

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4642460号
(P4642460)

(45) 発行日 平成23年3月2日 (2011.3.2)

(24) 登録日 平成22年12月10日 (2010.12.10)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 27/186 (2006.01)

B O 1 J 27/186 M

B O 1 J 27/187 (2006.01)

B O 1 J 27/187 M

B O 1 J 32/00 (2006.01)

B O 1 J 32/00

請求項の数 14 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2004-506950 (P2004-506950)
 (86) (22) 出願日 平成15年5月20日 (2003.5.20)
 (65) 公表番号 特表2005-525932 (P2005-525932A)
 (43) 公表日 平成17年9月2日 (2005.9.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/015916
 (87) 国際公開番号 W02003/099432
 (87) 国際公開日 平成15年12月4日 (2003.12.4)
 審査請求日 平成18年4月3日 (2006.4.3)
 (31) 優先権主張番号 10/154,458
 (32) 優先日 平成14年5月22日 (2002.5.22)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 590002105
 シエル・インターナショナル・リサーチ・
 マートスハツペイ・ベー・ヴェー
 オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー
 ・エル、カレル・ファン・ビュランドトラ
 ー・30
 (74) 代理人 100062007
 弁理士 川口 義雄
 (74) 代理人 100113332
 弁理士 一入 章夫
 (74) 代理人 100114188
 弁理士 小野 誠
 (74) 代理人 100103920
 弁理士 大崎 勝真

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビスマスおよびリン含有触媒担体、それから作製する改質触媒、作製方法、およびナフサ改質方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

0.05重量%～0.1重量%の濃度のビスマス及び0.05重量%～0.6重量%の濃度のリンが全体にわたって均一に分散した γ -アルミナ粒子及びアルミナゾルの混合物を乾燥し、か焼した改質触媒用の触媒担体。

【請求項 2】

ビスマスの濃度が0.05重量%～0.1重量%であり、リンの濃度が0.1重量%～0.4重量%である請求項1に記載の触媒担体。

【請求項 3】

ビスマスの濃度が0.05重量%～0.1重量%であり、リンの濃度が0.25重量%～0.35重量%である請求項1に記載の触媒担体。 10

【請求項 4】

前記粒子が押し出し物である請求項1に記載の触媒担体。

【請求項 5】

a) ビスマス前駆体を含む溶液およびリン前駆体を含む溶液を調製することと、
 b) γ -アルミナとアルミナゾルとの混合物を調製することと、
 c) 工程 (b) の混合物を工程 (a) で調製された溶液と混合し、それにより全体にわたって均一に分散した0.05重量%～0.1重量%の濃度のビスマス及び0.05重量%～0.6重量%の濃度のリンを有する担体前駆体を作製することと、
 d) その担体前駆体を粒状化することと、

e) その粒子を乾燥し、か焼することと

を含む方法の、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の触媒担体を作製する方法。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の触媒担体と前記触媒の 0.1 重量% ~ 1 重量%の量の白金及び前記触媒の 0.05 重量% ~ 2 重量%の量の塩素とを含むナフサ改質触媒。

【請求項 7】

白金の量が前記触媒の 0.15 重量% ~ 0.6 重量%であり、塩素の量が前記触媒の 0.8 重量% ~ 1.2 重量%である請求項 6 に記載の触媒。

【請求項 8】

白金の量が前記触媒の 0.2 重量% ~ 0.3 重量%であり、塩素の量が前記触媒の 0.9 重量% ~ 1.1 重量%である請求項 6 に記載の触媒。 10

【請求項 9】

白金の量が前記触媒の 0.1 重量% ~ 1 重量%および塩素の量が前記触媒の 0.05 重量% ~ 2 重量%であり、前記触媒がさらに 0.01 重量% ~ 1 重量%のレニウムを含む請求項 6 に記載の触媒。

【請求項 10】

白金の量が前記触媒の 0.15 重量% ~ 0.6 重量%および塩素の量が前記触媒の 0.8 重量% ~ 1.2 重量%であり、前記触媒がさらに 0.1 重量% ~ 0.5 重量%のレニウムを含む請求項 6 に記載の触媒。

【請求項 11】

白金の量が前記触媒の 0.2 重量% ~ 0.3 重量%および塩素の量が前記触媒の 0.9 重量% ~ 1.1 重量%であり、前記触媒がさらに 0.2 重量% ~ 0.45 重量%のレニウムを含む請求項 6 に記載の触媒。 20

【請求項 12】

前記触媒担体中のビスマスの濃度が 0.05 重量% ~ 0.1 重量%および前記触媒担体中のリンの濃度が 0.25 重量% ~ 0.35 重量%であり、白金の量が前記触媒の 0.2 重量% ~ 0.3 重量%および塩素の量が前記触媒の 0.9 重量% ~ 1.1 重量%である請求項 6 に記載の触媒。

【請求項 13】

前記触媒担体中のビスマスの濃度が 0.05 重量% ~ 0.1 重量%および前記触媒担体中のリンの濃度が 0.25 重量% ~ 0.35 重量%であり、白金の量が前記触媒の 0.2 重量% ~ 0.3 重量%および塩素の量が前記触媒の 0.9 重量% ~ 1.1 重量%であり、前記触媒がさらに 0.2 重量% ~ 0.45 重量%のレニウムを含む請求項 6 に記載の触媒。 30

【請求項 14】

前記ナフサを、高温高压で水素の存在下に、請求項 6 に記載の触媒と接触させることを含む水素処理したナフサを改質する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ビスマスおよびリン含有触媒担体、そのような担体から作製するナフサ改質触媒、担体および触媒を作製する方法、そのような触媒を使用するナフサ改質方法に関する。 40

【背景技術】

【0002】

触媒によるナフサの改質は、低オクタンのパラフィンおよびナフテンの多いナフサを高オクタン、芳香族化合物の多い C₅ + 液体改質ガソリンおよび水素 (H₂) に転換させる重要な石油精製方法である。石油精製業者は、高選択率 (すなわち、高い C₅ + 液および H₂ の収率)、高活性、低いコークス化率、および高い選択率および / または活性の安定性を与える改善された改質触媒を常に見ている。より選択率のよい触媒には、より望ま 50

しくない $C_1 \sim C_4$ の気体生成物の収率を最小にしながら、価値のある $C_5 +$ 液および H_2 の生産を最大にすることが望まれている。同じ転換（オクタン）レベルを維持しながらより低い反応器入口温度で操作できる、または同じ温度で、しかしより高い転換（オクタン）レベルで操作できるので、満足できる選択率であるがより高い活性を持つ触媒も望ましい。前者の場合、触媒のより高い活性により、サイクル寿命のかなりの延長および再生頻度の減少も可能になる。より低いコークス生成率とより高い選択率および/または活性の安定性を与える触媒も非常に高く望まれる。なぜなら、そのような触媒は、コークスの燃焼消費時間および装置の定期補修時間をかなり短縮するのを、すなわち再生の前により長い運転を可能にするからである。

【0003】

多くの研究者達は、改善された改質触媒の発見および開発に努力をささげてきた。最初の工業用触媒は、ハロゲンで酸性化した γ -アルミナ担体に沈積した白金族金属、好ましくは白金そのものを利用した。例えば、1949年に付与され、Universal Oil Products Companyに譲渡された、Haenselの米国特許第2,479,109~110号を参照。1968年頃に、白金と共にレニウムを使用することが導入された。Kluskhalの米国特許第3,415,737号は、レニウムと白金の原子比が0.2~2.0であるPt/Re触媒を教示しており、彼の米国特許第3,558,477号はレニウムと白金との原子比を1.0未満に保持することの重要性を教示している。Bussの米国特許第3,578,583号は、それぞれ0.3パーセントまでのレニウムおよび白金を有する触媒に0.1パーセントまでの少量のイリジウムを含めることを教示している。Gallagherらの米国特許第4,356,081号は、レニウムと白金の原子比が2~5であるバイメタルの改質触媒を教示している。

【0004】

リンは、Haenselが米国特許第2,890,167号で同じことを教示した少なくとも1959年以来、改質触媒に含まれると芳香族化合物の収率を増加させることが知られている。米国特許第3,706,815号で、Allelyは、VII族の貴金属のイオンを触媒のポリリン酸とキレート化させると異性化活性を高められたということを教示した。また、Antosらの米国特許第4,367,137号、第4,416,804号、第4,426,279号、および第4,463,104号は、貴金属の改質触媒にリンを加えると、 $C_5 +$ の収率を改善することになるということを教示した。

【0005】

1974~5年に、Wilhelmの米国特許第3,798,155号、第3,888,763号、第3,859,201号および第3,900,387号は、選択率、活性、および安定性の特性を改善するために白金族の改質触媒にビスマスを含めることを教示した。Antosの米国特許第4,036,743号は、白金、ビスマス、ニッケル、およびハロゲンの成分を含む炭化水素転換触媒を教示した。つい最近、Wuらの米国特許第6,083,867号および第6,172,273号B1は、多孔性担体材料に白金およびレニウムを含む第一触媒とビスマスおよびシリカの成分を含む第二触媒とを含む、混合組成、または段階を積んだ系の改質触媒を教示した。

【0006】

しかしながら、現在まで、貴金属のナフサ改質触媒にビスマスとリンの両方を含むことの利点を誰も教示していない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、 γ -アルミナと全体にわたって均一に組み込まれた少量のビスマスおよびリンを含む触媒担体を提供する。本発明は、さらに、そのような担体に沈積した、白金、塩素および場合によってはレニウムを含む触媒組成物を提供する。本発明は、また、そのような触媒担体および触媒組成物を作製する方法、およびそのような触媒を使用によりナフサを改質してそのオクタンを改善する方法を提供する。ナフサの改質を触媒するのに使用

10

20

30

40

50

されると、本発明のビスマスおよびリン含有の触媒組成物は、意外にも、既に知られているビスマスまたはリンのどちらかのみを含んでいる触媒と比べて、かなり低いコークス化率と C_5 + 収率および活性の低下率、すなわち、より高い安定性を示した。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の触媒担体組成物は、その担体の押出し混合物を調製中に少量のビスマスおよびリンを組み込んだアルミナ、主として γ -アルミナを含む。そのような担体で作られている触媒の場合、担体全体に本質的に均一に分散した少量のビスマスおよびリンの両方を含むと、従来の触媒組成物と比較して、 C_5 + 収率および活性の安定性にかなりの改善をもたらすことが分かった。さらに、担体中のこれらの助触媒が、コークス化率のかかなりの抑制と、水分の異常後に触媒の再生可能性に顕著な改善を可能にする。

10

【0009】

本発明の触媒組成物は、触媒有効量の白金および塩素で、および場合によっては触媒有効量のレニウムで含浸されたそのような担体を含む。触媒中の触媒有効量のPtは触媒の望ましい水素化-脱水素の官能性を与え、触媒有効量のRe（存在した場合）は耐コークス性および失活への抵抗を改善し、および触媒有効量のClは担体の酸性度を高め、望ましい酸性の（異性化および分解）官能性を与える。ナフサ改質触媒にPt、ReおよびClを含むことは、当分野ではよく知られている。しかしながら、本発明の担体にこれらの元素を含浸させると、これらの触媒は、従来の担体に含浸された同じ元素を含む触媒よりも、かなり低いコークス化率と高い C_5 + 収率および活性の安定性を示す。したがって、本発明の触媒組成物は、触媒再生の頻度の減少と、装置の稼働時間、改質ガソリンの生産および収益性の最大化を可能にする。より高い安定性を望まない希なケースでは、従来の触媒と比較してコークスの生成率が低く、再生中のコークスの燃焼消費時間および装置の定期補修時間が短いので、これらの組成物は、やはり、精製業者にかかなりの費用節減を与えるだろう。本発明の組成物のより低いコークス化率は、2種類の異なる固定床改質装置、すなわち、環状および半再生式の装置を作動させている精製業者にとっては大きな利点であるかもしれない。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

担体

30

本発明の触媒の担体は、全体にわたって有効量のビスマスおよびリンが本質的に均一に分散した主に γ -アルミナであるアルミナを含んでいる。

【0011】

有効量のビスマスおよびリンを、通常押出しにより行われる担体粒子の形成に先立って、担体前駆体混合物の中にこれら助触媒を組み入れることによって担体粒子全体に分布させる。完成触媒を基にして、0.05重量%~0.1重量%のビスマスが有効であると分かっており、その結果0.05重量%~0.08重量%が好ましい。完成触媒を基にして、0.05重量%~0.6重量%のリンが有効であり、その結果0.1重量%~0.4重量%が好ましく、0.25重量%~0.35重量%が特に好ましい。

【0012】

40

担体粒子の形成は、当業者に知られている方法のどれによっても達成することができる。好ましい方法では、約62重量%の γ -アルミナ粉末と38重量%のアルミナゾルを含む混合物を調製する。 γ -アルミナは、酢酸中でのアルミ線の温浸、続いて熟成してアルミナゾルを形成し、そのゾルを噴霧乾燥してアルミナ粉末を形成することによって作られる高純度の γ -アルミナである。アルミナゾルは上記のように調製され（すなわち、酢酸中でアルミ線を温浸し、熟成して）、約10重量%のアルミナ（乾燥基準）、3重量%の酢酸、残りは脱イオン水を含んでいる。そのアルミナゾルはアルミナ粉末と混合され、素練り促進剤として作用し γ -アルミナの押出しを助ける。当業者に知られている他のどんな方法（アルミナゾルを使用する以外の、例えば、押出し補助物を使用する）も、本発明のアルミナ担体粒子を形成するのに使用することもあり得る。そのような押出し補助物に

50

は、補助物（硝酸の、酢酸の、クエン酸の補助物等のような）および／または有機押出品補助物（メトセル、PVI、立体アルコール等のような）を含むが、それに限定されない。

【0013】

望ましい量のリンおよびビスマス、完成担体に望ましい濃度のリンを与えるに十分な量のリン前駆体溶液と、さらにまた完成担体に望ましい濃度のビスマスを与えるに十分な量のビスマス前駆体溶液を混合してある γ -アルミナ／アルミナゾルの混合物に加えることによって、完成担体の中に本質的に均一に混合する。リンの溶液およびビスマスの溶液の添加はゆっくりとした速度で行われ、延長された混合時間が続いて、担体中にリンおよびビスマスの均一な分布を確実にする。その最終混合物を、押出し可能なペーストを形成する
10
ような方法で調製すべきである。その混合物のLOI（燃焼による損失）が30～70重量%、より好ましくは40～60重量%であるとき、十分に押出し可能なペーストが形成される。

【0014】

担体に望ましい量のリンを組み入れるために、リン前駆体の溶液を調製する。その溶液は、当業者に知られているどの方法によっても調製できる。リン前駆体は、リン含有の酸および塩、例えば、 H_3PO_4 、 H_3PO_3 、 H_3PO_2 、 $NH_4H_2PO_4$ 、 $(NH_4)_2HPO_4$ を含む群から選択され、その結果 H_3PO_4 が最も好ましい前駆体である。好ましい前駆体溶液は50～85重量%の H_3PO_4 を含むことができ、その結果70～85重量%の H_3PO_4 が最も好ましい。
20

【0015】

ビスマス原子の均一な分布を与えるような方法で担体にビスマスを組み入れるためには、ビスマスのカチオンを全て完全に溶液中に有しており、間接的に互いに相互作用（他の元素と化学結合による）しないビスマス溶液を使用することが極めて重要である。 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 、 $BiCl_3$ 、 $BiOCl$ 、 $BiBr_3$ 、酢酸Bi、クエン酸Bi、およびいろいろなBiアルコキシドを含むがそれに限定されない多くのビスマス前駆体を使うことができ、その結果 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ が最も好ましい。さまざまな界面活性剤または有機溶媒溶液のみでなく、水、水+錯化剤（ビスマスの溶解度を改善するために）、酸性化水溶液中のこれら前駆体の溶液を、全て、本発明のビスマス含有担体および触媒を調製するのに使用できる。その溶液中のビスマスの許容できる濃度は、選択された
30
ビスマス前駆体、溶媒の性質およびその溶媒への前駆体の溶解度範囲によって決まる。最も好ましいビスマス溶液は、約9重量%のビスマス（ $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ からの）および約10重量%のd-マンニトール（錯化剤）と残りは水を含む。ポリアルコール、またはポリアルコールもしくはアルコールと酸の混合物を含むが、それに限定されない他の錯化剤またはキレート化剤をd-マンニトールの代わりに使用して、ビスマス前駆体を溶媒に完全に溶解させることもあり得る。同じ効果を、ビスマス前駆体の酸性化水溶液を使用して達成することもあり得る。

【0016】

本発明の担体を作製する最後の工程は、担体粒子の中に上で調製したペーストを形成し、続いて乾燥する、場合によっては焼することである。球形、押出し円筒およびトリローブなどのような従来の担体形状のどれを使ってもよい。形成された粒子を、当業者に知られている方法のどれによって乾燥してもよい。しかしながら、110～140の低温での10時間を超える乾燥が好ましい。乾燥により、10重量%～36重量%、より好ましくは17重量%～36重量%の範囲の最終的な担体のLOIレベルが達成されるはずである。次いで、その乾燥した担体粒子を、そのLOIレベルを1重量%～10重量%、好ましくは1重量%～7重量%まで下げるために、焼することが好ましい。焼は、400～750、好ましくは550～700の温度で、30分～5時間、好ましくは1時間～2時間にわたって行われる。
40

【0017】

本発明の完成担体は、すべて、その γ -アルミナ基材全体にわたってビスマスおよびリ
50

ンの本質的に均一な分散を有することが特徴である。

【0018】

触媒

本発明の完成触媒を形成するためには、触媒活性量の白金および塩素と、場合によってはレニウムを、当業者に知られている含浸技術によって担体に沈積させる。完成触媒に基づいて0.1重量%~1.0重量%の白金が有効であることが分かっており、その結果0.15重量%~0.6重量%が好ましく、0.20重量%~0.30重量%が特に好ましい。完成触媒に基づいて0.05重量%~2.0重量%の塩素が有効であることが分かっており、その結果0.8重量%~1.2重量%が好ましく、0.9重量%~1.1重量%が特に好ましい。レニウムが存在する場合は、完成触媒に基づいて0.01重量%~1.0重量%のレニウムが有効であることが分かっており、その結果0.1重量%~0.5重量%が好ましく、0.2重量%~0.45重量%が特に好ましい。

10

【0019】

当業者に知られているさまざまなPt、ClおよびReの前駆体を使用して、含浸溶液を調製し、本発明の担体に含浸させることができる。そのような前駆体には、クロロ白金酸、プロモ白金酸、クロロ白金酸アンモニウム、テトラクロロ白金酸塩、ジニトロジアミノ白金、塩酸、テトラクロロメタン、クロロメタン、ジクロロメタン、1,1,1-トリクロロエタン、塩化アンモニウム、過レニウム酸、および過レニウム酸アンモニウムが含まれるが、それに限定されない。水中で分解し、それにより担体に沈積するのに必要なイオンを提供するどんな前駆体でも許容できる。さらに、その含浸溶液は、アルミナ担体に白金塩のアニオンの、レニウムの場合には過レニウム塩のアニオンの分布を改善すると当業者に知られている、硝酸、カルボン酸、硫酸、クエン酸、ギ酸、シュウ酸などのようなさまざまな酸を少量含んでもよい。含浸溶液のPt、Clおよび場合によってはReの濃度は、完成触媒のこれら成分の望ましい濃度を達成するように決定する。当業者に知られている全ての含浸技術を、本発明の触媒を調製するのに使用することができる。

20

【0020】

ナフサを改質する方法

水素処理したナフサ原料の改質は、高温高压で水素の存在下に、そのような原料を本発明の触媒と接触させることによって達成することができる。操作条件は、0.5時間⁻¹~6時間⁻¹、好ましくは1時間⁻¹~3時間⁻¹の空間速度、約0.1MPa~約3.5MPa、好ましくは1MPa~3MPaの圧力、約315~約550、好ましくは480~540の温度、約1mol/mol~10mol/mol、好ましくは約1.5mol/mol~8mol/mol、より好ましくは約2mol/mol~6mol/molの水素再循環ガスと炭化水素原料の比である。

30

【0021】

以下の実施例は、本発明の担体および触媒の調製を示している。多くの実施例がナフサの改質にそのような触媒を使用することを示し、その性能を従来のナフサ改質触媒と比較している。これらの実施例が、本発明の範囲を限定すると考えてはならない。

【実施例1】

【0022】

この実施例では、それぞれが異なる濃度のビスマスを含む5つの触媒担体の調製を記述する。触媒担体B、C及びDは本発明の触媒担体である。

40

【0023】

1kgのγ-アルミナを627gのアルミナゾルと混合機の中で10分間混合して担体Aを調製した。混合機を動かしながら、85重量%のH₃PO₄を9.1gゆっくり加え、さらに約1分間混合を続けた。次いで、担体A用の表1に明示したビスマス溶液をその混合機に加え、もう7分間混合を続けて、押出し可能なペーストを形成した。そのペーストを直径1.6mmのペレットに押出して、125で一晩中乾燥した。次に、そのペレットを4~6mmの主要な長さを作り、660で1.5時間が焼した。その完成した担体Aは表1に示す組成を有していた。

50

【 0 0 2 4 】

担体 B、C、D および E を、溶液 A を表 1 に示すような各担体に適した溶液と置き換えた以外は、同じ方法で調整した。

【 0 0 2 5 】

【表 1】

表 1

担体	A	B	C	D	E
溶液					
gBi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	3.20	1.87	1.49	1.12	0.747
gd-マンニトール	1.50	0.90	0.72	0.54	0.36
g脱イオンH ₂ O	10.0	6.0	4.5	3.5	2.5
完成担体					
Bi、重量%	0.17	0.10	0.08	0.06	0.04
P、重量%	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Al ₂ O ₃	残り	残り	残り	残り	残り

10

20

【 0 0 2 6 】

担体 D の小さいサンプルをガラスのペトリ皿の底に数ペレット載せ、微量の 20 重量%の硫化アンモニウム溶液を加え、ガラスの蓋をして、ペレットを約 10 分間硫化アンモニウムの蒸気に曝すようにして硫化した。この処理の間に、その押出し物中のビスマス原子が硫化アンモニウムと反応して、暗い灰色の硫化ビスマスを生じた。硫化したペレットの検査により、乳白色の硫化していないペレットとは対照的に、均一な暗い灰色であることが分かり、ビスマス原子が担体全体に均一に分布したことが確認された。

【実施例 2】

【 0 0 2 7 】

比較

この実施例では、3つの従来の触媒担体の調製を記述しており、担体 F は実施例 1 の担体 D と同じ濃度、すなわち、0.06 重量%のビスマスを含有するアルミナを含んでおり、担体 G は実施例 1 の全ての担体と同じ濃度、すなわち、0.3 重量%のリンを含有するアルミナを含んでおり、担体 H は純粋なアルミナを含んでいる。

30

【 0 0 2 8 】

担体 F は、H₃PO₄ を加えなかったこと以外は、実施例 1 に記述した手順に従って調製した。担体 G は、Bi/d-マンニトール溶液を加えなかったこと以外は、実施例 1 に記述した手順に従って調製した。担体 H は、H₃PO₄ も Bi/d-マンニトール溶液もどちらも加えなかったこと以外は、同じ方法で調製した。

【実施例 3】

40

【 0 0 2 9 】

この実施例では、それぞれが異なる濃度のビスマスをその担体に含有している 5 つの触媒の調製を記述する。触媒 B、C 及び D は本発明の触媒である。

【 0 0 3 0 】

5つの含浸溶液を、それぞれ、0.77 ml の濃厚な HNO₃、1.97 ml の濃厚な (12 M) HCl、および 0.660 g のクロロ白金酸溶液 (CPA と表され、29.7 重量%の Pt)、および 30 ml の脱イオン水を混合することによって調製した。それらの溶液を攪拌し、さらに 120 ml の脱イオン水を加えて、それら含浸溶液のそれぞれの総容積を 150 ml とした。次いで、それら溶液を 500 ml のメスシリンダーに入れて、ぜん動ポンプを用いて循環させた。さらに、CO₂ ガスを、メスシリンダーの底および

50

溶液の中に入れたガス分散管を通して非常にゆっくりした速度で泡立たせた。これを行ったのは、当業者にはアルミナ表面について Pt および Re のアニオンと競合することができるとして知られている HCO_3^- アニオンを与え、これら金属をアルミナ担体によりよく分布させるためである。

【0031】

実施例 1 からの担体 A ~ E のそれぞれを含浸させるために、いったんその溶液の循環と CO_2 ガスによる泡立てが生じたら、70 g のその担体をシリンダー内の溶液に迅速に加えた。それから、その含浸溶液を、 CO_2 を泡立たせながらその担体の上に 3 時間にわたって循環させ、そのあとで、その CO_2 ガスと循環を停止した。その溶液を抜き、その触媒を 125 で 2 時間、および 250 で 4 時間乾燥し、次に、525 で 1.5 時間か 10

【実施例 4】

【0032】

比較

この実施例では、3 つの従来の触媒の調製を記述する。

【0033】

さらに 3 つの含浸溶液を調製した。これらの溶液は、実施例 3 の 0.660 g の代わりに 0.754 g の CPA 溶液を使用したこと以外は、実施例 3 で調製されたものと同じであった。実施例 2 からの従来の担体 F、G、および H を、これらの溶液で実施例 3 と同じ方法で含浸させた。それらの完成触媒を分析した結果、触媒 F は 0.6 重量%の Bi を含む担体に約 0.3 重量%の Pt および 1.0 重量%の Cl を含み、触媒 G は 0.3 重量%の P を含む担体に約 0.30 重量%の Pt および 1.0 重量%の Cl を含み、触媒 H は Bi も P も含まない担体に約 0.30 重量%の Pt および 0.96 重量%の Cl を含むことが分かった。 20

【実施例 5】

【0034】

この実施例では、実施例 3 からの触媒 D および実施例 4 からの触媒 G の蒸気処理とオキシ塩素化処理による再生を記述する。 30

【0035】

〔蒸気処理〕40 g の量の触媒 D および G をステンレス鋼の棚に置き、入口ラインと出口ラインを装備したプログラム制御可能な炉に入れた。炉を閉じて、ラインおよび炉室を通して空気を流した。次いで、炉の温度を、空気流を維持しながら、周囲温度から 500 に上げた。いったん 500 の温度に達すると、空気流を止め、入口ラインを通して加熱した炉室へと水をゆっくり流した。その水が炉室で蒸発して、蒸気が発生した。触媒サンプルは炉の中で 16 時間蒸気処理し、Pt が明らかに凝集していることが確実にになった。次いで、水を止め、加熱を止めて、再び空気を流した。次いで、サンプルを 150 まで冷却し、密閉容器に移した。両方のサンプルに Pt の凝縮という徴候があったが、蒸気処理した触媒 D は蒸気処理した触媒 G (より暗い灰色であった) よりも色がずっと薄く、本発明のビスマスおよびリン含有触媒 D の場合、Pt の凝集に対する抵抗が高いことを示した。 40

【0036】

〔オキシ塩素化〕蒸気処理に続いて、両方の触媒サンプルを二段階のオキシ塩素化処理にかけた。そのような処理により、アルミナ担体上の初期の高い Pt 分散を回復できると知られており、弱った Pt 改質触媒の Pt の分散、活性および選択率を回復するために、当業者によって広く実施されている。第一段階では、 H_2O および HCl の蒸気を運ぶ 2 % モルの O_2 / N_2 プラス Cl_2 ガスを、500 で 5.5 時間にわたり触媒床に通した。第二段階では、 Cl_2 ガスを止め、 H_2O および HCl の蒸気を運ぶ 2 % モルの O_2 / N_2 ガスを、さらに 5.5 時間にわたり触媒床に通した。第一段階の目的は、担体上の Pt 50

を新しい触媒の P t 分散に似た程度まで再分散させることであるのに、第二段階の目的は C l を望ましい程度に調整することであった。触媒 D の蒸気処理し、オキシ塩素化したサンプルを触媒 D_{s o} と呼び、触媒 G の同様に処理したサンプルを触媒 G_{s o} と呼んだ。触媒 D_{s o} の目視検査により、灰色に着色したペレットがないのが明らかになり、凝集した P t がないことを示した。対照的に、触媒 G_{s o} の検査では、灰色に着色したペレットがあることが明らかになった。これは、本発明のビスマスおよびリンを含んでいる触媒 D が、リンを含むがビスマスを含まない従来の触媒 G よりも、蒸気処理およびオキシ塩素化処理により P t の分散をよりよく保持し回復することを示している。両方の触媒を分析して、非常に似たレベルの C l (それぞれ、0.83 重量%および 0.81 重量%) を含むことが分かった。

10

【実施例 6】

【0037】

この実施例では、本発明の P t および R e を含む触媒の調製を記述する。

【0038】

0.50 ml の濃厚な H N O₃、1.89 ml の濃厚な (12 M) H C l および 0.660 g の C P A 溶液 (29.7% 重量の P t)、0.302 g の N H₄ R e O₄、および 50 ml の脱イオン水から含浸溶液を調製した。その溶液を攪拌し、さらに脱イオン水を加えて溶液の総容積を 150 ml にした。次いで、その溶液を 500 ml のメスシリンダーに入れて、ぜん動ポンプを用いて循環させた。さらに、C O₂ ガスを、メスシリンダーの底および溶液の中に入れたガス分散管を通して非常にゆっくりした速度で泡立たせた。いったんその溶液の循環と C O₂ ガスによる泡立てが生じたら、実施例 1 からの 70 g の担体 D をその含浸溶液に加えた。その含浸溶液を、C O₂ を泡立たせながらその担体の上に 3 時間にわたって循環させ、次いで、その C O₂ と循環を停止した。その溶液を抜き、その触媒を 125 ° で 2 時間、および 250 ° で 4 時間乾燥し、次に、525 ° で 1.5 時間が焼した。その完成触媒は触媒 I と呼ばれ、分析により、約 0.25 重量%の P t、0.26 重量%の R e、0.99 重量%の C l、0.06 重量%の B i、0.30 重量%の P、および残りのアルミナを含むことが分かった。

20

【実施例 7】

【0039】

比較

30

この実施例では、実施例 2 の従来の担体 F、G および H に P t および R e を含む触媒のサンプルの調製を記述する。

【0040】

担体 F、G および H のサンプルを、それぞれ、実施例 6 に記述した含浸溶液および手順を使って含浸させた。担体 F で作られた完成触媒は触媒 J と呼ばれ、分析して、0.26 重量%の P t、0.24 重量%の R e、0.06 重量%の B i および 0.95 重量%の C l を含むことが分かった。担体 G で作られた完成触媒は触媒 K と呼ばれ、分析して、0.25 重量%の P t、0.25 重量%の R e、0.3 重量%の P および 0.98 重量%の C l を含むことが分かった。担体 H で作られた完成触媒は触媒 L と呼ばれ、分析して、0.25 重量%の P t、0.25 重量%の R e および 0.96 重量%の C l を含むことが分かった。

40

【0041】

以下の実施例では、上で調製された触媒の性能を測定し、比較している。ナフサの改質における触媒性能の測定では、4 つの用語、すなわち選択率、活性、安定性およびコークス化率を使用する。

【0042】

「選択率」は、充填された新しい液体原料の容積のパーセントとして表される、C₅ + 液の収率の尺度である。

【0043】

「活性」は、目的の生成物オクタンを達成するのに必要な反応器温度の尺度である。

50

【 0 0 4 4 】

「安定性」は、長期にわたりその選択率および活性を保持する触媒の能力の尺度である。それは、選択率および活性の低下率として表され、それらに逆比例する。

【 0 0 4 5 】

「コークス化率」は、改質方法の間に、触媒がその表面でコークスを作製する傾向の尺度である。改質触媒はコークス沈積のメカニズムによって不活性化されるので、コークス化率の低い触媒は、通常、低い C_5 + 収率および活性の低下率を、すなわち、コークス化率の高い触媒よりも高い安定性を示す。

【実施例 8】

【 0 0 4 6 】

この実施例では、それぞれ 5 1 / 3 4 / 1 5 重量 % のパラフィン / ナフテン / 芳香族化合物 (P / N / A) の含有量を有する全域 ($C_5 \sim C_{12}$ 炭化水素) の工業用の水素処理したナフサ原料を改質するのに使用したときの触媒 A ~ H の性能を比較する。

【 0 0 4 7 】

全ての試験は、疑似断熱の単流 H_2 状態の下で操作され、供給タンクおよび生成物タンクとオンラインの全生成物 ($H_2 + C_1 \sim C_{12}$ 炭化水素) ガスクロマトグラフ分析器を備えたステンレス鋼のマイクロ反応器で行われた。それらの触媒を全粒子として (粉碎しないで) マイクロ反応器に充填した。各試験では、表 2 に示すように 4 段階でマイクロ反応器に、3 8 c c の触媒と 3 8 c c の SiC (不活性希釈剤) を充填した。

【 0 0 4 8 】

【表 2】

表 2		
段階	触媒、cc	SiC、cc
1(入口)	1.9	17.1
2	5.7	13.3
3	11.4	7.6
4(出口)	19.0	0

【 0 0 4 9 】

原料にイソプロパノールおよび 1 , 1 , 1 - トリクロロエタンをドープ処理して、気相中に 2 0 p p m v の H_2O および 1 p p m v の Cl という望ましい目標レベルを与えた。試験の前に、原料を 4 A のモレキュラーシーブを充填した容器に通して、原料中の「余分な」(不必要な) 水を除去した。試験は、2 . 4 時間 $^{-1}$ L H S V、1 . 0 3 M P a、および 3 モル H_2 / モル H C で、一定のオクタン (9 9 C_5 + R O N) 失活 (安定性) 試験として実施した。これらの条件は、上記の触媒の充填配置と同様に、触媒を強制してより激しく役目を実行させ、より速く低下させるために選択された。運転中ずっと生成物オクタン (C_5 + R O N) を一定のレベルに維持するために、反応器の壁面温度を、活性低下に対して訂正する必要があるときに調整した。

【 0 0 5 0 】

図 1 および 2 は、触媒 A ~ H について、それぞれ C_5 + 収率の低下および反応器壁面温度 (活性低下) のデータを示す。表 3 は、対応する活性および C_5 + 収率の低下率、およびコークス化率を示す。そのデータの分析により、従来の触媒の中で、ビスマスを含む触媒 F が、最も低いコークス化率、および C_5 + 収率および活性の低下 (すなわち、最も高い安定性) を示したことが明らかである。また、触媒 G および H のデータの比較により、担体にリンを加えると、 C_5 + 収率は若干よくなるが低下し、コークス化率は純粋なアルミナ担体触媒 H と似ていることが明らかである。したがって、P のみを加えても、コークス化率は抑制されないし、改質触媒の安定性も改善されない。対照的に、本発明のビスマスおよびリンを含む触媒の低下データを比較すると、それら触媒のコークス

化率および低下率はビスマスの濃度に非常に強く依存していることが分かる。意外にも、0.10重量%～0.06重量%のBiおよび0.3重量%のPを含んでいる触媒B、CおよびDは、かなり低いコークス化率とC₅+収率および活性の低下率、すなわち、Biのみ、Pのみ、および純粋なアルミナを含んでいる担体で作られた触媒である、触媒F、GおよびHと比較して、より高い安定性を示した。これらのデータは、ナフサ改質触媒を作製するのに使用される担体に適切な濃度のビスマスおよびリンの両方を含むことは、コークス化率および性能に相互依存的に有益な効果を有することを実証している。

【0051】

【表3】

表3

1時間当たりの平均低下率

触媒	P/Bi/P、重量%	活性、°C/時間	C ₅ +収率、 容積%/時間	コークス化率、 重量%/時間
A	0.25/0.17/0.3	+0.357	-0.069	+0.074
B	0.25/0.1/0.32	+0.270	-0.043	+0.058
C	0.25/0.07/0.28	+0.270	-0.034	+0.054
D	0.26/0.06/0.29	+0.258	-0.045	+0.052
E	0.26/0.04/0.3	+0.332	-0.056	+0.068
F	0.24/0.06/0	+0.300	-0.054	+0.061
G	0.3/0/0.3	+0.458	-0.087	+0.072
H	0.3/0/0	+0.390	-0.095	+0.074

【0052】

触媒F、GおよびHなどの従来の触媒は、主として、非常に厳しい運転条件（低圧および時には再循環ガスの高い湿気レベル）にさらされる循環改質装置に使用される。これらの条件下で、それらの触媒は高いコークス化率、すなわち、速い失活を示し、頻繁な（1～2週毎に1回）再生を必要とする。本発明の触媒B、CおよびDは、従来の触媒と比較して、かなりよい収率および活性の安定性と、再生が必要になる前に操業時間のかなりの延長を可能にするだろう。さらに、より長い連続運転時間を望まない希なケースでは、本発明の触媒は、コークスの燃焼消費時間および反応器の点検補修時間をかなり節減するのを可能にし、したがって再び、装置の稼働時間を幾分か長くし、収益性を高くする。

【実施例9】

【0053】

この実施例では、実施例5からの蒸気処理した触媒とオキシ塩素化した触媒、D₅₀とG₅₀の性能を比較する。

【0054】

操作条件および触媒の充填は実施例8に記述してありであった。図3および4は、これらの試験で得られた、それぞれC₅+収率および活性低下の曲線を示す。その試験データは、触媒D₅₀が従来の触媒G₅₀より性能がかなり優れており、新しい触媒について観察されたもの（実施例8参照）よりも、著しく低いC₅+収率および活性の低下率、低いコークス生成率、および非常に高いC₅+収率および活性の安定性の長所を与えることを示している。これは、装置の非常に高い水分の異常の後に、本発明の触媒DのPt分散および性能が、従来の触媒Gよりもはるかに容易に回復できる（再生を経て）ことを示唆している。

【実施例10】

【0055】

比較

この実施例では、本発明のPtおよびReを含有する触媒（実施例6からの触媒I）の

性能を、従来の Pt および Re を含有する触媒（実施例 7 からの触媒 J、K および L）と比較する。

【0056】

4つの全ての触媒サンプルを、それぞれ 66/21/13 重量%の P/N/A 含有量を有する全域の工業用の水素処理したナフサの改質を触媒するのに使用した。実施例 8 で記述したのと同じ設備を使用し、同じ条件で、試験を行った。図 5 および 6 は、それぞれ触媒 I ~ L の場合の C₅ + 収率および反応器壁面温度（活性低下）の曲線を示す。表 4 は、対応する活性および C₅ + 収率の低下率とコークス化率を示す。

【0057】

そのデータの解析により、本発明の触媒 I は、従来の触媒 J ~ L と比較して、かなり低いコークス化率と低い C₅ + 収率および活性の低下率、すなわち、より高い安定性を与えたことが分かる。したがって、そのデータは、貴金属含有触媒の担体に適切な濃度のビスマスおよびリンの両方を加えると触媒性能の相乗的な改善になるということを明確に示している。本発明の触媒 I は、C₅ + 収率を維持し、望ましいオクタンレベル（転化率）を達成しながら、精製装置をかなり低い温度で作動するようにするだろうということが明白である。さらに、この特別な場合には、触媒 I は連続運転時間のかなりの延長、すなわち、装置の稼働時間と収益性の増大を可能にするだろう。触媒 I は、また、精製装置が、やはり許容できる反応器入口温度で作動しながら装置の処理量（原料の空間速度）を増加させることにより収益性を上昇させるようにし、それにより、従来の触媒系と比較して、単位時間あたり、同じオクタンを持つ改質ガソリンをより多く生産するだろう。触媒 I は、活性が限られている改質装置にとっては特に望ましいだろう。

【0058】

【表 4】

表 4
1時間当たりの平均低下率

触媒	Pt/Re/Bi/P、 重量%	活性、°C/時間	C ₅ +収率、 容積%/時間	コークス化率、 重量%/時間
I	0.25/0.26/0.06/0.3	+0.184	-0.016	+0.070
J	0.26/0.24/0.06/0	+0.284	-0.035	+0.076
K	0.25/0.25/0/0.3	+0.247	-0.020	+0.074
L	0.25/0.25/0/0	+0.281	-0.027	+0.075

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図 1】触媒 A ~ H について C₅ + 収率の低下データを示すグラフである。

【図 2】触媒 A ~ H について活性の低下データを示すグラフである。

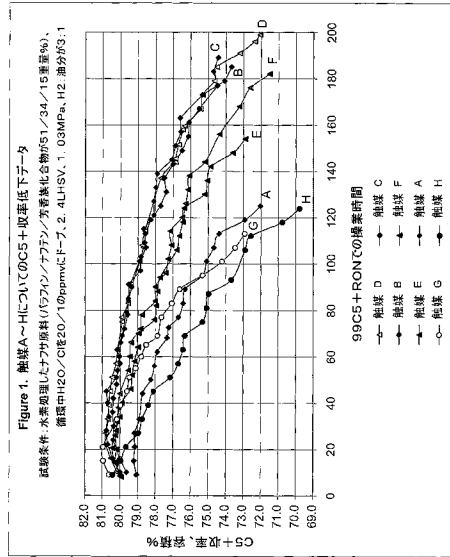
【図 3】蒸気処理した触媒およびオキシ塩素化した触媒、D₅₀ および G₅₀ について C₅ + 収率の低下データを示すグラフである。

【図 4】蒸気処理した触媒およびオキシ塩素化した触媒、D₅₀ および G₅₀ について活性の低下データを示すグラフである。

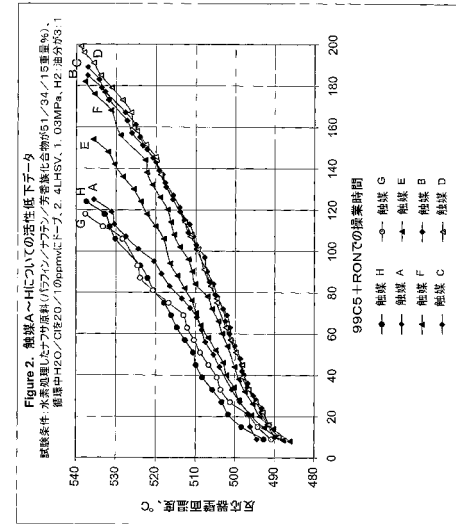
【図 5】触媒 I ~ L について C₅ + 収率の低下データを示すグラフである。

【図 6】触媒 I ~ L について活性の低下データを示すグラフである。

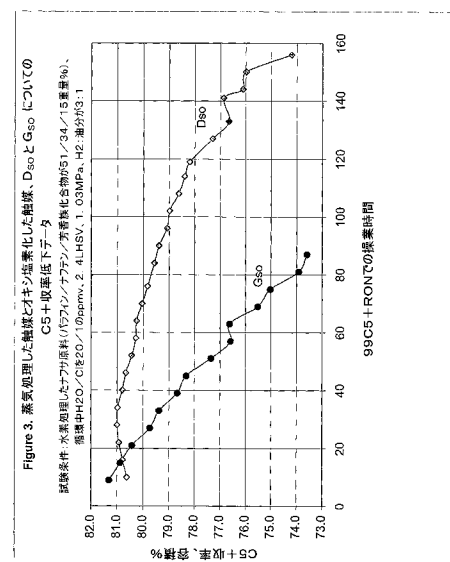
【図 1】



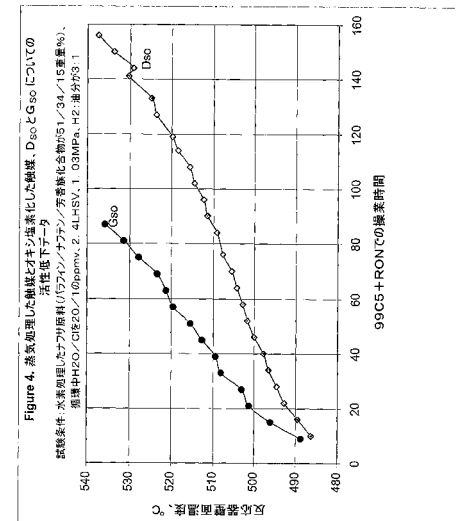
【図 2】



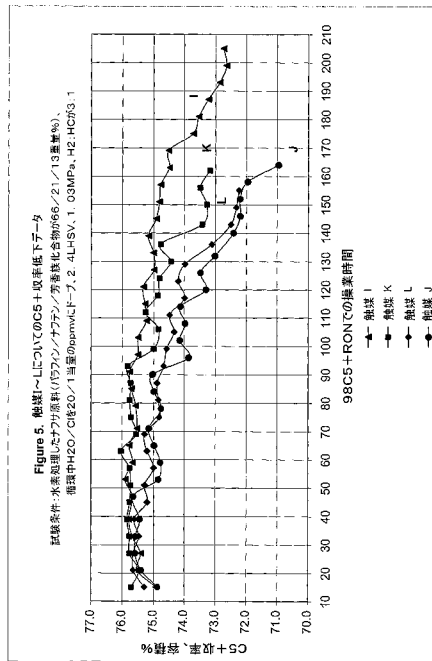
【図 3】



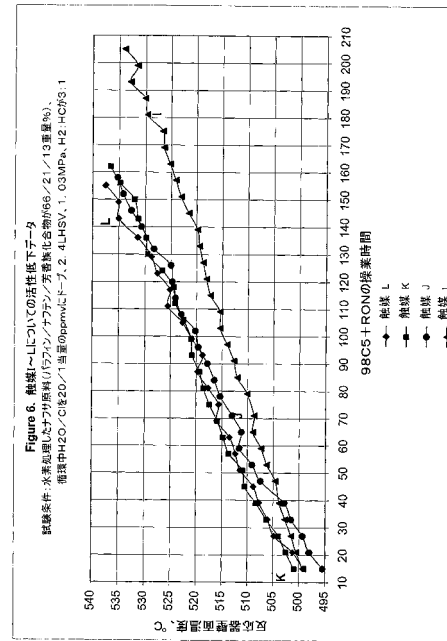
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(74)代理人 100124855

弁理士 坪倉 道明

(72)発明者 タネフ, ピーター・タネフ

アメリカ合衆国、テキサス・77450、ケーティ、オータム・テラス・レーン・20527

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 特公昭51-000963(JP, B1)

特開昭52-026389(JP, A)

特公昭54-037112(JP, B1)

特開平03-114543(JP, A)

特表2005-525933(JP, A)

米国特許第03798155(US, A)

米国特許第03950270(US, A)

米国特許第04522935(US, A)

国際公開第84/002663(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D53/86-53/96

B01J21/00-38/74

Science Direct