

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-528201

(P2005-528201A)

(43) 公表日 平成17年9月22日(2005.9.22)

(51) Int.C1.⁷

B O 1 J 29/08
 B O 1 J 35/10
 C 1 O G 11/05
 C 1 O G 11/18
 C 1 O G 35/14

F I

B O 1 J 29/08
 B O 1 J 35/10
 C 1 O G 11/05
 C 1 O G 11/18
 C 1 O G 35/14

M
 3 O 1 A
 C 1 O G
 C 1 O G
 C 1 O G

テーマコード(参考)

4 G O 6 9
 4 H O 2 9

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2004-508956 (P2004-508956)
 (86) (22) 出願日 平成15年5月20日 (2003.5.20)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年11月30日 (2004.11.30)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2003/015745
 (87) 國際公開番号 WO2003/101614
 (87) 國際公開日 平成15年12月11日 (2003.12.11)
 (31) 優先権主張番号 10/158,107
 (32) 優先日 平成14年5月31日 (2002.5.31)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 591044371
 エンゲルhardt・コーポレーション
 E N G E L H A R D C O R P O R A T I
 O N
 アメリカ合衆国ニュージャージイ州O 8 8
 3 O イセリン・ウッドアベニュー 1 O 1
 (74) 代理人 100060782
 弁理士 小田島 平吉
 (72) 発明者 ハーリー,マイケル・ティ
 アメリカ合衆国テキサス州 7 7 0 0 6 ヒュ
 ーストン・オークプレイス 1 8 0

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 FCC触媒の活性を増強する方法

(57) 【要約】

ゼオライトおよびマトリックス成分を含む FCC触媒の活性を増強するための添加物はマクロ多孔性をもったマトリックスおよび該マトリックスの細孔の壁を自由に被覆する結晶化したゼオライトを含んで成っている。この添加物はメタカオリンおよび発熱区域を通つて力焼されたカオリンを含む微小球体からつくられ、後者の力焼されたカオリンは細孔容積が大きいカオリンから誘導される。細孔容積が大きいカオリンは粉末化された超微細カオリンまたは粉末化されて初期スラリ点が固体の%値で表して 5 7 %より小さいカオリンであることができる。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

再生された使用済みの触媒および新しい触媒から成る触媒供給混合物を炭化水素供給原枓と接触させ、ここで該新しい触媒はゼオライトおよびマトリックスの粒子状混合物を含んで成る FCC 条件下で炭化水素供給原料をクラッキングする方法において、該新しい触媒は多孔性のアルミナ含有マトリックスの表面の上の層として結晶化したゼオライトを含んで成る添加物を少なくとも 1 重量 % 含み、該層をなしたゼオライトを有するマトリックスは該ゼオライト層がマクロ細孔の壁の上に取り付けられたマクロ細孔を与えるような形で配列されていることを特徴とする改良法。

【請求項 2】

該添加物のマトリックスは発熱区域を通って力焼されたカオリンから誘導されることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

該添加物の該マトリックスはムライトを実質的に生成することなく発熱区域を通って力焼されたカオリンであることを特徴とする請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

該添加物の該マトリックスは 1 , 0 5 0 を越え発熱区域を通って力焼されたカオリンからつくられることを特徴とする請求項 2 記載の方法。

【請求項 5】

該添加物の該結晶化したゼオライトはゼオライト Y であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

該添加物は 4 0 ~ 2 0 , 0 0 0 の直径の細孔に対し水銀多孔度測定法による多孔度が 0 . 2 7 c c / g より大きいことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

該添加物は 4 0 ~ 2 0 , 0 0 0 の直径の細孔に対し水銀多孔度測定法による多孔度が少なくとも 0 . 3 0 c c / g であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

該添加物の該ゼオライトは該マトリックスの表面上でその場において結晶化させられることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

該添加物の該多孔性マトリックスは、相対する表面をもつ平面構造の形をもち、該ゼオライトは該相対する表面のそれぞれの上にある層として与えられていることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】

該添加物は添加された結合剤を実質的に含んでいないことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 11】

該添加物の該マトリックスは完全に結晶化したムライトの 2 0 ~ 8 0 % の X 線回折パターンの積分ピーク面積をもっていることを特徴とする請求項 4 記載の方法。

【請求項 12】

該添加物は 6 0 0 ~ 2 0 , 0 0 0 の直径の細孔に対し水銀多孔度測定法による多孔度が少なくとも 0 . 0 7 c c / g であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 13】

該添加物は 6 0 0 ~ 2 0 , 0 0 0 の直径の細孔に対し水銀多孔度測定法による多孔度が少なくとも 0 . 0 7 c c / g であることを特徴とする請求項 11 記載の方法。

【請求項 14】

該添加物は 6 0 0 ~ 2 0 , 0 0 0 の直径の細孔に対する水銀多孔度測定法による多孔度が少なくとも 0 . 1 0 c c / g であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 15】

10

20

30

40

50

該添加物は $500\text{ m}^2/\text{g}$ より小さいBET表面積をもっていることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項16】

該添加物は $475\text{ m}^2/\text{g}$ より小さいBET表面積をもっていることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項17】

該添加物は約 $300\sim450\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積をもっていることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項18】

該添加物は $500\text{ m}^2/\text{g}$ より小さいBET表面積をもっていることを特徴とする請求項1記載の方法。 10

【請求項19】

該添加物は $500\text{ m}^2/\text{g}$ より小さいBET表面積をもっていることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項20】

該炭化水素供給原料および該触媒供給混合物を7秒以下の時間の間接触させることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項21】

該炭化水素供給原料および該触媒供給混合物を3秒以下の時間の間接触させることを特徴とする請求項1記載の方法。 20

【請求項22】

該新しい触媒は該添加物を1~50重量%含んで成ることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項23】

該新しい触媒は該添加物を10~30重量%含んで成ることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項24】

再生された使用済みの触媒および新しい触媒から成る触媒供給混合物を炭化水素供給原料と接触させ、ここで該新しい触媒はゼオライトおよびマトリックスを含んで成る粒子の混合物を含んで成る FCC条件下炭化水素供給原料をクラッキングする方法において、該新しい触媒はその場でつくられた結晶化したY-フォージャサイトおよび非ゼオライト性のマトリックスを含んで成る添加物を少なくとも1重量%含み、該添加物は $40\sim20,000$ の直径の細孔に対し水銀多孔度測定法による多孔度が約 0.27 ccc/g よりも大きいことを特徴とする改良法。 30

【請求項25】

該微小球体は特有な発熱区域を通って力焼されたカオリンから誘導された非ゼオライト性のアルミナ・マトリックスを含んで成り、該力焼されたカオリンは粉末にされた超微細カオリンから誘導され、ここで該超微細カオリンはその90重量%が 2μ より小さい直径の粒子として存在することを特徴とする請求項24記載の方法。

【請求項26】

該添加物は $40\sim20,000$ の直径の細孔に対する水銀多孔度測定法による多孔度が少なくとも約 0.30 ccc/g であることを特徴とする請求項24記載の方法。 40

【請求項27】

該カオリンはムライトを生成させまたは生成させないでその特有な発熱区域を通って力焼されていることを特徴とする請求項25記載の方法。

【請求項28】

特有な発熱区域を通って力焼された該カオリンは完全に結晶化したムライトの $20\sim80\%$ のX線回折パターンの積分ピーク面積をもっていることを特徴とする請求項25記載の方法。

【請求項29】

50

該添加物は0.5～12重量%の希土類酸化物を含んでいることを特徴とする請求項24記載の方法。

【請求項30】

該添加物は600～20,000の直径の細孔に対し水銀多孔度測定法による多孔度が少なくとも0.07cc/gであることを特徴とする請求項24記載の方法。

【請求項31】

該添加物は600～20,000の直径の細孔に対し水銀多孔度測定法による多孔度が少なくとも0.07cc/gであることを特徴とする請求項28記載の方法。

【請求項32】

該添加物は600～20,000の直径の細孔に対し水銀多孔度測定法による多孔度が少なくとも0.10cc/gであることを特徴とする請求項24記載の方法。 10

【請求項33】

該添加物は500m²/gより小さいBET表面積をもっていることを特徴とする請求項24記載の方法。

【請求項34】

該添加物は475m²/gより小さいBET表面積をもっていることを特徴とする請求項24記載の方法。

【請求項35】

該添加物は約300～450m²/gのBET表面積をもっていることを特徴とする請求項24記載の方法。 20

【請求項36】

該添加物は500m²/gより小さいBET表面積をもっていることを特徴とする請求項30記載の方法。

【請求項37】

該添加物は約0.5～12重量%の量の希土類酸化物を含んでいることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項38】

該添加物は約3～6重量%の量の希土類酸化物を含んでいることを特徴とする請求項1記載の方法。 30

【請求項39】

該添加物は約3～6重量%の量の希土類酸化物を含んでいることを特徴とする請求項24記載の方法。

【請求項40】

該炭化水素供給原料および該触媒供給混合物を7秒以下の時間の間接触させることを特徴とする請求項24記載の方法。

【請求項41】

該炭化水素供給原料および該触媒供給混合物を3秒以下の時間の間接触させることを特徴とする請求項24記載の方法。

【請求項42】

該新しい触媒は該添加物を1～50重量%含んで成ることを特徴とする請求項24記載の方法。 40

【請求項43】

該新しい触媒は該添加物を10～30重量%含んで成ることを特徴とする請求項24記載の方法。

【請求項44】

再生された使用済みの触媒および新しい触媒から成る触媒供給混合物を炭化水素供給原料と接触させ、ここで該新しい触媒はゼオライトおよびマトリックスを含んで成る粒子の混合物を含んで成る FCC条件下で炭化水素供給原料をクラッキングする方法において、該新しい触媒はその場でつくられた結晶化したY-フォージャサイトを含んで成る添加物を少なくとも1重量%含み、該添加物は40～20,000の直径の細孔に対し水銀多 50

孔度測定法による多孔度が約 0 . 2 7 c c / g よりも大きく、該活性をもった微小球体は力焼されたアルミナから誘導された非ゼオライト性のアルミナ・マトリックスを含んで成り、該力焼されたアルミナは初期スラリ点が固体の % 値で表して 5 7 % より小さいことを特徴とする改良法。

【請求項 4 5】

該力焼されたアルミナは初期スラリ点が固体の % 値で 5 2 % 以下であることを特徴とする請求項 4 4 記載の方法。

【請求項 4 6】

該力焼されたアルミナは少なくとも約 0 . 6 重量 % の酸化鉄を含む粉末化した灰色カオリンから誘導されることを特徴とする請求項 4 4 記載の方法。 10

【請求項 4 7】

該力焼されたアルミナは粉末化され力焼された脱アルミナされたカオリンであることを特徴とする請求項 4 4 記載の方法。

【請求項 4 8】

該添加物は 4 0 ~ 2 0 , 0 0 0 の直径の細孔に対し水銀多孔度測定法による多孔度が 0 . 3 0 c c / g より大きいことを特徴とする請求項 4 4 記載の方法。

【請求項 4 9】

該力焼されたアルミナはムライトを生成または生成させないでその特有な発熱区域を通って力焼されたカオリンであることを特徴とする請求項 4 4 記載の方法。 20

【請求項 5 0】

特有な発熱区域を通って力焼された該カオリンは完全に結晶化したムライトの 2 0 ~ 8 0 % の X 線回折パターンの積分ピーク面積をもっていることを特徴とする請求項 4 9 記載の方法。

【請求項 5 1】

該添加物は約 0 . 5 ~ 1 2 重量 % の量の希土類酸化物を含んでいることを特徴とする請求項 4 4 記載の方法。

【請求項 5 2】

該添加物は約 3 ~ 6 重量 % の量の希土類酸化物を含んでいることを特徴とする請求項 5 1 記載の方法。 30

【請求項 5 3】

該添加物は 6 0 0 ~ 2 0 , 0 0 0 の直径の細孔に対し水銀多孔度測定法による多孔度が少なくとも 0 . 0 7 c c / g であることを特徴とする請求項 4 4 記載の方法。

【請求項 5 4】

該添加物は 6 0 0 ~ 2 0 , 0 0 0 の直径の細孔に対し水銀多孔度測定法による多孔度が少なくとも 0 . 1 0 c c / g であることを特徴とする請求項 4 4 記載の方法。

【請求項 5 5】

該添加物は 5 0 0 m² / g より小さい B E T 表面積をもっていることを特徴とする請求項 4 4 記載の方法。

【請求項 5 6】

該添加物は 4 7 5 m² / g より小さい B E T 表面積をもっていることを特徴とする請求項 4 4 記載の方法。 40

【請求項 5 7】

該添加物は約 3 0 0 ~ 4 5 0 m² / g の B E T 表面積をもっていることを特徴とする請求項 4 4 記載の方法。

【請求項 5 8】

該アルミナ・マトリックスはさらに初期スラリ点が 5 7 % より大きい粗いアルミナ原料から誘導されることを特徴とする請求項 4 4 記載の方法。

【請求項 5 9】

該炭化水素供給原料および該触媒供給混合物を 7 秒以下の時間の間接触させることを特徴とする請求項 4 4 記載の方法。 50

【請求項 6 0】

該炭化水素供給原料および該触媒供給混合物を3秒以下の時間の間接触させることを特徴とする請求項44記載の方法。

【請求項 6 1】

該新しい触媒は該添加物を1~50重量%含んで成ることを特徴とする請求項44記載の方法。

【請求項 6 2】

該新しい触媒は該添加物を10~30重量%含んで成ることを特徴とする請求項44記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】**【0001】**

本発明は、Yフォージャサイト・ゼオライトを含み予想外に高い活性および他の望ましい特性を有する微小球体を含んで成る新規の流体接触クラッキング触媒(*fluid catalytic cracking catalyst*)、該触媒の製造法、および石油供給原料のクラッキング活性を増強させる添加剤としての該触媒の使用に関する。

【背景技術】**【0002】**

1960年代以降大部分の工業的に使用される流体接触クラッキング触媒は活性成分としてゼオライトを含んでいる。このような触媒は微小球体(*microsphere*)と呼ばれる小さい粒子の形をしており、活性をもったゼオライト成分および非ゼオライト成分を含んでいる。しばしば非ゼオライト成分は該触媒のゼオライト成分に対するマトリックスと呼ばれる。非ゼオライト成分は該触媒の触媒的なおよび物理的な性質の両方に関連した幾つかの重要な機能を果たすことが知られている。Obiadはこれらの機能を次のように記述している。

20

【0003】

「マトリックスは篩の中におけるナトリウムの流し穴として作用し、従ってマトリックス触媒の中のゼオライト粒子に対して安定性を与えると言われている。マトリックスはその他の機能として、ゼオライトを希釈し；熱および水蒸気に対し、また機械的な摩耗に対してゼオライトを安定化させ；ゼオライトがその最大の能力で使用でき容易に再生できるような高い多孔度を与え；また最後に、大規模に行われる接触クラッキング工程において、再生およびクラッキング並びに熱の貯蔵を行う際の熱伝達に重要な全体的な性質を付与する」。非特許文献1参照。

30

【0004】

従来法の流体接触クラッキング触媒においては、活性をもったゼオライト成分は二つの一般的な方法の一つによって触媒の微小球体の中に混入される。その一つの方法では、ゼオライト成分を結晶化させ、次いで別の段階として微小球体の中にこれを混入する。第2の方法、即ちその場で行われる方法では、先ず微小球体をつくり、次いで該微小球体自身の中でゼオライト成分を結晶化させ、ゼオライトおよび非ゼオライトの両方の成分を含む微小球体をつくる。

40

【0005】

流体接触クラッキング触媒を工業的に成功させるためには、この触媒は工業的に許容される活性、選択性および安定性をもっていなければならないことは久しい以前から認められていた。該触媒は経済的に見て魅力的な収率を与えるのに十分な活性をもっていなければならず、所望の生成物を生成し且つ望ましくない生成物を生成しないことに関して良好な選択性をもっていなければならず、さらにまた工業的に使用できる寿命をもつて十分な水熱安定性および耐摩耗性をもっていなければならない。

【0006】

工業的な接触クラッキング法において特に望ましくない二つの生成物は付着炭素と水素である。ガソリンの収率に対しこれらの生成物の収率が僅かに増加した場合でも、実際上

50

重要な問題を起こす原因になることができる。例えば付着炭素の生成量が増加すると、高度に発熱的な触媒の再生過程において付着炭素を燃焼させることによって生じる熱が望ましくないほど増加する原因になることができる。逆に、付着炭素の生成が不十分であると、やはりクラッキング過程の熱収支を乱す可能性がある。さらに、工業的な精油所においては、水素のような容積の大きいガスを取り扱うために高価な圧縮機が使用されている。従って生成する水素の容積が増加すると、精油所の設備投資が著しく増加する可能性がある。

【0007】

特許文献1には、約40重量%以上、好ましくは50～70重量%のフォージャサイトを含む耐摩耗性をもった高ゼオライト含量の触媒活性をもった微小球体を含んで成る新規流体クラッキング触媒、および該触媒を製造する方法が記載されている。該特許は相互参照により本明細書に包含される。該触媒を製造する方法は、二つの異なった形の化学反応性をもった力焼した粘土、即ちメタカオリン（力焼して脱ヒドロキシル化を伴う強い吸熱反応をさせたカオリン）、およびカオリンをメタカオリンに変えるのに使用されるよりも苛酷な条件で力焼されたカオリン粘土、即ちしばしばスピネル形の力焼したカオリンと呼ばれる、特性的なカオリン発熱反応が起こるまで力焼したカオリン粘土の混合物から成る多孔性の微小球体の中で、約40%以上のナトリウムYゼオライトを結晶化させることによって触媒を製造する方法である。好適な具体化例においては、二つの形の力焼されたカオリンを含む微小球体をアルカリ性の珪酸ナトリウム溶液に浸漬し、これを加熱し、好ましくは微小球体の中で得ることができる最大の量のYフォージャサイトが結晶化するまで加熱を続ける。10
20

【0008】

特許文献1の技術を実施する際、ゼオライトを結晶化させた多孔性の微小球体は、粉末にした粗製の（水和した）カオリン粘土（ $\text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2 : 2\text{H}_2\text{O}$ ）、および少量の珪酸ナトリウムと一緒に発熱反応を行わせた粉末の力焼したカオリン粘土から成る水性スラリをつくることによって製造することが好ましい。ここで珪酸ナトリウムは微小球体をつくるために噴霧乾燥器に装入されたスラリに対する流動剤として作用し、次いで噴霧乾燥された成分に物理的な一体性を賦与する機能をする。水和したカオリン粘土を発熱するまで力焼したカオリンとの混合物を含むこの噴霧乾燥した微小球体を、次にカオリンを発熱反応させるのに必要な条件よりも苛酷でない制御された条件下において力焼し、微小球体の水和したカオリン粘土の部分を脱水し、これをメタカオリンに変え、その結果メタカオリン、発熱するまで力焼したカオリン、および珪酸ナトリウムの結合剤から成る所望の混合物が得られる。30

【0009】

特許文献1に記載された発明を実施する場合、発熱するまで力焼したカオリンとメタカオリンとから成る微小球体を結晶化開始剤（結晶化の種）の存在下において苛性ソーダに富んだ珪酸ナトリウムの溶液と反応させ、微小球体中のシリカおよびアルミナを合成ナトリウム・フォージャサイト（ゼオライトY）に変える。この微小球体を珪酸ナトリウムの母液から分離し、希土類のイオン、アンモニウムイオンまたは両方を用いてイオン交換し、希土類または種々の公知の方法で安定化された形の触媒をつくる。特許文献1の方法は、高度の活性を伴った高いゼオライト含量、良好な選択性、および熱的安定性、並びに耐摩耗性が望ましい独特の方法で組み合わされた触媒を得る手段を提供している。40

【0010】

上記の方法はこれまで広く工業的に成功を博してきた。高含量でゼオライトを含み且つ耐摩耗性をもった微小球体が得られるために、現在は、高価な機械的な再処理を行うことなく特殊な性能上の目標、例えば改善された活性および／または選択性をもった通常の設計の触媒が精油所において入手できるようになっている。国内および国外の精油所に現在供給されている FCC触媒の大部分はこの技術に基づいている。FCCユニットが再生器の最高許容温度、或いは空気吹込み機の能力によって制限される精油所は、付着炭素の生成が減少するように選択性を改善することを探索しており、一方ガス圧縮機に制限がある50

場合にはガスの生成を減少させる触媒が極めて望ましいとされている。恐らく付着炭素が僅かに減少すると、空気吹込み機または再生器の温度に限界がある FCC ユニットの操作に対し著しい経済的な利点が得られると思われる。

【 0 0 1 1 】

クラッキング触媒のクラッキング活性およびガソリン選択性の改善は必ずしも一致して得られるとは限らない。即ち、或るクラッキング触媒は著しく高いクラッキング活性をもつことができるが、その活性によりガソリンを消費して付着炭素および／またはガスへの変化率が高くなるような場合には、この触媒の用途は限られる。現在の FCC 触媒の接触クラッキング活性はゼオライト成分および非ゼオライト（例えばマトリックス）成分に依存している。ゼオライトによるクラッキングはガソリンに対する選択性をもっている傾向がある。マトリックスによるクラッキングではガソリンの選択性が小さい傾向がある。希土類の陽イオンで適切なイオン交換を行った後、特許文献 1 に記載されたその場における方法で製造された高ゼオライト含量の微小球体は高い活性と高いガソリン選択性との両方をもっている。これらの配合しない微小球体のゼオライト含量が増加するにつれ、活性および選択性の両方が増加する傾向がある。このことは、ゼオライト含量が増加するとマトリックス含量が減少し、非選択性のマトリックスによるクラッキングの主要な役割が次第に減少するとして説明することができる。即ち、高ゼオライト含量の微小球体中のゼオライト含量が増加することは極めて望ましいと報告されてきた。

【 0 0 1 2 】

特許文献 1 記載の方法によってつくられた触媒は、マトリックスの中にゼオライト含量を混入してつくられた流体接触クラッキング触媒に比べ、一般に全多孔度が比較的小さいとはいえ、これらの触媒はその活性および選択性が達成されている。特に、このような触媒の微小球体は或る場合には全多孔度が約 0.15 c c / g 以下であり、約 0.10 c c / g のことさえある。一般に、特許文献 1 の微小球体の全多孔度は 0.30 c c / g より小さい。本明細書において「全多孔度」と言う言葉は水銀多孔度測定法で決定された 35 ~ 20,000 の直径をもつ細孔の容積を意味する。特許文献 1 には、全多孔度が約 0.15 c c / g 以下の微小球体がそこで見出だされるような活性および選択性を示すことは驚くべきことであると記載されている。例えばこのような結果は、「小さい細孔容積は「拡散が制限されるために選択性が失われる可能性がある」という従来の記述とは対照的である。

【 0 0 1 3 】

特許文献 1 でつくられた触媒の微小球体の比較的小さい多孔度は、活性および選択性に悪影響を及ぼさないと考えられる。何故ならば、特許文献 1 の微小球体は該特許の時期に使用された典型的な FCC 処理条件に比べ拡散による制限を受けないからである。特に、クラッキングされる供給原料に対する触媒の接触時間は典型的には 5 秒またはそれ以上である。従って、マトリックスの内部にゼオライトを機械的に混入してつくられる典型的な FCC 触媒はもっと多孔性が大きいが、従来法の FCC ライザー（riser）の中における反応時間は活性および選択性に何の利点も与えない。この結果は、FCC 触媒においては、少なくともゼオライト構造の外側において、輸送過程が全く制限因子になっていないであろうという結論を導くものである。これと反対の主張は事実と矛盾し、自分勝手な議論として容易に捨て去られる。重要なことは、特許文献 1 に従ってつくられた微小球体の耐摩耗性は、結晶化したゼオライトの触媒成分を物理的に非ゼオライトマトリックスの中に混入した従来の FCC 触媒に比べて優れていたことである。

【 0 0 1 4 】

しかし最近になって、触媒とクラッキングを行うべき供給原料との間の接触時間を劇的に減少させる FCC 装置が開発された。通常、反応器は底部の所で触媒と炭化水素供給原料が入って来てその中を輸送されるライザーである。高温の触媒は炭化水素がライザーの中を通してライザーから取出される際にクラッキングを行い、クラッキングされた生成物は触媒から分離される。次に触媒は再生器へと送られ、ここで付着炭素が除去され、これによって触媒がきれいにされると同時に、ライザー反応器の中において触媒に対する必

10

20

30

40

50

要な熱が与えられる。最近のライザー反応器は、付着炭素の選択性およびデルタ・コークス (delta coke) を最低限度に抑制するために、もっと短い滞在時間、高い操作温度で操作される。幾つかの設計ではライザーさえも使用せず、接触時間をさらに1秒以下にまで短縮している。装置の改良の結果ガソリンおよび乾燥ガスの選択性を改善することができる。このように変更された FCC ユニットは、購入する触媒の種類に無関係に有用なものとして市販されており、現在の触媒技術においては系統的な問題が存在していないことを暗示している。

【0015】

FCC型の処理においては次第に重質の供給原料が処理され、このような供給原料が付着炭素の生成並びに望ましくない生成物の収率を増加させる傾向があることも、供給原料を触媒と接触させる新規方法が導かれた理由になっている。非常に短い接触期間の間 FCC触媒を接触させる方法は特に興味がもたれてきた。即ち、ライザーの中における3秒よりも短い接触時間、および1秒またはそれ以下の極めて短い接触時間によりガソリンの選択性が改善され、同時に付着炭素および乾燥ガスの生成が減少することが示された。しかし、古い型の FCC ユニットではもっと長い接触時間が一般的に用いられており、この場合接触時間は最高7秒であるが、もっと典型的には5秒である。

【0016】

FCC法においては、オイルに対する触媒の接触時間が次第に短くなってゆくのを補償するために、現在使用されている「平衡」触媒がもっと広く用いられるようになる傾向がある。即ち、触媒の全表面積を増加させる必要があり、同時に触媒に添加される希土類酸化物促進剤の量も増加している。さらに、変化率の低下を補うためにクラッキング温度も次第に上昇している。不幸なことには、ユニットの改造後において、短い接触時間 (SCT) の間に生じる塔底生成物のAPI重力 (API gravity) がしばしば増加することが見出だされており、このことは何らかの意味で炭化水素供給原料の重質部分がクラッキングを起こすのに長い時間がかかることを示唆している。さらに、触媒の全表面積が大きいことが評価されているが、FCC過程ではなお耐摩耗性も高く評価される。従って当業界の関係者には自明のことではないとしても、現在使用されているような新規の短い接触時間および超短縮接触時間を使用する方法に対し FCC触媒の最適化が必要なことが次第に信じられるようになってきた。

【0017】

この場合、炭化水素を短い接触時間で処理する方法においては、現在の触媒にまだ存在している拡散による制限を除去することによりさらなる改善を得ることができると考えられる。このことは、この用途においてはこれらの材料が優れているからであるとさえ結論されるようになりつつある。またこれらの触媒における改善は、触媒の多孔度を最適化し、混入法において存在する結合剤相の活性部位における吸蔵および拡散による制限を除去することによって得ることができると考えられる。

【0018】

以前本被譲渡人は、噴霧乾燥した微小球体のゼオライト前駆体のマクロ多孔度 (macro porosity) を増加させることによりゼオライトの含量および活性が増加したゼオライトの微小球体を製造したが、以前は生じたゼオライトの微小球体触媒の多孔度に問題があるとは考えられなかった。何故ならば、従来の FCC 処理法には拡散による制限が見出されなかつたからである。例えば特許文献 2 には、高度の多孔性をもった前駆体または微小球体をつくることにより、その場で生じる触媒のゼオライト含量が増加し、これによって多孔性のマトリックスの内部でゼオライトの成長する量を増加させ得ることが記載されている。主要な量の大きな (2 μより大きい) カオリンの積層物がスピネルのカーボン化した粘土と共に存在することによって特徴付けられる水和カオリン粘土のスラリを噴霧乾燥することにより、高度の多孔性をもつた前駆体の微小球体が生じる。噴霧乾燥を行う際、粗い水和カオリンはゼオライト Y が成長し得るマクロ細孔 (macropore、巨大な細孔) を所望の高い含量で含む微小球体を生じる。同様に、特許文献 3 では、水和粘土、メタカオリンおよびスピネルの混合物を噴霧乾燥することによって前駆体の微小球体をつくることにより、その場で生じる触媒のゼオライト含量が増加し、これによって多孔性のマトリックスの内部でゼオライトの成長する量を増加させ得ることが記載されている。

10

20

30

40

50

球体のマクロ多孔度を増加させることができることが記載されている。これらの触媒の微小球体は実質的な量のゼオライトを有し、極めて大きな活性と選択性をもっている。さらに、この触媒の高アルミナ、シリカ・アルミナ・マトリックスの部分はしばしばその場で生じたゼオライトによって全部が取り囲まれ、この場合短い接触時間の FCC 条件下においてはマトリックスは塔底生成物のクラッキングのレベルを減少させるだけだと考えられている。

【特許文献 1】米国特許第 4,493,902 号明細書。

【特許文献 2】共通に譲渡された Superone 110 に対する米国特許第 4,965,233 号明細書。

【特許文献 3】共通に譲渡された Dight 等に対する米国特許第 5,023,220 号明細書。
10

【非特許文献 1】A. G. Oblad Molecular Sieve Cracking Catalysts, The Oil And Gas Journal, 70巻、84頁(1972年3月27日)。

【発明の開示】

【0019】

本発明の概要

本発明に従えば、マクロ多孔性をもち、極めて高い活性を示すのに十分なゼオライト含量を有し、SCT FCC 处理下においても改善された塔底物のクラッキングを行い、炭化水素をクラッキングされたガソリン生成物に効果的に変化させる独特の形態をもった新規ゼオライト微小球体がつくられる。本発明の新規ゼオライト微小球体は、ガス油をクラッキングして残油供給原料にする平衡触媒の活性を増強し制御するような任意の他の FCC 触媒に対する添加物として特に有用である。本明細書において以後「活性増強用の添加物」、「触媒添加物」または「添加物」と呼ばれる本発明の触媒は、活性が高く付着炭素を生成する性質が減少している点で特に有用である。従って、新しい触媒供給原料の 100% より少ない量で活性増強用の添加物をクラッキング装置に対して使用すれば、他の活性を増強する方法、例えばゼオライトの表面積を増加させる方法または触媒の希土類含量を増加させる方法のように反応器の熱収支および / または付着炭素の生成量に不当な影響を与えることなく、他のゼオライト / マトリックス、FCC 触媒の活性を制御し、特にその活性を増強することができる。
20

【0020】

本発明の活性増強用添加物は、特許文献 1 に記載された技術の変形である新規方法によつてつくられる。水和カオリン粒子の中で 90 重量 % が 2 μ より小さい粒径をもつた超微細水和カオリン粒子を粉末にし発熱区域を通して力焼した (calcined through exotherm) ものから非ゼオライト性のアルミナに富んだマトリックスが誘導された場合、マクロ多孔性をもつたゼオライトの微小球体を製造し得ることが見出だされた。もっと一般的には、所望のマクロ多孔度を得るために本発明に使用される添加物のマトリックスはアルミナ原料、例えば FCC 触媒のマトリックスをつくるのに典型的に使用される従来法の力焼されたカオリン to ha 異なった特定の水による細孔容積 (をもつたカオリンを発熱区域を通つて力焼したものから誘導される。水による細孔容積 water pore volume) は下記に説明する初期スラリ点 (Incipient Slurry Point (ISP)) の試験から導かれる。
40

【0021】

つくられる微小球体添加物の形態は従来つくられたその場でつくられる微小球体に対して特有な形をしている。微粉末にし発熱区域を通つて力焼した細かい水和カオリンを使用すると、構造体のマクロ細孔が結晶化した後のゼオライトで明らかに被覆またはライニングされていいるその場でつくられたゼオライトの微小球体が得られる。本明細書において定義されるマクロ多孔度 (macroporosity) とは、該添加物が 600 ~ 20,000 の細孔の範囲において水銀を侵入させた場合少なくとも 0.07 cc/g のマクロ容積をもつてることを意味する。本発明の活性増強用添加物はまた 500 m²/g よりも小さい BET 表面積をもつなければならない。本発明の添加物は、炭化水素供給

10

20

30

40

50

原料を約3秒以下の時間で触媒と接触させる短い接触時間の処理法を含むFCC処理法に對して最適化されており、また新しい触媒供給原料の一部だけとして使用する場合、任意のゼオライト/マトリックス FCC触媒の活性を増強することができる。

【0022】

最も広い意味において本発明はカオリンだけから導かれる非ゼオライト性マトリックスをもつマクロ多孔性の添加物に限定されるものではない。即ち、多孔度とゼオライト合成中の反応性とが適切に組み合わされており、所望のマクロ多孔度および所望の形態をつくることができる任意のアルミナ原料を使用することができる。この所望の形態は添加物全体に亘って十分に分散したマトリックスを含み、マトリックスのマクロ細孔の壁はゼオライトでライニングされ、結合剤の被膜を実質的に含んでいない。従って、添加物のマクロ細孔の表面区域は従来の触媒に比べて非常に改善されているばかりではなく、炭化水素供給原料は容易にゼオライト触媒に到達することができる。いかなる操作上の理論にも拘束されるものではないが、ゼオライトが物理的な混合によりマトリックスの中に混入され結合剤で接合された従来の触媒は十分なマクロ多孔度をもっていると思われるが、結合剤は活性をもったゼオライト触媒を被覆し、それによって触媒への到達が妨げられる。本発明の微小球体添加物は、マクロ多孔度のためまたマトリックスの分散が増強されているために、触媒添加物の中に迅速に拡散できる形状を有し、さらにゼオライトは自由に細孔の壁の上に被覆されているから、ゼオライトへの到達性は最も高くなる。ここで「自由に」と言う言葉は、ゼオライト相がマトリックスの表面に存在し結合剤の相によって妨げられないことを意味する。

10

20

30

40

50

【0023】

本発明の詳細な説明

本発明の添加物の微小球体は、特許文献1に記載された一般的な方法によってつくられる。重要なことは、本発明の添加物のアルミナに富んだマトリックスは、粒子の少なくとも90重量%が2.0μより、好ましくは少なくとも90重量%が1μより小さい超微細粉末の形の水和カオリン原料から誘導されることが好適であることである。超微細水和カオリンを粉末にし、発熱区域を通して力焼する。従来、典型的なゼオライト微小球体は、本発明に使用されるよりも大きなカオリンから、それを少なくとも実質的にその特有な発熱区域を通して力焼して誘導されるアルミナに富んだマトリックスを用いてつくられてきた。Satintone^(R) No.1(ムライトを実質的に生成させることなくその特有な発熱区域を通して力焼された市販品のカオリン)はアルミナに富んだマトリックスをつくるために市販品のベースで最初に使用された材料である。Satintone^(R)

No.1は、粒子の70%が2μより小さい水和カオリンから誘導される。アルミナに富んだマトリックスをつくるのに用いられる他の原料は、少なくとも実質的にその特有の発熱区域を通して力焼された微粉末の水和カオリン(例えばASP^(R) 600、即ち「Aluminum Silicate Pigments」と題するEngelhard Technical Bulletin No.TI-1004に記載された市販の水和カオリン(EC-1167))を含んでいる。冊子体(booklet)粘土は工業的に最も広く使用されており、世界中に亘って非常な成功を収めている。本発明以前においては、これらの大きな粘土の粒子は FCC触媒の微小球体のアルミナに富んだマトリックスをつくる当業界の現状を表すものであり、全く欠点を認められていなかった。

【0024】

その後特許文献1に記載されているようなその場でつくられるゼオライトの微小球体触媒をつくるる方法が実質的に行われるようになったが、アルミナに富んだマトリックスは超微細水和カオリンから誘導される。「超微細」粉末の意味は、SedigraphTMを用いて(即ち沈降法で)決定した場合、水和カオリン粒子の少なくとも90重量%が2μより小さい、好ましくは1μより小さい直径をもっていなければならないことを意味する。特に、この粒径分布をもった水和カオリン顔料を使用した場合、粉末化して特有な発熱区域を通して力焼すると、ゼオライトが結晶化した後の触媒添加物の微小球体の中においてさえも大量のマクロ多孔度が生じることが見出だされた。ここで見出だされた力焼さ

れた超微細カオリンのゆるい充填構造は、個々の粒子が隣接した粒子に対して平行に並ばずに不規則に配列している「トランプの家（house of cards）」に似せることができる。さらに、力焼した超微細カオリンは「トランプの家」の形をした多孔質の集塊物として存在し、多孔質の集塊物をつくっているばかりではなく、集塊物の間にさらに多孔質の区域がつくられる。個々の小板状のカオリンを不規則に積み重ねるために超微細カオリンを粉末化することが必要である。

【0025】

カオリン粘土または顔料は、近似的な式 $A_{12}O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot XH_2O$ をもつ天然産の水和した珪酸アルミニウムである。ここでXは通常2である。カオリナイト、ナクライト、ジッカイトおよびハロイサイトがカオリン類の鉱物種である。良く知られているように、カオリンを空气中で加熱すると、約550において吸熱的な脱水反応を伴う第1の転移が起こる。得られた材料は一般にメタカオリンと呼ばれる。この材料は約975に加熱されるまでメタカオリンとして存在し、それから発熱反応を起こし始める。この材料はしばしば特有な発熱反応をしたカオリンとして記述される。幾人かの学者はこの材料を欠陥をもったアルミニウム-珪素スピネルまたはアルミナ相と呼んでいる。Donald W. Breck著、Zeolite Molecular Sieves、John Wiley and Sons社、1974年出版、314~315頁参照のこと。さらに約1050に加熱すると、ムライトを含む高温相が生成し始める。ムライトへ変化する程度は当業界に公知のように時間-温度の関係および鉱化剤の存在に依存している。

10

20

30

40

【0026】

本発明の好適具体化例においては、アルミナに富んだマトリックスを誘導するのに使用される粉末化した超微細水和カオリンをその特有な発熱区域を通して力焼するが、この際ムライトの生成を伴うこともまたは伴わないこともある。マクロ多孔性のゼオライトの微小球体をつくるのに本発明において使用される特に好適なマトリックス原料は、Ansilex^(R) 93である。Ansilex^(R) 93はFanselow等に対する米国特許第3,586,523号明細書に記載されているように、かたいカオリン粗製物の細かい大きさをもった部分から、噴霧乾燥、粉末化、および力焼を行って低摩耗性の顔料にすることによってつくられる。この特許の全文は引用により本明細書に包含される。超微細水和マトリックス原料を噴霧乾燥し、粉末化し、隨時ムライトになるまで発熱区域を通して力焼する。上記特許文献1には、X線回折強度が完全に結晶化した基準物質と同等になるまでカオリン粘土を力焼してムライトにすることが記載されている。該特許文献1に記載されているようにX線回折強度が完全に結晶化した基準物質と同等になるまで発熱区域を通じてカオリン粘土を力焼することも本発明の範囲内に含まれるが、カオリンが結晶の大きさの小さいムライトに変わるように特有な発熱区域を通じてカオリンを力焼することが好適である。結晶の大きさが小さいムライトは特有の回折線を有し、完全に結晶化したムライト標準試料の浸出された化学組成をもっているが、結晶が小さいために回折線は弱い。回折線の強度/幅と結晶の大きさとの間の関係は良く知られている。カオリンを完全に力焼してムライトにするには実際上過度の時間と温度を要するから、小さい結晶のムライト・マトリックスが生じるように発熱区域を通じてカオリンを力焼することが好ましい。また、発熱区域を通じて完全な結晶のムライトになるまでカオリンを力焼すると、焼結ためにマクロ多孔度が失われる可能性がある。さらに、カオリンを力焼して完全な結晶のムライトにした後にはISPおよび嵩密度が実質的に増加する。従って、発熱区域を通じて力焼された超微細カオリンは、十分に結晶化したムライトを含むカオリン基準試料の20~80%の積分X線回折ピーク面積をもっていることが好適である。さらに好ましくは十分に結晶化したムライトを含むカオリン基準試料の50~70%の積分X線回折ピーク面積をもつように、超微細カオリンを発熱区域を通じて力焼する。

【0027】

Ansilex^(R) 材料の使用に関して特有なことは、それがかたいカオリン粘土から誘導されることである。かたいカオリン粘土は典型的には灰色の色合いまたは着色をし

50

ており、従って「灰色粘土」と呼ばれている。さらにこれらのかたいカオリン粘土は割ると粗い表面をもった不規則な形の破片になるという特徴をもっている。またかたいカオリン粘土は典型的には Fe_2O_3 として約 0.6 ~ 1 重量% というかなり多量の鉄含有量をもっている。かたいカオリン粘土は Grim 著、「Applied Clay Mineralogy」、McGraw Hill Book Company、1962 年発行、394 ~ 398 頁に記載されている。この文献は引用により本明細書に包含される。これらの材料を使用してその場でつくられる FCC 微小球体触媒のためのアルミナに富んだマトリックスをつくることは本発明以前には知られていなかったが、混入法の中でそれを使用することは十分に確立された方法である。かたいカオリン粘土はまた時にはその場でつくられる微小球体に対するメタカオリンの原料として使用されてきたが、その利点はない。理論によって本発明を拘束するつもりはないが、その場でつくられるマトリックスの技術に力焼した灰色粘土を使用することは次の理由によって排除されてきたように思われる。即ち (a) その鉄含有量が高く、それによって付着炭素およびガスが生成する可能性があること。(b) それからつくられるスラリがダイラタンサーの特性をもっているため、処理時間が見かけ上無意味に空費され、低固体分の状態で噴霧乾燥を行う高粘度のスラリをつくるコストが増加すること。本発明人はこれらのダイラタンサーの問題と多孔性による利点とは本質的且つ基本的に関連しているものと信じている。以前の観点から言えば、付着炭素およびガスを減少させることはその場でつくられる触媒に対して特に探求されてきた目標であった。何故ならば、もともと Had en がつくった調合物は付着炭素およびガスを無定形マトリックスの活性の極めて高い水準と釣り合わせたものであったからである。そのため以後の発明においては鉄およびスピネルの濃度は次第に低くされてきた。本発明においては、結局のところ鉄と付着炭素およびガスの選択性との間には関係がないと思われるという驚くべき発見がなされたのである。

10

20

30

40

50

【0028】

アルミナに富んだマトリックスは、もっと一般的には力焼した材料が充填構造をつくる際に与えられる多孔度によって特徴付けられるアルミナ含有材料から誘導することができる。最終的に本発明の添加物のマトリックスをつくる力焼したアルミナ含有材料の細孔容積を決定する試験を開発した。この試験は、固体の試料からスラリをつくるのに必要な水の最低量を決定することによって、力焼したアルミナ含有材料の水による細孔容積を特徴付ける試験である。この試験では攪拌棒またはスパチュラを使用しカップの中で粉末試料を例えば米国ジョージア州、Atlanta の Viking Industries 製、Colloid 211 のような分散剤を含む水と混合する。乾燥した粉末が、自分の重量だけでまさに流れ始めようとする単一の塊の膨張した泥状物に変わるために丁度十分な量の水を乾燥した試料に加える。初期スラリ点 (ISP) は使用した試料および水の重量から次のようにして計算される： $ISP = [(\text{乾燥した試料の g 数}) / (\text{乾燥した試料 + 加えた水の g 数})] \times 100$ 。この単位は無次元であり、固体の % 値として報告される。

【0029】

この水の量は試料の（内部の）水による細孔容積より大きいが、明らかに水による細孔容積に関係している。初期スラリ点の固体の % 値が低いことは水の吸収能力が高いこと、即ち試料中の細孔容積が大きいことを示している。本発明に従って高アルミナ・マトリックスを誘導する力焼したアルミナ含有材料は、初期スラリ点の固体の % 値が 57 % より、好ましくは 52 % よりも低いであろう。これは、初期スラリ点試験において固体の % 値が 58 % を越える Satintone^(R) No. 1 と同程度と思われる。

【0030】

従って、超微細水和カオリンは触媒添加物の微小球体のマトリックスを誘導するアルミナ含有材料として有用であるばかりでなく、このマトリックスもまた脱アルミナをしたカオリン、小板状のアルミナおよび沈殿アルミナから誘導することができる。冊子体または積層状のカオリンの脱アルミナを行う方法は当業界に公知である。好適な方法は公知のように粒子状の摩碎媒体、例えば砂またはガラスの微小球体を使用する方法である。脱アルミナを行った後、小板状の材料を粉末にし、不規則な充填構造または「トランプの家」

の形状をつくる。

【0031】

水和カオリンの粉末化 - 力焼 - 粉末化の工程は本発明のマトリックス前駆体をつくる好適な方法である。何故ならば、反応性をもった前駆体の微小球体をつくるためのメタカオリン原料として上記の材料を水和カオリンと共に使用する場合、高い細孔容積において優れた耐摩耗性が得られると思われるからである。あまり好適な方法ではないが、マトリックス前駆体を湿式摩碎して前駆体の集塊化をさらに減少させることもできる。他の条件が一定の場合、摩碎を行うと微小球体の細孔容積が減少するようと思われる。反応性をもった前駆体の微小球体をつくるために予備力焼したメタカオリン粉末を使用する場合には、微小球体の細孔容積を減少させる方法は有用である。Dightは、メタカオリンの粉末を使用すると微小球体の細孔容積は増加するが、これらの微小球体に許容できる耐摩耗性をもたせるためには過剰の量のゼオライトおよび表面積が必要であると述べている。集塊化をなくす操作は、ゼオライトの必要量を中程度に抑える助けになり、また恐らく微小球体中ににおける該摩碎されたマトリックスの分散性を改善する一方、これを行わなかつた場合に最終的な触媒添加物を強化する可能性がある強い結合を破壊する効果をもっているので、あまり好適な方法ではない。10

【0032】

化学的に合成したスピネルおよび / またはムライトからマトリックスを誘導することも本発明の範囲内に入っている。即ちOkata等は「Characterization of spinel phase from $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ xerogel sand the formation process of mullite」, Journal of the American Ceramic Society, 69巻 [9号], 652~656頁(1986年)において、テトラエチロキシシランおよび硝酸アルミニウム9水和物をエタノール中に溶解し遅い加水分解および速い加水分解を行うことにより2種のキセロゲルを製造できると述べている。この文献の全文は引用により本明細書に包含される。遅い加水分解の方法は、上記の混合物を60において炉の中で1~2週間ゲル化する方法であり、速い加水分解の方法は該混合物に水酸化アンモニウムの溶液を加え、空気中で乾燥する方法である。遅い加水分解の方法でつくられたキセロゲルは、焼成すると無定形の状態から直接ムライトを晶出し、他方速い加水分解によってつくられたキセロゲルはムライトを生成する前にスピネル相を晶出した。このような力焼した合成材料が本発明の範囲内の水による細孔容積をもっている限り、このような材料は本発明の活性増強用添加物の高アルミナ・マトリックスを誘導するのに使用することができる。2030

【0033】

添加物のマトリックスをつくるためにISP試験によって決定された水による細孔容積が高いアルミナ含有材料を用いてつくられた本発明の結晶化したゼオライトの微小球体の細孔容積は、40~20,000の範囲の直径において水銀多孔度測定法で決定して0.27cc/gより、好ましくは0.30cc/gよりも大きいことが好適である。特に本発明の添加物は、大きさの範囲が600~20,000の細孔の内部におけるマクロ細孔の容積が水銀多孔度測定法で決定して少なくとも0.07cc/g、好ましくは0.10cc/gである。従来法のゼオライトを混入してつくられた触媒は本発明の触媒添加物と同等なマクロ細孔の容積をもっているが、この混入法によりつくられた触媒は本発明の添加物のもつ新規のマトリックス上におけるゼオライトの形態および性能のいずれをももっていない。本発明の触媒添加物はBET表面積が $500\text{m}^2/\text{g}$ より、好ましくは $475\text{m}^2/\text{g}$ より小さく、最も好ましくは約 $300\sim 450\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にある。本発明の添加物のこのような中程度の表面積は、マクロ多孔度と組み合わされてガソリンに対する所望の活性および選択性を与えることができると同時に、ガスおよび付着炭素の収率を減少させることができる。40

【0034】

当業界の専門家は、真に重要なのは水蒸気で老化させられた表面積および活性であって50

、これと有効に利用できる細孔容積との間でバランスをとらなければならないということを容易に理解できるであろう。仕上げられてつくられた（新しい）触媒添加物に対して上記に挙げられた好適な表面積は、水蒸気圧力1気圧において 1500°F で1時間水蒸気処理を行った後の表面積が一般に $300\text{ m}^2/\text{g}$ より小さくなるように選ばれる。

【0035】

さらに、ISP試験により決定された水による細孔容積が本発明に望まれる値に合致しない粗いアルミナ含有材料からマトリックスの一部が誘導された場合でも、本発明の活性増強用添加物のマクロ多孔度を保持できることが見出だされた。即ち、発熱区域を通って力焼された冊子体のカオリン粘度および超微細カオリン粘土の配合物も、高い細孔容積をもつ広いマクロ細孔をもっているがゼオライト含量は少ない触媒添加物をつくることができる見出だされた。このような添加物は例外的に苛酷なクラッキング環境に対して極めて有用であることができる。

【0036】

本発明の FCC 微小球体を製造する一般的な方法は当業界に公知であり、上記特許文献1に記載した方法に従うことができる。特許文献1に記載されているように、反応性をもった微粉末の水和カオリンおよび/またはメタカオリン、およびマトリックスをつくるアルミナ含有材料、例えば特有な発熱区域を通って力焼した超微細カオリンの水性スラリをつくる。次にこの水性スラリを噴霧乾燥して水和カオリンおよび/またはメタカオリン、および高アルミナ・マトリックスをつくるための少なくとも実質的に特有な発熱区域を通って力焼したカオリンの混合物を含んで成る微小球体を得る。好ましくは、噴霧乾燥を行う前に水性スラリに適度の量の珪酸ナトリウムを加える。噴霧乾燥の間およびその後で珪酸ナトリウムはカオリン粒子の間の結合剤の役目をする。

【0037】

微小球体をつくるためのスラリの反応性をもったカオリンは、水和したカオリンまたは力焼した水和カオリン（メタカオリン）、またはそれらの混合物からつくることができる。供給スラリの水和カオリンは粗い白色カオリン粗製物から誘導された ASP 600 または ASP 400 カオリンのいずれか一つまたはその混合物が適している。灰色粘度沈澱物、例えば LHT 顔料から誘導されたものを含むもっと細かい大きさの水和カオリンを使用することもできる。これまで Middle Georgia 製の精製した水処理カオリン粘土が使用されて成功を収めてきた。これらの水和カオリンの力焼生成物は供給スラリのメタカオリン成分として使用することができる。メタカオリンを使用して得られる大きな細孔容積は、マトリックス前駆体を湿式摩碎することにより相殺することができる。結合剤用の珪酸塩は SiO₂ 対 Na₂O の比が 1.5 ~ 3.5、特に好ましくは 2.88 ~ 3.22 の珪酸ナトリウムによって与えることが好ましい。

【0038】

噴霧乾燥を行う前に、或る量（例えばカオリンの 3 ~ 30 重量%）のゼオライト開始剤を水性スラリに加え得ることもできる。本明細書において「ゼオライト開始剤」という言葉は、該開始剤が存在しない場合には起こらないゼオライトの結晶化の過程を起こさせるか、または開始剤が存在しない場合起こるゼオライトの結晶化の過程を著しく短かくするシリカおよびアルミナを含む任意の材料を包含するものとする。このような材料はまた「ゼオライトの種」としても知られている。ゼオライト開始剤は X 線回折法によって検出される結晶性を示すことも示さないこともある。

【0039】

カオリンの水性スラリを噴霧乾燥して微小球体にする前にそれにゼオライト開始剤を加えることを本明細書においては「内部的な種の添加」と呼ぶことにする。別法としてカオリンの微小球体が生成した後で結晶化過程が開始される前にゼオライト開始剤をカオリンの微小球体と混合することができる。この方法を本明細書では「外部的な種の添加」と呼ぶことにする。

【0040】

本発明に使用されるゼオライト開始剤は幾つかの原料から得ることができる。例えば、

10

20

30

40

50

ゼオライト開始剤は結晶化過程自身で生じる再利用された微粉末を含んで成っていることができる。使用できる他のゼオライト開始剤には、他のゼオライト生成物の結晶化過程中に生じた微粉末、或いは珪酸ナトリウム溶液中の無定形ゼオライト開始剤が含まれる。ここで使用された「無定形のゼオライト開始剤」という言葉は、X線回折によって結晶性が検出されないゼオライト開始剤を意味するものとする。

【0041】

種は特許文献1記載の方法でつくることができる。特に好適な種は米国特許第4,631,262号明細書に記載されている。

【0042】

噴霧乾燥を行った後、微小球体を直接力焼するか、或いは別法として酸で中和して結晶化後の触媒添加物のイオン交換をさらに強化することができる。酸で中和する過程は、力焼していない噴霧乾燥した微小球体および鉛酸をpHを制御して一緒に搅拌したスラリに供給する過程から成っている。約2~7、最も好ましくは約2.5~4.5のpH値が維持されるように固体および酸の添加速度を調節する。この際のpHの目標値は約3である。珪酸ナトリウムをゲル化してシリカと可溶性のナトリウム塩にし、次いでこの塩を濾過し、洗滌して微小球体から除去する。次にシリカゲルが結合した微小球体を力焼する。いずれの場合でも力焼は、微小球体の水和したカオリン成分がメタカオリンに変わり、以前に力焼した微小球体のカオリン成分が実質的に変化しないまま残るのに十分な温度および時間（例えばマッフル炉の中で炉の室温約1,350°Fにおいて2時間）で行われる。得られる力焼された多孔性の微小球体はメタカオリンとその特有の発熱区域を通って力焼されたカオリン粘土との混合物を含んで成り、この場合同じ微小球体の中に二つの種類の力焼されたカオリンが存在している。別法として、上記のようにして発熱区域を通って力焼されたカオリンを適切に力焼されたアルミナで置き換えることができる。一般に、メタカオリン対力焼されたアルミナの重量比は約1:0.66~1:4、好ましくは1:1.5~1:3でなければならない。即ち、力焼された微小球体は一般に約25~60重量%のメタカオリンおよび約40~75重量%の特有な発熱区域を通して力焼されたカオリンを含んで成っていなければならない。好ましくは約30~40重量%のメタカオリンおよび約60~70重量%の特有な発熱区域を通して力焼されたカオリンが得られる。また珪酸ナトリウム結合剤から由来するNa₂OおよびSiO₂も存在している。

【0043】

Y-フォージャサイトは、力焼されたカオリンの微小球体を後で詳細に説明するような適切な量の他の成分（少なくとも珪酸ナトリウムおよび水を含む）と混合し、次に得られたスラリを微小球体中のY-フォージャサイトが結晶化するのに十分な温度および時間（例えば200~215°Fに10~24時間）で加熱することによって結晶化させることができる。特許文献1の処方に記載通りに従うことができる。しかし同等な変更された処方は次の通りである。

【0044】

ここで使用した結晶化の処方は幾つかの仮定と或る種の原料の組合せに基づいている。結晶化の種は米国特許第4,631,262号に記載されており、好ましくは外部的に添加して使用する。メタカオリンのSiO₂、Al₂O₃およびNa₂O成分、種、珪酸ナトリウム溶液、力焼された珪酸ナトリウム結合剤およびシリカゲルは100%反応すると仮定する。発熱区域を通してスピネル形まで力焼したカオリン中のアルミナおよびシリカはそれぞれ1%および90%反応すると仮定する。これらの二つの値は、使用したが正確であるとは考えていない。発熱区域を通してムライト形まで力焼したカオリン中のアルミナおよびシリカはそれぞれ0%および67%反応すると仮定する。これらの二つの値は正確であると考えられ、結晶化において3:2ムライトが不活性であること、および遊離したシリカ相が完全に溶解することを表している。メタカオリンのアルミナは合成の際の制限試薬であり、ゼオライトの容積はメタカオリンの対応する容積よりも遙かに大きいから、或る与えられた微小球体の細孔容積に対してゼオライトの収率を適切に制限することが重要である。そうしないと、結晶化の後で残留細孔容積が殆どまたは全くなくなるとい

10

20

30

40

50

う結果が得られるであろう。従来法に対してはこのような場合が起こった。これに反し、触媒添加物が適切なかたさをもつのに十分なゼオライトが成長するように、不十分な制限試薬が微小球体の中で得られるならば、当業界に公知のように、追加される栄養分となるアルミナをメタカオリンの微小球体の形で加えることができる。従って細孔容積および摩耗に対して確実なプロセス・コントロールを行うことができる。

【0045】

これらの仮定を用い、全体としての結晶化の処方として反応成分に対する次のような重量比を使用する。不活性成分は種の場合を除いてこの比の中に入っていない。種は微小球体全体のg数に対する種 Al_2O_3 のg数の比として定義されている。

【0046】

【表1】

重量比	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	種 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{微小球体}$
広い範囲	2.50-3.1	4.5-15	5-15	.01-0.0001
好適範囲	2.55-2.95	5.5-8	5.5-8	0.006-0.001
典型試料 (ムライト) (スピネル) (酸で中和)	2.575 2.75 2.9	7.0	7.0	0.004

10

20

30

【0047】

珪酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウム反応物は種々の原料から結晶化反応器に加えることができる。例えばこれらの反応物はN^(R)ブランドの珪酸ナトリウムと水酸化ナトリウムとの水性混合物として与えることができる。他の例としては、他のゼオライト含有生成物を結晶化させる際に生じる母液によって珪酸ナトリウムの少なくとも一部を与えることができる。

【0048】

結晶化の過程が終了した後、例えば濾過によってY-フォージャサイトを含む微小球体を母液の少なくとも実質的な部分から分離する。濾過工程の間またはその後のいずれかで微小球体を水と接触させてこれを洗滌することが望ましい。この洗滌工程の目的は、そうしない場合に微小球体の内部に捕捉されて残る母液を除去することである。

【0049】

「シリカの保持」を行うことができる。シリカの保持に関する特許文献1の第12欄、第3~31行の記載事項は相互参照により本発明に包含される。

【0050】

濾過した微小球体はY-フォージャサイト・ゼオライトをナトリウム形で含んでいる。典型的には、この微小球体は約8重量%以上の Na_2O を含んでいる。本発明の微小球体をつくるためには微小球体の中の大部分のナトリウムイオンをアンモニウムイオンまたは希土類イオン、或いは両方で置き換える。

【0051】

イオン交換は幾つかの異なったイオン交換法で行うことができる。好ましくは、先ずpH約3~4において微小球体に対し硝酸アンモニウムの溶液で1回以上イオン交換を行う。アンモニウムイオンでイオン交換を行った後、pH約3~4で希土類イオンを用いて1回以上イオン交換を行うことが好ましい。希土類は単一の希土類材料として、或いは希土類材料の混合物として与えることができる。硝酸塩または塩化物の形で希土類を与えることが好ましい。本発明の微小球体は、希土類酸化物を0~12重量%、好ましくは0.5

40

50

~8重量%、最も好ましくは3~6重量%含み、Na₂Oが約0.5以下、さらに好ましくは約0.4重量%以下、最も好ましくは約0.2重量%以下で含まれるようにイオン交換を行なう。公知のように、これらのナトリウム濃度に達するためには中間的な力焼が必要であろう。

【0052】

イオン交換が完了した後、微小球体を濾過して乾燥する。本発明のFCC微小球体の触媒添加物のイオン交換を行う上記方法は良く知られており、このような方法自身はそのままで本発明の基礎を構成するものではない。

【0053】

本発明の微小球体は他のFCCゼオライト/マトリックス触媒の活性を増強する添加物として使用される。典型的には、本発明の添加物は反応器に対する新しい供給触媒に関して1ないし100重量%より少ない量で使用される。好ましくはこの添加物は新しい供給触媒の1~50重量%の量で使用され、最も好ましくは該活性増強用添加物は新しい供給触媒の10~30重量%の量で与えられる。「新しい供給触媒」の意味はFCC系のなかで循環している触媒に加えられる触媒のことである。典型的には、新しい供給触媒は「補充(make-up)」触媒と呼ばれ、FCC触媒の保存量を保持するためにFCC系中を循環している触媒(「平衡触媒」)に添加される。本発明の添加物の使用は、以前に反応器の中に通したFCC触媒に入れ換えるために新しい触媒を反応器に加える触媒の交換と同等であると考えるべきではない。触媒の交換を行う状況では、新しい触媒または補充触媒は100%が新しく用いられる触媒である。上記のように、本発明の添加物は、新しい供給触媒に関して100%よりも少ない割合で反応器の中に混入することによって活性を制御するために使用される。この添加物は平衡触媒に入れ換える目的のものではなく、次第に活性を増加させ得る添加剤としてだけの目的で使用される。当業界の専門家には公知のように、活性は幾つかの因子、例えばガソリンへの変化率の増加、一層望ましいサイクルオイルの収率、および他のこの明確な生成物選択性上の利点によって測定することができる。さらに、活性が増大すれば、他の用途に使用した際の融通性が増加し、精油所の収益を改善することができる。

【0054】

本発明の触媒添加物は、新しい触媒または補充触媒の供給源とは異なった供給源からFCC反応器の触媒保存区域の中に直接加えることが好ましい。別法として、触媒反応器に入れる前に別の供給源から供給された補充用の触媒と混合することができる。いずれの方法においても、反応器の触媒保存区域の中に混入され添加剤の量は、所望の量だけ活性が増強されるよう広く変えることができる。添加物を補充触媒と予め混合し、この予備混合した新しい触媒を単一の供給源から供給することもできるが、このような方法は工程を変更する可能性を減少させ、また平衡触媒の活性を次第に増強して行く能力を減少させる。

【0055】

本発明はその最も広い態様において特に本明細書に詳細に説明した物理的および/または化学的性質を有する触媒に関するが、本発明は、ゼオライトおよび非ゼオライト性のマトリックス成分を有し、好ましくは過度に乾燥ガスおよび付着炭素を生成することなく活性が増強された新しいゼオライト/マトリックス触媒に対するFCC触媒添加物に関する。それ自身がゼオライトおよび非ゼオライト性のマトリックス粒子を含んで成る活性増強用の添加物を加えることは、例えば平衡触媒または補充触媒の希土類含量を増加させる方法、または平衡触媒または補充触媒のいずれかの上のゼオライトの表面積を増加させる方法、或いはまた別のゼオライト粒子を加えるような他の活性増強法に比べて利点があると思われる。ゼオライト/マトリックスの粒子状添加物はFCC触媒の保存区域と均一に混合する能力をもっている。平衡触媒の活性を増強するためにゼオライトおよび非ゼオライト性のマトリックスを含む触媒添加物を使用する利点は、コスト的に効率よくかつ融通性をもった方法でFCC系の熱収支を維持できることである。さらに、添加物を使用することにより他の生成物の収率および選択性に影響を与える増加した活性が使用できることに

10

20

30

40

50

より、さらに追加された操作上の融通性が得ることができる。

【0056】

本発明の好適な触媒添加物は、ゼオライトの結晶化したばかりのナトリウム・フォージャサイトに基づいて表して少なくとも40重量%、好ましくは50~65重量%のY-フォージャサイトを含む微小球体を含んで成っている。本明細書において使用されるY-フォージャサイトと言う言葉は、ナトリウム形においてBreckのZeolite Molecular Sieves, 369頁, 表4.90(1974)に記載された型のX線回折パターンを示し、またナトリウム形において(ゼオライトから結晶化用の母液を洗滌した後に)「Determination of the Unit Cell Size Dimension of a Faujasite Type Zeolite」(Designation D3942-80)と題するASTM標準法に記載された方法、またはそれと同等な方法で決定された結晶の単位格子の大きさが約24.75以下である合成フォージャサイト・ゼオライトを含むものとする。このY-フォージャサイトという言葉は、ナトリウム形のゼオライト、並びに公知の変性された形、例えば希土類またはアンモニウムでイオン交換された形および安定化された形を含むものとする。微小球体中のY-フォージャサイト・ゼオライトの割合は、ゼオライトがナトリウム形をしている場合に(微小球体の内部に含まれる結晶化用の母液を洗滌して除去した後に)、「Relative Zeolite Diffraction Intensities」(Designation D3906-80)と題するASTM標準法に記載された方法またはそれと同等な方法によって決定される。X線による測定を行う前に微小球体の平衡化を注意深く行うことが重要である。何故ならば、平衡化は結果に重要な影響を与えることができるからである。10
20

【0057】

図1は、添加物のマトリックスを誘導するのに使用された独特なアルミナ含有材料から得ることができる本発明の触媒添加物の特有の形態を示している。本発明の添加物の微小球体は、特に細孔容積が増加している点、マトリックス上のゼオライトの形態、および適度の表面積をもっている点に関し、従来のFCC触媒の微小球体とは実質的に異なった形態をもっている。これらの添加物の耐摩耗性は良好であり、SCT FCC処理条件下において効果がある。

【0058】

図1から分かるように、本発明の活性増強用添加物はマクロ多孔性のマトリックスを含み、その中でマトリックスのマクロ細孔は多孔性のマトリックスの平面構造の不規則な配置からつくられ、この構造では該平面の相対する表面がゼオライトの結晶で被覆されている。従って、添加剤のマクロ細孔は活性をもったゼオライトの結晶で被覆されている。図1においては、中間の多孔性をもった(mesoporous)マトリックス面がムライトの粒子からつくられている。添加剤のマクロ多孔性のために炭化水素が自由に入ることができ、またマクロ細孔の表面が増加しているためにこれらの炭化水素は触媒表面に接触することができる。重要なことは、炭化水素は妨害されずにゼオライトと接触することができ、これによって触媒添加物は非常に活性になり、ガソリンに対して選択性をもつようになることである。ゼオライトの結晶を結合剤および/またはマトリックスの内部に混入する従来の混入法によってつくられたゼオライト触媒は高度の多孔性をもつマトリックスをもっているが、結合剤の少なくとも一部はゼオライトの結晶を被覆するか、或いは他の方法によりそれを妨害している。本発明の微小球体の添加物においては、ゼオライトが結晶化した後に残留しているかもしれない少量の珪酸塩の他は、ゼオライトをマトリックスの表面にくっつける別の物理的な結合剤を必要としない。本発明の方法でつくられた微小球体の添加物は任意のゼオライト/マトリックス触媒のゼオライトに対して最高の到達性を与えると考えられる。30
40

【0059】

本発明においては、本発明の微小球体の添加物は、現在市販されている従来法のFCC触媒に比べ、付着炭素に対する選択性が低くガソリンに対する選択性が高いために高い変50

化率を与えることが見出だされた。驚くべきことには、本発明の触媒添加物は同様なまたはそれよりも高い多孔度と低い表面積をもつ従来の混入法による触媒の性能を確実に凌駕している。このことは、多孔度を付け加えただけでは不十分なことを示している。従って、本発明の新規構造をもった触媒添加物は、マクロ多孔性をもち、ゼオライトで被覆された巨大な細孔の壁と、ゼオライト層の実質的に後方にある中間的な多孔度または微小な多孔度のマトリックスの両方をもっているので、それが本発明の添加物がガソリン、LCOおよび付着炭素に対する選択性で優っている理由であると考えられる。本発明の添加物は十分に重質の炭化水素のクラッキングを行い、特に短い接触時間の処理の際に、塔底溜分のAPI重力を改善することができる。

【実施例】

10

【0060】

下記の実施例により本発明の添加物の製造法を例示する。これらの実施例は2001年9月21日に出願の出願中の共通に譲渡された米国特許第09/956,259号に提供されている。

【実施例1】

【0061】

メタカオリン(MK)30部、湿式媒質鍊磨したAnsillexTM93TM20部、1,050より高温で焼成された媒質鍊磨したHiOpqueTM顔料20部および1,050より高温で直接焼成し、微粉碎し、流体エネルギーで鍊磨したNuSurfTM30部を含有するミクロスフェアを調製した。焼成カオリンのこの混合物にN-bran^d(^R)のケイ酸ナトリウムから添加されたSiO₂15部を添加した。このミクロスフェアは酸で中和されなかった。メタカオリンの原料は焼成カオリン1kg当りColloid 211界面活性剤(Viking Industries, Atlanta, GA)3mlを含む水道水中55%の固体に処理された(made down)微粉碎粉末のMetamaxTMであった。空気駆動Cowlesミキサーをバッチ工程に使用し、そこで乾燥カオリンをすでに界面活性剤を含有した水に添加した。ミキサーが濃厚になった時はカオリンを、より緩徐に水に添加した。非常に膨張性のスラリーが形成されたが、混合を継続すると粘度を減少した。カオリンを緩徐に添加し、45分以上混合を継続すると、膨張性が通常の観察によってはもはや認められないスラリーをもたらした。

【0062】

20

媒質鍊磨されたAnsillexTM93TM顔料を50%および60%固体含量の商業的に製造されたスラリーの混合物から誘動した。これらのスラリー約7ガロン(26.4リットル)を4Lの攪拌媒質ミルの攪拌供給槽(Premier Mill Corp., Reading PA)中に入れた。各約4分間の滞留時間におけるミルの3回の通過により51%固体におけるレーザー散乱法(Horiba)により90%に1.66um未満を与えた。

【0063】

HiOpqueTMは離層されたカオリンから誘動された焼成顔料である。十分に結晶したムライトの最大収量を得るために、商業的に製造された顔料をコージライトのトレーおよび前以て加熱された高温電気炉を使用して2350°F(1288)で4時間、更に焼成した。次に炉の生成物を粉碎して、処理し(made down)、4工程で前記のように湿式媒質で鍊磨した粉末を形成した。最終生成物はレーザー散乱法で90%が<3.24umで、比重法により37%の固体であった。双方の湿式鍊磨スラリーは粘度が非常に低かった。

【0064】

40

NuSurfTMは離層水和カオリンの粗い画分である。この生成物をコージライトトレー中で4時間2350°F(1288)で焼成すると十分に結晶化したムライトの最大収量を得、粉碎し、次に90%で<8.51um粉末度まで空気で流体エネルギー鍊磨した(Micron Master Jet Pulverizer, Jet Pulverizer Co., Palmyra, NY)。この物質をCowlesミキサー中

50

に水道水および、乾燥カオリン 1 kg 当り 3 ml の C o l l o i d 211 を使用して 5 0 % 固体まで容易に処理されて (m a d e d o w n) 、非膨張性のスラリーを形成した。処理 (m a k e - d o w n) の容易性は、水和顔料が仮焼前に好ましく微粉碎されなかつかもしくは流体エネルギー鍊磨がアグリゲート (a g g r e g a t e s) を圧迫したことを見た。

【 0 0 6 5 】

4 成分のスラリーはそれぞれ、混合のために必要になるまでシールジャグ中でロールすることにより懸濁物中に維持された。

【 0 0 6 6 】

噴霧乾燥用スラリーを C o w l e s ミキサー中で前記のように、4 kg の総乾燥物に基づき 30 : 20 : 20 : 30 の比率の4種の成分のスラリーを混合することにより形成した。このスラリーに直接、N - b r a n d (R) ケイ酸ナトリウム 2 . 14 kg を添加して、ポンプで送り、噴霧乾燥するために十分に流体である 45 . 7 % の固体の混合物を形成した。物質は 700 psi で 0 . 6 mm の1個の流体ノズルを使用して、噴霧乾燥した。

【 0 0 6 7 】

噴霧時の物質は 0 . 71 g m / m l の A B D (見かけのかさ密度) を有し、3 . 9 % N a₂O もしくは SiO₂ として 13 . 1 % 結合剤を伴なって分析された。この生成物を開放コーナーライトトレーを使用して2時間、前以て加熱された炉内で 1500 °F (815 . 5) で直接焼成した。生成物は水銀多孔性測定により 40 ~ 20 , 000 の直径範囲で 0 . 356 c c / g m の細孔容量、76 um の A P S および 14 . 2 重量 % の酸 - 可溶性物 (米国特許第 5 , 023 , 220 号明細書 18 欄、59 行) および 0 . 71 g m / c c の A B D を有した。

[実施例 2]

【 0 0 6 8 】

M K 30 部、湿式媒質鍊磨された A n s i l e x 93^{T M} 20 部、1 , 050 より高温で焼成されたボールミル N u S u r f^{T M} 顔料 20 部および、1 , 050 より高温で焼成する前に水和顔料を微粉碎することにより調製された N u S u r f^{T M} ムライトアグリゲート 30 部、プラス N - b r a n d (R) ケイ酸ナトリウムから添加された SiO₂ 15 部を含有するミクロスフェアを調製した。ミクロスフェアを酸で中和した。

【 0 0 6 9 】

M K の原料は C 211 分散剤で 55 % 固体に処理された (m a d e d o w n) M e t a m a x^{T M} の第 2 のバッチであった。媒質鍊磨された A n s i l e x 93^{T M} は実施例 1 で調製されたものと同一スラリーであった。

【 0 0 7 0 】

ボールミル N u S u r f^{T M} ムライトは前以て加熱された炉内でコーナーライトトレー中で 2350 °F (1288) で 4 時間水和離層顔料を焼成することにより調製した。この物質を粉碎し、微粉碎し、次に 46 % 固体で湿式ボールミルした。最終生成物はレーザー散乱法により 90 % で < 2 um を伴なう低粘度のスラリーであった。

【 0 0 7 1 】

本実施例における N u S u r f^{T M} ムライトは、机上の空論構造物 (h o u s e o f c a r d s s t r u c t u r e) による高い細孔容量のアグリゲートの形成を確証するために調製した。 N u S u r f^{T M} 離層水和顔料を水および分散剤でスラリー化し、密に充填されたミクロスフェアに噴霧乾燥し、その後微粉碎すると低密度粉末を得た。この水和粉末をコーナーライトトレー中で 4 時間 2350 °F (1288) で焼成すると十分に粉末化されたムライトを形成した。生成物を粉碎し、粉末に微粉碎し、次に C o w l e s ミキサーを使用して焼成カオリン 1 kg 当り 4 ml の C 211 を使用して 50 % 固体に処理した。このスラリーは最初は非常に膨張性で希釈が困難であった。膨張性がもはや認められなくなるまで混合を継続した。レーザー散乱法による粉末度は 90 % で < 14 . 75 um であった。

10

20

30

40

50

【0072】

4成分のスラリーはそれぞれ、混合が必要とされるまで、シールジャグ中でロールすることにより懸濁液中に維持した。

【0073】

噴霧乾燥のためのスラリーはCowlesミキサー中で前記のように3.93kgの総乾燥物に基づき30:20:20:30比率の4成分のスラリーを混合することにより形成した。このスラリーに直接に、N-brand^(R)ケイ酸ナトリウム2.11kgを添加して、48%固体の混合物を形成し、それはポンプで送り、噴霧乾燥するのに十分に流体であった。物質を700psiで0.6mmの単一流体ノズルを使用して噴霧乾燥した。

10

【0074】

噴霧直後の物質は0.72gm/mlのABDを有し、4.01%Na₂Oもしくは13.5%SiO₂結合剤を伴なって分析された。スラリーのpHを約2.5と4の間に維持するために十分な40重量%のH₂SO₄を同時供給しながら、この生成物を冷たい攪拌水道水のバケツに噴霧乾燥後のミクロスフェアを供給することにより酸中和した。すべての固体を添加後に、pHをモニターし、10分間調整し、次に濾過し、ミクロスフェア1Kg当り約2ガロン(7.6リットル)の水道水で洗浄し、次に約350°F(177)で1晩乾燥した。

【0075】

酸中和ミクロスフェアを開放コージライトトレーを使用して前以て加熱された炉内で1500°F(816)で3時間直接焼成した。生成物は水銀多孔度測定により40~20,000範囲で0.402cc/gmの細孔容積、77umのAPSおよび14.4重量%の酸可溶性物および0.66gm/ccのABDを有した。

20

[実施例3]

【0076】

MK30部およびNuSurfTMムライトアグリゲート70部により例外的に高い細孔容量および異常に広いマクロ細孔をもつミクロスフェアを調製し、後者は1,050より高温で焼成する前に微粉碎により調製した。焼成力オリン混合物をN-brandTMケイ酸ナトリウムから添加されたSiO₂15部とともに噴霧乾燥した。このミクロスフェアを酸中和した。MK原料は実施例2中で処理されたMetamaxTMと同一バッチであった。NuSurfTMムライト(アグリゲート)もまた実施例2に対して処理したものと同一のバッチであった。2種のスラリーを混合の必要があるまでシールジャグ中にロールすることにより懸濁液中に維持した。

30

【0077】

乾燥噴霧のためのスラリーをCowlesミキサー中で前記のように総乾燥物に基づいて4.00kg上に30:70の比率で2成分のスラリーを混合することにより形成した。このスラリーにN-brand^(R)ケイ酸ナトリウム2.14Kgを添加して、48%固体の混合物を形成し、それはポンプ操作および噴霧乾燥するのに十分に流体であった。物質を700psiで0.6mmの単一流体ノズルを使用して噴霧乾燥した。

40

【0078】

噴霧直後の物質は0.56gm/mlのABDを有し、3.92%Na₂O、もしくは13.1%のSiO₂結合剤を伴なって分析された。この生成物を酸中和し、実施例2の方法により乾燥した。酸中和されたミクロスフェアを3時間にわたり開放コージライトトレーを使用して前以て加熱された炉内で1500°F(816)で直接焼成した。生成物は水銀多孔度合測定により40~20,000A直径範囲で0.407cc/gmの細孔容量そして20,000~40,000A直径範囲で更なる0.156cc/gm、86umAPSおよび0.53gm/ccのABDを伴なって10.6重量%の酸可溶性物を有した。

[実施例4~6]

【0079】

50

実施例 1 ~ 3 のミクロスフェアを 2 3 時間結晶化させて、通常の方法（米国特許第 4 , 4 9 3 , 9 0 2 号および 5 , 3 9 5 , 8 0 9 号明細書）により以下の結果を伴なうゼオライト Y を形成した。種結晶は米国特許第 4 , 6 3 1 , 2 6 3 号明細書に記載されている。

【 0 0 8 0 】

【表 2 】

表1

結晶化	実施例4	実施例5	実施例6
使用ミクロスフェア	実施例1	実施例2	実施例3
結晶化レシピ			
グラムMS	245.0	225.0	230.0
種結晶、グラム	171.9	157.9	161.4
N-BRAND, グラム	403.0	414.4	415.0
50%NaOH, グラム	66.8	90.6	87.6
H ₂ O, グラム	462.0	435.9	429.6
ナトリウムー形態の特性			
UCS, A	24.62	24.62	24.63
BET, m ² /gm	446	447	420
MSA, m ² /gm	66	69	54
ZSA, m ² /gm	380	379	366
Hg TPV, 40~20K, cc/gm	0.283	0.328	0.508
ローラー、重量%/時間	26	36	128

10

20

30

【 0 0 8 1 】

これらの物質の水銀細孔容量はインサイチューの結晶化の先行技術により与えられたものより著しく高い。次にナトリウム型の触媒を以下のように最終生成物にイオン交換させた。ナトリウム型触媒を、攪拌し、pHを調整するために 50% HNO₃ を滴下しながら、180°F (82.2) で 2.8~3.2 の pH で 27 重量% の硝酸アンモニウム溶液に添加した。すべての触媒を添加後に、スラリーを 15 分間攪拌し、濾過し、ケークを乾燥触媒重量の 2 倍の脱イオン水で洗浄した。27 重量% の硝酸アンモニウムに対する触媒の重量比が 1 : 2 であるこのような交換を 2 回実施した。次に試料を 180°F (82.2) で pH 4 で希土類交換すると約 3% REO を触媒上に生成した。この時点で Na₂O 含量は 1.8~1.9 wt % であり、先行技術の調製物よりも著しく低かった。

【 0 0 8 2 】

部分交換物質を乾燥し、次に、最初は 25 重量% の湿度を含みながら、カバーしたシリカトレー中で前以て加熱された炉内で 1150°F (566) で 2 時間焼成した。焼成後に、5 回（実施例 4）もしくは 3 回（実施例 5、6）アンモニウム交換法を繰り返し、次に 25% 湿度で 1150°F (566) で再度焼成して最終生成物を形成した。結果は以下のようである：

【 0 0 8 3 】

40

【表3】

表2

	実施例4	実施例5	実施例6
UCS, Å	24.52	24.51	24.48
ローラー、重量%／時間	20	47	
ABD VF, gm/cc	0.600	0.569	0.463
直径(Å)によるHg細孔容量			
40-200 Å	0.076	0.090	0.069
200-2000 Å	0.186	0.166	0.125
2000-20,000 Å	0.068	0.098	0.317
40-20,000 Å	0.329	0.353	0.511
BET, m ² /gm	383	361	299
MSA, m ² /gm	71	76	57
ZSA, m ² /gm	312	285	242
Al ₂ O ₃ , 重量%	41.8	43.8	43.5
SiO ₂ , 重量%	52.8	50.8	51.2
Na ₂ O, 重量%	0.1	0.1	0.21
Fe ₂ O ₃ , 重量%	0.54	0.47	0.4
TiO ₂ , 重量%	0.85	0.83	0.79
P ₂ O ₅ , ppm	400	300	300
REO, 重量%	2.92	2.41	2.58

10

20

30

【0084】

増加量の適当に前以て微粉碎された水和離層カオリンの使用はより多い細孔容量およびより広いマクロ細孔をもたらすことを認めることができる。実施例6の生成物のSEM映像が図1に示される。暗い部分は明らかに、離層顔料から誘動されたマトリックスのシートのランダムなもしくは「机上の空論(house of cards)」の形態により形成されるマクロ細孔である。より大きいゼオライトの結晶の間にはさまれた小さい顆粒はムライトの結晶として明確に同定された。ムライトマトリックスを被覆もしくは裏打ちしたより大きい結晶はゼオライトYとして明確に同定された。

【0085】

ムライトおよびスピネル双方を含有することは三相の細孔サイズの分配をもたらす。スピネルおよびムライト相に本質的な多孔性は水銀細孔サイズデータ中に見ることができ、これらのメソ細孔のマトリックスがそれらの上に成長するゼオライトにより閉塞されていないことを示す。これは100%蒸気中で1500°F(816)で4時間蒸気処理した最終生成物に得られた窒素履歴現象ループ(図2)内の減少容量により確認される。2件の比較実施例は米国特許第5,395,809号明細書から示される。

【実施例7】

【0086】

本実施例は広いマクロ細孔および優れた触媒性能を保持する、より低い表面積調製物に有用な粗いおよび微細なマトリックスのカオリンの混合物の使用につき説明する。

【0087】

カオリンをムライトおよびシリカに転化するための一連の短い試験実行を天然ガスで直接焼成される生産規模のロータリー焼成装置上で実施した。1例においては、米国特許第4,493,902号および第5,395,809号明細書により記載されたFCC触媒に対するマトリックスを形成するために焼成されたブックレット型粘土製品(NOKAR BTM)を製造しており、キャンペーンの最後には焼成装置の程度をムライトの収量を最大にするために上昇させた。生成物をパイロット噴霧乾燥作業のために回収した。後に、Ansilex 93TM(A93)顔料を製造する予定であった。A93は沈殿法により1umより微細な90%を有する灰色粘土から製造される。分別された(fraction

40

50

onated) 水和カオリンを噴霧乾燥し、次に低密度粉末に微粉碎した。A93 製造実行の直前に、焼成装置の程度を上昇させて、最初の生成物のムライト含量を可能な最大程度まで上昇させるように増加し、この生成物(「M93」)の試料を採取した。ずっと後に、この物質が実際ブックレット粘土および超微細水和カオリンの混合物から誘導されたことを決定した。混合物の正確な割合は決定できなかったが、Fe₂O₃、SEM および水の細孔容量の結果が、混合が実際に起ったことを証明した。M93 は X-線回折により完全結晶化ムライトに約 58% 転化された。

【0088】

ミクロスフェアはCowles ミキサー内で LHT 水和顔料スラリーの 33.3 部(乾燥物に基づいて)を水で希釈し、次に流体混合物を製造するための十分な分散物といっしょにバッチ法において乾燥 M93 の 66.7 部を添加することにより M93 混合焼成カオリン生成物から製造された。混合物は 50% 固体を含有したが、幾らかの残留膨張性を示した。スラリーを一列の円形開口部を有する車輪型噴霧装置をもつ噴霧乾燥装置に供給した。2.88 SiO₂ / Na₂O を有するケイ酸ナトリウム結合剤溶液 4.1 部(SiO₂ として)を噴霧装置のすぐ上流に配置された直列の固定ミキサーの入り口でスラリー中に注入された。

【0089】

ミクロスフェアを焼成して水和カオリンをメタカオリンに転化させたが、特徴的発熱反応には到達しなかった。Na₂O 含量は 1.40 重量 % であり、酸可溶性物は 14.72 重量 % であり、APS は 91 um、ABD は 0.6 gm / cc、そして 40 と 20,000 A 直径間の Hg 細孔容量は 0.520 gm / cc であった。

[実施例 8]

【0090】

実施例 7 のミクロスフェアを 22 時間結晶化して、通常の方法(米国特許第 4,493,902 号、第 5,395,809 明細書)によりゼオライト Y を形成し、表 3 に示すような結果を得た。

【0091】

【表 4】

表3

30

結晶化	実施例8
ミクロスフェア	実施例7
結晶化レシピ	
グラムMS	170.0
種結晶、グラム	109.7
N-BRANDグラム	398.3
50%NaOH、グラム	76.5
H ₂ O、グラム	418.3
反応生成物の特性	
UCS, A	24.62
BET, m ² /gm	464
MSA, m ² /gm	82
ZSA, m ² /gm	382
ローラー、重量%／時間	12

40

【0092】

ナトリウム - 形態の触媒を前記のように 1.75 重量 % の Na₂O および 3.14 重量 % REO にイオン交換し、前記のように焼成し、次に 0.23 重量 % の Na₂O に前記のようにアンモニウム交換し、次に前記のように焼成して、最終生成物を得た。最終生成物を開放石英管中で、1 気圧の蒸気中で 1500 °F (816) で 4 時間、蒸気処理した

50

。特性は表4に認められるようなものである。

[実施例9]

【0093】

これは比較例である。実質的に米国特許第5,395,809号明細書の方法により製造された、商業的に調製された触媒を得て、分析し、試験した。

[実施例10]

【0094】

これは比較例である。「GDO」の名称による FCC触媒の試料を分析し、試験した。製法は具体的には未知であるが、これはアルミニナムクロロヒドロール結合剤とともに製造され、底部留分クラッキングのために更なる顆粒アルミナとともに調製された取り込み触媒に対する当該技術分野の状態の代表であると推定される。

【0095】

【表5】

表4

	実施例8	実施例9	実施例10
UCS, Å	24.47	24.53	24.57
ローーラー、重量%／時間	14	5	
ABD VF, gm/cc	0.59	0.75	0.70
40-100 Å Hg PV	0.061	0.074	0.061
100-600 Å, Hg PV	0.139	0.024	0.073
600-20,000 Å, Hg PV	0.168	0.030	0.067
40-20,000 Å, Hg PV	0.368	0.129	0.201
BET, m ² /gm	377	402	222
MSA, m ² /gm	90	108	85
ZSA, m ² /gm	287	294	137
Al ₂ O ₃ , 重量%	40.30	31.9	50.7
SiO ₂ , 重量%	53.70	61.5	44.7
Na ₂ O, 重量%	0.23	0.28	0.14
Fe ₂ O ₃ , 重量%	0.69	0.27	0.62
TiO ₂ , 重量%	1.46	1.25	0.87
P ₂ O ₅	0.03	.08	0.1
REO, 重量%	2.85	3.00	1.96
100%蒸気中で4時間1500Fで蒸気処理後の特性			
BET, m ² /gm	249	241	133
MSA, m ² /gm	73.4	76	50
ZSA, m ² /gm	175.6	165	83
UCS, Å	24.34	24.33	24.29

[実施例11]

【0096】

灰色粘土析出物から誘導された分別された(fractionated)(沈降により90%が<1um)水和カオリンスラリーを噴霧乾燥し、米国特許第3,586,523号明細書に開示されたように微粉碎した。次に物質を米国特許第4,493,902号明細書の実施例4におけるように完全に転化されたカオリンに対して、X-線回折のライン強度により測定されたような十分に結晶化されたムライトへの工程の50%~80%だけそれを転化させるようにより高度の程度に焼成した。M93とも表わされる本物質の典型的な特性は比較物質とともに表5に挙げられる。

【0097】

FCC触媒マトリックス前駆体として使用された好ましい焼成カオリンは約57%未満

10

20

30

40

50

の固体、より好ましくは55%未満の固体、そしてもっとも好ましくは、48~52%の範囲の固体のISPパーセント固体を有する。これはすなわち、先行技術に使用された前駆体より高い水分細孔容量を有することを意味する。好ましいレーザー粉末度は90%が約10um未満であるので、適当なミクロスフェアを形成することができる。許容性のもっとも簡単な試験は充填バルク密度であり、これは約0.45g m / c c 未満、より好ましくは0.40g m / c c 未満でなければならない。充填バルク密度、非充填バルク密度、水銀容量およびISP固体はすべて相互に相關する。

【0098】

カオリン基材の物質はそれらが以前の条件に合う限りムライトインデックスのあらゆる値をもつことができるが、残留メソ細孔もしくは微小細孔マトリックスを生成するためにはそれは発熱反応(exotherm)を実質的に通過していなければならない。生成されたマトリックスの表面積およびモードの細孔直径は相対的なムライトのクリスタライトのサイズが変化するに従って緩やかに変化する。

【0099】

【表6】

表5
焼成生成物の典型的な特性

特性	ISP	レーザー散乱 粉末度	Hg細孔容量、 40~20,000 Å直径	充填バルク 密度
単位	%固体	90% < um	cc/gm	Gm/cc
M93, 実施例11	48~52%	9 ~ 10 um	1.4 ~ 1.5	0.38
M93, 実施例7	55%	7.89 um	1.13	0.45
A93、スピネル	48~52%	5 ~ 7 um	1.45	0.3
サチントン1	58%			0.48
NOKARB®, からのスピネル 実施例8	66%	19 um	0.73	0.69
サチントン2 '902からの ムライト 実施例4の方法	58.76%	10.66 um	0.93	0.55
A93、'902 からのムライト 方法: 2200°F 7時間	51.38%	9.66	1.159	0.53
CE鉱物ムライト	77%	117	非多孔質	1.66

【0100】

C211分散物とともに本実施例のM93を段階的Cowlesシステムを使用して水中LHT顔料の分散スラリーに連続的方法で添加した。添加速度は、混合されたスラリーが48~50%固体でM93焼成マトリックス前駆体の67部に対してLHT水和顔料33部を含むように調節された。次に混合物を噴霧乾燥してミクロスフェアを形成した。膨張性を調節し、噴霧性を改善するために必要に応じて更なる水分を添加した。スラリーを

10

20

30

40

50

車輪型噴霧装置をもつ噴霧乾燥機に供給した。2.88 SiO₂ / Na₂Oを有するケイ酸ナトリウム結合剤溶液4部(SiO₂として)を噴霧装置のすぐ上流に配置された直列の固定ミキサーの入り口でスラリー中に注入した。生成されたミクロスフェアを直火のロータリー焼成装置内で焼成して混合物中の水和カオリンを特徴的発熱反応には到達せずにメタカオリンに転化させた。

【0101】

Na₂O含量は1.73重量%であり、酸可溶性物は16.23重量%、APSは82um、ABDは0.47gm/cc、そして40と20,000A直径間のHg細孔容量は0.679gm/ccであった。

【0102】

ミクロスフェアは種結晶約950ガロン(3,591リットル)、30重量%回収され、濃縮された2ケイ酸ナトリウム8,612ガロン(32,553リットル)、19%NaOH 600ガロン(2,268リットル)、水938ガロン(3,545リットル)、前記のミクロスフェア23,8971bs(90,331kg)および更なるメタカオリンミクロスフェア3,2591bs(12,319kg)(これらの後者のミクロスフェアは実質的に米国特許第3,647,718号明細書に記載のように調製された)を使用してプラント規模の反応容器中で結晶化した。メタカオリンミクロスフェアの量は最終生成物の多孔度およびローラー摩耗を厳密に規格に対して調節するように選択された。この第2のミクロスフェアの残留物は遠心分離装置により大部分は除去されたと考えられる。

【0103】

結晶化生成物を濾過し、洗浄して過剰母液を除去し、約2.5%のNa₂Oおよび3%のREOにイオン交換し、ナトリウムを移動させ、しかし単位セルサイズを実質的に減少させないようにロータリー焼成装置中で焼成し、約0.2%のNa₂Oに再度アンモニウム交換し、次に再度焼成して、ゼオライト単位セルのサイズを減少した。これらの触媒の仕上げ法は以前に知られ、本作業のために修正なしで単に採用された。

[実施例12]

【0104】

実施例11の触媒を通常の FCC触媒の使用法に従って FCCユニットに提供した。ユニットには最新式供給ノズルおよび上昇管停止装置が備えられ、2.0~2.5秒の上昇管接触時間有した。実施例11の触媒の導入後、ユニットの転化が一定のコーカスにおいて3LV%だけ増加することが認められた。ガソリン収量は軽オレフィン類増加と同時に増加し、そしてもっとも重要なことには、底部留分のAPI重力が以前に認められなかったレベルまで減少した。底部留分クラッキングの改善はそれが乾燥ガス収量もしくはデルタコーカス中に不利益なしにもたらされたので、注目に値した。

【0105】

前記の開示を与えられたので、多数のその他の特徴物、修正物および改善物が当業者に明白になるであろう。従ってこれらその他の特徴物、修正物および改善物は本発明の一部であると考えられ、その範囲は以下の請求の範囲により決定することができる。

【図面の簡単な説明】

【0106】

【図1】実施例6でつくられた本発明のゼオライト微小球体の走査顕微鏡写真。

【図2】本発明の触媒添加物および対照の触媒の窒素による履歴ループを示すグラフ。

10

20

30

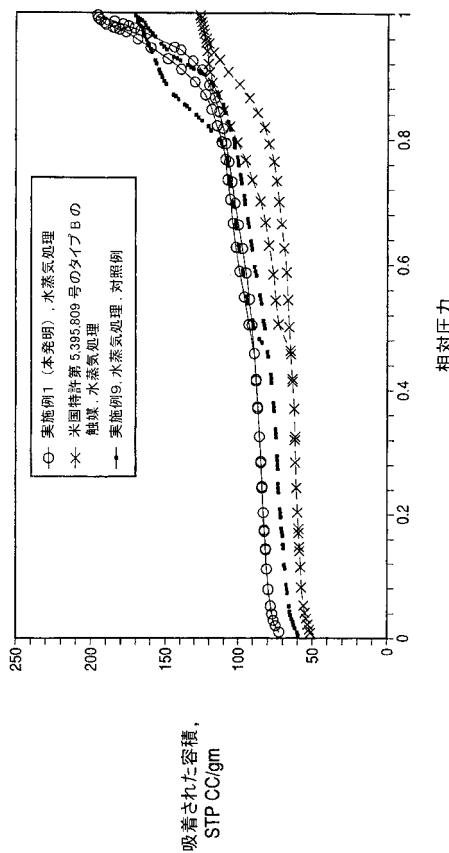
40

【図1】



Fig. 1

【図2】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 03/15745
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B01J29/08 B01J37/00 C10G11/05		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B01J C10G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02 24329 A (ENGELHARD CORP) 28 March 2002 (2002-03-28) the whole document ---	1-62
P, X	WO 03 020423 A (ENGELHARD CORP) 13 March 2003 (2003-03-13) the whole document ---	1-62
A	US 4 493 902 A (DURANTE VINCENT A ET AL) 15 January 1985 (1985-01-15) cited in the application the whole document -----	1-62
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>'E' earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>'X' document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>'Y' document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*& document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the International search 8 August 2003	Date of mailing of the International search report 19/08/2003	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax. (+31-70) 340-3016	Authorized officer Schoofs, B	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US 03/15745

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 0224329	A	28-03-2002	US 2002115556 A1		22-08-2002
			AU 9297101 A		02-04-2002
			CA 2422874 A1		28-03-2002
			WO 0224329 A2		28-03-2002
			US 2003136707 A1		24-07-2003
WO 03020423	A	13-03-2003	US 2003050181 A1		13-03-2003
			WO 03020423 A1		13-03-2003
US 4493902	A	15-01-1985	AU 577521 B2		29-09-1988
			AU 2502384 A		30-08-1984
			BR 8400877 A		02-10-1984
			CA 1218641 A1		03-03-1987
			DE 3483052 D1		04-10-1990
			DE 117545 T1		09-05-1985
			DE 308989 T1		08-02-1990
			EP 0117545 A2		05-09-1984
			EP 0308989 A1		29-03-1989
			IN 163191 A1		20-08-1988
			IN 165949 A1		17-02-1990
			JP 1903749 C		08-02-1995
			JP 6028733 B		20-04-1994
			JP 59206049 A		21-11-1984
			MX 171329 B		18-10-1993
			US 4606813 A		19-08-1986
			ZA 8401265 A		26-09-1984

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,M W,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

F ターム(参考) 4G069 AA02 AA03 AA08 AA12 BA07A BA07B BA10C BC02C BC16C BC38A
BD05C CC07 EA01Y EC02X EC02Y EC03X EC03Y EC06X EC06Y FA01
FB06 FB30 FB63 FC02 FC07 ZA04A ZA04B ZF02A ZF02B ZF05A
4H029 BA00 BB05 BD08