

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3994237号
(P3994237)

(45) 発行日 平成19年10月17日(2007.10.17)

(24) 登録日 平成19年8月10日(2007.8.10)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 29/16 (2006.01)
B O 1 J 35/10 (2006.01)
B O 1 J 37/20 (2006.01)
C 1 O G 47/18 (2006.01)
C 1 O G 47/20 (2006.01)

B O 1 J 29/16 M
 B O 1 J 35/10 3 O 1 A
 B O 1 J 37/20
 C 1 O G 47/18
 C 1 O G 47/20

請求項の数 18 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-289759
 (22) 出願日 平成9年10月22日(1997.10.22)
 (65) 公開番号 特開平10-130661
 (43) 公開日 平成10年5月19日(1998.5.19)
 審査請求日 平成16年10月19日(2004.10.19)
 (31) 優先権主張番号 9612958
 (32) 優先日 平成8年10月22日(1996.10.22)
 (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 アヴニユ ド ボ
 ワープレオ 1エ4
 (74) 代理人 100060874
 弁理士 岸本 瑛之助
 (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】 脱アルミニウム化された少なくとも2つのゼオライトYを含む触媒を用いる石油留分の温和な水素化クラッキング方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

留分を、温度少なくとも230、圧力2MPa～8MPa未満で、水素量少なくとも100Nリットル/仕込原料1リットルの存在下に、毎時空間速度0.15～10h⁻¹で、少なくとも1つのマトリックスと、格子定数24.15オングストローム～24.38オングストロームの少なくとも1つのゼオライトY(Y1)と、格子定数24.38オングストロームを超え24.51オングストローム以下の少なくとも1つのゼオライトY(Y2)と、少なくとも1つの水素化・脱水素化元素とを含む触媒との接触に付す、石油留分の転換方法。

【請求項2】

留分を予め水素化処理に付しておく、請求項1による方法。

【請求項3】

水素化処理触媒が、アルミナ、シリカ、酸化ホウ素、酸化マグネシウム、ジルコニア、酸化チタンおよびこれら酸化物の組合わせからなる群から選ばれるマトリックスを含み、さらに該触媒が、第VIおよび第VIII族金属からなる群から選ばれかつ水素化・脱水素性機能を有する少なくとも1つの金属を含み、前記金属の酸化物の全体濃度が5～40重量%、第VIII族金属の酸化物に対する第VI族金属の酸化物の重量比が1.25～2.0であり、該触媒は五酸化二リンを多くとも15重量%含んでもよい、請求項2による方法。

【請求項4】

水素化処理を、温度350～460、圧力少なくとも2MPa～8MPa未満、水素量

少なくとも 100 N l / 仕込原料 1 l、毎時空間速度 $0.1 \sim 5 \text{ h}^{-1}$ で開始する、請求項 2 または 3 による方法。

【請求項 5】

留分が、沸点少なくとも 350 の化合物の少なくとも 80 容量% からなる、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項による方法。

【請求項 6】

石油留分が、ガスオイル、減圧留分、脱アスファルト残渣および水素化処理済残渣からなる群から選ばれる、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項による方法。

【請求項 7】

転換触媒が、アルミナ、シリカ、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、リン酸アルミニウム、リン酸チタン、リン酸ジルコニウム、酸化ホウ素、粘土およびそれらの混合物からなる群から選ばれるマトリックスを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項による方法。 10

【請求項 8】

触媒が、元素周期表の第 VIII 族元素および第 VI 族元素からなる群から選ばれる水素化・脱水素化元素を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項による方法。

【請求項 9】

触媒が、担体のマトリックス重量含有量 20 ~ 98 % を示す、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項による方法。

【請求項 10】

Y 1 / Y 2 重量比が $0.1 \sim 100$ である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項による方法。 20

【請求項 11】

Y 1 / Y 2 重量比が $0.3 \sim 30$ である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項による方法。

【請求項 12】

触媒が水素化元素全体の 1 ~ 40 重量% の酸化物を含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項による方法。

【請求項 13】

さらに触媒が五酸化二リンを $0.1 \sim 15$ 重量% 含む、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項による方法。

【請求項 14】

触媒が、ゼオライトとマトリックスとの混練、水素化・脱水素化元素の少なくとも一部の導入、成形および焼成により調製される、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項による方法。 30

【請求項 15】

触媒が、ゼオライトとマトリックスとの混練、成形、焼成次いで水素化・脱水素化元素の導入により調製される、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項による方法。

【請求項 16】

触媒が、ゼオライトとマトリックスとの混練、成形、水素化・脱水素化元素の導入および焼成により調製される、請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項による方法。

【請求項 17】

第 VIII 族に属する水素化・脱水素化元素が、第 VI 族に属する水素化・脱水素化元素の導入後に、あるいは導入と同時に導入される、請求項 14 ~ 16 のいずれか 1 項による方法。 40

【請求項 18】

硫化触媒を用いる請求項 1 ~ 17 のいずれか 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、通常非晶質または不完全結晶化マトリックスと組合わされる少なくとも 2 つの脱アルミニウム化ゼオライト Y を含む触媒を用いる石油留分の温和な水素化転換方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

重質石油留分の温和な水素化クラッキングは、精製方法であり、該方法により、ほとんど価値のない過剰な重質仕込原料からより軽質な留分、例えばガソリン、ジェット燃料および軽質ガスオイルの製造が可能になる。それらは、製油業者により需要にその生産を適用するために探求されている。接触クラッキングに比して、接触水素化クラッキングの利点は、改善された品質の中間留分、ジェット燃料およびガスオイルを供給することである。これに対して、製造されたガソリンは、接触クラッキングにより生じたガソリンよりも大幅に低いオクタン価を示す。

【0003】

温和な水素化クラッキングにおいて使用される触媒は、酸機能と水素化機能とを組合わせた二機能型である。酸機能は、十分に弱い表面酸度を示す大きな比表面積の担体、例えばハロゲン化（特に塩素化またはフッ素化）アルミナ、酸化ホウ素とアルミニウムとの組合わせおよび非晶質シリカ・アルミナによりもたらされる。この通常使用される酸度は、ゼオライトの酸度より非常に弱い。水素化機能は、元素周期表第VIII族の1つまたは複数の金属、例えば鉄、コバルト、ニッケル、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によるか、あるいは周期表第VI族の少なくとも1つの金属、例えばクロム、モリブデンおよびタングステンと、好ましくは非貴金属である第VIII族の少なくとも1つの金属との組合わせによりもたらされる。

【0004】

温和な水素化クラッキングの従来の触媒の大半は、僅かに酸性の担体、例えば非晶質シリカ・アルミナからなる。

【0005】

弱い酸担体としては、非晶質シリカ・アルミナの系がある。

【0006】

温和な水素化クラッキング市場の多数の触媒は、第VIII族の金属と一体化するか、あるいは好ましくは処理すべき仕込原料のヘテロ原子有毒物の含有量が0.5重量%を越える場合、第VIB族およびVIII族金属の硫化物の組合わせと一体化するシリカ・アルミナからなる。これらの系は、中間留分における非常に十分な選択性を有する。生成された物質は十分に良質の品質を有する。既述されていたように、非晶質担体をベースとするこれら全ての触媒系の不都合は、その弱活性にある。

【0007】

【発明の構成】

本発明により、これらの不都合を回避することが可能になる。本発明は、少なくとも1つのマトリックスと、格子定数 24.15 オングストローム ~ 24.38 オングストローム (1 nm = 10 オングストローム) のY1と称される少なくとも1つのゼオライトYと、格子定数 24.38 オングストロームを超え24.51 オングストローム以下の少なくとも1つのY2と称されるゼオライトYと、少なくとも1つの水素化・脱水素化元素とを含む触媒を用いる温和な水素化クラッキング方法を対象とする。

【0008】

以下の明細書において、格子定数の単位はオングストローム (1 nm = 10 オングストローム) で表示される。

【0009】

従って、本発明の触媒および担体は、少なくとも2つのフォージャサイト構造型ゼオライトY (Zeolite Molecular Sieves Structure, chemistry and uses, D.W.BRECK, J.WILLE Y and Sons 1973)を含んでおり、該ゼオライトは、水素型であるか、あるいは金属カチオン、例えばアルカリ土類金属カチオンおよび/または原子番号57~71を含む希土類金属カチオンを用いて少なくとも一部交換されてもよい。本明細書でY1と称される第一ゼオライトは、格子定数 24.15 オングストローム以上から24.38 オングストロームまでを有する。本明細書でY2と称される第二ゼオライトは、格子定数 24.38 オングストロームを超え24.51 オングストローム以下を有する。Y1/Y2重量比、すなわ

10

20

30

40

50

ち第一および第二ゼオライト間の比は、0.1～100、有利には0.1～80、さらには0.1～50、好ましくは0.3～30、より好ましくは0.5～10である。担体（担体はマトリックスおよびゼオライトYの全体からなる）に対するマトリックスの全体重量含有量は、20～99%、好ましくは25～98%、より好ましくは40～97%、有利には65～95%である。

【0010】

好ましい酸ゼオライトY1は、次の種々の規定により特徴づけられる：格子定数 24.15 Å（オングストローム）～24.38 Å（オングストローム）；（Cryst. Res. Tech., 1984, 19, K1における）Fichtner-Schmittlerと称される相関関係によって計算される骨格のSiO₂/Al₂O₃モル比約500～21；1100℃で焼成されたゼオライト上で測定されるナトリウム含有量0.15重量%未満；改質され、中和され、次いで焼成されたゼオライト100g当りのNaのグラムで表示されるナトリウムイオン取得容量C_{Na}約0.85以上；B.E.T.法により測定される比表面積約400 m²/g以上、好ましくは550 m²/g以上；分圧2.6 トール（すなわち34.6 MPa）に対する25℃での水蒸気吸着能約6%以上；および20 Å（オングストローム）～80 Å（オングストローム）の間に位置する直径の細孔内に含まれる細孔容積の1～20%、好ましくは3～15%を含む細孔分布。細孔容積の残部の大部分は、20 Å（オングストローム）未満の直径の細孔内に含まれる。

10

【0011】

別の好ましい酸ゼオライトY2は、次の種々の規定により特徴づけられる：格子定数 24.38 Å（オングストローム）を超え24.51 Å（オングストローム）以下；（Cryst. Res. Tech., 1984, 19, K1における）Fichtner-Schmittlerと称される相関関係によって計算される骨格のSiO₂/Al₂O₃モル比約21未満10以上；1100℃で焼成されたゼオライト上で測定されるナトリウム含有量0.15重量%未満；改質され、中和され、次いで焼成されたゼオライト100g当りのNaのグラムで表示されるナトリウムイオン取得容量C_{Na}約0.85以上；B.E.T.法により測定される比表面積約400 m²/g以上、好ましくは550 m²/g以上；分圧2.6 トール（すなわち34.6 MPa）に対する25℃での水蒸気吸着能約6%以上；および20 Å（オングストローム）～80 Å（オングストローム）の間に位置する直径の細孔内に含まれる細孔容積の1～20%、好ましくは3～15%を含む細孔分布。細孔容積の残部の大部分は、20 Å（オングストローム）未満の直径の細孔内に含まれる。

30

【0012】

従って、触媒および担体は、少なくともこれら2つのゼオライトY1およびゼオライトY2を含むが、これらのゼオライトが、格子定数 Y1またはY2を示すものであれば、該触媒は2つより多いゼオライトを含んでいてもよい。

【0013】

上述された特徴を有するゼオライトY1およびゼオライトY2を得るのに可能なあらゆる製造方法が適する。

【0014】

さらに本発明の触媒および担体は、例えばアルミナ、シリカ、酸化マグネシウム、酸化チタン、ジルコニア、リン酸アルミニウム、リン酸チタン、リン酸ジルコニウム、粘土、酸化ホウ素、およびこれらの化合物の少なくとも2つの組合わせからなる群から選ばれる少なくとも1つの通常非晶質または不完全結晶化マトリックスを含む。

40

【0015】

マトリックスは、好ましくはシリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、シリカ・アルミナの組合わせ、およびシリカ・酸化マグネシウムの組合わせからなる群から選ばれる。

【0016】

本発明の触媒は、当業者に公知のあらゆる方法により調製されてよい。有利には、該触媒は、マトリックスとゼオライトとの混合、およびこれに次ぐ成形により得られる。水素化元素が、混合の際、あるいはさらには成形後（この方が好ましい）に導入される。成形の後に焼成が行われる。水素化元素が、この焼成の前または後に導入される。調製は、いず

50

れにせよ温度 250 ~ 600 での焼成により終了する。本発明における好ましい方法の 1 つは、フォージャサイト構造型ゼオライト Y をアルミナ湿潤ゲル中で数十分間混練し、次いでこのようにして得られた混練物をダイスに通して直径好ましくは 0.4 ~ 4 mm の押出物に成形することからなる。

【0017】

さらに触媒は、水素化機能元素を含む。水素化・脱水素化機能は、第 VIII 族の少なくとも 1 つの金属または金属化合物、例えば特にニッケルおよびコバルトにより確保される。元素周期表の第 VI 族の少なくとも 1 つの金属または金属化合物（特にモリブデンまたはタングステン）と、好ましくは非貴金属の第 VIII 族の少なくとも 1 つの金属または金属化合物（特にコバルトまたはニッケル）との組み合わせを用いてもよい。先に定義されていたよう

10

【0018】

該水素化機能元素は、マトリックスとして選ばれた酸化物のゲルと共に、2 つの型のゼオライトの混練時に、一部だけ（例えば第 VI 族および第 VIII 族の金属の酸化物の組み合わせの場合）導入されてもよいし、あるいは全部導入されてもよい。この場合、水素化元素の残部は、混練後に、より一般には焼成後に導入される。好ましくは、第 VIII 族の金属は、導入方法がどのようなものであっても、第 VI 族金属と同時にまたは第 VI 族金属の後に導入される。該水素化機能は、金属が第 VIII 族に属する場合、選ばれた該金属の前駆体塩を含む溶液を用いて、選ばれたマトリックス中に分散されたゼオライトからなる焼成担体上に 1 つまたは複数のイオン交換操作により導入されてもよい。該水素化機能元素は、第 VI 族金属（特にモリブデンまたはタングステン）の酸化物の前駆体が、担体の混練時に予め導入されていた場合、第 VIII 族金属（特にコバルトおよびニッケル）の酸化物の前駆体溶液による、成形されかつ焼成された担体の 1 つまたは複数の含浸操作により導入されてもよい。最終的には、該水素化機能は、第 VI 族および / または第 VIII 族金属の酸化物前駆体を含む溶液による、ゼオライトおよびマトリックスからなる焼成担体の 1 つまたは複数の含浸操作により導入されてもよい。第 VIII 族金属の酸化物前駆体は、好ましくは第 VI 族金属の後に、または該第 VI 族金属と同時に導入される。

20

【0019】

元素が対応する前駆体塩の複数含浸において導入される場合、触媒の中間焼成工程は温度 250 ~ 600 で行われねばならない。

30

【0020】

第 VIII および第 VI 族金属の酸化物の全体濃度は、焼成後に得られた触媒の 1 ~ 40 重量 %、好ましくは 3 ~ 30 重量 %、有利には 8 ~ 40 重量 %、さらには 10 ~ 40 重量 %、より良くは 10 ~ 30 重量 % である。第 VIII 族の金属（または複数の金属）に対する第 VI 族の金属（または複数の金属）の金属酸化物で表示される重量比は、一般に 20 ~ 1.25、好ましくは 10 ~ 2 である。さらに触媒は、リンを含んでよい。酸化リン (P_2O_5) の濃度は、一般に 0.1 ~ 15 重量 %、好ましくは 0.15 ~ 10 重量 % である。

【0021】

この場合、モリブデンの含浸は、モリブデン塩溶液中にリン酸を添加することにより促進される。

40

【0022】

従って、酸化物形態で得られた触媒は、場合によっては少なくとも一部金属または硫化物形態に導かれてもよい。

【0023】

該触媒は、反応器に充填されて、特に重質留分の温和な水素化クラッキングに使用される。該触媒は、先行技術に比して改善された活性を示す。

【0024】

処理すべき石油留分は、沸点 100 以上を有する。該石油留分は、例えばケロシン（灯油）、ガスオイル、減圧留分、脱アスファルト残渣または水素化処理済残渣またはその同

50

等物である。窒素および硫黄を大量に含む仕込原料は、好ましくは予め水素化処理される。重質留分は、好ましくは化合物の少なくとも80容量%からなり、該化合物の沸点は、少なくとも350、好ましくは350～580である（すなわち少なくとも炭素原子数15～20を含む化合物に匹敵する）。該重質留分は、一般に硫黄および窒素のようなヘテロ原子を含む。窒素含有量は、通常1～5000重量ppmであり、硫黄含有量は0.01～5重量%である。水素化クラッキング条件、例えば温度、圧力、水素の再循環率および毎時空間速度は、仕込原料の種類、所望物質の品質および製油業者に利用される装置に応じて大幅に変化し得る。

【0025】

水素化処理が必要である場合、石油留分の転換方法は、二工程で開始される。本発明による触媒は、第二工程で使用される。

10

【0026】

水素化処理機能を有する第一工程の触媒1は、好ましくはアルミナをベースとする、好ましくはゼオライトを含まないマトリックスと、水素化・脱水素化機能を有する少なくとも1つの金属とを含む。さらに前記マトリックスは、シリカ、シリカ・アルミナ、酸化ホウ素、酸化マグネシウム、ジルコニア、酸化チタンまたはこれらの酸化物の組合わせから構成されるか、またはそれらを含むものである。水素化・脱水素化機能は、第VIII族の少なくとも1つの金属または金属化合物、例えば特にニッケルおよびコバルトにより確保される。元素周期表の第VI族の少なくとも1つの金属または金属化合物（特にモリブデンまたはタングステン）と、第VIII族の少なくとも1つの金属または金属化合物（特にコバルトまたはニッケル）との組合わせを用いてもよい。第VI族および第VIII族の金属の酸化物の全体濃度は、5～40重量%、好ましくは7～30重量%であり、第VIII族の金属（または複数の金属）に対する第VI族の金属（または複数の金属）の金属酸化物で表示される重量比は、1.25～20、好ましくは2～10である。さらに触媒は、リンを含んでよい。五酸化二リン（ P_2O_5 ）の濃度で表示されるリン含有量は、一般に多くとも15重量%、好ましくは0.1～15重量%、より好ましくは0.15～10重量%である。

20

【0027】

第一工程は、一般に温度350～460、好ましくは360～450、全体圧力2～8MPa未満、好ましくは2～7MPa、毎時空間速度0.1～5 h^{-1} 、好ましくは0.2～2 h^{-1} 、水素量少なくとも100Nリットル/仕込原料1Nリットル、好ましくは260～2000Nリットル/仕込原料1Nリットルで開始される。

30

【0028】

本発明による触媒を用いる転換工程（すなわち第二工程）では、温度は一般に230以上、多くの場合350～470、好ましくは350～460である。圧力は2MPa以上、一般に2.5MPa以上である。圧力は8MPa未満、一般に7MPa以下である。水素量は、最小限には100リットル/仕込原料1リットル、多くの場合150～1500リットル/仕込原料1リットル当たり水素1リットルである。毎時空間速度は、一般に0.15～10 h^{-1} である。

【0029】

製油業者にとって重要である効果は、中間留分の活性および選択性である。一定の目標が、節約志向の現実と共存できる条件下に実現されねばならない。この型の触媒により、従来の温和な水素化クラッキング運転条件下に転換率25%以上または30%以上、一般に60%未満のレベルに対して、中間留分の選択率65%以上、一般に75%以上に達することが可能になる。最後に、触媒の組成が理由で、この触媒は容易に再生可能である。

40

【0030】

本出願人により、予期しないことではあるが、本発明により、少なくとも2つの脱アルミニウム化ゼオライトYを含む触媒により、従来技術における公知触媒に比して、明らかに改善された中間留分の選択率を得ることが可能になるのが証明できた。次の実施例は、本発明を例証するが、何らその範囲を限定するものではない。

【0031】

50

【発明の実施の形態】

[実施例 1 : 触媒 C 1 の製造、本発明に含まれない比較例]

触媒 C 1 を次のように製造した：格子定数 24 . 42 オングストロームのゼオライト Y 20 重量%を用いた。該ゼオライトを、Condea社から提供されるSB3 型アルミナ 80 重量%と混合した。次いで混練した混練物を直径 1 . 4 mm のダイスを通して押出した。次いで押出物を、空気下 120 で一晩乾燥し、ついで空気下 550 で焼成した。押出物を、ヘプタモリブデン酸アンモニウム、硝酸ニッケルおよびオルトリン酸の混合溶液により含浸して乾かし、空気下 120 で一晩乾燥し、最後に空気下 550 で焼成した。活性

酸化物の重量含有量は、(触媒に対して)次の通りであった：

酸化ニッケル NiO 2 . 6 重量%、

酸化モリブデン MoO_3 12 . 7 重量%、

酸化リン P_2O_5 5 . 5 重量%。

10

【0032】

[実施例 2 : 触媒 C 2 の製造、本発明に含まれない比較例]

触媒 C 2 を次のように製造した：格子定数 24 . 28 オングストロームのゼオライト Y 20 重量%を用いた。該ゼオライトを、Condea社から提供されるSB3 型アルミナ 80 重量%と混合した。次いで混練した混練物を直径 1 . 4 mm のダイスを通して押出した。次いで押出物を、空気下 120 で一晩乾燥し、ついで空気下 550 で焼成した。押出物を、ヘプタモリブデン酸アンモニウム、硝酸ニッケルおよびオルトリン酸の混合溶液により含浸して乾かし、空気下 120 で一晩乾燥し、最後に空気下 550 で焼成した。活性

酸化物の重量含有量は、(触媒に対して)次の通りであった：

酸化ニッケル NiO 2 . 7 重量%、

酸化モリブデン MoO_3 12 . 8 重量%、

酸化リン P_2O_5 5 . 4 重量%。

20

【0033】

[実施例 3 : 触媒 C 3 の製造]

触媒 C 3 を次のように製造した：格子定数 24 . 42 オングストロームのゼオライト Y 10 重量%と、格子定数 24 . 28 オングストロームのゼオライト Y 10 重量%とを用いた。これらのゼオライトを、Condea社から提供されるSB3 型アルミナ 80 重量%と混合した。次いで混練した混練物を直径 1 . 4 mm のダイスを通して押出した。次いで押出物を、空気下 120 で一晩乾燥し、ついで空気下 550 で焼成した。押出物を、ヘプタモリブデン酸アンモニウム、硝酸ニッケルおよびオルトリン酸の混合溶液により含浸して乾かし、空気下 120 で一晩乾燥し、最後に空気下 550 で焼成した。活性酸化物の重量含有量は、(触媒に対して)次の通りであった：

酸化ニッケル NiO 2 . 6 重量%、

酸化モリブデン MoO_3 12 . 7 重量%、

酸化リン P_2O_5 5 . 4 重量%。

30

【0034】

[実施例 4 : 触媒 C 1、C 2 および C 3 の比較]

先行実施例に記載された調製による触媒を、温和な水素化クラッキング条件下に次の主な特徴を有する石油仕込原料について用いた：

初留点 277

10%留点 381

50%留点 482

90%留点 531

終留点 545

流動点 +39

密度 (20 / 4) 0 . 919

硫黄 (重量%) 2 . 46

窒素 (重量 ppm) 930

40

50

【 0 0 3 5 】

触媒テスト装置は、仕込原料の上昇流（“ u p - f l o w ”）での2つの固定床反応器を備える。各反応器内に、触媒 4 0 m l を導入した。最初に仕込原料が通過する反応器である第一反応器内に、Procatalyse 社から販売されている第一水素化処理工程触媒 1（HR360）を導入した。該触媒は、アルミナに担持された第VI族元素および第VIII族元素を含むものである。最後に仕込原料が通過する反応器である第二反応器内に、第二工程の触媒 2、すなわち水素化転換触媒を導入した。2つの触媒を、反応前に現場内（i n - s i t u）での硫化工程に付した。現場内（i n - s i t u）または現場外（e x - s i t u）でのあらゆる硫化方法に適することが注目される。一度硫化が実施されると、上述の仕込原料が転換され得る。全体圧力は 5 M P a である。水素流量は、注入された仕込原料 1 リットル当り水素ガス 5 0 0 リットルである。毎時空間速度は 0 . 5 h⁻¹ である。

10

【 0 0 3 6 】

触媒性能は、4 0 0 での粗転換率および粗選択率により表示される。これらの触媒性能は、一般に少なくとも 4 8 時間の安定化期間を経た後に、触媒上で測定される。

【 0 0 3 7 】

粗転換率 C B は、下記式で得られる：

【 数 1 】

$$C B = \frac{380 \text{ 重量\%} + \text{流出物}}{100}$$

20

【 0 0 3 8 】

粗選択率 S B は、下記式で得られる：

【 数 2 】

$$S B = \frac{150 \text{ 重量} / 380 \text{ 流出物}}{380 \text{ 重量} - \text{流出物}} \times 100$$

30

【 0 0 3 9 】

下記表に、3 触媒に対する 4 0 0 での粗転換率 C B と粗選択率 S B とをまとめた。

【 0 0 4 0 】

【 表 1 】

	C B (重量%)	S B
C 1	55.5	77.3
C 2	45.3	82.5
C 3	49.6	82.4

40

【 0 0 4 1 】

ゼオライトの混合物を使用することにより、触媒 C 2 に対して粗転換率 4 . 3 重量%の獲得が証明されるので、高い転換率レベルを有して触媒 C 1 の選択率より高くかつ触媒 C 2 の選択率と同レベルの大幅に向上した選択率を有する高い転換率レベルに達することが可

50

能になる。

フロントページの続き

- (72)発明者 サミエル ミニャール
フランス国 シャトゥー アヴニユー ギィ ドゥ モーパサーン 22
- (72)発明者 ナタリー ジョルジュ マルシャル
フランス国 パリー リュ ジョフロワ サン ティレール 8
- (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 スラヴィク カズトゥラン
フランス国 リイル マルメゾン リュ レモン クノー 27

審査官 吉田 直裕

- (56)参考文献 特開平05 - 098271 (JP, A)
特開平03 - 212494 (JP, A)
特開平02 - 174938 (JP, A)
特開平06 - 116569 (JP, A)
特開昭53 - 066905 (JP, A)
特開平07 - 047279 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00-38/74