

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6064112号
(P6064112)

(45) 発行日 平成29年1月25日(2017.1.25)

(24) 登録日 平成29年1月6日(2017.1.6)

(51) Int.Cl.

B01J 29/16 (2006.01)
C10G 47/16 (2006.01)

F 1

B01J 29/16
C10G 47/16

Z

請求項の数 21 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2013-545119 (P2013-545119)
 (86) (22) 出願日 平成23年6月10日 (2011.6.10)
 (65) 公表番号 特表2014-510614 (P2014-510614A)
 (43) 公表日 平成26年5月1日 (2014.5.1)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2011/059659
 (87) 國際公開番号 WO2012/084276
 (87) 國際公開日 平成24年6月28日 (2012.6.28)
 審査請求日 平成26年6月2日 (2014.6.2)
 (31) 優先権主張番号 1061170
 (32) 優先日 平成22年12月23日 (2010.12.23)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 514002880
 トタル ラフィナージュ フランス
 フランス共和国 92400 クルブヴォ
 アラ デファンス ブラス ジャン ミ
 リエ 2
 (74) 代理人 100134832
 弁理士 瀧野 文雄
 (74) 代理人 100060690
 弁理士 瀧野 秀雄
 (74) 代理人 100070002
 弁理士 川崎 隆夫
 (74) 代理人 100165308
 弁理士 津田 俊明
 (74) 代理人 100110733
 弁理士 鳥野 正司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】産業用の水素化転換触媒、例えば、水素化分解触媒の製造方法、それによって得られた触媒、及び、水素化転換におけるその触媒の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

改質ゼオライトY系の水素化転換用触媒を製造する方法であつて、
 (A) フォージャサイト構造の改質ゼオライトYを製造する工程と、
 (B) 前記ゼオライトとバインダーとを混合し、その混合物を成形し、焼成する工程と、
 (C) V I I I B族および/又はV I B族の金属から選択される1以上の触媒金属を導入して、焼成する工程と、を含み、

前記工程(A)において製造された前記改質ゼオライトYは、その結晶内において微細孔の1以上のネットワークと、平均直径2~5nmの小さなメソ細孔の1以上のネットワークと、平均直径10~50nmの大きなメソ細孔の1以上のネットワークと、を含み、そして、これらの様々なネットワークは相互接続している、前記工程(A)の後で前記工程(B)または(C)の前に、250~450でのスチーム処理を2~6時間行う、方法。

10

【請求項 2】

前記工程(C)を、工程(A)において製造された前記ゼオライトに対して、前記工程(B)の前に行う、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記工程(B)において、成形が押出成形である、請求項1~2のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4】

20

前記押出成形が、

- (i) 前記ゼオライトを 1 以上のバインダーと混合し、
 - (i i) 前記混合物に、 1 以上のバインダーと、必要に応じて、凝集剤、解膠剤、又は、可塑剤から選択された 1 以上の試薬とを含む水性懸濁液を加えることによってペーストを形成し、
 - (i i i) 前記ペーストを押し出し、切って所定の形状及び長さの押出物を得、
 - (i v) 前記押出物を乾燥させ、
 - (v) 乾燥させた前記押出物を焼成する
- ことを含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

10

前記工程 (B) または (C) における焼成を、 400 ~ 700 の温度にて行う、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記工程 (B) において使用される前記バインダーが、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、マグネシア、及び、チタニアのうちいずれか又はそれらの混合物である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記工程 (B) における前記混合物が、前記混合物の総重量に対して 10 ~ 90 重量 % のバインダーを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

20

前記工程 (A) において処理された前記ゼオライトにおいて、大きなメソ細孔の容積 (V₁) に対する小さなメソ細孔の容積 (V_s) の比率、 V_s / V₁ が 1 以上である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記工程 (A) において処理された前記ゼオライトが、 0.20 m¹ / g 以上の総メソ細孔容積を有している、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記工程 (A) において処理された前記ゼオライトの微細孔の容積が、 0.20 m¹ / g 以下である、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

30

前記工程 (A) において処理された前記ゼオライトの総メソ細孔の容積 / 微細孔の容積の比率が、 1 以上である、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

- 前記工程 (A) が、
- a) 磁気又は機械攪拌の下で室温にて 0.001 ~ 0.5 M 濃度の 1 以上の塩基を含む塩基性水溶液とゼオライト Y を接触させるステップ、
 - b) それによって得られたゼオライトをろ過し、それを溶媒で洗浄するステップ、
 - c) 必要に応じて、洗浄した前記ゼオライトを乾燥させるステップ、
 - d) 前記洗浄し、必要に応じて前記乾燥させたゼオライトを、 NH₄NO₃ の溶液と接触させるステップ、
 - e) 中性 pH まで前記ゼオライトを蒸留水で洗浄するステップ、
 - f) 得られた前記ゼオライトを焼成するステップ、及び
 - g) 前記ゼオライトを回収するステップ
- を含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記ステップ a) において処理された前記ゼオライト Y が、 1.2 以上の Si / Al 比を有するゼオライト Y である、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記ステップ a) において処理された前記ゼオライト Y が、 1 以上の酸、および / 又はスチームによる、 1 以上の脱アルミニウム化処理を経たゼオライト Y である、請求項 12

50

又は 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記ステップ a)において、1 以上の塩基が、NaOH、NH₄OH、KOH、炭酸ナトリウム、または、クエン酸ナトリウムから選ばれる、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 16】

前記ステップ b)において、溶媒が極性溶媒である、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 17】

水素化転換用触媒であって、

前記触媒が、その結晶内において微細孔の1 以上のネットワークと、平均直径 2 ~ 5 nm の小さなメソ細孔の1 以上のネットワークと、平均直径 10 ~ 50 nm の大きなメソ細孔の1 以上のネットワークと、を含み、そして、これらの様々なネットワークは相互接続している改質ゼオライト Y と、1 以上のバインダーと、VIIIB および / 又は VIB 族の金属から選択された1 以上の触媒金属と、を含む成形混合物で構成され、前記触媒が以下の特徴を有する触媒。10

結晶化度：3 ~ 80 %

BET 比表面積：150 ~ 550 m² / g

外比表面積：50 ~ 250 m² / g

総細孔容積：0.2 ~ 0.6 ml / g

プロンステッド酸部位の量：0.1 ~ 3 mmol NH₃ / g

ゼオライト含有量：10 ~ 90 重量%

【請求項 18】

前記触媒の結晶化度が、3 ~ 20 % である、請求項 17 に記載の触媒。

【請求項 19】

以下の特徴を有する請求項 17 に記載の触媒。

結晶化度：3 ~ 10 %

BET 比表面積：150 ~ 300 m² / g

外比表面積：100 ~ 250 m² / g

総細孔容積：0.2 ~ 0.5 ml / g

プロンステッド酸部位の量：0.1 ~ 3 mmol NH₃ / g

ゼオライト含有量：20 ~ 80 重量%

【請求項 20】

炭化水素原料の水素化転換方法であって、原料を、請求項 17 ~ 19 のいずれか一項に記載の触媒と接触させる、または、請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の方法によって製造する触媒と接触させる、水素化転換方法。

【請求項 21】

前記水素化転換方法が、水素化分解または水素化異性化である、請求項 20 に記載の水素化転換方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、産業用の水素化転換(hydroconversion)触媒、例えば、水素化分解(hydro cracking)触媒の製造方法、それによって得られた触媒、及び、水素化添加プロセスにおけるその触媒の使用に関する。40

【0002】

この明細書に記載された産業用の触媒は、改質ゼオライト Y を含み、多くの水素化転換プロセス、特に、水素化添加プロセスに使用され得る。

【背景技術】

【0003】

様々なゼオライトは、異なる構造及びその特徴によって区別される。触媒分野において共通して使用されているいくつかの構造について以下に説明する。50

【0004】

ゼオライトY (FAU) は、大きな孔を有する3次元のゼオライトであり、その構造は、12員環（その環には12個の(Si⁴⁺及びAl³⁺) カチオン及び12O²⁻ アニオンが存在する。）から形成されたチャネルによって相互接続した（interconnected）大きな空洞を有している。

【0005】

ゼオライト(BEA) は、全ての方向において12員環によって形成された孔を含む大きな孔を有する3次元ゼオライトである。

【0006】

ゼオライトZMS-5 (MFI) は、10員環によって形成されたジグザグ(zig-zag) チャネルによって相互に接続した一方向の10員環によって形成された孔を含む、中間程度(medium-sized) の大きさの孔を有する実質的に3次元ゼオライトである。10

【0007】

モルデナイト(MOR) は、8員環によって形成された小さいポケットを有し、かつ、もっぱら一方向に延びるチャネルを備えた、12員環によって形成された大きい孔を有するゼオライトである。

【0008】

フェリライト(Ferrierite; FER) は、8員環によって形成されたサイドチャネルを介して相互に接続された、10員環によって形成された主なチャネルを含む中間程度の大きさの孔を有する2次元ゼオライトである。20

【0009】

ゼオライトは、重要な触媒物質であり、分解(例えば、水素化分解、 FCC, オレフィン分解)、異性体化反応(例えば、パラフィン及びオレフィンの異性体化反応)、及び、最近のメタノール転換技術(例えば、MTO、MTP、MTG)のような酸触媒反応において広く使われている。全てのこれらの反応において、ゼオライトは、触媒の中心(heart)であり、微細孔性のゼオライト構造に基づいて高い触媒活性、高い安定性、及び、高い生成物選択性をもたらす。形状選択性に関する微細孔(micropore)の存在の正の効果にもかかわらず、微細孔は、負の効果(しばしば、ゼオライト結晶への分子の低いアクセス速度、または、触媒作用時の生成物、および/又は反応物の望まれない吸着効果のよって表れる。)をも有し得る。これらの立体障害(steric constraint)は、触媒作用時にゼオライト微細孔の容積のアクセス性(accessibility)を減少させ、そして、ゼオライト結晶は常に有效地に使用されるものではないといえる。30

【0010】

新規のゼオライト触媒における重要な問題の一つは、反応物および/又は生成物分子に対する活性部位の十分なアクセス性(accessibility)を保証して、触媒の有効性を最大化することである。拡散制限(diffusion limitation)を最小化する真っ直ぐな解決策は、結晶内拡散経路(intracrystalline diffusion pathlength)の減少であろう。一つの可能性は、ゼオライト結晶の大きさを減少させることである。十分なアクセス性を有する材料を得るために別の戦略は、微細ゼオライト結晶内部にメソ細孔(mesopore)(2~50nm)で構成された第2の孔系(secondary pore system)を形成することである。従来、スティーミング(steaming)のような熱水処理(hydrothermal treatment)(US3293192, US3506400およびUS5069890)、および、酸浸出技術(US3506400, US4093560およびUS5601798)を使用する、脱アルミニウム化(dealumination)によって、メソ細孔をゼオライトおよびゼオライト様結晶内に導入していた。また、例えばEDTA(US3506400およびUS4093560)または(NH₄)₂SiF₆(EP0082211)を使用した化学的処理が提案されていた。様々な方法によるゼオライト内のメソ細孔の形成の詳細が、文献[S. van Donk et al., Catalysis Reviews 45 (2003) 297]に記載されている。40

【0011】

これらの構造を有するメソ細孔材料の形成メカニズムの理解、特徴付け、および、合成のドメインにおける最近の相当な発展にもかかわらず、産業へのこれらの有効な適用は、50

高価のために、非常に制限されており、これは、部分的に有機テンプレート（鋳型）が高価であることにも関連する。したがって、コストの観点からみて、従来の熱水及び酸浸出技術は非常に魅力的であり、これはなぜ現にこれらが広く使われているのかを説明する。しかしながら、これらの方法によってメソ細孔の導入は容易に制御できるものではなく、しばしばランダムでかつ非最適化されていないメソ細孔（random and non-optimized mesoporosity）を有する物質（材料）が得られる。文献 [A.H. Janssen et al., Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001) 1 102] によれば、3次元電子顕微鏡を使用して、市販用の蒸し加熱（steamed）及び酸浸出したゼオライトY（CBV780、ゼオライト社）におけるメソ細孔の大部分が空洞であり、ゼオライト結晶の外表面に最適連結しないことが明かされた。明らかなことに、触媒において、相互接続した円筒状のメソ細孔系（system）は、結晶内のメソ細孔の空洞よりも遙かに反応物のアクセス性及び反応性生物の拡散を向上させると予想される。10

【0012】

近年、合成されたようなゼオライト材料の従来の熱水及び酸浸出の別の選択肢としてメソ細孔を形成する別の提案がされている。文献 [M. Ogura et al., Chem. Lett. (2000) 82; M. Ogura, Appl. Catal. A Gen. 219 (2001) 33; J.C. Groen et al., Microporous Mesoporous Mater. 69 (2004) 29; J.C. Groen, et al., J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 1 3062] 参照。この提案は、アルカリ性の媒体での処理による、合成されたゼオライトを注意深い脱ケイ酸（desilication）に基づく。この技術は、当初ゼオライトY及びZMS-5における構造的な変化及び溶解現象（dissolution phenomena）を研究するために1980年後半に試みられた。また、Si / Alの比2~12.5の非常に安定した（ultra-stable）及びそれよりもっと安定した（very ultra-stable）Yゼオライトの改質、水素添加プロセスにおけるその応用に関する2件の特許（それぞれEP0528494及びEP0519573）がシェル社に譲渡された。20

【0013】

最近、出願人は、WO2010/072976号において、結晶内の相互接続した孔の独特的な三峰性系を有する、剥離されたフォージャサイト（dealuminated faujasite）の脱けい酸（desilication）によって製造された改質ゼオライトYを開示した。このゼオライトは、いくつかの水素化分解（hydrocracking）反応において向上された性能を示し、中間留分（middle distillate）に対してより選択的であり、オバークラッキング（overcracking）を抑制する。水素化分解反応は、より重質のより汚染された原料を処理する必要性、および、欧州では中間留分に対する増加する需要の観点からその重要性が増している。この背景で、中間留分に選択的な水素化分解用触媒が求められている。30

【0014】

しかし、産業用に粉末形態の触媒組成物を常に使用できるものではなく、その粉末の成形も必要である。文献WO2010/072976号には、特に、押し出し形態またはビーズの形態の固定相または移動相反応器に使用できる粒子形態のバインダーおよび改質ゼオライトYを含む組成物に新規のアルカリ処理プロセスを適用することが記載されている。こうして改質ゼオライトYが三峰性構造を有する、産業用に使用できる触媒組成物が直接に得られる。40

【発明の概要】

【0015】

本明細書において、出願人は、ゼオライト成分の三棒性構造（trimodal structure）の分解（degradation）にもかかわらず、優れた触媒活性を有する改質ゼオライトYを含む産業用の触媒の製造方法を提案する。

【0016】

第1の態様において、本発明は、改質ゼオライトY系の水素化分解用触媒を製造する方法であって、

(A) 改質ゼオライトYを製造する工程と、

(B) 前記ゼオライトとバインダーとを混合し、その混合物を成形し、焼成する工程と、50

(C) 前記ゼオライトを、VIIIB族および／又はVIB族の金属の化合物から選択される1以上の触媒金属の化合物で含浸させて、焼成する工程と、を含み、

前記工程(A)における改質ゼオライトYは、その結晶内において微細孔の1以上のネットワークと、平均直径2～5nmの小さなメソ細孔の1以上のネットワークと、平均直径10～50nmの大きなメソ細孔の1以上のネットワークと、を含み、そして、これらの様々なネットワークは相互接続している。

【0017】

VIB族は、Cr、MoおよびWを含む。VIIB族は、IUPAC元素周期表(2007年6月22日付版)の8、9、および10族に相当し、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Ptを含む。

10

【0018】

B、P、Si、Zr、およびTiのようなドープ剤を加えることができる。

【0019】

本発明は、前述した方法によって得られた触媒、所謂水素化転換用触媒に関する。この触媒は、改質ゼオライトYと、1以上のバインダーと、VIIB族および／又はVIB族の金属から選択された1以上の触媒金属と、を含む成形混合物で構成され、

前記改質ゼオライトYは、その結晶内において微細孔の1以上のネットワークと、平均直径2～5nmの小さなメソ細孔の1以上のネットワークと、平均直径10～50nmの大きなメソ細孔の1以上のネットワークと、を含み、そして、これらの様々なネットワークは相互接続している。

20

【0020】

この成形された触媒は、すぐに反応器において産業用に使用することができる。

【0021】

本明細書に使用される用語「成形(された)」は、もはや粉末の状態ではない触媒を意味するが、ビーズ、ペレット、または、押出物の形態であり得る。これらのうち、押出物のほうが好ましい。

【0022】

この触媒は、概して次の特徴を有する。

3～80%、好ましくは、3～20%、例えば、3～10%の結晶化度

150～550m²/g、例えば、150～300m²/gの比表面積(BET)

30

50～250m²/g、例えば、100～250m²/gの外(部)比表面積

0.2～0.6ml/g、例えば、0.2～0.5ml/gの総細孔容積(total pore volume)

0.1～3mmol NH₃/gのプロンステッド酸部位量(amount of Brønsted acid sites)

10～90重量%、好ましくは、20～80重量%のゼオライト含量

必要に応じて、1～5重量%のNiO、および、5～25重量%のMoO₃。

【0023】

一般に、工程C)は、工程B)の後に行う。しかし、工程A)において製造されたゼオライトに対して、工程B)の前に工程C)を行うことも可能である。

40

【0024】

本発明を、添付の非限定的な図面を参照しながら説明する。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】図1は、市販のゼオライトY(HY30)および三峰気孔率(HYAおよびHYB)を有する2つのゼオライトに対する窒素吸着等温線を示す。吸着された窒素の体積(cm³/g)を窒素分圧の関数として表す(P/P₀)。

【図2】図2は、商業用ゼオライトY(HY30)および三峰性多孔性を有する2つのゼオライト(HYAおよびHYB)に対して測定した孔直径(nm)の関数としてdV/dlogD(BJH吸着曲線)を表す。

50

【図3】図3、図3Aおよび図3Bはそれぞれ市販用ゼオライトYのTEM-3D画像(HY30)および三峰性多孔性(HYA及びHYB)を有する2つのゼオライトに対して測定した孔直径(nm)の関数として

【図4】図4はCat-HY30(黒い回折)、Cat-HYA(黒いものにほぼ重ね合わせられたダークグレー回折)およびアルミナ(ライトグレー回折)のX線回折図を示す。

【図5】図5は、触媒Cat-HY30(実線)およびCat-HYA(破線)の窒素吸着等温線を表す。

【図6】図6は、触媒Cat-HY30(実線)およびCat-HYA(破線)の細孔サイズ分布を表す。

【図7】図7は触媒Cat-HY30およびCat-HYAの電子透過顕微鏡写真を示す。

【発明を実施するための形態】

【0026】

工程A)

三棒性の多孔性(trimodal porosity)を有するゼオライトの結晶化度は5~100%であり得る。

【0027】

三棒性のゼオライトのSi/A1原子比は、25以下、特に、24以下であり、23以下であり、22以下であり、21以下であり、又は、20.5以下であり得る。

【0028】

Si/A1比は、40以下であり、35以下であり、30以下であり、28以下であり、25以下であり得る。

【0029】

Si/A1原子比は、6以上であり、8以上であり、10以上であり、11以上であり、又は、12以上であり得る。

【0030】

Si/A1比は、15以上であり、17以上であり、18以上であり、19以上であり、20以上であり得る。

【0031】

工程(A)にて製造されたゼオライトは、大きいメソ細孔V1に対する小さいメソ細孔(Vs)の容積(volume)の比(Vs/V1)が1.20以上であり、1.60以上であり、1.80以上であり、2以上であり得る。

【0032】

工程(A)にて製造されたゼオライトは、0.20ml/g以上、0.25ml/g以上、0.35ml/g以上、0.40ml/g以上の全メソ細孔容積(total mesopore volume)を有しても良い。

【0033】

工程(A)にて製造されたゼオライトは、0.20ml/g以下、0.18ml/g以下、0.16ml/g以下、0.125ml/g以下、0.10ml/g以下の微細孔容積(micropore volume)を有しても良い。

【0034】

工程(A)にて製造されたゼオライトは、1以上、1.5以上、3以上、3.5以上、4以上、4.5以上、5以上の全メソ細孔容積/微細孔容積の比率(total mesopore volume/micro-pore volume ratio)を有しても良い。

【0035】

ステップ(A)にて製造された改質ゼオライトYは、200m²/g以上、250m²/g以上、300m²/g以上、350m²/g以上、又は、400m²/g以上の外部表面積(external surface area)S_{ext}を有しても良い。

【0036】

アンモニアのTPD(TPD NH₃)によって測定された酸性部位密度(acid site density)は、0.25mmol/g以下、0.23mmol/g以下、0.22mmol/g以下、又は、0.21mmol/g以下であり得る。

【0037】

10

20

30

40

50

工程(A)にて製造された改質ゼオライトYは、概してX線回折パターン上にフォージヤサイト(faujasite)構造の特徴的な反射(reflection)を有する。これらの反射は、以下の翼間の距離(interplane distance) $d = 13.965, 8.552, 7.293, 5.549, 4.655, 4.276, 3.824, 3.689, 3.232, 2.851, 2.793$ および 2.578Å に相当する。文献[reference: Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites, fifth revised edition, by M.M.J. Treacy and J.B. Higgins, Elsevier]参照。

【0038】

三棒性の改質ゼオライトYの製造工程(工程A)は以下のステップを含む:

- a) 磁気又は機械攪拌の下で室温にて $0.001 \sim 0.5\text{M}$ 濃度の1以上の塩基、例えば、 NaOH 、 NH_4OH 、 KOH 、炭酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムを含む塩基水溶液中にゼオライトYを接触させるステップ、
- b) それによって得られたゼオライトをろ過し(filter off)、それを溶媒、好ましくは極性溶媒、例えば、純粋な蒸留水で洗浄するステップ、
- c) 必要に応じて、洗浄したゼオライトを乾燥させるステップ、
- d) 特に $0.01 \sim 0.5\text{M}$ 濃度の NH_4NO_3 溶液、好ましくは、水溶液中に、前記洗浄し、必要に応じて乾燥させたゼオライトを、攪拌の下で、接触した状態で配置するステップ(このステップは、例えば、2~3回など数回にわたって行なうことができる)
- e) 中性pHまで前記ゼオライトを蒸留水で洗浄するステップ、
- f) 得られたゼオライトを焼成(焼結)するステップ、及び
- g) 前記ゼオライトを回収するステップ。

【0039】

前述したプロセスのステップa)において使用された改質ゼオライトYのSi/A1比は12以上であるのが好ましい。

【0040】

かかるゼオライトは、例えば、1以上の脱アルミニウム(dealumination)処理、特に、1以上の酸及び/又は水蒸気処理などの部分的な脱アルミニウム処理を施すことによって得ることができる。これらの処理は、(i)材料の酸性を減らし、(ii)理論的には純粋な微小孔性の最初の材料(物質)のメソ細孔性(mesoporosity)を、僅かではあるが、増加させ得る。特に、これらの処理は、U.S.5,601,798号(参考用)に記載されたものに相当し、その特許文献の記載内容は参考までに本明細書に組み込まれる。

【0041】

ステップa)において、水溶液/ゼオライトYの重量比は20~100、特に、30~80、特に、40~60、又は、約50であり得る。

【0042】

ステップa)の溶液の塩基濃度は、 $0.001 \sim 0.5\text{M}$ 、特に、 $0.005 \sim 0.2\text{M}$ 、特に、 $0.01 \sim 0.1\text{M}$ 、又は、約 0.05M であり得る。

【0043】

ステップd)において、 NH_4NO_3 溶液/ゼオライトYの重量比は、5~75、特に、10~50、特に20~30、又は、約25であり得る。

【0044】

ステップd)の溶液の NH_4NO_3 濃度は、 $0.01 \sim 0.5\text{M}$ 、特に、 $0.05 \sim 0.4\text{M}$ 、特に、 $0.1 \sim 0.3\text{M}$ 、又は、約 0.2M であり得る。

【0045】

三棒性改質ゼオライトYの製造方法は、第1のろ過の前に前記溶液を中和するステップを含んでも良い。中和の目的は、脱ケイ酸(desilication)を止めるとともに、ゼオライトの結晶構造の広範囲に及ぶ損失、微細孔性の損失をもたらし、材料の本来の活性を減少させる材料の望まれない破壊を防止することにある。

【0046】

中和ステップは、特に、大量の材料に対して産業用の条件下で任意の種の酸、例えば、硫酸、又は、水で洗浄することによって行われ得る。

10

20

30

40

50

【0047】

ゼオライトを塩基溶液及び / 又は NH_4NO_3 溶液とゼオライトと接触した状態で配置するステップは、室温にて（つまり、加熱を必要としない）行われる。

【0048】

本発明の目的のために、室温は、18 ~ 25 の温度、特に、20 の温度を意味する。

【0049】

ステップ a)において、塩基溶液と接触した状態で配置させることは、5 ~ 120 分間、特に、10 ~ 60 分間、特に、15 ~ 30 分間続く。

【0050】

この接触の際に、懸濁液を、特に、磁気又は機械攪拌によって攪拌しても良い。 10

【0051】

乾燥ステップは、70 以上、特に、75 以上、80 以上の温度にて行われる。これは、1 ~ 36 時間、特に、3 ~ 24 時間、特に、8 ~ 15 時間であり得る。

【0052】

乾燥ステップは、生成物の重量がこれ以上変化しないとき（たとえば、時間 t における生成物の重量と2時間の加熱後のこの生成物の重量の差が生成物の全重量に対して0.1 %未満だけ変わるとき）まで続いても良い。

【0053】

乾燥は、空気 (in air) 又は不活性雰囲気下で行っても良い。

【0054】

NH_4NO_3 溶液と接触した状態で配置するステップ d) は 2 ~ 24 時間、特に 3 ~ 12 時間、特に、4 ~ 8 時間、特に、5 時間続いても良い。このステップは、1 ~ 3 回行われ得る。

【0055】

ステップ f) の焼成 (calcination) は、400 以上、450 以上、又は、500 以上の温度にて行われ得る。加熱は、2 ~ 8 時間、特に、3 ~ 6 時間、又は、5 ~ 7 時間続いても良い。

【0056】

加熱は、0.5 ~ 2 / 分、1 / 分の温度上昇を含んでも良い。

【0057】

加熱は、空気 (in air) 又は不活性雰囲気下で行われ得る。 30

【0058】

前述したプロセスによって、出発ゼオライト Y の 微細孔容積 (micropore volume) よりも 30 %、特に 40 %、45 %、50 % 少ない微細孔容積を有する三棒性改質ゼオライト Y を得ることができる。

【0059】

処理されたゼオライト Y は、出発ゼオライト Y のメソ細孔容積よりも 30 %、35 %、40 %、又は、55 % 大きいメソ細孔容積を有しても良い。特に、メソ細孔容積の増加は実質的に小さいメソ細孔の形成に起因する。

【0060】

必要に応じて、工程 A) の後、及び、工程 B) または C) の前に、250 ~ 450 の温度にて 2 ~ 6 時間水蒸気による処理を行う。こうした所謂蒸し加熱 (steaming) は、アルカリ処理の際に破壊され得るアルミニウムとの結合を修復 / 加水分解することを助けることができる。

【0061】

工程 B)

通常、工程 B) において想定される成形は、押し出し成形である。

【0062】

この押出しあは、次によって行われる：

i) 前記ゼオライトを 1 以上のバインダーと混合するステップ、 50

iii) 1 以上のバインダー、必要に応じて、凝集剤 (floculant) 、解膠剤 (pertizer) 、又は、可塑剤 (plasticizer) から選択された 1 以上の試薬を含む水懸濁液を前記混合物に加えることによってペーストを形成するステップ、

iv) 前記ペーストを押し出し、切って所定の形状及び長さの押出物 (成形品) を得るステップ、

v) 前記押出物を乾燥させるステップ、及び

v) 乾燥させた押出物を焼成するステップ。

【0063】

通常、ステップ (i) において、ゼオライト及びバインダーは添加剤、例えば、ポリグリコール (例えば、グリセロール) 、黒鉛、又は、セルロースエーテル (例えば、タイロース (登録商標)) 、又は、1 以上のこれらの化合物の混合物の存在下で混合される。 10

【0064】

バインダーがアルミナを含むときに、ゼオライト及びバインダーの混合物は、酸性溶液、例えば、酸性水溶液中で製造され得る。その後、酸は解膠剤 (pertizer) としてはたらく。

【0065】

使用される酸は、無機酸、例えば、硝酸、又は、有機酸であり得る。

【0066】

工程 (B) 、又は、ステップ (i) において使用されるバインダーは、アルミナ、シリカ、シリカ - アルミナ、マグネシア、又は、1 以上のこれらの化合物の混合物から選択され得る。 20

【0067】

又は、工程 B) 又はステップ (i) において使用されるバインダーは、チタニア、又は、前述した化合物のうちいずれかとの混合物であり得る。

【0068】

工程 B) 又はステップ i) の混合物は、混合物の全重量に対してバインダーを 10 ~ 90 %、例えば、20 ~ 90 % 含むのが好ましい。

【0069】

乾燥ステップ (iv) (例えば、60 を超える温度、例えば、80 ~ 200 にて、その温度によっては 1 ~ 30 時間) を行って、押出物に存在する全ての水を実質的に除去する。この乾燥は、例えば、110 で 16 時間行うことができる。乾燥は、空気又は窒素を流すか、又は、排気 (evacuation) によって促され得る。 30

【0070】

通常、工程 B) 及びステップ v) における焼成 (焼結) は、400 ~ 700 、好ましくは、550 ~ 650 、例えば、600 にて 1 ~ 20 時間、好ましくは、5 ~ 15 時間、例えば、10 時間行うことができる。

【0071】

通常、ステップ iv) は、ステップ iii) との間に冷却の工程を設けることなく、ステップ iii) にすぐに続く。

【0072】

工程 C

本発明に係る産業用触媒の製造方法は、例えば、含浸またはイオン交換によって、VIII および/またはVIB族の金属から選択される少なくとも 1 つの触媒金属を導入するステップを含む。

【0073】

金属の導入は、VIII族および/またはVIB族から選択される触媒金属の少なくとも1つの化合物で材料を含浸させることにより行ってもよい。

【0074】

含浸は初期湿潤含浸 (incipient wetness impregnation) によって行うことができる。典型的には、活性金属前駆体は、水溶液または有機溶液中に溶解される。こうして得られ 40

た溶液を、次いで、触媒担体に添加する。ここで、添加された溶液の容積は同一又は触媒担体(catalytic support)の細孔容積と同じか、それよりも高い。次いで触媒を乾燥させ、焼成(焼結)して、揮発性化合物を除去し、よって、触媒の表面に金属(例えば、金属酸化物)を蒸着しても良い。

【0075】

初期湿潤含浸を10~100の温度、及び、pH 1~12で、例えば水-エチレンジアミン溶液、クエン酸またはNH₄OHなどの様々な溶媒を用いて行っても良い。

【0076】

選択肢として、触媒金属(単数または複数)の導入は、イオン交換によって行うことができる。

10

【0077】

触媒金属、白金、パラジウム、ニッケル、コバルト、タングステン、又は、モリブデンだけでなく、他の遷移金属の中も使用することができる。

【0078】

有利には、触媒は、例えば、ニッケル及び/又はコバルトなどのV_{II}IIB族の金属0.1~10重量%と、モリブデンなどV_{IB}族の金属1~25重量%と、を含有する。

【0079】

通常、工程C)における焼成(焼結)は400~700、好ましくは、450~650、例えば、500で1~10時間、好ましくは、1~5時間、例えば、3時間行われる。

【0080】

20

本発明の別の態様は、処理すべき原料が、例えば、本発明の方法によって製造された、本発明の触媒と接触して配置される、石油又は重質残渣(heavy residue)の水素化転換工程(hydroconversion)、特に、水素化転換工程、例えば、水素化分解(hydrocracking)又は水素化異性化(hydroisomerization)に関する。

【0081】

特に、本発明の別の態様は、炭化水素原料がライトサイクルオイル(light cycle oil)、大気圧蒸留物(大気圧留分)(atmospheric distillate)、真空蒸留物(vacuum distillate)、芳香族抽出部(aromatic extraction unit)からの原料、基地潤滑油の溶剤脱蠅(solvent dewaxing of base lubricating oil)からの原料、脱硫(desulphurisation)の処理に由来する留分(単独またはこれらの混合物)からなる群から選択される水素化転換工程における本発明によって得られた触媒の使用に関する。

30

【0082】

種々の特性の測定を行うために使用される方法は、一般に標準的な技術である。より具体的には、以下の技術が本発明の文脈で使用された。

i) 化学組成は、特にSi/Al原子比及びナトリウム含有量は、X線蛍光分光法によって測定された。

ii) ゼオライトの構造はX線回折(XRD)によって決定された。XRDは、Bruker Avance D8回折計上で、Cu放射線(Cat-HY30及びCat-HYAに対して)では3~50°の範囲で、そして、Co₁₂放射線(HY30, HYA及びHYBに対して)では5~50°の範囲のいずれかで行われた。サンプルの結晶化度は、ZSM-5結晶の特性反射強度に対する反射強度の正規化によって決定された。

40

iii) 窒素吸脱着測定は、Micromeritics TriStar3000マシン上で液体窒素の温度で行われた。各測定の前に、サンプルを300の温度にて840分間窒素下で脱気した。外表面積(S_{ext})、微細孔容積(V_{micro})及びメソ細孔容積(V_{meso})によって定義された組織特徴(textural property)が、最先端の技術を適用することによって77Kにおいて記録された吸着等温線を用いる、窒素による容積測定により確認(同定)した。文献[Barett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P. J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 373-380. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. Adsorption by powders and porous solids; Academic Press: San Diego, 1999]参考。 BET方法[S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309]を使用して、比表面積を計算することができる。外部

50

比表面積(external specific surface area)および比細孔容積(specific pore volume)は、t-プロット法、多孔性サンプルの吸着等温線データと同じ化学組成および表面特性を有する非多孔性サンプル間の比較に基づく経験的セミ定量法(empirical semi-quantitative method)によって測定した[K.S.W. Sing, Chem. And Ind., (1968) 1520]。統計的厚さは、ハーキンズ-ジュラ式(Harkins-Jura formula)によって計算した。t-プロット法は、多孔性サンプル、および、同じ化学組成および表面特性を有する非多孔性サンプルに対する吸着等温線データの比較に基づく。

iv) ゼオライトの微細構造(microstructure)は100kVの電圧(20000~120000倍)で作動するJeol 1200 EX II顕微鏡を使用する透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した。

v) 電子線単層撮影術の研究は200kVの電圧での電子透過顕微鏡Tecnai 20上で行われた。
一連の画像は、-75~75°までの角度傾斜範囲(angular tilt range)用の明視野像条件下で19000または29000の倍率のための1°の傾斜増加で取得された。三次元再構成は、IMODソフトウェアを使用して、取得した傾斜シリーズから計算された。

vi) 触媒の酸性(酸度)は、伝導性によって脱着されたアンモニアをモニターすることによって、100~650間のアンモニアのプログラムされた熱脱着(TPD NH₃)によって確立された。文献[Niwa, M.; Iwamoto, M.; Segawa, K. B. Chem. Soc. Jpn. 1986, 59]参照。

【0083】

実施例

ゼオライトYは(CBV760、ゼオリリスト社)HY30と呼ばれている。HY30の窒素吸着等温線を図1に表され、HY30の特性を表1に示す。

【0084】

このゼオライトYは、改質ゼオライトYを得るための処理の前に脱アルミニウム処理を経た。そのSi/AI比は28.4であり、TPD NH₃によって測定した酸性は、0.32mmol/gである。

【実施例1】

【0085】

三峰性多孔性を有する改質ゼオライトY(HYA)の製造

化合物HY30に対して次のアルカリ性処理を行った。

【0086】

HY30(2g)を、0.05M NaOH水溶液(50ml)と接触した状態で攪拌しながら室温で15分間配置する。得られた生成物をろ過して、中性pH(pH=7)が得られるまでに水で洗浄する。ろ過した生成物を80にて12時間乾燥した。0.20M NH₄NO₃の水溶液(50ml)を乾燥した生成物に加え、攪拌しながら室温にて5時間放置する。得られた生成物を蒸留水で洗浄する(3×50ml)。その後生成物を500にて4時間空気のストリーム下で焼成し(温度勾配:1/分)、その後、生成されたHYAを回収する。

【0087】

生成されたHYAは、Si/AI比が24.8であり、TPD NH₃により測定した酸性が0.20mmol/gである。

【実施例2】

【0088】

三棒性多孔性を有する改質ゼオライトYの製造(HYB)

化合物HY30に対して次のアルカリ性処理を行った。

【0089】

HY30(2g)を、0.10M NaOH水溶液(50ml)と接触した状態で攪拌しながら室温で15分間配置する。得られた生成物をろ過して、中性pH(pH=7)が得られるまでに水で洗浄する。ろ過した生成物を80にて12時間乾燥した。0.20M NH₄NO₃の水溶液(50ml)を乾燥した生成物に加え、攪拌しながら室温にて5時間放置する。得られた生成物を蒸留水で洗浄する(3×50ml)。その後生成物を50

10

20

30

40

50

0 にて 4 時間空気のストリーム下で焼成し（温度勾配：1 / 分）、その後、生成された HYB を回収する。

【 0 0 9 0 】

生成された HYB は、Si / Al 比が 20.5 であり、TPD-NH₃により測定した酸性が 0.21 mmol/g である。

【 実施例 3 】

【 0 0 9 1 】

化合物 HY30, HYA, 及び、HYB の特徴付け
窒素吸着 (Nitrogen sorption)

HY30、HYA と HYB の窒素吸着等温線を図1に示す。

10

【 0 0 9 2 】

等温線のそれぞれにおけるヒステリシスループ (hysteresis loop) の存在は、サンプルの各々におけるメソ細孔が存在することを示している。

【 0 0 9 3 】

図1に示す等温線との比較、及び、特に、最も高い相対圧力での吸着量の増加は、アルカリ処理が、HY30 に比べ HYA と HYB の全気孔率 (total porosity) の増加をもたらしたことを見出す。

【 0 0 9 4 】

また、NaOH の濃度が高くなればなるほど、気孔率が高くなる。

20

【 0 0 9 5 】

最低相対圧力では、微細孔に相当する窒素吸着は、HY30 と HYA について変化するものとみられない。より過酷なアルカリ処理 (HYB) は細孔容積の減少及びより大きなメソ細孔性をもたらす。

【 0 0 9 6 】

メソ細孔性の発展 (development) は、細孔径分布のBJH (バレット・ジョイナー-Halenda) 分析により確認される。等温線の吸着部由来の細孔サイズ分布が図2に示されている。

【 0 0 9 7 】

図2に示すように、BJH吸着は、孔の2つの異なる領域を明確に示す：3 nmを中心とする「小さいメソ細孔」の領域、及び、30 nmを中心とする「大きいメソ細孔」の領域。

30

【 0 0 9 8 】

サンプル HY30 (無アルカリ処理) から HYA (マイルドなアルカリ処理) 及び次の HYB (過酷なアルカリ処理) まで、小さなメソ細孔に相当するピークの強度は有意に増加する一方で、大きなメソ細孔に対応するピークの強度は弱い広がり (拡大) と相まってわずかな増加を示すだけである。

【 0 0 9 9 】

BJH吸着曲線の形状から、大きいメソ細孔の容積の増加はあまり顕著でないのに対し、HY30のアルカリ処理は、本質的に、小さいメソ細孔の形成を誘導することが分かる。また、2つのタイプのメソ細孔の寸法は、アルカリ処理の条件に依存するようには見えない。

【 0 1 0 0 】

表1は、HY30、HYA、及び、HYB の特性を示す。特に、小さい及び大きいメソ細孔の対応する容積は、選択された直径範囲に対するBJH吸着部の積分 (integration) から由来する。

40

【 0 1 0 1 】

【表1】

HY30、HYA及びHYBの窒素吸着結果

サンプル		HY30	HYA	HYB
$S_{\text{ext,meso}}^{\text{a}}$	m ² /g	213	339	443
$V_{\text{micro}}^{\text{b}}$	ml/g	0.21	0.16	0.07
$V_{\text{meso}}^{\text{c}}$	ml/g	0.16	0.25	0.37
$V_{\text{small meso}}^{\text{d}}$	ml/g	0.07	0.14	0.23
$V_{\text{large meso}}^{\text{e}}$	ml/g	0.09	0.11	0.14
$V_{\text{macro}}^{\text{f}}$	ml/g	0.02	0.02	0.03
$V_{\text{tot}}^{\text{g}}$	ml/g	0.45	0.51	0.55
細孔の直径 ^h (nm)	小さい	-	2.7	3.1
	大きい	28	27	27

^a tープロットから計算されたメソ細孔の表面積及び外表面積; ^b tープロットによって得られた微細孔容積; ^c 直径 2~50 nm の孔に対して dV/dD BJH 吸着曲線を積分することによって得られたメソ細孔容積; ^d 直径 2~8 nm の孔に対して BJH dV/dD 吸着曲線を積分することによって得られた小さいメソ細孔の容積; ^e 直径 8~50 nm の孔に対して BJH dV/dD 吸着曲線を積分することによって得られた大きいメソ細孔の容積; ^f 直径 50 nm を超える孔に対して BJH dV/dD 吸着曲線を積分することによって得られたマクロ孔 (macropore) の容積; ^g $p/p_0 = 0.99$ において吸着された容積; ^h BJH dV/dlogD 吸着曲線から得られた孔サイズ分布

【0102】

X線回折

X線回折による分析により、出発ゼオライトHY30に対してマイルドなアルカリで処理されたHYAの結晶性の保持が確認された。

【0103】

厳しいアルカリ処理（残酷なアルカリ処理）を施したサンプルHYBでは長距離の結晶秩序 (long-range crystal ordering) の部分的な破壊が見られたが、特徴的ゼオライトY反射が依然として存在しているように、サンプルの全体的な結晶性は保持（保存）していた。ゼオライトYの形態（形状）及び保持（保存）されたゼオライト特性はまた、窒素吸着及び電子顕微鏡によって確認された。

【0104】

透過電子顕微鏡（TEM）

TEM顕微鏡写真では、過酷なアルカリ処理した後、Y型ゼオライトの大きな結晶がそのまま残ることを示している。全ての粒子の内部に、チャネルと球の形態のメソ細孔の存在が観察され、チャネルは、粒子の内部へ貫通し、粒子の外表面と内部とを接続する。また、アルカリ処理を施したサンプルは、出発ゼオライトHY30とは対照的に、スponジと同様の構造を有するように見える。TEM顕微鏡写真では、孔の相互接続、孔の形状及び寸法を区別することができない。

【0105】

電子断層撮影（3D-TEM）

従来のTEM顕微鏡とは対照的に、電子断層撮影は、検討された試料の孔の複雑なネットワークの内部構造のより良好な観察を可能にする。窒素吸着によって検証された三峰性多孔性の存在を確認するために、3D-TEMによってサンプルを分析し、選択された粒子の3次元（3D）再構成を得た。

【 0 1 0 6 】

図3、図3Aおよび図3Bは、3つのサンプル各々の3D再構成によるセクションを表す。観察されたスライスが0.5~0.8 nm程度の厚さを有するので、従来のTEM顕微鏡写真の場合のように、それらは重なり特性(overlap characteristic)によって影響されない。

【 0 1 0 7 】

最も明るい領域は、孔に相当し、暗い領域は固体物を表す。

【 0 1 0 8 】

図3は、HY30、0.82 nmの厚さの試料の断面を示している。窒素吸着によって示されるように、蒸気および酸処理は、広い直径範囲のチャンネル及び球の形態の大きいメソ細孔の生成をもたらした。チャンネル状のメソ細孔は、外側から内側へ粒子と交差し、かつ、貫通している。単離された空洞の存在も確認される。窒素吸着によって、小さいメソ細孔が存在すること、及び、その容積が大きいメソ細孔のものと実質的に同じであるが示されたが、存在しないように見える。

【 0 1 0 9 】

図3Aは、マイルドなアルカリ処理を施したサンプルHYAの0厚さ.82 nmの断面を示している。小さなメソ細孔の新シリーズが現れ、チャネルおよび空洞の形態のメソ細孔の壁はより不規則である。小さいメソ細孔及びそれらの直径(2-5 nm)の形成は非常に正確に測定することができ、窒素吸着によって得られた結果と一致する。さらに、小さなメソ細孔は、粒子の全体積を通して均一に分布され、相互接続している。

【 0 1 1 0 】

図3Bは、過酷なアルカリ処理を施したサンプルHYBの厚さ0.54 nmの断面を示している。小さいメソ細孔の数が増加されて、窒素吸着の結果を確認できる。1.2 nm程度の直径を有する孔が観察され、これらの小さいメソ細孔の一般的な密度は、HYAよりも大きく見える。サンプルHYAについては、全体粒子の3D再構成は、これらの小さなメソ細孔の相互接続を表す。

【 0 1 1 1 】**結論**

様々な特性評価技術によって、改質ゼオライトYの特定のメソ細孔性(メソポーラス)構造が証明される。

【 0 1 1 2 】

酸処理に続く蒸気処理(HY30)によって、チャンネル及び空洞の形状を有する、約30nmのメソ細孔が形成される。

【 0 1 1 3 】

付加的なアルカリ処理によって、小さなメソ細孔の新たなネットワークが形成される。アルカリ処理によって改質されたゼオライト(例えば、WO2010/072976に記載)は、マイクロ孔、小さいメソ細孔、及び、大きいメソ細孔を含む、三棒性孔系を有する。

【 0 1 1 4 】

この理論に束縛されるものではないが、3D-TEM分析によれば、微細孔及びメソ細孔のこれらの様々なネットワークは、特に、新たな細孔(小さいメソ細孔のネットワーク)は、相互接続する(メソ細孔ネットワークは、微細孔を介して互いに接続している)。これによって、今まで遭遇していた分子の拡散制限を減少させ、それにより、以下の実施例に示すように、三棒性の多孔性を有するゼオライトの触媒活性を増加させることができる。

【 実施例 4 】**【 0 1 1 5 】****改質ゼオライトY系産業用触媒の成形**

市販されている改質ゼオライトY、HY30(CBV760、ゼオリスト社)、および三峰性多孔性を有するゼオライトHYAおよびHYBは、押し出しによって成形され、その後、焼成(焼結)される。

【 0 1 1 6 】

10

20

30

40

50

ゼオライト粉末（HY30、HYAまたはHYB）はバインダー、アルミナ（コンデアSB、 Al_2O_3 ）と混合された。ここで、HY30 / バインダー比は、80 / 20重量%である。

【0117】

押出およびバインダーとの混合前に、アルカリ処理の際に壊れている可能性のあるアルミニウム結合を修復する / 加水分解するために室温から始めて1~3 / 分の加熱速度で最終温度に到達したら、ゼオライト粉末HYAおよびHYBに対して300~500 の温度にて4時間マイルドな水蒸気処理（スチーミング）を行った。

【0118】

使用される押出プロセスについて詳細に説明する。

187.5 g の Al_2O_3 に相当するアルミナコンデア（Dondea）250gを計量する

10

硝酸115 g（2.1% HNO_3 溶液）を計量する

アルミナに硝酸を添加し、その混合物を攪拌する（使用された装置：Aoustin MX2）

HY30、HYAまたはHYB（粉末）750 gを計量し、攪拌しながらその混合物に加える

凝集剤10 g（OPTIMER（登録商標）9779、ナルコ）およびタイロース（登録商標）（ヘキスト）30 gを加える

所望のコンシスティンシー（consistency）のペーストが得られるまで蒸留水（400~450m l）を加える

ペーストの混合を60分間続ける

Aoustin MXE押出機を用いてペーストを押し出す

110 で16時間（1 / 分の温度上昇）乾燥させる

20

600 で10時間（1 / 分）焼成する

得られた押出物は、円筒形状を有し、約7mmの長さと1.5 mmの直径を有していた。

【0119】

押出物に対しては、後述するように、金属化合物で含浸させるステップ、焼成ステップを行った。含浸は、初期湿潤含浸、上述した方法によって行った。

【0120】

試験に用いた操作方法は以下の通りである：押出物200gを34.5 g の $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、54.3 gの $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ およびNiに対して4倍のモルのエチレンジアミンを含む水溶液200 mlで含浸させた。これらの量は3.5重量%のNiOおよび17.5重量%の MoO_3 の目標含有量（target content）に相当する。

30

【0121】

その後、押出物を110 にて16時間乾燥させ、紫からグレーまでの色の変化を観察しつつ、空気の流れ(stream)（50NI / 時間）下で500 にて（3 / 分）3時間焼成した。

【0122】

これらの押出物現に、産業用に使用することができる。こうして得られたHY30、HYA、および、HYB系圧出物は、以下、それぞれCat-HY30、Cat-HYA、および、Cat-HYBと呼ぶ。

【実施例5】

【0123】

産業用成形触媒の特徴付け

40

X線回折（Bruker D5000）

触媒Cat-HY30の回折図（黒）、Cat-HYA（ダークグレー）およびアルミナ（ライトグレー）を記録した（図4）。Cat-HY30およびCat-HYAの回折図は、実質的に同一である。反射は、6; 11.8; 15.6; 20.2; 26.5; 30.1; 30.8°の2θ値において観察されるが、これらはフォーザサイト（faujasite）の特徴的な反射に相当する。文献 [Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites, fifth revised edition, by M.M.J. Treacy and J.B. Higgins, Elsevier] 参照。反射は、またアルミナの反射に相当する47; 53; 80°の2θ値においても観察される。

【0124】

Cat-HY30およびCat-HYAの回折図は、2θ = 26.5°を中心とする広範な反射を示す。

50

$\theta_1 = 53^\circ$ および $\theta_2 = 80^\circ$ (アルミナの回折図では強い) における 2 つの反射は、2 つの触媒、Cat-HY30 および Cat-HYA については非常に弱い。

【0125】

2 つの触媒は、約 3% ~ 10% の結晶化度を有する。

【0126】

窒素吸着

吸着と脱着の測定は、Micromeritics Tristar 3000 装置上で液体窒素の温度において行われた。

【0127】

図5はCat-HY30 (実線) およびCat-HYA (破線) の窒素吸着等温線を示している。これらの等温線は、IVタイプ、典型的なメソ細孔性材料 (物質) のものである。文献 [F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, Academic Press, London, 1999] 参照。Cat-HY30の等温線は、 $0.5p/p_0$ における脱着プロファイルの明白な減少を示すが、それは大きなメソ細孔の存在を指示する。Cat-HYAのヒステリシス (hysteresis) の形状は、異なる形状およびサイズの細孔を有するプレートレット (platelet) の形態の粒子凝集体 (aggregate) の存在を示唆した。

【0128】

図6は、等温線の吸着曲線に適用されたBJH法に基づいて計算された、Cat-HY30 (実線) およびCat-HYA (破線) の細孔径分布を示す。BJHモデルはバレット、ジョイナーおよびハレンダーによって開発された。文献 [E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 61 (1951) 373] 参照。細孔容積は 2-6 および 20-50 nm の細孔直径の範囲内では Cat-HYA のほうがより高いが、Cat-HY30 の細孔径分布グラフは、6 ~ 19 nm において顕著なピークを示した。

【0129】

表2は、Cat-HY30 および Cat-HYA に対する窒素吸着結果を示す。Cat-HYA の比表面積が Cat-HY30 の比表面積に比べて $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 大きいが、2 つのサンプルの BET 比表面積は同様である。細孔容積は、Cat-HYA に比べて Cat-HY30 が 2 倍である。メソ細孔および全容積 (total volume) は 2 つのサンプルにおいて非常に類似している。しかし、小さなメソ細孔 (2-6 nm) および大きなメソ細孔 (20-50 nm) の容積は、それぞれ 0.01 ml/g (Cat-HY30) および 0.02 ml/g (Cat-HYA) で、Cat-HY30 よりも Cat-HYA のほうが高かった。

【0130】

【表2】

触媒 Cat-HY30 及び Cat-HYA の窒素吸着結果

	S_{BET} (m^2/g)	S_{ext}^a (m^2/g)	V_{micro}^b (cm^3/g)	V_{meso}^c (cm^3/g)	V_{small}^d meso (cm^3/g)	V_{large}^e meso (cm^3/g)	V_{tot}^f (cm^3/g)
Cat-HY30	232	135	0.04	0.26	0.09	0.05	0.31
Cat-HYA	228	166	0.02	0.26	0.10	0.07	0.31

^a T-プロットから計算された外部比表面積; ^bT-プロットから得た細孔容積 (micropore volume); ^c 直径 2 ~ 50 nm の細孔に対する dV/dD BJH 吸着曲線の積分によって得られたメソ細孔の容積; ^d 直径 2 ~ 6 nm の細孔に対する dV/dD BJH 吸着曲線の積分によって得られた小さなメソ細孔の容積; ^e 直径 20 ~ 50 nm の細孔に対する BJH dV/dD 吸着曲線の積分によって得られた大きなメソ細孔の容積

10

20

30

40

50

【 0 1 3 1 】

NH₃の温度プログラム脱着 (Temperature-programmed desorption of NH₃; TPD NH₃)

プロンステッド酸 (Bronsted acid) 部位 (BAS) の量は、NH₃の温度プログラム脱着によって決定した。BASの量は、Cat-HY30については1.3 mmol/gであり、Cat-HYAについては1.2 mmol/gであった。

【 0 1 3 2 】

透過電子顕微鏡写真 (TEM)

透過型電子顕微鏡写真は、200 kVにおいてTecnai 20透過型電子顕微鏡を用いて記録した。画像は、19000倍で得られた。再構成の解像度は、直径2 nmまでの微細孔を視覚化するのに十分である。図7はCat-HY30およびCat-HYAの結晶の透過型電子顕微鏡写真を示す。2つの結晶は、高多孔性を示すが、Cat-HYAはより小さいメソ細孔を有するように見えた。結晶を囲む暗い線は、バインダーに相当するであろう。

10

【 実施例 6 】**【 0 1 3 3 】**

触媒 - 前処理された真空ガスオイル (Vacuum Gas Oil; VGO) の水素化分解

触媒Cat-HY30およびCat-HYAを、前処理したVGOの水素化分解でテストした。前処理したVGOの組成を表3に示す。VGOの前処理の動作条件は次の通りであった。

圧力 : 131バール (bar)

温度 : 395-397

LHSV : 1.2 h⁻¹

20

H₂/HC比 : 750

前処理の際、軽質 (H₂S および NH₃を含む、35 未満で沸騰する化合物) を除去した。

【 0 1 3 4 】

【表3】
VGO組成

	VGO	前処理VGO ⁽¹⁾	
15°Cでの密度、g/mL	0.9189	0.8579	
60°Cでの密度、g/mL	0.887	0.8259	
総窒素、ppm	1418	13.4	10
塩基性窒素、ppm	401	0	
コンラドソン炭素、重量%	0.34	0	
アスパルテン(asphaltenes)、重量%	<0.5	0	
動粘性率70°C、mm²/s	20.64	4.791	
動粘性率100°C、mm²/s	8.524	2.729	20
硫黄含量、ppm	10909	18.5	
芳香成分、重量%	38.4	18.9	
モノ ⁽²⁾	18.1	16.9	
ジ ⁽²⁾	5.2	1	30
トリ ⁽²⁾	15.1	1	
水素含量、重量%	12.35	13.62	
375-(⁽³⁾)、重量%	15.9	42.1	

(1) 前処理の条件については、前述を参照すること。

(2) 1つ(モノ)、2つ(ジ)、または、3つ(トリ)のベンゼン環を含む化合物に相当する

(3) 375°C未満で沸騰する化合物

【0135】

水素化分解装置の動作条件は次の通りである。

圧力：155バール(bar)

温度：365-395

LHSV : 2.43 h⁻¹

H₂/HC比: 800

【0136】

表4は、Cat-HY30と比較しての、Cat-HYAに対する事前処理したVGO (pretreated VGO) の水素化分解の結果を示す。

【0137】

正味375 + 転換 (net 375+ conversion)、中間留分の正味収率 (net yield of middle distillate; MD) および水素消費量 (MINISPEC, 定量的な¹ H NMR法によって決定されたH含量に基づく。) を記録する。

【0138】

380 では、Cat-HY30においてCat-HYAよりも7%高い転換(率)が得られる。80%転換での中間留分の収率(145~375 の沸点を有する炭化水素留分)は、Cat-HYAのほうが、Cat-HY30よりも9重量%高い。
10

【0139】

Cat-HYAを用いることにより、145 未満で沸騰する軽質の炭化水素の形成を抑制することができる。

【0140】

水素の消費(量)は1.55%から0.72%まで減少し、それは54%の水素節約(hydrogen saving)に相当する。

【0141】

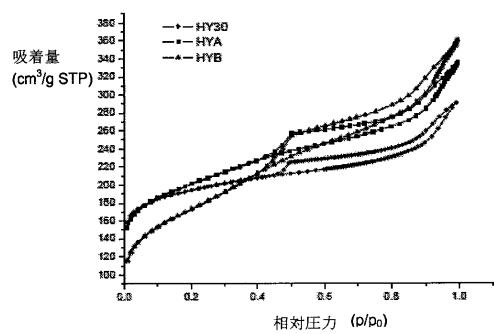
【表4】

前処理VGOの水素化分解結果

20

触媒	転換(重量%)	中間留分の収率(重量%)	H2消費(%)
	380°C	80%転換	80%転換
Cat-HY30	66	基準(Ref)	1.55
Cat-HYA	59	基準+9	0.72

【図1】



【図3】

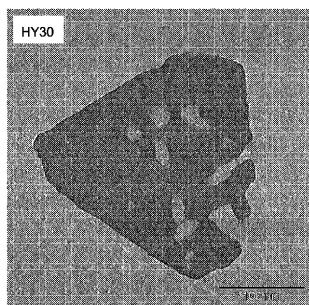
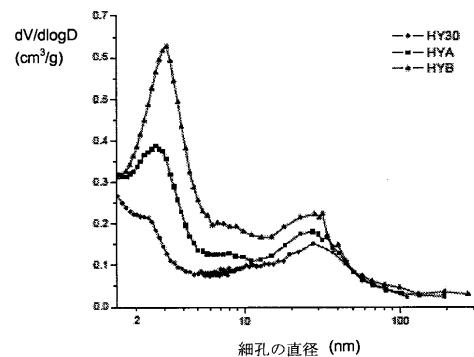


Figure 3

【図2】



【図3A】

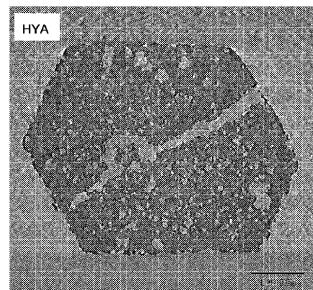


Figure 3A

【図3B】

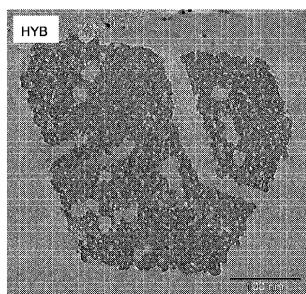
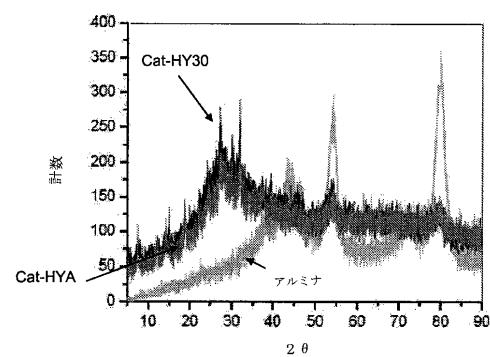
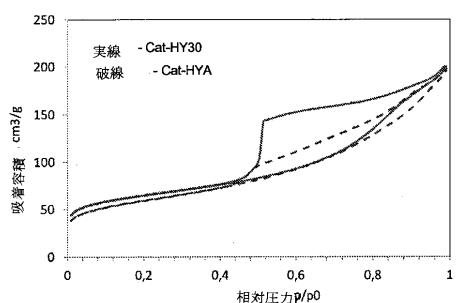


Figure 3B

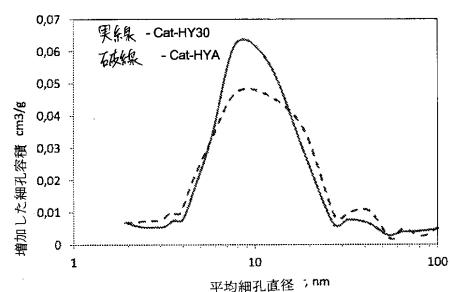
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

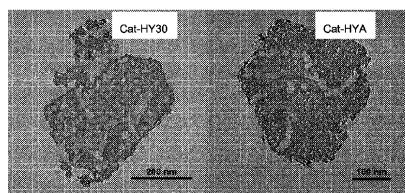


Figure 7

フロントページの続き

(72)発明者 ヴァン ドン、サンデル
フランス共和国 エフ - 7 6 3 1 0 サン - タドレッス、リュ ベルヴ 2 0
(72)発明者 ダニリナ、ナディヤ
ベルギー王国 ビー - 1 1 8 0 イクル、リュ バッセ 1 0 5
(72)発明者 ミヌー、デルフィン
ベルギー王国 ビー - 1 4 0 0 ニヴェル、リュ デ オート ウレ 2 1
(72)発明者 ブル、メティン
ベルギー王国 ビー - 3 0 0 1 ヘフェルレー、カスティールパーク アレンバーグ 2 3

審査官 佐藤 哲

(56)参考文献 國際公開第2010 / 072976 (WO , A1)
特表平11 - 500956 (JP , A)
特開2011 - 102390 (JP , A)
特表2012 - 513359 (JP , A)
米国特許出願公開第2012 / 0018349 (US , A1)
國際公開第96 / 027438 (WO , A1)
米国特許出願公開第2011 / 0108459 (US , A1)
特開平05 - 192581 (JP , A)
歐州特許出願公開第00528494 (EP , A1)
特開平05 - 097428 (JP , A)
特表平09 - 502416 (JP , A)
特開昭62 - 294443 (JP , A)
歐州特許出願公開第00247678 (EP , A2)
特開昭59 - 026925 (JP , A)
米国特許第04668649 (US , A)
特開昭62 - 106846 (JP , A)
歐州特許出願公開第00220616 (EP , A2)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
C 1 0 G 4 7 / 1 6