

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-504144

(P2019-504144A)

(43) 公表日 平成31年2月14日(2019.2.14)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 1 O G 47/20	(2006.01)	C 1 O G 47/20		4 G 1 6 9
B O 1 J 37/03	(2006.01)	B O 1 J 37/03	Z	4 H 1 2 9
B O 1 J 37/08	(2006.01)	B O 1 J 37/08		
B O 1 J 37/10	(2006.01)	B O 1 J 37/10		
B O 1 J 29/16	(2006.01)	B O 1 J 29/16	M	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 33 頁)				

(21) 出願番号	特願2018-529044 (P2018-529044)	(71) 出願人	591007826
(86) (22) 出願日	平成28年11月16日 (2016.11.16)		イエフベ エネルジ ヌヴェル
(85) 翻訳文提出日	平成30年7月30日 (2018.7.30)		I F P E N E R G I E S N O U V E L
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/077788		L E S
(87) 国際公開番号	W02017/097551		フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ マ
(87) 国際公開日	平成29年6月15日 (2017.6.15)		ルメゾン セデックス アヴニユ ド ボ
(31) 優先権主張番号	1561975		ワーブレオ 1 エ 4
(32) 優先日	平成27年12月8日 (2015.12.8)	(74) 代理人	100106091
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 松村 直都
		(74) 代理人	100079038
			弁理士 渡邊 彰
		(74) 代理人	100060874
			弁理士 岸本 瑛之助
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】ゼオライトと無定形メソ細孔性アルミナとを含む触媒を用いて炭化水素供給原料を水素化分解する方法

(57) 【要約】

本発明は、少なくとも1種の炭化水素供給原料を水素化分解する方法であって、該供給原料の中の化合物の最低50重量%は、300未満の初留点および540未満の終留点を有し、周期律表の第VIB族からの少なくとも1種の金属および/または第VII族からの少なくとも1種の金属と、12個の酸素原子を有する環(12MR)によって開口が画定される少なくとも1種の一連のチャンネルを有する少なくとも1種のゼオライト、および少なくとも1種のバインダを含む担体とを含む少なくとも1種の触媒を用い、前記担体は、高度に分散性のアルミナゲルから調製され、前記水素化分解法は、200～480の温度、1MPa～25MPaの全圧で行われ、水素対炭化水素供給原料の容積比は、80～5000リットル/リットルであり、毎時空間速度(HSV)は、液体炭化水素供給原料の容積流量対反応器に装填される触媒の容積の比によって定義されて、0.1～50h⁻¹である、方法を記載する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 種の炭化水素フィードであって、その化合物の最低 50 重量%が 300 超の初留点および 540 未満の終留点を有するものを水素化分解する方法であり、その際の温度は、200 ~ 480 の範囲内であり、その際の全圧は、1 MPa ~ 25 MPa の範囲内であり、水素の容積対炭化水素フィードの容積の比は、80 ~ 5000 リットル / リットルの範囲内であり、毎時空間速度 (H S V) は、液体炭化水素フィードの容積流量対反応器に装填される触媒の容積の比として定義されて、0.1 ~ 50 h⁻¹ の範囲内であり、周期律分類の第 V I B 族からの少なくとも 1 種の金属および / または第 V I I I 族からの少なくとも 1 種の金属と、12 個の酸素原子を含有する環 (12 M R)) によって開口が画定される少なくとも 1 種の一連のチャネルを含有する少なくとも 1 種のゼオライト、および少なくとも 1 種の無定形メソ細孔性アルミナを含む少なくとも 1 種のバインダを含む担体とを含む少なくとも 1 種の触媒を用いる、方法であって、少なくとも前記ゼオライトと、少なくとも前記バインダとを含む前記担体は、少なくとも以下の工程：

a) 水性反応媒体中で、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、アンモニア、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムから選択される少なくとも 1 種の塩基性前駆体と、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸、塩酸および硝酸から選択される少なくとも 1 種の酸性前駆体とを沈殿させるための工程であって、塩基性または酸性の前駆体の少なくとも一方がアルミニウムを含み、酸性および塩基性の前駆体の相対流量比は、反応媒体の pH : 8.5 ~ 10.5 が得られるように選択され、アルミニウムを含有する酸性および塩基性の 1 種または複数種の前駆体の流量は、前記第 1 工程の進行度 (%) : 40 % ~ 100 % が得られるように調節され、進行度 (%) は、調製方法の工程 c) の終わりに形成されたアルミナの全量に対する前記第 1 の沈殿工程の間に形成されたアルミナの割合であるとして定義され、前記工程は、20 ~ 90 の範囲内の温度で、2 分 ~ 30 分の範囲内の期間にわたって操作される、工程、

b) 水熱処理のための工程であって、50 ~ 200 の範囲内の温度に、30 分 ~ 5 時間の範囲内の期間にわたって加熱して、アルミナゲルを得る、工程、

c) 水熱処理工程 b) の終わりに得られた懸濁液のろ過のための工程であって、その後、得られたゲルを洗浄するための少なくとも 1 回の工程が行われる、工程、

d) 工程 c) の終わりに得られたアルミナゲルを乾燥させて粉体を得る工程、

e) 工程 d) の終わりに得られた粉体を、12 個の酸素原子の環 (12 M R)) によって開口が画定される少なくとも 1 種の一連のチャネルを含有する少なくとも 1 種の前記ゼオライトとの混合物として形付けして、未加工材料を得る工程、

f) 工程 e) の終わりに得られた未加工材料を、500 ~ 1000 の範囲内の温度で、60 容積%までの水を含む空気の流れの存在下または非存在下に焼成する工程により調製される、方法。

【請求項 2】

第 V I B 族からの元素は、タングステンおよびモリブデンによって形成される群から選択され、単独または混合物として用いられる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

第 V I I I 族からの非貴金属元素は、コバルトおよびニッケルによって形成される群から選択され、単独または混合物として用いられる、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記触媒は、第 V I B 族からの少なくとも 1 種の金属を、第 V I I I 族からの少なくとも 1 種の非貴金属族との組み合わせで含み、第 V I B 族からの金属の含有率は、前記触媒の全重量に対して、酸化物相当として 5 重量% ~ 40 重量%の範囲内であり、第 V I I I 族からの非貴金属の含有率は、前記触媒の全重量に対して酸化物相当として 0.5 重量% ~ 10 重量%の範囲内である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 5】

触媒担体に用いられるゼオライトは、構造型 F A U、B E A、I S V、I W R、I W W

、M E I、U W Yを有するゼオライトから選択され、単独または混合物として用いられる、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 6】

ゼオライトは、構造型 F A U および B E A を有するゼオライトから選択され、単独または混合物として用いられる、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

ゼオライトは、Y ゼオライトおよびベータゼオライトから選択され、単独または混合物として用いられる、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記沈殿工程 a) の進行度 (%) は、45 % ~ 90 % の範囲内である、

10

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 9】

沈殿のための第 1 の工程 a) の終わりに得られた進行度 (%) が 100 % 未満である場合に、前記調製方法は、第 1 の沈殿工程の後に沈殿のための第 2 の工程 a ') を包含する、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 10】

沈殿工程 a) の終わりに得られた懸濁液を加熱する工程が、2 回の沈殿工程 a) と a ') との間に行われ、前記加熱工程は、20 ~ 90 の範囲内の温度で 7 ~ 45 分の範囲内の期間にわたって操作される、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

20

加熱工程の終わりに得られた懸濁液の沈殿のための前記第 2 の工程 a ') は、前記懸濁液に、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムから選択される少なくとも 1 種の塩基性前駆体と、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸、塩酸、および硝酸から選択される少なくとも 1 種の酸性前駆体とを加えることによって操作され、塩基性または酸性の前駆体の少なくとも一方がアルミニウムを含み、酸性および塩基性の前駆体の相対的流量比は、反応媒体の pH : 8 . 5 ~ 10 . 5 が得られるように選択され、アルミニウムを含有する酸性および塩基性の前駆体の流量は、第 2 の工程の進行度 (%) : 0 ~ 60 % が得られるように調節され、第 2 工程の前記進行度 (%) は、調製方法の工程 a ') の終わりに形成されたアルミナの全量に対する、前記第 2 の沈殿工程 a ') の間に形成された Al_2O_3 相当でのアルミナの割合であるとして定義され、前記第 2 の工程 a ') は、40 ~ 90 の範囲内の温度で、2 分 ~ 50 分の範囲内の期間にわたって操作される、請求項 9 または 10 に記載の方法。

30

【請求項 12】

前記炭化水素フィードは、接触分解装置から得られた軽質ガスオイル、常圧蒸留物、真空蒸留物、潤滑ベースオイルから芳香族化合物を抽出するための装置からのフィードまたは潤滑ベースオイルの溶媒脱ろうから得られたフィード、常圧残渣および / または真空残渣および / または脱アスファルト油の固定床または沸騰床の脱硫または水素化転化のための方法からの蒸留物、脱アスファルト油およびフィッシャー・トロプシュ法から得られたパラフィンから選択され、単独または混合物として用いられる、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 つに記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭化水素供給原料、例えば、芳香族性化合物および / またはオレフィン性化合物および / またはナフテン性化合物および / またはパラフィン性化合物を含有し、フィッシャー・トロプシュ方法から得られたフィードを包含し、場合によっては、金属および / または窒素および / または酸素および / または硫黄を含有するものを水素化分解する方法に関する。

【0002】

50

本質的に、水素化分解方法の目的は、中間留分、すなわち 150 ~ 250 の範囲内の沸点を有するケロセン留分、および 250 ~ 380 の範囲内の沸点を有するガソイル留分の生産にある。

【0003】

特に、本発明は、化合物の最低 50 重量%が 340 超の初留点と 540 未満の終留点とを有する炭化水素フィードを水素化分解する方法における、元素周期律分類の第 V I B 族からの少なくとも 1 種の金属および / または第 V I I I 族からの少なくとも 1 種の金属と担体とを含み、該担体は、一連のチャンネルを含有する少なくとも 1 種のゼオライトと、バインダとを含み、このチャンネルの開口は、12 個の酸素原子を含有する環 (12MR) によって画定され、このバインダは、特定の細孔分布を有する少なくとも 1 種の無定形メソ細孔性アルミナを含み、前記アルミナは、従来技術のアルミナと比較して非常に高い連結性を有する、触媒の使用に関する。前記無定形メソ細孔性アルミナは、有利には、分散性が高いアルミナゲルから形付けされ、前記アルミナゲルは、翻って、特定の方法に従う少なくとも 1 種のアルミナ塩の沈殿によって得られる。

【0004】

より詳細には、本発明は、前記炭化水素フィードを水素化分解する方法における、少なくとも 1 種のゼオライトと、無定形メソ細孔性アルミナを含む少なくとも 1 種のバインダとを含み、アルミナゲルから形付けされた担体を含み、前記アルミナゲルは、特定の沈殿を含む調製方法に従って調製され、ゲル調製方法の終わりに形成されるアルミナの全量に対して最低 40 重量%のアルミナが第 1 の沈殿工程から得られ、第 1 の沈殿工程の終わりに形成されるアルミナの量は、場合によっては、100%を達成することもある、触媒の使用に関する。

【背景技術】

【0005】

重質石油留分の水素化分解は、非常に重要な精製方法であり、低価値のものである過剰な重質フィードから、精製業者は、製造を需要に適合させるように望んでいる、より軽質なフラクション、例えばガソリン、ジェット燃料、および軽質ガソイルを製造することができる。所定の水素化分解方法は、高度に精製された残渣も製造することができ、この残渣は優良なベースオイルを提供することができる。接触分解との比較において、接触水素化分解の重要性は、非常に良質な中間留分を提供することにある。対照的に、生成するガソリンは、接触分解から得られるものよりかなり低いオクタン価を有する。

【0006】

水素化分解は、そのフレキシビリティを、3つの主要な要素、すなわち用いられる運転条件、使用される触媒のタイプ、および炭化水素フィードの水素化分解が 1 または 2 工程によって行われ得るという事実から引き出している方法である。

【0007】

水素化分解方法において用いられる水素化分解触媒は、全て二機能性タイプであり、酸機能を水素化機能と組み合わせている。酸機能は、一般的に $150 \sim 800 \text{ m}^2 / \text{g}$ である表面積を有しかつ表面酸性を有する担体、例えばハロゲン化アルミナ (特に塩素化またはフッ素化されたもの)、ホウ素およびアルミニウム酸化物の組み合わせ、無定形シリカ - アルミナおよびゼオライトによって提供される。水素化機能は、元素周期律表の第 V I B 族からの 1 種以上の金属、または周期律表の第 V I B 族からの少なくとも 1 種の金属と少なくとも 1 種の第 V I I I 族金属との組み合わせのいずれかによって提供される。

【0008】

2つの機能である、酸機能と水素化機能との間における平衡は、触媒の活性および選択性を支配するパラメータの 1 つである。弱い酸機能および強い水素化機能は、低い活性を有し、一般的に高温 (390 ~ 400 よりも上かまたはそれに等しい) において低い空間速度 (HSV ; 時間あたりかつ触媒の単位体積あたりの処理されるべきフィードの体積として表され、一般的に 2 以下である) で操作するが、中間留分 (ジェット燃料およびガソイル) に対する非常に高い選択性を授けられた触媒を生じさせる。対照的に、強い

酸機能および弱い水素化機能は、活性な触媒を生じさせるが、しかしながら、これは中間留分に対して不良な選択性を有する。

【 0 0 0 9 】

1 種の従来タイプの水素化分解触媒は、例えば中等度に酸性の無定形担体、例えばシリカアルミナをベースとする。かかる系は、良質な中間留分と、場合によるベースオイルとを生じさせるために用いられる。かかる触媒は例えば貫流式法に用いられる。無定形担体をベースとするかかる触媒の欠点はそれらの低い活性にある。

【 0 0 1 0 】

例えば構造型 F A U を有する Y ゼオライトを含む触媒、または例えばベータ型ゼオライトを含む触媒は、シリカアルミナのものよりも高い触媒活性を有するが、中間留分（ジェット燃料およびガスオイル）についての選択性はより低い。この違いは、2つのタイプの材料の酸性部位の強さの違いに帰せられる。

10

【 0 0 1 1 】

従来技術は、水素化分解法においてゼオライト触媒の中間留分についての選択性を改善することを目的とする数々の成果を呈している。これらの水素化分解法における触媒は、広く変動し得る組成物（種々の金属）を有する水素化相からなり、この組成物は、一般的に、ゼオライト、通常は Y ゼオライトを含有する担体上に担持させられる。水素化相は、硫化物形態で活性である。

【 0 0 1 2 】

引用されてよい例は、Y ゼオライトの改変、例えば Y ゼオライトの水蒸気処理もしくは酸処理による脱アルミニウムによるもの、複合触媒の使用、または Y ゼオライトの小結晶の使用に関する研究である。特許文献 1 などの他の特許出願には、水素化分解触媒の性能を改善するためのベータおよび U S Y ゼオライトなどのゼオライトの混合物の使用が記載されている。

20

【 0 0 1 3 】

特に、特許文献 2 には、非常に特殊な細孔分布を有する新規なアルミナ担体であって、重質炭化水素フィードの水素化転化のための方法における触媒担体として用いられてよいものが記載されている。アルミナを含む前記担体は、100 ~ 140 の範囲内の平均細孔径と、幅が 33 未満であるサイズ分布と、少なくとも 0.75 mL / g の細孔容積とを有し、前記担体の細孔容積の 5 % 未満は、210 超の径を有する細孔に存在する。

30

【 0 0 1 4 】

活性な水素化相との組み合わせで用いられる前記担体は、重質フィード、好ましくはその成分の大部分が 343 超の温度において沸騰するものの水素化転化においてそれが用いられる時に予想外の触媒性能を得るために用いられ得る。特に、特許文献 2 に従う重質フィードの水素化転化方法は、524 超の温度において沸騰する炭化水素化合物の転化を得るために用いられ得、これは従来の先行技術の触媒によって得られる転化と比較して実質的に改善されている。

【 0 0 1 5 】

前記アルミナ担体は、制御された様式で第 1 のアルカリ性水溶液および第 1 の酸性水溶液を混合することによってアルミナの分散液を形成するための第 1 の工程であって、前記酸性および塩基性の溶液の少なくとも一方または両方が、アルミニウム化合物を含む、工程を含む方法を用いて調製される。酸性および塩基性の溶液は、もたらされる分散液の pH が 8 ~ 11 の範囲内になるような割合で混合される。酸性および塩基性の溶液はまた、所望量のアルミナを含有する分散液を得るために用いられ得る量で混合される；特に、第 1 の工程は、2 回の沈殿工程の終わりに形成されるアルミナの全量に対して 25 重量 % ~ 35 重量 % のアルミナを得るために用いられ得る。第 1 の工程は、20 ~ 40 の範囲内の温度で操作される。所望量のアルミナが形成されたときに、懸濁液の温度は 45 ~ 70 の範囲内の温度に上昇させられ、それから、加熱された懸濁液は、前記懸濁液を第 2 のアルカリ性水溶液および第 2 の酸性水溶液と接触させることによる第 2 の沈殿工程であって、2 種の溶液の少なくとも一方またはその両方が、アルミニウム化合物を含んでい

40

50

る、工程を経る。同様に、pHは酸性および塩基性の溶液の加える割合によって8～10.5に調節され、第2の工程において形成されるべき残りの量のアルミナは、酸性および塩基性の2種の溶液の添加量によって供給される。第2の工程は、20～40の範囲内の温度で操作される。こうして形成されたアルミナゲルは、最低95%のベーマイトを含む。そのようにして得られたアルミナゲルの分散性は述べられていない。アルミナゲルは、次いで、先行する水熱処理工程なしに、当業者に知られている方法を用いてろ過され、洗浄され、場合によっては乾燥させられて、アルミナ粉体が生じさせられ、このアルミナ粉体は、次いで、当業者に知られている方法を用いて形付けされ、次いで、焼成されて、最終アルミナ担体が生じさせられる。

【0016】

特許文献2の調製方法における第1の沈殿工程は、25重量%～35重量%の範囲内の少量のアルミナの生成に制限される。第1の工程の終わりにより多くのアルミナを生じさせることは、得られたゲルの最適化されたる過を許さないからである。さらに、シェルの特許の第1の工程におけるアルミナの生成を増大させることは、それによって得られたゲルが形付けされることを許さないであろう。

【0017】

本出願人が発見したことは、炭化水素フィードを水素化分解する方法において、周期律分類の第VIB族からの少なくとも1種の金属および/または第VII族からの少なくとも1種の金属と、開口が12個の酸素原子を含有する環(12MR)によって画定される少なくとも1種の一連のチャンネルを有する少なくとも1種のゼオライトおよび少なくとも1種の無定形メソ細孔性アルミナを含む少なくとも1種のバインダを含む担体とを含み、この無定形メソ細孔性アルミナは、高度に分散可能なアルミナゲルを得るための特殊な調製方法から調製された触媒を使用することは、従来技術の水素化分解触媒と比較して、前記ゼオライト触媒の触媒性能を保持または改善しながら、中間留分についての選択性を改善することができるだろうということである。

【0018】

特に、触媒担体において、高い連結性を有する少なくとも前記特定のアルミナを含むバインダを使用することは、その調製方法のために、処理されるフィードの過分解が回避され得ること、それ故に、中間留分のプールに組み込まれ得ない軽質生成物の生成が制限され得ることを意味する。

【0019】

それ故に、1つの態様において、本発明は、少なくとも1種の炭化水素フィードであって、最低50重量%の化合物が340超の初留点および540未満の終留点を有するものを水素化分解する方法であって、従来技術の水素化分解触媒と比較して前記ゼオライト触媒の触媒活性を保持または改善しながら、改善された触媒性能を、特に、中間留分についての選択性に関して有する少なくとも1種の触媒を採用する、方法を提供する。

【0020】

別の態様において、本発明は、中間留分ベース中に組み込まれ得ない軽質生成物の生成を制限しながら、中間留分ベース、特に、ケロセンベースおよび/またはガスオイルベースを製造するように前記炭化水素フィードを水素化分解する方法を提供する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0021】

【特許文献1】国際公開第2007/126419号

【特許文献2】米国特許第7790652号明細書

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0022】

(発明の概略および利点)

本発明は、少なくとも1種の炭化水素フィードを水素化分解する方法であって、この炭

10

20

30

40

50

化水素フィード中の化合物のうちの最低 50 重量%は、300 超の初留点および 540 未満の終留点を有し、その際の温度は、200 ~ 480 の範囲内であり、その際の全圧は、1 MPa ~ 25 MPa の範囲内であり、水素の容積対炭化水素フィードの容積の比は、80 ~ 5000 リットル/リットルの範囲内であり、毎時空間速度 (hourly space velocity: H S V) は、液体炭化水素フィードの容積流量対反応器に装填された触媒の容積の比として定義されて、0.1 ~ 50 h⁻¹ の範囲内であり、周期律分類の第 V I B 族からの少なくとも 1 種の金属および / または第 V I I I 族からの少なくとも 1 種の金属と、少なくとも 1 種の一連のチャンネルを含有し、そのチャンネルの開口は 12 個の酸素原子を含有する環 (12 M R) によって定義される少なくとも 1 種のゼオライトおよび少なくとも 1 種の無定形メソ細孔性アルミナを含む少なくとも 1 種のバインダを含む担体とを含む担体は、少なくとも以下の工程:

a) 水性反応媒体中、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、アンモニア、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムから選択される少なくとも 1 種の塩基性前駆体と、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸、塩酸および硝酸から選択される少なくとも 1 種の酸性前駆体とを沈殿させる工程であって、塩基性または酸性の前駆体の少なくとも一方がアルミニウムを含み、酸性および塩基性の前駆体の相対流量比は、反応媒体の pH: 8.5 ~ 10.5 が得られるように選択され、アルミニウムを含有する酸性および塩基性の 1 種または複数種の前駆体の流量は、前記第 1 工程の進行度 (%) : 40% ~ 100% が得られるように調節され、この進行度 (%) は、調製方法の工程 c) の終わりに形成されたアルミナの全量に対する前記第 1 の沈殿工程の間に形成されたアルミナの割合として定義され、前記工程を 20 ~ 90 の範囲内の温度で、2 分 ~ 30 分の範囲内の期間にわたって操作する、工程、

b) 懸濁液の水熱処理工程であって、30 分 ~ 5 時間の範囲内の期間にわたって 50 ~ 200 の範囲内の温度に加熱されて、アルミナゲルが得られる、工程、

c) 水熱処理工程 b) の終わりに得られた懸濁液をろ過する工程と、これに続く、得られたゲルを洗浄する少なくとも 1 回の工程、

d) 工程 c) の終わりに得られたアルミナゲルを乾燥させて、粉体を得る工程、

e) 少なくとも 1 種の一連のチャンネルを含有し、そのチャンネルの開口部は、12 個の酸素原子の環 (12 M R) によって定義される少なくとも前記ゼオライトとの混合物として工程 d) の終わりに得られた粉体を形付けして、未加工材料 (green material) を得る工程、

f) 工程 e) の終わりに得られた未加工材料を、500 ~ 1000 の範囲内の温度で、60 容積%までの水を含む空気の流れの存在下または非存在下に焼成する工程に従って調製される、方法に関する。

【発明の効果】

【0023】

本発明の利点の 1 つは、少なくとも 1 種の炭化水素フィードを水素化分解する方法であって、この炭化水素フィード中の化合物の最低 50 重量%が 340 超の初留点および 540 未満の終留点を有する、方法において、高度に分散可能なアルミナゲルからの、非常に特殊な方法に従って調製されたアルミナを含むバインダを含むゼオライト触媒を使用することにより、そのゲル自体は、前記ゲルが形付けされることを可能にする非常に特殊な調製方法に従って得られる。触媒担体においてバインダとして用いられるアルミナの元のアルミナゲルは、沈殿工程から調製され、前記ゲル調製方法の終わりに形成されたアルミナの全量に対して最低 40 重量%のアルミナが第 1 の沈殿工程から形成される。この方法は、水熱処理工程と、特に、改善されたる過性を有する担体を得るための熟成の工程を行い、かつ、その形付け処理を促進することによって実施される。

【0024】

本アルミナ調製方法は、高度に連結した細孔性、すなわち多数の隣接する細孔を有するアルミナを得るために用いられ得る。高い連結性は、この材料を用いて本発明に従う水素

10

20

30

40

50

化分解方法を行うときに、処理されるべき前記フィードからの分子の拡散において重要な利点を示す。試薬のより良好な拡散は、触媒におけるより均質な濃度が得られ得、それ故に、より良好でかつより大きな部分の結晶サイトにより操作することが可能になることを意味する。

【0025】

以降の本文中において、本発明に従う方法に用いられる触媒のためのバインダとして用いられるアルミナの「連結性」は、アルミナの細孔性の全体、特に、アルミナのメソ細孔性の全体、すなわち2～50nmの範囲内の平均径を有する細孔の全体を示す。

【0026】

連結性は、Seatonによる論文に記載されている手順を用いて測定される相対的パラメータである(Liu H., Zhang L., Seaton N.A., Chemical Engineering Science, 47, 17-18, pp.4393-4404, 1992)。これは窒素吸脱着等温線から出発するモンテカルロシミュレーションである。これらの連結性パラメータはパーコレーションの理論に基づく。連結性は隣接する細孔の数に関連づけられ、処理されるべき分子の触媒反応の間の拡散の利点を示す。

10

【0027】

以降の本文を通して、用語「分散性指数(dispersibility index)」は、10分にわたる3600Gでのポリプロピレンチューブ中の遠心分離によって分散させられ得る解膠されたアルミナゲルの重量として定義される。

【0028】

分散性は、ペーマイトの質量に対して硝酸の10%をも含有する水の懸濁液中にペーマイトまたはアルミナゲルの10%を分散させることによって測定される。次に、懸濁液は、10分にわたって3600Grpmでの遠心分離にかけられる。回収されたセジメントは100で終夜乾燥させられ、その後計量される。

20

【0029】

分散性指数は、DIと表記され、このものは、次の計算を行うことによって得られる： $DI(\%) = 100\% - \text{乾燥セジメントの質量}(\%)$ 。

【発明を実施するための形態】

【0030】

(本発明による触媒の詳細な説明)

30

本発明は、少なくとも1種の炭化水素フィードであって、その化合物の最低50重量%が340超の初留点および540未満の終留点を有するものの水素化処理のための方法に関する。

【0031】

(フィード)

多種多様なフィードが、本発明に従う水素化分解方法を用いて処理されてよい。本発明に従う水素化分解方法に採用されるフィードは、炭化水素フィードであって、その化合物の最低50重量%が300超の初留点および540未満の終留点を有するもの、好ましくはその化合物の最低60重量%、より好ましくは最低75重量%、より好ましくは最低80重量%が300超の初留点および540未満の終留点を有するものである。

40

【0032】

フィードは、有利には、単独または混合物として用いられる、LCO(light cycle oil: ライトサイクルオイル(接触分解装置からの軽質ガスオイル))、常圧蒸留物、真空蒸留物、例えば、原油の直留蒸留または転化装置、例えば、FCC、コーカーまたはビスブレーキングからのガスオイル、並びに、潤滑ベースオイルから芳香族化合物を抽出するための装置または潤滑ベースオイルを溶媒脱ろうするための装置に由来するフィード、またはAR(atmosphere residue: 常圧残渣)および/またはVR(vacuum residue: 真空残渣)および/または脱アスファルト残渣および脱アスファルト油の固定床または沸騰床における脱硫または水素化転化のための方法に由来する蒸留物、またはフィッシャー・トロプシュ法から得られたパラフィンから選択され、単独または混合物として用いられる。

50

上記リストは制限的ではない。前記フィードは好ましくは300 超、好ましくは340 超のT5沸点を有し、すなわちフィード中に存在する化合物の95%が300 超、好ましくは340 超の沸点を有する。

【0033】

本発明の方法によって処理されるフィードの窒素含有率は、通常500重量ppm超、好ましくは500~10000重量ppmの範囲内、より好ましくは700~4000重量ppmの範囲内、一層より好ましくは1000~4000重量ppmの範囲内である。本発明の方法によって処理されるフィードの硫黄含有率は、有利には0.01重量%~5重量%の範囲内、好ましくは0.2重量%~4重量%の範囲内、一層より好ましくは0.5重量%から3重量%の範囲内である。

10

【0034】

フィードは、金属を含有してもよい。本発明の方法を用いて処理されるフィードのニッケルおよびバナジウムの累積含有率は、好ましくは1重量ppm未満である。

【0035】

フィードは、アスファルテンを含有してもよい。アスファルテン含有率は、一般的に3000重量ppm未満、好ましくは1000重量ppm未満、より好ましくは200重量ppm未満である。

【0036】

本発明によると、本発明に従って前記炭化水素フィードを水素化分解する方法が行われる際の温度は、200~480の範囲内であり、その際の全圧は、1MPa~25MPaの範囲内であり、水素の容積対炭化水素フィードの容積の比は、80~5000リットル/リットルの範囲内であり、毎時空間速度(HSV)は、液体炭化水素フィードの容積流量対反応器に装填される触媒の容積の比として定義されて、0.1~50h⁻¹の範囲内である。

20

【0037】

好ましくは、本発明による水素化分解方法は、水素の存在下に、250~480の範囲内、好ましくは320~450の範囲内、より好ましくは330~435の範囲内で操作され、その際の圧力は、2~25MPaの範囲内、好ましくは3~20MPaの範囲内であり、その際の空間速度は、0.1~20h⁻¹の範囲内、好ましくは0.1~6h⁻¹の範囲内、より好ましくは0.2~3h⁻¹の範囲内であり、導入される水素の量は、水素の容積(リットル)/炭化水素の容積(リットル)の容積比が100~2000L/Lの範囲内になるようにされる。

30

【0038】

本発明による方法に用いられるこれらの操作条件は、一般的に、340 未満、好ましくは370 未満の沸点を有する生成物の通過あたりの転化率：15重量%超、より好ましくは20重量%~95重量%の範囲内を得るために用いられ得る。

【0039】

好ましくは、触媒は、単独または混合物として用いられる、元素の周期率分類の第VIB族からの少なくとも1種の金属と、第VII族からの少なくとも1種の金属とを含み、前記触媒は硫化物相触媒である。

40

【0040】

好ましくは、元素周期律分類の第VIB族からの金属は、タングステンおよびモリブデンによって形成される群から選択され、これらは単独または混合物として用いられる。好ましい実施形態によると、第VIB族からの金属はモリブデンである。別の好ましい実施形態によると、第VIB族からの金属はタングステンである。

【0041】

好ましくは、元素周期律分類の第VII族からの非貴金属は、コバルトおよびニッケルによって形成される群から選択され、これらは単独または混合物として用いられる。好ましい実施形態によると、第VII族からの非貴金属は、コバルトである。別の好ましい実施形態によると、第VII族からの非貴金属は、ニッケルである。

50

【0042】

好ましくは、前記触媒は、第VIB族からの少なくとも1種の金属を、第VII族からの少なくとも1種の非貴金属との組み合わせで含み、第VII族からの非貴金属は、コバルトおよびニッケルによって形成される群から選択され、これらは、単独または混合物として用いられ、第VIB族からの金属は、タングステンおよびモリブデンによって形成される群から選択され、単独または混合物として用いられる。

【0043】

有利には、金属の以下の組み合わせが選択される：ニッケル - モリブデン、コバルト - モリブデン、ニッケル - タングステン、コバルト - タングステン；好ましい組み合わせは、ニッケル - モリブデン、コバルト - モリブデン、コバルト - タングステン、ニッケル - タングステンであり、より有利にはニッケル - モリブデンおよびニッケル - タングステンである。

10

【0044】

触媒が第VIB族からの少なくとも1種の金属を、第VII族からの少なくとも1種の非貴金属との組み合わせで含む場合、第VIB族からの金属の含有率は、有利には、酸化物相当として、前記触媒の全重量に対して5重量%～40重量%の範囲内、好ましくは10重量%～35重量%の範囲内、大いに好ましくは15重量%～30重量%の範囲内であり、第VII族からの非貴金属の含有率は、有利には、酸化物相当として、前記触媒の全重量に対して0.5重量%～10重量%の範囲内、好ましくは1重量%～8重量%の範囲内、大いに好ましくは1.5重量%～6重量%の範囲内である。

20

【0045】

触媒が第VIB族からの少なくとも1種の金属を、第VII族からの少なくとも1種の非貴金属との組み合わせで含む場合、前記触媒は、硫化物触媒である。

【0046】

3金属の組み合わせを用いることも可能であり、例えば、ニッケル - コバルト - モリブデン、ニッケル - モリブデン - タングステン、ニッケル - コバルト - タングステンである。

【0047】

有利には、金属の以下の組み合わせが用いられる：ニッケル - ニオブ - モリブデン、コバルト - ニオブ - モリブデン、ニッケル - ニオブ - タングステン、コバルト - ニオブ - タングステン；好ましい組み合わせは、ニッケル - ニオブ - モリブデン、コバルト - ニオブ - モリブデンである。4金属の組み合わせを用いることも可能であり、例えば、ニッケル - コバルト - ニオブ - モリブデンである。

30

【0048】

触媒は、有利には、以下のものを含有してもよい：

- ケイ素、ホウ素およびリンによって構成される群から選択される少なくとも1種のドーピング元素、好ましくはリン；触媒の全重量に対する、酸化物の重量で0～50%、好ましくは0.1重量%～15重量%、より好ましくは0.1重量%～10重量%、
- 第VB族から選択される少なくとも1種の元素、好ましくはニオブ；触媒の全重量に対する酸化物の重量で0～60%、好ましくは0.1重量%～50重量%、より好ましくは0.1重量%～40重量%、および
- 場合による、第VIIA族から選択される少なくとも1種の元素、好ましくはフッ素；触媒の全重量に対する、酸化物の重量で0～20%、好ましくは0.1重量%～15重量%、より好ましくは0.1重量%～10重量%。

40

【0049】

本発明によると、本発明による方法において用いられる触媒担体は、開口が12個の酸素原子を含有する環(12MR)によって画定される少なくとも1種の一連のチャンネルを有する少なくとも1種のゼオライトと、少なくとも1種の無定形メソ細孔アルミナを含む少なくとも1種のバインダとを含み、前記担体は、好ましくは、以下を含み、好ましくは、以下によって構成される：

50

- 前記ゼオライト：前記担体の全重量に対して 1 重量% ~ 80 重量%、好ましくは 1 重量% ~ 70 重量%、より好ましくは 5 重量% ~ 50 重量%、大いに好ましくは 5 重量% ~ 40 重量%、
- 少なくとも前記バインダ：前記担体の全重量に対して 20 重量% ~ 99 重量%、好ましくは 30 重量% ~ 99 重量%、より好ましくは 50 重量% ~ 95 重量%、大いに好ましくは 60 重量% ~ 95 重量%。

【0050】

触媒担体において用いられるゼオライトは、有利には、単独または混合物として用いられる、構造型 F A U、B E A、I S V、I W R、I W W、M E I、U W Y を有するゼオライトから、好ましくは単独または混合物として用いられる構造型 F A U および B E A を有するゼオライトから選択される。

10

【0051】

好ましい実施形態において、ゼオライトは、単独または混合物として用いられる Y ゼオライトおよびベータゼオライトから選択され、これらは単独または混合物として用いられる；好ましくは、ゼオライトは、Y ゼオライトまたは U S Y ゼオライトである。

【0052】

前記ゼオライトは、有利には、分類“Atlas of Zeolite Framework Types, 6th revised edition”, Ch. Baerlocher, L. B. McCusker, D.H. Olson, 6th Edition, Elsevier, 2007, Elsevierによって定義される。

【0053】

20

本発明により用いられるゼオライトは、有利には、それらを安定化させるかまたはメソ細孔を生じさせるための処理を経てよい。これらの改変は、有利には、当業者に知られている脱アルミ化技術の 1 つを用いてなされ、例えば、水熱または酸攻撃 (acid attack) の処理である。

【0054】

本発明によると、本発明による方法において用いられる触媒担体は、有利には、少なくとも以下の工程：

- a) 水性反応媒体中、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、アンモニア、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムから選択される少なくとも 1 種の塩基性前駆体と、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸、塩酸および硝酸から選択される少なくとも 1 種の酸性前駆体とを沈殿させるための少なくとも 1 回の工程であって、塩基性または酸性の前駆体の少なくとも一方がアルミニウムを含み、酸性および塩基性前駆体の相対流量比は、反応媒体の pH : 8 . 5 ~ 10 . 5 が得られるように選択され、アルミニウムを含有する酸性および塩基性の 1 種または複数種の前駆体の流量は、第 1 の工程の進行度 (%) : 40 ~ 100 % が得られるように調節され、進行度 (%) は、1 回または複数回の沈殿工程の終わりに形成されたアルミナの全量に対する、前記第 1 の沈殿工程の間に形成されたアルミナの割合として定義され、前記工程は、20 ~ 90 の範囲内の温度で、2 分 ~ 30 分の範囲内の期間にわたって操作される、工程、
- b) 30 分 ~ 5 時間の範囲内の期間にわたって 50 ~ 200 の範囲内の温度に加熱して、懸濁液を水熱処理し、アルミナゲルを得る工程、
- c) 水熱処理工程 b) の終わりに得られた懸濁液のろ過のための工程と、次の、得られたゲルを洗浄するための少なくとも 1 回の工程、
- d) 工程 c) の終わりに得られたアルミナゲルを乾燥させて粉体を得る工程、
- e) 工程 d) の終わりに得られた粉体を、開口が 12 個の酸素原子の環 (12 MR) によって画定される少なくとも 1 種の一連のチャネルを含有する少なくとも前記ゼオライトとの混合物として形付けして、未加工材料を得る工程、
- f) 500 ~ 1000 の範囲内の温度で、60 容積%までの水を含有する空気の流れの存在下または非存在下に、工程 e) の終わりに得られた未加工材料を焼成する工程を含む調製方法を用いて調製される。

30

40

【0055】

50

前記沈殿工程 a) の進行度 (%) が 1 0 0 % である場合、前記沈殿工程 a) は、一般的に、 Al_2O_3 濃度 : 2 0 ~ 1 0 0 g / L、好ましくは 2 0 ~ 8 0 g / L、好ましくは 2 0 ~ 5 0 g / L を有するアルミナの懸濁液を得るために用いられ得る。

【 0 0 5 6 】

少なくとも 1 種の塩基性前駆体と、少なくとも 1 種の酸性前駆体とを水性反応媒体中で混合するには、少なくとも塩基性前駆体または酸性前駆体がアルミニウムを含むべきこと、または、塩基性および酸性の前駆体の両方がアルミニウムを含むべきことのいずれかが必要とされる。

【 0 0 5 7 】

アルミニウムを含む塩基性前駆体は、アルミン酸ナトリウムおよびアルミン酸カリウムである。好ましい塩基性前駆体は、アルミン酸ナトリウムである。

10

【 0 0 5 8 】

アルミニウムを含む酸性前駆体は、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウムおよび硝酸アルミニウムである。好ましい酸性前駆体は、硫酸アルミニウムである。

【 0 0 5 9 】

好ましくは、水性反応媒体は水である。

【 0 0 6 0 】

好ましくは、前記工程 a) は、撹拌しながら操作される。

【 0 0 6 1 】

好ましくは、前記工程 a) は、有機添加剤の非存在下に行われる。

20

【 0 0 6 2 】

酸性および塩基性の前駆体は、それらがアルミニウムを含有するか否かにかかわらず、混合され、好ましくは溶液で、水性反応媒体中で、生じた懸濁液の pH が 8 . 5 ~ 1 0 . 5 の範囲内になるような割合で混合される。

【 0 0 6 3 】

本発明によると、反応媒体の pH : 8 . 5 ~ 1 0 . 5 が得られるように選択されるのは、酸性および塩基性の前駆体がアルミニウムを含有するか否かにかかわらず、それらの相対的流量比である。

【 0 0 6 4 】

塩基性および酸性の前駆体がそれぞれアルミン酸ナトリウムおよび硫酸アルミニウムである好ましい場合、前記塩基性前駆体対前記酸性前駆体の重量比は、有利には 1 . 6 ~ 2 . 0 5 の範囲内である。

30

【 0 0 6 5 】

他の塩基性および酸性の前駆体について、それらがアルミニウムを含有するか否かにかかわらず、塩基 / 酸の重量比は、酸による塩基の中和のプロットによって確立される。このタイプのプロットは当業者によって容易に得られ得る。

【 0 0 6 6 】

好ましくは、前記沈殿工程 a) は、8 . 5 ~ 1 0 の範囲内、大いに好ましくは 8 . 7 ~ 9 . 9 の範囲内の pH で行われる。

【 0 0 6 7 】

40

酸性および塩基性の前駆体はまた、所望量のアルミナを含有する懸濁液の生成を可能にする量で混合され、これは得られるべきアルミナの最終濃度に応ずる。特に、前記工程 a) は、1 回または複数回の沈殿工程の終わりに形成されるアルミナの全量に対して 4 0 重量 % ~ 1 0 0 重量 % のアルミナを得るために用いられ得る。

【 0 0 6 8 】

本発明によると、第 1 の工程の進行度 (%) : 4 0 % ~ 1 0 0 % を得るために調節されるのは、アルミニウムを含有する酸性および塩基性の 1 種または複数種の前駆体の流量であり、進行度 (%) は、1 回または複数回の沈殿工程の終わりに形成されるアルミナの全量に対する、前記沈殿工程 a) の間に形成されるアルミナの割合として定義される。

【 0 0 6 9 】

50

好ましくは、前記沈殿工程 a) の進行度 (%) は、45 % ~ 90 % の範囲内、好ましくは 50 % ~ 85 % の範囲内である。沈殿工程 a) の終わりに得られた進行度 (%) が 100 % 未満である場合、形成されるアルミナの量を増大させるための第 2 の沈殿工程が必要である。この場合、進行度 (%) は、本発明の調製方法の 2 回の沈殿工程の終わりに形成されるアルミナの全量に対する、前記沈殿工程 a) の間に形成されるアルミナの割合として定義される。

【0070】

それ故に、1 回または複数回の沈殿工程の終わりににおけるアルミナの設定濃度、好ましくは 20 ~ 100 g / L に応じて、酸性および / または塩基性の前駆体によって加えられなければならないアルミニウムの量が計算され、前駆体の流量は、加えられる前記アルミニウム前駆体の濃度、反応媒体に加えられる水の量および 1 回または複数回の沈殿工程に要求される進行度 (%) に応じて調節される。

10

【0071】

アルミニウムを含有する酸性および / または塩基性の前駆体の流量は、用いられる反応器の寸法、それ故に反応媒体に加えられる水の量に應ずる。

【0072】

好ましくは、前記沈殿工程 a) が行われる際の温度は、10 ~ 45 の範囲内、好ましくは 15 ~ 45 の範囲内、より好ましくは 20 ~ 45 の範囲内、大いに好ましくは 20 ~ 40 の範囲内である。

【0073】

20

前記沈殿工程 a) が低温において操作されることは重要である。本発明の前記調製方法が 2 回の沈殿工程を含む場合、沈殿工程 a) は、有利には、第 2 の沈殿工程の温度より低い温度で行われる。

【0074】

好ましくは、前記沈殿工程 a) は、5 ~ 20 分の範囲内、好ましくは 5 ~ 15 分の範囲内の期間にわたって行われる。

【0075】

本発明によると、前記調製方法は、沈殿工程 a) から得られた懸濁液の水熱処理のための工程 b) を含み、前記水熱処理工程は、60 ~ 200 の範囲内の温度で、30 分 ~ 5 時間の範囲内の期間にわたって操作される。

30

【0076】

好ましくは、前記水熱処理工程 b) は熟成工程である。

【0077】

好ましくは、前記水熱処理工程 b) は、65 ~ 150 の範囲内、好ましくは 65 ~ 130 の範囲内、より好ましくは 70 ~ 110 の範囲内、大いに好ましくは 70 ~ 95 の範囲内の温度で操作される。

【0078】

好ましくは、前記水熱処理工程 b) は、40 分 ~ 5 時間の範囲内、好ましくは 40 分 ~ 3 時間の範囲内、より好ましくは 45 分 ~ 2 時間の範囲内の期間にわたって行われる。

【0079】

40

(場合による第 2 の沈殿工程)

好ましい実施形態によると、沈殿工程 a) の終わりに得られる進行度 (%) が 100 % 未満である場合、前記調製方法は、好ましくは第 2 の沈殿工程を含む。

【0080】

前記第 2 の沈殿工程は、生じるアルミナの割合を増大させるために用いられ得る。

【0081】

第 2 の沈殿工程が行われる場合、沈殿工程 a) の終わりに得られた懸濁液を加熱するための工程が、有利には、2 回の沈殿工程の間に行われる。

【0082】

好ましくは、前記工程 a) と第 2 の沈殿工程との間に行われる、工程 a) から得られた

50

懸濁液を加熱するための前記工程は、20 ～ 90 の範囲内、好ましくは30 ～ 80 の範囲内、より好ましくは30 ～ 70 の範囲内、大いに好ましくは40 ～ 65 の範囲内の温度で操作される。

【0083】

好ましくは、前記加熱工程は、7 ～ 45 分の範囲内、好ましくは7 ～ 35 分の範囲内の期間にわたって行われる。

【0084】

前記加熱工程は、有利には、当業者に公知の加熱方法のいずれかを用いて行われる。

【0085】

前記の好ましい実施形態によると、前記調製方法は、加熱工程の終わりに得られた懸濁液の沈殿のための第2の工程を含み、前記第2の工程は、前記懸濁液に、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、アンモニア、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムから選択される少なくとも1種の塩基性前駆体と、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸、塩酸および硝酸から選択される少なくとも1種の酸性前駆体とを前記懸濁液に加えることによって操作され、ここで、塩基性または酸性の前駆体の少なくとも一方がアルミニウムを含み、酸性および塩基性前駆体の相対流量比は、反応媒体のpH: 8.5 ～ 10.5 が得られるように選択され、アルミニウムを含有する酸性および塩基性の1種または複数種の前駆体の流量は、第2の工程の進行度(%) : 0 ～ 60 % が得られるように調節され、第2の工程の前記進行度(%) は、1回または複数回の沈殿工程の終わりに形成されたアルミナの全量に対する、前記第2の沈殿工程の間に形成されたアルミナの割合であるとして定義され、前記工程は、40 ～ 90 の範囲内の温度で、2分～50分の範囲内の期間にわたって操作される。

10

20

【0086】

第1の沈殿工程a) についての場合と同じく、少なくとも1種の塩基性前駆体と、少なくとも1種の酸性前駆体とを加熱された懸濁液に加えるには、少なくとも塩基性前駆体もしくは酸性前駆体のどちらかがアルミニウムを含むこと、または塩基性および酸性の2種の前駆体がアルミニウムを含むことが必要となる。

【0087】

アルミニウムを含む塩基性前駆体は、アルミン酸ナトリウムおよびアルミン酸カリウムである。好ましい塩基性前駆体はアルミン酸ナトリウムである。

30

【0088】

アルミニウムを含む酸性前駆体は、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウムおよび硝酸アルミニウムである。好ましい酸性前駆体は、硫酸アルミニウムである。

【0089】

好ましくは、前記第2の沈殿工程は、攪拌しながら操作される。

【0090】

好ましくは、前記第2の工程は、有機添加剤の非存在下において行われる。

【0091】

酸性および塩基性の前駆体は、それらがアルミニウムを含有するか否かにかかわらず、混合され、好ましくは溶液で、水性反応媒体中において、生じた懸濁液のpHが8.5 ～ 10.5 の範囲内になるような割合で混合される。

40

【0092】

沈殿工程a) についての場合と同じく、8.5 ～ 10.5 の範囲の反応媒体のpHを得るように選択されるのは、酸性および塩基性の前駆体がアルミニウムを含有するか否かにかかわらず、それらの相対的流量比である。

【0093】

塩基性および酸性の前駆体がそれぞれアルミン酸ナトリウムおよび硫酸アルミニウムである好ましい場合、前記塩基性前駆体対前記酸性前駆体の重量比は、有利には1.6 ～ 2.05 の範囲内である。

【0094】

50

他の塩基性および酸性の前駆体について、それらがアルミニウムを含有するか否かにかかわらず、塩基 / 酸の重量比は、酸による塩基の中和のプロットによって確立される。この種のプロットは、当業者によって容易に得られ得る。

【 0 0 9 5 】

好ましくは、前記第 2 の沈殿工程は、 $8.5 \sim 10$ の範囲内、好ましくは $8.7 \sim 9.9$ の範囲内の pH で行われる。

【 0 0 9 6 】

酸性および塩基性の前駆体はまた、得られるべきアルミナの最終濃度に応じて、所望量のアルミナを含有する懸濁液を得るために用いられ得る量で混合される。特に、前記第 2 の沈殿工程は、2 回の沈殿工程の終わりに形成されるアルミナの全量に対して $0 \sim 60$ 重量 % のアルミナを得るために用いられ得る。

10

【 0 0 9 7 】

沈殿工程 a) についての場合と同じく、第 2 の工程についての進行度 (%) : $0 \sim 60$ % が得られるように調節されるのは、アルミニウムを含有する酸性および塩基性の前駆体の流量であり、進行度 (%) は、1 回または複数回の沈殿工程において形成されたアルミナの全量に対する、前記第 2 の沈殿工程の間に形成されたアルミナの割合として定義される。

【 0 0 9 8 】

好ましくは、前記沈殿工程 a) の進行度 (%) は、 $10\% \sim 55\%$ の範囲内、好ましくは $15\% \sim 55\%$ の範囲内であり、進行度 (%) は、本発明による調製方法の 2 回の沈殿工程の終わりに形成されたアルミナの全量に対する、前記第 2 の沈殿工程の間に形成されたアルミナの割合として定義される。

20

【 0 0 9 9 】

それ故に、1 回または複数回の沈殿工程の終わりににおけるアルミナの設定濃度、好ましくは $20 \sim 100$ g / L の範囲内に応じて、酸性および / または塩基性の前駆体によって供給されなければならないアルミニウムの量が計算され、前駆体の流量は、加えられるアルミニウムの前記前駆体の濃度、反応媒体に加えられる水の量および沈殿工程のそれぞれに要求される進行度 (%) に応じて調節される。

【 0 1 0 0 】

沈殿工程 a) についての場合と同じく、アルミニウムを含有する酸性および / または塩基性の前駆体の流量は、用いられる反応器の寸法、それ故に、反応媒体に加えられる水の量に依ずる。

30

【 0 1 0 1 】

例として、3 L の反応器が用いられ、最終 Al_2O_3 濃度 50 g / L を有するアルミナ懸濁液 1 L が要求されるならば、第 1 の沈殿工程についての設定進行度 (%) は、 50% である。それ故に、全アルミナの 50% が沈殿工程 a) の間に供給されなければならない。アルミナ前駆体は、 Al_2O_3 155 g / L の濃度のアルミン酸ナトリウムおよび Al_2O_3 102 g / L の濃度の硫酸アルミニウムである。第 1 の工程の沈殿のための pH は 9.5 に固定され、第 2 の工程の沈殿のための pH は 9 に固定される。反応器に加えられる水の量は、 622 mL である。

40

【 0 1 0 2 】

30 で 8 分にわたって操作する第 1 の沈殿工程 a) について、硫酸アルミニウム流量は 10.5 mL / 分でなければならない、アルミン酸ナトリウム流量は、 13.2 mL / 分である。アルミン酸ナトリウム対硫酸アルミニウムの重量比は、それ故に、 1.91 である。

【 0 1 0 3 】

70 で 30 分にわたって操作される、第 2 の沈殿工程について、硫酸アルミニウム流量は、 2.9 mL / 分でなければならない、アルミン酸ナトリウム流量、は 3.5 mL / 分である。アルミン酸ナトリウム対硫酸アルミニウムの重量比は、それ故に、 1.84 である。

50

【0104】

好ましくは、第2の沈殿工程が行われる際の温度は、40 ~ 80 の範囲内、好ましくは45 ~ 70 の範囲内、大いに好ましくは50 ~ 70 の範囲内である。

【0105】

好ましくは、第2の工程は、5 ~ 45分、好ましくは7 ~ 40分の範囲内の期間にわたって行われる。

【0106】

第2の沈殿工程はまた、 Al_2O_3 の形態において濃度：20 ~ 100 g/L、好ましくは20 ~ 80 g/L、より好ましくは20 ~ 50 g/Lの範囲内を有するアルミナの懸濁液を得るために一般的に用いられ得る。

10

【0107】

前記第2の沈殿工程が行われる場合、前記調製方法はまた、有利には、前記第2の沈殿工程の終わりに得られた懸濁液を、60 ~ 95 の範囲内、好ましくは50 ~ 90 の範囲内の温度に加熱するための第2の工程を含む。

【0108】

好ましくは、前記第2の加熱工程は、7 ~ 45分の範囲内の期間にわたって行われる。

【0109】

前記第2の加熱工程は、有利には、当業者に公知の加熱方法のいずれかを用いて行われる。

【0110】

20

前記第2の加熱工程は、反応媒体の温度を上昇させるように用いられ得て、その後に得られた懸濁液は、水熱処理工程b)を経る。

【0111】

本発明によると、本発明によるアルミナの調製方法は、水熱処理工程b)の終わりに得られた懸濁液をろ過する工程c)も含み、続いて、得られたゲルを洗浄する少なくとも1回の工程が行われる。前記ろ過工程は、当業者に公知である方法を用いて行われる。

【0112】

沈殿工程a)または2回の沈殿工程の終わりに得られた懸濁液のろ過性は、得られた懸濁液の最終水熱処理のための前記工程b)の存在によって改善され、前記水熱処理工程は、調製方法の生産性並びに本方法の工業スケールへの一般化に有利に作用する。

30

【0113】

前記ろ過工程の後、有利には、水により洗浄するための少なくとも1回の工程、好ましくは、ろ過される沈殿物の量に等しい量の水を用いる1 ~ 3回の洗浄工程が行われる。

【0114】

工程a)およびc)および場合による第2の沈殿工程と第2の加熱工程と場合によるろ過工程の連結は、70%超の分散性指数、1 ~ 35 nmの範囲内の結晶子サイズ、並びに0.001重量% ~ 2重量%の範囲内の硫黄含有率および0.001重量% ~ 2重量%の範囲内のナトリウム含有率を有する特定のアルミナゲルを得るために用いられ得る。重量百分率は、アルミナの全重量に対して表される。

【0115】

40

このようにして得られたアルミナゲルの分散性指数は、70% ~ 100%の範囲内、好ましくは80% ~ 100%の範囲内、大いに好ましくは85% ~ 100%の範囲内、一層より好ましくは90% ~ 100%の範囲内である。

【0116】

好ましくは、得られたアルミナゲルの結晶子サイズは、2 ~ 35 nmの範囲内である。

【0117】

好ましくは、得られたアルミナゲルが含む硫黄の含有率は、0.001重量% ~ 1重量%の範囲内、好ましくは0.001重量% ~ 0.40重量%の範囲内、大いに好ましくは0.003重量% ~ 0.33重量%の範囲内、一層より好ましくは0.005重量% ~ 0.25重量%の範囲内である。

50

【 0 1 1 8 】

好ましくは、このようにして得られたアルミナゲルが含むナトリウムの含有率は、0 . 0 0 1 重量% ~ 1 重量%の範囲内、好ましくは0 . 0 0 1 重量% ~ 0 . 1 5 重量%の範囲内、大いに好ましくは0 . 0 0 1 5 重量% ~ 0 . 1 0 重量%、および0 . 0 0 2 重量% ~ 0 . 0 4 0 重量%の範囲内である。

【 0 1 1 9 】

特に、本発明によるアルミナゲルまたは粉体状のベーマイトは、結晶子からなり、そのサイズは、シェラーのX線回折式によって結晶学的方向[0 2 0]および[1 2 0]に沿って得られ、これらは、それぞれ、2 ~ 2 0 nmの範囲内および2 ~ 3 5 nmの範囲内である。

10

【 0 1 2 0 】

好ましくは、本発明によるアルミナゲルの結晶学的方向[0 2 0]における結晶子サイズは、1 ~ 1 5 nmの範囲内であり、結晶学的方向[1 2 0]における結晶子サイズは、1 ~ 3 5 nmの範囲内である。

【 0 1 2 1 】

アルミナゲルまたはベーマイトのX線回折は、回折計を活用した従来の粉末法を採用して行われた。

【 0 1 2 2 】

シェラーの式は、多結晶粉末またはサンプルのX線回折に用いられる式であり、これは、回折ピークの半値幅を結晶子サイズに関係づける。これは参照：Appl. Cryst. (1978). 11, 102-113, Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size, J. I. Langford and A. J. C. Wilsonに詳細に記載されている。

20

【 0 1 2 3 】

このようにして調製され、高い分散性を有するアルミナゲルは、当業者に知られている方法のいずれかを用いて、特に、混合 - 押出、造粒および油滴として知られている滴下凝集技術によって前記ゲルを形付けする工程が促進されることを意味する。

【 0 1 2 4 】

本発明によると、ろ過工程c)の終わりに得られたアルミナゲルは、乾燥工程d)において乾燥させられて、粉体を得られる。

30

【 0 1 2 5 】

前記乾燥工程は、有利には、2 0 ~ 5 0 の範囲内の温度で、1日から3週間の範囲内の期間にわたって、または噴霧乾燥によって行われる。

【 0 1 2 6 】

前記乾燥工程d)が、2 0 ~ 5 0 の範囲内の温度で1日から3週間の範囲内の期間にわたって行われる場合、前記乾燥工程d)は、有利には、閉鎖型の通気オープンによって行われてよい；好ましくは、前記乾燥工程は、2 5 ~ 4 0 の範囲内の温度で、3日から2週間の範囲内の期間にわたって操作される。

【 0 1 2 7 】

前記乾燥工程d)が噴霧乾燥によって行われる場合、ろ過の工程が後続する場合もある水熱処理工程の終わりに得られたケーキ状物は、懸濁液に戻される。前記懸濁液は、次いで、垂直円筒形チャンパ内に微小液滴状に噴霧され、高温空気の流れと接触して、当業者に周知である原理に従って蒸発する。得られた粉体は、熱の流れによって同伴されて、サイクロンまたはスリープフィルタに至り、粉体から空気を分離することになる。好ましくは、前記乾燥工程d)が噴霧乾燥によって行われる場合、噴霧乾燥は、論文Asep Bayu Dani Nandiyanto, Kikuo Okuyama, Advanced Powder Technology, 22, 1-19, 2011に記載されている操作手順に従って行われてよい。

40

【 0 1 2 8 】

このようにして調製されたアルミナ粉体は、良好な熱的および化学的安定性を示す制御されたメソ細孔性を有するメソ細孔性アルミナであり、狭まった、均一かつ制御されたメ

50

ソ細孔サイズ分布を有する。

【0129】

前記アルミナが有する比表面積および細孔分布は、前記炭化水素フィードを水素化分解する方法におけるその用途に較正され適合される。

【0130】

好ましくは、メソ細孔性アルミナは、ミクロ細孔を含まない。

【0131】

好ましくは、担体の比表面積は、有利には、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 超であり、メソ細孔容積は、 0.5 mL/g 以上、好ましくは 0.6 mL/g 以上である。

【0132】

メソ細孔容積は、 $2\sim50\text{ nm}$ の範囲内の平均径を有する細孔中に包含される容積として定義され、水銀圧入法を用いて測定される。

【0133】

好ましくは、調製されかつ本発明において用いられるアルミナは、非メソ構造化アルミナである。

【0134】

好ましくは、このようにして調製されかつ本発明に用いられる無定形メソ細孔性アルミナの連結性 (Z) は、 2.7 超であり、好ましくは、連結性 (Z) は、 $2.7\sim10$ の範囲内、好ましくは $2.8\sim10$ の範囲内、大いに好ましくは $3\sim9$ の範囲内、より好ましくは $3\sim8$ の範囲内、一層より好ましくは $3\sim7$ の範囲内である。

【0135】

本発明によると、乾燥工程 d) の終わりに得られた粉体は、工程 e) において、 12 個の酸素原子を含有する環 (12 MR) によって開口が画定される少なくとも 1 種の一連のチャンネルを有する少なくとも前記ゼオライトと混合することによって形付けされ、未加工材料が得られる。

【0136】

用語「未加工材料 (green material)」は、形付け済みではあるが熱処理工程を経ていない材料を意味する。

【0137】

このことは制限的ではないが、前記改変済みゼオライトまたは担体に用いられないゼオライトは、例えば粉体状、磨砕された粉体状、懸濁液状、解凝集処理を経た懸濁液状の形態であってよい。それ故に、例えば、ゼオライトは、有利には、酸性にされてもされてなくてもよい懸濁液に戻されてよく、濃度は、担体上の想定される最終ゼオライト含有率に調節される。この懸濁液は、通常、スリップとして知られるものであり、これは、次いで、有利には、マトリクスの前駆体と混合される。

【0138】

好ましくは、前記形付け工程 e) は、混合 - 押出、ペレット化、油滴共凝集法、回転板造粒によって、または当業者に周知である任意の他の方法を用いて行われる。

【0139】

大いに好ましくは、前記形付け工程 e) は、混合 - 押出によって行われる。

【0140】

本発明によると、形付け工程 e) から得られた未加工材料は、次いで、 $500\sim1000$ の範囲内の温度で、 $2\sim10$ 時間の範囲内の期間にわたって、 60 容積% までの水を含む空気の流れの存在下または非存在下に焼成する工程 f) を経る。

【0141】

好ましくは、前記焼成工程 f) は $540\sim850$ の範囲内の温度で操作される。

【0142】

好ましくは、前記焼成工程 f) は、 2 時間 ~ 10 時間の範囲内の期間にわたって操作される。

【0143】

10

20

30

40

50

前記焼成工程 f) により、ペーライトの最終アルミナへの転移が可能になる。

【 0 1 4 4 】

形付けのための工程 e) および焼成のための f) の後にこのようにして得られる触媒担体は、少なくとも前記ゼオライトと、少なくとも前記無定形メソ細孔性アルミナを含む少なくとも 1 種のバインダとを含み、好ましくはこれらによって構成される。

【 0 1 4 5 】

本発明による水素化分解方法において用いられる触媒は、有利には、その後に活性相を構成する元素を加えることによって得られる。

【 0 1 4 6 】

第 V I B 族からの元素、および / または第 V I I I 族からの非貴金属元素、場合による、リン、ホウ素、ケイ素から選択されるドーピング元素、および場合による、第 V B 族および第 V I I A 族からの元素は、それらの全体または一部において、調製のあらゆる工程で、マトリクスの合成の間に、好ましくは、担体の形付けの間に、または、大いに好ましくは、当業者に知られている任意の方法を用いて担体を形付けした後に導入されてもよい。それらは、担体を形付けした後、担体を乾燥・焼成する前後に導入されてよい。

【 0 1 4 7 】

本発明の好ましい実施形態によると、第 V I B 族および / または第 V I I I 族からの非貴金属からの元素および場合によるリン、ホウ素、ケイ素から選択されるドーピング元素および場合による第 V B 族および第 V I I A 族からの元素の全部または一部は、担体の形付けの間、例えば、改変済みゼオライトを湿潤アルミナゲルと混合する工程の間に導入されてよい。

【 0 1 4 8 】

本発明の別の好ましい実施形態によると、第 V I B 族からの元素および / または第 V I I I 族からの非貴金属元素および場合によるリン、ホウ素、ケイ素から選択されるドーピング元素および場合による第 V B 族および第 V I I A 族からの元素の全部または一部は、これらの元素の前駆体を含有する溶液を用いる、形付け済みかつ焼成済み担体の含浸のための 1 回以上の操作を用いて導入されてよい。好ましくは、担体は、水溶液を含浸させられる。担体は、好ましくは、当業者に周知である「乾式」含浸法を用いて含浸させられる。

【 0 1 4 9 】

本発明の触媒が第 V I I I 族からの非貴金属を含有する場合、第 V I I I 族からの金属は、好ましくは、形付け済みかつ焼成済みの担体の含浸のための 1 回以上の操作を用いて、V I B 族からの元素の後またはそれらと同時に導入される。

【 0 1 5 0 】

本発明の別の好ましい実施形態によると、ホウ素およびケイ素は、例えばホウ素の塩とシリコンタイプのケイ素化合物とを含有する溶液を用いて同時に担持させられてもよい。

【 0 1 5 1 】

本発明による水素化分解方法において用いられる触媒は、有利には、補充されてもよい。この場合、少なくとも 1 種の有機添加剤が、上記に定義されたように加えられ、好ましくは、活性相の前駆体を含有する含浸溶液にまたは続く含浸工程において導入される。

【 0 1 5 2 】

第 V I B 族からの元素、好ましくはニオブの含浸は、有利には、シュウ酸および場合によるシュウ酸アンモニウムをシュウ酸ニオブ溶液に加えることによって促進されてよい。当業者に周知である他の化合物が、ニオブの溶解性を改善し、ニオブの含浸を促進するために用いられてよい。

【 0 1 5 3 】

少なくとも 1 種のドーピング元素である、P および / または B および / または S i が導入されるときに、その分布およびその局在化は、キャストンのマイクロプローブ (Castaing microprobe)、触媒の成分の X 線分析と結び付けられた透過電子顕微鏡法などの技術

10

20

30

40

50

を用いて、または実際に、電子マイクロプローブによって触媒中に存在する元素の分布マップを確立することによって決定されてよい。

【0154】

例として、モリブデンおよびタングステンの供給源は、酸化物および水酸化物、モリブデン酸およびタングステン酸およびその塩、特に、アンモニウム塩、例えばモリブデン酸アンモニウム、ヘプタモリブデン酸アンモニウム、タングステン酸アンモニウム、リンモリブデン酸、リンタングステン酸およびその塩、ケイモリブデン酸、ケイタングステン酸およびその塩を包含し得る。好ましくは、酸化物およびアンモニウム塩が用いられ、例えば、モリブデン酸アンモニウム、ヘプタモリブデン酸アンモニウムまたはタングステン酸アンモニウムである。

10

【0155】

用いられてよい第ⅤⅠⅠⅠ族からの非貴金属元素の供給源は、当業者に周知である。例として、非貴金属について、硝酸塩、硫酸塩、水酸化物、リン酸塩、またはハロゲン化物、例えば塩化物、臭化物またはフッ化物、またはカルボン酸塩、例えば酢酸塩もしくは炭酸塩が用いられ得る。

【0156】

リンの好ましい供給源は、オルトリン酸 H_3PO_4 であるが、その塩およびエステル、例えばリン酸アンモニウムもまた好適である。リンは、例えば、リン酸と、窒素を含有する塩基性有機化合物、例えばアンモニア、第一級および第二級アミン、環式アミン、ピリジン族からの化合物およびキノリンおよびピロール族からの化合物の混合物の形態で導入されてよい。タングストリン酸またはリンモリブデン酸が採用されてよい。

20

【0157】

リン含有率は、本発明の範囲を何ら限定することなしに、溶液中および/または担体上に、混合型の化合物、例えばタングステン-リンまたはモリブデン-タングステン-リンを形成するように調節される。これらの混合型の化合物は、ヘテロポリアニオンであってよい。これらの化合物は、例えばアンダーソン型ヘテロポリアニオンであってよい。

【0158】

ホウ素の供給源は、ホウ酸、好ましくはオルトホウ酸 H_3BO_3 、二ホウ酸アンモニウムまたは五ホウ酸アンモニウム、酸化ホウ素、またはホウ酸エステルであってよい。ホウ素は、例えば、ホウ酸と、過酸化水素と、窒素を含有する塩基性有機化合物、例えば、アンモニア、第一級および第二級アミン、環式アミン、ピリジン族からの化合物およびキノリンおよびピロール族からの化合物との混合物の形態で導入されてよい。ホウ素は、例えば、水/アルコール混合物中のホウ酸の溶液を用いて導入されてよい。

30

【0159】

ケイ素の多くの供給源が採用されてよい。それ故に、オルトケイ酸エチル $Si(OEt)_4$ 、シロキサン、ポリシロキサン、シリコーン、シリコーンエマルション、ハロゲンケイ酸塩、例えばフルオロケイ酸アンモニウム $(NH_4)_2SiF_6$ またはフルオロケイ酸ナトリウム Na_2SiF_6 を用いることが可能である。ケイモリブデン酸およびその塩、またはケイタングステン酸およびその塩が、有利には用いられてもよい。ケイ素は、例えば、水/アルコール混合溶液中のケイ酸エチルを含浸させることによって加えられてよい。ケイ素は、例えば、水中に懸濁させられたシリコーンまたはケイ酸タイプのケイ素化合物の含浸によって加えられてよい。

40

【0160】

用いられてよい第ⅤB族からの元素の供給源は、当業者に周知である。例として、用いられてよいニオブ源は、酸化物、例えば五酸化ニオブ Nb_2O_5 、ニオブ酸 $Nb_2O_5 \cdot H_2O$ 、水酸化ニオブおよびポリオキシニオブ酸塩、式 $Nb(OR_1)_3$ (式中、 R_1 は、アルキル基である) を有するニオブアルコキシド、シュウ酸ニオブ $Nb(HC_2O_4)_5$ 、またはニオブ酸アンモニウムを包含する。好ましくは、シュウ酸ニオブまたはニオブ酸アンモニウムが用いられる。

【0161】

50

用いられてよい第ⅤⅠⅠⅠ族からの元素の供給源は、当業者に周知である。例として、フルオリドアニオンは、フッ化水素酸またはその塩の形態で導入されてよい。前記塩は、アルカリ金属、アンモニウムまたは有機化合物により形成される。この最後の場合、塩は、有利には、有機化合物とフッ化水素酸との間の反応による反応混合物中に形成される。フルオリドアニオンを水中に遊離させ得る加水分解性化合物、例えばフルオロケイ酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 、四フッ化ケイ素 SiF_4 または六フッ化ナトリウム Na_2SiF_6 を用いることも可能である。フッ素は、例えば、フッ化水素酸またはフッ化アンモニウムの水溶液の含浸によって導入されてよい。

【0162】

本発明による方法において用いられる触媒は、球体または押出物の形態である。しかしながら、触媒は、0.5～5mmの範囲内、より特定的には0.7～2.5mmの範囲内の径を有する押出物の形態であることが有利である。形状は、円筒形（それらは、中空であっても中空でなくてもよい）、捻じれ円筒形、多葉状（例えば2、3、4または5葉）、または環である。円筒状の形状が好ましくは用いられるが、任意の他の形態が用いられてよい。本発明による触媒は、粉碎粉体状、タブレット状、環状、ビーズ状または車輪状の形態で製造されかつ採用されてもよい。

10

【0163】

前記触媒の第ⅤⅠⅠ族および/または第ⅤⅠⅠⅠ族の金属は、硫化物の形態である。

【0164】

フィードを注入する前に、本発明の方法において用いられる触媒は、最初に硫化処理を経て、金属種の少なくとも一部が硫化物に変換され、その後、それらは、処理されるべきフィードと接触させられる。硫化による活性化のためのこの処理は当業者に周知であり、文献において既に記載されたあらゆる方法を用いて、現場内(in situ)、すなわち、反応器中、または、現場外(ex situ)で行われ得る。

20

【0165】

当業者に周知である従来の硫化法は、触媒を（高純度の、または例えば水素/硫化水素の混合物の流れの中の）硫化水素の存在下に、一般的には横断床(traversed bed)の反応ゾーンにおいて、150～800の範囲内、好ましくは250～600の範囲内の温度に加熱することからなる。

【0166】

本発明による水素化分解方法は、有利には、従来技術において知られている実施形態のいずれかに従って行われてよい。

30

【0167】

前記方法は、有利には、1回または2回の工程で、1基以上の反応器において、固定床または沸騰床の様式で行われてよい。

【0168】

本発明は、ここから以下の例によって例証されることになるが、これらは本質において何ら限定するものではない。

【0169】

（実施例）

40

（実施例1（比較）：Yゼオライトにより形付けされた特許US 7 790 562により調製されたアルミナを含む担体S1（本発明に合致しない）の調製）

最初に、本発明に合致しないアルミナゲルを合成した。この点で、実施例2は、特許US 7790562に記載されている調製方法に従って実施された。特に実施例2に合致するアルミナゲルの調製方法は、沈殿工程の後に得られた懸濁液の熱処理の工程を包含せず、第1の沈殿工程a)は、第2の沈殿工程の終わりに形成されたアルミナの全量に対して40%超の量のアルミナを生じさせなかった。

【0170】

合成は7Lの反応器において行われ、2回の沈殿工程で最終5Lの懸濁液を生じさせた。反応器に加えられた水の量は3868mLであった。

50

【0171】

アルミナの最終的な設定濃度は30 g / Lであった。

【0172】

硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)_3$ およびアルミン酸ナトリウム $NaAlO_2$ の共沈殿のための第1の工程を、30 および9.3のpHで8分の期間にわたって行った。用いられたアルミニウム前駆体の濃度は次の通りであった： $Al_2(SO_4)_3 = Al_2O_3$ として102 g / L、 $NaAlO_2 = Al_2O_3$ として155 g / L。攪拌は、合成を通して350 rpmであった。

【0173】

硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)_3$ の溶液を、8分にわたって、19.6 mL / 分の流量でアルミン酸ナトリウム $NaAlO_2$ の溶液に、塩基 / 酸の重量比1.80で連続的に加え、9.3の値にpHを調節した。反応媒体の温度を30 に維持した。

【0174】

アルミナ沈殿物を含有する懸濁液が得られた。

【0175】

アルミナの最終設定濃度は30 g / Lであり、したがって、第1の沈殿工程において導入されたアルミニウムを含有する硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)_3$ およびアルミン酸ナトリウム $NaAlO_2$ 前駆体の流量は、それぞれ19.6 mL / 分および23.3 mL / 分であった。

【0176】

アルミニウムを含有する酸性および塩基性の前駆体のこれらの流量により、進行度(%) : 30%が第1の沈殿工程の終わりに得られることが可能となった。

【0177】

得られた懸濁液の温度を、次いで、30 から57 に上げた。

【0178】

得られた懸濁液の共沈殿のための第2の工程を、次いで、 Al_2O_3 として102 g / Lの濃度の硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)_3$ および Al_2O_3 として155 g / Lの濃度のアルミン酸ナトリウム $NaAlO_2$ を加えることによって行った。硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)_3$ の溶液を、それ故に、第1の沈殿工程の終わりに得られた加熱された懸濁液に、30分にわたって、12.8 mL / 分の流量で連続的に加え、アルミン酸ナトリウム $NaAlO_2$ の溶液を塩基 / 酸の重量比1.68で加えて8.7の値にpHを調節した。第2の工程における反応媒体の温度を57 に維持した。

【0179】

アルミナ沈殿物を含有する懸濁液が得られた。

【0180】

アルミナの設定最終濃度は30 g / Lであり、したがって、第2の沈殿工程において導入されたアルミニウムを含有する硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)_3$ およびアルミン酸ナトリウム $NaAlO_2$ 前駆体の流量は、それぞれ12.8 mL / 分および14.1 mL / 分であった。

【0181】

アルミニウムを含有する酸性および塩基性の前駆体のこれらの流量を用いて、第2の沈殿工程の終わりに進行度(%) : 70%が得られた。

【0182】

これにより得られた懸濁液は、熱処理工程を経なかった。

【0183】

得られた懸濁液を、次いで、ブフナーフリット型の器具上で水を移動させることによって過し、得られたアルミナゲルを、70 で5 Lの蒸留水により3回洗浄した。ろ過および洗浄の時間は4時間であった。

【0184】

このようにして得られたアルミナゲルの特徴は、表1にまとめられている。

10

20

30

40

50

【 0 1 8 5 】

【 表 1 】

表 1 : 実施例 1 により得られたアルミナゲルの特徴

	実施例 1 のアルミナゲル
分散性指数 $T_a = 10\%$ (%)	60
サイズ, $[020]$ (nm)	2.9
サイズ, $[120]$ (nm)	4.1
ナトリウム Na (ppm)	0.011
硫黄 S (ppm)	0.057
ろ過時間	4 時間

10

【 0 1 8 6 】

アルミナゲルを、次いで、 250 の入口温度および 130 の出口温度を用いた噴霧乾燥によって乾燥させた。

20

【 0 1 8 7 】

乾燥済みのアルミナゲルを、表 2 に記載されている特徴を有する USY ゼオライト粉体との混合物としてブラベンダー型ミキサに導入した。

【 0 1 8 8 】

【 表 2 】

表 2 : USY ゼオライトの特徴

ゼオライト の性質	名称	カチオン型	モル比 SiO_2/Al_2O_3	格子パラメ ータ (\AA)	表面積 (m^2/g)
USY	USY-1	H^+	23	24.306	906

30

【 0 1 8 9 】

ミキサに導入された乾燥ゲルの重量に対する重量によって表される全酸含有率 2 % に硝酸により水を酸性にし、これを、 20 rpm で混合しながら 5 分にわたって加えた。酸混合処理を 10 分にわたって続けた。中和工程を次いで行った。これは、アンモニア溶液を、酸性化工程のためにミキサに導入された硝酸の量に対するアンモニアの重量として表される中和度 20 % までミキサに加えることによるものであった。混合処理を 3 分にわたって続けた。

40

【 0 1 9 0 】

得られたペースト状物を、次いで、 2 mm の 3 葉ダイを通じて押し出した。担体が、USY-1 ゼオライト 20 重量 % をアルミナゲル 80 重量 % と混合することによる形付けおよび押出の後に得られた。

【 0 1 9 1 】

得られた押出物を 100 で終夜乾燥させ、次いで、2 時間にわたって 600 で焼成した。

【 0 1 9 2 】

50

形成された担体の特徴は、表 3 に報告されている。

【 0 1 9 3 】

【 表 3 】

表 3：実施例 1 により得られた担体 S 1 の特徴

	S1
$S_{BET}(m^2/g)$	342
VHg (mL/g)	0.63
Dp(nm)	10.1

10

【 0 1 9 4 】

（実施例 2（本発明に合致する）：本発明による調製されたアルミナと、U S Y - 1 ゼオライトとを含む担体 S 2 および S 3（本発明に合致する）の調製）

最初に、2 種の担体 S 2 および S 3 の調製は、本発明による調製方法に従って、7 L の反応器において、5 L の最終懸濁液により、2 回の沈殿工程と、その後の熟成工程との 3 工程で行った。

【 0 1 9 5 】

アルミナの最終設定濃度は 4 5 g / L であった。反応器に加えた水の量は 3 2 6 7 m L であった。攪拌は、合成を通して 3 5 0 r p m であった。

20

【 0 1 9 6 】

硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)$ およびアルミン酸ナトリウム $NaAlO_2$ の水中共沈殿のための第 1 の工程を、3 0 および 9 . 5 の pH で 8 分の期間にわたって行った。用いられたアルミニウム前駆体の濃度は、次の通りであった： $Al_2(SO_4) = Al_2O_3$ として 1 0 2 g / L および $NaAlO_2 = Al_2O_3$ として 1 5 5 g / L。

【 0 1 9 7 】

硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)$ の溶液を、8 分にわたって、6 9 . 6 m L / 分の流量で、塩基 / 酸の重量比 1 . 8 4 で 8 4 . 5 m L / 分の流量のアルミン酸ナトリウム $NaAlO_2$ の溶液に連続的に加え、9 . 5 の値に pH を調節した。反応媒体の温度を、3 0 に維持した。

30

【 0 1 9 8 】

アルミナ沈殿物を含有する懸濁液が得られた。

【 0 1 9 9 】

アルミナの最終設定濃度は 4 5 g / L であり、したがって、第 1 の沈殿工程に導入されたアルミニウムを含有する硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)$ およびアルミン酸ナトリウム $NaAlO_2$ 前駆体の流量は、それぞれ 6 9 . 6 m L / 分および 8 4 . 5 m L / 分であった。

【 0 2 0 0 】

アルミニウムを含有する酸性および塩基性の前駆体のこれらの流量により、進行度（%）：7 2 % を第 1 の沈殿工程の終わりに得ることが可能となった。

40

【 0 2 0 1 】

得られた懸濁液の温度を、次いで、3 0 から 6 8 に上げた。

【 0 2 0 2 】

得られた懸濁液の共沈殿のための第 2 の工程を次いで行った。これは、 Al_2O_3 として 1 0 2 g / L の濃度の硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)$ と Al_2O_3 として 1 5 5 g / L の濃度のアルミン酸ナトリウム $NaAlO_2$ とを加えることによるものであった。硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)$ の溶液を、それ故に、第 1 の沈殿工程の終わりに得られた加熱された懸濁液に 3 0 分にわたって、7 . 2 m L / 分の流量で連続的に加え、アルミン酸ナトリウム $NaAlO_2$ の溶液を塩基 / 酸の重量比 1 . 8 6 で加え、9 の値に pH を

50

調節した。第 2 の工程における反応媒体の温度を 68 に維持した。

【0203】

アルミナ沈殿物を含有する懸濁液が得られた。

【0204】

アルミナの設定最終濃度は 45 g / L であり、したがって、第 2 の沈殿工程において導入されるアルミニウムを含有する硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)_3$ およびアルミン酸ナトリウム $NaAlO_2$ 前駆体の流量は、それぞれ 7.2 mL / 分および 8.8 mL / 分であった。

【0205】

アルミニウムを含有する酸性および塩基性の前駆体のこれらの流量を用いて、第 2 の沈殿工程の終わりに進行度 (%) : 28 % を得た。

【0206】

得られた懸濁液の温度を、次いで、68 から 90 に上げた。

【0207】

懸濁液は、次いで、水熱処理工程を経た。この工程において、それは、90 で 60 分にわたって保たれた。

【0208】

得られた懸濁液を、次いで、プフナーフリット型器具上で水を移動させることによってろ過し、得られたアルミナゲルを 5 L の蒸留水により 3 回洗浄した。ろ過および洗浄の時間は、3 時間であった。

【0209】

このようにして得られたアルミナゲルの特徴は、表 4 にまとめられている。

【0210】

【表 4】

表 4 : 実施例 2 により得られたアルミナゲルの特徴

	実施例 2 のアルミナゲル
分散性指数 $Ta = 10\%$ (%)	100
サイズ, [020] (nm)	2.8
サイズ, [120] (nm)	3.5
ナトリウム Na (%)	0.074
硫黄 S (%)	0.0364
ろ過時間	3 時間

【0211】

分散性指数 100 % を有するゲルが、それ故に得られた。

【0212】

このアルミナゲルを、次いで、250 の入口温度および 130 の出口温度を用いた噴霧乾燥によって乾燥させた。噴霧乾燥によって乾燥させられたゲルを、ゲル No. 1 と名付けた。

【0213】

実施例 3 により得られたアルミナゲルを、通気オープンにおいて 35 で 4 日にわたって乾燥させた。オープン乾燥させたゲルを、ゲル No. 2 と名付けた。

【0214】

乾燥済みアルミナゲル No. 1 および 2 を、次いで、それぞれ、表 2 に記載された特徴

を有する U S Y ゼオライト粉体との混合物としてブラベンダー型ミキサに導入した。

【 0 2 1 5 】

ミキサに導入された乾燥ゲルの重量に対する重量によって表される、全酸含有率 2 % に硝酸により水を酸性にし、これを、2 0 r p m で混合しながら 5 分にわたって加えた。酸混合処理を 1 0 分にわたって続けた。中和工程を次いで行った。これは、ミキサにアンモニア溶液を、酸性化工程のためにミキサに導入された硝酸の量に対するアンモニアの重量として表される中和度 2 0 % まで加えることによるものであった。混合処理を 3 分にわたって続けた。

【 0 2 1 6 】

得られたペースト状物を、次いで、2 m m の 3 葉ダイを通して押し出した。得られた押出物を 1 0 0 で終夜乾燥させ、次いで、2 時間にわたって 6 0 0 で焼成した。

【 0 2 1 7 】

2 種の担体である S 2 および S 3 が得られた。これらは、それぞれ、2 0 重量 % の U S Y - 1 ゼオライトと、8 0 重量 % のアルミナゲル N o 1 および 2 を含むものであった。

【 0 2 1 8 】

形成された担体 S 2 および S 3 の特徴は、表 5 に報告されている。

【 0 2 1 9 】

【表 5】

表 5：実施例 2 により得られた担体 S 2 および S 3 の特徴

担体の名称	S 2	S 3
ゲルの乾燥処理の種類	2 5 0 °C での噴霧乾燥	3 5 °C でのオープン
S _{BET} (m ² /g)	346	341
V _{Hg} (mL/g)	0.65	0.64
Dp(nm)	10.1	10.3

【 0 2 2 0 】

(実施例 3：担体 S 1 ~ S 3 からの触媒 C 1 (合致しない)、C 2 (合致する)、C 3 (合致する) のそれぞれの調製)

酸化モリブデン、ヒドロキシ炭酸ニッケルおよびリン酸からなる溶液を乾式含浸によって担体 S 1 ~ S 3 に加え、2 . 5 / 1 5 . 0 / 2 の配合を得た。この配合は、最終触媒 C 1 ~ C 3 についての乾燥材料の量に対する酸化物の重量 % として表されるものである。乾式含浸の後に、押出物を、水飽和雰囲気中 1 2 時間にわたって熟成させ、次いで、それらを 1 1 0 で終夜乾燥させ、次いで、最終的に 4 5 0 で 2 時間にわたって焼成し、本発明に合致しない触媒 C 1、および本発明に合致する触媒 C 2 および C 3 を生じさせた。

【 0 2 2 1 】

(実施例 4：真空蒸留物の水素化分解における触媒 C 1 ~ C 3 の比較)

上記の実施例に記載されたように調製された触媒を、高転化率の水素化分解条件 (6 0 ~ 1 0 0 %) 下において用いた。油状のフィードは、アルミナ上のニッケルおよびモリブデンをベースとする市販の触媒によって水素化処理された真空蒸留物であった。その主要な特徴は表 6 に与えられる。

【 0 2 2 2 】

【表 6】

表 6：水素化処理されるフィードの特徴

密度 (15/4)	0.8792
硫黄 (重量 ppm)	54
窒素 (重量 ppm)	5
模擬蒸留	
初留点	110℃
10%点	291℃
50%点	306℃
90%点	534℃
終留点	606℃

10

20

【0223】

水素化分解工程中に存在し、かつ、VDの先行する水素化処理の間に生じる H_2S および NH_3 の分圧をシミュレートするために0.6重量%のアニリンおよび2重量%のジメチルジスルフィドを、水素化処理されるフィードに加えた。このようにして調製されたフィードを、試験水素化分解装置に注入した。この試験水素化分解装置は、上昇流様式の固定床反応器を含んでおり、この反応器中に、50mLの触媒が導入された。この触媒を、直留ガスオイルに4重量%のジメチルジスルフィドおよび1.6重量%のアニリンを補充した混合物を用いて350で硫化した。硫化のための現場内または現場外のいずれの方法も適していることが留意されるべきである。一旦硫化が行われたところで、表10に記載されたフィードが変換され得るだろう。下記の操作条件が設定された：全圧；14MPa、毎時空間速度：1.5h⁻¹および H_2 /フィードの容積比：1000NL/L。毎時空間速度は、入来する液体フィードの容積による流量対導入されるフィードの容積の比として定義される。 H_2 /フィードの容積比は、標準の温度および圧力の条件下の容積流量の比によって得られる。

30

【0224】

触媒性能は、本発明に合致しない参照触媒C1について得られた触媒性能に対して、総転化率70%を得るために要求される温度差(T70で表記される)、およびこの同一の総転化率でのガソリンおよび中間留分(ジェット燃料およびガスオイル)の収率差によって表される。これらの触媒性能を、安定化期間、一般的には、少なくとも48時間が経過した後の触媒について測定した。

40

【0225】

総転化率GCは：

$$GC = 370 - \text{の流出物の重量\%}$$

に等しいとみなされ、式中、「370 -」は、370以下の温度で蒸留されるフラクションを示す。

【0226】

ジェット燃料の収率(ケロセン150-250, Yld-Kero)は、流出物中の150~250の範囲内の沸点を有する化合物の重量%に等しかった。ガスオイルの収率(250-380)は、流出物中の250~380の範囲内の沸点を有する化合物の重量%に等しかった。

50

【 0 2 2 7 】

反応温度は、70重量％に等しい総転化率GCが得られるように固定された。表7において、本発明者らは、上記の実施例において記載された触媒について反応温度と軽質蒸留物および中間蒸留物の収率とを報告した。

【 0 2 2 8 】

【 表 7 】

表7：水素化分解における触媒C1～C3の触媒性能

触媒	T70	ジェット燃料収率	ガスオイル収率	中間留分収率
	℃	重量％	重量％	重量％
C1 (非合致)	ベース	ベース	ベース	ベース
C2 (合致)	ベース	ベース+0.4	ベース+1.1	ベース+1.5
C3 (合致)	ベース-1	ベース+0.6	ベース+1.0	ベース+1.6

10

【 0 2 2 9 】

本発明に合致する触媒C2およびC3は、本発明に合致しない触媒C1より良好な触媒性能を有していた。触媒C1と比較して、触媒C2およびC3は、それぞれ1.5および1.6ポイントの中間蒸留物の収率の増大を呈していた。最後に、触媒C2とC3との間に触媒性能において重大な相違はなく、これは、本発明によるアルミナの乾燥のタイプが、得られる触媒性能に影響を及ぼさないということを実証した。

20

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/077788

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C10G47/16
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10G B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 572 307 A1 (PRO CATALYSE [FR]) 2 May 1986 (1986-05-02) page 4, lines 7-18 page 5, line 21 - page 6, line 18 page 7, lines 10-13 claims 1-10 examples 1-5 -----	1-12
Y	US 6 713 428 B1 (LE GOFF PIERRE-YVES [FR] ET AL) 30 March 2004 (2004-03-30) claims 1-9 -----	1-12
A	CN 104 588 082 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL; SINOPEC FUSHUN RES INST PET) 6 May 2015 (2015-05-06) pages 9-10 -----	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 January 2017

Date of mailing of the international search report

18/01/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pardo Torre, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/077788

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2572307	A1	02-05-1986	NONE

US 6713428	B1	30-03-2004	AU 4624299 A 24-01-2000
			CN 1308589 A 15-08-2001
			DE 69912130 D1 20-11-2003
			DE 69912130 T2 06-05-2004
			DK 1098848 T3 02-02-2004
			EP 1098848 A1 16-05-2001
			JP 4747353 B2 17-08-2011
			JP 2002519297 A 02-07-2002
			US 6713428 B1 30-03-2004
			WO 0001617 A1 13-01-2000

CN 104588082	A	06-05-2015	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/077788

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C10G47/16

ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

C10G B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 572 307 A1 (PRO CATALYSE [FR]) 2 mai 1986 (1986-05-02) page 4, lignes 7-18 page 5, ligne 21 - page 6, ligne 18 page 7, lignes 10-13 revendications 1-10 exemples 1-5	1-12
Y	----- US 6 713 428 B1 (LE GOFF PIERRE-YVES [FR] ET AL) 30 mars 2004 (2004-03-30) revendications 1-9	1-12
A	----- CN 104 588 082 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL; SINOPEC FUSHUN RES INST PET) 6 mai 2015 (2015-05-06) pages 9-10	1-12

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 janvier 2017

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/01/2017

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Pardo Torre, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/077788

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2572307	A1	02-05-1986	AUCUN	

US 6713428	B1	30-03-2004	AU 4624299 A	24-01-2000
			CN 1308589 A	15-08-2001
			DE 69912130 D1	20-11-2003
			DE 69912130 T2	06-05-2004
			DK 1098848 T3	02-02-2004
			EP 1098848 A1	16-05-2001
			JP 4747353 B2	17-08-2011
			JP 2002519297 A	02-07-2002
			US 6713428 B1	30-03-2004
			WO 0001617 A1	13-01-2000

CN 104588082	A	06-05-2015	AUCUN	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA

(72)発明者 ブアレグ マリカ

フランス国 ヴィユールバンヌ リュ デデュー 0 1 3 6

(72)発明者 ドーダン アントワーズ

フランス国 コルバ アレー マリズ バスティエ 0 0 0 3

(72)発明者 ギヨン エマニュエル

フランス国 ヴルル リュ シャルル ド ゴール 0 0 4 8

F ターム(参考) 4G169 AA02 AA08 BA01A BA01B BA07A BA07B BB14B BC57A BC59A BC59B
BC60A BC65A BC67A BC68A BC68B BC69A CC05 DA06 EA02Y FA01
FB08 FB10 FB30 FB57 FC07 FC09 ZA03A ZA04A ZA05B ZA19A
4H129 AA02 CA07 CA08 CA09 CA10 CA18 CA20 DA21 KA12 KB03
KB06 KB07 KB08 KC03X KC03Y KC13X KC14X KC15Y KC20X KD15X
KD15Y KD16X KD22X KD24X KD24Y KD37Y KD44X KD44Y LA09 NA19
NA23 NA37