶質アルミノケイ酸塩材料と非ゼオライト系成分とを含む触媒微小球を含む。これらの材料を、例えば焼成や希土類とのイオン交換といった従来の処理に供することによって、安定性を高めることができる。

40

50

【 0 0 5 1 】

含水カオリンクレーおよび／またはメタカオリン、分散性ペーマイト、任意にスピネルおよび／またはムライト、およびケイ酸ナトリウムまたはシリカゾルバインダーを含む微小球は、米国特許第 6 , 7 1 6 , 3 3 8 号明細書に記載の技術に従って作製することができる、ここに本明細書の一部を構成するものとして該特許明細書の内容を援用する。例えば、前記触媒は、化学反応性を示す焼成クレーの 2 つの異なる形態、すなわちメタカオリンとスピネルとの混合物を構成要素とする多孔質微小球中で所望の量のナトリウム Y 型ゼオライトを結晶化させることによって作製することができる。焼成カオリンクレーの 2 つの形態を含む微小球をアルカリ性ケイ酸ナトリウム溶液中に浸漬させ、この溶液を、得ることのできる最大限の量の Y 型ゼオライトがこの微小球中で結晶化されるまで加熱する。本発明の実施形態によるゼオライトの量は、F C C 触媒組成物の質量を基準として、2 0 質量 % ~ 9 5 質量 %、または 3 0 質量 % ~ 6 0 質量 %、または 3 0 質量 % ~ 4 5 質量 % の範囲内である。

10

【 0 0 5 2 】

リン含有微小球の作製

本発明の第 1 の態様は、残渣油フィードの精製のための流動接触分解 (F C C) 触媒組成物を対象とする。1 つ以上の実施形態において、前記 F C C 触媒組成物は、以下：非ゼオライト系成分、遷移アルミナ 5 ~ 2 5 質量 %、前記非ゼオライト系成分と連晶をなしているゼオライト成分 2 0 ~ 9 5 質量 %、希土類成分、および酸化物ベースでリン成分 1 ~ 5 質量 % を含む触媒微小球を含む。1 つ以上の実施形態において、前記非ゼオライト系成分、前記遷移アルミナ、前記非ゼオライト系成分内で連晶をなしている前記ゼオライト成分、および前記希土類成分を含む希土類含有微小球を形成し、さらに前記希土類含有微小球にリン成分を添加し、それにより前記触媒微小球を準備することによって前記触媒微小球が得られる。1 つ以上の実施形態において、前記 F C C 触媒組成物は、炭化水素のクラッキング時にコークおよび水素の収率がニッケルおよびバナジウムのうちの少なくとも一方によって増加されることを防ぐのに有効である。

20

【 0 0 5 3 】

微粒状の含水カオリンと、その特徴的な発熱を経て焼成されたカオリンと、バインダーとの水性スラリーが調製される。このスラリーは、任意にペーマイトを含むことができる。特定の実施形態において、含水カオリンと焼成カオリンとバインダーとが 1 つの槽内で予備混合され、かつ 1 つの導管から噴霧乾燥機へと供給される。存在する場合、例えばギ酸で解膠された水性アルミナスラリーが、この混合物全てが噴霧乾燥機に入りきる直前に別個の導管から導入される。他の混合および注入のプロトコルも有用でありうる。例えば、ポリマー分散アルミナ、例えば F l o s p e r s e (登録商標) で分散されたものを、本方法において使用することができる。最終スラリーの固形分は、約 3 0 ~ 7 0 質量 % である。その後、この水性スラリーを噴霧乾燥させることにより、水和カオリンと、ペーマイトと、その特徴的な発熱を少なくとも実質的に経て焼成されたカオリン (スピネル、またはムライト、またはスピネルとムライトの双方) とのシリカ結合混合物を含む微小球が得られる。予備形成された微小球は、市販の流動接触分解触媒に典型的な、例えば 6 5 ~ 8 5 ミクロンの平均粒径を有する。適した噴霧乾燥条件は、' 9 0 2 特許に記載されている。

30

40

【 0 0 5 4 】

予備形成された微小球を形成するためのこのスラリーの反応性カオリンは、水和カオリンから形成されてもよいし、含水カオリンを焼成したものの (メタカオリン) から形成されてもよいし、それらの混合物から形成されてもよい。フィードスラリーの含水カオリンは、好適には、粗い白色のカオリン粗原料に由来する A S P (登録商標) 6 0 0 または A S P (登録商標) 4 0 0 カオリンの一方または混合物のいずれかであることができる。より粒径の小さな含水カオリンも使用することができ、これには灰色粘土層から得られるカオリン、例えば L H T 顔料が挙げられる。ミドルジョージアからの精製水で処理されたカオリンクレーを使用することもできる。こうした含水カオリンの焼成生成物を、フィードス

50

ラリーのメタカオリン成分として使用することができる。

【 0 0 5 5 】

スピネル成分として、発熱を経て焼成された粉末カオリンの商業的供給源を使用することができる。水和カオリンクレーは、カオリンを、その特徴的な発熱を少なくとも実質的に完全に経て焼成することによって、この状態へと転化される。(発熱は、従来の示差熱分析、D T Aにより検出可能である)。焼成の完了後、焼成クレーを粉砕して微粒子にした後でスラリーに導入し、これを噴霧乾燥機に供給する。噴霧乾燥された生成物を、再度粉砕する。典型的なスピネル型カオリンの表面積(B E T)は低く、例えば $5 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。しかし、この材料が結晶化に使用されるような苛性の環境に置かれた場合には、シリカが浸出して、例えば $100 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ (B E T)という高い表面積を有するアルミナリッチな残留物が残る。

10

【 0 0 5 6 】

マトリックス成分としては、ムライトも使用可能である。ムライトは、約 2000°F 超の温度でクレーを焼成することにより作製される。例えば、M 9 3 ムライトは、スピネル成分の製造に使用されたA n s i l e x 9 3 と同一のカオリンクレー供給源から作製されることができる。ムライトは、他のカオリンクレーから作製されることもできる。ムライトは、カイヤナイトクレーから作製されることもできる。カイヤナイトクレーを 3000°F の高温に加熱することにより、焼成生成物において、カオリンクレーから得られるものよりも、より結晶性が高くかつより純度の高いムライトが得られる。

20

【 0 0 5 7 】

1つ以上の実施形態によれば、予備形成された微小球を作製するために使用されるアルミナは、高分散性ベーマイトである。アルミナ水和物の分散性とは、例えばp H約3.5未満のギ酸等の酸性媒体にアルミナが効果的に分散するという特性である。こうした酸処理は、アルミナの解膠として知られている。高分散とは、アルミナの90%以上が約1ミクロン未満の粒子に分散することを言う。この分散アルミナ溶液をカオリンおよびバインダーと共に噴霧乾燥すると、得られる予備形成された微小球は、該微小球全体にわたって均一に分散されたアルミナを含む。

【 0 0 5 8 】

噴霧乾燥後、この予備形成された微小球は、該微小球の水和クレー成分をメタカオリンへ転化させるのに十分でかつ該微小球のスピネル成分は実質的に変化せずにそのままとなるような温度および時間で(例えば、マッフル炉中で約 $1500^\circ \text{F} \sim 1550^\circ \text{F}$ のチャンバ温度で2~4時間)洗浄および焼成される。特定の実施形態において、予備形成された微小球を焼成したものは、メタカオリン約30~70質量%、スピネルおよび/またはムライト約10~50質量%、および遷移相アルミナ5~約25質量%を含む。1つ以上の実施形態において、遷移相アルミナは、ガンマ相、デルタ相、シータ相、イータ相またはカイ相のうち1つ以上を含む。特定の実施形態において、結晶質ベーマイト(および遷移アルミナ)の表面積(B E T、窒素)は、 $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であり、特に $125 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であり、より具体的には $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であり、例えば $30 \sim 80 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。

30

【 0 0 5 9 】

ベーマイトがF C C 触媒中に組み込まれる場合には、これは、遷移金属のための、特にN iのためのトラップとして機能しうる。理論に拘束されることを意図するものではないが、ベーマイトが、炭化水素フィード中のN iからアルミン酸N i(NiAl_2O_4)への転化によってこのN iの脱水素活性を阻害するものと考えられる。1つ以上の実施形態において、触媒は、約0.5質量%~20質量%のベーマイトを含む。作製措置の間に分散性ベーマイトから得られかつ最終的な触媒のマトリックスの一部を形成する遷移アルミナ相によって、クラッキング処理時に、特に重質残渣油フィードのクラッキング時に触媒上に堆積するN iおよびVが不動態化される。

40

【 0 0 6 0 】

予備形成された微小球または前駆体微小球を、実質的に米国特許5,395,809号

50

明細書に記載の通り、ゼオライトシードおよびアルカリ性ケイ酸ナトリウム溶液と反応させる。ここに本明細書の一部を構成するものとして該特許明細書の教示を相互参照により援用する。ゼオライト成分は、マトリックス成分と連晶をなしている。微小球を、所望のゼオライト含分（例えば、20～65質量%、または30～60質量%、または30～45質量%）まで結晶化させ、ろ過し、洗浄し、アンモニウム交換を行い、必要に応じて希土類カチオンと交換を行い、焼成し、アンモニウムイオンと2回目の交換を行い、かつ必要に応じて2回目の焼成を行い、かつ任意にイオン交換を行う。バインダー用のケイ酸塩は、 Na_2O に対する SiO_2 の比が1.5～3.5であり、より具体的には2.00～3.22であるケイ酸ナトリウムによって提供されうる。

【0061】

特定の実施形態において、結晶化されたアルミノケイ酸塩材料は、結晶化されたナトリウムフォージャサイト型ゼオライトを基準として表すと、約20～約65質量%のY型ゼオライトを含み、例えば、30～65質量%、または30～45質量%のY型ゼオライトを含む。1つ以上の実施形態において、結晶質アルミノケイ酸塩のY型ゼオライト成分は、そのナトリウム型で、24.64～24.73の間の結晶単位格子サイズ範囲を有しており、これは、Y型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が約4.1～5.2であることに相当する。

【0062】

シード添加されたケイ酸ナトリウム溶液中での反応による結晶化の後に、予備形成された微小球は、結晶質Y型ゼオライトをナトリウム型で含む。微小球中のナトリウムカチオンは、より好ましいカチオンで置換されている。このことは、微小球と、アンモニウムカチオン、イットリウムカチオン、希土類カチオンまたはこれらの組み合わせを含む溶液との接触により達成することができる。1つ以上の実施形態において、1つ以上のイオン交換ステップが行われることによって、得られる触媒は、約0.7質量%未満、より具体的には約0.5質量%未満、さらに具体的には約0.2質量%未満の Na_2O を含む。イオン交換後、微小球を乾燥させる。希土類の水準は、0.1～1.2質量%、具体的には1～5質量%、より具体的には2～3質量%の範囲内であることが企図される。より具体的には、希土類化合物の例は、ランタン、セリウム、プラセオジウムおよびネオジウムの硝酸塩である。典型的には、希土類酸化物として触媒に添加される希土類の量は、約1～5質量%、典型的には2～3質量%の希土類酸化物（ REO ）の範囲である。

【0063】

アンモニウムおよび希土類の交換後、この希土類含有微小球触媒組成物はさらにリンで修飾され、それにより触媒微小球が準備される。微小球触媒組成物を、リンと該触媒との混成に十分な時間にわたって、アニオンを含む媒体、例えばリン酸二水素アニオン（ H_2PO_4^- ）、亜リン酸二水素アニオン（ H_2PO_3^- ）またはそれらの混合物を含む媒体と接触させることができる。触媒に配合されるリンの適切な量としては、ゼオライトと該ゼオライトに結びついたままである全てのマトリックスとの合計の質量を基準として、 P_2O_5 として計算して、少なくとも約0.5質量%、具体的には少なくとも約0.7質量%、より具体的には約1～4質量%が挙げられる。

【0064】

アニオンは、リンの無機酸、リンの無機酸の塩およびこれらの混合物から選択されるリン含有成分に由来する。適切なリン含有成分としては、亜リン酸（ H_3PO_3 ）、リン酸（ H_3PO_4 ）、亜リン酸の塩、リン酸の塩およびそれらの混合物が挙げられる。特定の実施形態においては、リン酸二水素アニオンまたは亜リン酸二水素アニオンを提供するために、亜リン酸およびリン酸の任意の可溶性塩、例えばアルカリ金属塩およびアンモニウム塩を使用することができるが、アルカリ金属塩を使用した場合にはその後で触媒から該アルカリ金属を除去する必要があることから、アンモニウム塩が使用される。一実施形態において、アニオンは、リン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウムおよびそれらの混合物に由来するリン酸二水素アニオンである。アニオンとの接触は、少なくとも1つの接触ステップとして行われてもよいし、一連の接触ステップとして行われてもよく、ここで

、この一連の接触ステップは、一連の、焼成と、リン酸二水素アニオンまたは亜リン酸二水素アニオン接触とを交互におよび連続的に行う一連のステップであることができる。特定の実施形態において、単一のステップで、約 3 ~ 4 % までの P_2O_5 含分が達成される。

【 0 0 6 5 】

アニオンとゼオライトおよびカオリン由来のマトリックスとの接触は、適切には約 2 ~ 約 8 の範囲の pH で行われる。pH の下限は、ゼオライトの結晶化度の損失が最小限に抑えられるように選択される。pH の上限は、アニオン濃度の影響により設定されるものと考えられる。液体媒体中のリン酸二水素アニオンまたは亜リン酸二水素アニオンの適切な濃度は、約 0 . 2 ~ 約 1 0 . 0 質量 % のアニオンの範囲である。

10

【 0 0 6 6 】

上記の措置において、希土類イオン交換はリン成分の添加の前に行われる。しかし、1 つ以上の実施形態によれば、希土類イオン交換の前にリン成分を添加することが望ましい場合があるものと理解されたい。他の実施形態においては、希土類イオン交換の前と希土類イオン交換の後のいずれにもリン成分を添加することが望ましい場合がある。

【 0 0 6 7 】

1 つ以上の実施形態によれば、触媒は約 1 % ~ 約 5 % のリン (P_2O_5) を含み、これには例えば、1 %、2 %、3 %、4 % および 5 % が挙げられる。特定の実施形態において、触媒は少なくとも 2 % の P_2O_5 を含む。具体的な範囲の一つとして、2 . 5 ~ 3 . 5 質量 % の P_2O_5 が挙げられる。

20

【 0 0 6 8 】

理論に拘束されることを意図するものではないが、希土類成分を連続的に添加した後にリン成分を添加することによって、表面積が安定化された微小球が生成されるものと考えられる。換言すれば、触媒微小球が安定化されることによって、FCC クラッキング時の表面積の損失が阻止される。リン成分を添加した後に希土類成分を添加し、そしてさらなるリンを添加しない場合には、微小球は表面積の安定化がなされないものと考えられる。本明細書で使用する場合、「表面積の安定化がなされる」という用語は、希土類成分およびリン成分が連続して添加されなかった触媒微小球の経時表面積を上回る経時表面積を有する触媒微小球を指す。1 つ以上の実施形態において、リン成分を添加した後に希土類成分を添加し、その後、この希土類成分の添加後に、さらなるリン成分を次のように添加し、すなわち、全リン含分が約 1 % ~ 約 5 % の P_2O_5 となるように添加し、これには例えば 1 %、2 %、3 %、4 %、5 % が含まれる。

30

【 0 0 6 9 】

1 つ以上の実施形態によれば、リン添加による選択性の利点によって、特に遷移アルミナを含む触媒にリンが添加される場合に、増強された金属不動態化がもたらされる。特に、表面積の安定化に加えて、遷移アルミナ含有触媒へのリン添加は、例えば水素およびコークの収率の低下や活性の増加といった顕著な利点をもたらす。水素収率を低下させることは、湿式ガス圧縮機に制約を受ける方法において有益である。

【 0 0 7 0 】

希土類交換およびリン添加に続いて、触媒組成物を乾燥させ、次いで 8 0 0 ~ 1 2 0 0 ° F の温度で焼成する。この焼成の条件は、ゼオライト結晶の単位格子サイズが大幅に低減されることのないような条件である。典型的には、希土類交換後の乾燥ステップによって、触媒内に含まれる水の大部分が除去される。

40

【 0 0 7 1 】

希土類酸化物含有触媒は、焼成の後に、ここでさらに、典型的にはアンモニウムイオンによりイオン交換され、それによって再びナトリウム含分が約 0 . 5 質量 % 未満の Na_2O に低下される。ナトリウム含分を確実に約 0 . 5 質量 % 未満の Na_2O に低下させるため、アンモニウム交換を繰り返すことができる。典型的には、ナトリウム含分は、 Na_2O として 0 . 2 質量 % 未満に低下される。アンモニウム交換の後に、この Y 型ゼオライトとカオリン由来のマトリックスとを含みかつナトリウムが低減された触媒を、再度、第 1

50

のリン処理に関して上記された通りに、リン化合物を含む媒体と接触させることができる。この媒体は、次のものを提供するのに十分なリンを含み、すなわち、ゼオライトとカオリン由来のマトリックスとを含む触媒に対して少なくとも2.0質量%の P_2O_5 としてのリンの含分、より典型的には2.8~3.5質量%の P_2O_5 としてのリンの量を提供するのに十分なリンを含む。第2のリン処理のための温度およびpH条件は、上記の第1の処理の通りである。リン処理後に、含浸された触媒を700~1500°Fの温度で再度焼成する。

【0072】

本発明の触媒をさらなるVトラップと組み合わせて使用することもできる。従って、1つ以上の実施形態において、触媒はさらにV-トラップを含む。V-トラップは1つ以上の従来のV-トラップから選択されることができ、これらに限定されるものではないが、例えばMgO/CaOが挙げられる。理論に拘束されることを意図するものではないが、MgO/CaOは酸/塩基反応により V_2O_5 と相互作用し、それによりバナジン酸塩が生成されるものと考えられる。

【0073】

本発明の第2の態様は、流動接触分解条件下に炭化水素フィードをクラッキングする方法に関する。1つ以上の実施形態において、前記方法は、炭化水素フィードを1つ以上の実施形態のリン修飾触媒と接触させることを含む。1つ以上の実施形態において、炭化水素フィードは残渣油フィードである。1つ以上の実施形態において、残渣油フィード操作中にNiおよびVの金属のうちの1つが触媒上に蓄積したら、クラッキング時にFCC触媒組成物をニッケルおよびバナジウムと接触させることが有効であり、このようにしてコークおよび水素の収率が低下する。

【0074】

本発明の触媒を利用したFCC装置の運転において有用な条件は、当該技術分野で公知であり、また本発明の触媒を使用する際に熟慮される。こうした条件は多数の刊行物に記載されており、これには例えばCatal. Rev. - Sci. Eng., 18(1), 1-150(1978)が挙げられ、ここに本明細書の一部を構成するものとして該刊行物の内容全体を援用する。残渣油および残渣油含有フィードのクラッキングにおいて、1つ以上の実施形態の触媒が特に有用である。

【0075】

本発明のもう1つの態様は、FCC触媒組成物の製造方法に関する。1つ以上の実施形態において、前記方法は、以下：非ゼオライト系マトリックス材料とアルミナとを含む前駆体微小球を予備形成すること；前記予備形成された微小球上でゼオライトをインサイチュで結晶化させることにより、ゼオライト含有微小球を準備すること；前記ゼオライト含有微小球に希土類成分を添加することにより、希土類含有微小球を準備すること；および前記希土類含有微小球にリン成分を添加することにより、触媒微小球を準備すること、を含む。1つ以上の実施形態において、希土類含有微小球とリン酸二アンモニウムとを反応/接触させることによって、リンを添加する。特定の実施形態において、希土類成分はランタナを含み、前記ランタナをイオン交換によってゼオライト含有微小球に導入する。

【0076】

1つ以上の実施形態において、前記製造方法はさらに、ゼオライト含有微小球にリン成分を添加することを含む。特定の実施形態において、希土類とリン成分とを別個のステップで連続的に添加する。

【0077】

他の実施形態において、前記方法は、リン成分の一部を添加し、その後に希土類成分とイオン交換し、その後にさらなるリン成分を添加することを含む。希土類成分とリン成分とを同時に添加することは、触媒活性に悪影響を及ぼす場合があることに留意されたい。

【0078】

ここで、本発明を以下の実施例を参照して説明する。

【0079】

実施例

実施例 1 :

カウレス (Cowles) ミキサーを用いて混合しながら、固形分を 49% とした焼成カオリン (ムライト) (36.6 kg) のスラリーを、固形分 59% の含水カオリン (25.9 kg) に添加した。次に、混合下のこのクレスラリーに、固形分 56% のペーマイトアルミナ (14 kg) のスラリーをゆっくりと添加し、5 分超にわたって混合した。この混合物をスクリーンに通し、噴霧乾燥機の供給槽に移した。このクレーノペーマイトスラリーを、アトマイザーに入る直前に列をなして注入されたケイ酸ナトリウムと共に噴霧乾燥した。ケイ酸ナトリウム (20.2 kg、モル比 3.22) を、1.14 リットル / 分 スラリー : 0.38 リットル / 分 ケイ酸塩の計量比で使用した。微小球のための目標粒径は、80 ミクロンであった。この形成された微小球を 30 分間スラリー化し、かつ硫酸を用いて 3.5 ~ 4 の pH を維持することによって、この微小球からバインダーナトリウムを除去した。最後に、この酸で中和された微小球を乾燥させ、かつ 1350 ~ 1500 °F で 2 時間焼成した。この微小球を処理することにより、インサイチュ結晶化法を用いて Y 型ゼオライト 60 ~ 65% を成長させた。結晶化された NaY 微小球の試料 (250 g) を硝酸アンモニウムを用いてイオン交換することにより、2.0% の Na₂O が達成された。その後、希土類を添加して 2 質量% の REO とした。この希土類交換された試料を 1000 °F で 2 時間焼成することによって、触媒を安定化させ、かつゼオライトナトリウムの除去を促進した。焼成後、一連の硝酸アンモニウムイオン交換を行うことにより、Na₂O を < 0.2 質量% にした。最後に、ナトリウムが減少した状態で第 2 の焼成を 1100 °F で 2 時間行うことによって、触媒をさらに安定化させ、かつ単位格子サイズを減少させた。循環するライザー装置内の残渣油触媒を測定するために、イオン交換および P 処理のための 25 ガロンの反応容器とパンフィルターとを用いた処理の後に、試料 (20 kg) を調製した。マッフル炉中の覆われたトレイ中で焼成を完了させた。この触媒組成物にさらに、3000 ppm のニッケルおよび 2500 ppm のバナジウムを含浸させ、かつ 1350 ~ 1500 °F でのスチームの存在下での酸化と還元との周期的な条件下にエージング処理した。この触媒組成物の触媒の活性および選択性を、Advanced Cracking Evaluation (ACE) リアクターおよびプロトコルを用いて測定する。

【0080】

実施例 2

カウレスミキサーを用いて混合しながら、固形分を 49% とした焼成カオリン (ムライト) (36.6 kg) のスラリーを、固形分 59% の含水カオリン (25.9 kg) に添加した。次に、混合下のこのクレスラリーに、固形分 56% のペーマイトアルミナ (14 kg) のスラリーをゆっくりと添加し、5 分超にわたって混合した。この混合物をスクリーンに通し、噴霧乾燥機の供給槽に移した。このクレーノペーマイトスラリーを、アトマイザーに入る直前に列をなして注入されたケイ酸ナトリウムと共に噴霧乾燥した。ケイ酸ナトリウム (20.2 kg、モル比 3.22) を、1.14 リットル / 分 スラリー : 0.38 リットル / 分 ケイ酸塩の計量比で使用した。微小球のための目標粒径は、80 ミクロンであった。この形成された微小球を 30 分間スラリー化し、かつ硫酸を用いて 3.5 ~ 4 の pH を維持することによって、この微小球からバインダーナトリウムを除去した。最後に、酸で中和された微小球を乾燥させ、かつ 1350 ~ 1500 °F で 2 時間焼成した。この微小球を処理することにより、インサイチュ結晶化法を用いて Y 型ゼオライト 60 ~ 65% を成長させた。結晶化された NaY 微小球の試料 (250 g) を硝酸アンモニウムを用いてイオン交換することにより、2.0% の Na₂O が達成された。このナトリウムを調節した試料をリンで処理して、1.5% の P₂O₅ とした。その後、希土類 (ランタン) を添加して 2 質量% の REO とした。このリンおよび希土類交換された試料を 1000 °F で 2 時間焼成することによって、触媒を安定化させ、かつゼオライトナトリウムの除去を促進した。焼成後、一連の硝酸アンモニウムイオン交換を行うことにより、Na₂O を < 0.2 質量% にした。所望のナトリウム水準になったら、第 2 のリン処理

を行うことによって、全 P_2O_5 を 3 % に高めた。最後に、ナトリウムが減少した状態で第 2 の焼成を $1100^{\circ}F$ で 2 時間行うことによって、触媒をさらに安定化させ、かつ単位格子サイズを減少させた。循環するライザー装置内の P 修飾された残渣油触媒を測定するために、イオン交換および P 処理のための 25 ガロンの反応容器とパンフィルターとを用いた処理の後に、試料 (20 kg) を調製した。マッフル炉中の覆われたトレイ中で焼成を完了させた。この触媒組成物にさらに、3000 ppm のニッケルおよび 2500 ppm のバナジウムを含浸させ、かつ $1350 \sim 1500^{\circ}F$ でのスチームの存在下での酸化と還元との周期的な条件下にエージング処理した。この触媒組成物の触媒の活性および選択性を、Advanced Cracking Evaluation (ACE) リアクターおよびプロトコルを用いて測定する。

10

【0081】

実施例 3

実施例 1 の触媒を、金属含浸および失活の前に別個の粒子バナジウムトラップと組み合わせ、かつこの触媒組成物の触媒の活性および選択性を、Advanced Cracking Evaluation (ACE) リアクターおよびプロトコルを用いて測定する。

【0082】

実施例 4

実施例 2 の触媒を、金属含浸および失活の前に別個の粒子バナジウムトラップと組み合わせ、かつこの触媒組成物の触媒の活性および選択性を、Advanced Cracking Evaluation (ACE) リアクターおよびプロトコルを用いて測定する。

20

【0083】

結果

転化率 70 % での特性決定および触媒試験結果を、第 1 表に示す。

【0084】

【表 1】

第1表：残渣油フィードに関する ACE 結果

	実施例 2 (本発明)	実施例 1 (比較)	実施例 4 (本発明)	実施例 3 (比較)
H ₂	0.29	0.38	0.20	0.30
プロピレン	4.34	4.15	4.57	4.56
LPG	14.42	14.21	15.08	14.68
全 C4	16.47	16.41	17.01	16.76
ガソリン	43.98	43.72	44.25	44.03
LCO	15.29	15.98	15.65	15.92
HCO	14.71	14.02	14.35	14.08
コーク	9.54	9.88	8.74	9.21
触媒 / 油	3.06	2.81	3.44	3.34
C/O = 7.7 での活性	4.52	4.56	4.27	4.25
C/O=7.7 での転化率	81.88	82.02	81.04	80.94

30

40

50

【 0 0 8 5 】

ニッケルおよびバナジウムを含浸させた触媒の A C E 試験により、転化率 7 0 質量 % で、実施例 2 は実施例 1 に対して、同等の活性で L P G および全 C 4 がほぼ同等であって、水素が 2 4 % 低く、コークが 3 % 低く、またガソリンが 0 . 6 % 高く、かつプロピレンが 4 . 5 % 高いことが明らかとなった。

【 0 0 8 6 】

実施例 3 は実施例 1 と別個の粒子バナジウムトラップとを組み合わせたものであり、かつ実施例 4 は実施例 2 と別個の粒子バナジウムトラップとを組み合わせたものである。この結果は、実施例 4 の触媒が実施例 3 の触媒に対して有利であることを示しており、水素は 3 3 % 低く、かつコークは 5 % 低い。実施例 5 および 6

10

上記の実施例 3 および 4 は、上記で説明した手順に従って準備を行い、かつ汚染金属 (3 0 0 0 p p m の N i および 2 5 0 0 p p m の V) を負荷させ、次いで熱水により失活させた後に、2 つの異なる種類のフィードを使用してパイロットスケールの F C C 装置内で試験を行った。

【 0 0 8 7 】

図 1 および図 2 は、残渣油フィードについてのコークおよび H_2 の結果を示す。図 3 および図 4 は、より軽質の (V G O) フィードについてのコークおよび H_2 の結果を示す。

【 0 0 8 8 】

実施例 7 二段階でのリン添加

実施例 2 における処理に続き、2 質量 % の希土類含分を有する試料を作製した。リンは合計で P_2O_5 3 % であった。

20

【 0 0 8 9 】

実施例 8 一段階でのリン添加

実施例 2 における処理と同様に試料を作製し、その際、実施例 2 に記載の第 2 の適用段階時にのみリンの添加を行った。希土類は REO 2 % であり、かつ、一段階で添加されたリンは合計 P_2O_5 3 % であった。

【 0 0 9 0 】

実施例 9 比較例 (リンなし)

実施例 1 の微小球を用いて、2 質量 % の希土類含分を有する F C C 触媒を作製した。

【 0 0 9 1 】

以下のプロトコルを用いた A C E 触媒評価のために、3 つの試料 (実施例 7、8 および 9) を作製した：

30

1 3 5 0 ° F / 2 時間 / スチーム 1 0 0 % での予備スチーミング処理、

3 0 0 0 p p m の N i および 3 0 0 0 p p m の V の含浸

1 5 0 0 ° F / 5 時間 / スチーム 9 0 % および空気 1 0 % でのスチーミング処理

触媒評価を第 2 表に示す。7 0 質量 % の一定の転化率での結果を示す。

【 0 0 9 2 】

【表 2】

第2表：ACE 結果

	実施例 9 0% P ₂ O ₅	実施例 7 一段階 3% P ₂ O ₅	実施例 8 二段階 3% P ₂ O ₅
H ₂	1.34	1.09	1.23
プロピレン	4.07	4.30	4.19
LPG	13.19	14.62	14.18
ガソリン	42.88	42.91	43.07
LCO	17.48	15.85	16.57
HCO	12.53	14.16	13.43
コーク	10.34	9.22	9.32
触媒 / 油	7.43	6.34	6.75
C/O = 7.7 での活性	2.39	2.60	2.53
C/O = 7.7 での 転化率	70.47	72.22	71.64

【 0 0 9 3 】

実施例 7 および実施例 8 は、実施例 9 と比較して好ましい水素およびコークの収率を示す。

【 0 0 9 4 】

本明細書で引用される刊行物、特許出願および特許を含む全ての参考文献を、各々の参考文献が個々にかつ具体的に援用されることが示されかつその内容全体が本明細書に記載されるのと同程度に、あらゆる目的で、本明細書の一部を構成するものとしてその内容を援用する。

【 0 0 9 5 】

本明細書で論じた材料および方法を説明する文脈における（特に以下の特許請求の範囲の文脈における）「ある」および「上記」という用語および同様の指示物の使用は、本明細書中に別段の記載がない限り、または文脈と明らかに矛盾しない限り、単数および複数のいずれをも網羅するものと解釈されるべきである。本明細書における値の範囲の列挙は、本明細書中に別段の記載がない限り、単に、該範囲内に入るそれぞれ個々の値に個別に言及する略記法としての役割を果たすことを意図したものに過ぎず、それぞれ個々の値は、これらのそれぞれ個々の値が本明細書に個別に記載されているのと同様に本明細書に組み込まれる。本明細書中に別段の記載がない限り、または文脈と明らかに矛盾しない限り、本明細書に記載のいずれの方法も任意の適切な順序で行われてよい。本明細書中で提供されるいかなる例または例示的な用語（例えば、「例えば～など」）の使用も、単に材料および方法をより十分に明らかにするためだけのものであり、別段の記載がない限り範囲を限定するものではない。本明細書中のいかなる用語も、開示された材料および方法の実施に必須であって特許請求の範囲に記載されていない要素を示すものと解釈されるべきではない。

【 0 0 9 6 】

本明細書全体を通じた「一実施形態」、「特定の実施形態」、「1 つ以上の実施形態」または「ある実施形態」への言及は、該実施形態に関連して記載された特定の特徵、構造、材料または特性が本発明の少なくとも 1 つの実施形態に含まれることを意味する。従っ

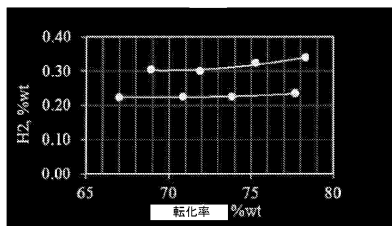
て、本明細書全体を通した様々な箇所での、例えば「1つ以上の実施形態において」、「特定の実施形態において」、「一実施形態において」、または「ある実施形態において」等の語句の出現は、必ずしも本発明の同一の実施形態に言及したものではない。さらに、特定の特徵、構造、材料または特性を、1つ以上の実施形態において任意の適切な様式で組み合わせることができる。

【0097】

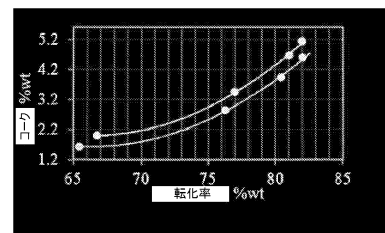
本明細書において本発明を特定の実施形態を参照して説明してきたが、これらの実施形態は本発明の原理および適用の単なる例示であるものと理解されるべきである。本発明の方法および装置に対して、本発明の趣旨および範囲から逸脱することなく様々な修正や変更を行えることは、当業者にとって自明である。従って、本発明には添付の特許請求の範囲およびその均等物の範囲内にある修正形態および変形形態が含まれることが意図される。

10

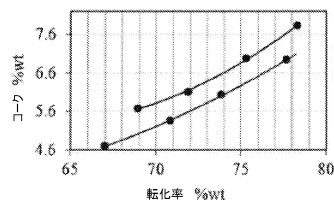
【図1】



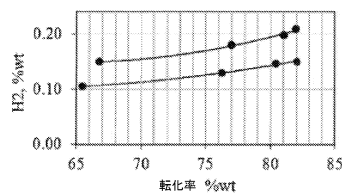
【図4】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (72)発明者 ゲアリー エム． スミス
 アメリカ合衆国 ニュージャージー ヴェローナ メドウ レーン 4
- (72)発明者 ロバート マクガイア
 アメリカ合衆国 ニューヨーク ナニエット ブローヴェルト ストリート 33
- (72)発明者 ビルジ イルマズ
 アメリカ合衆国 ニューヨーク ニューヨーク クリストファー ストリート 87 アパートメ
 ント 7

審査官 森坂 英昭

- (56)参考文献 特表2002-515821(JP, A)
 特開2013-111528(JP, A)
 特開平08-173816(JP, A)
 特開昭63-278553(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | | | |
|------|-------|---|-------|
| B01J | 21/00 | - | 38/74 |
| C10G | 11/00 | - | 11/22 |