

明 細 書

発明の名称：

炭化水素油の接触分解触媒及び炭化水素油の接触分解方法

技術分野

[0001] 本発明は、炭化水素油の接触分解触媒及び炭化水素油の接触分解方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球環境意識の高まりや温暖化への対策が重要視されるようになり、自動車の排気ガスにおいても、環境に与える影響を考慮して、そのクリーン化が望まれるようになっている。自動車の排気ガスのクリーン化は、自動車の性能とガソリンの燃料組成に影響を受けることが一般的に知られており、特に石油精製産業においては、高品質なガソリンを提供することが求められている。

[0003] ガソリンは、原油の精製工程で得られる複数のガソリン基材を混合することによって製造されている。特に、重質炭化水素油の流動接触分解反応によって得られるガソリン留分（以下、適宜FCCガソリンと称する）は、ガソリンへの配合量が多く、ガソリンの品質に与える影響が非常に大きい。

[0004] 重質炭化水素油の接触分解反応は、石油精製工程で得られる低品位な重質油を接触分解することによって、軽質な炭化水素油へと変換する反応であるが、FCCガソリンを製造する際に、副生成物として、水素・コーク、液化石油ガス（Liquid Petroleum Gas（LPG））、中間留分である軽質分解軽油（Light Cycle Oil（LCO））とともに、重質留分として、重質分解軽油（Heavy Cycle Oil（HCO））や分解ボトム油（Slurry Oil（SLO））等のLCOよりも沸点の高い留分が生産される。

[0005] 一方、近年、石油需要の構造変化に伴い、石油化学原料となるプロピレンやエチレン等のライトオレフィンの増産が求められており、このライトオレ

フィンを製造する主な方法としては、熱分解装置や流動接触分解装置を用いて重質炭化水素油を分解する方法が挙げられる。

[0006] しかしながら、熱分解装置を用いた重質炭化水素油の分解法では、ライトオレフィンの収率が低く、また、原料油によってライトオレフィンの収率が大きく変動することから、現在の需要増加に対応することは困難である。

[0007] また、流動接触分解装置を用いた重質炭化水素油の分解法としては、Z S M-5等の酸性質の高いハイシリカゼオライトを触媒に添加し、F C Cガソリン中の軽質オレフィン分を増加させ、F C Cガソリンのオクタン価を向上させる方法が提案されているが（特許文献1（特開昭60-208395号公報）参照）、この方法では重質留分の得率も増加してしまい、効果的な分解反応を行い難いという技術課題が存在していた。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開昭60-208395号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 上記技術課題を解決するため、本発明者等が鋭意検討した結果、ソーダライトケージ構造を有するゼオライトを20～50質量%、シリカゾル由来のケイ素を SiO_2 換算で10～30質量%、第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムを $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算で0.1～21質量%、粘土鉱物を5～65質量%及び希土類金属を酸化物換算で0～10質量%含有する接触分解触媒により、重質留分の得率の増加を抑制しつつ、オクタン価が高いガソリン留分を高い得率で生産し得ることを見出した。

しかしながら、上記接触分解触媒は、プロピレン等のライトオレフィンを高い収率で生産する上では、さらなる改善を要するものであった。

[0010] このような状況下、本発明は、重質留分の得率の増加を抑制しつつ、オクタン価が高いガソリン留分を高い得率で生産することができるとともに、プ

ロピレンの含有率が高いLPGを高い得率で生産することができる炭化水素油の接触分解触媒を提供するとともに、該触媒を用いた炭化水素油の接触分解方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ソーダライトケージ構造を有するゼオライトを20～50質量%、シリカゾル由来のケイ素を SiO_2 換算で10～30質量%、第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムを $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算で0.1～2.1質量%、粘土鉱物を5～65質量%及び希土類金属を酸化物換算で0～10質量%含有する触媒造粒物Aと、ペンタシル型ゼオライトを1～70質量%含有する触媒造粒物Bとを含み、前記触媒造粒物Aの含有量が90～99.9質量%、前記触媒造粒物Bの含有量が0.1～10質量%であり、かつ、前記触媒造粒物Aを構成する第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムの $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算した質量／前記触媒造粒物Bを構成するペンタシル型ゼオライトの質量で表わされる質量比が0.015～3000である炭化水素油の接触分解触媒により、上記技術課題を解決し得ることを見出し、本知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

[0012] すなわち、本発明は、

(1) ソーダライトケージ構造を有するゼオライトを20～50質量%、シリカゾル由来のケイ素を SiO_2 換算で10～30質量%、第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムを $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算で0.1～2.1質量%、粘土鉱物を5～65質量%及び希土類金属を酸化物換算で0～10質量%含有する触媒造粒物Aと、

ペンタシル型ゼオライトを1～70質量%含有する触媒造粒物Bとを含み、

前記触媒造粒物Aの含有量が90～99.9質量%、前記触媒造粒物Bの含有量が0.1～10質量%であり、かつ、

前記触媒造粒物Aを構成する第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミ

ニウムの $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算した質量／前記触媒造粒物 B を構成するペンタシル型ゼオライトの質量で表わされる質量比が 0.015～3000 であることを特徴とする炭化水素油の接触分解触媒、

(2) 前記触媒造粒物 A が、前記ソーダライトケージ構造を有するゼオライト、前記第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウム及び前記希土類金属を、(前記第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムの $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算した含有量と前記希土類金属の酸化物換算した含有量との和)／前記ソーダライトケージ構造を有するゼオライトの含有量で表わされる比が、質量比で、0.003～1.55 となるように含む上記(1)に記載の炭化水素油の接触分解触媒、

(3) 上記(1)又は(2)に記載の炭化水素油の接触分解触媒と炭化水素油とを接触させることを特徴とする炭化水素油の接触分解方法を提供するものである。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、重質留分の得率の増加を抑制しつつ、オクタン価が高いガソリン留分を高い得率で生産することができるとともに、プロピレンの含有率が高い LPG を高い得率で生産することができる炭化水素油の接触分解触媒を提供することができるとともに、該触媒を用いた炭化水素油の接触分解方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] <炭化水素油の接触分解触媒>

先ず、本発明の炭化水素油の接触分解触媒について説明する。

本発明の炭化水素油の接触分解触媒は、ソーダライトケージ構造を有するゼオライトを 20～50 質量%、シリカゾル由来のケイ素を SiO_2 換算で 10～30 質量%、第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムを $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算で 0.1～2.1 質量%、粘土鉱物を 5～65 質量%及び希土類金属を酸化物換算で 0～10 質量%含有する触媒造粒物 A と、

ペンタシル型ゼオライトを 1～70 質量%含有する触媒造粒物 B とを含み

、
前記触媒造粒物Aの含有量が90～99.9質量%、前記触媒造粒物Bの含有量が0.1～10質量%であり、かつ、

前記触媒造粒物Aを構成する第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムの $Al_2O_3 \cdot 3P_2O_5$ 換算した質量/前記触媒造粒物Bを構成するペントシル型ゼオライトの質量で表わされる質量比が0.015～3000であることを特徴とするものである。

[0015] 本発明の炭化水素油の接触分解触媒を構成する触媒造粒物Aは、ソーダライトケージ構造を有するゼオライトを20～50質量%、シリカゾル由来のケイ素を SiO_2 換算で10～30質量%、第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムを $Al_2O_3 \cdot 3P_2O_5$ 換算で0.1～21質量%、粘土鉱物を5～65質量%及び希土類金属を酸化物換算で0～10質量%含有するものである。

[0016] 触媒造粒物A中に含有されるゼオライトは、ソーダライトケージ構造、すなわちアルミニウム及びケイ素四面体を基本単位とし、頂点の酸素をアルミニウム又はケイ素が共有することにより形成される立体的な正八面体の結晶構造の各頂点を切り落とした、四員環や六員環等により規定される十四面体結晶構造により構成される空隙を有し、このソーダライトケージ同士が結合する場所や方法が変化することによって、種々の細孔構造、骨格密度、チャンネル構造を有するゼオライトを形成する。

[0017] 上記ソーダライトケージ構造を有するゼオライトとしては、ソーダライト、A型ゼオライト、EMT、X型ゼオライト、Y型ゼオライト、安定化Y型ゼオライト等から選ばれる一種以上を挙げることができ、安定化Y型ゼオライトであることが好ましい。

[0018] 安定化Y型ゼオライトは、Y型ゼオライトを出発原料として合成され、Y型ゼオライトと比較して、結晶化度の劣化に対して耐性を示すものであり、一般には、Y型ゼオライトに対し高温での水蒸気処理を数回行った後、必要に応じて、塩酸等の鉱酸、水酸化ナトリウム等の塩基、フッ化カルシウム等

の塩、エチレンジアミン四酢酸等のキレート剤で処理することにより作製されてなるものである。

上記方法で得られた安定化Y型ゼオライトは、水素、アンモニウムあるいは多価金属から選ばれるカチオンでイオン交換された形で使用することができる。また、安定化Y型ゼオライトとして、より安定性に優れたヒートショック結晶性アルミノシリケートゼオライト（特許第2544317号公報参照）を使用することもできる。

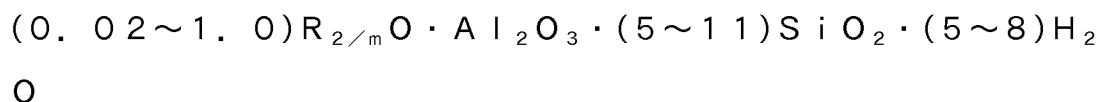
[0019] 安定化Y型ゼオライトとしては、

(I) 化学組成分析によるバルクの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が4～15で、好ましくは5～10であり、

(II) 単位格子寸法が $24.35 \sim 24.65 \text{ \AA}$ で、好ましくは $24.40 \sim 24.60 \text{ \AA}$ であり、

(III) ゼオライト内の全Al原子数に対するゼオライト骨格を形成するAl原子数の比（モル比）が $0.3 \sim 1.0$ で、好ましくは $0.4 \sim 1.0$ であるものが好ましい。

この安定化Y型ゼオライトは、天然のフォージャサイトと基本的に同一の結晶構造を有し、酸化物として下記組成式



（上記組成式において、Rは、Na、Kその他のアルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンを表し、mはRの原子価を表している）を有している。

[0020] 上記(I) 化学組成分析によるバルクのゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は、触媒造粒物Aの酸強度を示しており、上記モル比が大きいほど触媒造粒物Aの酸強度が強くなる。上記 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が4以上であることにより、重質炭化水素油の接触分解に必要な酸強度を得ることができ、その結果分解反応を好適に行うことができる。また、上記 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

モル比が1.5以下であることにより、触媒造粒物Aの酸強度が強くなり、必要な酸の数を確保でき、重質炭化水素油の分解活性を確保し易くなる。

[0021] 上記(II)ゼオライトの単位格子寸法は、ゼオライトを構成する単位ユニットのサイズを示すものであるが、上記単位格子寸法が2.4～3.5 Å以上であることにより、重質油の分解に必要なAl原子数が適当数となり、その結果分解反応を好適に行うことができる。上記単位格子寸法が2.4～6.5 Å以下であることにより、ゼオライト結晶の劣化を抑制しやすくなり、触媒の分解活性の低下を抑制しやすくなる。

[0022] 上記(III)ゼオライト内の全Al原子数に対するゼオライト骨格を形成するAl原子数の比(モル比)に関し、ゼオライト結晶を構成するAlの量が多くなりすぎると、ゼオライトの骨格から脱落した Al_2O_3 粒子が多くなり、強酸点を発現しないために接触分解反応が進行しなくなる場合があるが、ゼオライト内の全Al原子数に対するゼオライト骨格を形成するAl原子数の比(モル比)が0.3以上であることにより、上記現象を回避することができる。また、上記比が1.0に近い場合には、ゼオライト内のAlの多くがゼオライト単位格子に取り込まれていることを意味し、ゼオライト内のAlが強酸点の発現に効果的に寄与するため好ましい。

触媒造粒物Aは、上記ソーダライトケージ構造を有するゼオライトを用いることによって、所望の高分解活性を発揮することができる。

[0023] 上記(I)化学組成分析によるバルクのゼオライトの SiO_2/Al_2O_3 モル比は、誘導結合プラズマ(ICP)により測定することができる。

[0024] また、上記(II)安定化Y型ゼオライトにおける単位格子寸法は、X線回折装置(XRD)により測定することができる。

[0025] さらに、ゼオライト内の全Al原子数に対するゼオライト骨格を形成するAl原子数の比(モル比)は、化学組成分析によるバルクの SiO_2/Al_2O_3 比(I)及び単位格子寸法(II)から、下記数式(A)～(C)を用いて算出することができる(なお、数式(A)は、H. K. Beyer et al., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, (8

1), 2899 (1985). に記載の式を採用したものである)。

[0026] (A) $N_{Al} = (a_0 - 2.425) / 0.000868$

(数式 (A) において、 N_{Al} は単位格子あたりの Al 原子数 (個)、 a_0 は単位格子寸法 (nm)、2.425 は単位格子骨格内の全 Al 原子が骨格外に脱離したときの単位格子寸法 (nm)、0.000868 (nm/個) は実験により求めた計算値であり、 a_0 と N_{Al} について 1 次式で整理したとき ($a_0 = 0.000868 N_{Al} + 2.425$) の傾きを表している。)

(B) $(Si / Al) \text{ 計算式} = (192 - N_{Al}) / N_{Al}$

(数式 (B) において、 (Si / Al) 計算式はバルクのゼオライトにおける計算上の SiO_2 / Al_2O_3 モル比であり、 N_{Al} は数式 (A) により算出される単位格子あたりの Al 原子数 (個) であり、192 は Y 型ゼオライトの単位格子寸法あたりの Si 原子と Al 原子の原子数の総数 (個) である。)

(C) ゼオライト内の全 Al 原子数に対するゼオライト骨格を形成する Al 原子数の比 (モル比) = (化学組成分析によるバルクのゼオライトの SiO_2 / Al_2O_3 モル比) / (Si / Al) 計算式

(数式 (C) において、 (Si / Al) 計算式は数式 (B) により算出されるバルクのゼオライトにおける計算上の SiO_2 / Al_2O_3 モル比である。)

[0027] 本発明の接触分解触媒において、触媒造粒物 A は、ソーダライトケージ構造を有するゼオライトを 20～50 質量% 含むものであり、20～45 質量% 含むものであることが好ましく、20～40 質量% 含むものであることがより好ましい。

[0028] ソーダライトケージ構造を有するゼオライトの含有量が 20 質量% 以上であることにより、所望の分解活性を得ることができ、また、ソーダライトケージ構造を有するゼオライトの含有量が 50 質量% 以下であることにより、粘土鉱物や、シリカゾル由来のケイ素、第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウム等の結合剤由来成分を容易に所望量含有することができることから、触媒造粒物 A の強度や嵩密度を維持しつつ、接触分解装置を好適に運転することができる。

[0029] 本発明の接触分解触媒において、触媒造粒物Aは、シリカゾル由来のケイ素を SiO_2 換算で10～30質量%含む。

[0030] 本発明の接触分解触媒において、触媒造粒物A中に含まれる、シリカゾル由来のケイ素としては、種々の珪素化合物ゾル由来のケイ素を挙げることができるが、水溶性のシリカゾル由来のケイ素であることが好ましい。

シリカゾルには、幾つかの種類が知られており、コロイダルシリカを例に挙げれば、ナトリウム型、リチウム型、酸型等があるが、本発明はいずれの型のシリカゾル由来のケイ素を含むものであってもよい。

また、商業的規模で生産する場合には、希釈水ガラス水溶液と硫酸水溶液とを反応させて得られるシリカヒドロゾル由来のケイ素であってもよい。

[0031] 本発明の接触分解触媒において、触媒造粒物Aは、シリカゾル由来のケイ素を SiO_2 換算で10～30質量%含有するものであり、15～30質量%含有することが好ましく、15～20質量%含有することがより好ましい。

シリカゾル由来のケイ素の含有量が SiO_2 換算で10質量%以上であることにより、触媒造粒物Aの強度が保たれるため、触媒の散飛や、生成油中への混入等の好ましくない現象を回避することができ、また、シリカゾル由来のケイ素の含有量が SiO_2 換算で30質量%以下であることにより、使用量に見合った触媒性能の向上が認められ、経済的に有利となる。

[0032] 本発明の接触分解触媒において、触媒造粒物Aは、通常、シリカゾル由来のケイ素を酸化物の状態で含有している。

シリカゾルは触媒造粒物Aの製造時において、結合剤として使用されるものであり、触媒造粒物Aの調製時に加熱されて酸化されるものであるが、触媒造粒物Aの調製時にシリカゾルを使用することにより、造粒化（微粒子化）する際の成形性を向上させ、容易に球状化することができ、また、触媒造粒物Aの流動性及び耐摩耗性を容易に向上させることができる。

[0033] 本発明の接触分解触媒において、触媒造粒物Aは、第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムを $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算で0.1～21質量%含む。

[0034] 第一リン酸アルミニウムは、一般式 $[Al(H_2PO_4)_3]$ で示される水溶性の酸性リン酸塩であり、第一リン酸アルミニウム、モノリン酸アルミニウム又は重リン酸アルミニウムとも称される。

第一リン酸アルミニウムは加熱によって脱水され、水分を失うと、酸化物形態（リン酸アルミニウム酸化物（ $AlPO_4$ ））となって安定化する。また、第一リン酸アルミニウムは、他のアルミニウム源と比較して、水溶液中で多核錯体のポリマーとして存在しており、表面に多量の水酸基を含有しているため、強い結合力を発揮することができ、このため、触媒造粒物Aの結合剤として好適である。

また、触媒造粒物Aは、第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムを含有することによって、酸性質が変化して分解活性が向上する。

従って、触媒造粒物Aは、この第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムを含有するものであることによって、所期の高い分解活性を発揮するとともに、オクタン価の高い高品質なガソリン留分を製造することができる。

[0035] 本発明の接触分解触媒において、触媒造粒物Aは、第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムを、 $Al_2O_3 \cdot 3P_2O_5$ 換算で、0.1～21質量%含み、0.1～18質量%含むことが好ましく、0.3～15質量%含むことがより好ましく、0.5～8質量%含むことがさらに好ましい。

第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムの含有量が0.1質量%以上であることにより炭化水素油の分解活性が向上し、また、第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムの含有量が21質量%以下であることにより、使用量に見合った触媒性能の向上が認められ、かつ、オクタン価が高いガソリン留分を製造することができる。

[0036] 触媒造粒物Aにおいて、上記シリカゾルや第一リン酸アルミニウムは、触媒調製時に加熱処理されることによって触媒中に酸化物として含有されるものである。

触媒造粒物Aは、触媒調製時に結合剤としてアルミナゾル等の他の結合剤

を使用してもよく、この場合、触媒造粒物中にはアルミナゾルが酸化物として含有されることになる。

[0037] 上記アルミナゾルとしては、塩基性塩化アルミニウム $[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$ (ただし、 $0 < n < 6$ 、 $m \leq 10$)、無定形のアルミナゾル、擬ベーマイト型のアルミナゾル、市販のアルミナゾル、更にジブサイト、パイアライト、ベーマイト、ベントナイト、結晶性アルミナを酸溶液中に溶解させた粒子等を使用することができるが、好ましくは塩基性塩化アルミニウムである。

アルミナゾルも、加熱によって脱水され、水分を失うと、酸化物形態となって安定化する。

[0038] 本発明の接触分解触媒において、触媒造粒物Aは、粘土鉱物を5～65質量%含む。

[0039] 粘土鉱物としては、モンモリロナイト、カオリナイト、ハロイサイト、ベントナイト、アタパルガイト、ボーキサイト等を挙げることができる。

また、触媒造粒物Aにおいては、シリカ、シリカーアルミナ、アルミナ、シリカーマグネシア、アルミナーマグネシア、リンーアルミナ、シリカージルコニア、シリカーマグネシアーアルミナ等の通常の接触分解触媒に使用される公知の無機酸化物の微粒子を上記粘土鉱物と併用することもできる。

[0040] 本発明の接触分解触媒において、触媒造粒物Aは、粘土鉱物を5～65質量%含むものであり、5～60質量%含むものであることが好ましく、10～60質量%含むものであることがより好ましい。

粘土鉱物の含有割合が5質量%以上であることにより、触媒造粒物Aの触媒強度を向上させるとともに、触媒の嵩密度を維持して接触分解装置を好適に運転することができる。また、粘土鉱物の含有割合が65質量%以下であることにより、ソーダライトケージ構造を有するゼオライトや、シリカゾル由来のケイ素や第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウム等の結合剤由来成分を一定割合で含有させて、初期の分解活性を維持しつつ、所望量の結合剤の存在下に容易に触媒調製を行うことができる。

[0041] 本発明の接触分解触媒において、触媒造粒物Aは、希土類金属を酸化物換算で0～10質量%含む。

[0042] 希土類金属としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、ディスプロシウム、ホルミウム等から選ばれる一種以上を挙げることができ、これ等のうち、ランタン又はセリウムが好ましい。

触媒造粒物Aが希土類金属を含有することにより、ゼオライト結晶の崩壊を抑制し、触媒の耐久性を向上させることができる。

[0043] 本発明の接触分解触媒において、触媒造粒物Aは、任意成分として希土類金属を含むものであって、希土類金属を、酸化物換算で、0～10質量%含むものであり、0～7質量%含むものであることが好ましく、0.1～1.5質量%含むものであることがより好ましい。

触媒造粒物Aが希土類金属を酸化物換算で上記割合で含有するものであることにより、本発明に係る接触分解触媒が、高分解活性を発揮し得るとともに、オクタン価の高いガソリン留分を製造することができる。

[0044] 本発明の接触分解触媒において、触媒造粒物Aは、ソーダライトケージ構造を有するゼオライト、第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウム及び希土類金属を、「(第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムの $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算した含有量と希土類金属の酸化物換算した含有量との和) / ソーダライトケージ構造を有するゼオライトの含有量」で表わされる比が、質量比で、0.003～1.55となるように含むことが好ましく、0.01～1.0となるように含むことがより好ましく、0.01～0.5となるように含むことがさらに好ましい。

「(第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムの $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算した含有量と希土類金属の酸化物換算した含有量との和) / ソーダライトケージ構造を有するゼオライトの含有量」で表わされる比が、質量比で、0.003以上であることにより、希土類金属及び第一リン酸アルミニウムを含有することにより得られる効果を発揮しやすくなり、上記比が1.5

5以下であることにより、使用量に見合った触媒性能を発揮することができる。

本発明の接触分解触媒において、触媒造粒物Aは、本発明の目的を達成し得る限りにおいて、希土類金属以外の金属も含有してもよい。

[0045] 本発明の接触分解触媒において、触媒造粒物Aを構成するソーダライトケージ構造を有するゼオライトの含有量、シリカゾル由来のケイ素の SiO_2 換算した含有量、第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムを $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算した含有量、粘土鉱物の含有量及び希土類金属の酸化物換算した含有量は、触媒調製時に加えた各原料量から算出することができる。

[0046] 触媒造粒物Aの粒子径は、通常接触分解触媒に使用し得る粒子径であれば特に制限されないが、粒子径が $20 \sim 150 \mu\text{m}$ の範囲内にあるものが好ましい。

なお、上記粒子径は、筒井理化学器械株式会社製“ミクロ形電磁振動ふるい器 M-2型”により測定した値を意味するものとする。

[0047] 次に、触媒造粒物Aの調製方法について説明する。

触媒造粒物Aは、種々の方法で調製することができ、得ようとする触媒造粒物Aが希土類金属を含まないものである場合、例えば、ソーダライトケージ構造を有するゼオライト、シリカゾル、第一リン酸アルミニウム及び粘土鉱物をそれぞれ所定量含む水性スラリーを乾燥処理することにより調製することができる（以下、本調製方法を調製方法a-1と称する）。

また、得ようとする触媒造粒物Aが希土類金属を含むものである場合、触媒造粒物Aは、調製方法a-1において、さらに所定量の希土類金属源によるイオン交換処理を施すことにより調製することができる（以下、本調製方法を調製方法a-2と称する）。

[0048] 上記調製方法a-1及び調製方法a-2において、ソーダライトケージ構造を有するゼオライト、シリカゾル、第一リン酸アルミニウム、粘土鉱物及び希土類金属の具体例は、上述したとおりである。

[0049] 調製方法a-1においては、先ず、ソーダライトケージ構造を有するゼオ

ライト、シリカゾル、第一リン酸アルミニウム及び粘土鉱物を含む水性スラリーを調製する。

上記水性スラリーは、先ず、シリカゾルを水中に添加し、混合して、均一な結合剤水溶液を調製した後、第一リン酸アルミニウム、ソーダライトケージ構造を有するゼオライト及び粘土鉱物を添加し、混合することにより、目的とする均一な水性スラリーを得ることができる。

上記結合剤水溶液の調製時、予め水性スラリーに加える第一リン酸アルミニウムの一部又は全部を結合剤水溶液中に添加、混合してもよい。

上記水性スラリー中の固形分の含有割合は、5～60質量%が好ましく、10～50質量%がより好ましい。水性スラリー中の固形分の含有割合が上記範囲内であることにより、水性スラリーの乾燥時に蒸発させる水分量が適当量となり、簡便に乾燥を行うことができ、また、スラリーの粘度上昇を招くことなく、簡便に輸送することができる。

[0050] 調製方法a-1においては、上記水性スラリーを乾燥処理する。

水性スラリーの乾燥は、噴霧乾燥により行うことが好ましく、噴霧乾燥処理を施すことにより、微小球体（触媒あるいは触媒前駆体）を得ることができる。

上記噴霧乾燥は、噴霧乾燥装置により、200～600℃のガス入口温度、及び100～300℃のガス出口温度の条件下に行うことが好ましい。

噴霧乾燥により得られる微小球体は、20～150 μ mの粒子径、5～30質量%の水分を含有するものであることが適当である。

上記微小球体が過剰のアルカリ金属や可溶性の不純物等を含まないものである場合は、そのまま触媒造粒物Aとすることができる。

[0051] 調製方法a-1においては、上記乾燥処理して得られた微小球体に対し、さらに必要に応じて、公知の方法で洗浄処理及びイオン交換を行い、各種の原料から持ち込まれる過剰のアルカリ金属や可溶性の不純物等を除去してもよい。

[0052] 上記の洗浄処理は、具体的には、水又はアンモニア水により行うことがで

き、水又はアンモニア水で洗浄することにより、可溶性不純物の含有量を低減させることができる。

[0053] イオン交換処理は、具体的には、硫酸アンモニウム、亜硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、亜硫酸水素アンモニウム、チオ硫酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、ホスフィン酸アンモニウム、ホスホン酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、リン酸水素アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム、ギ酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウムなどのアンモニウム塩の水溶液によって行うことができ、このイオン交換によって微小球体に残存するナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属を低減させることができる。

[0054] 上記洗浄処理は、通常イオン交換処理に先立って行われるが、洗浄処理及びイオン交換処理が好適に施される限りにおいては、イオン交換処理を先に行ってもよい。

[0055] 上記洗浄処理及びイオン交換処理は、アルカリ金属の含有量及び可溶性不純物の含有量が所望量以下になるまで行うことが好ましく、アルカリ金属の含有量及び可溶性不純物の含有量が所望量以下であることにより、触媒活性を好適に高めることができる。

[0056] 調製方法 a-1 において、微小球体は、乾燥触媒基準で、アルカリ金属の含有量が、1.0質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましく、可溶性不純物の含有量が、2.0質量%以下であることが好ましく、1.5質量%以下であることがより好ましい。

[0057] 上記の洗浄処理及びイオン交換処理を施された微小球体は、再度乾燥処理することが好ましい。この乾燥処理は、100～500℃の温度の温度条件下、微小球体の水分含有量が1～25質量%になるまで行うことが好ましい。

[0058] 調製方法 a-1 においては、このようにして、目的とする触媒造粒物 A を調製することができる。

調製方法 a-1 においては、予め原料量を調整することにより、固形分換算で、ソーダライトケージ構造を有するゼオライト、シリカゾル由来のケイ素、第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウム及び粘土鉱物を所望量含有する触媒造粒物 A を調製することができる。

[0059] 触媒造粒物 A が希土類金属を含有するものである場合、調製方法 a-2 により調製することができる。

[0060] 調製方法 a-2 においては、調製方法 a-1 においてさらに所望量の希土類金属源によるイオン交換を行う。

[0061] 希土類金属源によってイオン交換される希土類金属としては、上述したものと同様のものを挙げることができ、希土類金属源としては、これ等希土類金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等を挙げることができる。

[0062] 希土類金属源によるイオン交換は、調製方法 a-1 によって、水性スラリーを乾燥処理して得られた微小球体や、さらに洗浄処理及びイオン交換処理を施された微小球体に対して施すことができる。

[0063] 上記微小球体に希土類金属源によるイオン交換を施して希土類金属を含有させる場合、従来公知の方法により行うことができる。例えば、希土類金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等の化合物の単独あるいは2種以上を含有する水溶液により、上記微小球体をイオン交換するか上記水溶液に上記微小球体を含浸させ、必要に応じて加熱することにより行うことができる。

[0064] 調製方法 a-2 において、希土類金属源によるイオン交換は、水性スラリーの調製前に、予めソーダライトケージ構造を有するゼオライトに対して施してもよい。

この場合、ソーダライトケージ構造を有するゼオライトは、いわゆる希土類金属修飾型のソーダライトケージ構造を有するゼオライトとなり、該希土類金属修飾型のソーダライトケージ構造を有するゼオライトを用いて水性スラリーを調製することになる。

[0065] ソーダライトケージ構造を有するゼオライトに希土類金属源によるイオン交換を施して希土類金属を含有させる場合も、従来公知の方法により行うこ

とができ、例えば、希土類金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等の化合物の単独あるいは2種以上を含有する水溶液により、乾燥状態あるいは湿潤状態にあるソーダライトケージ構造を有するゼオライトをイオン交換するか上記水溶液に上記微小球体を含浸させ、必要に応じて加熱することにより行うことができる。

[0066] 触媒造粒物Aが希土類金属を含有するものである場合、ゼオライト結晶の崩壊を抑制することができ、触媒の耐久性を高めることができる。

[0067] 調製方法a-2においては、このようにして、目的とする触媒造粒物Aを調製することができる。

調製方法a-2においては、予め原料量を調整することにより、固形分換算で、ソーダライトケージ構造を有するゼオライト、シリカゾル由来のケイ素、第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウム、粘土鉱物及び希土類金属を所望量含有する触媒造粒物Aを調製することができる。

[0068] 触媒造粒物Aは、接触分解用触媒として単独で使うことができ、特に流動接触分解用触媒として単独で使用するものであるが、本発明の接触分解触媒は、触媒造粒物Aとともにさらに触媒造粒物Bを所定量含むものであることにより、重質留分の得率増加を抑制しつつ、オクタン価が高いガソリン留分を高い得率で生産することができるとともに、プロピレンの含有率が高いLPGを高い得率で生産することができる。

[0069] 本発明の接触分解触媒は、ペンタシル型ゼオライトを1～70質量%含有する触媒造粒物Bを含む。

[0070] 触媒造粒物Bを構成するペンタシル型ゼオライトとしては、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-38、ZSM-48等が挙げられるが、ZSM-5であることが好ましい。

[0071] 触媒造粒物Bを構成するペンタシル型ゼオライトは、Si/Al原子比が40～800であるものが好ましく、40～500であるものがより好ましく、40～300であるものがさらに好ましい。

上記原子比が800以下であることにより十分なプロピレン増産効果を得やすくなる。また、上記原子比が40以上であることにより、効果的にオレフィンを増産することができ、かつ、ガソリン留分の過剰な分解を抑制することができる。

[0072] 触媒造粒物Bは、ペンタシル型ゼオライトを1質量%～70質量%含有するものであり、3～65質量%含有するものであることが好ましく、5～60質量%を含有するものであることがより好ましい。

ペンタシル型ゼオライトの含有量が1質量%以上であることにより、所望のプロピレン収率を達成することができ、また、ペンタシル型ゼオライトの含有量が70質量%以下であることにより、粘土鉱物や結合剤等の第三成分を所望量含有することが可能となり、触媒造粒物Bの強度の低下やの嵩密度の減少を抑制しつつ、接触分解装置を好適に運転することができる。

[0073] 触媒造粒物Bは、ペンタシル型ゼオライトとともに、結合剤由来成分、粘土鉱物、希土類金属等を含むものであってもよい。

[0074] 触媒造粒物B中に含有される結合剤由来成分としては、シリカゾル由来のケイ素や第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウム等を挙げることができる。

[0075] 上記結合剤として使用されるシリカゾルとしては、触媒造粒物Aの調製に使用されるものと同様のものを挙げることができる。

[0076] 触媒造粒物Bは、シリカゾル由来のケイ素を、 SiO_2 換算で、10～70質量%含有するものであることが好ましく、15～70質量%含有するものであることがより好ましく、15～65質量%含有するものであることがさらに好ましい。

[0077] 触媒造粒物Bにおいて、シリカゾル由来のケイ素の含有量が、 SiO_2 換算で10質量%以上であることにより、触媒造粒物Bの強度を好適に保持することができ、触媒の散飛や、生成油中への混入等の好ましくない現象を回避することができ、また、 SiO_2 換算で70質量%以下であることにより、使用量に見合った触媒性能を発揮することができることから、経済的に有利と

なる。

[0078] 触媒造粒物Bが、第一リン酸アルミニウムを含む場合、第一リン酸アルミニウムとしては、触媒造粒物Aの調製に使用されるものと同様のものを挙げることができる。

[0079] 触媒造粒物Bは、第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムを $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算で0～20質量%含有するものであることが好ましく、0.1～18質量%含有するものであることがより好ましく、0.1～10質量%含有するものであることがさらに好ましい。

[0080] 触媒造粒物Bは、結合剤由来成分として、アルミナゾル由来のアルミニウム等、他の結合剤に由来する成分を含んでもよい。

[0081] 触媒造粒物Bは、結合剤に由来する成分として、シリカゾル由来のケイ素を含むものであるか、シリカゾル由来のケイ素及び第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムを含むものであることが好ましい。

[0082] 触媒造粒物B中に含まれる粘土鉱物としては、上述した触媒造粒物A中に含まれるものと同様のものを挙げることができる。

[0083] 触媒造粒物Bは、粘土鉱物を10～85質量%含有するものであることが好ましく、10～80質量%含有するものであることがより好ましく、15～70質量%含有するものであることがさらに好ましい。

粘土鉱物の含有量が10質量%以上であることにより、触媒造粒物Bの強度や嵩密度の減少を抑制して、接触分解装置を好適に運転することができ、また、粘土鉱物の含有量が85質量%以下であることにより、ペントシル型ゼオライトや結合剤由来成分を所望量含有することができ、所望の分解活性を発揮しつつ、触媒造粒物Bの触媒強度を向上させることができる。

[0084] 触媒造粒物B中に含まれる希土類金属としては、上述した触媒造粒物A中に含まれるものと同様のものを挙げることができる。

[0085] 触媒造粒物Bが希土類金属を含有することにより、ペントシル型ゼオライト結晶の崩壊を抑制することができ、触媒造粒物Bの耐久性を高めることができる。

[0086] 本発明の接触分解触媒において、触媒造粒物Bを構成するペントシル型ゼオライトの含有量や、必要に応じて加えられるシリカゾル由来のケイ素の SiO_2 換算した含有量、第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムを $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算した含有量、粘土鉱物の含有量及び希土類金属の酸化物換算した含有量等の成分量は、触媒調製時に加えた各原料量から算出することができる。

[0087] 触媒造粒物Bの粒子径は、通常接触分解触媒に使用し得る粒子径であれば特に制限されないが、粒子径が $20 \sim 150 \mu\text{m}$ の範囲内にあるものが好ましい。

なお、上記粒子径は、筒井理化学器械株式会社製“ミクロ形電磁振動ふるい器 M-2型”により測定した値を意味するものとする。

[0088] 次に、触媒造粒物Bの調製方法について説明する。

触媒造粒物Bは、種々の方法で調製することができ、得ようとする触媒造粒物Bが希土類金属を含まないものである場合、例えば、ペントシル型ゼオライトを含み、さらに所望により、シリカゾルや第一リン酸アルミニウム等の結合剤や粘土鉱物をそれぞれ所定量含む水性スラリーを乾燥処理することにより調製することができる（以下、本調製方法を調製方法b-1と称する）。

また、得ようとする触媒造粒物Bが希土類金属を含むものである場合は、調製方法b-1において、さらに所定量の希土類金属源によるイオン交換を行うことにより調製することができる（以下、本調製方法を調製方法b-2と称する）。

[0089] 上記調製方法b-1及び調製方法b-2において、水性スラリーに含まれるペントシル型ゼオライトや、必要に応じて加えられるシリカゾル、第一リン酸アルミニウム、粘土鉱物及び希土類金属の具体例は、上述したとおりである。

[0090] 調製方法b-1においては、まず、ペントシル型ゼオライトを含み、さらに所望により、シリカゾルや第一リン酸アルミニウム等の結合剤や粘土鉱物

を含む水性スラリーを調製する。

上記水性スラリーは、例えば、シリカゾルを水中に添加し、混合して、均一な結合剤水溶液を調製した後、第一リン酸アルミニウム、ペントシル型ゼオライト及び粘土鉱物を添加し、混合することにより、目的とする均一な水性スラリーを得ることができる。

上記結合剤水溶液の調製時、水性スラリーに加える第一リン酸アルミニウムの一部又は全部を予め結合剤水溶液に添加、混合しておいてもよい。

上記水性スラリー中の固形分の含有割合は、5～60質量%が好ましく、10～50質量%がより好ましい。水性スラリー中の固形分の含有割合が上記範囲内であることにより、水性スラリーの乾燥時に蒸発させる水分量が適当量となり、簡便に乾燥を行うことができ、また、スラリーの粘度上昇を招くことなく、簡便に輸送することができる。

[0091] 調製方法b-1においては、上記水性スラリーを乾燥処理する。

水性スラリーの乾燥は、噴霧乾燥により行うことが好ましく、噴霧乾燥処理を施すことにより、微小球体（触媒あるいは触媒前駆体）を得ることができる。

上記噴霧乾燥は、噴霧乾燥装置により、200～600℃のガス入口温度、及び100～300℃のガス出口温度の条件下に行うことが好ましい。

噴霧乾燥により得られる微小球体は、20～150 μ mの粒子径、5～30質量%の水分を含有するものであることが適当である。

上記微小球体が過剰のアルカリ金属や可溶性の不純物等を含まないものである場合は、そのまま触媒造粒物Bとすることができる。

[0092] 調製方法b-1においては、上記乾燥処理して得られた微小球体に対し、さらに必要に応じて、公知の方法で洗浄処理及びイオン交換を行い、各種の原料から持ち込まれる過剰のアルカリ金属や可溶性の不純物等を除去してもよい。

[0093] 上記の洗浄処理は、具体的には、水又はアンモニア水により行うことができ、水又はアンモニア水で洗浄することにより、可溶性不純物の含有量を低

減させることができる。

[0094] イオン交換処理は、具体的には、硫酸アンモニウム、亜硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、亜硫酸水素アンモニウム、チオ硫酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、ホスフィン酸アンモニウム、ホスホン酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、リン酸水素アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム、ギ酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウムなどのアンモニウム塩の水溶液によって行うことができ、このイオン交換によって微小球体に残存するナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属を低減させることができる。

[0095] 上記洗浄処理は、通常イオン交換処理に先立って行われるが、洗浄処理及びイオン交換処理が好適に施される限りにおいては、イオン交換処理を先に行ってもよい。

[0096] 上記洗浄処理及びイオン交換処理は、アルカリ金属の含有量及び可溶性不純物の含有量が所望量以下になるまで行うことが好ましく、アルカリ金属の含有量及び可溶性不純物の含有量が所望量以下であることにより、触媒活性を好適に高めることができる。

[0097] 調製方法b-1において、微小球体は、乾燥触媒基準で、アルカリ金属の含有量が、1.0質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましく、可溶性不純物の含有量が、2.0質量%以下であることが好ましく、1.5質量%以下であることがより好ましい。

[0098] 上記の洗浄処理及びイオン交換処理を施された微小球体は、再度乾燥処理することが好ましい。この乾燥処理時は、100～500℃の温度の温度条件下、微小球体の水分含有量が1～25質量%になるまで行うことが好ましい。

[0099] 調製方法b-1においては、このようにして、目的とする触媒造粒物Bを調製することができる。

調製方法b-1においては、予め原料量を調整することにより、固形分換

算で、ペンタシル型ゼオライトや、所望により含有されるシリカゾル由来のケイ素、第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウム、粘土鉱物等を所望量含有する触媒造粒物Bを調製することができる。

[0100] 触媒造粒物Bが希土類金属を含有するものである場合、調製方法b-2により調製することができる。

[0101] 調製方法b-2においては、調製方法b-1においてさらに希土類金属源によるイオン交換を行う。

[0102] 希土類金属源によってイオン交換される希土類金属としては、上述したものと同様のものを挙げることができ、希土類金属源としては、これ等希土類金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等を挙げることができる。

[0103] 希土類金属源によるイオン交換は、調製方法b-1によって、水性スラリーを乾燥処理して得られた微小球体や、さらに洗浄処理及びイオン交換処理を施された微小球体に対して施すことができる。

[0104] 上記微小球体に希土類金属源によるイオン交換を施して希土類金属を含有させる場合、従来公知の方法により行うことができる。例えば、希土類金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等の化合物の単独あるいは2種以上を含有する水溶液により、上記微小球体をイオン交換するか上記水溶液に上記微小球体を含浸させ、必要に応じて加熱することにより行うことができる。

[0105] 調製方法b-2において、希土類金属源によるイオン交換は、水性スラリーの調製前に、予めペンタシル型構造を有するゼオライトに対して施してもよい。

この場合、ペンタシル型構造を有するゼオライトは、いわゆる希土類金属修飾型のペンタシル型構造を有するゼオライトとなり、該希土類金属修飾型のペンタシル型構造を有するゼオライトを用いて水性スラリーを調製することになる。

[0106] ペンタシル型構造を有するゼオライトに希土類金属源によるイオン交換を施して希土類金属を含有させる場合も、従来公知の方法により行うことができ、例えば、希土類金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等の化合物の単

独あるいは2種以上を含有する水溶液により、乾燥状態あるいは湿潤状態にあるペンタシル型構造を有するゼオライトをイオン交換するか上記水溶液に上記微小球体を含浸させ、必要に応じて加熱することにより行うことができる。

[0107] 触媒造粒物Bが希土類金属を含有するものである場合、ゼオライト結晶の崩壊を抑制することができ、触媒の耐久性を高めることができる。

[0108] 調製方法b-2においては、このようにして、目的とする触媒造粒物Bを調製することができる。

調製方法b-2においては、予め原料量を調整することにより、固形分換算で、ペンタシル型ゼオライト及び希土類金属や、所望により含まれるシリカゾル由来のケイ素、第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウム、粘土鉱物等を所望量含有する触媒造粒物Bを調製することができる。

[0109] 触媒造粒物Bは、接触分解用触媒として単独で使うことができ、特に流動接触分解用触媒として単独で使し得るものであるが、本発明の接触分解触媒は、触媒造粒物Bとともにさらに触媒造粒物Aを所定量含むものであることにより、重質留分の得率増加を抑制しつつ、オクタン価が高いガソリン留分を高い得率で生産することができるとともに、プロピレンの含有率が高いLPGを高い得率で生産することができる。

[0110] 本発明の接触分解触媒において、触媒造粒物Aの含有量は、90～99.9質量%であり、90～99.5質量%であることが好ましく、90～99質量%であることがより好ましい。

また、本発明の接触分解触媒において、触媒造粒物Bの含有量は、0.1～10質量%であり、0.5～10質量%であることが好ましく、1～10質量%であることがより好ましい。

[0111] 本発明の接触分解触媒において、触媒造粒物Aの含有割合が上記範囲内にあることにより、重質留分の得率増加を抑制しつつ、オクタン価の高いガソリン留分を得ることができる。

[0112] 本発明の接触分解触媒において、触媒造粒物Bの含有割合が0.1質量%

以上であることにより、接触分解処理時にプロピレンを効果的に増産することができる。また、触媒造粒物Bの含有割合が10質量%以下であることにより、触媒の使用量に見合ったプロピレン増産効果が認められる。

[0113] 本発明の接触分解触媒は、触媒造粒物Aおよび触媒造粒物Bを合計で、90.1～100質量%含有するものであることが好ましく、90.5～100質量%含有するものであることがより好ましく、91.0～100質量%含有するものであることが更により好ましく、100質量%（触媒造粒物Aおよび触媒造粒物Bのみを）含有するものであることが最も好ましい。

本発明の接触分解触媒は、触媒造粒物Aおよび触媒造粒物Bを上記範囲で含むことにより、接触分解処理時において、重質留分の得率増加を抑制しつつ、オクタン価の高いガソリン留分を容易に得ることができるとともに、プロピレンをより効果的に増産することができる。

[0114] 本発明の接触分解触媒において、「触媒造粒物Aを構成する第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムの $Al_2O_3 \cdot 3P_2O_5$ 換算した質量／触媒造粒物Bを構成するペンタシル型ゼオライトの質量」で表わされる質量比は、0.015～3000であり、0.075～2000であることが好ましく、0.15～1000であることがより好ましい。

[0115] 本発明の接触分解触媒において、「触媒造粒物Aを構成する第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムの $Al_2O_3 \cdot 3P_2O_5$ 換算した質量／触媒造粒物Bを構成するペンタシル型ゼオライトの質量」で表わされる質量比が上記範囲内にあることにより、重質留分の得率増加を抑制しつつ、プロピレンの含有率の高いLPGを生産することができる。

[0116] 本発明の接触分解触媒は、触媒造粒物Aと触媒造粒物Bとを、上記含有割合となるようにそれぞれ所望量混合することにより調製することができる。

[0117] 本発明によれば、重質留分の得率増加を抑制しつつ、オクタン価が高いガソリン留分を高い得率で生産することができるとともに、プロピレンの含有率が高いLPGを高い得率で生産することができる炭化水素油の接触分解触媒を提供することができる。このため、本発明の炭化水素油の接触分解触媒

は、流動接触分解用触媒として好適に使用することができる。

[0118] 次に、本発明の炭化水素油の接触分解方法について説明する。

本発明の炭化水素油の接触分解方法は、本発明の炭化水素油の接触分解触媒と炭化水素油とを接触させることを特徴とするものである。

[0119] 本発明の接触分解方法において、接触分解される炭化水素油としては、ガソリンの沸点以上の温度で沸騰する炭化水素油（炭化水素混合物）を挙げることができる。

このガソリン沸点以上の温度で沸騰する炭化水素油としては、原油の常圧あるいは減圧蒸留で得られる軽油留分や常圧蒸留残渣油及び減圧蒸留残渣油等を挙げることができ、もちろんコーカー軽油、溶剤脱瀝油、溶剤脱瀝アスファルト、タールサンド油、シェールオイル油、石炭液化油、G T L（G a s t o L i q u i d s）油、植物油、廃潤滑油、廃食油等も挙げることができる。更に、上記炭化水素油としては、当業者に周知の水素化处理、即ちN i - M o系触媒、C o - M o系触媒、N i - C o - M o系触媒、N i - W系触媒などの水素化处理触媒の存在下、高温・高圧下で水素化脱硫した水素化处理油も挙げることができる。

[0120] 商業的規模での炭化水素油の接触分解処理は、通常、垂直に据え付けられたクラッキング反応器と触媒再生器との2種の容器からなる接触分解装置に、本発明に係る接触分解触媒を連続的に循環させることにより行うことができる。

すなわち、触媒再生器から供給される高温の再生触媒を、クラッキング反応器中で炭化水素油と混合して接触させ、上記触媒をクラッキング反応器の上方向に導きつつ、炭化水素油を分解する。次いで、上記炭化水素油を接触分解することにより表面に析出したコークによって失活した触媒を、分解生成物から分離し、ストリップング後、触媒再生器に供給する。触媒再生器に供給された失活した接触分解触媒は、該触媒上のコークを空気燃焼により除去、再生した後、再びクラッキング反応器に循環する。

一方、接触分解反応により得られたクラッキング反応器内の分解生成物は

、ドライガス、LPG、ガソリン留分、LCO、重質留分のような1種以上の留分に分離する。もちろん、分解生成物から分離したLCOや重質留分の一部あるいは全部を、クラッキング反応器内に再循環させて分解反応をさらに進めてもよい。

[0121] クラッキング反応器の運転条件としては、反応温度が400～600℃であることが好ましく、450～550℃であることがより好ましく、反応圧力が常圧～0.49MPa（5kg/cm²）であることが好ましく、常圧～0.29MPa（3kg/cm²）であることがより好ましく、本発明に係る接触分解触媒／炭化水素油の質量比が2～20であることが好ましく、4～15であることがより好ましい。

[0122] クラッキング反応器における反応温度が400℃以上であると、炭化水素油の分解反応が進行して、分解生成物を好適に得ることができる。また、クラッキング反応器における反応温度が600℃以下であると、分解により生成するドライガスやLPGなどの軽質ガス生成量を軽減することができ、目的物のガソリン留分の収率を相対的に増大させることができるため経済的である。

[0123] クラッキング反応器における反応圧力が0.49MPa以下であると、モル数が増加する分解反応の進行が阻害されにくい。また、クラッキング反応器における本発明に係る接触分解触媒／原料炭化水素油の質量比が2以上であると、クラッキング反応器内の触媒濃度を適度に保つことができ、原料炭化水素油の分解が好適に進行する。クラッキング反応器における本発明に係る接触分解触媒／原料炭化水素油の質量比が20以下である場合も、炭化水素油の分解反応が効果的に進行し、触媒濃度の上昇に見合った分解反応を進行させることができる。

[0124] 本発明によれば、オクタン価が高いガソリン留分を高い得率で生産することができるとともに、プロピレンの含有率が高いLPGを高い得率で生産することができる炭化水素油の接触分解触媒を用いた炭化水素油の接触分解方法を提供することができる。このため、本発明の炭化水素油の接触分解方法

は、炭化水素油の流動接触分解方法として、好適に実施することができる。

実施例

[0125] 以下、本発明を実施例により説明するが、これらは例示であって、本発明はこれら実施例によりなんら制限されるものではない。

[0126] <触媒調製>

以下、触媒 A 1 ～触媒 A 1 3、比較触媒 α 1 ～比較触媒 α 5、及び触媒 B 1 ～触媒 B 5 の調製例を示す。ここで、触媒 A 1 ～触媒 A 1 3 は触媒造粒物 A に相当し、比較触媒 α 1 ～比較触媒 α 5 は比較触媒の造粒物に相当し、触媒 B 1 ～触媒 B 5 は触媒造粒物 B に相当する。

なお、以下の実施例および比較例で使用する、触媒造粒物 A（触媒 A 1 ～触媒 A 1 3）を適宜「触媒 A」と称するものとし、比較触媒（比較触媒 α 1 ～比較触媒 α 5）を適宜「比較触媒 α 」と称するものとし、触媒造粒物 B（触媒 B 1 ～触媒 B 5）を適宜「触媒 B」と称するものとする。

以下の調製例においては、ソーダライトケージ構造を有するゼオライトとして表 1 の物性を有する安定化 Y 型ゼオライトを使用するとともに、結合剤として SiO_2 濃度 29.0 質量%のシリカゾル、粘土鉱物としてカオリナイト、第一リン酸アルミニウムとして $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算濃度 46.2 質量%であるものをそれぞれ使用した。

[0127] [表1]

シリカ／アルミナ比（モル比）	7.0
単位格子寸法（Å）	24.55
骨格内 A 1／全 A 1（モル比）	0.77

[0128]（触媒 A 1 の調製）

上記シリカゾル 20 g（乾燥基準、 SiO_2 換算量）を 25%硫酸で希釈し、攪拌することによりシリカゾルの水溶液を得た。一方、表 1 の物性を有する安定化 Y 型ゼオライト 20 g（乾燥基準）に蒸留水を加え、ゼオライトスラリーを調製した。上記シリカゾルの水溶液に、上記カオリナイト 59.9

g（乾燥基準）と、上記第一リン酸アルミニウム 0.1 g（乾燥基準、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算量）とを加えて混合し、更に上記ゼオライトスラリーを添加し、10分間攪拌混合して水性スラリーを調製した。

得られた水性スラリーを210℃の入口温度、及び140℃の出口温度の条件で噴霧乾燥し、触媒前駆体である微小球体を得た。次いで60℃に加温された5質量%硫酸アンモニウム水溶液3リットル（以下、「L」と記すこともある）で2回イオン交換し、更に3Lの蒸留水で洗浄し、乾燥機中110℃で一晩乾燥することにより、目的とする触媒A1を得た。

[0129]（触媒A2の調製）

上記シリカゾル20g（乾燥基準、 SiO_2 換算量）を25%硫酸で希釈し、攪拌することによりシリカゾルの水溶液を得た。一方、表1の物性を有する安定化Y型ゼオライト30.0g（乾燥基準）に蒸留水を加え、ゼオライトスラリーを調製した。上記シリカゾルの水溶液に、上記カオリナイト48.7g（乾燥基準）と、上記第一リン酸アルミニウム1.0g（乾燥基準、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算量）とを加えて混合し、更に上記ゼオライトスラリーを添加し、10分間攪拌混合して水性スラリーを調製した。

得られた水性スラリーを210℃の入口温度、及び140℃の出口温度の条件で噴霧乾燥し、触媒前駆体である微小球体を得た。次いで60℃に加温された5質量%硫酸アンモニウム水溶液3Lで2回イオン交換し、更に3Lの蒸留水で洗浄し、乾燥機中110℃で一晩乾燥することにより、中間体1を得た。

中間体1に希土類金属として0.3g（乾燥基準、酸化物換算量）のランタンを含有するようイオン交換処理することにより、目的とする触媒A2を得た。

[0130]（触媒A3の調製）

ソーダライトケージ構造を有する安定化Y型ゼオライトの添加量を40.0g（乾燥基準）に変更するとともに、第一リン酸アルミニウムの添加量を5.0g（乾燥基準）、粘土鉱物であるカオリナイトの添加量を30.0g

(乾燥基準)に変更し、さらにランタンの含有量が5.0 g (乾燥基準、酸化物換算量)になるようにイオン交換した以外は触媒A2の調製方法と同様の方法で調製することにより、目的とする触媒A3を得た。

[0131] (触媒A4の調製)

ソーダライトケージ構造を有する安定化Y型ゼオライトの添加量を40.0 g (乾燥基準)、粘土鉱物であるカオリナイトの添加量を39.9 g (乾燥基準)に変更した以外は触媒A1の調製方法と同様の方法で調製することにより、目的とする触媒A4を得た。

[0132] (触媒A5の調製)

ソーダライトケージ構造を有する安定化Y型ゼオライトの添加量を40.0 g (乾燥基準)、第一リン酸アルミニウムの添加量を0.5 g (乾燥基準、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算量)、粘土鉱物であるカオリナイトの添加量を39.5 g (乾燥基準)に変更した以外は触媒A1の調製方法と同様の方法で調製することにより、目的とする触媒A5を得た。

[0133] (触媒A6の調製)

ソーダライトケージ構造を有する安定化Y型ゼオライトの添加量を40.0 g (乾燥基準)、第一リン酸アルミニウムの添加量を1.0 g (乾燥基準、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算量)、粘土鉱物であるカオリナイトの添加量を39.0 g (乾燥基準)に変更した以外は触媒A1の調製方法と同様の方法で調製することにより、目的とする触媒A6を得た。

[0134] (触媒A7の調製)

ソーダライトケージ構造を有する安定化Y型ゼオライトの添加量を40.0 g (乾燥基準)、第一リン酸アルミニウムの添加量を21.0 g (乾燥基準、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算量)、粘土鉱物であるカオリナイトの添加量を19.0 g (乾燥基準)に変更した以外は触媒A1の調製方法と同様の方法で調製することにより、目的とする触媒A7を得た。

[0135] (触媒A8の調製)

ソーダライトケージ構造を有する安定化Y型ゼオライトの添加量を40.

0 g (乾燥基準)、第一リン酸アルミニウムの添加量を 10.0 g (乾燥基準、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算量)、粘土鉱物であるカオリナイトの添加量を 30.0 g (乾燥基準)に変更した以外は触媒 A 1 の調製方法と同様の方法で調製することにより、目的とする触媒 A 8 を得た。

[0136] (触媒 A 9 の調製)

ソーダライトケージ構造を有する安定化 Y 型ゼオライトの添加量を 40.0 g (乾燥基準)、第一リン酸アルミニウムの添加量を 5.0 g (乾燥基準、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算量)、粘土鉱物であるカオリナイトの添加量を 35.0 g (乾燥基準)に変更した以外は触媒 A 1 の調製方法と同様の方法で調製することにより、目的とする触媒 A 9 を得た。

[0137] (触媒 A 10 の調製)

ソーダライトケージ構造を有する安定化 Y 型ゼオライトの添加量を 40.0 g (乾燥基準)、第一リン酸アルミニウムの添加量を 0.1 g (乾燥基準、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算量)、粘土鉱物であるカオリナイトの添加量を 39.6 g (乾燥基準)に変更した以外は触媒 A 2 の調製方法と同様の方法で調製することにより、目的とする触媒 A 10 を得た。

[0138] (触媒 A 11 の調製)

ソーダライトケージ構造を有する安定化 Y 型ゼオライトの添加量を 20.0 g (乾燥基準)、第一リン酸アルミニウムの添加量を 21.0 g (乾燥基準、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算量)、粘土鉱物であるカオリナイトの添加量を 29.0 g (乾燥基準)に変更し、ランタンの含有量が 10.0 g (乾燥基準、酸化物換算量)となるようにイオン交換した以外は触媒 A 2 の調製方法と同様の方法で調製することにより、目的とする触媒 A 11 を得た。

[0139] (触媒 A 12 の調製)

ソーダライトケージ構造を有する安定化 Y 型ゼオライトの添加量を 20.0 g (乾燥基準)、第一リン酸アルミニウムの添加量を 10.0 g (乾燥基準、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算量)、粘土鉱物であるカオリナイトの添加量を 40.0 g (乾燥基準)に変更し、ランタンの含有量が 10.0 g (乾燥基

準、酸化物換算量)となるようにイオン交換した以外は触媒A2の調製方法と同様の方法で調製することにより、目的とする触媒A12を得た。

[0140] (触媒A13の調製)

ソーダライトケージ構造を有する安定化Y型ゼオライトの添加量を20.0g(乾燥基準)、第一リン酸アルミニウムの添加量を5.0g(乾燥基準、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算量)、粘土鉱物であるカオリナイトの添加量を50.0g(乾燥基準)に変更し、ランタンの含有量が5.0g(乾燥基準、酸化物換算量)となるようにイオン交換した以外は触媒A2の調製方法と同様の方法で調製することにより、目的とする触媒A13を得た。

[0141] (比較触媒 α 1の調製)

第一リン酸アルミニウムの添加量を25.0g(乾燥基準、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算量)、粘土鉱物であるカオリナイトの添加量を24.7g(乾燥基準)に変更した以外は、触媒A2の調製方法と同様の方法で調製することにより、目的とする比較触媒 α 1を得た。

[0142] (比較触媒 α 2の調製)

粘土鉱物であるカオリナイトの添加量を37.0g(乾燥基準)に変更し、ランタンの含有量が12.0g(乾燥基準、酸化物換算量)となるようにイオン交換した以外は、触媒A2の調製方法と同様の方法で調製することにより、目的とする比較触媒 α 2を得た。

[0143] (比較触媒 α 3の調製)

第一リン酸アルミニウムの添加量を25.0g(乾燥基準、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算量)、粘土鉱物の添加量を13.0g(乾燥基準)に変更し、ランタンの含有量が12.0g(乾燥基準、酸化物換算量)となるようにイオン交換した以外は触媒A2の調製方法と同様の方法で調製することにより、目的とする比較触媒 α 3を得た。

[0144] (比較触媒 α 4の調製)

ソーダライトケージ構造を有する安定化Y型ゼオライトの添加量を20.0g(乾燥基準)、第一リン酸アルミニウムの添加量を25.0g(乾燥基

準、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算量)、粘土鉱物であるカオリナイトの添加量を 25.0 g (乾燥基準) に変更し、ランタンの含油量が 10.0 g (乾燥基準、酸化物換算量) となるようにイオン交換した以外は触媒 A 2 の調製方法と同様の方法で調製することにより、目的とする比較触媒 $\alpha 4$ を得た。

[0145] (比較触媒 $\alpha 5$ の調製)

第一リン酸アルミニウムを添加せず、ソーダライトケージ構造を有する安定化 Y 型ゼオライトの添加量を 40.0 g (乾燥基準)、粘土鉱物であるカオリナイトの添加量を 40.0 g (乾燥基準) に変更した以外は触媒 A 1 の調製方法と同様の方法で調製することにより、目的とする比較触媒 $\alpha 5$ を得た。

[0146] (触媒 B 1 の調製)

シリカゾル 20.0 g (乾燥基準、 SiO_2 換算量) を 25% 硫酸で希釈し、攪拌することにより、シリカゾルの水溶液を調製した。一方、シリカ／アルミナ比 (モル比) が 7.0 であるペンタシル型ゼオライト 50.0 g (乾燥基準) に蒸留水を加え、ゼオライトスラリーを調製した。

上記シリカゾルの水溶液に、粘度鉱物であるカオリナイト 30.0 g (乾燥基準) を加えて混合し、更に上記ゼオライトスラリーを添加し、更に 10 分間攪拌混合して水性スラリーを調製した。

得られた水性スラリーを 210°C の入口温度及び 140°C の出口温度の条件下で噴霧乾燥し、触媒前駆体である微小球体を得た。次いで 60°C の 5 質量% の硫酸アンモニウム水溶液 3 L で 2 回イオン交換し、更に 3 L の蒸留水で洗浄し、乾燥機中 110°C で一晩乾燥することにより、目的とする触媒 B 1 を得た。

[0147] (触媒 B 2 の調製)

シリカゾルの添加量を 65.0 g (乾燥基準、 SiO_2 換算量)、ペンタシル型ゼオライトの添加量を 5.0 g (乾燥基準) に変更した以外は触媒 B 1 の調製方法と同様の方法で調製することにより、目的とする触媒 B 2 を得た。

[0148] (触媒 B 3 の調製)

シリカゾルの添加量を 45.0 g (乾燥基準、 SiO_2 換算量)、ペンタシル型ゼオライトの添加量を 25.0 g (乾燥基準)に変更した以外は触媒 B 1 の調製方法と同様の方法で調製することにより、目的とする触媒 B 3 を得た。

[0149] (触媒 B 4 の調製)

ペンタシル型ゼオライトの添加量を 60.0 g (乾燥基準)、粘土鉱物であるカオリナイトの添加量を 20.0 g (乾燥基準)に変更した以外は触媒 B 1 の調製方法と同様の方法で調製することにより、目的とする触媒 B 4 を得た。

[0150] (触媒 B 5 の調製)

ペンタシル型ゼオライトの添加量を 7.0 g (乾燥基準)、粘土鉱物であるカオリナイトの添加量を 73.0 g (乾燥基準)に変更した以外は触媒 B 1 の調製方法と同様の方法で調製することにより、目的とする触媒 B 5 を得た。

[0151] 触媒 A 1 ~ 触媒 A 13、比較触媒 α 1 ~ 比較触媒 α 5、触媒 B 1 ~ 触媒 B 5 の組成を、表 2 及び表 3 に示す。

なお、以下の表において、「ソーダライトケージ構造を有するゼオライト」は、安定化 Y 型ゼオライトの乾燥基準での含有量を示し、「バインダー」は、シリカゾル由来のケイ素を乾燥基準で SiO_2 換算したときの含有量を示し、「第一リン酸アルミニウム」欄は、第一リン酸アルミニウムを乾燥基準で $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算したときの含有量を示し、「希土類金属」欄は、希土類金属を乾燥基準で酸化物換算したときの含有量を示し、「粘土鉱物」欄は、粘土鉱物の乾燥基準での含有量を示し、「ペンタシル型ゼオライト」欄は、ペンタシル型ゼオライトの乾燥基準での含有量を示している。

また、以下の表において、「(第一リン酸アルミニウム+希土類金属)/ソーダライトケージ構造を有するゼオライト」欄は、上記方法で算出した、ソーダライトケージ構造を有するゼオライト(安定化 Y 型ゼオライト)の含

有量に対する第一リン酸アルミニウム及び希土類金属の合計含有量の質量比を示している。

[0152]

[表2]

	触媒 A1	触媒 A2	触媒 A3	触媒 A4	触媒 A5	触媒 A6	触媒 A7	触媒 A8	触媒 A9	触媒 A10	触媒 A11	触媒 A12	触媒 A13	比較 触媒 $\alpha 1$	比較 触媒 $\alpha 2$	比較 触媒 $\alpha 3$	比較 触媒 $\alpha 4$	比較 触媒 $\alpha 5$
ソーダライト ケージ構造を 有するゼオラ イト	20	30	40	40	40	40	40	40	40	40	20	20	20	30	30	30	20	40
バインダー	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
第一リン酸アルミニウム	0.1	1	5	0.1	0.5	1	21	10	5	0.1	21	10	5	25	1	25	25	0
希土類金属	0	0.3	5	0	0	0	0	0	0	0.3	10	10	5	0.3	12	12	10	0
粘土鉱物	59.9	48.7	30	39.9	39.5	39	19	30	35	39.6	29	40	50	24.7	37	13	25	40
(第一リン酸アルミニウム+希土類金属) /ソーダライト ケージ構造を 有するゼオラ イト	0.005	0.043	0.250	0.003	0.013	0.025	0.525	0.250	0.125	0.010	1.550	1.000	0.500	0.843	0.433	1.233	1.750	0

[0153] [表3]

		触媒 B1	触媒 B2	触媒 B3	触媒 B4	触媒 B5
ペンタシル型ゼオライト	質量 %	50	5	25	60	7
バインダー		20	65	45	20	20
粘土鉱物		30	30	30	20	73

[0154] (実施例 1 ～実施例 17、比較例 1 ～比較例 14)

上記触媒 A 1 ～触媒 A 13、比較触媒 α 1 ～比較触媒 α 5、触媒 B 1 ～触媒 B 5 を、表 4 ～表 7 に示す組み合わせおよび割合でそれぞれ混合することにより、実施例 1 ～実施例 17 及び比較例 1 ～比較例 14 に係る炭化水素油の接触分解触媒を調製した。

なお、以下の表において、「触媒 A 中の第一リン酸アルミニウム／触媒 B 中のペンタシル型ゼオライト」は、上述した方法で算出した、触媒 B を構成するペンタシル型ゼオライトの乾燥基準での含有量に対する触媒 A を構成する第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムの $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算した乾燥基準での含有量の質量比を示し、「比較触媒 α 中の第一リン酸アルミニウム／触媒 B 中のペンタシル型ゼオライト」は、上述した方法で算出した、触媒 B を構成するペンタシル型ゼオライトの乾燥基準での含有量に対する比較触媒 α を構成する第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムの $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算した乾燥基準での含有量の質量比を示し、「触媒 A 又は比較触媒 α 中の第一リン酸アルミニウム／触媒 B 中のペンタシル型ゼオライト」は、上述した方法で算出した、触媒 B を構成するペンタシル型ゼオライトの乾燥基準での含有量に対する触媒 A 又は比較触媒 α を構成する第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムの $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算した乾燥基準での含有量の質量比を示す。

[0155] [表4]

触媒組合せ	触媒名(触媒A) 触媒名(触媒B) 触媒A／触媒B(質量比)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
		触媒A1 触媒B1 99.5/0.5	触媒A2 触媒B1 99.5/0.5	触媒A3 触媒B1 99.5/0.5	触媒A2 触媒B2 99.5/0.5	触媒A2 触媒B3 99.5/0.5	触媒A2 触媒B1 99 / 1	触媒A2 触媒B1 90 / 10	触媒A4 触媒B4 90 / 10	触媒A5 触媒B4 90 / 10
触媒A組成	ソーダライトケージ構造を有するゼオライト	20	30	40	30	30	30	30	40	40
	バインダー	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	第一リン酸アルミニウム	0.1	1	5	1	1	1	1	0.1	0.5
	希土類金属	0	0.3	5	0.3	0.3	0.3	0.3	0	0
	粘土鉱物	59.9	48.7	30	48.7	48.7	48.7	48.7	39.9	39.5
触媒B組成	(第一リン酸アルミニウム+希土類金属)/ソーダライトケージ構造を有するゼオライト	0.005	0.043	0.250	0.043	0.043	0.043	0.043	0.003	0.013
	ペンタシル型ゼオライト	50	50	50	5	25	50	50	60	60
	バインダー	20	20	20	65	45	20	20	20	20
	粘土鉱物	30	30	30	30	30	30	30	20	20
触媒A中の第一リン酸アルミニウム／触媒B中のペンタシル型ゼオライト		0.398	3.98	19.9	39.8	7.96	1.98	0.18	0.015	0.075

[0156] [表5]

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
触媒名(触媒A)	触媒A6	触媒A7	触媒A8	触媒A9	触媒A10	触媒A11	触媒A12	触媒A13
触媒名(触媒B)	触媒B4	触媒B5	触媒B2	触媒B2	触媒B1	触媒B1	触媒B1	触媒B1
触媒A/触媒B(質量比)	90 / 10	99.9/0.1	99.9/0.1	99.9/0.1	90 / 10	90 / 10	90 / 10	90 / 10
触媒A組成	ソードライトケージ構造を有するゼオライト	40	40	40	40	20	20	20
		20	20	20	20	20	20	20
		1	21	10	5	21	10	5
		0	0	0	0	10	10	5
		39	19	30	35	29	40	50
		0.025	0.525	0.250	0.125	0.010	1.000	0.500
触媒B組成	(第一リン酸アルミニウム+希土類金属)/ソードライトケージ構造を有するゼオライト	60	7	5	5	50	50	50
		20	20	65	65	20	20	20
		20	73	30	30	30	30	30
		0.15	2997	1998	999	0.018	1.8	0.9
触媒組合せ	触媒A中の第一リン酸アルミニウム/ 触媒B中のペンタシル型ゼオライト							

[0157]

[表6]

触媒組合せ	触媒名(比較触媒 α)	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
		比較触媒 α 1	比較触媒 α 2	比較触媒 α 3	比較触媒 α 3	比較触媒 α 3	比較触媒 α 3	比較触媒 α 3
比較触媒 α 組成	触媒名(触媒B)	触媒B1	触媒B1	触媒B1	触媒B2	触媒B3	触媒B1	触媒B1
	比較触媒 α /触媒B (質量比)	99.5/0.5	99.5/0.5	99.5/0.5	99.5/0.5	99.5/0.5	99 / 1	90 / 10
	ソーダライトケージ構造を有するゼオライト	30	30	30	30	30	30	30
	バインダー	20	20	20	20	20	20	20
	第一リン酸アルミニウム	25	1	25	25	25	25	25
	希土類金属	0.3	12	12	12	12	12	12
	粘土鉱物	24.7	37	13	13	13	13	13
触媒B組成	(第一リン酸アルミニウム+希土類金属)/ソーダライトケージ構造を有するゼオライト	0.843	0.433	1.233	1.233	1.233	1.233	1.233
	ペンタシル型ゼオライト	50	50	50	5	25	50	50
	バインダー	20	20	20	65	45	20	20
比較触媒 α 中の第一リン酸アルミニウム/触媒B中のペンタシル型ゼオライト (質量比)	粘土鉱物	30	30	30	30	30	30	30
		99.5	3.98	99.5	995	199	49.5	4.5

[0158]

[表7]

触媒組合せ	触媒名(触媒Aまたは比較触媒 α)	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14
		比較触媒 α 1	触媒A1	比較触媒 α 4	比較触媒 α 5	触媒A11	触媒A1	触媒A7
触媒A組又は触媒 α 組成	触媒名(触媒B)	触媒B2	触媒B4	触媒B1	触媒B1	触媒B2	—	—
	触媒Aまたは比較触媒 α /触媒B(質量比)	99.9/0.1	80/20	90/10	90/10	99.9/0.1	触媒B無し	触媒B無し
	ソーダライトケージ構造を有するゼオライト	30	20	20	40	20	20	40
	バインダー	20	20	20	20	20	20	20
	第一リン酸アルミニウム	25	0.1	25	0	21	0.1	21
	希土類金属	0.3	0	10	0	10	0	0
触媒B組成	粘土鉱物	24.7	59.9	25	40	29	59.9	19
	(第一リン酸アルミニウム+希土類金属)/ソーダライトケージ構造を有するゼオライト	0.843	0.005	1.750	0.000	1.550	0.005	0.525
	ペンタシル型ゼオライト	5	60	50	50	5	—	—
触媒A又は比較触媒 α 中の第一リン酸アルミニウム/触媒B中のペンタシル型ゼオライト(質量比)	バインダー	65	20	20	20	65	—	—
	粘土鉱物	30	20	30	30	30	—	—
		4995	0.0067	4.5	0	4196	—	—

[0159] <流動接触分解>

実施例1～実施例17、比較例1～比較例14で調製した炭化水素油の接触分解触媒は、反応容器と触媒再生器とを有する流動床式接触分解装置であ

るベンチスケールプラントを用い、同一原料油を同一条件の下で接触分解させた。

先ず、接触分解に先立ち、実際の使用状態に近似させるべく、即ち平衡化させるべく、実施例１～実施例１７、比較例１～比較例１４で調製した各炭化水素油の接触分解触媒を、５００℃で５時間乾燥した後、各接触分解触媒のニッケル及びバナジウムの含有量がそれぞれ１０００質量ｐｐｍ及び２０００質量ｐｐｍになるように、ナフテン酸ニッケル及びナフテン酸バナジウムを含むシクロヘキサン溶液を吸収させた後、乾燥させ、５００℃で５時間の焼成を行い、引き続き、各触媒を１００％水蒸気雰囲気中７８５℃で６時間処理した。

続いて、上記のとおり実際の使用状態に近似させた各接触分解触媒を用い、表８に記載の性状を有する、脱硫減圧軽油（ＶＧＯ）５０容量％と脱流残油（ＤＤＳＰ）５０容量％とを混合してなる炭化水素油を、表９に記載の反応条件により、触媒／原料比（質量比）を６、８、１０、１２となるように変更しつつ各例において接触分解反応を行った。

[0160] [表8]

油種名	脱硫減圧軽油（ＶＧＯ）５０容量％ ＋ 脱流残油（ＤＤＳＰ）５０容量％
密度（１５℃）（ g/cm^3 ）	０．９０３２
動粘度（４０℃）（ mm^2/s ）	６７．０６
残留炭素分（質量％）	１．０７
減圧蒸留性状	
初留点（℃）	３０５
１０％留出点（℃）	３８１
５０％留出点（℃）	４５７
９５％留出点（℃）	５８２
終点（℃）	５９８

[0161]

[表9]

反応温度 (°C)	5 1 0
触媒再生温度 (°C)	6 5 0
触媒循環量 (g/min.)	6 0
触媒／原料油 (質量比)	6、8、10、12

[0162] <調製した触媒の接触分解反応結果>

上記分解条件で得られた、ガソリン留分（沸点25～190°C）、中間留分（LCO（沸点190～350°C））および重質留分（沸点350°C以上）の生成量を、Agilent technologies社製 ACSimdis Analyzerを用いたガスクロ蒸留法により測定した。また、上記分解条件下で得られた、LPG（炭素数が3～4である炭化水素）およびLPG中のプロピレンの生成量を、ガスクロマトグラフ（GLサイエンス社製GC4000）により測定して、LPG中のプロピレンの含有割合を算出した。さらに、上記分解条件下で得られたコーク生成量は、触媒再生時に発生した一酸化炭素および二酸化炭素の生成量をガスクロマトグラフ（GLサイエンス社製GC-3200）により測定し、触媒再生時に燃焼した炭素量を求めることによって算出した。また、得られたガソリン留分のオクタン価を、ヒューレッドパッカー社製PONA分析装置を用い、ガスクロマトグラフ法によるGC-RONにより算出した。

上記各生成物の生成量およびガソリン留分のオクタン価（RON）を、4種類の触媒／原料油比毎にそれぞれ求めた。

次いで、得られたデータに基づいて、上記触媒／原料油比と各生成物の生成割合（質量％）との相関式および上記触媒／原料油比と得られたガソリン留分のオクタン価（RON）との相関式を最小二乗法により求めた。

上記相関式のうち、触媒／原料油比とコークの生成割合（質量％）との相関式から、コークの生成割合が5質量％である場合における触媒／原料油比 R_1 を求めた上で、触媒／原料油比とコーク以外の各生成物の生成割合（質量％）との相関式から、触媒／原料油比が R_1 である場合における各生成物の生

成割合を各生成物の得率（質量％）として求めるとともに、触媒／原料油比と得られたガソリン留分のオクタン価（RON）との相関式から、触媒／原料油比が R_1 である場合におけるガソリン留分のオクタン価（RON）を算出した。

表10～表13に、実施例1～実施例17及び比較例1～比較例14で得られた、コーク生成割合が5質量％である場合における、LPGの得率（質量％）、ガソリン留分の得率（質量％）、重質留分の得率（質量％）、LPG中のプロピレン含有割合（質量％）および得られたガソリン留分のオクタン価（RON）を示す。

[0163]

[表10]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
触媒名(触媒A)	A1	A2	A3	A2	A2	A2	A2	A4	A5
触媒名(触媒B)	B1	B1	B1	B2	B3	B1	B1	B4	B4
触媒A／触媒B (質量比)	99.5/0.5	99.5/0.5	99.5/0.5	99.5/0.5	99.5/0.5	99 / 1	90 / 10	90 / 10	90 / 10
(第一リン酸アルミニウム+希土類金属)／ ソーダライトケージ構造を有するゼオライト (質量比)	0.005	0.043	0.250	0.043	0.043	0.043	0.043	0.003	0.013
触媒A中の第一リン酸アルミニウム／ 触媒B中のペンタシル型ゼオライト (質量比)	0.398	3.98	19.9	39.8	7.96	1.98	0.18	0.015	0.075
生成油の得率・性状									
LPG	22.5	23.2	23.7	22.6	23.0	25.3	32.1	32.5	23.5
ガソリン留分	58.0	57.9	57.2	57.9	57.0	56.3	52.9	53.0	58.0
重質留分	7.8	7.7	7.7	7.8	7.7	7.8	7.9	7.9	8.2
LPG中のプロピレン含有割合	31.1	31.5	30.0	30.1	30.4	32.0	33.6	33.5	30.6
ガソリン留分のオクタン価(RON)	90.8	90.8	90.4	90.8	90.8	90.9	91.2	91.1	90.9

[0164] [表11]

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
触媒名(触媒A)	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13
触媒名(触媒B)	B4	B5	B2	B2	B1	B1	B1	B1
触媒A/触媒B(質量比)	90 / 10	99.9/0.1	99.9/0.1	99.9/0.1	90 / 10	90 / 10	90 / 10	90 / 10
(第一リン酸アルミニウム+希土類金属)/ ソーダライトケージ構造を有するゼオライト (質量比)	0.025	0.525	0.250	0.125	0.010	1.550	1.000	0.500
触媒A中の第一リン酸アルミニウム/ 触媒B中のペンタシル型ゼオライト (質量比)	0.15	2997	1998	999	0.018	3.78	1.8	0.9
生成油の得率・性状								
LPG	23.4	23.4	30.7	30.0	32.7	32.3	32.6	32.9
ガソリン留分	58.0	57.9	54.0	54.2	52.7	53.1	52.8	52.5
重質留分	8.0	7.8	8.1	7.9	7.9	8.0	7.9	7.9
LPG中のプロピレン含有割合	30.8	30.3	30.0	30.0	34.3	31.0	33.4	34.7
ガソリン留分のオクタン価(RON)	90.7	90.9	91.1	91.0	91.2	91.0	91.1	91.4

[0165] [表12]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
触媒名(比較触媒 α)	比較触媒 α 1	比較触媒 α 2	比較触媒 α 3	比較触媒 α 3	比較触媒 α 3	比較触媒 α 3	比較触媒 α 3
触媒名(触媒B)	触媒B1	触媒B1	触媒B1	触媒B2	触媒B3	触媒B1	触媒B1
比較触媒 α /触媒B(質量比)	99.5/0.5	99.5/0.5	99.5/0.5	99.5/0.5	99.5/0.5	99 / 1	90 / 10
(第一リン酸アルミニウム+希土類金属)/ ソーダライトケージ構造を有するゼオライト(質量比)	0.843	0.433	1.233	1.233	1.233	1.233	1.233
比較触媒 α 中の第一リン酸アルミニウム/ 触媒B中のペンタシル型ゼオライト(質量比)	99.5	3.98	99.5	995	199	49.5	4.5
生成油の得率・性状							
LPG	23.9	24.3	24.7	23.9	24.3	27.5	34.6
ガソリン留分	55.9	55.4	54.3	55.1	54.7	51.9	50.6
重質留分	8.2	7.4	8.1	8.1	8.0	8.4	8.7
LPG中のプロピレン含有割合	30.5	28.0	25.9	26.0	25.4	27.9	24.6
ガソリン留分のオクタン価(RON)	89.2	87.6	87.0	86.9	87.3	87.7	88.5

[0166] [表13]

	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14
触媒名(触媒Aまたは比較触媒 α)	比較触媒 α 1	触媒A1	比較触媒 α 4	比較触媒 α 5	触媒A11	触媒A1	触媒A7
触媒名(触媒B)	触媒B2	触媒B4	触媒B1	触媒B1	触媒B2	—	—
触媒Aまたは比較触媒 α /触媒B(質量比)	99.9/0.1	80/20	90 / 10	90 / 10	99.9/0.1	触媒B無し	触媒B無し
(第一リン酸アルミニウム+希土類金属)/ソータライトケージ構造を有するゼオライト(質量比)	0.843	0.005	1.750	0.000	1.550	0.005	0.525
触媒A又は比較触媒 α 中の第一リン酸アルミニウム/触媒B中のペンタシル型ゼオライト(質量比)	4995	0.0067	4.5	0	4196	—	—
生成油の得率・性状							
LPG	23.5	31.1	29.7	30.5	23.3	23.3	23.2
ガソリン留分	55.3	53.1	51.5	53.8	55.7	55.7	55.7
重質留分	8.2	8.5	8.1	8.3	7.2	7.2	7.2
LPG中のプロピレン含有割合	25.5	30.2	26.6	32.1	24.5	24.5	24.1
ガソリン留分のオクタン価(RON)	88.1	91.1	86.3	90.9	89.0	89.0	88.9

[0167] 表10及び表11より、実施例1～実施例17においては、重質留分の得率の増加を抑制しつつ、オクタン価(RON)の高いガソリン留分を高い得

率で生産することができるとともに、特にプロピレンの含有率が高いLPGを高い得率で生産することができることが分かる。

[0168] また、表10及び表11より、実施例1～実施例17においては、「第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムの $Al_2O_3 \cdot 3P_2O_5$ 換算した含有量と希土類金属の酸化物換算した含有量との和) / ソーダライトケージ構造を有するゼオライトの含有量」で表わされる比が、質量比で、0.003～1.55であることにより、高いオクタン価(RON)を有するガソリン留分が得られることが分かる。

[0169] また、表10及び表12より、実施例2では、触媒造粒物Aの第一リン酸アルミニウムと希土類金属とを所定割合含有する触媒A2を使用していることから、第一リン酸アルミニウム又は希土類金属の含有量が上記割合から逸脱する比較触媒 $\alpha 1$ ～比較触媒 $\alpha 3$ を用いた比較例1～比較例3と対比すると、プロピレンの選択性(LPG中のプロピレン含有割合)が高いとともに、オクタン価の高いガソリン留分が得られることが分かる。

上記対比結果から、触媒造粒物Aが、第一リン酸アルミニウム及び希土類金属を所定の割合で含有するものであることにより、オクタン価の低下を促進する水素移行反応が抑制され、このために、オレフィン留分がより多く残存してプロピレンの得率が高くなり、得られるガソリン留分のオクタン価が高くなったと考えられる。

[0170] さらに、表10及び表12より、実施例4と比較例4とを対比し、また、実施例5と比較例5とを対比することにより、実施例4及び実施例5で調製した接触分解触媒は、第一リン酸アルミニウムと希土類金属量とを所定量含有する触媒A2を含むことから、ペンタシル型ゼオライトの含有量が一定範囲内で変動した場合であっても、プロピレンの選択性(LPG中のプロピレン含有割合)が高いとともに、オクタン価の高いガソリン留分が得られることが分かる。

[0171] また、表10、表12及び表13より、実施例6及び実施例7は、第一リン酸アルミニウム及び希土類金属を所定割合含有する触媒A2を使用してい

ることから、第一リン酸アルミニウム及び希土類金属の含有量が上記割合から逸脱する比較触媒 α 3を用いた比較例6及び比較例7と対比すると、プロピレン選択性（LPG中のプロピレン含有割合）の高いLPGが得られ、重質留分の得率が低く、かつオクタン価が高いガソリン留分が得られることが分かる。

[0172] 上記対比結果から、触媒造粒物Aが、第一リン酸アルミニウム及び希土類金属を所定の範囲内で含有するものであることにより、触媒Aに含まれる主活性成分であるソーダライトケージ構造を有するゼオライトが安定化され、重質留分の得率が低くなり、また、オクタン価の低下を促進する水素移行反応が抑制されるため、得られるガソリン留分のオクタン価が高くなったと考えられる。

[0173] 表13より、比較例8及び比較例9においては、「触媒造粒物Aを構成する第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムの $Al_2O_3 \cdot 3P_2O_5$ 換算した質量／触媒造粒物Bを構成するペントシル型ゼオライトの質量」で表わされる質量比が0.015～3000の範囲外であることから、重質留分の得率を抑制することができず（比較例8及び比較例9）、プロピレン選択性（LPG中のプロピレンの含有割合）が低い（比較例8）ことが分かる。

[0174] 表13より、比較例10及び比較例11においては、比較触媒 α 4及び比較触媒 α 5が、「（第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムの $Al_2O_3 \cdot 3P_2O_5$ 換算した含有量と希土類金属の酸化物換算した含有量との和）／ソーダライトケージ構造を有するゼオライトの含有量」で表わされる比が、質量比で、0.003～1.55の範囲外にあることから、重質留分の得率を抑制することができず（比較例10及び比較例11）、水素移行反応が進行して、プロピレン選択性（LPG中のプロピレンの含有割合）が低い（比較例10）ことが分かる。

[0175] 表13より、比較例12においては、各成分を所定割合含有する触媒A1と触媒B2を用いているものの、「触媒造粒物Aを構成する第一リン酸ア

ルミニウム由来のリン・アルミニウムの $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算した質量／触媒造粒物 B を構成するペンタシル型ゼオライトの質量」で表わされる質量比が 0.015～3000 の範囲外であることから、重質留分の収率は低いものの、プロピレン選択性（LPG 中のプロピレンの含有割合）が低く、また LPG の収率も低く、かつ、ガソリン留分のオクタン価が低いことが分かる。

[0176] 表 13 より、比較例 13 及び比較例 14 で調製した接触分解触媒は、触媒造粒物 B を含まないことから、重質留分の収率は低いものの、プロピレン選択性（LPG 中のプロピレンの含有割合）が低く、また LPG の収率も低く、かつ、ガソリン留分のオクタン価が低いことが分かる。

産業上の利用可能性

[0177] 本発明によれば、重質留分の得率の増加を抑制しつつ、オクタン価が高いガソリン留分を高い得率で生産することができるとともに、特にプロピレンの含有率が高い LPG を高い得率で生産することができる炭化水素油の接触分解触媒を提供することができるとともに、該触媒を用いた炭化水素油の接触分解方法を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] ソーダライトケージ構造を有するゼオライトを20～50質量%、シリカゾル由来のケイ素を SiO_2 換算で10～30質量%、第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムを $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算で0.1～21質量%、粘土鉱物を5～65質量%及び希土類金属を酸化物換算で0～10質量%含有する触媒造粒物Aと、
- ペンタシル型ゼオライトを1～70質量%含有する触媒造粒物Bとを含み、
- 前記触媒造粒物Aの含有量が90～99.9質量%、前記触媒造粒物Bの含有量が0.1～10質量%であり、かつ、
- 前記触媒造粒物Aを構成する第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムの $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算した質量／前記触媒造粒物Bを構成するペンタシル型ゼオライトの質量で表わされる質量比が0.015～3000
- であることを特徴とする炭化水素油の接触分解触媒。
- [請求項2] 前記触媒造粒物Aが、前記ソーダライトケージ構造を有するゼオライト、前記第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウム及び前記希土類金属を、（前記第一リン酸アルミニウム由来のリン・アルミニウムの $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 換算した含有量と前記希土類金属の酸化物換算した含有量との和）／前記ソーダライトケージ構造を有するゼオライトの含有量で表わされる比が、質量比で、0.003～1.55となるように含む請求項1に記載の炭化水素油の接触分解触媒。
- [請求項3] 請求項1又は請求項2に記載の炭化水素油の接触分解触媒と炭化水素油とを接触させることを特徴とする炭化水素油の接触分解方法。