

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5383184号
(P5383184)

(45) 発行日 平成26年1月8日(2014.1.8)

(24) 登録日 平成25年10月11日(2013.10.11)

(51) Int.Cl. F I
C 1 O G 11/18 (2006.01) C 1 O G 11/18
C 1 O G 11/05 (2006.01) C 1 O G 11/05

請求項の数 19 (全 28 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2008-508858 (P2008-508858) (86) (22) 出願日 平成18年3月24日 (2006. 3. 24) (65) 公表番号 特表2008-539302 (P2008-539302A) (43) 公表日 平成20年11月13日 (2008. 11. 13) (86) 国際出願番号 PCT/US2006/010843 (87) 国際公開番号 W02006/115665 (87) 国際公開日 平成18年11月2日 (2006. 11. 2) 審査請求日 平成21年3月18日 (2009. 3. 18) (31) 優先権主張番号 60/675, 150 (32) 優先日 平成17年4月27日 (2005. 4. 27) (33) 優先権主張国 米国 (US)</p>	<p>(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 110000741 特許業務法人小田島特許事務所 (72) 発明者 ジーバース、マイケル・エス アメリカ合衆国メリーランド州21044 コロンビア・リトルパテユセントパークウ エイ12071</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 流動接触分解時にNO_x排出物を低減する組成物および方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

触媒粒子が再生域と分解域との間で循環される流動接触分解ユニット(FCCU)を使用して炭化水素フィードストックを低分子量成分に流動接触分解(FCC)する時に再生域から放出されるNO_x排出物を低減する改善された方法であって、

(a) 2~7.2オングストロームの範囲の細孔寸法と500未満のAl₂O₃に対するSiO₂のモル比を有するNO_x低減用ゼオライトを少なくとも30重量パーセント含みかつ無機バインダーを10~30重量パーセント含んでなる平均粒径が45μmより大きいNO_x低減用組成物の存在下において、炭化水素フィードストックを、循環されているY-タイプゼオライトを含有するFCC接触分解触媒粒子と、FCCU中で接触させ、前記NO_x低減用ゼオライトが亜鉛、鉄およびこれらの混合物から選択される金属または金属イオンにより安定化されたものであり、粒子状NO_x低減用組成物は触媒粒子とは別の粒子状添加物であり、NO_x低減用組成物の量は1未満のNO_x低減用ゼオライト成分対全触媒粒子中のY-タイプゼオライトの比をもたらすのに十分な量である、そして

(b) NO_x低減用組成物の不存在下で放出されるNO_x排出物の量と比較して、FCCUの再生域から放出されるNO_x排出物の量を低減する、ことを特徴とする方法。

【請求項2】

接触分解触媒単独から得られる炭化水素フィードストックの転換率または接触分解炭化水素の収率と比較して、炭化水素フィードストック転換率または接触分解炭化水素の収率

の実質的な変化無しで段階 (b) が実施される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

NOx 低減用ゼオライトがフェリエライト、ZSM - 11、ベータ、MCM - 49、モルデナイト、MCM - 56、ゼオライト - L、ゼオライトロー、エリオナイト、シャバザイト、クリノプチロライト、MCM - 22、MCM - 35、MCM - 61、オフレタイト、A、ZSM - 12、ZSM - 23、ZSM - 18、ZSM - 22、ZSM - 57、ZSM - 61、ZK - 5、NaJ、Nu - 87、Cit - 1、SSZ - 35、SSZ - 48、SSZ - 44、SSZ - 23、ダキアルダイト、メルリノイト、ロブダライト、レピン、ローモンタイト、エピスチルバイト、グメリナイト、ジスモンディン、カンクリナイト、プリュステライト、スチルバイト、ポーリンジャイト、グースクリーカイト、ナトロライト、オメガまたはこれらの混合物から選択される、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 4】

NOx 低減用ゼオライトがフェリエライト、ベータ、MCM - 49、モルデナイト、MCM - 56、ゼオライト - L、ゼオライトロー、エリオナイト、シャバザイト、クリノプチロライト、MCM - 22、オフレタイト、A、ZSM - 12、ZSM - 23、オメガおよびこれらの混合物である、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

NOx 低減用ゼオライトがフェリエライトである、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

粒子状 NOx 低減用組成物が 50 ~ 200 μm の平均粒子寸法を有する、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 7】

NOx 低減用組成物がアルミナ、シリカ、シリカ - アルミナ、リン酸アルミナおよびこれらの混合物から選択される、5 ~ 50 重量パーセントの無機バインダーを更に含んでなる、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

粒子状 NOx 低減用組成物中に存在する NOx 低減用ゼオライトの量が組成物の少なくとも 40 重量パーセントである、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

粒子状 NOx 低減用組成物中に存在する NOx 低減用ゼオライトの量が組成物の 30 ~ 80 重量パーセントの範囲である、請求項 7 に記載の方法。

30

【請求項 10】

無機バインダーがアルミナである、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 11】

NOx 低減用組成物中に存在する無機バインダーの量が組成物の 15 ~ 25 重量パーセントの範囲である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 12】

NOx 低減用ゼオライト成分が 250 未満の Al₂O₃ に対する SiO₂ のモル比を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

アルミナ、シリカ、シリカ - アルミナ、チタニア、ジルコニア、イットリア、ランタナ、セリア、ネオジミア、サマノア、ユーロピア、ガドリニア、プラセオジミアおよびこれらの混合物から選択されるマトリックス材料を更に含んでなる、請求項 7 に記載の方法。

40

【請求項 14】

NOx 低減用組成物中に存在するマトリックス材料の量が組成物の 70 重量パーセント以下である、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

分解触媒を前記接触段階から回収し、そして使用済の触媒を再生域中で処理して、前記触媒を再生することを更に含んでなる、請求項 1 あるいは 2 に記載の方法。

【請求項 16】

50

分解触媒および粒子状添加物組成物が前記炭化水素フィードストックとの接触時に流動化される、請求項 1 あるいは 2 に記載の方法。

【請求項 17】

炭化水素フィードを少なくとも 1 つの更なる NO_x 低減用組成物と接触させることを更に含んでなる、請求項 1 あるいは 2 に記載の方法。

【請求項 18】

粒子状 NO_x 低減用組成物が 20 未満のダビソン磨耗指数 (DI) 値を有する、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 19】

NO_x 低減用ゼオライトが亜鉛金属または亜鉛イオンにより安定化されている、請求項 6 に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【関連出願へのクロスリフェレンス】

【0001】

この出願は、2004年8月2日出願の米国特許出願連続番号10/909,706および2004年8月2日出願の米国特許出願連続番号10/909,709の一部継続出願である。

【技術分野】

【0002】

本発明は、精製法、特に流動接触分解 (FCC) 法において NO_x 排出物を低減するための NO_x 低減用組成物およびこれらの使用の方法に関する。特に、本発明は、FCC 法時に流動接触分解ユニット (FCCU) 再生装置から放出される NO_x オフガスの含量を、炭化水素転換率または有価の接触分解製品の収率の実質的な変化を伴わずに低減するための NO_x 低減用組成物およびこれらの使用の方法に関する。

20

【背景技術】

【0003】

近年、米国などにおいて有害な窒素酸化物、イオウおよびカーボンの工業排出物からの空気汚染に関して懸念が増大している。このような懸念に応じて、政府機関は、これらの汚染物質の 1 つ以上の許容し得る排出物に限界を設定し、そして傾向は明らかにますます厳しくなる規制の方向にある。

30

【0004】

流動接触分解 (FCC) 再生装置から出る煙道ガス流れ中の NO_x または窒素酸化物は広範囲にわたる問題である。流動接触分解ユニット (FCCU) は、一部がコーク中に含有される窒素化合物を含有する重質炭化水素フィードを、それが再生装置に入るときに触媒上で処理する。このコーク - 窒素の一部は、FCC 再生装置または下流の CO ボイラー中で NO_x 排出物に最後に変換される。このように、窒素含有フィードを処理するすべての FCCU は、触媒再生により NO_x 排出物問題を有する可能性がある。

【0005】

FCC 法においては、触媒粒子 (inventory) は、接触分解域と触媒再生域の間を連続的に循環される。再生時に、分解域中で接触分解触媒粒子上に堆積されるコークは、空気などの酸素含有気体による酸化により高温で除去される。コーク堆積物の除去は、触媒粒子の活性を分解反応で再使用可能な点まで回復させる。一般に、コークを欠乏した酸素により燃焼させると、再生装置の煙道気体は、高い CO / CO_2 比および低いレベルの NO_x を有するが、過剰の酸素と共に燃焼させると、煙道気体は高いレベルの NO_x と低下した CO 含量を有する。このように、CO および NO_x またはこれらの汚染物質の混合物は、ユニットフィード速度、フィードの窒素含量、再生装置設計、再生装置の運転モードおよび触媒の触媒粒子の組成物などの要素に依っている異なる量で、煙道気体と共に排出される。

40

【0006】

形成後の NO_x 気体を処理することにより、例えば (特許文献 1)、(特許文献 2)、

50

(特許文献3)、(特許文献4)、(特許文献5)、(特許文献6)および(特許文献7)で述べられているようにNO_x含有気体流れを後処理することにより、FCCUから排出されるNO_x気体の量を制限するために、種々の試みが行われてきた。

【0007】

もう一つのアプローチは、再生装置の運転を部分燃焼に改変し、次にNO_xに変換される前に煙道気体中でNO_x前駆体を処理することであった(例えば、(特許文献8)、(特許文献9)、(特許文献10)、(特許文献6)、(特許文献11)、(特許文献12)および(特許文献13))。

【0008】

更にもう一つのアプローチは、NO_x排出物を低減するのに再生装置の運転を改変すること(例えば(特許文献14))であり、あるいは使用されるCO燃焼促進剤を改変することであった(例えば、(特許文献15)、(特許文献16)および(特許文献17))。部分燃焼モードで運転されている再生装置中での酸素による空気の富化も提案された(例えば、(特許文献18))。

【0009】

NO_x排出物を扱う試みにおいて添加物も使用されてきた。(特許文献19)、(特許文献20)、(特許文献21)および(特許文献22)は、FCCU再生装置からのNO_x排出物を低減するためにNO_x除去組成物を使用することを開示している。(特許文献23)および(特許文献24)も再生段階時に排出されるNO_xのレベルを同時に低減する一方で、FCC触媒再生工程段階時にCO燃焼を促進するNO_x低減用組成物を開示している。これらの特許により開示されているNO_x低減用組成物は、FCC触媒の触媒粒子と共に循環される添加物として使用されるか、あるいはFCC触媒の一体の部分として組み込まれ得る。

【0010】

(特許文献25)および(特許文献26)は、接触分解触媒の触媒粒子の中に銅を付着させたゼオライトを含有する別々の添加物粒子を組み込むことにより、FCCUの再生装置からのNO_x排出物を低減することを開示している。

【0011】

NO_x排出物の制御にこれまで使用された多数の添加物組成物は、通常、コークの生成を増加させる一方で、炭化水素転換率または有価の接触分解製品、例えば、ガソリン、軽質オレフィンおよび液化石油気体(LPG)の収率の顕著な減少を引き起こしてきた。FCCUに添加されるNO_x添加物が接触分解製品の収率に影響を及ぼさないか、あるいは全体のユニット転換率を変化させないことは極めて望ましい特性である。FCCUの運転は、通常、接触分解製品の候補を製造し、そして精製収益性を最大にするためにユニット設計、フィードおよび触媒に基づいて最適化される。製品の候補は特定の精製の値モデルに基づく。例えば、ピークの夏のドライブの季節には、多数の精製業者は、ガソリンの生成を最大にすることを望み、冬の季節には暖房用の油の製造を最大にすることを望む。他の場合には、精製業者は、一般の市場で販売可能な、あるいはフィードストックとして関連の石油化学プラントで使用される、軽質オレフィン製品を製造することが利益になることを見出し得る。

【0012】

NO_x低減用添加物がコークの生成を増加させる場合には、FCCUは、余分なコークを燃焼させるのに不十分な空気容量を有し、そしてユニット中で低フィードスループットを生じ得る。添加物が低価の値の乾燥気体の生成を減少させる場合には、更に有価な製品の生成が減少し得る。乾燥気体の増加は、これを取り扱うユニットの能力を超えて、処理されるフィードの量を低減させ得る。精製業者がこれらの製品の価値を評価し、そしてユニットが余分な軽質炭化水素の処理に必要な装置を有する場合には、軽質オレフィンの生成を増加させる添加物が望ましい一方で、精製業者の目標がガソリンの生成を最大にすることである場合には、この添加物は収益性を低減し得る。軽質オレフィンは、通常、ガソリンの生成を犠牲にしてFCCUで製造される。製品の収率に影響を及ぼし、ユニットを

10

20

30

40

50

設備の限界に達せしめ、そして／あるいは処理可能なフィードの量を減少させる場合には、ユニット転換率を増加させる添加物でも望ましくないことがあり得る。

【特許文献 1】米国特許第 4, 434, 147 号

【特許文献 2】米国特許第 4, 778, 664 号

【特許文献 3】米国特許第 4, 735, 927 号

【特許文献 4】米国特許第 4, 798, 813 号

【特許文献 5】米国特許第 4, 855, 115 号

【特許文献 6】米国特許第 5, 413, 699 号

【特許文献 7】米国特許第 5, 547, 648 号

【特許文献 8】米国特許第 5, 173, 278 号

10

【特許文献 9】米国特許第 5, 240, 690 号

【特許文献 10】米国特許第 5, 372, 706 号

【特許文献 11】米国特許第 5, 705, 053 号

【特許文献 12】米国特許第 5, 716, 514 号

【特許文献 13】米国特許第 5, 830, 346 号

【特許文献 14】米国特許第 5, 382, 352 号

【特許文献 15】米国特許第 4, 199, 435 号

【特許文献 16】米国特許第 4, 812, 430 号

【特許文献 17】米国特許第 4, 812, 431 号

【特許文献 18】米国特許第 5, 908, 804 号

20

【特許文献 19】米国特許第 6, 379, 536 号

【特許文献 20】米国特許第 6, 280, 607 号

【特許文献 21】米国特許第 6, 129, 834 号

【特許文献 22】米国特許第 6, 143, 167 号

【特許文献 23】米国特許第 6, 165, 933 号

【特許文献 24】米国特許第 6, 358, 881 号

【特許文献 25】米国特許第 4, 973, 399 号

【特許文献 26】米国特許第 4, 980, 052 号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0013】

結果として、製品の候補に影響を及ぼすか、あるいはフィードを所望の速度で処理する能力を変化させる FCCU に対するいかなる変化も精製業者の収益性にとって有害である可能性がある。それゆえ、製品の収率と全体のユニット転換率に著しい影響を及ぼさない NO_x 制御用組成物に対する必要性が存在する。

【課題を解決するための手段】

【0014】

ある金属安定化ゼオライトは、増大した活性および安定性を呈して、接触分解工程時に NO_x 排出物を低減するということが見出された。分解触媒の触媒粒子、特に活性 Y - タイプゼオライトを含有し、流動接触分解 (FCC) 工程時に流動接触分解ユニット (FCCU) 中で循環される接触分解触媒の触媒粒子と共に金属安定化ゼオライト成分を組み込むことによって、炭化水素転換率または FCC 工程時に生成する接触分解製品の収率を実質的に変化させずに、あるいはこれらに影響を及ぼさずに卓越した NO_x 制御性能がもたらされる。

40

【0015】

本発明によれば、本発明の NO_x 低減用組成物は、通常、FCC 工程時に NO_x を低減する能力を有し、そして亜鉛、鉄およびこれらの混合物からなる群から選択される金属により安定化されたゼオライト成分の粒子を含有する粒子状組成物を含んでなる。本発明の好ましい態様においては、粒子状ゼオライト成分はフェリエライトである。本発明の更に好ましい態様においては、ゼオライト粒子は、無機バインダーにより結合されている。パ

50

インダーは、好ましくはシリカ、アルミナまたはシリカ - アルミナを含んでなる。ゼオライトは、水素、アンモニウム、アルカリ金属およびこれらの組み合わせ物により交換され得る。好ましいアルカリ金属は、ナトリウム、カリウムまたはこれらの組み合わせ物である。

【 0 0 1 6 】

本発明の一つの局面においては、金属安定化ゼオライトに基づく NO_x 低減添加物組成物が提供される。この組成物は、FCC工程時にFCCU再生装置から放出される NO_x 排出物を低減するために、接触分解触媒の循環する触媒粒子に添加される。

【 0 0 1 7 】

本発明のもう一つの局面においては、FCC触媒の一体の成分として組み込まれ、好ましくはY - タイプゼオライト活性な分解成分を含有する金属安定化ゼオライトを含んでなる NO_x 低減触媒組成物が提供される。

10

【 0 0 1 8 】

本発明の更にもう一つの局面においては、炭化水素転換率および接触分解石油製品の収率を実質的に維持する一方で、FCC工程時にFCCU再生装置から放出される NO_x 排出物を低減する、改善された NO_x 低減用組成物が提供される。

【 0 0 1 9 】

本発明のもう一つの局面は、本発明による NO_x 低減用組成物を用いるFCC工程時のFCCU再生装置のオフガス中の NO_x 含量を低減するための方法を提供する。

【 0 0 2 0 】

20

本発明のもう一つの局面は、炭化水素転換率またはFCC工程時に生成する接触分解製品の収率に実質的に影響を及ぼさずに、FCCU再生装置のオフガス中の NO_x 含量を低減するための改善されたFCC法を提供することである。

【 0 0 2 1 】

本発明のこれらの局面および他の局面は下記に詳述される。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 2 】

外周条件で比較的安定である、いくつかの窒素酸化物が知られているが、本発明の目的には、酸化窒素、二酸化窒素（主要な有害な窒素酸化物）ならびに N_2O_4 、 N_2O_5 およびこれらの混合物を表すのに NO_x がこの明細書では使用される。

30

【 0 0 2 3 】

本発明は、流動接触分解（FCC）触媒、好ましくは活性なY - タイプゼオライトを含んでなる触媒との組み合わせで NO_x 低減用組成物を含有するあるゼオライトの使用が炭化水素フィードの転換率または接触分解製品の収率の実質的な変化なしでFCC工程条件下でFCCU再生装置から放出される NO_x 排出物の低減に極めて有効であるという発見を網羅している。本発明の組成物は、一般に、FCC条件下でのFCCUの再生装置からの NO_x 排出物を低減する能力を有する、少なくとも一つの金属安定化ゼオライト成分を含んでなる。このゼオライトは、 NO_x 低減用ゼオライトを提供するために亜鉛、鉄およびこれらの混合物からなる群から選択される金属または（金属イオン）により安定化される。本発明の好ましい態様においては、このゼオライトは、粒子状 NO_x 低減用組成物を形成するために無機バインダーにより結合される。粒子状 NO_x 低減用組成物は、別々の粒子添加物として接触分解触媒の循環する触媒粒子に添加され得る。本発明のもう一つの態様においては、接触分解触媒組成物中での組み込みの前後に所望の金属により安定化されるゼオライトは、接触分解触媒の一体の成分として組み込まれる。

40

【 0 0 2 4 】

本発明の目的には、語句「炭化水素フィード転換率または接触分解製品の収率の実質的な変化」は、(i) 同一のあるいは実質的に同一の生成物のベースライン収率と比較した、LPGと組み合わせたLCO（ライトサイクルオイル）、残油およびガソリンの収率の30%未満の相対的な変化、好ましくは20%未満の相対的な変化および最も好ましくは10%未満の相対的な変化；または(ii) ベースラインの転換率と比較した、炭化水素

50

フィードの転換率の10%未満の相対的な変化、好ましくは6.5%未満の相対的な変化および最も好ましくは5%未満の相対的な変化のどちらかを意味すると、この明細書では定義される。転換率は $100\% \times (1 - \text{残油収率} - \text{LCO収率})$ として定義される。NO_x低減用組成物を別々の添加物として使用する場合、ベースラインは、同一のあるいは実質的に同一のフィードについて、そして同一のあるいは実質的に同一の反応およびユニット条件下で運転されるが、本発明の添加物を触媒の触媒粒子に添加する前のFCCU中の生成物の平均の転換率あるいは収率である。NO_x低減用組成物を接触分解触媒粒子の中に集積化あるいは組み込んで、一体のNO_x低減触媒系を提供する場合、炭化水素転換率または接触分解製品の収率の著しい変化は、同一のあるいは実質的に同一の反応およびユニット条件下で同一のあるいは実質的に同一のフィードについて、そしてNO_x低減用組成物を分解触媒中でカオリンまたは他の充填剤などのマトリックス成分により置き換えていることを除いて、NO_x低減用組成物を含有するものと同一のあるいは実質的に同一の分解触媒組成物を含んでなる分解触媒の触媒粒子について運転される同一のあるいは実質的に同一のFCCUにおける平均の転換率あるいは収率として定義される、ベースラインを用いて求められる。上記に特定されたパーセント変化は、1) G. W. Young, G. D. Weatherbee, and S. W. Davey, 「Simulating Commercial FCCU yields with the Davison Circulating Riser (DCR) pilot plant unit」, National Petroleum Refiners Association (NPR) Paper AM88-52; および2) G. W. Young, 「Realistic Assessment of FCC Catalyst Performance in the Laboratory」, in Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology, J. S. Magee and M. M. Mitchell, Jr. Eds., Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 76, p. 257, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1993, ISBN 0-444-89037-8に述べられているダビソン循環ライザー(DCR)から得られる運転データの統計的な分析から誘導される。

【0025】

本発明において有用なゼオライトは、分解条件下での接触分解工程時に、特にFCC条件下でのFCC工程時にNO_x排出物を低減する能力を有するゼオライトを含む。一般に、このNO_x低減用ゼオライトは、約500未満の、好ましくは250未満の、最も好ましくは100未満のAl₂O₃に対するSiO₂のモル比で約2~約7.2オングストロームの範囲の細孔寸法を有するゼオライトを含む。好ましくは、このゼオライトは、フェリエライト、ZSM-11、ベータ、MCM-49、モルデナイト、MCM-56、ゼオライト-L、ゼオライトロー、エリオナイト、シャバザイト、クリノプチロライト、MCM-22、MCM-35、MCM-61、オフタイト、A、ZSM-12、ZSM-23、ZSM-18、ZSM-22、ZSM-57、ZSM-61、ZK-5、NaJ、Nu-87、Cit-1、SSZ-35、SSZ-48、SSZ-44、SSZ-23、ダキアルダイト、メルリノイト、ロブダライト、レピン、ローモンタイト、エピスチルバイト、グメリナイト、ジスモンディン、カンクリナイト、プリューステライト、スチルバイト、ポーリンジャイト、グースクリーカイト、ナトロライト、オメガまたはこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の更に好ましい態様においては、このNO_x低減用ゼオライト成分は、フェリエライト、ベータ、MCM-49、モルデナイト、MCM-56、ゼオライト-L、ゼオライトロー、エリオナイト、シャバザイト、クリノプチロライト、MCM-22、オフタイト、A、ZSM-12、ZSM-23、オメガおよびこれらの混合物からなる群から選択されるゼオライトである。本発明の最も好ましい態様においては、このゼオライトはフェリエライトである。

【0026】

本発明の好ましい態様においては、本発明の NO_x 低減用組成物を含んでなるゼオライトは、少なくとも $100\text{ m}^2/\text{g}$ の、好ましくは少なくとも $200\text{ m}^2/\text{g}$ の、そして最も好ましくは少なくとも $300\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する。本発明のもう一つの態様においては、このゼオライトは、粒子状 NO_x 低減用組成物または FCC 触媒を形成するためにバインダーの中に組み込む前に、あるいは金属または金属イオンにより安定化する前に、水素、アンモニウム、アルカリ金属およびこれらの組み合わせ物からなる群から選択される材料により交換される。好ましいアルカリ金属は、ナトリウム、カリウムおよびこれらの混合物からなる群から選択されるものである。

【0027】

この NO_x 低減用組成物は、安定化量の、例えば、金属酸化物として NO_x 低減用組成物の全重量基準で測定して約1.0～約25重量パーセントの、好ましくは約5～約15重量パーセントの、最も好ましくは約8～約12重量パーセントの亜鉛、鉄およびこれらの混合物からなる群から選択される金属または金属イオンにより安定化されている、少なくとも1つの NO_x 低減用ゼオライトを含んでなる。

【0028】

通常、このゼオライトの安定化は、ゼオライト成分中あるいはその上に所望の安定化金属または金属イオンを堆積するのに充分ないかなる方法によっても行われる。金属または金属イオンは、ゼオライトの細孔中に存在するか、あるいはゼオライトの骨組み内に組み込まれるという方法で堆積されるということが好ましい。当分野の熟練者ならば判るように、これは種々の方法により行われ得る。

【0029】

金属または金属イオンは、金属または金属イオンの存在においてゼオライトを合成することによりゼオライトの骨組み内に組み込まれ得る。例えば、金属成分はゼオライトの製造時に合成ゲルに添加されることも得る。代替法においては、金属あるいは金属イオン成分は、ゼオライトの合成に使用される成分として他の反応試剤と共に添加されるか、あるいはゼオライトの合成に使用されるアルミニウムイオンなどの他の反応試剤の1つに対して部分的に置換されるか、あるいは交換され得る。安定化金属あるいは金属イオンは、本発明の NO_x 低減用組成物を形成するために、例えばイオン交換、含浸などの慣用の方法を用いてゼオライトの細孔の中に組み込まれることも得る。

【0030】

典型的な固相交換は、微粉碎された金属塩をゼオライトとブレンドし、そして交換を起こすのに十分な時間および温度でこの2つの成分と一緒に加熱することにより行われ得る。次に、このブレンドは、いかなる非交換金属イオンおよび/またはいかなる残存塩も除去して、金属で交換されたゼオライトを提供するために水洗され得る。

【0031】

安定化金属あるいは金属イオン成分は、含浸されるか、あるいは、通常、 NO_x 低減用ゼオライトを無機バインダーにより結合して、粒子を形成することにより形成される粒子状 NO_x 低減用組成物上に溶液交換により交換されることも得る。本発明は、粒子状組成物のいかなる特定の製造方法にも限定されるものでないが、通常、本発明の粒子状 NO_x 低減用組成物は、最終組成物中で少なくとも10.0重量パーセントの NO_x 低減用ゼオライト成分と少なくとも5.0重量パーセントのバインダー材料を提供するのに十分な量で、 NO_x 低減用ゼオライト、無機バインダーおよび随意のマトリックス材料を含有する水性スラリーを形成し、その後で水性スラリーをスプレー乾燥して、粒子を形成することにより製造される。スプレー乾燥された粒子は、揮発物を除去するのに十分な温度で十分な時間、例えば約90～約320で約0.5～約24時間場合によっては乾燥される。本発明の好ましい態様においては、ゼオライト含有水性スラリーは、スラリー中に含有される材料の平均粒子寸法を $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下まで低減するために、スプレー乾燥の前にミル掛けされる。この水性スラリーは、バインダーおよび/またはマトリックス材料を所望のように組み込む前あるいは後にミル掛けされ得る。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 2 】

このスプレー乾燥された組成物は、揮発物を除去し、FCC工程の条件下でFCCU中での使用に十分な硬さをバインダーにもたすのに十分な温度および時間、好ましくは約320 ~ 約900 で約0.5 ~ 約6時間焼成され得る。

【 0 0 3 3 】

場合によっては、この乾燥された、あるいは焼成された組成物は、仕上がった製品中のアルカリ金属、例えばナトリウムまたはカリウムの量を低減するために、アンモニアまたはアンモニウム塩（例えば、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、リン酸アンモニウムなど）または無機あるいは有機酸（例えば、硫酸、硝酸、リン酸、塩酸、酢酸、ギ酸など）の水溶液により洗浄あるいは交換される。

10

【 0 0 3 4 】

粒子状NO_x低減用組成物の含浸は、通常、可溶性金属塩を水に溶解し、その後に粒子状組成物をこの溶液により含浸することにより行われ得る。

【 0 0 3 5 】

安定化金属あるいは金属イオン成分が粒子状NO_x低減用組成物の製造時にフィードスラリーに添加され得るということも本発明の範囲内にある。すなわち、NO_x低減用ゼオライト、バインダーおよびいかなるマトリックス成分もフィードスラリーを形成し、続いて通常上述したようにスプレー乾燥により粒子状組成物を形成するために安定化金属成分と合体され得る。安定化金属あるいは金属イオン成分を含浸するか、あるいは、NO_x低減用ゼオライトを無機バインダーにより結合して、上述したように通常溶液交換によって

20

【 0 0 3 6 】

NO_x低減用組成物を接触分解触媒の一体の成分として使用する場合には、安定化金属あるいは金属イオンは、触媒の成分としてゼオライトを組み込む前後にNO_x低減用ゼオライト上で交換あるいは含浸され得る。分解触媒内のNO_x低減用ゼオライト成分の組み込みをいかなる特定の分解触媒の製造方法に限定するような意図なしで、通常、ゼオライト成分、任意の更なるゼオライト、通常USYあるいはREUSY - タイプの分解触媒のゼオライトおよび任意のマトリックス材料は水中でスラリー化される。このスラリーは、スラリー中の固体の平均粒子寸法を10 μm以下、好ましくは5 μm以下、最も好ましくは3 μm以下まで低減するために、ミル掛けされる。ミル掛けされたスラリーは、好適なバインダー、すなわちシリカゾルバインダーと、随意のマトリックス材料、例えばクレイと合体される。次に、このスラリーは混合され、スプレー乾燥されて、触媒を形成する。スプレー乾燥された触媒は、望ましくない塩を除去するために、水酸化アンモニウム、アンモニウム塩、無機あるいは有機の酸の水溶液および水を使用して、場合によっては洗浄される。洗浄された触媒は、水溶性希土類塩、例えば、希土類塩化物、硝酸塩などにより交換され得る。

30

【 0 0 3 7 】

別法としては、NO_x低減用ゼオライト成分、随意の更なるゼオライト、分解触媒ゼオライト、任意のマトリックス材料、希土類の水溶性塩、クレイおよびアルミナゾルバインダーが水中でスラリー化され、ブレンドされる。このスラリーはミル掛けされ、スプレー乾燥される。スプレー乾燥された触媒は約250 ~ 約900 で焼成される。次に、スプレー乾燥された触媒は、望ましくない塩を除去するために、水酸化アンモニウム、アンモニウム塩、無機あるいは有機の酸の水溶液および水を使用して、場合によっては洗浄される。場合によっては、この触媒は、洗浄した後に、当分野で既知の方法のいずれかにより水溶性希土類塩により交換され得る。最終触媒組成物の形成のいかなる段階においても安定化金属成分が触媒フィードスラリーに添加され得るということは本発明の範囲内にある。

40

【 0 0 3 8 】

通常、安定化金属あるいは金属イオンは、溶液交換、固相交換または任意の他の慣用の

50

方法を用いて、 NO_x 低減用ゼオライトまたは NO_x 低減用ゼオライトを含有する最終触媒組成物上に交換あるいは含浸される。典型的な溶液相交換においては、このゼオライトは、所望の金属成分を含有する水溶液中でスラリー化される。溶液のpHおよび温度は、ゼオライト上での金属成分の交換を最大とするように制御される。次に、この材料は、いかなる非交換の金属イオンおよび/またはいかなる残存する塩も除去するために濾過および水洗され得る。金属を含浸により添加する場合には、可溶性金属塩が水に溶解され、そしてゼオライトがこの溶液により含浸される。加えて、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属のイオンを含有する NO_x 低減用ゼオライトについて、あるいは水素形に転換されたゼオライトについて、交換または含浸が行われ得る。

【0039】

本発明の NO_x 低減用組成物中で使用される NO_x 低減用ゼオライトの量は、限定ではないが、 NO_x 低減用ゼオライトを接触分解触媒と合体する方式および使用される分解触媒のタイプを含むいくつかの要素に依って変わる。本発明の組成物が別々の添加物組成物であり、そして NO_x 低減用ゼオライトの粒子を好適な無機バインダーと結合することにより形成される粒子状組成物を含んでなる場合には、粒子状組成物中に存在する NO_x 低減用ゼオライト成分の量は、一般に、組成物の全重量基準で少なくとも10、好ましくは少なくとも30、最も好ましくは少なくとも40そしてなお更に好ましくは少なくとも50重量パーセントである。通常、この粒子状添加物組成物は、添加物組成物の全重量基準で約10～約85の、好ましくは約30～約80の、最も好ましくは約40～約75重量パーセントの NO_x 低減用ゼオライト成分を含有する。

【0040】

本発明の粒子状 NO_x 低減用組成物の製造に有用なバインダー材料は、ゼオライト粉末を結合して、FCC工程の条件下でFCCU中での使用に好適な性質を有する粒子を形成する能力のある、いかなる無機バインダーも含む。本発明による組成物の製造に有用な典型的な無機バインダー材料は、限定ではないが、アルミナ、シリカ、シリカ-アルミナ、リン酸アルミニウムなど、およびこれらの混合物を含む。好ましくは、バインダーは、アルミナ、シリカ、シリカ-アルミナおよびこれらの混合物からなる群から選択される。更に好ましくは、バインダーはアルミナを含んでなる。なお更に好ましくは、バインダーは酸あるいは塩基で解膠されたアルミナを含んでなる。最も好ましくは、バインダーは、アルミナゾル、例えば、アルミニウムクロロヒドロールを含んでなる。一般に、特定の添加物組成物中に存在するバインダー材料の量は、本発明の添加物組成物の約5～約50重量パーセント、好ましくは約10～約30重量パーセント、最も好ましくは約15～約25重量パーセントを含んでなる。

【0041】

本発明の粒子状組成物中に場合によっては存在する更なる材料は、限定ではないが、充填剤（例えば、カオリンクレイ）またはマトリックス材料（例えば、アルミナ、シリカ、シリカ-アルミナ、イットリア、ランタナ、セリア、ネオジミア、サマリア、ユーロピウム、ガドリニア、チタニア、ジルコニア、プラセオジミアおよびこれらの混合物）を含む。使用される場合、更なる材料は、FCC条件下でFCCU再生装置から放出される NO_x 排出物を低減するために組成物の性能、すなわち接触分解触媒の炭化水素のフィード転換率または生成物の収率に著しい悪影響を及ぼさない量で使用される。一般に、更なる材料は組成物の約70重量パーセント以下を占める。しかしながら、本発明の組成物は、本質的に NO_x 低減用ゼオライトと無機バインダーからなるということが好ましい。

【0042】

本発明の粒子状添加物組成物は、組成物がFCC工程時に接触分解触媒の触媒粒子と同時にFCCU中を循環されるのに十分な粒子寸法を有しなければならない。通常、本発明の組成物は、45 μm 以上の平均粒子寸法を有する。好ましくは、平均粒子寸法は、約50～約200 μm 、最も好ましくは約55～約150 μm 、なお更に好ましくは約60～約120 μm である。本発明の組成物は、通常、約50未満の、好ましくは約20未満の、最も好ましくは約15未満のダピソン磨耗指数(DI)値を有する。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 3 】

本発明の粒子状組成物は、主分解触媒と共に別々の粒子添加物の形で F C C U 中を循環され得る。一般に、粒子状添加物組成物は、F C C 触媒の触媒粒子の少なくとも 0 . 1 重量パーセントの量で使用される。好ましくは、使用される添加物組成物の量は、F C C 触媒の触媒粒子の約 0 . 1 ~ 約 8 0 重量パーセント、最も好ましくは約 1 ~ 約 7 5 重量パーセントの範囲である。有利なこととしては、特別に配合された高活性の接触分解触媒、例えば引用により本明細書に組み込まれている、2 0 0 1 年 4 月 1 3 日出願の米国特許出願番号 0 9 / 8 3 3 , 6 0 3 で述べられ、そして開示されている高活性の接触分解触媒との組み合わせで使用される場合、8 0 重量パーセントもの高い F C C 触媒の触媒粒子の添加物レベルを使用することによって、分解触媒の触媒粒子の希釈による分解活性を喪失することなく F C C U 再生装置からの NO_x 排出物の有効な低減が可能となる。

10

【 0 0 4 4 】

当分野の熟練者ならば判るように、本発明の別々の粒子状組成物は、F C C U に慣用の方法で、例えば再生装置への投入触媒と共に、あるいは任意の他の好都合な方法により添加され得る。

【 0 0 4 5 】

F C C 触媒粒子に集積化される場合には、 NO_x 低減成分は、通常、F C C 触媒粒子の少なくとも 0 . 1 重量パーセントを占める。好ましくは、使用される NO_x 低減成分の量は、F C C 触媒粒子の約 0 . 1 ~ 約 7 0 重量パーセント、最も好ましくは約 1 ~ 約 5 0 重量パーセントの範囲である。

20

【 0 0 4 6 】

上述したように、分解触媒を構成するためには、集積化 F C C 触媒は、通常、分解触媒のゼオライト、無機バインダー材料および場合によってはマトリックス、充填剤および金属トラップ（例えば、Ni および V のトラップ）などの他の添加物成分と共に NO_x 低減用ゼオライト成分を含んでなる。通常 Y、U S Y あるいは R E U S Y - タイプの分解触媒ゼオライトは、活性の大部分をもたらし、通常、組成物の全重量基準で約 1 0 ~ 約 7 5 の、好ましくは約 1 5 ~ 約 6 0 の、そして最も好ましくは約 2 0 ~ 約 5 0 重量パーセントの範囲で存在する。本発明による集積化触媒組成物の製造に有用な無機バインダー材料は、集積化触媒の成分を結合して、F C C 工程の条件下での F C C U 中での使用に好適な性質を有する粒子を形成する能力のあるいかなる無機材料も含む。通常、無機バインダー材料は、限定ではないが、アルミナ、シリカ、シリカ - アルミナ、リン酸アルミニウムなどおよびこれらの混合物を含む。好ましくは、バインダーは、アルミナ、シリカ、シリカ - アルミナからなる群から選択される。一般に、集積化触媒組成物中に存在するバインダー材料の量は、触媒組成物の全重量基準で 5 0 重量パーセント未満である。好ましくは、無機バインダー材料は、組成物の全重量基準で約 5 ~ 約 4 5 重量パーセントの、更に好ましくは約 1 0 ~ 約 3 0 重量パーセントのそして最も好ましくは約 1 5 ~ 約 2 5 重量パーセントの範囲の量で集積化触媒中に存在する。

30

【 0 0 4 7 】

本発明の集積化触媒組成物中に場合によっては存在するマトリックス材料は、限定ではないがアルミナ、シリカ - アルミナ、ランタナなどの希土類酸化物、チタニア、ジルコニアおよびマンガンの酸化物などの遷移金属酸化物、マグネシウムおよびバリウムの酸化物などの 2 A 族酸化物、カオリンなどのクレイおよびこれらの混合物を含む。マトリックスおよび / または充填剤は、通常、一体の触媒中に触媒組成物の全重量基準で 5 0 重量パーセント未満の量で存在する。好ましくは、マトリックスおよび / または充填剤は、触媒組成物の全重量基準で約 1 ~ 約 4 5 重量パーセントの範囲の量で存在する。

40

【 0 0 4 8 】

一体の触媒の粒子寸法および磨耗性は、ユニット中の流動化の性質に影響を及ぼし、触媒が商用の F C C ユニット中でいかによく保持されるかを定める。本発明の一体の触媒組成物は、通常、約 4 5 ~ 約 2 0 0 μm の、更に好ましくは約 5 0 μm ~ 約 1 5 0 μm の平均粒子寸法を有する。一体の触媒の磨耗性は、ダビソン磨耗指数 (D I) により測定して

50

、50未満の、更に好ましくは20未満の、そして最も好ましくは15未満のD I値を有する。

【0049】

本発明の好ましい態様においては、FCC接触分解触媒はY-タイプゼオライトを含有する。NOx低減用ゼオライトは、別々の添加物粒子として接触分解触媒の循環触媒粒子に添加されるか、あるいは触媒の一体の成分としてY-タイプゼオライト含有接触分解触媒の中に直接に組み込まれ得る。いずれの場合にも、当分野の熟練者ならば容易に決められるように、Y-タイプゼオライトは、FCCU中で適切な分解活性をもたらすのに十分な量で存在する。好ましくは、Y-タイプゼオライトは、全触媒の触媒粒子中で2未満の、好ましくは1未満のNOx低減用ゼオライト対Y-タイプゼオライトの比をもたらすのに十分な量で存在する。

10

【0050】

若干簡単に言うと、FCC法は、循環式触媒再循環分解工程においてフィードストックを約50~約150 μm の、好ましくは約60~約120 μm の範囲の平均寸法を有する粒子からなる循環する流動接触分解触媒の触媒粒子と接触することにより、重質炭化水素フィードストックを軽質生成物に分解することを伴う。これらの比較的高分子量の炭化水素フィードストックの触媒分解は、低分子量の炭化水素生成物を生成させる。循環式FCC法における著しい段階は、

(i) フィードを高温の再生された分解触媒源と接触させて、接触分解製品と、コークを含有する使用済の触媒およびストリッピング可能な炭化水素を含んでなる流出物を製造することにより、分解条件で運転される接触分解域、通常ライザー分解域中でフィードを接触分解し；

20

(ii) 流出物を排出し、そして通常1つ以上のサイクロン中で接触分解製品リッチの蒸気相と、使用済の触媒を含んでなる固体リッチ相に分離し；

(iii) 蒸気相を生成物として除去し、そしてFCCメインカラムと関連のサイドカラムで分留し、ガソリンを含む気体および液体の分解生成物を形成し；

(iv) 通常、蒸気により使用済の触媒をストリッピングして、触媒から閉塞された炭化水素を除去し、その後で触媒再生域中でストリッピングされた触媒を酸化的に再生して、高温の再生触媒を生成させ、更なる量のフィードを分解するために分解域に再循環するものである。

30

【0051】

慣用のFCC触媒は、例えばVenuto and Habib, 「Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts」, Marcel Dekker, New York 1979, ISBN 0-8247-6870-1によるセミナー総説で述べられているフォーザサイト分解成分を含むゼオライトベースの触媒、ならびにSadeghbeigi, 「Fluid Catalytic Cracking Handbook」, Gulf Publ. Co. Houston, 1995, ISBN 0-88415-290-1などの多数の他の情報源を含む。好ましくは、このFCC触媒は、Y-タイプゼオライト活性分解成分を含んでなる触媒である。本発明の特に好ましい態様においては、FCC触媒は、バインダー、通常シリカ、アルミナまたはシリカ-アルミナ、Y-タイプゼオライト活性成分、1つ以上のマトリックスのアルミナおよび/またはシリカ-アルミナおよびカオリンクレイなどの充填剤からなる。Y-タイプゼオライトは1つ以上の形で存在し得、そして希土類のいずれかなどの安定化カチオンにより超安定化および/または処理されたものであり得る。

40

【0052】

典型的なFCC法は、600~800の触媒再生温度で480~600の反応温度で行われる。当分野でよく知られているように、触媒再生域は単一あるいは多数の反応器容器からなり得る。本発明の組成物は、いかなる典型的な炭化水素フィードストックのFCC処理でも使用され得る。好適なフィードストックは、接触分解されて、ガソリンまたは他の石油製品を提供する、約150~約900、好ましくは、約200~約

50

800 の沸点範囲を有する石油蒸留物または粗油の残渣を含む。石炭、タールサンドまたはシェールオイルからのオイルなどの約200 ~ 約800 の沸点を有する合成フィードも包含可能である。

【0053】

触媒からコークを除去するために、酸素または空気が再生域に添加される。これは、再生域の底部の好適な散布器具により行われるか、あるいは所望ならば、更なる酸素が再生域の希薄なあるいは濃密な相に添加される。

【0054】

本発明による添加物組成物は、分解触媒から得られる接触分解製品、例えば、ガソリンおよび軽質オレフィンの炭化水素フィード転換率または収率を実質的に維持する一方で、触媒再生時のFCCU再生装置の排ガス中の NO_x の排出物を劇的に、すなわち、少なくとも10%、好ましくは、少なくとも20%低減する。ある場合には、本発明の組成物および方法を用い、接触分解製品の収率またはフィード転換率に著しく影響を及ぼさず、70%以上の NO_x 低減が容易に達成可能である。しかしながら、FCC技術における熟練者ならば理解するように、 NO_x 低減の程度は、例えば、使用される添加物の組成および量；限定ではないが、再生装置中の酸素レベルおよび空気の分布、再生装置中の触媒床深さ、ストリッピング装置の運転および再生装置温度、分解炭化水素フィードストックの性質および再生装置の化学および運転に影響を及ぼし得る他の触媒添加物の存在を含む、接触分解ユニットを運転する設計および方法などの要素に依存する。このように、各FCCUはこれらの点の一部あるいは全部で異なるので、本発明の方法の有効性はユニットごとに変わると予期される。本発明の NO_x 低減用組成物はFCC工程時のコークの生成の著しい増加も防止する。

【0055】

本発明の NO_x 低減用組成物が単独で、あるいは組成物のいずれかを単独で使用するよりも効率的に NO_x 低減を達成するために、1つ以上の更なる NO_x 低減成分との組み合わせで使用され得るということも本発明の範囲内にある。好ましくは、この更なる NO_x 低減成分は、非ゼオライト型材料、すなわちゼオライトを含有しないか、あるいは実質的に含有しない(すなわち、5重量パーセント未満、好ましくは1重量パーセント未満)材料である。

【0056】

例えば、 SO_x 低減添加物、ガソリン-イオウ低減添加物、CO燃焼促進剤、軽質オレフィンの製造のための添加物などのFCC法で慣用的に使用される他の添加物との組み合わせで本発明による添加物組成物が使用され得るということも本発明の範囲内で意図される。

【0057】

本発明の範囲は下記に述べられる実施例によりいかなる形であれ限定されるように意図されていない。実施例は、接触分解環境において NO_x を低減するための本発明の方法において有用な添加物の製造および本発明の方法の評価を含む。実施例は請求されている発明の特定の例示として示されている。しかしながら、本発明は、実施例で述べられている特定の詳細に限定されないということを理解するべきである。

【0058】

固体組成物あるいは濃度を指す、実施例ならびに明細書の残り中のすべての部数およびパーセントは、特記しない限り重量によるものである。気体混合物の濃度は特記しない限り容積によるものである。

【0059】

更には、特別の性質の組、測定単位、条件、物理的状态またはパーセントを表すものなどのこの明細書または特許請求の範囲中で述べられている任意の数の範囲は、このように述べられている任意の範囲内の数の任意の下位組を含む、このような範囲内に入る任意の数を参照あるいは他により明白に文字どおりに組み込むように意図されている。

【実施例】

【0060】

DCRを使用することにより、FCCユニットからのNO排出物を低減するための添加物A～Hの性能評価を行った。この実験の各々においては、再生装置に添加される空気量が再生装置を出る前に使用済のFCC触媒上のすべてのコーク種をCO₂に変換するのに充分である条件として定義される、「フルバーン」再生条件下でDCRを運転した。再生装置中1%過剰のO₂で、そして705 で運転される再生装置でこの試験を行った。

【0061】

実施例 1

75%のフェリエライトと25%のアルミナゾルを含んでなる組成物を次のように製造した：アルミニウムクロロヒドロール溶液（23%固体）、75%のフェリエライト（SiO₂/Al₂O₃=20、Na₂O+K₂O=6～10重量%）および約42～44%の固体を含有するスラリーを製造するのに十分な追加の水から、25%Al₂O₃を含有する水性スラリーを製造した。このスラリーを3.0μm未満の平均粒子寸法までミル掛けし、次にスプレー乾燥した。スプレー乾燥生成物を400～450 で20～40分間焼成した。焼成された触媒を硫酸アンモニウム溶液により、続いて水により洗浄して、K₂Oレベルを1.0重量%未満まで減少させた。この触媒を添加物Aと命名し、性質を下記の表1に示す。

10

【0062】

実施例 2

73%のフェリエライト、2.5%ZnOおよび24.5%のアルミナゾルを含んでなる組成物を次のように製造した：6520gのアルミニウムクロロヒドロール溶液（23%固体）、4500g（乾燥基準）のフェリエライト（SiO₂/Al₂O₃=20、Na₂O+K₂O<0.5重量%）、250gのZnCl₂および約44%の固体を含有するスラリーを製造するのに十分な追加の水を含有する水性スラリーを製造した。このスラリーをドライスミル中で2.5μm未満の平均粒子寸法までミル掛けし、次にポーエンスプレー乾燥機中でスプレー乾燥した。スプレー乾燥生成物を593 で1.5時間焼成した。この触媒を添加物Bと命名し、性質を下記の表1に示す。

20

【0063】

実施例 3

72.1%のフェリエライト、3.9%ZnOおよび24%のアルミナゾルを含んでなる組成物を次のように製造した：6520gのアルミニウムクロロヒドロール溶液（23%固体）、4500g（乾燥基準）のフェリエライト（SiO₂/Al₂O₃=20、Na₂O+K₂O<0.5重量%）、400gのZnCl₂および約44%の固体を含有するスラリーを製造するのに十分な追加の水を含有する水性スラリーを製造した。このスラリーをドライスミル中で2.5μm未満の平均粒子寸法までミル掛けし、次にポーエンスプレー乾燥機中でスプレー乾燥した。スプレー乾燥生成物を593 で1.5時間焼成した。この触媒を添加物Cと命名し、性質を下記の表1に示す。

30

【0064】

実施例 4

70.7%のフェリエライト、5.8%ZnOおよび23.5%のアルミナゾルを含んでなる組成物を次のように製造した。6520gのアルミニウムクロロヒドロール溶液（23%固体）、4500g（乾燥基準）のフェリエライト（SiO₂/Al₂O₃=20、Na₂O+K₂O<0.5重量%）、600gのZnCl₂および約44%の固体を含有するスラリーを製造するのに十分な追加の水を含有する水性スラリーを製造した。このスラリーをドライスミル中で2.5μm未満の平均粒子寸法までミル掛けし、次にポーエンスプレー乾燥機中でスプレー乾燥した。スプレー乾燥生成物を593 で1.5時間焼成した。この触媒を添加物Dと命名し、性質を下記の表1に示す。

40

【0065】

実施例 5

69.5%のフェリエライト、7.4%ZnOおよび23.1%のアルミナゾルを含ん

50

でなる組成物を次のように製造した：6520gのアルミニウムクロロヒドロール溶液（23%固体）、4500g（乾燥基準）のフェリエライト（ $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 20$ 、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0.5$ 重量%）、800gの ZnCl_2 および約44%の固体を含有するスラリーを製造するのに十分な追加の水を含有する水性スラリーを製造した。このスラリーをドライスマイル中で2.5 μm 未満の平均粒子寸法までミル掛けし、次にポーエンスプレー乾燥機中でスプレー乾燥した。スプレー乾燥生成物を593で1.5時間焼成した。この触媒を添加物Eと命名し、性質を下記の表1に示す。

【0066】

実施例6

67%のフェリエライト、10.7% ZnO および22.3%のアルミナゾルを含んでなる組成物を次のように製造した：6520gのアルミニウムクロロヒドロール溶液（23%固体）、4500g（乾燥基準）のフェリエライト（ $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 20$ 、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0.5$ 重量%）、1200gの ZnCl_2 および約44%の固体を含有するスラリーを製造するのに十分な追加の水を含有する水性スラリーを製造した。このスラリーをドライスマイル中で2.5 μm 未満の平均粒子寸法までミル掛けし、次にポーエンスプレー乾燥機中でスプレー乾燥した。スプレー乾燥生成物を593で1.5時間焼成した。この触媒を添加物Fと命名し、性質を下記の表1に示す。

【0067】

実施例7

添加物Gを次のように製造した：実施例4に示したように製造した、732.2g乾燥基準の添加物Dの試料を172.9gの酢酸 $\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、281mlの H_2O および209.4mlの30% NH_4OH 溶液により製造された溶液により含浸した。これを287で4時間オープン乾燥し、同一組成物の溶液により再含浸し、そして287で4時間乾燥した。次に、この試料を593で2時間焼成した。添加物Gは表1に示す性質を有するものであった。

【0068】

10

20

【表 1】

表1
添加物 A ~ G の性質

	添加物 A	添加物 B	添加物 C	添加物 D	添加物 E	添加物 F	添加物 G
SiO ₂	63.07	68.20	65.64	64.57	63.55	61.71	
重量%							
Al ₂ O ₃	33.59	28.85	29.98	29.21	28.57	27.11	24.5
重量%							
RE ₂ O ₃	0.41	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005
重量%							
Na ₂ O	0.17	0.07	0.08	0.07	0.08	0.07	0.06
重量%							
SO ₄	1.59	-	-	0.04	0.03	0.03	-
重量%							
ZnO	0.05	2.28	3.85	5.76	7.35	10.73	19.42
重量%							
K ₂ O	0.77	0.09	0.09	0.10	0.10	0.09	
重量%							
SA	299	289	268	174	122	67	86
m ² /g							
ゼオライト	226	222	214	113	56	61	86
m ² /g							
スチーム不活性化：24時間/1400/20%スチーム							
SA	276	276	271	265	254	245	154
m ² /g							
ゼオライト	218	223	216	203	200	181	84
m ² /g							

10

20

30

40

【0069】

実施例 8

62.5%のフェリエライト、10.7%のZnO、4.5%のCatapal Cアルミナおよび22.3%のアルミナゾルを含んでなる組成物を次のように製造した：6520gのアルミニウムクロロヒドロール溶液（23%固体）、4200g（乾燥基準）のフェリエライト（SiO₂/Al₂O₃ = 20、Na₂O + K₂O < 0.5重量%）、3

50

00g (乾燥基準)のCatapal Cアルミナ、1200gの $ZnCl_2$ および約44%の固体を含有するスラリーを製造するのに十分な追加の水を含有する水性スラリーを製造した。このスラリーをドライスマル中で $2.5\mu m$ 未満の平均粒子寸法までミル掛けし、次にボーエンスプレー乾燥機中でスプレー乾燥した。スプレー乾燥生成物を593で1.5時間焼成した。この触媒を添加物Hと命名し、性質を下記の表2に示す。

【0070】

実施例9

65%のフェリエライト、15%のクレイおよび20%のアルミナゾルを含んでなる組成物を次のように製造した：4344gのアルミニウムクロロヒドロール溶液(23%固体)、3250g(乾燥基準)のフェリエライト、650g(乾燥基準)のクレイおよび約40%の固体を含有するスラリーを製造するのに十分な追加の水を含有する水性スラリーを製造した。このスラリーをドライスマル中で $2.5\mu m$ 未満の平均粒子寸法までミル掛けし、次にボーエンスプレー乾燥機中でスプレー乾燥した。スプレー乾燥生成物を593で1.5時間焼成した。性質を下記の表2に示す、この触媒を添加物Iと命名した。

【0071】

実施例10

固相交換法を次のように用いて、フェリエライトを亜鉛イオンにより交換した：塩化亜鉛(228g)を微粉末に磨砕し、次に2500gのフェリエライト粉末とブレンドした。このブレンドを325で2時間焼成した。この焼成されたブレンドを80で維持された9000gの水の中にスラリーとし、0.16時間混合し、次に濾過した。次に、このフィルターケーキを80で維持された水により3回洗浄し、乾燥し、次に593で1.5時間焼成した。最終の亜鉛で固相交換された生成物は2.80%の ZnO を含有していた。

【0072】

65%の Zn /フェリエライト、15%のクレイおよび20%のアルミナゾルを含んでなる組成物を次のように製造した：2608gのアルミニウムクロロヒドロール溶液(23%固体)、1950g(乾燥基準)の亜鉛で固相交換されたフェリエライトおよび約40%の固体を含有するスラリーを製造するのに十分な追加の水を含有する水性スラリーを製造した。このスラリーをドライスマル中で $2.5\mu m$ 未満の平均粒子寸法までミル掛けし、次にボーエンスプレー乾燥機中でスプレー乾燥した。スプレー乾燥生成物を593で1.5時間焼成した。この触媒を添加物Jと命名し、性質を下記の表2に示す。

【0073】

実施例11

次の方法を用いてシリカゾルにより結合されたフェリエライト触媒を製造した：29%のフェリエライト($SiO_2/Al_2O_3 = 20$)を含有する水性スラリーをドライスマル中でミル掛けした。このミル掛けされたフェリエライトスラリー(4160g)を1200gのNatkaクレイ(乾燥基準)および6000gのシリカゾルバインダー(10%固体)と合体した。このシリカゾルバインダーをケイ酸ナトリウムと酸ミョウバンから製造した。次に、触媒スラリーをボーエンスプレー乾燥機中でスプレー乾燥した。得られたスプレー乾燥生成物を硫酸アンモニウム溶液、続いて水により洗浄して、0.1重量%未満の Na_2O レベルの触媒を得た。この触媒は添加物Jと命名され、下記の表2に示す性質を有していた。

【0074】

実施例12

実施例11で製造した添加物Kを次の方法により亜鉛イオンにより交換した：150gのスプレー乾燥された触媒を12.4gの $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を1500gの水中に含有する硝酸亜鉛溶液に添加することにより、 Zn 交換を行った。この混合物を70で0.5時間攪拌した。次に、このスラリーを濾過し、そしてこの触媒を70で維持された水により3回洗浄して、過剰の硝酸亜鉛を除去した。この触媒は添加物Lと命名され、下記の表2に示す性質を有していた。

【 0 0 7 5 】

【 表 2 】

表2
添加物 H ~ L の性質

		添加物 H	添加物 I	添加物 J	添加物 K	添加物 L
SiO ₂	%	54.90	65.82	65.31	76.24	76.00
Al ₂ O ₃	%	33.79	32.97	31.82	21.68	21.55
ZnO	%	10.7	-	1.86	-	0.59
Na ₂ O	%	0.09	0.08	0.05	0.05	0.03
RE ₂ O ₃	%	0.01	0.03	0.03	0.02	0.02
SO ₄	%	0.093	0.13	0.02	0.23	0.16
表面積	m ² /g	86	265	233	206	209
ゼオライト	m ² /g	68	206	184	161	155

10

【 0 0 7 6 】

実施例 1 3

添加物 A ~ H を D C R 中で評価して、F C C ユニットから放出される N O 排出物を低減するための添加物の有効性を求めた。この実験の各々において、再生装置に添加される空気量が使用済の F C C 触媒上のすべてのコーク種を C O₂ に変換するのに充分である条件として定義される、「フルバーン」再生条件下で D C R を運転した。再生装置中 1 % 過剰の O₂ で、そして 7 0 5 で運転される再生装置でこの試験を行った。

20

【 0 0 7 7 】

下記の表 3 に示す性質を有する商用の F C C フィードを試験に使用した。表 4 に示す性質を有するほぼ 1 5 9 6 g の平衡接触分解触媒と、循環式プロピレンスチーミング法 (C P S) を用いて N i または V 無添加で 7 8 8 で 2 0 時間失活させた P t ベースの燃焼促進剤 (C P (登録商標) - 3、Grace Davison から入手) の 4 g の商用の試料のブレンドを D C R に装填した。C P S 法は、L . T . Boock, T . F . Pett i, and J . A . Rudesill, 「Contaminant - Metal Deactivation and Metal - Dehydrogenation Effects During Cyclic Propylene Steaming of Fluid Catalytic Cracking Catalysts」, Deactivation and Testing of Hydrocarbon Processing Catalysts, ACS Symposium Series 6 3 4, p . 1 7 1 (1 9 9 6), ISBN 0 - 8 4 1 2 - 3 4 1 1 - 6 に記述されている。

30

【 0 0 7 8 】

ユニットを安定化した後、オンライン Multi gas 2 0 3 0 F T I R 気体分析器を用いて、ベースライン N O 排出物データを収集した。引き続いて、この添加物を含有する第 2 のブレンドを D C R の中に注入する。添加物 A、E、F、G および H に対しては、このブレンドは、流動床反応器中で N i または V 無添加で N₂ 中 2 0 % の蒸気により 7 6 0 で 2 4 時間水熱的に不活性化されたほぼ 8 6 g のこの添加物と、0 . 2 1 5 g の C P S で不活性化された C P (登録商標) - 3 を含有していた。添加物 B、C および D に対しては、このブレンドは、流動床反応器中で N i または V 無添加で N₂ 中 2 0 % の蒸気により 7 6 0 で 2 4 時間水熱的に不活性化されたほぼ 9 0 g の添加物、1 0 9 . 5 g の平衡接触分解触媒および 0 . 2 5 g の C P S で不活性化された C P (登録商標) - 3 を含有していた。表 5 で見られるように、添加物 B ~ H は、D C R 中で類似の量で添加物 A よりも良好な N O_x 低減性能を示す。これは、不活性化後 Z n のフェリエライトへの添加が N O_x

40

50

低減性能を改善するということを確かなものとする。NO_x低減性能は、10%のZnOの範囲において最大に達するまでZnレベルの増加と共に増加する。

【0079】

添加物A、EおよびFによるランに対する収率を下記の表6に示して、これらのNO_x低減添加物のいずれもFCC収率に影響を及ぼさないという点を例示する。

【0080】

【表3】

表3
添加物A～Jを評価するためのDCR試験で使用されるフィードの性質

API比重@60 F	25.5
イオウ、重量%	0.369
全窒素、重量%	0.12
塩基性窒素、重量%	0.05
コンラドソン炭素、重量%	0.68
Kファクター	11.94
屈折率	1.503
シミュレーションされた蒸留、容積%、°F	
10	607
20	691
40	782
60	859
80	959
FBP	1257

10

20

【0081】

【表4】

表4
添加物A～JおよびM～Tを評価するためのDCR試験で使用されるフィードの性質

SiO ₂	重量%	49.01
Al ₂ O ₃	重量%	46.05
RE ₂ O ₃	重量%	1.44
Na ₂ O	重量%	0.32
TiO ₂	重量%	1.16
CaO	重量%	0.14
Ni	ppm	1060
V	ppm	1760
Sb	ppm	270
SA	m ² /g	174
ゼオライト	m ² /g	127

30

40

【0082】

【表5】

表5
 添加物 A ~ H の NO_x 低減性能

試料	添加物 レベル (重量%)	平衡触媒による NO 排出物 / 0.25% CP [®] -3 ppm	2時間流した後の 添加物による NO 排出物 ppm	NO 低減 (%)	
添加物 A	5.1	169	144	15	10
添加物 B	5.0	248	154	38	
添加物 C	5.0	241	123	49	
添加物 D	5.0	265	128	52	
添加物 E	5.1	181	65	64	20
添加物 F	5.1	187	57	70	
添加物 G	5.1	178	111	38	
添加物 H	5.1	184	58	68	

【 0 0 8 3 】

【表6】

表6
添加物 A、E および F に対する炭化水素の収率

	E-触媒+CP-3			添加物 E	添加物 A
	平均	標準偏差	添加物 F		
転換率、重量%	75.14	0.53	74.85	75.26	75.64
触媒 / オイル比	9.31	0.11	9.15	9.22	9.34
H ₂ 収率、重量%	0.11	0.01	0.12	0.12	0.11
C1+C2、重量%	2.09	0.08	2.15	2.10	2.17
全 C3、重量%	5.82	0.19	6.00	5.83	5.92
C3、重量%	0.77	0.03	0.76	0.76	0.78
C3=、重量%	5.05	0.16	5.23	5.07	5.14
全 C4、重量%	9.91	0.37	10.01	10.25	10.38
全 C4=、重量%	6.48	0.28	6.71	6.85	6.93
ガンリン、重量%	53.13	0.40	52.54	53.06	52.96
ガンリンパラフィン、重量%	3.61	0.05	3.57	3.59	3.62
ガンリンイソパラフィン、重量%	24.58	0.62	23.61	24.98	24.59
ガンリン芳香族、重量%	30.88	0.68	31.28	29.96	30.12
ガンリナフタレン、重量%	11.01	0.24	10.73	10.68	10.89
ガンリンオレフィン、重量%	29.92	0.43	30.81	30.78	30.79
オクタン価 (試験)	92.07	0.16	92.38	92.19	92.25
オクタン価 (自動車)	79.51	0.13	79.55	79.54	79.60
LCO、重量%	19.41	0.39	19.50	19.28	19.03
ボトム、重量%	5.45	0.16	5.65	5.46	5.34
コーク、重量%	3.99	0.10	3.91	3.77	3.97

【0084】

実施例 14

FCCユニットからのNO_x 排出物を低減するために、添加物 I および J をDCR中で評価した。実施例 13 と同一の条件、平衡触媒およびフィード下で運転されるDCRによりこの試験を行った。最初に、ほぼ1895.25gの平衡接触分解触媒と4.75gのCPSで不活性化されたCP(登録商標)-3のブレンドをDCRに装填した。ユニットを安定化した後、オンラインMultiGas2030FTIR気体分析器を用いて、ベースラインNO排出物データを収集した。引き続いて、ほぼ105gの添加物 I あるいは J、94.5gの平衡触媒および0.5gのCPSで不活性化されたCPI(登録商標)-3のブレンドをDCRの中に注入し、そしてランを添加物上でほぼ10時間続けた。表7に示すように、添加物 J は、1時間後NO_x 排出物の低減において添加物 I よりも若干有効であるだけであったが、7時間後大きなNO_x 低減性能の利点を示す。このデータから、予め交換されたZnのフェリエライトへの添加がNO_x 低減活性を安定化し、そして

10

20

30

40

50

非安定化添加物と比較して改善されたNO_x低減性能をもたらすということを結論することができる。

【0085】

【表7】

表7
DCR 中での添加物 I および J の
NO 低減性能

試料	添加物 レベル	平衡触媒による NO 排出物 / 0.25% CP [®] -3 (重量%)	1時間流した 後の添加物に よる NO 排出物 (ppm)	1時間 流した後の NO 低減 (%)	7時間流した 後の添加物に よる NO 排出物 (ppm)	7時間 流した後の NO 低減 (%)
添加物 I	5	173	36	79	75	57
添加物 J	5	180	34	81	59	67

10

【0086】

実施例 15

実施例 13 および 14 と同一の運転条件を用いて、DCR 中でのNO_x低減性能について添加物 K および L を評価した。商用の FCC フィードを試験に使用し、そしてその性質を下記の表 8 に示す。流動床反応器中で Ni または V 無添加で 100% 蒸気により 816 で 4 時間水熱的に不活性化された、ほぼ 1800 g の市販の接触分解触媒、Grace Davison から入手される Super Nova (登録商標) DMR+ のブレンドを DCR に装填した。ユニットを安定化した後、オンライン Lear-Siegler SO₂/NO 分析器 (SM8100A) を用いて、ベースライン NO 排出物データを収集した。引き続いて、95.25 g の水熱的に不活性化された Super Nova (登録商標) DMR+ 触媒と 4.75 g の CPS-CP (登録商標) -3 からなる 100 g の触媒のブレンドを DCR に添加した。NO 排出物をこの時間枠の間連続的に収集し、そしてユニットを再度安定化したならば、105 g の添加物 K あるいは L および 105 g の不活性化された Super Nova (登録商標) DMR+ 触媒と共に 0.525 g の不活性化された CP-3 (登録商標) を含有するブレンドを DCR に添加した。表 9 において見られるように、添加物 L は、DCR からの NO 排出物の低減の点で添加物 K よりも良好であった。これは、シリカゾルバインダーにより粒子中に含有されるフェリエライトへの Zn の後交換がフェリエライトの NO 低減性能を改善するというを示す。

20

30

【0087】

【表 8】

表8
 添加物 K および L を評価するための DCR 試験で
 使用されるフィードの性質

API 比重 @ 60°F	23.2	
イオウ、重量%	0.023	
全窒素、重量%	0.13	
塩基性窒素、重量%	0.04	10
コンラドソン炭素、重量%	0.03	
K ファクター	11.4	
シミュレーションされた蒸留、容積%、°F		
5	453	
20	576	
40	660	
60	743	
80	838	20
FBP	1153	

【 0 0 8 8 】

【表 9】

表9
 DCR 中での添加物 K および L の NO 低減性能

試料	添加物レベル (重量%)	CP - 3 添加の触媒による 平均 NO 排出物 (ppm)	2時間流した後の NO 排出物 (ppm)	NO 低減 (%)
添加物 K	5.0	276	114	59
添加物 L	5.0	279	84	70

【 0 0 8 9 】

実施例 1 6

75%のクレイおよび25%のアルミナゾルを含んでなる組成物を次のように製造した：2174gのアルミニウムクロロヒドロール溶液(23%固体)、1500g(乾燥基準)のクレイおよび約40%の固体を含有するスラリーを製造するのに十分な追加の水を含有する水性スラリーを製造した。このスラリーをドライスミル中で2.5μm未満の平均粒子寸法までミル掛けし、次にボーエンスプレー乾燥機中でスプレー乾燥した。スプレー乾燥生成物を593で1.5時間焼成した。この触媒は添加物Mと命名され、そして下記の表10に示す性質を有していた。

【 0 0 9 0 】

実施例 1 7

71%のクレイ、6%のZnOおよび23%のアルミナゾルを含んでなる組成物を次のように製造した：6520gのアルミニウムクロロヒドロール溶液(23%固体)、4500g(乾燥基準)のクレイ、620gのZnCl₂および約45%の固体を含有するス

ラリーを製造するのに十分な追加の水を含有する水性スラリーを製造した。このスラリーをドライミル中で2.5 μm未満の平均粒子寸法までミル掛けし、次にポーエンスプレー乾燥機中でスプレー乾燥した。スプレー乾燥生成物を593で1.5時間焼成した。この触媒は添加物Nと命名され、そして下記の表10に示す性質を有していた。

【0091】

実施例18

アルミナ上に担持されているZnOを次のように製造した：1000g（乾燥基準）のHiQアルミナ（Alcoaから入手された）を水に溶解された165gのZnCl₂によりインシピエントウエットネスまで含浸した。次に、この材料を593で2時間焼成した。この触媒は添加物Oと命名され、そして下記の表10に示す性質を有していた。

10

【0092】

実施例19

FCCユニット中での不活性化時のZnO/アルミナ触媒のSiO₂およびナトリウムイオンの吸収をシミュレーションするために、この触媒を最初にSiO₂化合物により、次にナトリウム塩により含浸した。500g（乾燥基準）の添加物Oをエタノールに溶解された85gのオルトケイ酸テトラエチルによりインシピエントウエットネスまで含浸した。この触媒を室温で一夜乾燥し、次に4.3gの炭酸ナトリウムを含有する水溶液により含浸した。次に、この材料を593で2時間焼成した。引き続いて、この試料を流動床反応器中で100%蒸気により816で4時間水熱的不活性化にかけた。この触媒は添加物Pと命名され、そして下記の表10に示す性質を有していた。

20

【0093】

【表10】

表10
添加物M～Pの性質

		添加物M	添加物N	添加物O	添加物P
Al ₂ O ₃	重量%	56.18	54.00	87.90	82.5
SiO ₂	重量%	42.07	40.97	0.34	5.1
ZnO	重量%	0.04	5.11	11.77	10.79
Na ₂ O	重量%	0.08	0.10	0.02	0.44
Fe ₂ O ₃	重量%	1.40	1.31	-	0.03
SO ₄	重量%	-	0.02	0.14	-
表面積	m ² /g	52	60	142	117

30

【0094】

実施例20

実施例13および14で示すのと同じ条件、フィードおよび触媒を用いて、NO排出物を低減するためのHiQAl₂O₃および添加物M～Pの性能をDCR中で評価した。最初に、1596gの平衡接触分解触媒と4gのCPSで不活性化されたCP（登録商標）-3のブレンドによりこのDCRを装填した。ユニットを安定化したならば、85.12の添加物と0.215gの不活性化されたCP（登録商標）-3のブレンドをDCRに装填し、そしてランを各添加物上でほぼ2時間続けた。結果を下記の表11に記した。

40

【0095】

表11に示すように、ZnOの異なる担体への添加はDCRにおけるNO_x低減活性を改善せず、現実的なFCC条件下でZnの固有のNO_x低減活性が極めて低いということの意味するということ推測することができる。このデータは、実施例13および14においてZnのフェリエライトへの添加により見られるNO_x低減活性の増加が主としてフェリエライト上のZnの安定化効果によるということを示す。

50

【 0 0 9 6 】

【 表 1 1 】

表 11
DCR 中での添加物 M ~ P の NO 低減性能

試料	添加物 レベル (重量%)	平衡触媒による NO 排出物 / 0.25% CP-3 ppm	2時間流した後の 添加物による NO 排出物 ppm	NO 低減 (%)
添加物 M	5.1	199	156	22
添加物 N	5.1	257	198	23
添加物 O	5.1	186	56	70
添加物 P	5.1	157	139	11
HiQ Al ₂ O ₃	5.1	194	59	70

10

【 0 0 9 7 】

実施例 2 1

75%のフェリエライト、25%のアルミナゾルを含んでなる組成物を実施例1で述べたように製造した。スプレー乾燥生成物を593で1.5時間焼成した。引き続いて、約125gのこの材料を100mlの脱イオン水に溶解された、17.7gのYCl₃・6H₂Oにより含浸し、287で一夜オープン乾燥し、次に538で2時間焼成した。得られた試料は添加物Qと命名され、そして下記の表12に示す性質を有していた。

20

【 0 0 9 8 】

実施例 2 2

75%のフェリエライト、25%のアルミナゾルを含んでなる組成物を実施例1で述べたように製造した。スプレー乾燥生成物を593で1.5時間焼成した。引き続いて、約125gのこの材料を87mlの脱イオン水に溶解された33.2gのMgCl₂・6H₂Oにより含浸し、287で一夜オープン乾燥し、次に538で2時間焼成した。得られた試料は添加物Rと命名され、そして下記の表12に示す性質を有していた。

30

【 0 0 9 9 】

実施例 2 3

73%のフェリエライト、3%のFe₂O₃および24%のアルミナゾルを含んでなる組成物を次のように製造した：6520gのアルミニウムクロロヒドロール溶液(23%固体)、4500g(乾燥基準)のクレイ(SiO₂/Al₂O₃=20、K₂O<0.5wt%)、445gのFeCl₂・4H₂Oおよび約44%の固体を含有するスラリーを製造するのに十分な追加の水を含有する水性スラリーを製造した。このスラリーをドラ

イスミル中で2.5μm未満の平均粒子寸法までミル掛けし、次にポーエンスプレー乾燥機中でスプレー乾燥した。スプレー乾燥生成物を593で1.5時間焼成した。この触媒は添加物Sと命名され、そして下記の表12に示す性質を有していた。

40

【 0 1 0 0 】

実施例 2 4

67%のフェリエライト、11%のFe₂O₃および22%のアルミナゾルを含んでなる組成物を次のように製造した：6520gのアルミニウムクロロヒドロール溶液(23%固体)、4500g(乾燥基準)のクレイ(SiO₂/Al₂O₃=20、K₂O<0.5wt%)、1782gのFeCl₂・4H₂Oおよび約44%の固体を含有するスラリーを製造するのに十分な追加の水を含有する水性スラリーを製造した。このスラリーを

50

ドライスミル中で2.5 μm未満の平均粒子寸法までミル掛けし、次にボージェンスプレー乾燥機中でスプレー乾燥した。スプレー乾燥生成物を593で1.5時間焼成した。この触媒は添加物Tと命名され、そして下記の表12に示す性質を有していた。

【0101】

【表12】

表12
添加物Q～Tの性質

		添加物Q	添加物R	添加物S	添加物T	
SiO ₂ (差による)	重量%	62.42	61.88	66.74	58.24	10
Al ₂ O ₃	重量%	30.20	30.60	29.57	30.20	
Fe ₂ O ₃	重量%	-		2.99	10.92	
MgO	重量%	-	4.78	-	0.06	
Y ₂ O ₃	重量%	4.79	-	-	-	
Na ₂ O	重量%	0.08	0.08	0.06	0.09	
K ₂ O	重量%	0.37	0.33	0.16	0.09	
SO ₄	重量%	1.86	1.75	0.29	0.16	
全表面積	m ² /g	307	256	277	228	20
ゼオライト表面積	m ² /g	226	174	22	139	
不活性化後の性質：(24時間/760°C/20%スチーム)						
全表面積	m ² /g	284	244	278	256	
ゼオライト表面積	m ² /g	197	171	210	184	

【0102】

実施例25

実施例13で示すのと同じ条件、フィードおよび触媒を用いて、DCRにおいてNO排出物を低減するための添加物Q～Tの性能を評価した。最初に、1596gの平衡接触分解触媒と4gのCPSで不活性化されたCP(登録商標)-3のブレンドをDCRに装填した。ユニットを安定化したならば、流動床反応器中でNiまたはV無添加でN₂中の20%の蒸気により760で24時間水熱的に不活性化された、85.12gの添加物QあるいはRあるいはSと、0.215gの不活性化されたCP(登録商標)-3のブレンドをDCRに装填し、そしてランを各添加物上でほぼ2時間続けた。添加物Tを評価するために、第2のブレンドは、85gの水熱的に不活性化された添加物、14.75gの平衡触媒および0.25gの不活性化されたCP(登録商標)-3を含有していた。表13から推測することができるように、安定化金属の一定モル数において、ZnおよびFeはフェリエライト上で類似のNO_x低減性能を呈し、そして安定化されたフェリエライト中のMgまたはYを超える改善されたNO_x低減性能を示した。

【0103】

表 13
安定化金属イオンの一定モル量での
添加物 C,F,R,S,T および V の DCR 中での NO 低減性能

試料	添加物 レベル (重量%)	安定化 カチオン	金属 イオンの モル%	平衡触媒による NO 排出物 / 0.25% CP-3 ppm	添加物による 定常状態 NO 排出物 ppm	NO 低減 (%)
添加物 C	5.1	Zn	0.05	241	123	49
添加物 Q	5.1	Y	0.04	172	136	21
添加物 S	5.1	Fe	0.04	182	98	46
添加物 F	5.1	Zn	0.13	187	57	70
添加物 R	5.1	Mg	0.13	203	178	13
添加物 T	5.0	Fe	0.13	233	104	55

10

20

30

フロントページの続き

- (72)発明者 クリシュナモールテイ，メーナクシ・スンダラム
アメリカ合衆国メリーランド州21044コロンビア・コロンビアレーンナンバー112 521
0
- (72)発明者 ルシアー，ロジャー・ジエイ
アメリカ合衆国ニューハンプシャー州03109マンチエスター・カントリーウオークドライブ1
7

審査官 古妻 泰一

- (56)参考文献 特開平03-505601(JP,A)
特開平08-299794(JP,A)
特開平06-210177(JP,A)
特開平02-113090(JP,A)
特開昭64-038492(JP,A)
特表平09-508571(JP,A)
特表2007-523217(JP,A)
特表2006-503699(JP,A)
特表2007-532764(JP,A)
特表2007-510782(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C10G 11/18
C10G 11/05