

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4243694号
(P4243694)

(45) 発行日 平成21年3月25日(2009.3.25)

(24) 登録日 平成21年1月16日(2009.1.16)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 38/44 (2006.01)

B O 1 J 38/44

B O 1 J 23/40 (2006.01)

B O 1 J 23/40

M

B O 1 J 23/90 (2006.01)

B O 1 J 23/90

M

B O 1 J 38/02 (2006.01)

B O 1 J 38/02

B O 1 J 38/12 (2006.01)

B O 1 J 38/12

C

請求項の数 5 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-288347

(22) 出願日 平成7年11月7日(1995.11.7)

(65) 公開番号 特開平9-19639

(43) 公開日 平成9年1月21日(1997.1.21)

審査請求日 平成14年11月5日(2002.11.5)

(31) 優先権主張番号 9413431

(32) 優先日 平成6年11月7日(1994.11.7)

(33) 優先権主張国 フランス(FR)

前置審査

(73) 特許権者 591054990

ウールカ、ウーロペエンヌ・ド・ルトレト

マン・ド・カタリズール

フランス国ラ・ヴールト・シュール・ロー

ヌ(07800)・ケ・ジャン・ジョーレ

・ペー・ペー・45(無番地)

(74) 代理人 100083149

弁理士 日比 紀彦

(74) 代理人 100060874

弁理士 岸本 瑛之助

(74) 代理人 100079038

弁理士 渡邊 彰

(72) 発明者 ピエール デュフレン

フランス国 ヴァランス リュ フロリヤ

ン 26

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 少なくとも一つの貴金属を含む触媒の現場外での再生方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

白金と、塩素と、アルミナと、元素周期表 7、8、9、10、13 および 14 族の金属
および銅からなる群より選ばれる少なくとも一つの添加金属とを含んでいる、連続型、半
再生型または混合型の改質の使用済み触媒の再生方法であり、次の連続する少なくとも二
つの工程：

・酸素を含む気体の存在下に、300～680 の温度で、0.3～7 時間行われる、該
触媒上に存在するコークスの少なくとも一つの燃焼工程(1)、

・空気の制御された雰囲気下に、300～650 の温度で、0.3～3 時間、ハロゲン
化合物の存在下に行われる、少なくとも一つのオキシハロゲン化工程(2)、

を含み、現場外で行われ、燃焼工程(1)およびオキシハロゲン化工程(2)に対して薄層回転
型の炉を使用し、工程(1)および(2)は一つの同じ薄層回転型の炉で順次行われることを特
徴とする方法。

【請求項 2】

オキシハロゲン化工程(2)の後に行われる触媒の追加的な焼成工程を含む、請求項 1 に
よる方法。

【請求項 3】

オキシハロゲン化工程(2)の後に行われる触媒の追加的な還元工程を含む、請求項 1 ま
たは 2 による方法。

【請求項 4】

還元工程の後に行われる追加的な硫化工程を含む、請求項 3 による方法。

【請求項 5】

オキシハロゲン化工程(2)はオキシ塩素化工程である、請求項 1 ~ 4 のうちの 1 項による方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、少なくとも一つの貴金属、好ましくは白金と、場合によっては元素周期表 7、8、9、10、13 および 14 族の金属および銅からなる群より選ばれる少なくとも一つの添加金属と、場合によっては少なくとも一つのハロゲン、好ましくは塩素と、少なくとも一つの多孔質担体、好ましくはアルミナを含む、炭化水素処理、好ましくは改質で使

10

い古された触媒の再生方法に関するものである。特に、本発明は、例えば少なくとも一つの白金と、少なくとも一つのハロゲン、好ましくは塩素とを含む接触改質触媒の再生に

するものである。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

接触改質方法は、低オクタン価ガソリンの蒸留により得られる重質ガソリンを利用価値のあるものにするために精製業者により大変広く用いられている方法である。分子当たり炭素原子を 7 ~ 10 個有する炭化水素を主に含む重質ガソリン仕込物の化学的変換は、最も研究されている、強い吸熱性を持つ幾つかの反応により、主に、仕込物中に含まれる n -

20

パラフィンおよびナフテンを芳香族炭化水素に変換することである。接触改質と呼ばれる前記変換は、一般に高温（約 500）、低～中圧（ $3.5 \sim 25 \times 10^5$ Pa）で、触媒の存在下に行われる。変換により改質物、水素に富んだ気体、可燃性ガス（ $C_1 \sim C_2$ ）および液化ガス（ $C_3 + C_4$ ）、そしてコークスが生成される。

【0003】

改質触媒は、一般に、小さな棒（押出物）状、球状または粒子状の多孔質固体であり、アルミナ、塩素、白金と、かつタリウム、マンガ、ゲルマニウム、インジウム、イリジウム、レニウムまたはスズのような元素周期表の 7、8、9、10、13 および 14 族の金属および銅からなる群より選ばれる少なくとも一つの添加金属、好ましくはレニウムまたはスズとを含んでいる。改質触媒は大変入念に作り上げられた物質で、一つまたは複数の

30

貴金属を使用するので非常に高価である。

【0004】

接触改質を行う間に、主に表面上のコークスの堆積により触媒の活性は徐々に弱まる。従って、再生操作を周期的に行う必要があり、この操作は、一般に窒素により希釈された空気の存在下に行なわれる、制御された燃焼によるコークスの除去（以下コークスの燃焼と呼ばれる操作）と、主に金属を再分散するが、それと同時に塩素または塩素を含む有機化合物を酸化剤媒質に添加することによりアルミナの酸性度を調節することができるオキシ塩素化（以下オキシ塩素化と呼ばれる操作）とを主に含む。

【0005】

改質触媒の従来の再生操作はその場で、すなわち精製工場（工場内で）行われ、使用される接触改質方法に従って異なった仕方で行われる。

40

【0006】

接触改質方法が連続型または連続接触改質（CCR）型である場合、触媒は、仕込物が流れ、接触改質に結び付く化学反応が生じる各反応帯域内を漸次流れ（循環床）、最後の反応帯域から抜き取られて再生帯域に導入される。触媒に対する 1 サイクル（反応 + 再生）の期間は一般に 0.1 ~ 10 日間である。再生帯域では、一般に触媒は最初に蓄積フラスコに貯蔵された後、いわゆる再生帯域に導入され、そこでコークスの燃焼、次にオキシ塩素化が行われる。触媒は、一般に蓄積フラスコ内を通過後、触媒を改質反応に対して活性にする還元操作、および場合によっては、使用される添加金属の硫黄による不動態化操作に相当する硫化操作（この操作は前記金属の性質に従って行われ、例えばレニウムに対し

50

てはこの硫化を行うが、スズに対しては行わない)の後、第一反応帯域に再導入される。しかし、前記還元操作および前記の場合による硫化操作を第一反応帯域で行うことも可能である。この場合、結局触媒は、各反応帯域とは別であるが反応帯域に直接接触した帯域で再生されることになる。

【 0 0 0 7 】

改質方法が半再生型(固定床と呼ばれる)の方法である場合は、触媒は仕込物が循環する各反応帯域内に存在するが、接触改質に結び付く化学反応が起こる間、一つの反応帯域からもう一つの反応帯域へ循環しない。この場合、行われる操作の程度により、一般に3カ月～12カ月毎に7～10日間、さらには15日間周期的に再生操作を行う。触媒は再生帯域となる反応帯域に残る。複数の反応帯域を有する幾つかのタイプの方法では、一つの帯域を他の帯域から分離して、他の反応帯域が接触改質を続行している間、分離された帯域が再生帯域となるようにすることも可能である。しかしながら、この方法では、全ての反応帯域に存在する触媒の一部しか再生できない。従ってこの場合、触媒は反応帯域でもある帯域内で再生される。

10

【 0 0 0 8 】

接触改質方法が混合テクノロジー方法である場合も存在する。すなわち、一つの同じ方法が、半再生テクノロジー反応帯域と連続テクノロジー反応帯域を組み合わせている場合である。従ってこの場合、二つのタイプの再生が用いられる。

【 0 0 0 9 】

従来型で精製工場で広く使用されているこれらの接触改質方法は、作動中に、主に使用される再生システムの柔軟さの欠如に起因する不都合を生じる。

20

【 0 0 1 0 】

実際、CCR型の方法による再生は反応帯域での動きに直結しており、前記帯域のあらゆる異常作動は再生帯域の作動に直接影響する。再生帯域は一般に、正常な使用条件で作動するためだけにプログラムされているからである。あらゆる作動障害は、一般にコークス含有量が4～5重量%である、正常作動時の含有量に対して、再生すべき触媒のコークス含有量の増加という形で現れるが、このため再生帯域での深刻な発熱問題を回避するために触媒の再生速度を落とす(これは全体として仕込物流量の低下、従って単位生産性の低下となり、精製業者にとって非常に費用がかさむ)ことや、あるいは触媒を全部交換し、もし再利用の可能性がなければ、使用済み触媒を白金の回収業者に譲渡することなどが余儀なくされる。一方、コークスの燃焼が不完全である可能性もある。

30

【 0 0 1 1 】

半再生型の方法による再生に関しては、再生の全期間において製造単位の停滞が強いられるが、これは精製業者にとって経済的に負担となり、反応帯域の作動障害が正常作動時よりもコークス含有量を増加させることになるであろうから、この負担はそれだけ長引くことになる。

【 0 0 1 2 】

一方、このような接触改質方法による再生は技術上の問題も投げかける。従ってこのような再生は、コークスを燃焼させるために、特に燃焼ガスの流量が大きい時、窒素により希釈された空気(酸素の含有量0.1～1重量%)の使用、並びに前記工程中に塩素化合物の注入を必要とし、これは環境に対する問題を引き起こすことになる。さらに、CCR型または半再生型の方法において従来技術に従って行われる再生は、燃焼処理またはオキシ塩素化処理の完全な均一性を、全ての触媒粒子に対して確実に保証することができない。結局、その場での再生を含む、このような接触改質方法は、触媒全体の品質を改善しない。なぜなら、(生成および再生)単位で採取されたあらゆる触媒サンプルは局所的なものであり、触媒物質全体の典型となるものではないからである。例えば触媒物質全体では不完全なコークスの燃焼が、触媒の抽出サンプルでは観察されないという可能性もあるであろう。ところで、接触改質方法は、他の精製方法および石油化学的方法よりも特に、触媒の連続的な、かつ可能な限り最も厳密な監視を必要とする。

40

【 0 0 1 3 】

50

触媒の現場外での再生方法は、水素化処理に由来する使用済み触媒のための精製において存在する。これらの方法は、主に、残留炭化水素の除去（ストリッピング）工程、および硫黄および炭素の燃焼工程を含むが、オキシハロゲン化工程を含まない。従って、一般に貴金属を含まない水素化処理触媒は、接触改質触媒と同じ再生処理には付されない。

【 0 0 1 4 】

本発明の目的は、現在使用されている接触改質触媒の従来のその場での再生方法と少なくとも同じくらい良好で、最も多くの場合、優れた技術的結果をもたらす、接触改質の使用済み触媒の現場外での再生処理を提供することである。

【 0 0 1 5 】

本発明のもう一つの目的は、少なくとも一つの貴金属、好ましくは白金を含む、炭化水素処理のあらゆる使用済み触媒の現場外での再生方法を提供することであり、再生は少なくとも一つのコークスの燃焼工程、および前記貴金属を分散させるためのオキシハロゲン化、好ましくはオキシ塩素化工程を含むはずである。本発明による再生処理により、担体上に堆積したコークスの大部分を取り除き、金属相を再分散させることができる。

【 0 0 1 6 】

【課題を解決するための手段】

従って、本発明は、銀、金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムおよび白金からなる群より選ばれる少なくとも一つの貴金属、好ましくは白金と、場合によっては元素周期表 7、8、9、10、13 および 14 族の金属および銅からなる群より選ばれる少なくとも一つの添加金属と、場合によっては、かつ好ましくは少なくとも一つのハロゲン、好ましくは塩素と、少なくとも一つの多孔質担体、好ましくはアルミナとを含む、炭化水素処理の、好ましくは改質の使用済み触媒の再生方法に関するものであり、次の連続する少なくとも二つの工程：

- ・前記触媒上に存在するコークスを、酸素を含む気体の存在下に、300～680、好ましくは350～550、さらにより好ましくは350～470の温度で、0.3～7時間燃焼する少なくとも一つの燃焼工程(1)、

- ・空気の制御雰囲気下で、300～650、好ましくは350～550の温度で、0.3～3時間、ハロゲン化合物の存在下に行われる少なくとも一つのオキシハロゲン化工程、好ましくはオキシ塩素化工程(2)、

を有する前記方法が現場外で行われること、並びに燃焼工程(1) およびオキシハロゲン化工程(2) のために、薄層回転型の炉を使用することを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

本発明による方法の枠内で、工程(1) および(2) は同じ移動床炉の中で、または少なくとも二つの異なる移動床炉の中で、連続して行われてもよい。しかしながら、本発明による方法の枠内で、工程(1) および(2) は少なくとも二つの異なる移動床炉の中で、同時に行われてもよい。

【 0 0 1 9 】

本発明による方法は好ましくは、使用済み触媒が、連続型および/または半再生型の、すなわち連続型、半再生型または混合型の改質方法に由来するような方法である。

【 0 0 2 0 】

本発明による再生方法により、精製業者は従来技術のその場での再生により生じる問題を解決することができる。特に前記方法は、少なくとも一つの貴金属、好ましくは白金を含む触媒の、コークスの燃焼工程およびオキシ塩素化工程である、主要な二つの再生工程を、より優れた制御の下に行うことができる。さらに、本発明による再生方法により、少なくとも一つの貴金属を含む触媒を反応地点の外で取り扱うことが可能になる。主として、少なくとも一つの貴金属を含む非常に高価な触媒の取り扱い、および現場外でのオキシハロゲン化、好ましくは現場外でのオキシ塩素化工程は、克服するには難しい障害であったため、前記方法は現在まで当業者により検討されていなかった。

【 0 0 2 1 】

本発明による再生方法は現場外で実行される。すなわちこの方法は炭化水素処理、好まし

10

20

30

40

50

くは接触改質の単位の外で、より一般的には精製工場の敷地の外で行われる。触媒は、精製工場の反応帯域から出て、次いで前記帯域に戻る前に再生される。

【 0 0 2 2 】

本発明による工程(2)の後に、現場外での焼成工程、より明確には350～550の温度で、酸素を含む気体(一般には酸素3～20容量%)の存在下に行われる、例えば酸素の存在下に500で行われる乾燥工程が続く。この工程は当業者には十分既知の方法で行われる。

【 0 0 2 3 】

二つの工程(1)および(2)に続いて、前記の場合による焼成工程から独立して、ただし前記焼成工程が行われるならば、この工程の後に、好ましくは改質反応である炭化水素処理反応に対して触媒が活性な状態であるように、触媒の現場外での還元工程、並びに場合によっては、硫黄による現場外での不動態化工程が行われてもよい。硫黄による不動態化工程は、少なくとも一つの添加金属が存在する場合、その添加金属の性質に従って行われる。すなわち、もし前記金属がスズならば、硫黄による不動態化工程は行われる必要はない。還元および硫黄による不動態化工程は、触媒が反応帯域に戻される前に行われる。結局、使用済み状態の改質触媒の本発明による再生方法には、還元工程と、場合によっては不動態化工程とが含まれていてもよく、従って前記各工程は現場外で行われる。かくして本発明による方法は、オキシハロゲン化工程(2)の後に、場合によっては触媒の追加的な還元工程を含むことになる。さらに本発明による方法は、場合によっては触媒の追加的な還元工程と、それに続く前記触媒の追加的な硫化工程を含んでいてもよい。しかしながら、前記各工程は精製工場の現場で、すなわちその場で、一般に炭化水素処理の、好ましくは接触改質の単位内で行われてもよい。

【 0 0 2 4 】

現場外での場合による還元工程は、水素を含む気体下に、一般に200～700の温度で行われる従来からの処理工程である。

【 0 0 2 5 】

現場外での場合による硫化工程は、好ましくは水素と、硫化物(モノ、ジまたは多硫化物)、硫化水素、メルカプタン、チオフェン化合物および硫黄を含み、かつ水素の圧力下に H_2S に分解し得る他の全ての化合物からなる群より選ばれる硫黄化合物とを含む気体下に行われる、従来型の処理工程である。

【 0 0 2 6 】

本発明の方法により再生される触媒は、銀、金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムおよび白金からなる群より選ばれる少なくとも一つの貴金属、好ましくは白金と、場合によっては、かつ好ましくは少なくとも一つのハロゲン、好ましくは塩素(接触改質の使用済み触媒の場合、一般に塩素含有量0～3重量%、好ましくは0.5～1.1重量%)と、アルミナ、シリカ、ゼオライトまたは炭素(石炭)型の担体の中から選ばれる少なくとも一つの多孔質担体とを含む触媒であり、好ましくは前記触媒は接触改質の従来型の触媒である。接触改質の触媒の場合、本発明により再生される触媒は、最も多くの場合、アルミナ、塩素、白金および少なくとも一つの添加金属を含む、一般に小さな棒(押出物)状、球状または粒子状の多孔質固体である。添加金属は、一般に、タリウム、マンガン、ゲルマニウム、インジウム、イリジウム、レニウムまたはスズのような、元素周期表7、8、9、10、13および14族の金属および銅からなる群より選ばれ、半再生型の改質方法の場合には最も多くの場合レニウム、または連続型の改質方法の場合には最も多くの場合スズである。

【 0 0 2 7 】

本発明により再生される触媒の調製は従来の方法で行われる。改質触媒の本発明による好ましい場合において、調製には、一般に、含浸中の担体上への金属の固定が含まれる。すなわち、水に可溶性のイオン前駆体はアルミナ担体の表面で交換され、次に触媒は脱水され、濾過、乾燥された後、一般に500を僅かに上回る温度で、掃気下に焼成に付される。焼成後、触媒はさらに還元されて、使用される準備が整う。この操作は、高温で水素

10

20

30

40

50

圧力下に行われる。最後に、触媒を炭化水素と接触させる前に、硫黄化合物の注入によって小さな金属粒子の水素化分解活性を弱めることが必要である。これが場合による触媒の硫化工程であり、特に添加金属がレニウムまたはイリジウムである時に行われる。

【 0 0 2 8 】

使用済みの、すなわち再生しなければならない触媒は、一般に、少なくとも1重量%、好ましくは3～20重量%の炭素を含んでいる。接触改質の使用済み触媒の本発明による好ましい場合では、その塩素含有量は一般に0.5～1.1重量%である。

【 0 0 2 9 】

工程(1)は、酸素を含む気体の存在下に、300～680、好ましくは350～550、さらにより好ましくは350～470の温度で、0.3～7時間行われる、前記触媒上に存在するコークスの燃焼工程である。本発明による再生方法の枠内で、このコークスの燃焼工程(1)は、薄層回転型の炉の中で行われる。このような炉は大きな気体流量を利用することができる。またこのような炉は燃焼後の塩素を十分に保持するので、前記工程の間に塩素化合物を注入しなくてもよい。一方触媒は、その場での再生方法の場合のように、過剰濃度のCO/CO₂またはH₂Oにさらされるということがない。そしてホットスポットおよび気体の優先経路が縮小される。

【 0 0 3 1 】

コークスの燃焼工程(1)に由来する触媒は、1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下のコークスを含んでおり、使用済み触媒がハロゲン、好ましくは塩素を含んでいる、本発明に従った好ましい場合には、前記触媒のハロゲン含有量、好ましくは塩素含有量は、一般に0.2重量%以上、好ましくは0.5重量%以上である。

【 0 0 3 2 】

工程(2)は、ハロゲン化合物、好ましくは塩素化合物、例えばハロゲンが塩素である場合、四塩化炭素(CCl₄)のような分子当たり炭素を1～6個有する塩素化合物の存在下に、一般にかつ好ましくは水分を0.1～1容量%含む空気の制御された雰囲気下に、温度300～650、好ましくは350～550で、0.3～3時間行われるオキシハロゲン化、好ましくはオキシ塩素化工程である。使用済み触媒がハロゲン、好ましくは塩素を含んでいる、本発明に従った好ましい場合においては、触媒の最終的なハロゲンの含有量、好ましくは塩素の含有量は、一般に0.9～1.2重量%、好ましくは1.0～1.1重量%でなければならない。本発明による再生方法の枠内で、この工程(2)をコークスの燃焼工程(1)の直後に行うことも可能であり、また触媒を適切な条件で(一般に、水分を避けて、樽または袋に)しばらく貯蔵して、その後工程(2)を行ってもよい。前記コークスのオキシハロゲン化、好ましくはオキシ塩素化工程(2)は、工程(1)の燃焼炉とは異なる、または異なる薄層回転型の炉の中で行われるが、これは従来のその場での再生方法では可能ではない。このようなタイプの炉を使用することにより、例えば処理気体の優先経路ができるのを避けて、触媒の処理の均一性を高めることができる。さらに、前記オキシハロゲン化、好ましくはオキシ塩素化工程は、非常に柔軟性のある操作条件で実行されてもよい。従って、ハロゲンが塩素である、本発明に従った好ましい場合において、前記工程(2)後の触媒の塩素含有量が例えば1.3重量%以上になる、塩素過剰の条件で操作することも可能である。

【 0 0 3 3 】

例えば気密性回転炉のような前記の移動床炉は、当業者に十分既知の従来型のあらゆる特性を有している。

【 0 0 3 4 】

前述のように、二つの工程(1)および(2)は、本方法の一つの変形方法に従って、同じ移動床炉内で同時に行われてもよい。

【 0 0 3 5 】

オキシハロゲン化、好ましくはオキシ塩素化工程(2)に由来する触媒の特徴は一般に以下の通りである。前記触媒のコークスの含有量は、一般に0.5重量%以下、好ましくは0.1重量%以下である。ハロゲン、好ましくは塩素の含有量は、一般にハロゲン0.3重

10

20

30

40

50

量%以上であり、より詳細には改質触媒では、前記含有量は一般に塩素が0.8～1.3重量%、好ましくは0.9～1.2重量%、さらにより好ましくは1.0～1.1重量%である。金属相の分散は、オキシハロゲン化、好ましくはオキシ塩素化処理により著しく増加しているはずである。分散は、表面に到達しやすい金属原子数と全原子数との比率である、無次元量で表され、気体の数量化された化学吸着技術、特に酸素の化学吸着により測定される。触媒の比表面積は一般に、オキシハロゲン化、好ましくはオキシ塩素化処理によってあまり変化しない。改質触媒の場合には、比表面積は一般に50～300 m²/g、より多くの場合、120～230 m²/gである。

【0036】

【発明の実施の形態】

次の各実施例は本発明を例証しているが、その範囲を制限するものではない。これらの実施例はパイロット法の規模で行われた。

【0037】

〔実施例1〕 白金ノズ型改質の使用済み触媒の現場外での再生

白金およびスズと、12.5%の炭素とを含む改質の使用済み触媒は、工程(1)、次いで工程(2)により再生される。前記触媒は塩素を0.95重量%含んでいる。

【0038】

コークスの燃焼工程(1)は、440 で空気下に、気体の空間速度約3600 h⁻¹で、2時間行われる。

【0039】

使用される炉は、等温条件下で使用され、MEMERT型の炉に由来する移動床炉および薄層炉である。

【0040】

オキシ塩素化工程(2)は、塩素化合物、すなわち0.8 ml/hの割合で注入された四塩化炭素を含む空気の雰囲気下に(容積流量200リットル/h)、500 で5時間行われる。処理の2時間後、温度は530 である。

【0041】

得られた結果は次の表1にまとめられた。比表面積(SS)はBET法で測定され、分散の測定は酸素吸着により行われ、塩素の含有量測定は、試料10gに対して従来の伝導度測定技術(銀溶液、および触媒表面の塩素を遊離させるために0.1Nの硝酸溶液を使用)により行われた。

【0042】

【表1】

	処理工程後の触媒の特徴
炭素の燃焼	炭素 < 0.1重量% SS = 170 m ² /g 塩素 0.83重量% 分散 79%
オキシ塩素化	炭素 < 0.1重量% SS = 162 m ² /g 塩素 1.1重量% 分散 100%

塩素含有量が1.1重量%、分散100%および比表面積175 m²/gを有する新しい

10

20

30

40

50

触媒、すなわち接触改質帯域に初めて導入される前の触媒に比べて、オキシ塩素化後の触媒の特徴は非常に満足すべきものである。

【 0 0 4 3 】

【実施例 2】 白金／レニウム型改質の使用済み触媒の現場外での再生
白金およびレニウムと、および 12.7% の炭素とを含む改質の使用済み触媒は、工程(1)、次いで工程(2)により再生される。前記触媒は塩素を 1.05 重量% 含んでいる。

【 0 0 4 4 】

コークスの燃焼工程(1)は、450 で空気下に、気体の空間速度約 3600 h^{-1} で、2時間行われる。

【 0 0 4 5 】

使用される炉は、等温条件下で使用され、MEMERT型の炉に由来する移動床炉および薄層炉である。

【 0 0 4 6 】

オキシ塩素化工程(2)は、530 で5時間、塩素化合物、すなわち 0.9 ml/h の割合で注入された四塩化炭素を含む空気の雰囲気下(容積流量 200 リットル/h)に行われる。処理の2時間後、温度は 530 である。

【 0 0 4 7 】

これらの工程の後に、350 で1時間、 H_2 / N_2 を 5% 含む空間速度 1000 h^{-1} の気体で行われる還元工程が続き、その次に、接触改質において触媒を再使用する前にレニウム相を不動態化するため、 H_2 中に H_2S を 3% 含む気体で行われる硫化工程が続く。

【 0 0 4 8 】

得られた結果は、実施例 1 の表 1 と同じ表示で、表 2 にまとめられている：

【表 2】

	処理工程後の触媒の特徴
炭素の燃焼	炭素 < 0.1 重量% SS = $172 \text{ m}^2 / \text{g}$ 塩素 0.79 重量%
オキシ塩素化	炭素 < 0.1 重量% SS = $168 \text{ m}^2 / \text{g}$ 塩素 1.1 重量% 分散 100%

新しい触媒、すなわち塩素含有量 1.1%、分散 100% および比表面積 $180 \text{ m}^2 / \text{g}$ を有する、接触改質帯域に初めて導入される前の触媒に比べて、オキシ塩素化後の触媒の特徴は非常に満足すべきものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 1 0 G 35/06 (2006.01) C 1 0 G 35/06

(72)発明者 ニランヤン ブラマ
フランス国 ラ ヴールト シュール ローヌ リュ ピエール スマール 3 2

審査官 壺内 信吾

(56)参考文献 特開平 0 2 - 2 9 0 2 5 9 (J P , A)
特開昭 6 0 - 0 5 1 5 4 7 (J P , A)
特開昭 6 0 - 0 4 8 1 4 9 (J P , A)
特開昭 5 1 - 0 7 2 9 8 9 (J P , A)
特開昭 5 9 - 2 1 3 4 4 4 (J P , A)
特開昭 5 9 - 1 6 0 5 3 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B01J21/00-38/74