

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4828532号  
(P4828532)

(45) 発行日 平成23年11月30日(2011.11.30)

(24) 登録日 平成23年9月22日(2011.9.22)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>B O 1 J 29/80</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J 29/80	M
<b>B O 1 J 37/04</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J 37/04	I O 2
<b>C 1 O G 11/05</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 O G 11/05	

請求項の数 12 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2007-522900 (P2007-522900)	(73) 特許権者	501329404
(86) (22) 出願日	平成17年7月14日 (2005.7.14)		中國石油化工股▲分▼有限公司
(65) 公表番号	特表2008-508084 (P2008-508084A)		中華人民共和國北京市朝陽區朝陽門北大街
(43) 公表日	平成20年3月21日 (2008.3.21)		22号
(86) 国際出願番号	PCT/CN2005/001042	(73) 特許権者	504427813
(87) 国際公開番号	W02006/010316		中国石油化工股▲分▼有限公司石油化工科
(87) 国際公開日	平成18年2月2日 (2006.2.2)		学研究院
審査請求日	平成20年2月6日 (2008.2.6)		中華人民共和國北京市海淀区学院路18号
(31) 優先権主張番号	200410071118.X	(74) 代理人	100075812
(32) 優先日	平成16年7月29日 (2004.7.29)		弁理士 吉武 賢次
(33) 優先権主張国	中国 (CN)	(74) 代理人	100091487
(31) 優先権主張番号	200510004961.0		弁理士 中村 行孝
(32) 優先日	平成17年1月31日 (2005.1.31)	(74) 代理人	100094640
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		弁理士 紺野 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クラッキング触媒およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミナ、リンおよび分子篩を含み、クレーを含むか、または含まないクラッキング触媒であって、前記アルミナが、  
- アルミナまたは - アルミナと - アルミナおよび/  
または - アルミナとの混合物であり、触媒の総量に対して、

- アルミナを 0.5 ~ 50 重量%、
- アルミナおよび/または - アルミナを 0 ~ 50 重量%、

分子篩を 10 ~ 70 重量%、

クレーを 0 ~ 75 重量%、

$P_2O_5$  として測定したリンを 0.1 ~ 8 重量%、および

酸化物として測定した希土類金属を 0.1 ~ 2 重量%、

を含み、

前記分子篩が、ゼオライト-YおよびMFI構造化されたゼオライトの混合物を含み、そのゼオライト混合物の総量に対して、前記ゼオライト-Yの含有量が30 ~ 90重量%であり、前記MFI構造化されたゼオライトの含有量が10 ~ 70重量%である、触媒。

【請求項2】

前記触媒が、触媒の総量に対して、

- アルミナを 5 ~ 45 重量%、
- アルミナおよび/または - アルミナを 0 ~ 40 重量%、

分子篩を 20 ~ 50 重量%、

クレーを 0 ~ 60 重量%、

$P_2O_5$  として測定したリンを 0.5 ~ 6 重量%、および

酸化物として測定した希土類金属を 0.2 ~ 1.8 重量%、

を含む、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3】

前記ゼオライト混合物の総量に対して、前記ゼオライト - Y の含有量が 40 ~ 85 重量%であり、前記 MFI 構造化されたゼオライトの含有量が 15 ~ 60 重量%である、請求項 1 または 2 に記載の触媒。

【請求項 4】

前記ゼオライト混合物がゼオライト - をさらに含み、そのゼオライト混合物の総量に対して、前記ゼオライト - の含有量が 0 ~ 30 重量%である、請求項 1 または 2 に記載の触媒。

10

【請求項 5】

前記ゼオライト混合物の総量に対して、前記ゼオライト - の含有量が 0 ~ 20 重量%である、請求項 3 に記載の触媒。

【請求項 6】

前記クレーが、カオリン、ハロイサイト、モンモリロン石、珪藻土、アロカイト、石けん石、レクターライト、セピオライト、アタパルガス、ハイドロタルク石、およびベントナイトからなる群から選択された一種以上である、請求項 1 または 2 に記載の触媒。

【請求項 7】

20

請求項 1 に記載の触媒を製造する方法であって、

アルミニウム化合物、分子篩および水を含み、クレーを含むか、または含まないスラリーを乾燥させ、次いで、

前記スラリーにリン化合物および希土類金属をさらに添加した後に、スラリーをか焼する、

ことを含んでなり、

前記アルミニウム化合物が、 - アルミナを形成できる化合物であるか、または - アルミナを形成できるアルミニウム化合物と - アルミナおよび / または - アルミナを形成できるアルミニウム化合物との混合物であり、

最終的な触媒が、触媒の総量に対して、

30

- アルミナを 0.5 ~ 50 重量%、

- アルミナおよび / または - アルミナを 0 ~ 50 重量%、

クレーを 0 ~ 75 重量%、

$P_2O_5$  として測定したリンを 0.1 ~ 8 重量%、

酸化物として測定した希土類金属を 0.1 ~ 2 重量%、および

分子篩を 10 ~ 70 重量%、

を含むような、各成分の量を使用し、

前記分子篩が、ゼオライト - Y および MFI 構造化されたゼオライトの混合物を含むゼオライト混合物であり、ゼオライト混合物の総量に対して、前記ゼオライト - Y の含有量が 30 ~ 90 重量%であり、前記 MFI 構造化されたゼオライトの含有量が 10 ~ 70 重量%である、方法。

40

【請求項 8】

前記 - アルミナを形成できるアルミニウム化合物が - アルミナ三水和物であり、前記 - アルミナを形成できるアルミニウム化合物が - アルミナ三水和物であり、前記 - アルミナを形成できるアルミニウム化合物がベーマイト、プソイド - ベーマイトおよび / またはアルミナゾルである、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記リン化合物が、リン酸、リン酸塩、亜リン酸、亜リン酸塩、ピロリン酸、ピロリン酸塩、ポリリン酸、ポリリン酸塩、メタリン酸およびメタリン酸塩からなる群から選択された一種以上である、請求項 7 に記載の方法。

50

## 【請求項10】

前記リン化合物が、リン酸、リン酸アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、亜リン酸、亜リン酸アンモニウム、ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウムおよびヘキサメタリン酸ナトリウムからなる群から選択された一種以上である、請求項9に記載の方法。

## 【請求項11】

最終的な触媒が、触媒の総量に対して、

- アルミナを5～45重量%、
- アルミナおよび/または - アルミナを0～40重量%、

分子篩を20～50重量%、

クレーを0～60重量%、

$P_2O_5$ として測定したリンを0.5～6重量%、および

酸化物として測定した希土類金属を0.1～2重量%、

を含むような、各成分の量を使用する、請求項16に記載の方法。

## 【請求項12】

前記希土類金属化合物が、希土類金属塩化物および希土類金属硝酸塩からなる群から選択された一種以上である、請求項7に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【発明の分野】

## 【0001】

本発明は、精油に使用するクラッキング触媒および該触媒の製造方法に関する。

## 【0002】

## 関連技術の説明

接触分解の原料がより重質になるにつれて、より軽質の油（ガソリンおよびディーゼル油）および液化石油ガスを製造するために、クラッキング触媒およびクラッキング製法の分解能力を益々高くする必要がある。

## 【0003】

流動床式接触分解（FCC）ガソリンに関して、オレフィン、芳香族化合物およびイソパラフィンがオクタン価にとって非常に重要である。しかし、環境保護のために、FCCガソリンのオレフィン含有量の低減が求められている。オレフィン含有量の低減により引き起こされるオクタン価の低下を補償するには、ガソリン中のイソパラフィンおよび芳香族化合物の含有量を増加する必要がある。従って、オレフィン含有量は低い、芳香族化合物およびイソパラフィンの含有量が高いガソリンを製造できるクラッキング触媒およびクラッキング製法の開発が求められている。

## 【0004】

一方、既存のクラッキング触媒および製法を使用して得られるディーゼル油は、アニリン点が低く、密度が高く、セタン価が低いので、接触分解ディーゼル油の品質改良も必要とされている。従って、重油の分解能力が比較的高く、ディーゼル油の密度を下げ、アニリン点およびセタン価を高くすることができるクラッキング触媒およびクラッキング方法の開発も求められている。

## 【0005】

さらに、接触分解から得られる液化石油ガス中に含まれる軽質オレフィンおよびイソブタンは、基本的な有機化学工業の原料である。現在、軽質オレフィン（特にプロピレン）およびイソブタンの供給は、需要を満たしていない。しかし、既存のクラッキング触媒および製法から得られる液化石油ガス中の軽質オレフィン（特にプロピレン）およびイソブタンの含有量は低い。従って、液化石油ガス中により多くの軽質オレフィン（特にプロピレン）およびイソブタンを含むクラッキング製品の製造に使用できる新規なクラッキング触媒およびクラッキング方法の開発が求められている。

## 【0006】

中国特許1042201Cには、より多くのC<sub>3</sub>～C<sub>5</sub>オレフィンを製造するためのク

10

20

30

40

50

ラッキング触媒が開示されている。この触媒は、単位セルサイズ 2.45 nmのゼオライト Y 10 ~ 50 重量%、P、RE および H からなる群から選択された元素で変性された ZSM-5 ゼオライト 2 ~ 40 重量%、およびカオリンとアルミナ結合剤の半合成マトリックス 20 ~ 80 重量% からなる。

【0007】

中国特許 1055301C には、より多くのイソオレフィンおよびガソリンを製造するためのクラッキング触媒が開示されている。この触媒は、重量比 1 : 9 ~ 9 : 1 のプソイド-ベーマイトおよびアルミナゾルで構成された複合材料アルミニウム系アルミナ結合剤 5 ~ 70 重量%、クレ-5 ~ 65 重量%、および分子篩 25 ~ 50 重量% からなる。ここで、該分子篩は、ゼオライト-Y 15 ~ 82 重量%、および残りの部分を構成する、リン (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> として測定) 0 ~ 10 重量% および / または HZSM-5 ゼオライトを含む希土類元素含有ペンタシル高シリカゼオライトからなる混合物である。

10

【0008】

中国特許 1072201A には、炭化水素を転化して軽質オレフィンおよび高オクタン価ガソリンを製造するための触媒が開示されている。この触媒は、3種類のゼオライト、すなわち ZSM-5、ゼオライト REY および高シリカゼオライト-Y、10 ~ 40 重量%、および残りの部分を構成する、シリカおよび / またはアルミナ結合剤 10 ~ 40 重量% を含む合成マトリックスまたは半合成マトリックスからなる。ここで、ゼオライト ZSM-5 の量は 3 ~ 50 重量% であり、ゼオライト REY および高シリカゼオライト-Y の量はそれぞれ 12 ~ 75 重量% である。

20

【0009】

中国特許 1085825A には、炭化水素を転化してプロピレン、ブテンおよび高オクタン価ガソリンを製造するための触媒が開示されている。この触媒は、3種類のゼオライト、すなわちゼオライト ZRP、ゼオライト REY および高シリカゼオライト-Y、10 ~ 40 重量%、および残りの部分を構成する、シリカおよび / またはアルミナ結合剤 10 ~ 40 重量% を含む合成マトリックスまたは半合成マトリックスからなる。ここで、ゼオライト ZRP の量は 3 ~ 50 重量% であり、ゼオライト REY および高シリカゼオライト-Y の量はそれぞれ 12 ~ 75 重量% である。

【0010】

中国特許 1325940A には、炭化水素クラッキング用のリン含有触媒が開示されている。この触媒は、ゼオライト-Y またはゼオライト-Y と共に MFI 構造化されたゼオライト および / またはゼオライトベータ 10 ~ 60 重量%、クレ-0 ~ 75 重量%、2種類のアルミナ 60 重量%、および P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> として測定したリン 0.1 ~ 7.0 重量%、および RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として測定した希土類元素からなる。該2種類のアルミナは、プソイド-ベーマイトおよびアルミナゾルにそれぞれ由来する。この触媒は、重油の転化能力が高く、ガソリン製品中のオレフィン含有を下げるが、この触媒の使用は、接触分解されたディーゼル油の品質を改良することができず、液化石油ガス中の軽質オレフィンおよびイソブタン含有を増加することができない。

30

【0011】

中国特許 1354224A には、イソパラフィン濃度が高いガソリン、プロピレンおよびイソブタンを製造するための接触分解触媒が開示されている。この触媒は、クレ-0 ~ 70 重量%、無機酸化物 5 ~ 90 重量%、および分子篩 1 ~ 50 重量% からなり、該分子篩は、(1) SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が 5 ~ 15 であり、RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として測定した希土類元素含有量が 8 ~ 20 重量% である高シリカゼオライト-Y 20 ~ 75 重量%、(2) SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が 16 ~ 50 であり、RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として測定した希土類元素含有量が 2 ~ 7 重量% である高シリカゼオライト-Y 20 ~ 75 重量%、および (3) ゼオライト- またはモルデナイトまたはゼオライト-ZRP 1 ~ 50 重量% を包含する混合物である。

40

【0012】

アルミナは、クラッキング触媒中に一般的に含まれる成分である。先行技術においては

50

、アルミナはほとんどがアルミナー水和物およびアルミナゾルに由来し、アルミナー水和物は、ペーサイトおよびプソイド - ペーサイトを包含する。触媒を製造するための焼の際、ペーサイト、プソイド - ペーサイトおよびアルミナゾルがすべて - アルミナに転化される。従って、先行技術における上記の触媒に含まれるアルミナは、全て - アルミナである。

#### 【 0 0 1 3 】

アルミナは、アルミナ三水和物からも得られる。アルミナ三水和物は、 - アルミナ三水和物、 - アルミナ三水和物 ( バイヤライト ) および - ノルドストランダイトを包含する。触媒を製造する際、 - アルミナ三水和物は - アルミナに転化され、 - アルミナ三水和物は - アルミナに転化される。 - ノルドストランダイトは天然にのみ存在し、人工的な合成によって得る方法はない。中国特許 1 3 8 8 2 1 4 A には、クレー、アルミナおよび分子篩を包含するクラッキング触媒成分の混合物を乾燥させることにより、流体クラッキング触媒を製造する方法が開示されているが、そこでは触媒が、 - アルミナ三水和物に由来するアルミナ 1 . 5 ~ 5 5 重量 % を含む。その触媒は、重油のクラッキング活性が高く、軽油の選択性が高いが、ガソリンのオレフィン含有量を下げること、接触ディーゼル油の品質を改良すること、液化石油ガス中の軽質オレフィンやイソブタンの含有量を増加することもできない。

10

#### 【 発明の概要 】

#### 【 0 0 1 4 】

本発明の目的は、炭化水素をクラッキングするための新規な触媒を提供することである。この触媒は、重油をクラッキングする能力が高く、ガソリンのオレフィン含有量が低く、ディーゼル油の品質が高く、液化石油ガスの軽質オレフィンおよびイソブタンの含有量が高いクラッキング製品を与える。

20

#### 【 0 0 1 5 】

先行技術においては、アルミナ三水和物をクラッキング触媒の製造に導入している例が幾つかあるが、アルミナ三水和物は、単にクラッキング触媒のクラッキング能力を高めるために使用されており、クラッキング製品におけるガソリン、ディーゼル油および液化石油ガスの品質に対する効果は無い。本発明者らは、予期せぬことに、アルミナ三水和物、特に - アルミナ三水和物、で形成されたアルミナおよびリン、すなわち - アルミナおよびリン、をクラッキング触媒中に同時に導入した場合に、独特な相乗的効果が起こり、クラッキング触媒のクラッキング能力を増加できるのみならず、ガソリン、ディーゼル油および液化石油ガスの品質もクラッキング製品中で大きく改良されることを見出した。

30

#### 【 0 0 1 6 】

本発明の触媒は、アルミナ、リンおよび分子篩を含み、クレーを含むか、または含まず、該アルミナは、 - アルミナまたは - アルミナと - アルミナおよび / または - アルミナの混合物である。この触媒は、触媒の総量に対して、 - アルミナを 0 . 5 ~ 5 0 重量 %、 - アルミナおよび / または - アルミナを 0 ~ 5 0 重量 %、分子篩を 1 0 ~ 7 0 重量 %、クレーを 0 ~ 7 5 重量 %、および  $P_2O_5$  として測定したリンを 0 . 1 ~ 8 重量 % を含む。

#### 【 0 0 1 7 】

該分子篩は、クラッキング触媒の活性成分としてゼオライトおよび非ゼオライト系分子篩からなる群から選択された一種以上である。これらのゼオライトおよび非ゼオライト系分子篩は、当業者には公知である。

40

#### 【 0 0 1 8 】

上記ゼオライトは、大細孔ゼオライトおよび中細孔ゼオライトから選択された一種以上が好ましい。

#### 【 0 0 1 9 】

上記大細孔ゼオライトは、リング開気孔直径が少なくとも 0 . 7 ナノメートル ( nm ) である細孔構造を有するゼオライト、例えばホージャサイト、ゼオライト - およびモルデナイト、からなる群から選択された一種以上、とりわけ、ゼオライト - Y、リン、鉄お

50

よび希土類元素から選択された一種以上の元素を含むゼオライト - Y、超安定性ゼオライト - Y、リン、鉄および希土類元素から選択された一種以上の元素を含む超安定性ゼオライト、およびゼオライト - である。

【0020】

上記中細孔ゼオライトは、リング開気孔直径が0.56 nmを超え、0.7 nm未満である細孔構造を有するゼオライト、例えばMFI構造化されたゼオライト（例えばZSM-5ゼオライト）、リン、鉄および希土類元素から選択された一種以上の元素を含むMFI構造化されたゼオライト（例えばリン、鉄および/または希土類元素を含むZSM-5ゼオライト、および中国特許1194181Aに開示されている、リンを含むMFI構造化されたゼオライト）である。

10

【0021】

上記非ゼオライト系分子篩とは、アルミニウムおよび/またはケイ素の一部または全部が他の元素、例えばリン、チタン、ガリウムおよびゲルマニウムにより置換されている一種以上の分子篩を意味する。これらの分子篩の例としては、 $SiO_2/Al_2O_3$ 比が異なったケイ酸塩から選択された一種以上の分子篩（例えばメタロケイ酸塩、チタノケイ酸塩）、メタロアルミン酸塩（例えばゲルマニウムアルミン酸塩）、メタロリン酸塩、アルミノリン酸塩、メタロアルミノリン酸塩、金属と一体化され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分子篩）、およびガロゲルマニウム酸塩がある。SAPO分子篩、例えばSAPO-11分子篩、SAPO-34分子篩およびSAPO-37分子篩、からなる群から選択された一種以上が好ましい。

20

【0022】

好ましくは、分子篩は、ゼオライト - Y、リン、鉄および/または希土類元素を含むゼオライト - Y、超安定性ゼオライト - Y、リン、鉄および/または希土類元素を含む超安定性ゼオライト、ゼオライト - 、MFI構造化されたゼオライト、リン、鉄および/または希土類元素を含むMFI構造化されたゼオライト、およびSAPO分子篩からなる群から選択された一種以上の分子篩である。

【0023】

より好ましい分子篩は、ゼオライト - YおよびMFI構造化されたゼオライトを含むゼオライト混合物であり、ゼオライト混合物の総量に対するゼオライト - Yの含有量は30 ~ 90重量%であり、MFI構造化されたゼオライトの含有量は10 ~ 70重量%である。

30

【0024】

好ましい触媒は、さらに0.1 ~ 2重量%（酸化物として測定して）の希土類金属を含む。

【0025】

本発明の触媒を製造する方法は、アルミニウム化合物、分子篩および水を含み、クレーを含むか、または含まず、アルミニウム化合物が、 $\gamma$ -アルミナを形成できる化合物であるか、または $\gamma$ -アルミナを形成できるアルミニウム化合物と $\gamma$ -アルミナおよび/またはガンマ-アルミナを形成できるアルミニウム化合物との混合物であるスラリーを乾燥させ、次いで、このスラリーにリン化合物をさらに添加した後にスラリーをか焼することを含んでなる。各成分の使用量は、最終的な触媒が、触媒の総量に対して、 $\gamma$ -アルミナが0.5 ~ 50重量%、 $\gamma$ -アルミナおよび/または $\gamma$ -アルミナが0 ~ 50重量%、分子篩が10 ~ 70重量%、クレーが0 ~ 75重量%、および $P_2O_5$ として測定したリンが0.1 ~ 8重量%を含まれるような量で使用する。

40

【0026】

本発明の触媒は、クラッキング活性が高いだけではなく、ガソリン、ディーゼル油および液化石油ガスの品質を大きく改良するが、これは、ガソリンのオレフィン含有量が低く、芳香族化合物およびイソパラフィンの含有量が高いこと、ディーゼル油の密度が低く、オクタン価が高いこと、および液化石油ガスの軽質オレフィン含有量が高く、とりわけ

50

ロピレンおよびイソブタンの含有量が高いことから分かる。本触媒には、重油のクラッキング能力が高く、軽油（ガソリンおよびディーゼル油）および液化石油ガスの製造能力が高いなどの他の利点がある。

【発明の詳細な説明】

【0027】

本発明の方法により提供する触媒は、アルミナ、リンおよび分子篩を含み、クレーを含むか、または含まず、前記アルミナは、  
- アルミナまたは  
- アルミナと  
- アルミナおよび/または  
- アルミナとの混合物であり、前記触媒は、触媒の総量に対して、  
- アルミナを0.5～50重量%、好ましくは5～45重量%、  
- アルミナおよび/または  
- アルミナを0～50重量%、好ましくは0～40重量%、分子篩を10～70重量%、好ましくは20～50重量%、クレーを0～75重量%、好ましくは0～60重量%、およびP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>として測定したリンを0.1～8重量%、好ましくは0.5～6重量%を含む。

10

【0028】

本発明の触媒は、希土類金属（酸化物として測定して）を0.1～2重量%、好ましくは0.2～1.8重量%をさらに含むことができる。

【0029】

分子篩は、クラッキング触媒の活性成分として使用されるゼオライトおよび非ゼオライト系分子篩からなる群から選択された一種以上である。これらのゼオライトおよび非ゼオライト系分子篩は、当業者には良く知られている。

20

【0030】

ゼオライトは、大細孔ゼオライトおよび中細孔ゼオライトから選択するのが好ましい。

【0031】

大細孔ゼオライトは、リング開気孔直径が少なくとも0.7ナノメートルである細孔構造を有するゼオライト、例えばホージャサイト、ゼオライト-  
およびモルデナイト、からなる群から選択された一種以上、特にゼオライト-Y、リン、鉄および希土類元素から選択された一種以上の元素を含むゼオライト-Y、超安定性ゼオライト-Y、リン、鉄および希土類元素から選択された一種以上の元素を含む超安定性ゼオライト、ゼオライト-HY、リン、鉄および希土類元素から選択された一種以上の元素を含むゼオライト-HY、およびゼオライト-  
から選択された一種以上である。

30

【0032】

中細孔ゼオライトは、リング開気孔直径が0.56nmを超え、0.7nm未満である細孔構造を有するゼオライト、例えばMFI構造化されたゼオライト（例えばZSM-5ゼオライト）、リン、鉄および希土類元素から選択された一種以上の元素を含むMFI構造化されたゼオライト（例えばリン、鉄および/または希土類元素から選択された一種以上の元素を含むZSM-5ゼオライト、および中国特許1194181Aに開示されている、リンを含むMFI構造化されたゼオライト）である。

【0033】

非ゼオライト系分子篩とは、アルミニウムおよび/またはケイ素の一部または全部が他の元素、例えばリン、チタン、ガリウムおよびゲルマニウム、により置換されている一種以上の分子篩を意味する。これらの分子篩の例としては、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比が異なったケイ酸塩から選択された一種以上の分子篩（例えばメタロケイ酸塩、チタノケイ酸塩）、メタロアルミン酸塩（例えばゲルマニウムアルミン酸塩）、メタロリン酸塩、アルミノリン酸塩、メタロアルミノリン酸塩、金属と一体化されたシリコアルミノリン酸塩（MeAPOおよびELAPO）、シリコアルミノリン酸塩（SAPO分子篩）、およびガロゲルマニウム酸塩が挙げられる。SAPO分子篩、例えばSAPO-11分子篩、SAPO-34分子篩およびSAPO-37分子篩、からなる群から選択された一種以上が好ましい。

40

【0034】

好ましくは、分子篩は、ゼオライト-Y、リン、鉄および/または希土類元素から選択

50

された一種以上を含むゼオライト - Y、超安定性ゼオライト - Y、リン、鉄および/または希土類元素から選択された一種以上を含む超安定性ゼオライト、ゼオライト - HY、リン、鉄および希土類元素から選択された一種以上を含むゼオライト - HY、ゼオライト - MFI 構造化されたゼオライト、リン、鉄および希土類元素から選択された一種以上を含む MFI 構造化されたゼオライト、および SAPO 分子篩からなる群から選択された一種以上の分子篩である。

【0035】

より好ましい分子篩は、ゼオライト - Y および MFI 構造化されたゼオライトを含むゼオライト混合物であり、ゼオライト混合物の総量に対するゼオライト - Y の含有量は 30 ~ 90 重量%、好ましくは 40 ~ 85 重量% であり、MFI 構造化されたゼオライトの含有量は 10 ~ 70 重量%、好ましくは 15 ~ 60 重量% である。

10

【0036】

クレーは、クラッキング触媒の活性成分として使用されるクレーから選択された一種以上であり、例えばカオリン、ハロイサイト、モンモリロン石、珪藻土、アロカイト(allokite)、石けん石、レクターライト、セピオライト、アタパルガス(attapulgas)、ハイドロタルク石、およびベントナイトから選択された一種以上である。より好ましいクレーは、カオリン、モンモリロン石、珪藻土、レクターライト、セピオライトおよびアタパルガスから選択された一種以上である。これらのクレーは、当業者に公知である。

【0037】

本発明の触媒は、非アルミナ耐火性無機酸化物をさらに含むことができる。非アルミナ耐火性無機酸化物は、クラッキング触媒のマトリックスとして使用される非アルミナ耐火性無機酸化物、例えばシリカ、無定形シリカ - アルミナ、ジルコニア、チタニア、酸化ホウ素(boric oxide)、アルカリ土類金属の酸化物、からなる群から選択された一種以上である。好ましくは、この材料は、シリカ、無定形シリカ - アルミナ、ジルコニア、チタニア、マグネシア酸化物および酸化カルシウムからなる群から選択された一種以上である。耐火性無機酸化物は、当業者には公知である。触媒の総量に対して、非アルミナ耐火性無機酸化物の含有量は、0 ~ 10 重量%、好ましくは 0 ~ 5 重量% である。

20

【0038】

本発明の触媒を製造する方法では、アルミニウム化合物は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  - アルミナを形成できる化合物であるか、または  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - アルミナを形成できるアルミニウム化合物と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - アルミナおよび/またはガンマ - アルミナを形成できるアルミニウム化合物との混合物である。

30

【0039】

$\text{Al}_2\text{O}_3$  - アルミナを形成できるアルミニウム化合物は、触媒を製造する際に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - アルミナを形成できるすべてのアルミニウム化合物でよく、好ましくは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - アルミナ三水和物である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  - アルミナを形成できるアルミニウム化合物は、触媒を製造する際に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - アルミナを形成できるすべてのアルミニウム化合物でよく、好ましくは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - アルミナ三水和物である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  - アルミナを形成できるアルミニウム化合物は、触媒を製造する際に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - アルミナを形成できるすべてのアルミニウム化合物でよく、好ましくはペーマイト、プソイド - ペーマイトおよび/またはアルミナゾルである。

40

【0040】

リン化合物は、か焼前のいずれの工程においても加えることができ、例えばリン化合物を、アルミニウム化合物、分子篩および水を含み、クレーを含むか、または含まないスラリーに加えることができる。あるいは、リン化合物は、アルミニウム化合物、分子篩および水を含み、クレーを含むか、または含まないスラリーを乾燥させた後に得られる固体を含浸させ、次いで含浸させた材料をか焼することにより、導入することができる。本発明の触媒においては、リン含有量には、分子篩中に本来含まれているリンは含まない。

【0041】

リン化合物は、リンの種々の化合物、例えばリン酸、リン酸塩、亜リン酸、亜リン酸塩、ピロリン酸、ピロリン酸塩、ポリリン酸、ポリリン酸塩、メタリン酸およびメタリン酸塩からなる群から選択された一種以上の化合物を包含する。好ましくは、リン化合物は、

50

リン酸、リン酸アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、亜リン酸、亜リン酸アンモニウム、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、トリポリリン酸ナトリウム、トリポリリン酸カリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸カリウムからなる群から選択された一種以上の化合物である。より好ましくは、リン化合物は、リン酸、リン酸アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、亜リン酸、亜リン酸アンモニウム、ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウムからなる群から選択された一種以上の化合物である。

#### 【0042】

各成分は、最終的な触媒が、触媒の総量に対して、 $\gamma$ -アルミナを0.5～50重量%、 $\delta$ -アルミナおよび/または $\theta$ -アルミナを0～50重量%、分子篩を10～70重量%、クレーを0～75重量%、および $P_2O_5$ として測定したリンを0.1～8重量%含むような量で使用する。好ましくは、各成分は、最終的な触媒が、 $\gamma$ -アルミナを5～45重量%、 $\delta$ -アルミナおよび/または $\theta$ -アルミナを0～40重量%、分子篩を20～50重量%、クレーを0～60重量%、および $P_2O_5$ として測定したリンを0.5～6重量%を含むような量で使用する。

#### 【0043】

本触媒が非アルミナ無機酸化物を含む場合、非アルミナ無機酸化物またはその前駆物質は、アルミニウム化合物、分子篩および水を含み、クレーを含むか、または含まないスラリーに加えることができる。非アルミナ無機酸化物の前駆物質とは、触媒の製造中に非アルミナ無機酸化物を形成できる物質を意味し、これらの非アルミナ無機酸化物の前駆物質は、当業者には公知である。例えば、シリカの前駆物質はシリカゾル、シリカゲルおよび/またはケイ酸ナトリウムでよく、無定形シリカ-アルミナの前駆物質はシリカ-アルミナゾルおよび/またはシリカ-アルミナゲルでよく、ジルコニア、チタニア、酸化ホウ素およびアルカリ土類金属酸化物の前駆物質は、それぞれの水酸化物でよい。非アルミナ無機酸化物および/またはその前駆物質は、最終的な触媒が、非アルミナ無機酸化物を0～10重量%、好ましくは0～5重量%を含むような量で使用する。

#### 【0044】

乾燥およびか焼の条件は、クラッキング触媒に通常乾燥およびか焼の条件であり、例えば乾燥温度は室温～200℃、好ましくは80～180℃、か焼温度は200℃を超え、750℃まで、好ましくは300～600℃であり、か焼時間は少なくとも0.1時間、好ましくは0.1～10時間、より好ましくは0.3～4時間である。乾燥方法としては、様々な既存の乾燥方法、例えば加熱炉乾燥、空気乾燥または噴霧乾燥、好ましくは加熱炉乾燥または噴霧乾燥、を使用できる。

#### 【0045】

本発明の触媒は、石油およびその各種画分の接触分解に好適であり、特に高品質ガソリン、ディーゼル油および液化石油ガス保製造するための、沸点が330℃を超える石油およびその各種画分、例えば大気残油、減圧残油、減圧軽油、大気軽油、直留軽油、溶剤脱アスファルト処理から得られる軽質および重質脱アスファルト油、およびコーカー軽油、から選択された一種以上、の接触分解に好適である。

#### 【0046】

##### 本発明における好ましい触媒

この触媒は、アルミナ、リンおよび分子篩を含み、クレーを含むか、または含まない。アルミナは、 $\gamma$ -アルミナ、または $\delta$ -アルミナと $\theta$ -アルミナおよび/または $\alpha$ -アルミナの混合物である。この触媒は、触媒の総量に対して、 $\gamma$ -アルミナを0.5～50重量%、好ましくは5～45重量%、 $\delta$ -アルミナおよび/または $\theta$ -アルミナを0～50重量%、好ましくは0～40重量%、クレーを0～75重量%、好ましくは0～60重量%、 $P_2O_5$ として測定したリンを0.1～8重量%、好ましくは0.5～6重量%、および分子篩を10～70重量%、好ましくは20～50重量%を含む。分子篩は、ゼオライト-YおよびMFI構造化されたゼオライトを含むゼオライト混合物であり、ゼオライ

10

20

30

40

50

ト混合物の総量に対するゼオライト - Yの含有量は30～90重量%、好ましくは40～85重量%であり、MFI構造化されたゼオライトの含有量は10～70重量%、好ましくは15～60重量%である。

【0047】

この好ましい触媒の製造方法は下記の通りである。この製造方法は、アルミニウム化合物、分子篩および水を含み、クレーを含むか、または含まず、アルミニウム化合物が、  
 - アルミナを形成できる化合物であるか、または - アルミナを形成できるアルミニウム化合物と - アルミナおよび/またはガンマ - アルミナを形成できるアルミニウム化合物との混合物であるスラリーを乾燥させ、次いで、スラリーにリン化合物をさらに添加した後に、スラリーをか焼することを含んでなる。各成分は、最終的な触媒が、触媒の総量に対して、  
 - アルミナを0.5～50重量%、好ましくは5～45重量%、  
 - アルミナおよび/または - アルミナを0～50重量%、好ましくは0～40重量%、クレーを0～75重量%、好ましくは0～60重量%、 $P_2O_5$ として測定したリンを0.1～8重量%、好ましくは0.5～6重量%、および分子篩を10～70重量%、好ましくは20～50重量%を含むような量で使用する。分子篩は、ゼオライト - YおよびMFI構造化されたゼオライトを含むゼオライト混合物であり、ゼオライト混合物の総量に対するゼオライト - Yの含有量は30～90重量%、好ましくは40～85重量%であり、MFI構造化されたゼオライトの含有量は10～70重量%、好ましくは15～60重量%である。

10

【0048】

ゼオライト混合物は、ゼオライト - をさらに含み、その含有量は、ゼオライト混合物の総量に対して0～30重量%、好ましくは0～20重量%である。

20

【0049】

この触媒は、クラッキング製品におけるガソリンおよび液化石油ガスの品質を大きく改良する。

【0050】

本発明における第二の好ましい触媒

この触媒は、アルミナ、リン、希土類金属および分子篩を含み、クレーを含むか、または含まない。アルミナは、  
 - アルミナ、または - アルミナと - アルミナおよび/または - アルミナの混合物である。この触媒は、触媒の総量に対して、  
 - アルミナを0.5～50重量%、好ましくは5～45重量%、  
 - アルミナおよび/または - アルミナを0～50重量%、好ましくは0～40重量%、クレーを0～70重量%、好ましくは0～60重量%、 $P_2O_5$ として測定したリンを0.1～8重量%、好ましくは0.5～6重量%、酸化物として測定した希土類金属を0.1～2重量%、好ましくは0.2～1.8重量%、および分子篩を10～70重量%、好ましくは20～50重量%、を含む。分子篩は、ゼオライト - Yである。

30

【0051】

この好ましい触媒の製造方法は下記の通りである。この製造方法は、アルミニウム化合物、分子篩および水を含み、クレーを含むか、または含まず、アルミニウム化合物が、  
 - アルミナを形成できる化合物であるか、または - アルミナを形成できるアルミニウム化合物と - アルミナおよび/またはガンマ - アルミナを形成できるアルミニウム化合物との混合物であるスラリーを乾燥させ、次いで、スラリーにリン化合物および希土類金属化合物をさらに添加した後に、スラリーをか焼することを含んでなる。各成分は、最終的な触媒が、触媒の総量に対して、  
 - アルミナを0.5～50重量%、好ましくは5～45重量%、  
 - アルミナおよび/または - アルミナを0～50重量%、好ましくは0～40重量%、クレーを0～70重量%、好ましくは0～60重量%、 $P_2O_5$ として測定したリンを0.1～8重量%、好ましくは0.5～6重量%、酸化物として測定した希土類金属を0.1～2重量%、好ましくは0.2～1.8重量%、および分子篩を10～70重量%、好ましくは20～50重量%、を含むような量で使用する。分子篩は、ゼオライト - Yである。

40

50

## 【 0 0 5 2 】

希土類金属化合物は、希土類金属塩化物および希土類金属硝酸塩からなる群から選択された一種以上である。

## 【 0 0 5 3 】

この触媒は、重油のクラッキングに高い能力を有し、それによって、より多くの軽油（ガソリンおよびディーゼル油）および液化石油ガスの製造に使用できる。

## 【 0 0 5 4 】

本発明の触媒を使用する条件は、クラッキング反応に通常条件である。一般的に、該クラッキング条件は、反応温度 350 ~ 700、好ましくは 400 ~ 650、触媒 - 油比（触媒と炭化水素油の重量比）1 ~ 20、好ましくは 2 ~ 15 を包含する。

10

## 【実施例】

## 【 0 0 5 5 】

下記の例により、本発明をさらに説明する。

## 【 0 0 5 6 】

以下の例において使用する - アルミナ三水和物のアルミナ含有量は 6.4 重量%であり（この三水和物は、Institute of Shang Dong Aluminum Corp.により製造）、プソイド - ベーマイト（Shang Dong Aluminum Corp.により製造）のアルミナ含有量は 6.2 重量%であり、アルミナゾル（Qilu Catalyst Factoryにより製造）のアルミナ含有量は 21.6 重量%であり、シリカゾル（Beijing Changhong Chemical Plantにより製造）のシリカ含有量は 12 重量%であり、カオリン（China Kaolin Corpにより製造）の固体含有量は 7.6 重量%であり、モンモリロン石（Hubei Zhongxiang City Iron Ore Factory）の固体含有量は 8.0 重量%であり、リン含有化合物は、試薬純度を有し、希土類元素塩化物の溶液（実験室で、希土類元素酸化物濃度 2.19 g / リットルで調製し、そこでは  $La_2O_3$  が希土類元素酸化物の 53.2% を構成し、 $CeO_2$  が希土類元素酸化物の 13.0% を構成し、 $Pr_6O_{11}$  が希土類元素酸化物の 13.0% を構成し、 $Nd_2O_3$  が希土類元素酸化物の 20.8% を構成し、固体の希土類元素塩化物は Inner Mongolia Baotou Rare earth Factory により製造）。

20

## 【 0 0 5 7 】

これらの例で、分子篩 SAPO - 11 は、中国特許 1098214C の例 1 に開示されている方法により調製した。

30

## 【 0 0 5 8 】

これらの例で使用した各種ゼオライトの組成は、それぞれ下記の通りである。

## 【 0 0 5 9 】

ゼオライト HY（ $Na_2O$  含有量 1.5 重量%、 $SiO_2 / Al_2O_3$  比 5.3）は、ゼオライト NaY（ $Na_2O$  含有量 13.5 重量%、 $SiO_2 / Al_2O_3$  比 5.0、Qilu Catalyst Factory により製造）を、温度 80 で 1 時間、水：ゼオライト NaY：固体塩化アンモニウムの重量比 10：1：1 でイオン交換し、次いで濾過し、550 で 2 時間か焼し、次いで上記の工程を繰り返して再度イオン交換し、濾過し、か焼することにより、得る。

## 【 0 0 6 0 】

ゼオライト REY は、希土類元素を含むゼオライト - Y である（希土類元素酸化物の含有量は 18.5 重量%であり、その中で  $La_2O_3$  が希土類元素酸化物の 53.2 重量% を構成し、 $CeO_2$  が希土類元素酸化物の 13.0 重量% を構成し、 $Pr_6O_{11}$  が希土類元素酸化物の 13.0 重量% を構成し、 $Nd_2O_3$  が希土類元素酸化物の 20.8 重量% を構成し、 $Na_2O$  含有量が 1.6 重量%であり、 $SiO_2 / Al_2O_3$  比が 5.4 であり、単位セルサイズが 2.468 nm であり、このゼオライトは Qilu Catalyst Factory により製造される）。

40

## 【 0 0 6 1 】

ゼオライト REHY は、希土類元素を含むゼオライト - Y である（希土類元素酸化物の含有量は 8.4 重量%であり、その中で  $La_2O_3$  が希土類元素酸化物の 53.2 重量% を

50

構成し、 $\text{CeO}_2$  が希土類元素酸化物の 13.0 重量% を構成し、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  が希土類元素酸化物の 13.0 重量% を構成し、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  が希土類元素酸化物の 20.8 重量% を構成し、 $\text{Na}_2\text{O}$  含有量が 3.7 重量% であり、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  比が 5.6 であり、単位セルサイズが 2.461 nm であり、このゼオライトは Qilu Catalyst Factory により製造される)。

【0062】

ゼオライト MOY は、リンおよび希土類元素を含むゼオライト - Y である (希土類元素酸化物の含有量は 8.0 重量% であり、その中で  $\text{La}_2\text{O}_3$  が希土類元素酸化物の 53.2 重量% を構成し、 $\text{CeO}_2$  が希土類元素酸化物の 13.0 重量% を構成し、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  が希土類元素酸化物の 13.0 重量% を構成し、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  が希土類元素酸化物の 20.8 重量% を構成し、 $\text{Na}_2\text{O}$  含有量が 1.3 重量% であり、元素状リンとして測定したリン含有量が 1.1 重量% であり、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  比が 5.6 であり、単位セルサイズが 2.460 nm であり、このゼオライトは Qilu Catalyst Factory により製造される)。

10

【0063】

ゼオライト DASY<sub>0.0</sub> は、超安定性ゼオライト - Y である ( $\text{Na}_2\text{O}$  含有量が 1.0 重量% であり、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  比が 6.8 であり、単位セルサイズが 2.446 nm であり、このゼオライトは Qilu Catalyst Factory により製造される)。

【0064】

ゼオライト DASY<sub>2.0</sub> は、希土類元素を含む超安定性ゼオライト - Y である (希土類元素酸化物の含有量は 1.8 重量% であり、その中で  $\text{La}_2\text{O}_3$  が希土類元素酸化物の 53.2 重量% を構成し、 $\text{CeO}_2$  が希土類元素酸化物の 13.0 重量% を構成し、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  が希土類元素酸化物の 13.0 重量% を構成し、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  が希土類元素酸化物の 20.8 重量% を構成し、 $\text{Na}_2\text{O}$  含有量が 1.2 重量% であり、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  比が 6.8 であり、単位セルサイズが 2.447 nm であり、このゼオライトは Qilu Catalyst Factory により製造される)。

20

【0065】

ゼオライト ZSM-5 は、MFI 構造化されたゼオライトである ( $\text{Na}_2\text{O}$  含有量が 0.2 重量% であり、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  比が 60 であり、このゼオライトは Qilu Catalyst Factory により製造される)。

30

【0066】

ゼオライト ZRP-1 は、リンおよび希土類元素を含む MFI 構造化されたゼオライトである ( $\text{Na}_2\text{O}$  含有量が 0.1 重量% であり、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  比が 30 であり、希土類元素酸化物の含有量は 1.7 重量% であり、その中で  $\text{La}_2\text{O}_3$  が希土類元素酸化物の 53.2 重量% を構成し、 $\text{CeO}_2$  が希土類元素酸化物の 13.0 重量% を構成し、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  が希土類元素酸化物の 13.0 重量% を構成し、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  が希土類元素酸化物の 20.8 重量% を構成し、元素状リンとして測定したリン含有量が 1.9 重量% であり、このゼオライトは Qilu Catalyst Factory により製造される)。

【0067】

ZSP-1 は、リンおよび鉄を含む MFI 構造化されたゼオライトである ( $\text{Na}_2\text{O}$  含有量が 0.1 重量% であり、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  比が 30 であり、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含有量が 1.5 重量% であり、元素状リンとして測定したリン含有量が 1.2 重量% であり、このゼオライトは Qilu Catalyst Factory により製造される)。

40

【0068】

ゼオライト - は、 $\text{Na}_2\text{O}$  含有量が 3.2 重量% であり、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  比が 28 であり、このゼオライトは Qilu Catalyst Factory により製造される。

【0069】

上記の  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  比は、すべてシリカとアルミニウムな のモル比を意味する。

【0070】

50

例 1 ~ 6

下記の例は、本発明の触媒およびその製造方法を例示する。

## 【0071】

本発明の触媒 C 1 ~ C 6 は、 $\gamma$ -アルミナ三水和物または  $\gamma$ -アルミナ三水和物とプソイド - ベーマイトの混合物、分子篩、リン化合物および水を（クレーを含むか、または含まずに）混合およびスラリー化し、得られたスラリーを直径 40 ~ 150 ミクロンの粒子に噴霧乾燥させ、次いで得られた粒子をか焼することにより、得た。使用した  $\gamma$ -アルミナ三水和物およびプソイド - ベーマイトの量、使用したクレーの種類および量、使用した分子篩の種類および量、使用したリン化合物の種類および量を、それぞれ表 1 ~ 4 に示す。噴霧乾燥温度、か焼温度および時間を表 5 に示す。触媒 C 1 ~ C 6 の組成を表 6 に示す。

10

## 【0072】

比較例 1

この比較例は、リンを加えていない基準触媒および該基準触媒の製造方法を例示する。

## 【0073】

基準触媒 C B 1 は、リン化合物を加えず、異なった量のクレーを使用した以外は、例 1 と同じ製法で調製した。使用した  $\gamma$ -アルミナ三水和物およびプソイド - ベーマイトの量、使用したクレーの種類および量、使用した分子篩の種類および量を、それぞれ表 1 ~ 4 に示す。噴霧乾燥温度、か焼温度および時間を表 5 に示す。基準触媒 C B 1 の組成を表 6 に示す。

20

## 【0074】

比較例 2

この比較例は、 $\gamma$ -アルミナを含まない基準触媒および該基準触媒の製造方法を例示する。

## 【0075】

基準触媒 C B 2 は、 $\gamma$ -アルミナ三水和物の代わりにプソイド - ベーマイトを使用した以外は、例 1 と同じ製法で調製した。使用したプソイド - ベーマイトの量、使用したクレーの種類および量、使用した分子篩の種類および量、および使用したリン化合物の種類および量を、それぞれ表 1 ~ 4 に示す。噴霧乾燥温度、か焼温度および時間を表 5 に示す。基準触媒 C B 2 の組成を表 6 に示す。

30

## 【0076】

例 7

この例は、本発明の触媒およびその製造方法を例示する。

## 【0077】

触媒 C 7 は、 $\gamma$ -アルミナ三水和物 93.8 kg、プソイド - ベーマイト 72.6 kg、DASY<sub>2</sub> 分子篩 54 kg、ZRP - 1 分子篩 30 kg、SAPO - 11 分子篩 6 kg、カオリン 126.3 kg およびシリカゾル 50 kg および脱イオン水を混合およびスラリー化し、得られたスラリーを温度 180 で直径 40 ~ 150 ミクロンの粒子に噴霧乾燥させ、乾燥させた固体 300 kg（乾燥重量で）に 1.6 重量%リン酸二水素アンモニウム水溶液 303.8 kg を含浸させ、次いで、得られた固体を温度 500 で 2 時間か焼することにより、得た。触媒 C 7 の組成を表 6 に示す。

40

## 【0078】

例 8

この例は、本発明の触媒およびその製造方法を例示する。

## 【0079】

本発明の触媒 C 8 は、該プソイド - ベーマイトの代わりにアルミナゾル 69.4 kg を使用した以外は、例 6 と同じ方法で得た。触媒 C 8 の組成を表 6 に示す。

## 【0080】

【表 1】  
表 1

例番号	使用した $\beta$ -アルミナ 三水和物の量 k g	使用したプソイドーペーマイト/ アルミナゾルの量 k g
1	61.7	—
比較例 1	61.7	—
比較例 2	—	63.7
2	8.6	41.1
3	56.3	35.5
4	68.8	37.7
5	4.7	3.2
6	39.1	24.2

10

【0081】

【表 2】

表 2

例番号	分子篩の種類	使用した分子篩の量 k g
1	REHY	26
比較例 1	REHY	26
比較例 2	REHY	26
2	DASY <sub>0.0</sub> + ZSP-1	39+10
3	HY+ZSM-5	17+23
4	REY+ $\beta$	14+8
5	MOY+DASY <sub>2.0</sub> +ZRP-1	15+19+7
6	MOY+ZSM-5	25+10

20

30

【0082】

【表 3】

表 3

例番号	クレーの種類	使用したクレーの量 k g
1	カオリン	42.1
比較例 1	カオリン	45.4
比較例 2	カオリン	42.1
2	カオリン	19.1
3	—	—
4	モンモリロン石	12.5
5	カオリン	67.1
6	カオリン	31.6

10

【0083】

【表 4】

表 4

例番号	リン化合物の種類	使用したリン化合物の量 k g
1	リン酸水素ニアンモニウム	4.7
比較例 1	—	—
比較例 2	リン酸水素ニアンモニウム	4.7
2	ヘキサメタリン酸ナトリウム	7.9
3	リン酸アンモニウム	4.2
4	リン酸アンモニウム	1.3
5	リン酸二水素アンモニウム	4.9
6	リン酸二水素アンモニウム	1.6

20

30

【0084】

【表 5】

表 5

例番号	乾燥温度 °C	か焼温度 °C	か焼時間 時間
1	110	500	1
比較例 1	110	500	1
比較例 2	110	500	1
2	120	350	3.5
3	120	600	0.5
4	120	450	0.8
5	160	550	1.5
6	90	550	1.5

40

【0085】

50

【表 6】  
表 6

例番号	触媒番号	$\eta$ - アルミナ 重量%	$\gamma$ - アルミナ 重量%	分子篩 重量%	クレー 重量%	$P_2O_5$ 重量%
1	C 1	39.5	0	26.0	32.0	2.5
比較例 1	CB 1	39.5	0	26.0	34.5	0
比較例 2	CB 2	0	39.5	26.0	32.0	2.5
2	C 2	5.5	25.5	49.0	14.5	5.5
3	C 3	36.0	22.0	40.0	0	2.0
4	C 4	44.0	23.4	22.0	10.0	0.6
5	C 5	3.0	2.0	41.0	51.0	3.0
6	C 6	25.0	15.0	35.0	24.0	1.0
7	C 7	20.0	15.0/2.0*	30.0	32.0	1.0
8	C 8	25.0	15.0	35.0	24.0	1.0

注 \* 2. 0重量%はシリカの含有量である。

【 0 0 8 6 】

例 9 ~ 1 4

下記の例は、本発明の触媒の触媒作用に関する性能を例示する。

【 0 0 8 7 】

触媒 C 1 ~ C 6 を、100%蒸気、800 で 8 時間それぞれエージングした。表 7 に示す 1 # 原料油の接触分解を、エージングした触媒 C 1 ~ C 6 各 9 g を装填した ACE 装置で行った。反応条件および反応結果を表 8 に示す。

【 0 0 8 8 】

ここで、転化率 = 乾性ガス収率 + 液化石油ガス収率 + ガソリン収率 + コークス収率、総液体生成物収率 = 液化石油ガス収率 + ガソリン収率 + ディーゼル油収率である。ここで、ガソリンは、蒸留温度 221 の C<sub>5</sub> 画分を意味する。ディーゼル油 ( L C O ) は、沸点 221 ~ 343 の画分を意味する。液化石油ガス ( L P G ) は、C<sub>3</sub> ~ C<sub>4</sub> 画分を意味する。乾性ガスは、H<sub>2</sub> - C H<sub>2</sub> の画分である。

【 0 0 8 9 】

比較例 3 ~ 4

下記の比較例は、基準触媒の触媒作用に関する性能を例示する。

【 0 0 9 0 】

例 9 と同じ方法で、触媒をエージングし、同じ原料油の接触分解を、使用した触媒がそれぞれ比較例 1 および比較例 2 で調製した基準触媒 C B 1 および C B 2 である以外は、同じ条件下で行った。反応条件および反応結果を表 8 に示す。

【 0 0 9 1 】

【表 7】  
表 7

1 #原料油	減圧軽油および減圧残油の混合物
密度 (20℃で)、g/cm <sup>3</sup>	0.9044
屈折率 (20℃で)	1.5217
粘度 (100℃で)、mm <sup>2</sup> /秒	9.96
凝縮点、℃	40
アニリン点、℃	95.8
元素組成、重量%	
C	85.98
H	12.86
S	0.55
N	0.18
CCR、重量%	3.0
沸騰範囲、℃	
初留点	243
5%	294
10%	316
30%	395
50%	429
70%	473
90%	—

10

20

30

【 0 0 9 2 】

表 8

例番号	9	比較 3	比較 4	1 0	1 1	1 2	1 3	1 4
触媒番号	C 1	C B 1	C B 2	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6
反応温度、℃	510	510	510	460	550	500	480	510
C/O	4.0	4.0	4.0	4.5	3.5	5	6	4
WHSV, hr <sup>-1</sup>	16.0	16.0	16.0	15.5	18.2	14.3	12.0	16.2
転化、重量%	72.6	70.3	69.8	78.6	74.8	72.9	77.6	75.4
総液体生成物 収率、重量%	79.9	74.0	70.9	85.6	80.1	78.9	84.4	80.9
生成物収率、重量%								
乾性ガス	1.7	2.2	3.4	1.7	2.2	1.9	1.9	1.9
LP G	18.4	17.3	16.6	25.4	32.0	23.4	21.1	23.8
ガソリン	47.1	42.8	41.0	45.1	35.5	41.3	48.3	43.9
LP O	14.4	13.9	13.3	15.1	12.6	14.2	15.0	13.2
コーケス	5.4	8.0	8.8	6.4	5.1	6.3	6.3	5.8
残油	13.0	15.8	16.9	6.3	13.6	12.9	7.4	11.4
ガソリンの組成、重量%								
オレフィン	34.0	36.1	37.0	28.8	31.3	34.8	29.4	30.0
芳香族化合物	24.8	23.2	21.1	28.6	24.3	26.3	27.9	27.4
イソパラフィン	25.2	23.5	22.2	28.9	26.5	24.1	28.3	27.6
LP O の特性								
密度、(20℃) g/cm <sup>3</sup>	905	928	935	890	915	920	896	902
アニリン点、℃	31.2	25.4	18.0	41.7	29.2	28.2	41.0	32.4
セタン価	33.4	28.0	27.0	36.0	33.2	33.2	35.5	33.9
LP G の特性								
プロピレン含有量、重量%	6.5	5.8	5.4	9.2	12.8	8.5	7.3	7.6
ブテン含有量、重量%	6.0	5.6	5.3	9.6	13.5	9.1	7.6	8.0
イソブタン含有量、重量%	4.4	4.0	3.9	5.0	4.2	4.3	4.2	4.5

例 15 ~ 16

下記の例は、本発明で提供する触媒の触媒作用に関する性能を例示する。

## 【0094】

触媒 C7 ~ C8 を、800、100% 蒸気で17時間それぞれエージングした。表9に示す2#原料油の接触分解を、エージングした触媒 C7 ~ C8 各90g を装填した実験室規模のFFB装置で行った。反応条件および反応結果を表10に示す。

## 【0095】

【表 9】

表 9

2 #原料油	大気残油
密度 (20℃で)、g/cm <sup>3</sup>	0. 8977
CCR、重量%	5. 14
屈折率 (70℃で)	1. 4884
粘度 (80℃で)、mm <sup>2</sup> /秒	23. 61
粘度 (100℃で)、mm <sup>2</sup> /秒	13. 72
凝縮点、℃	44
アニリン点、℃	97. 7
元素組成、重量%	
C	86. 89
H	12. 77
S	0. 13
N	0. 21
SARA、重量%	
飽和物質	62. 7
芳香族化合物	23. 0
樹脂	12. 7
アスファルテン	1. 6
沸騰範囲、℃	
初留点	283
5%	350
10%	374
30%	432
50%	477
60%	511
UOP K	12. 3

【0096】

【表 10】

表 10

例番号	15	16	
触媒番号	C7	C8	
反応温度、°C	520	540	
C/O	5.0	4.0	10
WHSV, hr <sup>-1</sup>	22.5	25.0	
転化、重量%	76.7	79.5	
総液体生成物 収率、重量%	79.6	82.0	
生成物収率、重量%			
乾性ガス	2.7	2.6	20
LPG	29.7	30.9	
ガソリン	37.8	40.2	
LCO	12.1	10.9	
コークス	6.5	5.8	
残油	11.2	9.6	
ガソリンの組成、重量%			30
オレフィン	33.0	31.1	
芳香族化合物	28.3	28.9	
イソパラフィン	29.2	31.2	
LCOの特性			
密度 (20°C) kg/m <sup>3</sup>	899	892	
アニリン点、°C	41.2	41.4	40
セタン価	34.7	35.8	
LPGの特性			
プロピレン含有量、重量%	11.1	11.6	
ブテン含有量、重量%	7.6	8.5	
イソブタン含有量、重量%	6.4	6.9	

表 8 に示す結果から、基準触媒と比較して、本発明の触媒を使用して同じ原料油の接触分解を行うことにより、原料の転化および液体生成物の総収率が大きく増加するのみならず、ガソリンのオレフィン含有量が大幅に低下し、ガソリン中の芳香族化合物およびイソパラフィン含有量が増加し、LCOの密度が低下し、アニリン点およびセタン価が増加し、LPG中の軽質オレフィン（特にプロピレン）およびイソブタン含有量が大きく増加することが分かる。表 10 に示す結果から、同様に、先行技術における触媒と比較して、本発明の触媒は、クラッキング活性が高いのみならず、クラッキング製品におけるガソリン、LCOおよびLPGの品質も高くすることが分かる。

【0098】

例 17 ~ 22

下記の例は、本発明の第一種類の好ましい触媒およびその製造方法を例示する。

【0099】

本発明の触媒 C9 ~ C14 は、 - アルミナ三水和物または - アルミナ三水和物とプソイド - ベーマイトの混合物、分子篩、リン化合物および水を（クレアを含むか、または含まずに）混合およびスラリー化し、次いで得られたスラリーを直径 40 ~ 150 ミクロンの粒子に噴霧乾燥させ、次いで得られた粒子をか焼することにより、得た。触媒 C14 は、例 22 の方法により、例 21 におけるプソイド - ベーマイトの代わりにアルミナゾルを使用して得た。使用した - アルミナ三水和物およびプソイド - ベーマイト（またはアルミナゾル）の量、使用したクレアの種類および量、使用した分子篩の種類および量、使用したリン化合物の種類および量を、それぞれ表 11 ~ 14 に示す。噴霧乾燥温度、か焼温度および時間を表 15 に示す。触媒 C9 ~ C14 の組成を表 16 に示す。

【0100】

比較例 5

この比較例は、リンを加えていない基準触媒および該基準触媒の製造方法を例示する。

【0101】

基準触媒 CB3 は、リン化合物を加えず、異なった量のクレアを使用した以外は、例 17 と同じ製法で調製した。使用した - アルミナ三水和物およびプソイド - ベーマイトの量、使用したクレアの種類および量、使用した分子篩の種類および量を、それぞれ表 11 ~ 14 に示す。噴霧乾燥温度、か焼温度および時間を表 15 に示す。基準触媒 CB3 の組成を表 16 に示す。

【0102】

比較例 6

この比較例は、 - アルミナを含まない基準触媒および該基準触媒の製造方法を例示する。

【0103】

基準触媒 CB4 は、 - アルミナ三水和物の代わりにプソイド - ベーマイトを使用した以外は、例 17 と同じ製法で調製した。使用したプソイド - ベーマイトの量、使用したクレアの種類および量、使用した分子篩の種類および量、および使用したリン化合物の種類および量を、それぞれ表 11 ~ 14 に示す。噴霧乾燥温度、か焼温度および時間を表 15 に示す。基準触媒 CB4 の組成を表 16 に示す。

【0104】

10

20

30

40

【表 1 1】

表 1 1

例番号	使用した $\beta$ -アルミナ 三水和物の量 k g	使用したプソイドーペーマイト/ アルミナゾルの量 k g
17	59.4	—
比較例 5	59.4	—
比較例 6	—	61.3/0
18	34.4	25.8/0
19	64.1	38.7/0
20	31.3	9.7/0
21	39.1	24.2/0
22	39.1	0/69.4

10

【0105】

【表 1 2】

表 1 2

例番号	分子篩の種類	使用した分子篩の量 k g
17	REHY+ZRP-1	25+5
比較例 5	REHY+ZRP-1	25+5
比較例 6	REHY+ZRP-1	25+5
18	DASY <sub>2.0</sub> + $\beta$ +ZRP-1	38+8+10
19	MOY+ZSM-5+ZRP-1	16+12+5
20	MOY+ZSM-5	14+9
21	REHY+DASY <sub>0.0</sub> +ZSM-5	10+18+7
22	REHY+DASY <sub>0.0</sub> +ZSM-5	10+18+7

20

30

【0106】

【表 1 3】

表 1 3

例番号	クレーの種類	使用したクレーの量 k g
17	カオリン	40.1
比較例 5	カオリン	42.1
比較例 6	カオリン	40.1
18	カオリン	12.5
19	—	—
20	モンモリロン石	63.0
21	カオリン	31.6
22	カオリン	31.6

40

50

【 0 1 0 7 】

【 表 1 4 】

表 1 4

例番号	リン化合物の種類	使用したリン化合物の量 k g
1 7	リン酸水素ニアンモニウム	2. 8
比較例 5	—	—
比較例 6	リン酸水素ニアンモニウム	2. 8
1 8	ヘキサメタリン酸ナトリウム	6. 5
1 9	リン酸アンモニウム	4. 2
2 0	リン酸アンモニウム	1. 3
2 1	リン酸二水素アンモニウム	1. 6
2 2	リン酸二水素アンモニウム	1. 6

10

【 0 1 0 8 】

【 表 1 5 】

表 1 5

例番号	乾燥温度 °C	か焼温度 °C	か焼時間 時間
1 7	1 1 0	5 0 0	1
比較例 5	1 1 0	5 0 0	1
比較例 6	1 1 0	5 0 0	1
1 8	1 2 0	3 5 0	3. 5
1 9	1 2 0	6 0 0	0. 5
2 0	1 2 0	4 5 0	0. 8
2 1	1 6 0	5 5 0	1. 5
2 2	9 0	5 5 0	1. 5

20

30

【 0 1 0 9 】

【表 16】

表 16

例番号	触媒番号	$\eta$ - アルミナ 重量%	$\gamma$ - アルミナ 重量%	分子篩 重量%	クレー 重量%	$P_2O_5$ 重量%
17	C9	38.0	0	30.0	30.5	1.5
比較例5	CB3	38.0	0	30.0	32.0	0
比較例6	CB4	0	38.0	30.0	30.5	1.5
18	C10	22.0	16.0	48.0	9.5	4.5
19	C11	41.0	24.0	33.0	0	2.0
20	C12	20.0	6.0	23.0	50.4	0.6
21	C13	25.0	15.0	35.0	24.0	1.0
22	C14	25.0	15.0	35.0	24.0	1.0

10

## 【0110】

## 例 23 ~ 28

下記の例は、本発明の触媒の触媒作用に関する性能を例示する。

20

## 【0111】

触媒 C9 ~ C14 を、800、100% 蒸気で 8 時間それぞれエージングした。表 7 に示す 1 # 原料油の接触分解を、エージングした触媒 C9 ~ C14 各 9 g を装填した ACE 装置で行った。反応条件および反応結果を表 17 に示す。

## 【0112】

ここで、転化率 = 乾性ガス収率 + LPG 収率 + ガソリン収率 + コークス収率、総液体生成物収率 = LPG 収率 + ガソリン収率 + LCO 収率である。ここで、ガソリンは、蒸留範囲 C5 - 221 の画分を意味し、LCO は、沸騰範囲 221 ~ 343 の画分を意味し、LPG は C3 ~ C4 画分を意味し、乾性ガスは  $H_2$  -  $CH_4$  画分である。

30

## 【0113】

## 比較例 7 ~ 8

下記の比較例は、基準触媒の触媒作用に関する性能を例示する。

## 【0114】

例 23 と同じ方法で、触媒をエージングし、同じ原料油の接触分解を、使用した触媒がそれぞれ比較例 5 および比較例 6 で調製した基準触媒 CB3 および CB4 である以外は、同じ条件下で行った。反応条件および反応結果を表 17 に示す。

## 【0115】

表 17

例番号	2 3	比較 7	比較 8	2 4	2 5	2 6	2 7	2 8
触媒番号	C 9	C B 3	C B 4	C10	C11	C12	C13	C14
反応温度、℃	510	510	510	465	520	530	500	500
C/O	5.0	5.0	5.0	4.5	3.5	6	4.5	4.5
WHSV, hr <sup>-1</sup>	16.0	16.0	16.0	15.5	18.2	14.3	12.0	16.2
転化、重量%	76.5	72.2	71.3	77.4	75.3	74.2	75.6	74.7
生成物収率、重量%								
乾性ガス	2.3	1.6	2.1	0.9	2.7	3.3	1.8	1.1
LP G	22.5	21.3	20.4	28.8	28.1	24.7	23.6	23.1
ガソリン	43.5	39.0	37.8	40.3	36.5	37.7	42.4	41.9
LCO	14.4	11.9	12.4	14.1	14.2	13.0	13.8	13.1
コークス	8.2	10.3	11.0	7.4	8.0	8.5	7.8	8.6
残油	9.1	15.9	16.3	8.5	10.5	12.8	10.6	12.2
ガソリンの組成、重量%								
オレフィン	29.0	34.1	34.9	30.4	32.2	32.8	30.8	31.3
芳香族化合物	28.2	25.5	24.7	27.5	26.2	27.0	28.1	26.5
イソパラフィン	26.5	24.2	23.3	28.2	27.2	25.8	26.5	26.8
LP Gの特性								
ジロピレン含有量、重量%	7.4	6.5	5.8	9.1	10.4	8.7	7.2	7.0
ジテン含有量、重量%	6.7	5.9	5.6	9.7	11.7	8.5	6.8	7.5
イソブタン含有量、重量%	4.9	4.6	4.1	5.5	4.8	4.8	5.6	4.8

【 報 1 7 】

【 0 1 1 6 】

10

20

30

40

50

表 17 に示す結果から、基準触媒を使用して得た結果と比較して、本発明の触媒を使用して同じ原料油の接触分解を行うことにより、ガソリンのオレフィン含有量が大幅に低下し、ガソリン中の芳香族化合物およびイソパラフィン含有量が増加し、LPG中の軽質オレフィン（特にプロピレン）およびイソブタン含有量が明らかに増加することが分かる。これは、本発明の触媒が、クラッキング製品におけるガソリンおよびLPGの品質を著しく改良することを示している。

【0117】

例 29 ~ 34

下記の例は、本発明の第二種類の好ましい触媒およびその製造方法を例示する。

【0118】

本発明の触媒 C15 ~ C20 は、  
- アルミナ三水和物または  
- アルミナ三水和物と  
プソイド - ベーマイトの混合物、分子篩、リン化合物、希土類金属化合物および水を（クレールを含むか、または含まずに）混合およびスラリー化し、得られたスラリーを直径 40 ~ 150 ミクロンの粒子に噴霧乾燥させ、次いで得られた粒子をか焼することにより、得た。しかし、触媒 C20 は、例 34 で、例 33 におけるプソイド - ベーマイトの代わりにアルミナゾルを使用して得た。使用した  
- アルミナ三水和物およびプソイド - ベーマイトの量、使用したクレールの種類および量、および使用した分子篩の種類および量、使用したリン化合物の種類および量、および使用した希土類元素塩化物の種類および量を、それぞれ表 18 ~ 22 に示す。噴霧乾燥温度、か焼温度および時間を表 23 に示す。触媒 C15 ~ C20 の組成を表 24 に示す。

【0119】

比較例 9

この比較例は、リンおよび希土類金属を含まない基準触媒および該基準触媒の製造方法を例示する。

【0120】

基準触媒 CB5 は、リン化合物および希土類金属溶液を加えず、異なった量のクレールを使用した以外は、例 29 と同じ製法で調製した。使用した  
- アルミナ三水和物およびプソイド - ベーマイトの量、使用したクレールの種類および量、使用した分子篩の種類および量を、それぞれ表 18 ~ 21 に示す。噴霧乾燥温度、か焼温度および時間を表 23 に示す。基準触媒 CB5 の組成を表 24 に示す。

【0121】

比較例 10

この比較例は、  
- アルミナを含まない基準触媒および該基準触媒の製造方法を例示する。

【0122】

基準触媒 CB6 は、  
- アルミナ三水和物の代わりにプソイド - ベーマイトを使用した以外は、例 29 と同じ製法で調製した。使用したプソイド - ベーマイトの量、使用したクレールの種類および量、使用した分子篩の種類および量、使用したリン化合物の種類および量、および使用した希土類元素塩化物溶液の量を、それぞれ表 18 ~ 22 に示す。噴霧乾燥温度、か焼温度および時間を表 23 に示す。基準触媒 CB6 の組成を表 24 に示す。

【0123】

10

20

30

40

【表 18】

表 18

例番号	使用した $\beta$ -アルミナ 三水和物の量 k g	使用したプソイドーペーマイト/ アルミナゾルの量 k g
29	51.6	—
比較例9	51.6	—
比較例10	—	53.2
30	34.4	30.6
31	64.1	36.8
32	31.3	9.7
33	46.9	24.2
34	46.9	／69.4

10

【0124】

【表 19】

表 19

例番号	分子篩の種類	使用した分子篩の量 k g
29	DASY <sub>2.0</sub>	25
比較例9	DASY <sub>2.0</sub>	25
比較例10	DASY <sub>2.0</sub>	25
30	MOY+DASY <sub>0.0</sub>	3+42
31	MOY+DASY <sub>2.0</sub>	8+25
32	REY	23
33	REHY+DASY <sub>0.0</sub>	10+20
34	REHY+DASY <sub>0.0</sub>	10+20

20

30

【0125】

【表 20】

表 20

例番号	クレーの種類	使用したクレーの量 k g
29	カオリン	51.3
比較例9	カオリン	55.3
比較例10	カオリン	51.3
30	カオリン	10.3
31	—	—
32	モンモリロン石	62.5
33	カオリン	30.3
34	カオリン	30.3

40

50

【 0 1 2 6 】

【表 2 1】

表 2 1

例番号	リン化合物の種類	使用したリン化合物の量 k g
2 9	リン酸水素ニアンモニウム	2. 8
比較例 9	—	—
比較例 1 0	リン酸水素ニアンモニウム	2. 8
3 0	ヘキサメタリン酸ナトリウム	6. 5
3 1	リン酸アンモニウム	4. 2
3 2	リン酸アンモニウム	1. 3
3 3	リン酸二水素アンモニウム	1. 6
3 4	リン酸二水素アンモニウム	1. 6

10

【 0 1 2 7 】

【表 2 2】

表 2 2

例番号	使用した希土類元素塩化物溶液の量、L
2 9	6. 8
比較例 9	—
比較例 1 0	6. 8
3 0	7. 8
3 1	5. 5
3 2	1. 8
3 3	4. 6
3 4	4. 6

20

30

【 0 1 2 8 】

【表 2 3】  
表 2 3

例番号	乾燥温度 °C	か焼温度 °C	か焼時間 時間
29	110	500	1
比較例9	110	500	1
比較例10	110	500	1
30	120	350	3.5
31	120	600	0.5
32	120	450	0.8
33	160	550	1.5
34	90	550	1.5

【 0 1 2 9 】

【表 2 4】

例番号	2 9	比較例 9	比較例 1 0	3 0	3 1	3 2	3 3	3 4
触媒番号	C 1 5	C B 5	C B 6	C 1 6	C 1 7	C 1 8	C 1 9	C 2 0
組成、重量%								
γ-アルミナ	33.0	33.0	0	22.0	41.0	20.0	30.0	30.0
γ-アルミナ	0	0	33.0	19.0	22.8	6.0	15.0	15.0
分子篩	25.0	25.0	25.0	45.0	33.0	23.0	30.0	30.0
ケレー	39.0	42.0	39.5	7.8	0	50.0	23.0	23.0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.5	0	1.5	4.5	2.0	0.6	1.0	1.0
RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	0	1.5	1.7	1.2	0.4	1.0	1.0

表 2 4

10

20

30

40

【 0 1 3 0】

例 3 5 ~ 4 0

下記の例は、本発明の触媒の触媒作用に関する性能を例示する。

【 0 1 3 1】

50

触媒 C 1 5 ~ C 2 0 を、8 0 0 、1 0 0 % 蒸気で 8 時間それぞれエージングした。表 2 5 に示す 3 # 原料油の接触分解を、エージングした触媒 C 1 5 ~ C 2 0 各 9 g を装填した A C E 装置で行った。反応条件および反応結果を表 2 6 に示す。

【 0 1 3 2 】

ここで、転化率 = 乾性ガス収率 + L P G 収率 + ガソリン収率 + コークス収率、総液体生成物収率 = L P G 収率 + ガソリン収率 + L C O 収率である。ここで、ガソリンは、蒸留範囲 C 5 - 2 2 1 の画分を意味する。L C O は、沸騰範囲 2 2 1 ~ 3 4 3 の画分を意味する。L P G は、C<sub>3</sub> ~ C<sub>4</sub> 画分を意味し、乾性ガスは、H<sub>2</sub> - C H<sub>2</sub> の画分である。

【 0 1 3 3 】

比較例 1 1 ~ 1 2

下記の比較例は、基準触媒の触媒作用に関する性能を例示する。

【 0 1 3 4 】

例 3 5 と同じ方法で、触媒をエージングし、同じ原料油の接触分解を、使用した触媒がそれぞれ比較例 9 および比較例 1 0 で調製した基準触媒 C B 5 および C B 6 である以外は、同じ条件下で行った。反応条件および反応結果を表 2 6 に示す。

【 0 1 3 5 】

【表 2 5】

表 2 5

3 #原料油	減圧軽油と検圧残油の混合物
密度 (20°Cで)、g/cm <sup>3</sup>	0. 9 3 3 4
屈折率 (70°Cで)	1. 5 1 2 9
粘度 (100°Cで)、mm <sup>2</sup> /秒	1 2. 3 3
凝縮点、°C	3 5
元素組成、重量%	
C	8 6. 8 9
H	1 1. 8 0
S	1. 3
N	—
S A R A、重量%	
飽和物質	5 4. 5
芳香族化合物	3 3. 4
樹脂	1 1. 4
アスファルテン	0. 7
CCR、重量%	3. 4 0
沸騰範囲、°C	
初留点	2 9 2
5%	3 7 3
10%	3 9 5
30%	4 3 0
50%	4 5 8
70%	5 0 2

【 0 1 3 6 】

表 26

例番号	3 5	比較 1 1	比較 1 2	3 6	3 7	3 8	3 9	4 0
触媒番号	C15	CB 5	CB 6	C16	C17	C18	C19	C20
反応温度、°C	510	510	510	460	530	490	500	500
C/O	5.0	5.0	5.0	6.0	3.5	4.5	5.5	5.5
WHSV, hr <sup>-1</sup>	26.0	26.0	26.0	30.0	28.0	24.0	24.0	24.0
転化、重量%	78.4	74.7	72.8	83.8	82.0	81.2	79.6	79.1
総液体生成物収率、重量%	85.2	78.5	76.5	88.6	86.8	86.0	87.3	86.5
生成物収率、重量%								
乾性ガス	1.7	2.3	2.9	1.8	1.8	1.9	1.6	1.7
LP G	16.7	15.9	14.6	17.1	16.6	16.9	16.7	16.1
ガソリン	55.4	50.7	49.2	61.3	58.9	57.5	57.1	56.8
LCO	13.1	11.9	12.7	10.2	11.3	11.6	13.5	13.6
コークス	4.6	5.8	6.1	3.6	4.7	4.9	4.2	4.5
残油	8.5	13.4	14.5	6.0	6.7	7.2	6.9	7.3
ガソリンの組成、重量%								
オレフィン	31.2	33.8	34.3	26.5	28.6	29.2	30.3	30.7
芳香族化合物	25.1	22.9	22.3	29.2	26.4	27.6	26.7	26.0
イソパラフィン	28.3	25.2	25.8	30.2	28.7	28.0	27.9	28.5

表 2 6 に示す結果から、基準触媒を使用して得られる結果と比較して、本発明の触媒を使用して同じ原料油の接触分解を行うことにより、ガソリンのオレフィン含有量が大幅に低下し、ガソリン中の芳香族化合物およびイソパラフィン含有量が増加することが分かる。これは、本発明の触媒が、クラッキング活性が高い、すなわち軽油および L P G の収率が高い、のみならず、クラッキング製品におけるガソリンの品質も大きく改良することを示している。

## フロントページの続き

- (74)代理人 100107342  
弁理士 横田 修孝
- (74)代理人 100120617  
弁理士 浅野 真理
- (72)発明者 龍 軍  
中華人民共和国北京市海淀区学院路18号
- (72)発明者 邱 中 紅  
中華人民共和国北京市海淀区学院路18号
- (72)発明者 陸 友 宝  
中華人民共和国北京市海淀区学院路18号
- (72)発明者 張 久 順  
中華人民共和国北京市海淀区学院路18号
- (72)発明者 達 志 堅  
中華人民共和国北京市海淀区学院路18号
- (72)発明者 田 輝 平  
中華人民共和国北京市海淀区学院路18号
- (72)発明者 朱 玉 霞  
中華人民共和国北京市海淀区学院路18号
- (72)発明者 張 万 虹  
中華人民共和国北京市海淀区学院路18号
- (72)発明者 王 振 波  
中華人民共和国北京市海淀区学院路18号

審査官 岡田 隆介

- (56)参考文献 特開平02-277548(JP,A)  
特開平08-173816(JP,A)

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