

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4269243号
(P4269243)

(45) 発行日 平成21年5月27日(2009.5.27)

(24) 登録日 平成21年3月6日(2009.3.6)

(51) Int.Cl.

F 1

B01J 29/74	(2006.01)	B01J 29/74	Z
C07B 61/00	(2006.01)	C07B 61/00	300
C07C 5/10	(2006.01)	C07C 5/10	
C07C 5/22	(2006.01)	C07C 5/22	

請求項の数 23 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平10-363686
(22) 出願日	平成10年12月22日(1998.12.22)
(65) 公開番号	特開平11-244704
(43) 公開日	平成11年9月14日(1999.9.14)
審査請求日	平成17年12月19日(2005.12.19)
(31) 優先権主張番号	9716456
(32) 優先日	平成9年12月22日(1997.12.22)
(33) 優先権主張国	フランス(FR)
(31) 優先権主張番号	9716458
(32) 優先日	平成9年12月22日(1997.12.22)
(33) 優先権主張国	フランス(FR)

(73) 特許権者	591007826 イエフペ フランス国 92852 リュエイユ マ ルメゾン セデックス アヴニュ ド ボ ワーブレオ 1エ4
(74) 代理人	100060874 弁理士 岸本 琢之助
(74) 代理人	100024418 弁理士 岸本 守一
(74) 代理人	100079038 弁理士 渡邊 彰
(74) 代理人	100083149 弁理士 日比 紀彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ゼオライトE U Oを含有する触媒、および分子当たり8個の炭素原子を含有する芳香族化合物の異性化方法における触媒の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも部分的に酸型の、少なくとも1つのE U - 1ゼオライト、少なくとも1つのマトリックス、および周期表の第VIII族からの少なくとも1つの金属から成り、ゼオライトがケイ素と、アルミニウム、鉄、ガリウムおよびホウ素から成る群から選ばれる少なくとも1つの元素Tとから成り、5を超える全体のSi / T原子比を有する触媒において、H₂ - O₂滴定または一酸化炭素化学吸着によって決定される第VIII族金属の分散が、両限界値も含めて50% ~ 100%の範囲に含まれ、カースティング(Castaing)マイクロプローブを用いて決定される分布から得られ、粒子の中心における該金属の濃度の、同じ粒子の周縁における濃度に対する比として定義される第VIII族金属の巨視的分配係数が、両限界値も含めて0.7 ~ 1.3の範囲に含まれ、床圧潰強さが0.7 MPaを超えるような機械的強度を有し、押出物に成形されていることを特徴とする分子当たり8個の炭素原子を含有する芳香族化合物の異性化触媒。

【請求項2】

第VIII族金属の分散が60% ~ 100%の範囲、好ましくは70% ~ 100%の範囲にあることを特徴とする、請求項1記載の触媒。

【請求項3】

巨視的分配係数が0.8 ~ 1.2の範囲にあることを特徴とする、請求項1または2記載の触媒。

【請求項4】

10

20

元素Tがアルミニウムおよびホウ素から成る群から選ばれることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項記載の触媒。

【請求項5】

マトリックスがアルミナであることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項記載の触媒。

【請求項6】

第VIII族金属が白金およびパラジウムから成る群から選ばれることを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項記載の触媒。

【請求項7】

ゼオライトが少なくとも一部、0.5未満のNa/T原子比を有する酸型であることを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項記載の触媒。 10

【請求項8】

少なくとも1つのEU-1ゼオライトを1～90重量%、好ましくは3～60重量%、より好ましくは4～40重量%含有することを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項記載の触媒。

【請求項9】

1つまたは複数の第VIII族金属の濃度が、全体の触媒重量に対して0.01重量%～2.0重量%の範囲、好ましくは0.05重量%～1.0重量%の範囲にあることを特徴とする、請求項1～8のいずれか1項記載の触媒。

【請求項10】

更に周期表第IIIA族および第IVA族から成る群から選ばれる少なくとも1つの元素を含むことを特徴とする、請求項1～9のいずれか1項記載の触媒。 20

【請求項11】

周期表第IIIA族および第IVA族から成る群から選ばれる元素がスズおよび/またはインジウムであることを特徴とする、請求項1～10のいずれか1項記載の触媒。

【請求項12】

周期表第IIIA族および第IVA族から成る群から選ばれる該少なくとも1つの元素の濃度が、触媒に対して0.01～2.0%、好ましくは0.05～1%の範囲にあることを特徴とする、請求項1～11のいずれか1項記載の触媒。

【請求項13】

担持された第VIII族金属の原子数に対する硫黄原子数が0.5～2の範囲になるような量の硫黄を含有することを特徴とする、請求項1～12のいずれか1項記載の触媒。 30

【請求項14】

合成EU-1ゼオライトを処理する工程、マトリックスと該ゼオライトとを混合し、次いで該混合物を成形する工程、および両限界値も含めて250～600の範囲に含まれる温度で一般に行われる焼成工程から成り、該少なくとも1つの第VIII族金属の担持が調製の間いつ行われてもよいことを特徴とする、請求項1～13のいずれか1項記載の触媒の調製方法。

【請求項15】

第VIII族金属の担持を行った後に、250～600の範囲の温度で焼成を行う、請求項14記載の触媒の調製方法。 40

【請求項16】

第VIII族金属が、マトリックス-ゼオライト混合物の成形に続く焼成工程後に担持されることを特徴とする、請求項14または15記載の方法。

【請求項17】

第VIII族金属の90%を超える量がマトリックスに完全に担持されることを特徴とする、請求項14～16のいずれか1項記載の方法。

【請求項18】

第IIIA族および第IVA族からの元素から成る群から選ばれる少なくとも1つの元素の担持を含み、担持が調製の間いつでも行われることを特徴とする、請求項14～17のいず 50

れか 1 項記載の方法。

【請求項 19】

第IIIA族および第IVA族からの元素から成る群から選ばれる該少なくとも 1 つの元素が、第VIII族金属の担持の前に担持されることを特徴とする、請求項 14 ~ 18 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 20】

担持された 1 つまたは複数の元素を含有する、成形、焼成および還元された触媒に、硫黄が接触反応の前にその場で、または現場外で導入されることを特徴とする、請求項 14 ~ 19 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 21】

分子当たり 8 個の炭素原子を含有する芳香族化合物の異性化方法における、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項記載の、または請求項 14 ~ 20 のいずれか 1 項により調製される触媒の使用。

【請求項 22】

原料がキシレン類の混合物、エチルベンゼン、およびキシレン類とエチルベンゼンとの混合物から選ばれる請求項 21 記載の触媒の使用。

【請求項 23】

300 ~ 500 の範囲の温度、0.3 ~ 1.5 の範囲の水素の分圧、0.45 ~ 1.9 MPa の範囲の全圧、および 0.25 ~ 30 h⁻¹ の範囲の供給空間速度で行われることを特徴とする、請求項 21 または 22 記載の触媒の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、少なくとも部分的に酸型である、EUO型構造を有する少なくとも 1 つのゼオライト、例えば EU - 1 ゼオライト、少なくとも 1 つのマトリックス（結合剤）、周期表の第VIII族からの少なくとも 1 つの元素（"Handbook of Physics and Chemistry" 第 76 版）、場合により、周期表の第IIIA族および第IVA族から成る群からの少なくとも 1 つの金属、および場合により硫黄を含有する触媒に関し、ゼオライトはケイ素と、アルミニウム、鉄、ガリウムおよびホウ素から成る群から選ばれる少なくとも 1 つの元素 T、好ましくはアルミニウムおよびホウ素とから成り、5 を超える、好ましくは 5 ~ 100 の範囲（両限界値も含む）に含まれる全体の Si / T 原子比を有する。第VIII族金属は、好ましくは、触媒表面に優れた分散性を有し、かつ巨視的に触媒の粒子の至る所に優れた分布を有するマトリックスに担持される。更に、この成形された触媒は、例えば球または押出物の形で、優れた機械的強度を有する。

【0002】

本発明は、分子当たり 8 個の炭素原子を含有する芳香族化合物の異性化方法における触媒の使用にも関する。

【0003】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

エチルベンゼンのキシレン類への異性化には第VIII族金属の存在が必要である。モルデナイトと第VIII族金属とに基づく最適化された配合は、副反応が無視できない今まである触媒を製造してきた。副反応は例えば、クラッキングを伴う、またはそうでないナフテン環の開環、または不必要的芳香族炭化水素の生成に至る C₈ 芳香族炭化水素の不均化およびトランスアルキル化である。より選択的な新規触媒の開発は、このように特に重要である。

【0004】

ZSM - 5 は C₈ 芳香族留分の異性化に使用される 1 つのゼオライトであり、単独でまたはモルデナイトのような他のゼオライトと混合して使用される。そのような触媒は米国特許 US-A-4 467 129、US-A-4 482 773 および欧州特許 EP-B-0 138 617 に述べられてきた。他の触媒はモルデナイトをベースとし、米国特許 US-A-4 723 051、US-A-4 665 258 およびフ

10

20

30

40

50

ランス特許FR-A-2 477 903に述べられてきた。

【0005】

モルデナイトの選択性の欠如は、例えば本出願人のフランス特許FR-A-2 691 914に述べられているように、特定の処理および/または配合を最適化することによって減じることができる。そのような技術は不均化副反応を減少させることができる。

【0006】

先行技術で既に述べられてきた、EUO型構造を有するEU-1ゼオライトは、 4×5.7 オングストローム ($1 \text{ オングストローム} = 10^{-10} \text{ m}$) の細孔直径を有する一次元のミクロポア骨格を有する ("Atlas of Zeolite Structure Types", W. M. Meier および D. H. Olson、第4版、1996年)。更にN. A. Briscoeらは、総説Zeolites (1988, 8, 74)中の論文で、そのような一次元のチャンネルが、 8×1 オングストロームの深さおよび 6.8×5.8 オングストロームの直径を有する側方ポケットを有することを述べた。EU-1ゼオライトの合成法およびその物理化学的特徴は、欧州特許EP-B1-0 042 226に述べられてきた。米国特許US-A-4 640 829は、"Atlas of Zeolite Structure Types", W. M. Meier およびD. H. Olson、第4版、1996年によると、EU-1ゼオライトと同じEUO構造型を有するZSM-50ゼオライトに関する。その特許は、EP-B1-0 042 226にEU-1ゼオライトについて述べられた方法と異なるZSM-50の合成法について述べている。EP-A1-0 051 318は、"Atlas of Zeolite Structure Types", W. M. Meier およびD. H. Olson、第4版、1996年によると、EU-1ゼオライトと同じEUO構造型を有するTPZ-3ゼオライト、およびそのままのまたは成形されたゼオライトを含有する触媒としてのその使用に関する。その文書中に、TPZ-3ゼオライトの成形は、ゼオライト粉末と結合剤との機械的混合物をペレット化することにより得られるペレットを調製することにより例示される。該ペレットはTPZ-3ゼオライト、結合剤および場合により、金属または金属酸化物としての鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウム、オスミウム、イリジウムおよび白金から成る群から選ばれる少なくとも1つの元素を含有する。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本出願人は、驚くべきことに、

- ・少なくとも一部および好ましくはほとんど完全に酸型であり、ケイ素とアルミニウム、鉄、ガリウムおよびホウ素から成る群から選ばれる少なくとも1つの元素T、好ましくはアルミニウムおよびホウ素とを含有し、全体のSi/T原子比が5を超える、好ましくは、両限界値も含めて約5~100の範囲である、少なくとも1つのEU-1ゼオライト；
- ・少なくとも1つのマトリックス(結合剤)、例えばアルミナ；
- ・周期表の第VIII族からの少なくとも1つの元素；
- ・場合により、周期表の第IIIA族および第IVA族から成る群からの少なくとも1つの金属；
- ・および場合により硫黄；

からなり、該触媒は、

- ・化学吸着、例えば $\text{H}_2 - \text{O}_2$ 滴定または一酸化炭素化学吸着によって決定される1つまたは複数の第VIII族金属の分散が、両限界値も含めて50%~100%の範囲、好ましくは60%~100%、より好ましくは70%~100%に含まれ；
 - ・カースティング(Castaing)マイクロプローブを用いて決定される分布から得られ、粒子の中心における該金属の濃度の、同じ粒子の周縁における濃度に対する比として定義される該1つまたは複数の金属の巨視的分配係数が、両限界値も含めて0.7~1.3の範囲、好ましくは0.8~1.2に含まれる；
 - ・Shell法(SMS1471-74)を用いて決定される床圧潰強さは、0.7 MPaより高い；
- ことを特徴とする、触媒を発見した。

【0008】

10

20

30

40

50

触媒は、芳香族C₈留分、すなわちキシレン類およびおそらくエチルベンゼンから成る混合物の異性化のような炭化水素類の転換について優れた触媒性能を有する。

【0009】

より詳細には、マトリックス（結合剤）は、（カオリンまたはベントナイトのような）天然粘土、合成粘土、マグネシア、アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ、酸化チタン、酸化ホウ素、ジルコニア、リン酸アルミニウム、リン酸チタンおよびリン酸ジルコニウムから成る群から選ばれる少なくとも1つの成分、好ましくはアルミナおよび粘土から成る群の成分から成る。

【0010】

本発明の触媒に含まれるEU-1ゼオライトは、少なくとも部分的に、好ましくはほとんど完全に酸型、すなわち水素(H⁺)型であり、ナトリウム含有量が、好ましくはNa/T原子比が0.5未満、好ましくは0.1未満、より好ましくは0.02未満であるようなものである。 10

【0011】

より詳細には、本発明の触媒は、

- ・少なくとも部分的に酸型であり、ケイ素と、アルミニウム、鉄、ガリウムおよびホウ素から成る群から選ばれる少なくとも1つの元素T、好ましくはアルミニウムおよびホウ素とを含有し、全体のSi/T原子比が5を超える、好ましくは、両限界値も含めて5~100の範囲に含まれ、より好ましくは5~80に含まれる、少なくとも1つのEU-1ゼオライト：両限界値も含めて1重量%~90重量%、好ましくは3%~60%、より好ましくは4%~40%； 20

- ・周期表の第VIII族からの、好ましくは白金およびパラジウムからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素、より好ましくは白金：一般に、両限界値も含めて0.01~2.0重量%の範囲、好ましくは0.05~1.0重量%の範囲 - 化学吸着によって決定される、1つまたは複数の第VIII族元素の分散は、両限界値も含めて50%~100%の範囲、好ましくは60%~100%の範囲、より好ましくは70%~100%の範囲に含まれ； Castaingマイクロプローブを用いて決定される分布から計算される、1つまたは複数の第VIII族元素の巨視的分配係数は、該係数が、粒子の周縁における濃度に対する、同じ粒子の中心における該1つまたは複数の第VIII族元素の濃度の比として定義されるが、両限界値も含めて0.7~1.3の範囲、好ましくは0.8~1.2の範囲に含まれる； 30

- ・場合により、周期表の第IIIA族および第IVA族からなる群から選ばれ、好ましくはインジウムおよびスズから成る群から選ばれる少なくとも1つの付加的元素：一般に、両限界値も含めて0.01~2.0重量%の範囲、好ましくは0.05~1.0重量%；

- ・場合により硫黄：その含有量は、担持された第VIII族金属の原子数に対する、硫黄原子数の比が、両限界値も含めて0.5~2の範囲に含まれるようなものである；

- ・触媒の補足量を100%に形成する少なくとも1つのマトリックスまたは捕捉剤を含有する。

【0012】

触媒は、機械的強度を特徴付けるShell法(SMS1471-74)を用いて決定した、0.7MPaを超える床圧潰強さを有する。 40

【0013】

少なくとも1つの第VIII族元素の担持は、化学吸着によって決定される、1つまたは複数の元素の分散が、両限界値も含めて50%~100%の範囲、好ましくは60%~100%の範囲、より好ましくは70%~100%の範囲に含まれるように行われる。周期表の第VIII族からの少なくとも1つの元素、および場合により、第IIIA族および第IVA族からの少なくとも1つの元素が、EU-1型ゼオライトが押出物に成形された後に導入されるとき、成形された触媒中に元素の優れた分布を得ることが重要である。この分布は、Castaingマイクロプローブを用いて得られるその断面によって特徴付けられる。分配係数として定義される、粒子の周縁における濃度に対する、同じ粒子の中心における各第VIII族元素の濃度の比は、両限界値も含めて0.7~1.3の範囲、好ましくは0.8~1.2 50

の範囲に含まれなければならない。

【0014】

本発明は、触媒の調製にも関する。本発明の触媒は、当業者に知られたあらゆる方法、例えば乾燥空気流の中で焼成して、ゼオライトミクロポアに吸収される有機構造化剤（これは、ゼオライトの骨格（framework）を構造化する、すなわちゼオライト骨格を構築するための有機系物質である。ゼオライトは有機構造化剤の周りに成長する。得られたゼオライトを触媒として使用する場合は、通常、ゼオライトを焼成して、有機構造化剤を除去しイオン交換用のフリー・キャビテーを金属で満たすようにする）を除去する方法を用いて、合成されたE U - 1ゼオライトを最初に処理し、次いで、例えば少なくとも1つのNH₄NO₃溶液を用いて、ゼオライト中のカチオン位置に存在する少なくともいくつかの、好ましくはほとんどすべてのアルカリカチオン、特にナトリウムを除去する、少なくとも1つのイオン交換工程を行うことにより調製される。

【0015】

触媒の調製は、上記のように調製されたマトリックスとゼオライトとを混合し、次いで成形することにより続けられる。本発明の触媒は、押出物に成形される。ゼオライト成形条件、マトリックスの選択、場合によるゼオライトの先の粉碎、解凝固、増孔剤の添加、混合時間、押出圧、乾燥速度および時間が、当業者に公知の規則に従って、各マトリックスについて決定され、押出物の形態である触媒が得られる。

【0016】

触媒の調製は、通常、両限界値も含めて250～600の範囲に含まれる温度で焼成することにより一般に続けられ、好ましくは、一般に両限界値も含めて室温～250の範囲、好ましくは40～200の範囲に含まれる温度で、乾燥、例えばオーブン乾燥を先立って行う。乾燥工程は好ましくは、焼成を行うのに必要な温度上昇の間行われる。

【0017】

本発明のE U - 1ゼオライトは、合成ゼオライト、すなわち、有機構造化剤およびアルカリカチオン、一般にナトリウムを含有するゼオライトから形成され得る。この場合、有機構造化剤を除去するための乾燥空気中での焼成、および少なくとも1つのNH₄NO₃溶液を用いるイオン交換工程は、ゼオライトとマトリックスとから成る、成形された触媒上で行われる。

【0018】

焼成後に得られ、球または押出物の形態である触媒は、Shell法（SMS1471-74）を用いて決定される床圧潰強さが0.7MPaを超えるような機械的性質を有する。

【0019】

周期表の第VIII族からの少なくとも1つの元素、および場合により、周期表の第IIIA族および第IVA族から成る群から選ばれる少なくとも1つの元素の担持は、調製の間いつでも、成形前、またはゼオライトとマトリックスとの混合時で、ゼオライトが1つまたは複数の元素の1つまたは複数の前駆体とマトリックスとから構成される全体と混合されるとき、または好ましくは成形後に行われ得る。

第VIII族から選ばれる少なくとも1つの元素、および場合により、第IIIA族および第IVA族から成る群から選ばれる少なくとも1つの元素が成形後に添加されるとき、1つまたは複数の元素は、次いで、マトリックス-ゼオライト混合物の焼成前、または好ましくは焼成後に添加されてもよい。添加される1つまたは複数の元素は、一般に、ほとんど完全にゼオライト上に、または一部ゼオライト上かつ一部マトリックス上に、または好ましくはほとんど完全にマトリックス上に担持され、このことは1つまたは複数の元素の前駆体の性質のような、担持の間に使用されるパラメータの適当な選択によって、既知の方法で行われる。少なくとも1つの第VIII族元素の担持は、一般に乾式含浸または過剰含浸を用いて、または好ましくは1回または複数のイオン交換によって行われる。白金および/またはパラジウムをベースとする前駆体からのイオン交換の場合、塩酸のような競争剤の存在下または不存在下、ヘキサクロロ白金酸および/またはヘキサクロロパラジウム酸のような白金および/またはパラジウム塩が一般に使用される。周期表の第IIIA族および第IVA

10

20

30

40

50

族から成る群から選ばれる少なくとも1つの他の金属も導入される場合、当業者に知られたあらゆる担持技術およびあらゆる前駆体が付加的金属の導入に適する。

【0020】

触媒が周期表の第VIII族からの複数の元素を含有するとき、金属はすべて同じ方法で、または異なった技術を用いて、かつあらゆる順序で導入され得る。周期表の第IIIA族および第IVA族から成る群から選ばれる少なくとも1つの金属も導入されるとき、第VIII族並びに第IIIA族および第IVA族からの元素は、少なくとも単一の工程で、別々にまたは同時に導入され得る。少なくとも1つの第IIIA族または第IVA族元素が別々に添加されるとき、その元素は好ましくは1つまたは複数の第VIII族元素に先だって添加される。使用される担持技術がイオン交換であるとき、金属の必要な量を導入するために、複数の連続するイオン交換工程が必要であるかもしない。

10

【0021】

白金は一般に、ヘキサクロロ白金酸の形でマトリックスに導入されるが、アンモニア性化合物あるいはクロロ白金酸アンモニウム、ジカルボニルニ塩化白金、ヘキサヒドロキシ白金酸、塩化パラジウムまたは硝酸パラジウムのような化合物もあらゆる貴金属を導入するために使用され得る。

【0022】

本発明において、白金族からの少なくとも1つの貴金属の使用は、例えばアンモニア性化合物の使用によることができる。この場合、貴金属はゼオライトに担持される。

20

【0023】

白金化合物の例として、式 $Pt(NH_3)_4X_2$ を有する白金IIテトラミン塩、式 $Pt(NH_3)_6X_4$ を有する白金IVヘキサミン塩、式 $(PtX(NH_3)_5)X_3$ を有する白金IVハロゲノペンタミン塩、式 $PtX_4(NH_3)_2$ を有する白金Nテトラハロゲノジアミン塩、ハロゲン-ポリケトンを有する白金錯体および式 $H(Pt(acac)_2X)$ を有するハロゲン化物が挙げられる（式中、Xは塩素、フッ素、臭素およびヨウ素から成る群から選ばれるハロゲンで、Xは好ましくは塩素であり、acacはアセチルアセトンに由来する基 $C_5H_7O_2$ を表す）。

【0024】

白金族からの貴金属は、好ましくは上記の有機金属化合物の1つの水溶液または有機溶液を用いる含浸によって導入される。適当な有機溶媒は、パラフィン系、ナフテン系または芳香族炭化水素、および例えば分子当たり1～12個の炭素原子を含有するハロゲン化された有機化合物である。例としてn-ヘプタン、メチルシクロヘキサン、トルエンおよびクロロホルムが挙げられる。溶媒の混合物も使用できる。

30

【0025】

場合により導入される、第IIIA族および第IVA族元素から成る群から選ばれる付加的金属は、塩化物、臭化物および硝酸塩、第IIIA族および第IVA族元素、すなわちスズおよびインジウムのアルキル、例えばスズアルキル、塩化インジウムおよび硝酸インジウムのような化合物によって導入され得る。

【0026】

この金属が貴金属の前に導入されるならば、使用される金属化合物は一般に、金属ハロゲン化物、硝酸塩、酢酸塩、酒石酸塩、炭酸塩およびシュウ酸塩から成る群から選ばれる。この導入は、このように有利には水溶液中で行われる。しかしながら、金属の有機金属化合物、例えばテトラブチルスズの溶液を用いて金属を導入することもできる。この場合、少なくとも1つの貴金属の導入に取りかかる前に、空気中での焼成が行われる。

40

【0027】

この金属はまた、金属の錯体、特に金属のポリケトン錯体、および金属アルキル、シクロアルキル、アリール、アルキルアリールおよびアリールアルキルのようなヒドロカルビル金属から成る群から選ばれる少なくとも1つの有機化合物の形で導入され得る。後者の場合、金属は有利には、有機溶媒中の金属の有機金属化合物の溶液を用いて導入される。金属の有機ハロゲン化化合物も使用できる。金属化合物の特別な例は、スズについてはテト

50

ラブチルスズ、インジウムについてはトリフェニルインジウムである。

【0028】

含浸溶媒は、分子当たり 6 ~ 12 個の炭素原子を含有するパラフィン系、ナフテン系または芳香族炭化水素および分子当たり 1 ~ 12 個の炭素原子を含有するハロゲン化された有機化合物から成る群から選ばれる。例として n - ヘプタン、メチルシクロヘキサンおよびクロロホルムが挙げられる。上記溶媒の混合物も使用できる。

【0029】

少なくとも 1 つの第VIII族元素および場合により少なくとも 1 つの第IIIA族または第IVA族元素の担持は、好ましくは、一般に両限界値も含めて 250 ~ 600 、好ましくは 350 ~ 550 に含まれ、両限界値も含めて 0.5 ~ 1.0 時間の範囲、好ましくは 1 ~ 4 時間の範囲に含まれる時間の空気または酸素中の焼成を伴う。これは場合により、一般に、両限界値も含めて 300 ~ 600 の範囲、好ましくは 350 ~ 550 の範囲に含まれる温度で、両限界値も含めて 1 ~ 10 時間の範囲、好ましくは 2 ~ 5 時間の範囲に含まれる時間の、水素中の還元を伴ってもよく、触媒活性に必要な、主に還元された形の元素を得る。

【0030】

例として、本発明の触媒を調製する好ましい方法は、以下のとおりである。EU-1ゼオライトを、湿ったマトリックスゲル（一般に少なくとも 1 つの酸と粉末マトリックスとを混合することによって得られる）、例えばアルミナ中で、ペースト中優れた均質性を得るために必要な時間、すなわち約 10 分間混合し、次いでペーストをダイに通して、例えば、両限界値も含めて 0.4 ~ 4 mm の範囲、好ましくは 0.4 ~ 2.5 mm の範囲、より好ましくは 0.8 ~ 2.0 mm の範囲に含まれる直径を有する押出物を成形する。次いでオーブン中で約 120 で数時間乾燥し、例えば約 400 で約 2 時間焼成した後、1 つまたは複数の第VIII族元素および場合により第IIIA族および第IVA族元素、例えば白金が、例えばイオン交換によって、競争剤（例えば塩酸）の存在下、ヘキサクロロ白金酸を用いて担持され、担持が、例えば約 400 で約 2 時間の焼成を伴う。

【0031】

本発明の触媒が硫黄を含有するとき、硫黄は、成形されかつ焼成された、上記の 1 つまたは複数の元素を含有する触媒に、接触反応の前にその場で、または現場外で導入される。硫化は、ジメチルジスルフィドまたは硫化水素のような、当業者に知られたあらゆる硫化剤を用いて行われる。場合によっては硫化が還元後に起こる。その場での硫化と共に、還元（触媒が既に還元されていないならば）が硫化前に起こる。現場外での硫化のために、還元、次いで硫化が行われる。

【0032】

優れた機械的圧潰強さに加えて、本発明の触媒は、8 個の炭素原子を含有する芳香族化合物、すなわちキシレン類とおそらくエチルベンゼンとから成る混合物の異性化のような炭化水素の転換について優れた触媒性能を有する。

【0033】

実際、本発明は、分子当たり 8 個の炭素原子を含有する芳香族化合物の異性化方法にも関する。

【0034】

本方法の操作条件は一般に下記の通りである：

- ・両限界値も含めて 300 ~ 500 の範囲、好ましくは 320 ~ 450 の範囲、より好ましくは 340 ~ 430 の範囲に含まれる温度；
- ・両限界値も含めて 0.3 ~ 1.5 MPa の範囲、好ましくは 0.4 ~ 1.2 MPa の範囲、より好ましくは 0.7 ~ 1.2 MPa の範囲に含まれる水素の分圧；
- ・両限界値も含めて 0.45 ~ 1.9 MPa の範囲、好ましくは 0.6 ~ 1.5 MPa の範囲に含まれる全圧；
- ・両限界値も含めて 0.25 ~ 3.0 h⁻¹ の範囲、好ましくは 1 ~ 1.0 h⁻¹ の範囲、より好ましくは 2 ~ 6 h⁻¹ の範囲に含まれる、時間当たりの触媒のキログラム当たり導入される

10

20

30

40

50

原料のキログラムで表される原料空間速度。

【0035】

【発明の実施の形態】

下記の実施例は、どの面でも本発明の範囲を制限することなく、本発明を例証する。

【0036】

実施例1：18.3のSi/A1比を有する10.0重量%のEU-1ゼオライト、89.7%のアルミナおよび0.29%の白金を含有する触媒C1の調製

原料は有機構造化剤、ケイ素およびアルミニウムから成る合成EU-1ゼオライトで、13.6の全体のSi/A1原子比、および0.6のNa/A1原子比に相当する、乾燥EU-1ゼオライトの重量に対して約1.5%のナトリウム含有量を有する。

10

【0037】

このEU-1ゼオライトは、最初に550で、空気流中で6時間乾式焼成を受けた。得られた固体は、10NのNH₄NO₃溶液中、約100で、交換工程当たり4時間、3回のイオン交換工程を受けた。

【0038】

これらの処理の後、NH₄型のEU-1ゼオライトは、18.3の全体のSi/A1原子比、0.003のNa/A1原子比に相当する、乾燥EU-1ゼオライトの重量に対して50重量ppmのナトリウム含有量、BET法により測定された407m²/gの比表面積、および-196およびP/P₀=0.15で測定された、グラム当たりの液体窒素の0.16cm³の窒素中の細孔容積を有していた。

20

【0039】

EU-1ゼオライトは、次いでアルミナゲルを用いて押出により成形され、乾燥および乾燥空气中での焼成の後、10重量%のH型のEU-1ゼオライトおよび90%のアルミナを含有する、1.4mmの直径を有する押出物から成る担体を得た。水銀ポロシメーターを用いて測定した、調製された触媒の細孔直径は40オングストローム～90オングストロームの範囲にあり、これらのメソポアの直径の分布は70オングストロームに中心があった。Shelli法を用いて得られた床圧潰強さは1.1MPaであった。

【0040】

得られた担体は、競争剤（塩酸）の存在下、ヘキサクロロ白金酸を用いてアニオン交換を受け、触媒に対して0.3重量%の白金が導入された。湿った固体を、次いで120で12時間乾燥し、乾燥空気流中で500で1時間焼成した。

30

【0041】

得られた触媒C1は10.0重量%のH型のEU-1ゼオライト、89.7%のアルミナおよび0.29%の白金を含有していた。化学吸着により決定した金属相の分散は95%であり、Castaingマイクロプローブを用いて決定した白金分配係数は0.90であった。

【0042】

実施例2：31のSi/A1比を有する10.0重量%のEU-1ゼオライト、89.7%のアルミナおよび0.28%の白金を含有する触媒C2の調製

原料は有機構造化剤、ケイ素およびアルミニウムから成る、EUO型構造を有する合成ゼオライト、EU-1ゼオライトで、28の全体のSi/A1原子比、および0.30のNa/A1原子比に相当する、乾燥EU-1ゼオライトの重量に対して約0.4%のナトリウム含有量を有する。

40

【0043】

このEU-1ゼオライトは、最初に550で、空気流中で6時間乾式焼成を受けた。得られた固体は、10NのNH₄NO₃溶液中、約100で、交換工程当たり4時間、3回のイオン交換工程を受けた。

【0044】

これらの処理の後、NH₄型のEU-1ゼオライトは、31の全体のSi/A1原子比、0.008のNa/A1原子比に相当する、乾燥EU-1ゼオライトの重量に対して100重量ppmのナトリウム含有量、BET法により測定された435m²/gの比表面積

50

、および - 196 および $P / P_0 = 0.15$ で測定された、グラム当たりの液体窒素の 0.18 cm^3 の窒素中の細孔容積を有していた。

【0045】

EU-1ゼオライトは、次いでアルミナゲルを用いて押出により成形され、乾燥および乾燥空气中での焼成の後、10重量%のH型のEU-1ゼオライトおよび90%のアルミナを含有する、1.4mmの直径を有する押出物から成る担体を得た。水銀ポロシメーターを用いて測定した、調製された触媒の細孔直径は100オングストローム～1000オングストロームの範囲にあり、これらのメソポアの直径の分布は単一形で、330オングストロームに中心があった。触媒C1とC2とのこの多孔度の違いは、異なるアルミナゲルの使用に起因した。Shell法を用いて得られた床圧潰強さは1.0MPaであった。

10

【0046】

得られた担体は、競争剤（塩酸）の存在下、ヘキサクロロ白金酸を用いてアニオン交換を受け、触媒に対して0.3重量%の白金が導入された。湿った固体を、次いで120で12時間乾燥し、乾燥空気流中で500で1時間焼成した。

【0047】

得られた触媒C2は10.0重量%のH型のEU-1ゼオライト、89.7%のアルミナおよび0.28%の白金を含有していた。化学吸着により決定した金属相の分散は94%であり、Castaingマイクロプローブを用いて決定した白金分配係数は0.92であった。

【0048】

実施例3：44に近いSi/A1比を有する29.9重量%のEU-1ゼオライト、69.8%のアルミナおよび0.29%の白金を含有する触媒C3の調製
原料は有機構造化剤、ケイ素およびアルミニウムから成る合成EU-1ゼオライトで、約44の全体のSi/A1原子比、および約0.6のNa/A1原子比に相当する、乾燥EU-1ゼオライトの重量に対して約0.5%のナトリウム含有量を有する。

20

【0049】

このEU-1ゼオライトは、最初に550で、空気流中で6時間乾式焼成を受けた。得られた固体は、10NのNH₄NO₃溶液中、約100で、交換工程当たり4時間、3回のイオン交換工程を受けた。

【0050】

これらの処理の後、NH₄型のEU-1ゼオライトは、約44の全体のSi/A1原子比、約0.012%のNa/A1原子比に相当する、乾燥EU-1ゼオライトの重量に対して100重量ppmのナトリウム含有量、BET法により測定された420m²/gの比表面積、および-196および $P / P_0 = 0.15$ で測定された、グラム当たりの液体窒素の 0.17 cm^3 の窒素中の細孔容積を有していた。

30

【0051】

EU-1ゼオライトは、次いでアルミナゲルを用いて押出により成形され、乾燥および乾燥空气中での焼成の後、30重量%のH型のEU-1ゼオライトおよび70%のアルミナを含有する、1.4mmの直径を有する押出物から成る担体を得た。水銀ポロシメーターを用いて測定した、調製された触媒の細孔直径は40オングストローム～90オングストロームの範囲にあり、これらのメソポアの直径の分布は単一形で、70オングストロームに中心があった。Shell法を用いて得られた床圧潰強さは0.89MPaであった。

40

【0052】

得られた担体は、競争剤（塩酸）の存在下、ヘキサクロロ白金酸を用いてアニオン交換を受け、触媒に対して0.3重量%の白金が導入された。湿った固体を、次いで120で12時間乾燥し、乾燥空気流中で500で1時間焼成した。

【0053】

得られた触媒C3は29.9重量%のH型のEU-1ゼオライト、69.8%のアルミナおよび0.29%の白金を含有していた。化学吸着により決定した金属相の分散は92%であり、Castaingマイクロプローブを用いて決定した白金分配係数は0.94であった。

【0054】

50

実施例4：18.3のSi/A1比を有する10.0重量%のEU-1ゼオライト、89.6%のアルミナ、0.28%の白金および0.14%のスズを含有する触媒C4の調製
触媒C4を調製するために、スズ次いで白金を実施例1で得られた担体に担持した。

【0055】

スズを競争剤（塩酸）の存在下、塩化スズSnCl₂溶液を用いて、イオン交換により最初に固体に担持して、触媒に対して0.15重量%のスズを得た。担持に次いで焼成を行った。次いで、第2アニオン交換工程を、競争剤（塩酸）の存在下、ヘキサクロロ白金酸を用いて行い、触媒に対して0.3重量%の白金が導入された。湿った固体を、次いで120で12時間乾燥し、乾燥空気流中で500の温度で1時間焼成した。

【0056】

得られた触媒C4は10.0重量%のゼオライト、89.6%のアルミナ、0.28重量%の白金および0.14重量%のスズを含有していた。金属相は、化学吸着により決定された91%の分散およびCastaingマイクロプローブを用いて決定された0.89の白金分配係数を有していた。触媒C4の圧潰強さは、触媒C1について測定されたものと同じであった。

【0057】

実施例5：本発明に従わない、モルデナイトおよび0.3重量%の白金を含有する触媒C5の調製

出発ゼオライトは、5.2のSi/A1比および2.794 nm³の単位格子体積を有するモルデナイトであった。ゼオライトは、10NのNH₄NO₃溶液中、約100で4時間、3回のイオン交換工程を受けた。得られた固体は25 ppmのナトリウムを含有していた。

【0058】

このゼオライトを、アルミナゲルを用いて、押出（押出直径=4mm）により成形し、乾燥および乾燥空気中での焼成後、10重量%の水素型のモルデナイトゼオライトおよび90%のアルミナを含有する担体を得た。

【0059】

担体は、競争剤（塩酸）の存在下、ヘキサクロロ白金酸を用いてアニオン交換を受け、触媒に対して0.3重量%の白金が担持された。湿った固体を、次いで120で12時間乾燥し、乾燥空気流中で500の温度で1時間焼成した。

【0060】

得られた触媒C5は10.0重量%の水素型のモルデナイト、89.7%のアルミナおよび0.3%の白金を含有していた。化学吸着により決定した白金の分散は95%であり、Castaingマイクロプローブを用いて決定した白金分配係数は0.95であった。水銀ポロシメーターを用いて測定した細孔直径は40~90オングストロームであった。これらのメソポアの直径の分布は单一形で、70オングストロームに中心があった。Shell法を用いて得られた床圧潰強さは1.5 MPaであった。

【0061】

実施例6：本発明に従わない、EU-1ゼオライトおよび0.3重量%の白金を含有する触媒C6の調製

触媒C6を触媒C1と同様の方法を用いて調製したが、500での最終焼成工程を省き、調製を120での乾燥により終えた。

【0062】

酸素化学吸着を用いる金属分散測定により、触媒C1について95%の値が得られたが、本発明に従わない触媒C6については43%の値しか得られなかった。

【0063】

実施例7：本発明に従わない、EU-1ゼオライトおよび0.3%の白金を含有する触媒C7の調製

実施例1に記載されたようなEU-1ゼオライトと、0.33重量%の白金が担持されていたアルミナとの混合物をペレット化することにより、触媒C7を得た。

10

20

30

40

50

【0064】

白金を、競争剤（塩酸）の存在下、ヘキサクロロ白金酸を用いてアニオン交換によりアルミナに担持した。湿ったアルミナを120で12時間乾燥し、乾燥空気流中、500の温度で1時間焼成した。金属相は、酸素化学吸着により測定して、99%分散していた。次いで、成形をペレット化により行った。

【0065】

ペレット化された、得られた触媒C7は10.0重量%の水素型のEU-1ゼオライト、89.7%のアルミナおよび0.3%の白金を含有していた。

【0066】

触媒C1とC7との主な相異は、このように、触媒C7の場合、本発明に従わない成形にある。後者の場合、実質的に試料C1より低い10.3MPaのShell圧潰強さが得られた。

10

【0067】

実施例8：5gの触媒を用いる、C₈芳香族留分の異性化についての触媒C1～C7の触媒性質の評価

触媒C1～C7の性能を、5gの触媒を用いて、主にメタキシレン、オルトキシレンおよびエチルベンゼンを含有するC₈芳香族留分の異性化について評価した。操作条件は下記の通りである：

- ・温度：390；
- ・全圧：15バール（1バール=0.1MPa）；
- ・水素の分圧：12バール。

20

【0068】

触媒を最初に、水素の存在下、硫黄／金属の原子比がC4を除いて1.5になる濃度で、ジメチルジスルフィド（DMDS）を含有する原料で処理した。触媒を水素流中、400で3時間保ち、次いで原料を注入した。

【0069】

触媒を活性（パラキシレンおよびエチルベンゼンの近似平衡を用いる、およびエチルベンゼン転換による）の点から、およびパラキシレンの等しい近似平衡における正味の損失による選択性の点から評価した。

30

【0070】

副反応は3つのタイプの損失を生じる：クラッキングを伴うナフテン開環に本質的に起因するパラフィン類の損失、8個の炭素原子を含有する芳香族AC8の不均化およびトランスアルキル化により生じる芳香族の損失、および最後にナフテン類、すなわち芳香族水素化による8個の炭素原子を含有するナフテン類（N8）の損失。N8化合物は再循環され得るので、N8化合物以外のナフテンを含むクラッキングおよび不均化／トランスアルキル化による損失（正味の損失を構成する合計）は、本発明に従わない触媒Aを、損失の各タイプについてベース100%として取ることにより比較される。

【0071】

近似平衡（AEQ）を計算するために、エチルベンゼン濃度（%EB）を4種類のAC8異性体について表し、パラキシレンの濃度（%pX）を3種類のキシレン異性体について表す。

40

【0072】

近似平衡（AEQ）を下記の通りに定義する：

$$pX \quad AEQ (\%) = 100 \times (\% pX \text{ 流出物} - \% pX \text{ 原料}) / (\% pX \text{ 平衡} - \% pX \text{ 原料})$$

$$EB \quad AEQ (\%) = 100 \times (\% EB \text{ 流出物} - \% EB \text{ 原料}) / (\% EB \text{ 平衡} - \% EB \text{ 原料})$$

【0073】

クラッキング損失（P1）はC₁～C₈パラフィン類（PAR）の形でのAC8の損失である：

50

P 1 (重量%) = 100 × [(%PAR 流出物 × 流出物の重量) - (%PAR 原料 × 原料の重量)] / (%AC8 原料 × 原料の重量)

【0074】

不均化 / トランスマルキル化損失 (P 2) は、N 8 以外のナフテン類、トルエン、ベンゼンおよびC₉ + 芳香族 (OAN) の形でのAC8 の損失である：

P 2 (重量%) = 100 × [(%OAN 流出物 × 流出物の重量) - (%OAN 原料 × 原料の重量)] / (%AC8 原料 × 原料の重量)

【0075】

損失 P 1 および P 2 の合計は正味の損失を表す。

【0076】

表 1 に示す結果を等しい実験条件下で得た。

【0077】

【表 1】

触媒	C 1	C 2	C 3	C 5 本発明に 従わない	C 6 本発明に 従わない	C 7 本発明に 従わない
Si/A 1	18. 3	31	44	MOR	18. 3	18. 3
ゼオライトの含有量 (%)	10	10	30	10	10	10
p X A E Q (%)	98. 0	97. 1	97. 8	94. 5	97. 7	97. 9
E B A E Q (%)	90. 8	81. 2	87. 7	86. 2	66. 1	88. 8
E B 転換率 (%)	55. 9	52. 2	55. 4	54. 1	44. 1	59. 8
正味の損失 (重量%)	5. 7	5. 2	7. 1	6. 7	6. 3	14. 9

【0078】

表1の結果は、等しい操作条件下で、触媒C 1 ~ C 3が(触媒C 5についての94.5%と比較して)それぞれ98.0%、97.1%および97.8%のp X A E Qを生じたので、本発明に従う触媒C 1 ~ C 3が、本発明に従わない触媒C 5よりはるかに活性であることを示す。

【0079】

更に、本発明に従う触媒C 1 ~ C 3は、それぞれ55.9%、52.2%および55.4%

%のEB転換率を有しており、これらは本発明に従わない触媒C6(44.1%)よりも高いEB転換率である。触媒C1~C3についての正味の損失は、触媒C7についての14.9%と比較してそれぞれ5.7%、5.2%および7.1%であったので、触媒C1~C3は、本発明に従わない触媒C7より選択的であった。

【0080】

更に、等しいpX-AEQ(約95.5%)において、原料質量流量を変えることにより触媒を比較した。これらの結果を表2に示す。

【0081】

【表2】

10

触媒	C1	C2	C3	C4	C5 本発明に 従わない
Si/A1	18.3	31	44	18.3	MOR
ゼオライトの含有量(%)	10	10	30	10	10
pX-AEQ(%)	95.5	94.5	95.3	94.8	94.5
正味の損失(重量%)	4.7	4.5	5.9	4.4	6.7
クラッキング	98	107	103	86	100
不均化/トランスアルキル化	53.6	43.3	80.4	56.9	100

20

30

40

【0082】

等しいpX-AEQにおいて、表2は、本発明に従う触媒C1~C4がまた、本発明に従

50

わない触媒 C 5 より選択的であったことを示す。約 95.5% の p X A E Q について、触媒 C 5 についての 6.7 重量% と比べて、触媒 C 1 ~ C 4 についての正味の損失は、それぞれ 4.7 重量%、4.5 重量%、5.9 重量% および 4.4 重量% であった。本発明の触媒の場合のこの非常に大きな利益は、不均化 / トランスアルキル化損失によるものであることがわかる。

【 0 0 8 3 】

芳香族 C₈ 留分の異性化のために、E U O 構造を有するゼオライトをベースとする、本発明に従う触媒を使用する間の活性および選択性は、このように実質的に先行技術以上に向上する。

【 0 0 8 4 】

安定性試験も行った。触媒 C 1 および C 6 を上記の条件下、800 時間に亘って試験した。それらは次いで同じ条件下、排出され、再生された：それらは次いでそれぞれ C 1 R および C 6 R と呼ばれた。再生は、反応の 800 時間に亘って触媒に沈積したコークスを熱して除く、500 の温度での空気処理から成っていた。再生に続いて、第 1 の 800 時間試験と同じ操作条件下で、触媒 C 1 R および C 6 R について、原料下での 800 時間の第 2 試験を行った。結果を表 3 に示す。

【 0 0 8 5 】

【表 3】

触媒	C 1 (本発明に従う)	C 6 (本発明に従わない)
$t = 36\text{ h}$ におけるEB転換率 (%)	55.9	44.1
$t = 800\text{ h}$ におけるEB転換率 (%)	53.2	39.4
EB転換率の低下 (%)	4.9	10.6
触媒	C 1 R (本発明に従う)	C 6 R (本発明に従わない)
$t = 36\text{ h}$ におけるEB転換率 (%)	55.0	41.9
$t = 800\text{ h}$ におけるEB転換率 (%)	51.7	36.8
EB転換率の低下 (%)	6.0	12.2

【 0 0 8 6 】

本発明に従う触媒 C 1 は、800時間試験で、4.9%の（エチルベンゼン転換率の低下により測定された）失活を示した。触媒 C 1 の再生は、新しい触媒についての 55.9% と比較して、55.0% のエチルベンゼン転換率を取り戻した。本発明に従わない触媒 C 6 は、同じ時間について 10.6% の失活を伴い、はるかに不安定であった。再生もより

10

20

30

40

50

効果的でなかった。

【0087】

この実施例は、触媒表面の第VIII族金属の分散が優れている、本発明の触媒C1が、本発明に従わない触媒C6よりも活性かつ安定であったことを示している。

【0088】

実施例9：60gの触媒を用いる、C₈芳香族留分の異性化についての触媒C1およびC5の触媒性質の評価

60gの触媒を用いて、主にメタキシレン、オルトキシレンおよびエチルベンゼンを含有するC₈芳香族留分の異性化について、触媒C1およびC5の性能を評価した。操作条件は下記の通りであった：

- ・温度：375；
- ・全圧：9バール（1バール=0.1MPa）；
- ・H₂ / HC（炭化水素）：4。

【0089】

等しいpX AEQ条件下で得られた結果を表4に示す。

【0090】

【表4】

触媒	C1	C5
Si/Al	18.3	MOR
ゼオライトの含有量（%）	10	10
pph (h ⁻¹)	4	2.51
pX AEQ（%）	93.1	92.91
EB転換率（%）	41.0	46.1
正味の損失（重量%）	1.6	4.8
クラッキング損失	69	100
不均化／トランスアルキル化	20	100

【0091】

本発明に従う触媒C1が、本発明に従わない触媒C5より選択的であったことがわかる。約93%のpX AEQについて、正味の損失は、触媒C5の4.8重量%に比べて、触媒C1では1.6重量%であった。更に、触媒C1はより活性である。等しいpX AEQについて、原料空間速度は、C5の2.51h⁻¹に比べてC1では4h⁻¹であった。

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 エリザベート メルラン
フランス国 リイル マルメゾン リュ ベケ 3
(72)発明者 ファビヨ アラリオ
フランス国 ヌイイ シュール セーヌ リュ ドゥ レグリーズ 16
(72)発明者 シルヴィ ラコム
フランス国 リイル マルメゾン アヴニュ ガブリエル ペリ 39-2
(72)発明者 エリック ベナジ
フランス国 シャトゥー リュ ル ヴァル サブローン 44
(72)発明者 ジャン フランソワ ジョリ
フランス国 リヨン リュ シュルリー 52

審査官 岡田 隆介

(56)参考文献 特開昭57-145821(JP,A)
特開平06-116174(JP,A)
特開平02-255628(JP,A)
特開昭49-005896(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/74