

明 細 書

発明の名称：炭化水素接触分解用触媒およびその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、新規炭化水素接触分解用触媒およびその製造方法に関する。
- [0002] さらに詳しくは、炭化水素、特に重質油炭化水素の接触分解に用いた場合、水熱安定性に優れ、残油（ボトム）分解能が高く、選択性（高液収率、低ガス、低コーク）に優れた炭化水素接触分解用触媒および該触媒の製造方法に関する。

背景技術

- [0003] 炭化水素を接触分解してガソリンを製造する際に、原料炭化水素が重質化し、重質油、重質残さ油等が処理されるようになっている。このような接触分解では、多くの場合、フォージャサイト型ゼオライトが触媒として用いられている。具体的には、希土類イオン交換したフォージャサイト型ゼオライト、あるいは超安定化したフォージャサイト型ゼオライト（USYゼオライトと標記する場合がある）が用いられることが良く知られている。
- [0004] 重質油は接触分解が困難になるばかりでなく、触媒毒となるニッケル、バナジウム、鉄等の重金属を含む他、硫黄、窒素が含まれている。重金属は触媒に沈着し、ドライガス（水素、メタン、エタン等）の増加、コーク質の増加、このためガソリン等の収率が低下する原因となる。さらに、コーク質が増加した場合、触媒再生搭の温度が上昇し、水分を含むため使用したゼオライトの結晶性を低下させ、この結果活性が低下する原因ともなっている。
- [0005] このため、本願出願人は（１）アルカリ土類金属および希土類金属の１種以上から選ばれる金属成分およびリン成分を含有した粒径 $2\sim 60\mu\text{m}$ のアルミナ粒子と、（２）結晶性アルミノシリケートゼオライトとが、（３）多孔性無機酸化物マトリックスに均一に分散した炭化水素接触分解触媒は、耐メタル性、高い活性、選択性を有し、水素およびコークの生成を抑制できることを開示している。（特許文献１：特公平５－１６９０８号）

また、本願出願人はアルミナ、結晶性アルミノシリケートゼオライトおよびアルミナ以外の無機酸化物マトリックスを含有し、各成分がリン原子を含有する炭化水素の流動接触分解用触媒組成物は、重質油炭化水素の接触分解に使用した場合、ボトム（搭底油）分解能に優れ、水素、コークの生成量が低く、ガソリンや灯軽油留分が多いことを開示している。（特許文献2：特開平8-173816号公報）

また、特表2009-511245号公報（特許文献3）には、（1）特定のリン酸塩で表面気孔を修飾した $-Si-OH-Al-$ 骨格を有する分子フルイと、（2）水不溶性金属塩と、（3）リン酸化合物とを含む原料混合物を水分蒸発して得られる水熱安定性の多孔性分子フルイ触媒は耐水熱性が高く、ガスオレフィン収率、選択性が向上することが開示されている。前記（2）水不溶性金属塩にはマグネシア（ MgO ）が含まれことも開示されている。この特許文献3の実施例において、分子フルイとしてはHZSM-5およびフェリエライトが使用されており、水不溶性金属塩としては MgO 、 $Mg(OH)_2$ 等が使用されている。

[0006] また、本願出願人は気流焼成アルミナ、シリカとアルミナを主成分とする粘土、シリカ系無機酸化物の前駆体および結晶性アルミノシリケートからなる混合物の水性スラリーを噴霧乾燥した微小球状粒子を、アルカリ金属酸化物の含有量が酸化物として1.0重量%以下になるように洗浄した後、希土類を導入する接触分解用触媒の製造方法を開示しており、得られる触媒は金属を多量に含む重質炭化水素油の接触分解に使用して、高い分解活性、高いガソリン選択性を示し、コーク、ガスの生成量が少なく、しかも高い耐水熱性を有することを開示している。（特許文献4：特開昭60-193543号公報）

また、本願出願人は、特開平11-246868号公報（特許文献5）、特開2004-130193号公報（特許文献6）として、炭化水素接触分解用触媒を提案している。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特公平5－16908号
特許文献2：特開平8－173816号公報
特許文献3：特表2009－511245号公報
特許文献4：特開昭60－193543号公報
特許文献5：特開平11－246868号公報
特許文献6：特開2004－130193号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] しかしながら、前記混合物の水性スラリーを噴霧乾燥した微小球状粒子を洗浄した後、希土類を導入した接触分解用触媒は高い分解活性、高いガソリン選択性を示すもののさらに活性を向上させるために希土類の導入量の増加を検討したが希土類の導入量は大きく増加することはなく、分解活性、ガソリン選択性等も改善は小さく、高価な希土類の利用率が低下し経済性が低下する問題があった。
- [0009] また、特許文献1に記載の触媒では、メタル性、活性選択性等が向上するものの、活性、選択性の向上は耐メタル性の向上によるもので、（ゼオライトに希土類が担持されていないためか）ガソリン収率、選択性等が不十分でさらに改良の余地があった。
- [0010] 特許文献2の場合も、耐メタル性、活性選択性等が向上するものの、活性、選択性の向上はリンを含むことによる耐メタル性の向上によるもので、ガソリン収率、選択性等が不十分でさらに改良の余地があった。さらに特許文献2の実施例では希土類を担持したものがあり、この場合、活性、選択性は向上するものの、さらに耐メタル性、活性、選択性の向上が求められている。また、後述する特許文献4と同様に活性、選択性を向上させるために希土類の担持量を多くしようとすると希土類の利用率が低下する問題があった。
- [0011] 特許文献3の触媒では、耐水熱性が向上したとしても、ガスオレフィンの収率、選択性が高くなり、ガソリン収率、選択性が低下する問題があった。

[0012] さらに、希土類の利用率を向上させるために導入条件を検討したが、特許文献4に記載の導入時のpHが4.5～5.5を逸脱すると、例えば、pHが4以下になると希土類の利用率が低下し、pHが6を越えると希土類の利用率は向上するものの沈殿あるいは複塩が生じるためか性能の向上が不十分となる問題があった。

[0013] 一方、アルカリ土類金属も希土類に類似した効果を有することが知られているが、分解活性、ガソリン選択性、耐水熱性等は希土類に比較して劣る問題があった。また本願出願人による特許文献5では、リン酸イオンで処理した繊維状擬ベーマイトアルミナ型アルミナ水和物を使用しているものの、特許文献1と同様にガソリン収率、選択性等が不十分で改良の余地がありました。特許文献6では、メタル捕捉剤としてマグネシウム化合物等を使用しており、この場合も、耐メタル性、活性選択性等が向上するものの、活性、選択性の向上はメタル捕捉剤含むことによる耐メタル性の向上によるもので、ガソリン収率、選択性等が不十分でさらに改良の余地があった。この特許文献6の実施例では希土類を担持したものがあり、この場合活性、選択性は向上するものの、さらに耐メタル性、活性、選択性の向上が求められている。また、特許文献4と同様に活性、選択性を向上させるために希土類の担持量を多くしようとすると希土類の利用率が低下する問題があった。

課題を解決するための手段

[0014] 上記問題点に鑑み本発明者等は鋭意検討した結果、噴霧乾燥した微小球状粒子を十分に洗浄した後マグネシウムを導入し、ついで、リンを導入すると、高い分解活性、高いガソリン選択性を有し、ガス生成量およびコーク生成量が低く、耐水熱性に優れた触媒が得られることを見出して本発明を完成するに至った。

[0015] その結果、高い分解活性、高いガソリン選択性を有し、ガス生成量およびコーク生成量が低く、耐水熱性に優れ、さらに経済性にも優れた接触分解用触媒を提供することが可能となる。

[1] フォージャサイト型ゼオライトと、マトリックス成分と、リン成分とマグ

ネシウム成分とからなり、

フオーゼサイト型ゼオライトの含有量 (C_2) 固形分として 10～50 重量%の範囲にあり、リンの含有量 (C_p) が P_2O_5 として 0.1～10 重量%の範囲にあり、マグネシウムの含有量 (C_M) が MgO として 0.05～3 重量%の範囲にある炭化水素接触分解用触媒。

[2]前記リンの含有量 (C_p) と前記マグネシウムの含有量 (C_M) との比 (C_p / C_M) が 0.1～8 の範囲にある [1]の炭化水素接触分解用触媒。
[3]前記マグネシウムの含有量 (C_M) と前記フオーゼサイト型ゼオライトの含有量 (C_2) との比 (C_M / C_2) が 0.001～0.1 の範囲にある [1] または [2]の炭化水素接触分解用触媒。

[4]さらに希土類を含み、該希土類の含有量が RE_2O_3 として 0.1～2 重量%の範囲にある [1]～[3]の炭化水素接触分解用触媒。

[5]前記トリック成分がアルミナを含み、アルミナの含有量が Al_2O_3 として 1～30 重量%の範囲にある [1]～[4]の炭化水素接触分解用触媒。

[6]前記フオーゼサイト型ゼオライトが超安定性ゼオライト (USY) である [1]～[5]の炭化水素接触分解用触媒。

[7]下記の工程 (a) ～ (f) からなることを特徴とする炭化水素接触分解用触媒の製造方法；

(a) フオーゼサイト型ゼオライトとトリック成分との混合スラリーを熱風気流中に噴霧乾燥して微小球状粒子とする工程

(c) マグネシウムイオン交換する工程

(e) リン酸イオンと接触させる工程

(f) 乾燥する工程

[8]前記工程 (c) の Mg イオン交換時の pH が 3～8 の範囲にある [7]の炭化水素接触分解用触媒の製造方法。

[9]前記工程 (e) の リン酸イオンと接触させる際の pH が 2～6 の範囲にある [7]または [8]の炭化水素接触分解用触媒の製造方法。

[10]前記工程 (c) の前または後に下記の工程 (d) を行う [7]～[9]の炭化

水素接触分解用触媒の製造方法；

(d) 希土類イオン交換する工程。

[11]前記工程(d)の希土類(RE)イオン交換時のpHが4～6の範囲にあることを特徴とする[10]の炭化水素接触分解用触媒の製造方法。

[12]前記工程(a)について、下記工程(b)を行う[7]～[11]の炭化水素接触分解用触媒の製造方法；

(b) 洗浄する工程。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、高い分解活性、高いガソリン選択性を有し、ガス生成量およびコーク生成量が低く、耐水熱性に優れ、さらに経済性にも優れた接触分解用触媒を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、先ず、本発明に係る炭化水素接触分解用触媒について説明する。

[0018] 炭化水素接触分解用触媒

本発明に係る炭化水素接触分解用触媒は、フォージャサイト型ゼオライトとマトリックス成分とリンとマグネシウムとからなる。

[0019] フォージャサイト型ゼオライト

フォージャサイト型ゼオライトとは、 SiO_2 と Al_2O_3 からなり骨格を有するものであり、骨格を構成する SiO_2 のモル数(M_S)と Al_2O_3 のモル数(M_A)とのモル比(M_S)/(M_A)は5～20、さらには6～15の範囲にあることが好ましい。

[0020] 前記モル比(M_S)/(M_A)がこの範囲にあるものは、耐水熱性が高く、また活性、選択性が高い。

[0021] なお、前記比率が低いと、耐水熱性(高温で再生処理した際の活性の維持率)が不十分となり、活性が不十分となる他、ガソリン選択性も不十分となる場合がある。この場合、流動接触分解プロセスでは分解反応後、再生等で触媒に析出した炭素質を燃焼除去して再生するが、燃焼熱によって高温となるほか、炭素質が水素を含むため水分が生成し、この結果高温で水熱処理さ

れることとなり、この際、ゼオライトの結晶性が低下することが知られている。

[0022] 一方、前記モル比 (M_S) / (M_A) が高すぎても、耐水熱性は高いものの活性点が少なくなるためか、活性が不十分となる場合がある。

[0023] 炭化水素接触分解用触媒中のフォージャサイト型ゼオライトの含有量は固形分（主に SiO_2 と Al_2O_3 ）として 10～50 重量%、さらには 15～40 重量%の範囲にあることが好ましい。

[0024] フォージャサイト型ゼオライトの含有量が固形分として 10 重量%未満の場合は、ゼオライトが少ないために活性が不十分となる場合がある。

[0025] フォージャサイト型ゼオライトの含有量が固形分として 50 重量%を越えると、活性が高すぎて過分解となり、選択性が低下する場合があり、また、ゼオライト以外のマトリックス成分の含有量が少なくなるために耐摩耗性が不十分となり、流動触媒として使用した場合、容易に粉化して触媒が飛散する場合がある。これを補うために触媒の補充量を増加することもできるが経済性が問題となる。

[0026] 本発明に用いるフォージャサイト型ゼオライトは、 NaY 型ゼオライトを NH_4 イオン交換した NH_4Y ゼオライトを使用することができるが、これを水熱処理して得られる超安定性ゼオライト (USY) であることが好ましい。

[0027] 超安定性ゼオライトの格子定数 (a_0) は 24.40～24.60 Å、さらには 24.45～24.58 Å の範囲にあることが好ましい。このような格子定数の範囲にあると、選択性が非常に高い。

[0028] 超安定性ゼオライトの格子定数 (a_0) が小さいと、 P 成分、 Mg 成分の含有量によっても異なるが、耐水熱性、耐メタル性は高いものの活性、選択性が不十分となる場合がある。超安定性ゼオライトの格子定数 (a_0) が大きすぎても、 $リン$ 成分、 Mg 成分の含有量によっても異なるが、耐水熱性、耐メタル性の向上効果が充分得られない場合がある。

[0029] 本発明で、格子定数は X 線回折法により、アナターゼ型 TiO_2 を標準物質とし、超安定性ゼオライトの回折面 (553) と (642) の面間隔により

測定する。

[0030] 前記した超安定性ゼオライト（USY）は従来公知の方法により製造することができ、例えば、R.M.Barrer, ZEOLITES AND CLAY MINERALS as Sorbents and Molecular Sieves 350 (1975)に記載された Procedure A、Procedure Bは好適に採用することができる。

[0031] 具体的には、Procedure Bでは、NaYを塩化アンモニウムでイオン交換し、 $(\text{NH}_4)_{(0.75 \sim 0.90)} \text{Na}_{(0.25 \sim 0.10)} - \text{Y}$ とした後、洗浄し、200～600℃で加熱処理し、再びイオン交換して残存Na⁺を除去して準安定状態とし、ついで、スチーム雰囲気下、600～800℃で急速に加熱して、格子定数が1～1.5%収縮したゼオライトが得られることと記載されている。

[0032] 本発明では、さらに、得られた超安定性ゼオライト（USY）を酸処理等したゼオライトも好適に用いることができる。

[0033] マトリックス成分

本発明に用いるマトリックス成分とは前記フォージャサイト型ゼオライト以外のものを意味し、このようなマトリックス成分には、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、リン酸アルミニウムなどの従来公知の無機酸化物、無機化合物を使用することができる。これらには、結合材やフィラーと呼ばれるものも含まれる。

[0034] 具体的には、シリカゲル、シリカゾル、シリカヒドロゾル、アルミナゲル、アルミナゾル、シリカ・アルミナゲル、シリカ・アルミナゾル、リン酸アルミニウム化合物等に由来する従来公知の無機酸化物、無機化合物を使用することができる。なかでも、シリカゾル、シリカヒドロゾル、アルミナゾル、シリカ・アルミナゾル、リン酸アルミニウム化合物等は、フォージャサイト型ゼオライトの担体（母材）あるいは結合材としても機能し、活性、耐摩耗性等に優れる他、残油分解活性、耐メタル性等にも優れた炭化水素接触分解用触媒が得られるので好適に用いることができる。

[0035] また、アルミナとしては特開昭60-193543号公報（特許文献4）

で用いた気流焼成アルミナ粉末も好適に用いることができる。活性アルミナを使用することも可能である。活性アルミナはシリカ成分と結合して、活性に寄与することがある。

[0036] 本発明のリンおよびマグネシウムを含む炭化水素接触分解用触媒では、アルミナを含むことが好ましく、このときアルミナの含有量は固形分 (Al_2O_3) として 1～30 重量%、さらには 2～20 重量%の範囲にあることが好ましい。

[0037] 前記範囲でアルミナを含んでいると、後述するマグネシウム成分、リン成分を含有させた場合に分解活性、選択性の向上効果が大きく、さらに残油分解活性、耐メタル性に優れた炭化水素接触分解用触媒を得ることができる。

[0038] さらに、本発明では、カオリン、メタカオリン、ハイドロタルサイト、モンモリロナイト等の従来公知の粘土鉱物等を、フィラーとして用いることができる。これらは活性がなく、増量剤として作用する。

[0039] 炭化水素接触分解用触媒中のマトリックス成分の含有量は、固形分として 50～90 重量%、さらには 60～85 重量%の範囲にあることが好ましい。

[0040] マトリックス成分の含有量が固形分として少ないと、フォージャサイト型ゼオライトが多くなりすぎて、活性は高いものの嵩密度が低くなりすぎたり、耐摩耗性、流動性等が不十分となることがあり、炭化水素接触分解触媒とくに炭化水素流動接触分解触媒として実用的でない。

[0041] マトリックス成分の含有量が固形分として多すぎても、主要な活性成分であるフォージャサイト型ゼオライトの含有量が低くなり、分解活性が不十分となる場合がある。

[0042] 本発明では、マグネシウム成分、リン成分、希土類成分を使用するが、これらを使用することで分解性能やガソリン選択性に優れた触媒を得ることができる。

[0043] マグネシウム成分

本発明の炭化水素接触分解用触媒は、マグネシウム成分を MgO として 0

． 0.5～3重量％、さらには0.1～2.5重量％の範囲で含んでいる。このようなマグネシウム成分は通常、イオン、酸化物あるいは水酸化物として含まれている。本発明では、マグネシウム成分を使用することで分解性能やガソリン選択性に優れた触媒を得ることができる。

[0044] マグネシウム成分の含有量が少ないと、後述するリンの含有量によっても異なるが、耐水熱性の向上効果が不十分となったり、炭化水素接触分解触媒の分解活性および選択性が低下する場合がある。マグネシウム成分の含有量が多すぎても、前記フォージャサイト型ゼオライトの種類、含有量によっても異なるが、担持することができない場合があり、できたとしても担持効率が大きく低下する場合がある。また、後述するリンの含有量によっても異なるが分解活性、ガソリン選択性、耐水熱性等が不十分となる場合がある。

[0045] リン成分

本発明の炭化水素接触分解用触媒は、リン成分を P_2O_5 として0.1～10重量％、さらには0.2～5重量％の範囲で含んでいることが好ましい。このようなリン成分を含むことで、分解活性、耐水熱性、耐メタル性に優れた触媒を得ることができる。

[0046] リンはリン酸イオンないし酸化物として含まれている。

[0047] リン成分の含有量が少ないと、前記マグネシウム成分の含有量によっても異なるが、炭化水素接触分解触媒の分解活性、選択性、残油分解活性、耐メタル性、耐水熱性等が不十分となる場合がある。

[0048] リン成分の含有量が多すぎても、炭化水素接触分解触媒の分解活性、選択性、残油分解活性、耐メタル性、耐水熱性等が低下する場合がある。この理由は明らかではないが、過剰のリン成分がフォージャサイト型ゼオライトの結晶性を低下させたり、触媒の細孔を閉塞すること等が考えられる。

[0049] 特に、本発明では、リン成分とマグネシウム成分とを併用するため、分解活性、選択性、残油分解活性、耐メタル性、耐水熱性等を向上させることができる。

[0050] リン成分の含有量 (C_p) が P_2O_5 として10重量％を越えると、フォージャ

サイト型ゼオライトの含有量、前記マトリックス成分としてのアルミナの含有量、前記マグネシウム成分の含有量によっても異なるが、炭化水素接触分解触媒の分解活性、選択性、残油分解活性、耐メタル性、耐水熱性等が低下する場合がある。

[0051] また、リン成分の含有量 (C_p) と前記マグネシウム成分の含有量 (C_M) との比 (C_p) / (C_M) (それぞれ酸化物換算の重量比) として、0.1~8、さらには0.2~5の範囲となるように用いることが好ましい。

[0052] 希土類成分

本発明の炭化水素接触分解用触媒は、さらに希土類成分を含んでいてもよい。この時の希土類成分の含有量は RE_2O_3 として0.1~2重量%、さらには0.2~1.5重量%の範囲にあることが好ましい。希土類成分を含むことで、分解活性、ガソリンなどの選択性に優れた触媒を得ることができる。

[0053] 希土類としては、ランタン、セリウム、ネオジムなどの希土類金属およびこれらの混合物などが挙げられる。通常、ランタン、セリウムを主成分とする混合希土類が用いられる。

[0054] 炭化水素接触分解用触媒中の希土類成分の含有量が RE_2O_3 として少ないと、前記したマグネシウム成分の含有量によっても異なるが、分解活性、選択性、耐水熱性、耐メタル性等が不十分となる場合がある。

[0055] 炭化水素接触分解用触媒中の希土類成分の含有量が RE_2O_3 として多すぎても、本発明の方法では担持することが困難であり、担持できたとしても希土類を担持する効果、すなわち、分解活性、選択性、耐水熱性、耐メタル性等がさらに向上することもなく、希土類の担持効率が大きく低下するので好ましくない。

[0056] このような炭化水素接触分解用触媒は、炭化水素流動接触分解用触媒として好適に用いることができ、この場合、平均粒子径は40~100 μm 、さらには50~80 μ の範囲にあることが好ましい。

[0057] このような本発明に係る炭化水素接触分解用触媒は、たとえば、以下の製造方法で製造することが可能である。

[0058] 炭化水素接触分解用触媒の製造方法

本発明に係る炭化水素接触分解用触媒の製造方法は、下記の工程（a）～（f）からなることを特徴としている。

（a）フォージャサイト型ゼオライトとマトリックス形成成分との混合スラリーを熱風気流中に噴霧乾燥して微小球状粒子とする工程

（c）マグネシウムイオン交換する工程

（e）リン酸イオンと接触させる工程

（f）乾燥する工程

工程（a）

フォージャサイト型ゼオライトとマトリックス形成成分との混合スラリーを熱風気流中に噴霧乾燥して微小球状粒子とする。

[0059] フォージャサイト型ゼオライトとしては前記したフォージャサイト型ゼオライトが用いられる。なかでも超安定性ゼオライトは好適に用いることができる。マトリックス形成成分としては、前記したマトリックス成分、あるいは触媒とした後マトリックス成分となるシリカゲル、シリカゾル、アルミナゲル、アルミナゾル、シリカ・アルミナゲル、シリカ・アルミナゾル、リン酸アルミニウム化合物等は好適に用いることができる。

[0060] 混合スラリーには、前記した増量剤が含まれていてもよい。

[0061] 混合スラリーの濃度は所望の平均粒子径、粒子径分布、耐摩耗性等を有する接触分解用触媒が得られれば特に制限はないが概ね10～50重量%、さらには20～40重量%の範囲にあることが好ましい。この範囲にあれば、噴霧乾燥が容易であり、所望の粒子径および粒度分布に調整が可能となる。

[0062] 混合スラリーの濃度が少ないと、噴霧乾燥時の蒸発水分量が多く、熱エネルギーを多く必要とすることから経済性が低下し、また、所望の平均粒子径および粒度分布を有する触媒が得られない、あるいは嵩密度が低下して流動性が不十分となる等の問題が発生する場合がある。混合スラリーの濃度が多すぎても、混合スラリーの粘度が高すぎてしまい噴霧乾燥が困難になったり、所望の平均粒子径および粒度分布を有する触媒が得られない場合がある。

[0063] 噴霧乾燥方法としては、所望の平均粒子径、粒度分布、耐摩耗性等を有する接触分解用触媒が得られれば特に制限はなく従来公知の方法を採用することができる。例えば、回転ディスク法、加圧ノズル法、2流体ノズル法等従来公知の方法を採用することができる。

噴霧乾燥における熱風の入口温度は概ね250～500℃の範囲にあり、出口温度が150～250℃の範囲にあることが好ましい。

[0064] 本発明では、微小球状粒子の平均粒子径は概ね40～100 μm 、さらには50～80 μm の範囲にあることが好ましい。なお粒子径評価は、乾式マイクロメッシュシーブ法により測定し、50重量%値を平均粒子径とした。

[0065] 本発明では、前記工程(a)について、下記工程(b)を行うことが好ましい。

[0066] 工程(b)

ついで、微小球状粒子を洗浄する。

[0067] 洗浄は、前記したフォージャサイト型ゼオライトあるいはマトリックス形成成分に含まれることのあるアルカリ金属、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等の触媒毒を除去するために行う。これらは極力低減することが好ましく、アルカリ金属はアルカリ金属酸化物として概ね1重量%以下、さらには0.5重量%以下であることが好ましい。 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等のアニオンは概ね2重量%以下、さらには1重量%以下であることが好ましい。

[0068] 通常、水、好ましくは温水を掛け水することによって洗浄することができるが、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム等のアンモニウム塩水溶液、温アンモニア水等を使用することもできる。

[0069] 工程(c)

ついで、マグネシウムイオン交換することによってMgを導入する。

[0070] マグネシウムイオン交換する方法としては、例えば、洗浄した微小球状粒子にマグネシウム化合物水溶液と接触させるか、好ましくはマグネシウム化合物水溶液に洗浄した微小球状粒子を分散させる。

[0071] マグネシウム化合物としては、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫

酸マグネシウム等が挙げられる。マグネシウム化合物は、得られる炭化水素接触分解用触媒中のマグネシウムの含有量 (C_M) が MgO として $0.05 \sim 3$ 重量%、さらには $0.1 \sim 2.5$ 重量%の範囲となるように用いる。

[0072] また、マグネシウム化合物は、得られる炭化水素接触分解用触媒中のマグネシウムの含有量 (C_M) とフォージャサイト型ゼオライトの含有量 (C_Z) との比 (C_M) / (C_Z) が $0.001 \sim 0.1$ 、さらには $0.002 \sim 0.08$ の範囲となるように使用することが好ましい。

[0073] 前記比 (C_M) / (C_Z) が小さすぎると、炭化水素接触分解用触媒の水熱安定性、分解活性および選択性等の向上効果が不充分となる場合がある。

前記比 (C_M) / (C_Z) が大きすぎるとは担持が困難であり、できたとしてもさらに炭化水素接触分解用触媒の水熱安定性、分解活性および選択性等が向上することもなく、リン成分の含有量によっては、水熱安定性が不充分となる場合がある。

[0074] 微小球状粒子のマグネシウム化合物水溶液分散液の pH は $3 \sim 8$ 、さらには $4 \sim 7.5$ の範囲にあることが好ましい。なお pH の調整は、通常、 pH を高めるには、アンモニア水を用い、 pH を低下させる場合には、硫酸、塩酸、硝酸などの酸水溶液を用いる。

[0075] 微小球状粒子のマグネシウム化合物水溶液分散液の pH が低いと、フォージャサイト型ゼオライトの種類によっては結晶性が低下して分解活性が不充分となる場合があり、また、マトリックス形成成分としてアルミナが含まれる場合はアルミナが溶出してアルミナを用いる効果、リンの担持促進、リンの担持効果が充分得られない場合がある。

[0076] 微小球状粒子のマグネシウム化合物水溶液分散液の pH が高すぎても、マグネシウム成分の担持量が不充分となったり、一方でアルカリ (Na_2O) のさらなる低減効果が得られず、さらにマトリックス成分の種類、例えばシリカゾルを用いた場合などには得られる炭化水素接触分解触媒の耐摩耗性が不充分となる場合がある。前記工程 (c) の前または後に下記の工程 (d) を行うことができる。

[0077] 工程 (d)

ついで、希土類イオン交換することによって希土類 (RE) を導入する。

[0078] なお、希土類イオン交換する前に、水あるいは温水を掛けることによってマグネシウム化合物に含まれるアニオン、過剰のマグネシウムイオンが存在する場合は残存するマグネシウムイオンを除去しておくことが好ましい。

[0079] 希土類イオン交換する方法としては、例えば、マグネシウムイオン交換した微小球状粒子を希土類化合物水溶液に接触させるか、好ましくは希土類化合物水溶液にマグネシウムイオン交換した微小球状粒子を分散させる。

[0080] 希土類化合物としては、塩化ランタン、塩化セリウム、硝酸ランタン、硝酸セリウム、硫酸ランタン、硫酸セリウム等の他、ランタン、セリウムを主成分とする混合希土類等の水溶性の化合物が挙げられる。

[0081] 希土類化合物は、得られる炭化水素接触分解用触媒中の希土類の含有量 (C_M) が RE_2O_3 として 0.1 ~ 2 重量%、さらには 0.2 ~ 1.5 重量%の範囲となるように用いることが好ましい。

[0082] 希土類 (RE) イオン交換時の分散液の pH は 4 ~ 6、さらには 4.5 ~ 5.5 の範囲にあることが好ましい。希土類イオン交換時の分散液の pH が 4 未満の場合は、希土類イオンが充分イオン交換できない場合、また先に担持されていたマグネシウムイオンの一分が脱離する場合がある。

[0083] 希土類イオン交換時の分散液の pH が 6 を越えると、希土類イオンが水酸化物となり、ゼオライトにイオン交換されずに触媒上に沈着する場合があり、分解活性、選択性、耐水熱性、耐メタル性等を向上させる効果が得られない場合がある。希土類イオン交換後は、水あるいは温水を掛けることによって希土類化合物に含まれるアニオンを除去しておくことが好ましい。

[0084] 工程 (e)

ついで、リン酸イオンと接触させてリンを導入する。

[0085] リン酸イオンの導入に用いるリン酸化合物としては、オルト燐酸、オルト燐酸 3 アンモニウム塩、オルト燐酸水素 2 アンモニウム、オルト燐酸水素 2 アンモニウム、ピロリン酸、ピロ燐酸アンモニウム、ピロ燐酸 2 水素 2 アン

モニウム等が挙げられる。

- [0086] なかでも、オルト燐酸、ピロリン酸は効率的に導入できるとともに、得られる炭化水素接触分解用触媒は、分解活性、選択性、残油分解活性、耐金属性、耐水熱性等に優れている。
- [0087] リンの導入はマグネシウム、必要に応じてさらに希土類を導入した微小球状粒子の分散液に前記リン酸化合物を添加する。リン酸化合物は、得られる炭化水素接触分解用触媒中のリン酸の含有量 (C_P) が P_2O_5 として 0.1 ~ 10 重量%、さらには 0.2 ~ 8 重量%の範囲となるように用いることが好ましい。
- [0088] リン酸の含有量 (C_P) が P_2O_5 として 0.1 重量%未満の場合は、得られる炭化水素接触分解触媒の分解活性、選択性、残油分解活性、耐金属性、耐水熱性向上効果が充分得られない場合がある。
- [0089] リン酸の含有量 (C_P) が P_2O_5 として 10 重量%を越えると、フォージャサイト型ゼオライトの含有量、前記マトリックス成分としてのアルミナの含有量、前記マグネシウム成分の含有量によっても異なるが、炭化水素接触分解触媒の分解活性、選択性、残油分解活性、耐金属性、耐水熱性等が低下する場合がある。また、リン酸の含有量 (C_P) と前記マグネシウム成分の含有量 (C_M) との比 (C_P) / (C_M) は 0.1 ~ 8、さらには 0.2 ~ 5 の範囲となるように用いることが好ましい。
- [0090] 前記比 (C_P) / (C_M) が前記範囲にない場合は、リン酸とマグネシウム成分を併用する効果、すなわち、分解活性、選択性、残油分解活性、耐金属性、耐水熱性等を向上させる効果が充分得られない場合がある。
- [0091] リン酸イオンと接触させる際の微小球状粒子分散液の pH は前記所定量のリン酸を導入できれば特に制限はなく、リン酸化合物の種類によっても異なるが、概ね 2 ~ 6、さらには 3 ~ 5 の範囲にあることが好ましい。
- [0092] リンを導入する際の微小球状粒子分散液の pH が低ければ、酸性が強く、微小球状粒子に含まれるゼオライトの結晶性が低下し分解活性および選択性が低下する可能性がある。pH が高くなっても、リン成分の分散性が低下し

、耐水熱性向上の効果が不十分となる場合がある。

[0093] 工程 (f)

ついで、微小球状粒子分散液を濾過して微小球状粒子を分離して乾燥する。

[0094] 乾燥方法は水分を概ね 8 ～ 15 重量%程度に乾燥できれば特に制限はなく、従来公知の方法を採用することができる。

[0095] 例えば、工業的に大量に製造する場合、回転乾燥機（ロータリーキルン）を好適に採用することができる。

[0096] このようにして得られた炭化水素接触分解用触媒は、フォージャサイト型ゼオライトの含有量 (C_z) 固形分として 10 ～ 50 重量%の範囲にあり、リンの含有量 (C_p) が P_2O_5 として 0.1 ～ 10 重量%の範囲にあり、マグネシウムの含有量 (C_m) が MgO として 0.05 ～ 3 重量%の範囲にある。

[0097] さらに、炭化水素接触分解用触媒が流動接触分解触媒である場合、平均粒子径は 40 ～ 80 μm の範囲にある。このような粒子径の調製は、工程 (a) での微粒子調製時の平均粒子径を所定の範囲に調整すればよく、たとえば、分散液の粘度、ノズル系、噴霧量などを適宜調整することによって、粒子径は調整可能である。

実施例

[0098] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに実施例により限定されるものではない。

[0099] [実施例 1]

フォージャサイト型ゼオライト(1)の調製

純水 10 kg に NaY ゼオライト（日揮触媒化成（株）製： SiO_2/Al_2O_3 モル比 = 5.2、格子定数 = 24.66 Å）1 kg を分散させ、60℃に昇温し、NaY ゼオライトに対して 2 モル当量分の硫酸アンモニウムを添加し 1 時間イオン交換した。ついで、濾過し、温水で充分洗浄し 130℃で 10 時間乾燥してアンモニウムイオン交換ゼオライト粉末(1)を調製した。この時、 NH_4 イオン交換利率は 65%、Na イオン残存率は 35%であった。（

これを $\text{NH}_{4(65)}\text{Na}_{(35)}\text{Y}$ と表す。)

ついで、アンモニウムイオン交換ゼオライト粉末を 500°C で4時間焼成して $\text{H}_{(65)}\text{Na}_{(35)}\text{Y}$ 粉末とし、これを再び濃度40重量%の硫酸アンモニウム水溶液5kgに分散させ、 60°C に昇温し、分散液のpHを4.5に調整し、8時間イオン交換した。ついで、温水を十分に掛け水して洗浄し、 150°C で10時間乾燥してアンモニウムイオン交換ゼオライト粉末(2)を調製した。この時、 NH_4 イオン交換率は90%、 Na イオン残存率は10%であった。(これを $\text{NH}_{4(90)}\text{Na}_{(10)}\text{Y}$ と表す。)

ついで、アンモニウムイオン交換ゼオライト粉末(2)をステンレス製容器に充填し、回転スチーミング装置にて、温度 700°C で1時間、飽和水蒸気雰囲気中で加熱処理して超安定性ゼオライトであるフォージャサイト型ゼオライト(1)を調製した。

[0100] 得られたフォージャサイト型ゼオライト(1)の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比、 Na_2O 含有量、格子定数、比表面積を測定し、結果を表に示す。

[0101] 炭化水素接触分解触媒(1)の調製

市販の3号水ガラスと硫酸を急速に攪拌混合し、 SiO_2 としての濃度12.5重量%の含むシリカヒドロゾルを調製し、このシリカヒドロゾル4000gにカオリン1125g(乾燥基準)、活性アルミナ125g(乾燥基準)、フォージャサイト型ゼオライト(1)750g(乾燥基準)を加えて固形分濃度30%の混合スラリー(1)を調製した。

[0102] ついで、固形分濃度30%の混合スラリー(1)を、入口温度 250°C の熱風気流中に噴霧して微小球状粒子(1)を調製した。この時、微小球状粒子(1)の平均粒子径は $65\mu\text{m}$ であった。なお、この時の熱風の出口温度は 150°C であった。(工程(a))

ついで、得られた微小球状粒子(1)の乾燥重量2000gに対して5倍量の温水10kgに懸濁し、次いで微小球状粒子(1)に含まれるフォージャサイト型ゼオライト(1)のアルミナのモル数と同モル量の硫酸アンモニウム203gを添加した後、脱水、掛け水して洗浄した。(工程(b))

ついで、洗浄した微小球状粒子(1)を温水 10 kg に懸濁し、MgO として濃度 10 重量%の塩化マグネシウム水溶液 200 g を添加し、60℃で30分間、イオン交換を行った。この時、濃度 15 重量%のアンモニア水を pH が 5.5 となるように添加して調整した。この後、脱水、掛水して洗浄した。(工程 (c))

ついで、マグネシウム交換した微小球状粒子(1)を温水 10 kg に懸濁し、 P_2O_5 として濃度 85 重量%の H_3PO_4 水溶液 14.1 g を添加した。この時の pH は 4 となるよう調整した。この後、脱水、掛水して洗浄した。(工程 (e))

ついで、マグネシウム成分およびリン成分を担持し、洗浄した微小球状粒子(1)を乾燥機にて、水分の含有量は 10 重量%となるように 150℃で乾燥して炭化水素接触分解触媒(1)を調製した。(工程 (f)) 得られた炭化水素接触分解触媒(1)について、MgO、 P_2O_5 の含有量および平均粒子径を測定し、結果を表に示す。また、触媒性能を以下の条件で評価し、結果を表に示す。

[0103] 性能試験

まず、以下の条件で擬平衡化し、ついで分解性能を評価した。

[0104] 擬平衡化

炭化水素接触分解触媒(1)を 600℃で1時間焼成した後、ニッケルおよびバナジウムがそれぞれ 2000 ppm、4000 ppm となるようにナフテン酸ニッケルおよびナフテン酸バナジウムのベンゼン溶液を吸収させ、ついで 110℃で乾燥後、600℃で1.5時間焼成し、ついで、780℃で6時間スチーム処理し、再度 600℃で1時間焼成して擬平衡化した。

[0105] 分解性能

分解反応装置（ケイザー社製：ACE-MAT、モデル R+）を使用した。

[0106] 原料油：脱硫常圧残油（DSAR）

触媒／原料油比（C／O）：5

反応温度：520℃

空間速度：8 h r⁻¹

ガソリンの沸点範囲 C₅～216℃

ライトサイクルオイル（LCO）の沸点範囲 216℃～343℃

ヘビーサイクルオイル（HCO）の沸点範囲 343℃以上

転化率（重量％）＝100－（LCO＋HCO重量％）（重量％）

耐水熱性

上記で、擬平衡化の温度を800℃で行った以外は同様にして擬平衡化、分解性能評価を行い、この時の転化率(2)を表に示す。また、この時の転化率(2)と上記で測定した転化率(1)との転化率の比転化率(2)／転化率(1)を耐水熱性として表に示す。この比が大きいほど耐水熱性が高いことを示す。

[0107] [実施例2]

炭化水素接触分解触媒(2)の調製

実施例1の工程(c)において、MgOとして濃度10重量％の塩化マグネシウム水溶液24gを添加した以外は同様にして炭化水素接触分解触媒(2)を調製した。

[0108] 得られた炭化水素接触分解触媒(2)について、MgO、P₂O₅の含有量および平均粒子径を測定し、結果を表に示す。また、触媒性能、耐水熱性を評価し、結果を表に示す。

[0109] [実施例3]

炭化水素接触分解触媒(3)の調製

実施例1の工程(c)において、MgOとして濃度10重量％の塩化マグネシウム水溶液400gを添加した以外は同様にして炭化水素接触分解触媒(3)を調製した。

[0110] 得られた炭化水素接触分解触媒(3)について、MgO、P₂O₅の含有量および平均粒子径を測定し、結果を表に示す。また、触媒性能、耐水熱性を評価し、結果を表に示す。

[0111] [実施例4]

炭化水素接触分解触媒(4)の調製

実施例1の工程(e)において、 P_2O_5 として濃度85重量%の H_3PO_4 水溶液6.8gを添加した以外は同様にして炭化水素接触分解触媒(4)を調製した。

[0112] 得られた炭化水素接触分解触媒(4)について、 MgO 、 P_2O_5 の含有量および平均粒子径を測定し、結果を表に示す。また、触媒性能、耐水熱性を評価し、結果を表に示す。

[0113] [実施例5]

炭化水素接触分解触媒(5)の調製

実施例1の工程(e)において、 P_2O_5 として濃度85重量%の H_3PO_4 水溶液162.4gを添加した以外は同様にして炭化水素接触分解触媒(5)を調製した。

[0114] 得られた炭化水素接触分解触媒(5)について、 MgO 、 P_2O_5 の含有量および平均粒子径を測定し、結果を表に示す。また、触媒性能、耐水熱性を評価し、結果を表に示す。

[0115] [実施例6]

炭化水素接触分解触媒(6)の調製

市販の3号水ガラスと硫酸を急速に攪拌混合し、 SiO_2 としての濃度12.5重量%の含むシリカヒドロゾルを調製し、このシリカヒドロゾル4000gにカオリン1375g(乾燥基準)、活性アルミナ125g(乾燥基準)、フォージャサイト型ゼオライト(1)500g(乾燥基準)を加えて固形分濃度30%の混合スラリー(2)を調製した。

[0116] ついで、固形分濃度30%の混合スラリー(2)を、入口温度250℃の熱風気流中に噴霧して微小球状粒子(2)を調製した。この時、微小球状粒子(2)の平均粒子径は65 μm であった。なお、この時の熱風の出口温度は150℃であった。(工程(a))

ついで、得られた微小球状粒子(2)の乾燥重量2000gに対して5倍量の温水10kgに懸濁し、次いで微小球状粒子(2)に含まれるフォージャサイト

型ゼオライト(1)のアルミナのモル数と同モル量の硫酸アンモニウム 135 g を添加した後、脱水、掛水して洗浄した。(工程 (b))

ついで、洗浄した微小球状粒子(2)を温水 10 kg に懸濁し、MgOとして濃度 10 重量%の塩化マグネシウム水溶液 200 g を添加し、60℃で30分間、イオン交換を行った。この時、濃度 15 重量%のアンモニア水を pH が 5.5 となるように添加して調整した。この後、脱水、掛水して洗浄した。(工程 (c))

マグネシウム交換した微小球状粒子(2)を温水 10 kg に懸濁し、 P_2O_5 として濃度 85 重量%の H_3PO_4 水溶液 14.1 g を添加した。この時の pH は 4 となるよう調整した。この後、脱水、掛水して洗浄した。(工程 (e))

ついで、マグネシウム成分およびリン成分を担持し、洗浄した微小球状粒子(2)を乾燥機にて、水分の含有量は 10 重量%となるように 150℃で乾燥して炭化水素接触分解触媒(6)を調製した。(工程 (f)) 得られた炭化水素接触分解触媒(6)について、MgO、 P_2O_5 の含有量および平均粒子径を測定し、結果を表に示す。また、触媒性能、耐水熱性を評価し、結果を表に示す。

[0117] [実施例 7]

炭化水素接触分解触媒(7)の調製

市販の 3 号水ガラスと硫酸を急速に攪拌混合し、 SiO_2 としての濃度 12.5 重量%の含むシリカヒドロゾルを調製し、このシリカヒドロゾル 4000 g にカオリン 875 g (乾燥基準)、活性アルミナ 125 g (乾燥基準)、フォージャサイト型ゼオライト(1) 1000 g (乾燥基準)を加えて固形分濃度 30%の混合スラリー(3)を調製した。

[0118] ついで、固形分濃度 30%の混合スラリー(3)を、入口温度 250℃の熱風気流中に噴霧して微小球状粒子(3)を調製した。この時、微小球状粒子(3)の平均粒子径は 65 μm であった。なお、この時の熱風の出口温度は 150℃であった。(工程 (a))

得られた微小球状粒子(3)の乾燥重量 2000 g に対して 5 倍量の温水 10

kgに懸濁し、次いで微小球状粒子(3)に含まれるフォージャサイト型ゼオライト(1)のアルミナのモル数と同モル量の硫酸アンモニウム271gを添加した後、脱水、掛水して洗浄した。(工程(b))

ついで、洗浄した微小球状粒子(3)を温水10kgに懸濁し、MgOとして濃度10重量%の塩化マグネシウム水溶液200gを添加し、60℃で30分間、イオン交換を行った。この時、濃度15重量%のアンモニア水をpHが5.5となるように添加して調整した。この後、脱水、掛水して洗浄した。(工程(c))

ついで、マグネシウム交換した微小球状粒子(3)を温水10kgに懸濁し、 P_2O_5 として濃度85重量%の H_3PO_4 水溶液14.1gを添加した。この時のpHは4となるよう調整した。この後、脱水、掛水して洗浄した。(工程(e))

ついで、マグネシウム成分およびリン成分を担持し、洗浄した微小球状粒子(3)を乾燥機にて、水分の含有量は10重量%となるように150℃で乾燥して炭化水素接触分解触媒(7)を調製した。(工程(f))

得られた炭化水素接触分解触媒(7)について、MgO、 P_2O_5 の含有量および平均粒子径を測定し、結果を表に示す。また、触媒性能、耐水熱性を評価し、結果を表に示す。

[0119] [実施例8]

炭化水素接触分解触媒(8)の調製

実施例1と同様にしてマグネシウム交換した微小球状粒子(1)を調製した。(工程(c))

ついで、マグネシウム交換した微小球状粒子(1)を温水10kgに懸濁し、 RE_2O_3 として濃度20重量%の塩化希土類水溶液100gを添加し、60℃で30分間、イオン交換を行った。この時、濃度15重量%のアンモニア水をpHが5.5となるように添加して調整した。この後、脱水、掛水して洗浄した。(工程(d))

ついで、希土類交換した微小球状粒子(1)を温水10kgに懸濁し、 P_2O_5

として濃度 85 重量%の H_3PO_4 水溶液 14.1 g を添加した。この時の pH は 4 となるよう調整した。この後、脱水、掛水して洗浄した。(工程 (e))

ついで、マグネシウム成分、希土類成分およびリン成分を担持し、洗浄した微小球状粒子(1)を乾燥機にて、水分の含有量は 10 重量%となるように 150°C で乾燥して炭化水素接触分解触媒(8)を調製した。(工程 (f))

得られた炭化水素接触分解触媒(8)について、 MgO 、 RE_2O_3 、 P_2O_5 の含有量および平均粒子径を測定し、結果を表に示す。また、触媒性能、耐水熱性を評価し、結果を表に示す。

[0120] [実施例 9]

フォージャサイト型ゼオライト(2)の調製

実施例 1 と同様にして調製したアンモニウムイオン交換ゼオライト粉末(2)をステンレス製容器に充填し、回転スチーミング装置にて、温度 760°C で 1 時間、飽和水蒸気雰囲気中で加熱処理して超安定性ゼオライトであるフォージャサイト型ゼオライト(2)を調製した。

[0121] 得られたフォージャサイト型ゼオライト(2)の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比、 Na_2O 含有量、格子定数、比表面積を測定し、結果を表に示す。

[0122] 炭化水素接触分解触媒(9)の調製

実施例 1 において、フォージャサイト型ゼオライト(1)の代わりにフォージャサイト型ゼオライト(2)を用いた以外は同様にして炭化水素接触分解触媒(9)を調製した。

[0123] 得られた炭化水素接触分解触媒(9)について、 MgO 、 P_2O_5 の含有量および平均粒子径を測定し、結果を表に示す。また、触媒性能、耐水熱性を評価し、結果を表に示す。

[0124] [比較例 1]

炭化水素接触分解触媒(R1)の調製

実施例 1 の工程 (c) までは実施例 1 と同様にしてマグネシウム交換した微小球状粒子(R1)を調製し、ついで、マグネシウム成分を担持し、洗浄した

微小球状粒子(R1)を乾燥機にて、水分の含有量は10重量%となるように150℃で乾燥して炭化水素接触分解触媒(R1)を調製した。

[0125] 得られた炭化水素接触分解触媒(R1)について、MgOの含有量および平均粒子径を測定し、結果を表に示す。また、触媒性能、耐水熱性を評価し、結果を表に示す。

[0126] [比較例2]

炭化水素接触分解触媒(R2)の調製

実施例1の工程(b)までは実施例1と同様にして洗浄した微小球状粒子(R2)を調製し、洗浄した微小球状粒子(R2)を温水10kgに懸濁し、 P_2O_5 として濃度85重量%の H_3PO_4 水溶液14.1gを添加した。この時のpHは4となるよう調整した。この後、脱水、掛水して洗浄した。

[0127] ついで、リン成分を担持し、洗浄した微小球状粒子(R2)を乾燥機にて、水分の含有量は10重量%となるように150℃で乾燥して炭化水素接触分解触媒(R2)を調製した。

[0128] 得られた炭化水素接触分解触媒(R2)について、 P_2O_5 の含有量および平均粒子径を測定し、結果を表に示す。また、触媒性能、耐水熱性を評価し、結果を表に示す。

[0129] [比較例3]

炭化水素接触分解触媒(R3)の調製

実施例1の工程(b)までは実施例1と同様にして洗浄した微小球状粒子(R3)を調製し、洗浄した微小球状粒子(R3)を温水10kgに懸濁し、ついで、 RE_2O_3 として濃度20重量%の塩化希土類水溶液100gを添加し、60℃で30分間、イオン交換を行った。この時、濃度15重量%のアンモニア水をpHが5.5となるように添加して調整した。この後、脱水、掛水して洗浄した。

[0130] ついで、希土類成分を担持し、洗浄した微小球状粒子(R3)を乾燥機にて、水分の含有量は10重量%となるように150℃で乾燥して炭化水素接触分解触媒(R3)を調製した。

[0131] 得られた炭化水素接触分解触媒(R3)について、 RE_2O_3 の含有量および平均粒子径を測定し、結果を表に示す。また、触媒性能、耐水熱性を評価し、結果を表に示す。

[0132] [比較例 4]

炭化水素接触分解触媒(R4)の調製

比較例 3 において、 RE_2O_3 として濃度 20 重量%の塩化希土類水溶液 400 g を添加し、60℃で30分間、イオン交換を行った。この時、濃度 15 重量%のアンモニア水を pH が 5.5 となるように添加して調整した。この後、脱水、掛水して洗浄した。

[0133] ついで、希土類成分を担持し、洗浄した微小球状粒子(R4)を乾燥機にて、水分の含有量は 10 重量%となるように 150℃で2時間乾燥して炭化水素接触分解触媒(R4)を調製した。

[0134] 得られた炭化水素接触分解触媒(R4)について、 RE_2O_3 の含有量および平均粒子径を測定し、結果を表に示す。このとき、希土類の利用率は 60%と低いものであった。

[0135] また、触媒性能、耐水熱性を評価し、結果を表に示す。

[0136] [比較例 5]

炭化水素接触分解触媒(R5)の調製

実施例 1 の工程 (b) までは実施例 1 と同様にして洗浄した微小球状粒子(R5)を乾燥機にて、150℃で2時間乾燥して炭化水素接触分解触媒(R5)を調製した。

[0137] 得られた炭化水素接触分解触媒(R5)について、平均粒子径を測定し、結果を表に示す。また、触媒性能、耐水熱性を評価し、結果を表に示す。

[0138]

[表1-1]

表1-1

混合スラリー														
フォージヤサイト型ゼオライト							マトリックス形成成分							
種類	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ モル比	格子定数Å	比表面積m ² /g	Na ₂ O含有量		濃度重量%	結合材		ファイバー(1)		ファイバー(2)			
				重量%	重量%		種類	濃度重量%	種類	濃度重量%	種類	濃度重量%		
実施例1	USY	5.1	24.56	650	4	9	シカヒトゾル	6	カオリ	13.5	活性アルミナ	1.5		
実施例2	USY	5.1	24.56	650	4	9	シカヒトゾル	6	カオリ	13.5	活性アルミナ	1.5		
実施例3	USY	5.1	24.56	650	4	9	シカヒトゾル	6	カオリ	13.5	活性アルミナ	1.5		
実施例4	USY	5.1	24.56	650	4	9	シカヒトゾル	6	カオリ	13.5	活性アルミナ	1.5		
実施例5	USY	5.1	24.56	650	4	9	シカヒトゾル	6	カオリ	13.5	活性アルミナ	1.5		
実施例6	USY	5.1	24.56	650	4	6	シカヒトゾル	6	カオリ	16.5	活性アルミナ	1.5		
実施例7	USY	5.1	24.56	650	4	12	シカヒトゾル	6	カオリ	10.5	活性アルミナ	1.5		
実施例8	USY	5.1	24.56	650	4	9	シカヒトゾル	6	カオリ	13.5	活性アルミナ	1.5		
実施例9	USY	5.3	24.45	700	4	9	シカヒトゾル	6	カオリ	13.5	活性アルミナ	1.5		
比較例1	USY	5.1	24.56	650	4	9	シカヒトゾル	6	カオリ	13.5	活性アルミナ	1.5		
比較例2	USY	5.1	24.56	650	4	9	シカヒトゾル	6	カオリ	13.5	活性アルミナ	1.5		
比較例3	USY	5.1	24.56	650	4	9	シカヒトゾル	6	カオリ	13.5	活性アルミナ	1.5		
比較例4	USY	5.1	24.56	650	4	9	シカヒトゾル	6	カオリ	13.5	活性アルミナ	1.5		
比較例5	USY	5.1	24.56	650	4	9	シカヒトゾル	6	カオリ	13.5	活性アルミナ	1.5		

[0139] [表1-2]

表1-2

	炭化水素接触分解触媒の製造									
	噴霧乾燥		工程(c)			工程(d)			工程(e)	
	入口温度℃	出口温度℃	マグネシウム化合物		pH	希土類化合物種類	使用量重量%	pH	リン化合物種類	使用量重量%
			種類	重量%						
実施例1	250	150	MgCl ₂	1.00	5.5	—	—	—	H ₃ PO ₄	0.4
実施例2	250	150	MgCl ₂	0.12	5.5	—	—	—	H ₃ PO ₄	0.4
実施例3	250	150	MgCl ₂	2.00	5.5	—	—	—	H ₃ PO ₄	0.4
実施例4	250	150	MgCl ₂	1.00	5.5	—	—	—	H ₃ PO ₄	0.2
実施例5	250	150	MgCl ₂	1.00	5.5	—	—	—	H ₃ PO ₄	5
実施例6	250	150	MgCl ₂	1.00	5.5	—	—	—	H ₃ PO ₄	0.4
実施例7	250	150	MgCl ₂	1.00	5.5	—	—	—	H ₃ PO ₄	0.4
実施例8	250	150	MgCl ₂	1.00	5.5	RECl ₃	1	5.5	H ₃ PO ₄	0.4
実施例9	250	150	MgCl ₂	1.00	5.5	—	—	—	H ₃ PO ₄	0.4
比較例1	250	150	MgCl ₂	1.00	5.5	—	—	—	—	—
比較例2	250	150	—	—	—	—	—	—	H ₃ PO ₄	14.1
比較例3	250	150	—	—	—	RECl ₃	1	5.5	—	—
比較例4	250	150	—	—	—	RECl ₃	4	5.5	—	—
比較例5	250	150	—	—	—	—	—	—	—	—

[0140]

[表1-3]

表1-3

	炭化水素接触分解触媒												
	フォーシャ サイト型ゼ オライト	マトリクス成分			MgO		RE ₂ O ₃		P ₂ O ₅	C _M /C _Z	C _P /C _M	平均粒 子径	
		結合材	ファイバー(1)	ファイバー (2)									
		含有量 重量%	含有量 重量%	含有量 重量%	含有量 重量%	含有量 重量%	担持率 %	含有量 重量%	担持率 %	含有量 重量%	重量比	重量比	μm
実施例1	29.6	19.8	44.5	4.9	0.8	80%	—	—	0.4	0.027	0.50	65	
実施例2	29.8	19.9	44.8	5.0	0.12	100%	—	—	0.4	0.004	3.33	65	
実施例3	29.5	19.6	44.2	4.9	1.4	70%	—	—	0.4	0.048	0.03	65	
実施例4	29.7	19.8	44.6	5.0	0.8	80%	—	—	0.2	0.027	0.25	65	
実施例5	28.6	19.1	42.9	4.8	0.8	80%	—	—	3.8	0.028	4.8	65	
実施例6	19.8	19.8	54.3	4.9	0.8	80%	—	—	0.4	0.040	0.50	65	
実施例7	39.5	19.8	34.6	4.9	0.8	80%	—	—	0.4	0.020	0.50	65	
実施例8	29.4	19.6	44.1	4.9	0.8	80%	0.9	90%	0.4	0.027	0.50	65	
実施例9	29.6	19.8	44.5	4.9	0.8	80%	—	—	0.4	0.033	0.40	65	
比較例1	29.8	19.8	44.6	5.0	0.8	80%	—	—	—	0.027	—	65	
比較例2	29.9	19.9	44.8	5.0	—	—	—	—	0.4	—	—	65	
比較例3	29.7	19.8	44.6	5.0	—	—	0.9	90%	—	—	—	65	
比較例4	29.3	19.5	43.9	4.9	—	—	2.4	60%	—	—	—	65	
比較例5	30	20	45	5	—	—	—	—	—	—	—	65	

[0141] [表1-4]

表1-4

	活性							耐水熱性・ 耐タル性
	転化率 (1)	H ₂	ガソリン	LCO	HCO	coke	転化率 (2)	
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	転化率 (2)/(1)
実施例1	68.5	0.7	45.4	17.5	14.0	7.0	61.3	0.89
実施例2	66.9	0.7	43.6	18.1	15.0	6.6	59.1	0.88
実施例3	69.3	0.7	46.2	17.6	13.1	7.3	62.4	0.90
実施例4	66.5	0.7	43.0	18.3	15.2	6.5	58.9	0.89
実施例5	67.2	0.7	44.1	18.1	14.7	6.6	59.7	0.89
実施例6	64.3	0.7	42.0	19.0	16.7	6.0	56.2	0.87
実施例7	72.4	0.7	46.2	15.3	12.3	7.6	65.4	0.90
実施例8	68.4	0.7	45.8	17.8	13.8	7.2	62.7	0.92
実施例9	68.2	0.7	45.5	17.8	14.0	6.8	62.6	0.92
比較例1	67.1	0.6	43.8	18.3	14.6	6.4	56.8	0.85
比較例2	66.7	0.7	42.7	18.1	15.2	6.7	58.4	0.88
比較例3	67.0	0.6	43.5	18.4	14.6	6.4	59.0	0.88
比較例4	68.7	0.7	45.2	17.4	13.9	7.1	61.0	0.89
比較例5	65.2	0.7	41.6	19.3	15.5	6.5	53.1	0.81

[0142] 上記表より、実施例と、比較例と対比すると、実施例の方が、総じて転化

率が高く、耐水熱性・耐メタル性にも優れている。

請求の範囲

- [請求項1] フォージャサイト型ゼオライトと、マトリックス成分と、リン成分とマグネシウム成分とからなり、
- フォージャサイト型ゼオライトの含有量 (C_z) 固形分として10～50重量%の範囲にあり、リンの含有量 (C_p) が P_2O_5 として0.1～10重量%の範囲にあり、マグネシウムの含有量 (C_m) がMgOとして0.05～3重量%の範囲にあることを特徴とする炭化水素接触分解用触媒。
- [請求項2] 前記リンの含有量 (C_p) と前記マグネシウムの含有量 (C_m) との比 (C_p) / (C_m) が0.1～8の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の炭化水素接触分解用触媒。
- [請求項3] 前記マグネシウムの含有量 (C_m) と前記フォージャサイト型ゼオライトの含有量 (C_z) との比 (C_m) / (C_z) が0.001～0.1の範囲にあることを特徴とする請求項1または2に記載の炭化水素接触分解用触媒。
- [請求項4] さらに希土類を含み、該希土類の含有量が RE_2O_3 として0.1～2重量%の範囲にあることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の炭化水素接触分解用触媒。
- [請求項5] 前記マトリックス成分がアルミナを含み、アルミナの含有量が Al_2O_3 として1～30重量%の範囲にあることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の炭化水素接触分解用触媒。
- [請求項6] 前記フォージャサイト型ゼオライトが超安定性ゼオライト (USY) であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の炭化水素接触分解用触媒。
- [請求項7] 下記の工程 (a) ～ (f) からなることを特徴とする炭化水素接触分解用触媒の製造方法；
- (a) フォージャサイト型ゼオライトとマトリックス形成成分との混合スラリーを熱風気流中に噴霧乾燥して微小球状粒子とする工程

(c) マグネシウムイオン交換する工程

(e) リン酸イオンと接触させる工程

(f) 乾燥する工程

[請求項8] 前記工程(c)のMgイオン交換時のpHが3～8の範囲にあることを特徴とする請求項7に記載の炭化水素接触分解用触媒の製造方法。

[請求項9] 前記工程(e)のリン酸イオンと接触させる際のpHが2～6の範囲にあることを特徴とする請求項7または8に記載の炭化水素接触分解用触媒の製造方法。

[請求項10] 前記工程(c)の前または後に下記の工程(d)を行うことを特徴とする請求項7～9のいずれかに記載の炭化水素接触分解用触媒の製造方法；

(d) 希土類イオン交換する工程。

[請求項11] 前記工程(d)の希土類(RE)イオン交換時のpHが4～6の範囲にあることを特徴とする請求項10に記載の炭化水素接触分解用触媒の製造方法。

[請求項12] 前記工程(a)について、下記工程(b)を行うことを特徴とする請求項7～11のいずれかに記載の炭化水素接触分解用触媒の製造方法；

(b) 洗浄する工程。