

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7360791号
(P7360791)

(45)発行日 令和5年10月13日(2023.10.13)

(24)登録日 令和5年10月4日(2023.10.4)

(51)国際特許分類

B 0 1 J	37/02 (2006.01)	B 0 1 J	37/02	1 0 1 Z
B 0 1 J	29/74 (2006.01)	B 0 1 J	29/74	M
B 0 1 J	37/00 (2006.01)	B 0 1 J	37/00	D
C 1 0 G	45/64 (2006.01)	C 1 0 G	45/64	
C 1 0 G	45/62 (2006.01)	C 1 0 G	45/62	

F I

請求項の数 14 外国語出願 (全23頁)

(21)出願番号 特願2018-226177(P2018-226177)
 (22)出願日 平成30年12月3日(2018.12.3)
 (65)公開番号 特開2019-98333(P2019-98333A)
 (43)公開日 令和1年6月24日(2019.6.24)
 審査請求日 令和3年11月30日(2021.11.30)
 (31)優先権主張番号 1761691
 (32)優先日 平成29年12月6日(2017.12.6)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 フランス(FR)

(73)特許権者 591007826
 イエフペ エネルジ ヌヴェル
 I F P E N E R G I E S N O U V E L
 L E S
 フランス国 9 2 5 0 0 リュエイユ - マ
 ルメゾン アヴニュ ド ポワ ブレオ 1エ4
 100106091
 弁理士 松村 直都
 100079038
 弁理士 渡邊 彰
 (74)代理人
 岸本 瑛之助
 クリストフ ブシー
 フランス国 リヨン リュ カミーユ ロイ
 0 0 1 4

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 特定の前駆体を含む溶液からのIZM-2をベースとする触媒の調製方法およびパラフィン系供給原料の異性化のための使用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ゼオライトIZM-2によって構成される酸機能基と、白金およびパラジウムから選ばれる周期律表の第VII族からの少なくとも1種の貴金属を含む水素化機能基と、マトリクスとを含む二機能性触媒を調製する方法であって、少なくとも以下の工程：

i) マトリクスによりゼオライトIZM-2を成形することによって触媒のための担体を調製する工程、
 i i) 周期律表の第VII族からの少なくとも1種の貴金属を沈着させる工程であって、工程i)において調製された担体に、水溶液を含浸させることによって行われ、該水溶液は、

・ 式 $Pt(NH_3)_4(OH)_2$ 、 $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ または $Pt(NH_3)_4X_2$ の白金(II)テトラミン塩、式 $Pt(NH_3)_6X_4$ の白金(IV)ヘキサミン塩；式 $PtX(NH_3)_5X_3$ の白金(IV)ハロペナタミン塩；式 $PtX_4(NH_3)_2$ の白金N-テトラハロジアミン塩；および式H($Pt(acac)_2X$)のハロゲン化化合物；式 $Pd(NH_3)_4SO_4$ または $Pd(NH_3)_4X_2$ のパラジウム(II)塩から選ばれる少なくとも1種のアンモニア性化合物であって、Xは、塩素、フッ素、臭素およびヨウ素から選ばれるハロゲンであり、「acac」は、アセチルアセトナート基を示す、化合物、および

・ 硝酸アンモニウム NH_4NO_3 、塩化アンモニウム NH_4Cl 、水酸化アンモニウム NH_4OH 、重炭酸アンモニウム NH_4HCO_3 および酢酸アンモニウム $NH_4CH_3CO_2$

から単独または混合物で選ばれる少なくとも1種のアンモニウム塩を含み、

・ アンモニウム塩と貴金属との間のモル比は、0.3～150である工程を含む方法。

【請求項2】

ブレンド処理-押出によって工程i)を行う、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

工程i)において用いられる前記マトリクスは、アルミナである、請求項1または2に記載の方法。

10

【請求項4】

工程i)の結果として得られた担体を、50～180の温度で行われる乾燥工程に付す、請求項1～3のいずれか1つに記載の方法。

【請求項5】

Xは塩素である、請求項1～4のいずれか1つに記載の方法。

【請求項6】

工程i)における担体の含浸を、前記溶液の「乾式」含浸または過剰含浸の方法を介して行う、請求項1～5のいずれか1つに記載の方法。

【請求項7】

工程i)からの水溶液は、式Pt(NH₃)₄(OH)₂、Pt(NH₃)₄(NO₃)またはPt(NH₃)₄X₂の白金(II)テトラミン塩、式Pt(NH₃)₆X₄の白金(IV)ヘキサミン塩；式(PtX(NH₃)₅)X₃の白金(IV)ハロペニタミン塩；式PtX₄(NH₃)₂の白金N-テトラハロジアミン塩；および式H(Pt(acac)₂X)のハロゲン化化合物から選ばれるアンモニア性化合物を含み；Xおよび「acac」は、上記の意味を有する、請求項1～6のいずれか1つに記載の方法。

20

【請求項8】

前記溶液は、式Pt(NH₃)₄(OH)₂、Pt(NH₃)₄(NO₃)またはPt(NH₃)₄X₂の白金(II)テトラミン塩から選ばれるアンモニア性化合物を含む、請求項7に記載の方法。

30

【請求項9】

工程i)からの水溶液または工程i)のものとは異なる水性含浸溶液は、ガリウム、インジウム、スズおよびレニウムから選ばれる元素周期律表の第IIIA族、第IVA族および第VIIIB族からの金属の前駆体を含む、請求項1～8のいずれか1つに記載の方法。

【請求項10】

ゼオライトIZM-2によって構成される酸機能基と、白金およびパラジウムから選ばれる周期律表の第VIIA族からの少なくとも1種の貴金属を含む水素化機能基と、マトリクスとを含み、請求項1～9のいずれかの1つによる方法を介して得られる触媒。

30

【請求項11】

9～25個の炭素原子を含有するパラフィン系供給原料の異性化のための方法であって、前記パラフィン系供給原料を、少なくとも前記の請求項10による触媒と接触した状態に置く工程を含み、前記方法が行われる際の温度は、200～500であり、水素の分圧は、0.3～5.5MPaであり、全圧は、0.45～7MPaであり、供給原料の空間速度は、触媒の重量(キログラム)当たりおよび時間当たりの導入される供給原料の重量(kg)で表されて、0.25～30h⁻¹である、方法。

40

【請求項12】

前記パラフィン系供給原料を、植物油、藻類からの油すなわち藻類油、魚油および植物または動物起源の脂肪、またはこのような供給原料の混合物から選ばれる再生可能資源から生じさせる、請求項11に記載の方法。

【請求項13】

50

前記パラフィン系供給原料を、前記再生可能資源の水素化処理によって生じさせる、請求項1_2に記載の方法。

【請求項14】

前記パラフィン系供給原料は、フィッシャー・トロプシュルートを介して品質向上させる工程を含む方法を介して生じさせられたパラフィン系供給原料である、請求項1_1または1_2に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の前駆体を含む溶液からのIZM-2をベースとする触媒の調製方法およびパラフィン系供給原料の異性化のための使用に関する。 10

【背景技術】

【0002】

中間留分ベース、すなわち、ケロセンおよび/またはガスオイルのプールに組み入れられてよいフラクションについての要求を満たすために、石油、天然ガスまたは再生可能資源の使用をベースとする、中間留分を製造するための種々の方法が用いられてよい。

【0003】

中間留分ベースは、それ故に、再生可能資源から誘導された供給原料、特に、植物油または獣脂から誘導された供給原料、あるいは、このような供給原料の混合物から得られたパラフィン系供給原料から製造されてよく、これらの植物油または獣脂は、未加工であるか、または、事前処理を経たものである。具体的には、再生可能資源から誘導された前記供給原料は、トリグリセリドまたは遊離脂肪酸またはエステルのタイプの化学構造を含有し、これらの供給原料の炭化水素ベースの鎖の構造および長さは、中間留分中に存在する炭化水素に適合する。再生可能資源から誘導された前記供給原料は、水素化処理の後に、硫黄化合物および芳香族化合物を含まないパラフィン系供給原料を生じさせる。これらのパラフィン系供給原料は、典型的には、9~25個の炭素原子を含有する直鎖パラフィンからなる。 20

【0004】

中間留分ベースは、天然ガス、石炭または再生可能資源から、フィッシャー・トロプシユ合成方法を介して製造されてもよい。特に、コバルト触媒を用いる「低温」フィッシャー・トロプシユ合成により、本質的にパラフィン性の直鎖化合物であって、大可変数の炭素原子、典型的には1~100個の炭素原子またはそれより多くの炭素原子を有するものを生じさせることが可能となる。分離工程により、9~25個の炭素原子を含有するパラフィン系供給原料を回収することが可能になるかもしれない。 30

【0005】

しかしながら、植物油の水素化処理の後または低温フィッシャー・トロプシユ合成方法の後に得られたこれらの中間留分ベースは、一般的に、不十分な冷温特性という特定の理由でケロセンまたはガスオイルのプールにそのままでは組み入れられ得ない。具体的には、これらの中間留分ベース中に存在する直鎖であるかまたは非常に控えめに分枝している高分子量パラフィンは、高い流動点につながり、それ故に、低温での使用の際に凝固につながる。例えば、分子当たり20個の炭素原子を含有し、かつ、その沸点が約340に等しい直鎖炭化水素、すなわち、典型的に中間留分フラクションの範囲内にあるものの流動点は、約+37である、この流動点により、その使用は不可能となり、仕様は、ガスオイルについて-15である。流動点の値を低下させるために、これらの直鎖であるかまたは非常に控えめに分枝しているパラフィンは、全体的にまたは部分的に除去されなければならない。 40

【0006】

この操作は、プロパンまたはメチルエチルケトン等の溶媒による抽出によって行われてよく、この方法は、したがって、プロパンまたはメチルエチルケトン(methyl ethyl ketone (MEK))による脱パラフィン処理と呼ばれる。しかしながら、これらの技術は高

10

20

30

40

50

価であり、長時間を要し、かつ、常時行い易いというわけではない。

【0007】

最も長い直鎖パラフィン鎖の選択的分解は、より低い分子量の化合物の形成につながり、その一部は、蒸留によって除去されてよく、この選択的分解は、流動点の値を低下させるための解決方法を構成する。それらの形状選択性を前提として、ゼオライトは、触媒の中で、このタイプの方法のために最も広く用いられている。選択的分解による脱アスファルト処理のカテゴリーにおいて最も広く用いられている触媒は、MFI構造型のゼオライトZSM-5であり、これは、三次元の多孔度を有し、中間細孔（10個の酸素原子での開口10MR）を有する。しかしながら、このような方法で引き起こされる分解は、大量のより低い分子量の生成物、例えば、ブタン、プロパン、エタンおよびメタンの形成につながり、これにより、所望の生成物の収率はかなり低減する。

10

【0008】

冷温抵抗性を改善するための別の解決方法は、分解を最小限にしながら長い直鎖パラフィンを異性化することからなる。これは、二機能性触媒を用いる水素化異性化方法を行うことによって達成され得る。二機能性触媒は、ブレンステッド酸相（例えばゼオライト）と、水素化/脱水素化相（例えば白金）と、一般的にはマトリクス（例えばアルミナ）とを含む。酸相の適切な選択により、長い直鎖パラフィンの異性化を促進することおよびその分解を最小にすることが可能になる。それ故に、中間細孔（10MR）一次元ゼオライト、例えば、ゼオライトZSM-22、ZSM-23、NU-10、ZSM-48およびZBM-30の形状選択性により、それらは、異性化の方に選択的である触媒を得るために使用に特に適したものとなる。

20

【0009】

最近、本出願人は、ゼオライトIZM-2の使用も長鎖パラフィンの異性化の方に選択的である触媒を得るのに適していることも発見した。

【0010】

しかしながら、酸相以外のファクターが二機能性触媒の活性および選択性に関して影響力を有することは周知である。直鎖パラフィンの水素化異性化および水素化分解は、それ故に、WeiszまたはCoonradtおよびGarwoodによる1960年代における当初の研究以来、数多くの学術研究に付されてきた。最も一般に受け入れられている機構は、最初の、水素化-脱水素化相上でのn-パラフィンのn-オレフィンへの脱水素化と、その後の、酸相への拡散の後の、カルベニウムイオンへのプロトン化とを含む。構造転位および/または-切断の後に、カルベニウムイオンは、脱プロトン化の後にオレフィンの形態で酸相から脱着させられる。次に、水素化-脱水素化相への拡散の後に、オレフィンは水素化されて、最終的な反応生成物を形成する。異性化の方への最大の選択性が望ましい場合、酸相上の分解反応は制限されるべきである。したがって、オレフィン中間体を迅速に水素化するように酸機能に対して十分に活性である水素化/脱水素化機能を有することが適切である。全体的な反応速度が、酸機能により触媒される工程によってのみ制御される場合、二機能性触媒は、「理想的」であると言われる。

30

【0011】

触媒上の2つの機能の間の近接は、二機能性触媒の性能に関して影響力を有してもよい。それ故に、Zecevicらは、最近、酸相としてのゼオライトUSYとアルミナマトリクスとを用いる二機能性触媒による長鎖パラフィン（n-デカン、n-ノナデカン、プリスタン）の水素化異性化性能に関する白金の局在化の影響力を研究した（非特許文献1）。白金がアルミナ上に沈着させられた二機能性触媒は、系統的に、白金がゼオライト中に沈着させられた触媒より異性化の方により選択的であることが観察される。これらの結果に照らして、当業者は、それ故に、異性化の方への選択性を改善するために酸相上よりもアルミナマトリクス上への水素化機能の局在化を優遇するように傾けられる。活性の観点から、アルミナマトリクス上に白金を局在化させることは、考慮下の長鎖パラフィンに応じて可変の影響力を有している：n-デカンに関しては肯定的な影響力があり、n-ノナデカンに関しては取るに足らない影響力があり、最後に、プリスタンに関して否定的な影響力

40

50

がある。

【0012】

酸機能基としてゼオライトIZM-2を用いる二機能性触媒の長鎖パラフィンの異性化の方への選択性および活性を改善するために行われたその調査の間に、本出願人は、水素化／脱水素化機能基の局在化の、二機能性触媒の性能に関する前記機能基の分配と組み合わされた驚くべき影響力を発見した。

【0013】

それ故に、本発明は、ゼオライトIZM-2と、水素化機能基と、マトリクスとを用いた二機能性触媒を調製する方法に関する。本発明による調製方法により、特定の貴金属前駆体を含む含浸溶液をアンモニウム塩の存在と組み合わせて用い、アンモニウム塩対貴金属の比を極めて正確なものとすることによって、ゼオライトIZM-2の表面上および／またはミクロ細孔内の前記水素化機能基の優先的局在化と、触媒中、好ましくはゼオライトIZM-2上の水素化機能基の均質な分配とが同時に可能となる。

10

【0014】

本発明の別の主題は、前記方法を介して得られた触媒に関する。

【0015】

本発明の別の主題は、水素化処理された植物油および／または動物油からまたは低温フイッシャー・トロプシュ合成から誘導されたパラフィン系供給原料の異性化のための方法であって、前記二機能性触媒を用いる方法に関する。

20

【0016】

驚くべきことに、第VII族からの少なくとも1種の貴金属、好ましくは白金を、ゼオライトIZM-2の表面上および／またはミクロ細孔内に含む水素化機能基の優先的な局在化により、前記機能基がアルミナマトリクス上に優先的に沈着させられる場合より異性化反応の方により選択性のある触媒を得ることが可能になる。さらに、前記水素化機能基が、ゼオライトIZM-2のミクロ細孔上および／または内に優先的に沈着させられかつさらに触媒内に均質に分配される場合、触媒の活性は、これにより改善される。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0017】

【文献】Zecevicら著、Nature、2015年、第528巻、p. 245-254

30

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0018】

(発明の概要)

本発明は、ゼオライトIZM-2によって構成される酸機能基と、白金およびパラジウムから選ばれる、周期律表の第VII族からの少なくとも1種の貴金属を含む水素化機能基と、マトリクスとを含む二機能性触媒を調製する方法であって、少なくとも以下の工程：

i) ゼオライトIZM-2をマトリクスにより成形することにより、触媒のための担体を調製する工程であって、ゼオライトの重量百分率が担体の重量に対して有利には1%～50%になるようにする、工程、

40

i i) 工程i)において調製された担体に、少なくとも以下の化合物：

・ 式 $Pt(NH_3)_4(OH)_2$ 、 $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ または $Pt(NH_3)_4X_2$ の白金(II)テトラミン塩、式 $Pt(NH_3)_6X_4$ の白金(IV)ヘキサミン塩、式 $(PtX(NH_3)_5)_X_3$ の白金(IV)ハロペンタミン塩、式 $PtX_4(NH_3)_2$ の白金N-テトラハロジアミン塩；および式H($Pt(acac)_2X$)のハロゲン化化合物から選ばれる少なくとも1種のアンモニア性化合物；パラジウム(II)塩 $Pd(NH_3)_4SO_4$ または $Pd(NH_3)_4X_2$ (式中、Xは、塩素、フッ素、臭素およびヨウ素から選ばれるハロゲンであり、Xは、好ましくは塩素であり、「acac」は、(実験式 $C_5H_7O_2$ の)アセチルアセトナート基、アセチルアセトナート誘導体を示す)、

50

および

・ 硝酸アンモニウム NH_4NO_3 、塩化アンモニウム NH_4Cl 、水酸化アンモニウム NH_4OH 、重炭酸アンモニウム NH_4HCO_3 および酢酸アンモニウム $\text{NH}_4\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_2$ から単独または混合物で選ばれる少なくとも 1 種のアンモニウム塩、を含み、

・ アンモニウム塩と貴金属との間のモル比が 0.1 ~ 400 である、水溶液を含浸させることによって、周期律表の第 V I I I 族からの少なくとも 1 種の貴金属を沈着させる工程を含む方法に関する。

【発明の効果】

【0019】

本発明の利点は、ゼオライト I Z M - 2 をベースとする酸相と、第 V I I I 族からの貴金属をベースとする水素化機能基とを含む二機能性触媒の調製方法をそれが提供することにあり、この方法により、特定の貴金属前駆体をアンモニウム塩の存在と組み合わされて含み、アンモニウム塩対貴金属の比が極めて正確なものとされている含浸溶液を用いることによって、ゼオライト I Z M - 2 の表面上および / またはミクロ細孔中の前記水素化機能基の優先的な局在化と、触媒中の水素化機能基の均質な分配との両方を得ることが可能となる。

【0020】

本発明の利点は、前記方法を介して得られた触媒であって、ゼオライト I Z M - 2 の表面上および / またはミクロ細孔中の前記水素化機能基の優先的な局在化および触媒中の水素化機能基の均質な分配によって特徴付けられる、触媒をそれが提供することにある。

【0021】

本発明の別の利点は、このようにして得られた前記二機能性触媒を用いて、水素化処理された植物油および / または動物油からまたは低温フィッシャー・トロプシュ合成から誘導されたパラフィン系供給原料を異性化するための方法であって、最初に、ゼオライト I Z M - 2 の表面上および / またはミクロ細孔中の水素化機能基の局在化によって中間留分の方へのより良好な選択性を可能とし、さらには、ゼオライト I Z M - 2 上に優先的に局在化されたことに加えて、水素化機能基が、前記触媒上に均質に分配された場合に、より良好な活性を可能とする、方法をそれが提供することにある。

【発明を実施するための形態】

【0022】

(発明の詳細な説明)

本発明によると、本発明は、ゼオライト I Z M - 2 によって構成される酸機能基と、白金およびパラジウムから単独または混合物で選択される、周期律表の第 V I I I 族からの少なくとも 1 種の貴金属を含む水素化機能基と、マトリクスとを含む二機能性触媒の調製方法に関する。

【0023】

本発明により調製された触媒は、ゼオライト I Z M - 2 を含み、これは、前記触媒の酸機能基を構成する。ゼオライト I Z M - 2 は、結晶構造を有する。

【0024】

ゼオライト I Z M - 2 は、特許出願 FR 2 918 050 に記載された結晶構造を有する結晶性のミクロ細孔固体である。ゼオライト I Z M - 2 の調製方法も前記特許出願に記載されている。

【0025】

前記固体 I Z M - 2 の化学組成は、無水物をベースとして、酸化物のモルに関して表されて、以下の一般式： $\text{XO}_2 : a\text{Y}_2\text{O}_3 : b\text{M}_2 / n\text{O}$ によって定義され、式中、X は、少なくとも 1 種の 4 価元素を示し、Y は、少なくとも 1 種の 3 価元素を示し、M は、価数 n の少なくとも 1 種のアルカリ金属および / またはアルカリ土類金属である。

【0026】

10

20

30

40

50

Xは、優先的には、ケイ素、ゲルマニウム、チタンおよびこれらの4価元素の少なくとも2種の混合から選ばれ、非常に優先的には、Xは、ケイ素であり、Yは、優先的には、アルミニウム、ホウ素、鉄、インジウムおよびガリウムから選ばれる；非常に優先的には、Yはアルミニウムである。Mは、優先的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムおよびこれらの金属の少なくとも2種の混合から選ばれ、非常に優先的には、Mはナトリウムである。好ましくは、Xはケイ素を示し、本発明による結晶固体IZM-2は、前記固体IZM-2の組成から元素Yを欠く場合に全体的にケイ素性固体である。元素Xとして複数種の元素Xの混合、特に、ケイ素と、ゲルマニウムおよびチタンから選ばれる別の元素X、好ましくはゲルマニウムとの混合を用いることも有利である。それ故に、別の元素Xとの混合としてケイ素が存在する場合、本発明による結晶固体IZM-2は、結晶性のメタロケイ酸塩であり、これは、その焼成された形態にある時の表1において記載されたものと同一のX線回折図を有する。一層より好ましくは、かつ元素Yの存在下に、Xはケイ素でありYはアルミニウムである：本発明による結晶固体IZM-2は、したがって、アルミノケイ酸塩である。

【0027】

好ましくは、ゼオライトIZM-2は、アルミノケイ酸塩の形態にある。

【0028】

好ましくは、ケイ素原子の数対アルミニウム原子の数のモル比Si/A1は、200未満、好ましくは150未満、非常に好ましくは120未満である。

【0029】

本発明により調製された触媒のための担体の組成物に含まれるゼオライトIZM-2は、有利には、少なくとも1種のアンモニウム塩の溶液による少なくとも1回の処理を介して交換されて、ゼオライトIZM-2のアンモニウム型が得られ、これは、一旦焼成されたところで、前記ゼオライトIZM-2の酸型(H⁺)につながる。この交換工程は、触媒の調製におけるあらゆる工程において、すなわち、ゼオライトIZM-2の調製の工程の後、マトリクスによるゼオライトIZM-2の成形の工程の後、または、水素化・脱水素化金属を導入する工程の後に行われてよい。

【0030】

本発明による方法において用いられる触媒のための担体の組成物に含まれる前記ゼオライトIZM-2は、有利には、少なくとも部分的、好ましくは事実上全体的に、酸型、すなわち、酸型(H⁺)にある。

【0031】

本発明によると、調製された触媒は、少なくとも1種のマトリクスを含む。前記マトリクスは、有利には、アモルファス性または結晶性であってよい。

【0032】

好ましくは、前記マトリクスは、有利には、アルミナ、シリカ、シリカ-アルミナ、粘土、酸化チタン、酸化ホウ素およびジルコニアによって形成される群から選ばれ、単独または混合物で利用され、あるいは、アルミニン酸塩が選ばれてもよい。好ましくは、マトリクスとしてアルミナが用いられる。好ましくは、前記マトリクスは、アルミナを、当業者に知られているすべてのその形態で含有し、例えば、アルファ、ガンマ、エータおよびデルタのタイプのアルミナである。前記アルミナは、それらの比表面積およびそれらの細孔容積で異なっている。

【0033】

マトリクスとゼオライトIZM-2との成形された混合物は、触媒のための担体を構成する。

【0034】

(工程i))

本発明によると、本方法は、触媒のための担体を調製する工程i)を含み、これは、ゼオライトIZM-2の重量百分率が担体の重量に対して有利には1%~50%になるよう、マトリクスによりゼオライトIZM-2を成形することによって行われる。

【0035】

(成形処理)

本発明による方法において用いられる触媒のための担体は、有利には、当業者に知られているあらゆる技術を介して成形されてよい。成形処理は、有利には、例えば、押出、ペレット化、滴下凝固（油滴）法、回転板上の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介して行われてよい。このようにして得られた担体は、種々の形状およびサイズにあってよい。好ましくは、工程 i) は、ブレンド処理 - 押出 (blending-extrusion) によって行われる。

【0036】

ブレンド処理と、その後の押出とによる担体の成形の間に、前記ゼオライト I Z M - 2 10 は、アルミナ化合物またはアルミナ前駆体、例えばベーマイトの溶解または懸濁の間に導入されてよい。前記ゼオライト I Z M - 2 は、例えば、粉体状、または、すり潰された粉体状、懸濁液状、または、脱凝集処理を経た懸濁液状の形態にあってよいが、これは制限的ではない。それ故に、例えば、前記ゼオライトは、有利には、酸性化されたまたは酸性化されていない懸濁液中に置かれてよく、その際の濃度は、本発明による触媒において目標とされる I Z M - 2 の最終含有率に調節される。スリップと一般に呼ばれるこの懸濁液は、次いで、アルミナ化合物またはアルミナ前駆体と混合される。

【0037】

さらに、有利には、当業者に周知であるように、添加物の使用を行って、成形処理を促進し、かつ／または、担体の最終的機械性能を改善するようにしてもよい。特に言及されてよい添加物の例は、セルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、トールオイル、キサンタンガム、界面活性剤、凝集剤、例えば、ポリアクリルアミド、カーボンブラック、デンプン、ステアリン酸、ポリアクリルアルコール、ポリビニルアルコール、バイオポリマー、グルコース、ポリエチレングリコール等を含む。 20

【0038】

有利には、水を加えるかまたは除いて、押し出されるべきペースト状物の粘度を調節するようにしてもよい。この工程は、有利には、ブレンド処理工程におけるあらゆる段階において行われてよい。

【0039】

押し出されるべきペースト状物の固体含有率を調節して押出可能にするために、主として固体である化合物、好ましくは酸化物または水和物が加えられてもよい。水和物が好ましくは用いられ、一層より好ましくはアルミニウム水和物である。この水和物の強熱減量は、有利には 15 % 超である。 30

【0040】

ブレンド処理工程から誘導されたペースト状物の押出は、有利には、あらゆる従来の市販のツールにより行われてよい。ブレンド処理から誘導されたペースト状物は、有利には、ダイを通じて、例えば、ピストンまたは単軸スクリューまたは二軸スクリューの押出機を用いて押し出される。押出は、有利には、当業者に知られているあらゆる方法を介して行われてよい。

【0041】

本発明による工程 i) において調製された触媒担体は、一般に、円筒状押出物または多葉状押出物、例えば、二葉状、三葉状または多葉状押出物の形態であって、真っすぐまたは捻じれた形態にあるが、破碎された粉体状、ひし形状、リング状、ビーズ状および／または車輪状の形態で製造されかつ用いられてもよい。好ましくは、本発明による触媒担体は、球状または押出物状の形態にある。有利には、担体は、0.5 ~ 5 mm、より詳細には 0.7 ~ 2.5 mm の径を有する押出物の形態にある。形態は、円筒状（中空であってもなくてもよい）および／または捻じれおよび／または多葉（例えば、2、3、4 または 5 葉）付きの円筒状および／または輪状であってよい。多葉状の形態が有利には好適に用いられる。

【0042】

10

20

30

40

50

(乾燥処理)

成形工程 i) の結果としてこのように得られた担体は、有利には、乾燥工程に付されてよい。前記乾燥工程は、有利には、当業者に知られているあらゆる技術を介して行われる。

【0043】

好ましくは、乾燥処理は、空気の流れの下に行われる。前記乾燥処理は、任意の酸化性、還元性または不活性のガスの流れの下に行われてもよい。好ましくは、乾燥処理は、有利には 50 ~ 180 、好ましくは 60 ~ 150 、非常に好ましくは 80 ~ 130 の温度で行われる。

【0044】

(焼成)

前記担体は、場合によっては乾燥させられており、このものは、次いで、好ましくは、焼成工程を経る。

【0045】

前記焼成工程は、有利には、分子酸素の存在下に、例えば、空気によりフラッシュすることにより行われ、その際の温度は、有利には 200 超かつ 1100 以下である。前記焼成工程は、有利には、横断床において、ひと塗りされた床 (licked bed) においてまたは静止雰囲気下に行われてよい。例えば、用いられるオーブンは、回転式オーブンであってよく、または、ラジアルクロス層を有する垂直式オーブンであってよい。好ましくは、前記焼成工程は、200 で 1 時間超と 1100 で 1 時間未満との間で行われる。成形され、場合によっては乾燥させられた担体について、焼成は、有利には、水蒸気の存在下および / または酸性または塩基性の蒸気の存在下に行われてよい。例えば、焼成は、アンモニアの分圧下に行われてよい。

【0046】

(後焼成処理)

焼成された担体の特性、特に表面組織特性 (textural properties) を改善するために後焼成処理が行われてもよい。

【0047】

それ故に、本発明による方法において用いられる触媒担体は、密閉雰囲気における水熱処理に付されてよい。用語「密閉雰囲気における水熱処理 (hydrothermal treatment in a confined atmosphere) 」は、室温超、好ましくは 25 超、好ましくは 30 超の温度での水の存在下のオートクレーブにおける処理を意味する。

【0048】

この水熱処理の過程で、担体は、オートクレーブにおけるその処理に先行して (オートクレーブ処理は、蒸気相または液相のいずれかでなされ、オートクレーブのこの蒸気相または液相は酸性であっても酸性でなくてもよい) 、有利には、含浸させられてよい。オートクレーブ処理に先行する、この含浸は、有利には、酸性であってもなくてもよい。オートクレーブ処理に先行する、この含浸は、有利には、乾式でまたは酸性水溶液中に担体を浸漬することによって行われてよい。用語「乾式含浸 (dry impregnation) 」は、担体の全細孔容積以下の容積の溶液と接触するように担体を置くことを意味する。好ましくは、含浸は乾式で行われる。オートクレーブは、好ましくは回転バスケットオートクレーブ、例えば、特許出願 EP 0 387 109 A において定義されたものである。オートクレーブ処理の間の温度は、100 ~ 250 であってよく、時間の期間は、30 分 ~ 3 時間にわたる。

【0049】

(工程 i i) : 水素化脱水素化機能基の沈着)

本発明によると、成形工程 i) の後に水素化脱水素化機能基の沈着が行われる。

【0050】

本発明によると、本方法は、周期律表の第 V I I I 族からの少なくとも 1 種の貴金属を沈着させる工程 i i) を含み、これは、工程 i) において調製され、場合によっては乾燥処理および / または焼成および / または後焼成処理工程を経た担体に、少なくとも以下の

化合物：

・ 式 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ または $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2$ の白金 (II) テトラミン塩、式 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{X}_4$ の白金 (IV) ヘキサミン塩；式 $(\text{PtX}(\text{NH}_3)_5)\text{X}_3$ の白金 (IV) ハロペントミン塩；式 $\text{PtX}_4(\text{NH}_3)_2$ の白金 N - テトラハロジアミン塩；および式 $\text{H}(\text{Pt}(\text{acac})_2\text{X})$ のハロゲン化化合物；パラジウム (II) 塩である $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ または $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2$ から選ばれる少なくとも 1 種のアンモニア性化合物 (式中、X は、塩素、フッ素、臭素およびヨウ素から選ばれるハロゲンであり、X は、好ましくは塩素であり、「acac」は、(実験式 $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ の) アセチルアセトナート基、アセチルアセトナート誘導体を示す)、および

・ 硝酸アンモニウム NH_4NO_3 、塩化アンモニウム NH_4Cl 、水酸化アンモニウム NH_4OH 、重炭酸アンモニウム NH_4HCO_3 および酢酸アンモニウム $\text{NH}_4\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_2$ から単独または混合物で選ばれる少なくとも 1 種のアンモニウム塩を含み、

・ アンモニウム塩と貴金属との間のモル比は、0.1 ~ 400 である水溶液を含浸させることによって行うものである。

【0051】

水素化脱水素化基は、有利には、担体の焼成の前またはその後に導入されてよいが、好ましくは後である。

【0052】

本発明によると、担体は、水溶液を含浸させられる。担体の含浸は、好ましくは、溶液の「乾式」含浸または過剰含浸の方法を介して行われ、これらは、当業者に周知である。含浸は、有利には、最終触媒の構成元素の全てを含有する溶液による単一工程において行われてよい。

【0053】

好ましくは、過剰含浸による沈着は、以下の条件の下に用いられる：

- 含浸させられるべき担体の細孔容積を蒸留水により満たし、少なくとも 30 分にわたって熟成させる；

- 含浸溶液と接触させた状態に担体を置き、溶液の容積対担体の質量の比は、担体の重量 (グラム) 当たり溶液 2 ~ 150 mL、好ましくは 4 ~ 100 mL、非常に好ましくは 5 ~ 80 mL であり、時間は、5 分 ~ 48 時間、好ましくは 15 分 ~ 36 時間、非常に好ましくは 30 分 ~ 24 時間にわたり、その際の温度は、10 ~ 95、好ましくは 15 ~ 90、非常に好ましくは 20 ~ 85 である。

【0054】

特許請求されたような特定のアンモニア性金属塩を含む水溶液を担体に含浸させることによる工程 (i) の含浸によって、ゼオライト $\text{IZM}-2$ をベースとする酸相と、第 VI 族から I 族までの貴金属をベースとする水素化機能基とを含み、第 VII 族金属は、ゼオライト $\text{IZM}-2$ 結晶の外表面上および / またはゼオライト $\text{IZM}-2$ のミクロ細孔中、すなわち、ゼオライト $\text{IZM}-2$ 結晶中に位置する二機能性触媒の生成が可能となる。

【0055】

本発明によると、本発明に従って調製された二機能性触媒は、白金およびパラジウムから単独または混合物で選ばれる第 VI 族からの少なくとも 1 種の貴金属を含み、非常に好ましくは白金が選ばれる。

【0056】

好ましくは、工程 (i) は、工程 (i) において調製された担体に、式 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ または $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2$ の白金 (II) テトラミン塩、式 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{X}_4$ の白金 (IV) ヘキサミン塩；式 $(\text{PtX}(\text{NH}_3)_5)\text{X}_3$ の白金 (IV) ハロペントミン塩；式 $\text{PtX}_4(\text{NH}_3)_2$ の白金 N - テトラハロジアミン塩；および式 $\text{H}(\text{Pt}(\text{acac})_2\text{X})$ のハロゲン化化合物から選ばれ；X および「acac」は、上記の意味を有し、好ましくは式 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pt}(\text{N}$

10

20

30

40

50

H_3O^+ (NO₃)₄、またはPt (NH₃)₄X₂の白金 (II) テトラミン塩から選ばれるアンモニア性化合物を含む水溶液を含浸させることによって、少なくとも1種の貴金属、好ましくは白金を沈着させることからなる。

【0057】

好ましくは、前記工程i i)は、前記担体上に、前記触媒の全質量に対して0.01重量%~4重量%、好ましくは0.05重量%~2重量%の含有率の貴金属、好ましくは、白金を沈着させるように行われる。

【0058】

ゼオライトIZM-2の結晶中および/または結晶の外表面上の第VIII族からの貴金属の優先的な局在化は、キャスタン・マイクロプローブ (Castaing microprobe) により立証されてよい。少量の押出物が、樹脂 (Struers, Ballerup) によりコーティングされ、次いで、研磨され、かつ炭素により金属化される。そのサンプル量が、次いで、Jeol JXA8100機に導入され、種々のポイントにおける、ケイ素、アルミニウムおよび白金の局所組成が分析される。アルミニウムおよびケイ素の局所組成により出発して、かつ、ゼオライトのケイ素組成を知って、アルミナ/(IZM-2+アルミナ)の質量比は、分析された各ポイントについて推測されてよい。したがって、アルミナ/(IZM-2+アルミナ)の局所質量比の関数としての白金の局所組成における変化がプロットティングされ得、アルミナ上またはゼオライト上の白金の優先的局在化が確認され得る。アルミナ/(IZM-2+アルミナ)の局所質量比が増加するにつれて白金の局所組成が増加する場合、白金は、優先的にアルミナ上に位置する。アルミナ/(IZM-2+アルミナ)の局所質量比が増加するにつれて白金の局所組成が減少する場合、白金は、優先的にゼオライト上に位置する。

10

20

30

【0059】

本発明によると、含浸溶液は、貴金属を全く含有していない少なくとも1種のアンモニウム塩も含有し、このアンモニウム塩は、硝酸アンモニウムNH₄NO₃、塩化アンモニウムNH₄Cl、水酸化アンモニウムNH₄OH、重炭酸アンモニウムNH₄HCO₃および酢酸アンモニウムNH₄H₃C₂O₂から単独または混合物で選ばれ、好ましくは硝酸アンモニウムNH₄NO₃、塩化アンモニウムNH₄Clおよび酢酸アンモニウムNH₄H₃C₂O₂から単独または混合物で選ばれる。

【0060】

本発明によると、溶液中の種々の種の濃度は、アンモニウム塩と貴金属との間のモル比が0.1~400、好ましくは0.2~200、非常に好ましくは0.3~150になるようになされる。

【0061】

アンモニウム塩と白金との間のモル比は、触媒中、好ましくはゼオライトIZM-2上の貴金属、好ましくは白金の均質な分配が得られるよう選ばれる。

【0062】

含浸溶液中の白金の濃度は、最終触媒中の貴金属の所望の含有率が得られるように調節される。

【0063】

それ故に、本発明によれば、含浸溶液は、特定の貴金属の前駆体を含有する化合物と、貴金属を全く含有しないアンモニウム塩との両方を特許請求された割合で含有する。これにより、ゼオライトIZM-2の表面上および/またはそのミクロ細孔中の前記水素化機能基の優先的な局在化および触媒中、好ましくはゼオライト上の水素化機能基の均質な分配の両方が可能となる。

40

【0064】

キャスタン・マイクロプローブにより、元素 (本発明の場合白金) が触媒中に均質に分配されているかどうかを分配係数の計算を介して確認することが可能となる (参照: L. S. orbier, Determining the Distribution of Metal by Electron Probe Micro Analysis, in: H. Toulhoat, P. Raybaud (Eds.), Catalysis by Transition Metal Sulphide

50

s, Ed. Technip, Paris, 2013, pages 407-411および引用されている文献)。白金についての巨視的な分配係数は、キャスタン・マイクロプローブにより決定されるそのプロファイルから得られ、かつ、押出物のエッジ部における白金の濃度に対するこの同一の押出物のコア部における白金の濃度の比として定義されるものであり、この係数は、0.7 ~ 1.3、好ましくは0.8 ~ 1.2である。この比の値は、1の領域において、触媒中の白金の分配の均質性の証拠になる。

【0065】

第VII族からの貴金属(1種または複数種)の分散は、化学吸着によって、例えば、H₂/O₂滴定によってまたは一酸化炭素の化学吸着によって決定されるものであり、この分散は、10% ~ 100%、好ましくは20% ~ 100%、より好ましくは30% ~ 100%である。

10

【0066】

一つの実施形態において、工程i(i)からの水溶液または工程i(i)のものとは異なる水溶液は、元素周期律表の第IIIA族、第IVA族および第VIIIB族からの金属、好ましくは、ガリウム、インジウム、スズおよびレニウムから選ばれる金属、好ましくはインジウム、スズおよびレニウムから選ばれる金属の前駆体を含んでもよい。このような金属の全ての前駆体は、使用に適切であってよい。

【0067】

工程i(i)のものとは異なる溶液が用いられる場合、種々の元素の沈着は、連続的に行われる。

20

【0068】

一つの変形例によると、前記金属の前駆体は、工程i)から誘導された担体上に、第VII族からの貴金属の前駆体とは別に含浸させられてよい。

【0069】

第IIIA族、第IVA族および第VIIIB族からの少なくとも1種の金属が別々に加えられる場合、第VIIIC族からの金属の後にそれが加えられることが好ましい。この場合、第IIIA族、第IVA族および第VIIIB族からの金属の前駆体を含む少なくとも1種の水溶液の含浸の第2の任意の工程は、有利には、工程i(i)の後に行われてよい。

【0070】

第IIIA族、第IVA族および第VIIIB族の金属から選ばれる追加金属は、第IIIA族、第IVA族および第VIIIB族からの金属の塩化物、臭化物および硝酸塩から選ばれる化合物を含む水溶液によって導入されてよい。例えば、インジウムの場合には、有利には、硝酸塩または塩化物が用いられ、レニウムの場合には、有利には過レニウム酸が用いられる。第IIIA族、第IVA族および第VIIIB族の金属から選ばれる追加金属は、前記金属の錯体、好ましくは金属のポリケトン錯体およびアルキル、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金属から選ばれるヒドロカルビル金属によって構成される群から選ばれる少なくとも1種の有機化合物を含む溶液を介して導入されてもよい。後者の場合、金属の導入は、有利には、有機溶媒中の前記金属の有機金属化合物の溶液を用いて行われる。金属の有機ハロゲン化合物が用いられてもよい。特に言及されてよい金属の有機化合物は、スズの場合におけるテトラブチルスズ、およびインジウムの場合におけるトリフェニルインジウムを含む。

30

【0071】

第VIIIC族からの金属の前に第IIIA族、第IVA族および第VIIIB族の金属から選ばれる追加金属が導入されるならば、用いられる第IIIA族、第IVA族および/または第VIIIB族の金属の化合物は、一般的に、金属のハロゲン化物、硝酸塩、酢酸塩、酒石酸塩、炭酸塩およびシュウ酸塩によって構成される群から選ばれる。したがって、導入は、有利には、前記化合物を含む水溶液中で行われる。しかしながら、それは、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導入されてもよい。この場合、第VIIIC族からの少なくとも1種の金属を導入する前に、空気中の焼成が行われることになる。

40

50

【0072】

好ましくは、沈着（1回または複数回）が行われるのは、前記担体上に、前記触媒の全質量に対して0.01重量%～2重量%、好ましくは0.05重量%～1重量%の含有率の第I I I A族、第I V A族および第V I I B族からの金属を沈着させるためである。

【0073】

少なくとも1回の乾燥工程が、有利には、含浸工程（1回または複数回）の後に、好ましくは、工程i iの後に行われてよい。前記乾燥工程は、有利には、当業者に知られているあらゆる技術を介して行われる。

【0074】

好ましくは、乾燥処理は、空気の流れの下に行われる。前記乾燥処理は、あらゆる酸化性、還元性または不活性のガスの流れの下に行われてもよい。好ましくは、乾燥処理が行われる際の温度は、有利には50～180、好ましくは60～150、非常に好ましくは80～130である。

10

【0075】

少なくとも1回の焼成工程が、有利には、含浸工程（1回または複数回）の後に、好ましくは、工程i iの後に、好ましくは、少なくとも1回の乾燥工程の後に行われてよい。

【0076】

前記焼成工程は、有利には、分子酸素の存在下に、例えば、空気によりフラッシュすることにより行われ、その際の温度は、有利には200超かつ1100以下である。前記焼成工程は、有利には、横断床において、ひと塗りされた床（licked bed）において、または静止雰囲気下に行われてよい。例えば、用いられるオーブンは、回転式オーブンであってよく、または、ラジアルクロス層を有する垂直式オーブンであってよい。好ましくは、前記焼成工程は、200における1時間超と1100における1時間未満との間にわたって行われる。

20

【0077】

複数回の連続的な含浸工程が行われる場合、中間的な乾燥処理および/または焼成の工程および/または還元工程が、有利には、種々の金属を含浸させる連続工程の間に行われてよい。

【0078】

本発明による方法におけるその使用の前に、本発明による調製方法の結果として得られた触媒は、好ましくは、還元工程に付される。この還元工程は、有利には、水素下の処理によって行われ、その際の温度は150～650であり、その際の全圧は0.1～2.5 MPaである。例えば、還元は、2時間にわたる150の段階、次いで、1/分の率での450までの温度上昇、次いで、450での2時間の段階からなる；この還元工程の全体にわたって、水素流量は、触媒の重量（トン）当たり水素1000標準m³であり、全圧は、0.2 MPaで一定に維持される。あらゆる現場外（ex-situ）の還元方法が、有利には、想定されてよい。現場外での最終触媒の事前還元が水素の流れの下に行われてよく、その際の温度は、例えば、450～600であり、0.5～4時間の時間にわたる。

30

【0079】

前記触媒は、有利には、硫黄も含む。本発明の触媒が硫黄を含有する場合、前記硫黄は、触媒の調製におけるあらゆる工程：成形処理および/または乾燥処理および/または焼成の工程の前または後、以前に言及された金属（1種または複数種）の導入の前および/または後において、あるいは、触媒反応の前の現場内（in-situ）および/または現場外（ex-situ）の硫化によって導入されてよい。現場内硫化の場合、還元は、触媒が前もって還元されていないならば、硫化の前に行われる。現場外硫化の場合、還元が行われた後に硫化も続く。硫化は、好ましくは、水素の存在下に、当業者に周知であるあらゆる硫化剤、例えば、ジメチルスルフィドまたは硫化水素を用いて行われる。

40

【0080】

本発明による触媒は、種々の形状およびサイズにある。それらは、一般的に、円柱状押

50

出物および／または多葉状押出物、例えば、二葉、三葉または多葉状の押出物の形態の真っすぐなおよび／または捻じれた形態で用いられるが、破碎された粉体状、ひし形状、リング状、ビーズ状および／または車輪状の形態で製造されかつ用いられてもよい。好ましくは、本発明による方法において用いられる触媒は、球状または押出物状の形態にある。有利には、触媒は、0.5～5mm、より詳細には0.7～2.5mmの径を有する押出物状の形態にある。その形態は、円柱状（中空であってもなくてもよい）および／または捻じれた形態および／または多葉（例えば、2、3、4または5葉）付きの円柱状および／または輪状であってよい。多葉状の形態は、有利には、好適に用いられる。金属の沈着は、担体の形態を変化させない。

【0081】

10

それ故に、本発明による調製方法により、二機能性触媒であって、ゼオライトIZM-2をベースとする酸相と、第VII族からの貴金属をベースとする水素化機能基とを含み、ゼオライトIZM-2の表面上および／またはミクロ細孔中の前記水素化機能基の優先的局在化と、前記触媒上の水素化機能基の均質な分配との両方を可能にするものを得ることが可能となる。

【0082】

本発明の他の主題は、ゼオライトIZM-2によって構成される酸機能基と、白金およびパラジウムから選ばれる周期律表の第VII族からの少なくとも1種の貴金属を含む水素化機能基と、マトリクスとを含む触媒であって、本発明による方法を介して得られる触媒に関する。

20

【0083】

本発明によると、第VII族からの金属は、ゼオライトIZM-2の結晶中および／または結晶の表面に優先的に局在化され、第VII族からの金属は、前記触媒上に均質に分配される。

【0084】

本発明により調製された前記触媒は、有利には、少なくとも1種の追加金属を含んでよく、この追加金属は、元素周期律表の第IIIA族、第IVA族および第VIB族からの金属によって形成される群から選ばれ、好ましくは、ガリウム、インジウム、スズおよびレニウムから選ばれる。前記追加金属は、好ましくは、インジウム、スズおよびレニウムから選ばれる。

30

【0085】

前記触媒は、有利には、硫黄も含む。

【0086】

本発明により調製された前記触媒は、より詳細には、

- 本発明によるゼオライトIZM-2：1重量%～50重量%、好ましくは2重量%～45重量%、一層より好ましくは3重量%～40重量%、
- 元素周期律表の第VII族からの少なくとも1種の金属、好ましくは白金：0.01重量%～4重量%、好ましくは0.05重量%～2重量%、
- 場合による、第IIIA族、第IVA族および第VIB族からの金属によって形成される群から選ばれる少なくとも1種の追加金属：0.01重量%～2重量%、好ましくは0.05重量%～1重量%、
- 場合による、硫黄；その含有率は、硫黄のモル数対第VII族からの金属（1種または複数種）のモル数の比が好ましくは0.3～2.0になるようになされる、
- 少なくとも1種のマトリクス、好ましくは、アルミナ：触媒中の100%への残部を提供する

40

を含み、好ましくは、これらから構成される。

【0087】

（異性化方法）

本発明の主題は、パラフィン系供給原料の異性化のための方法であって、前記パラフィン系供給原料を触媒反応器において本発明による少なくとも前記触媒と接触させて置くこ

50

とを含む、方法でもある。

【0088】

本発明によると、本発明による方法において用いられる前記パラフィン系供給原料は、再生可能資源から生じさせられる。

【0089】

前記パラフィン系供給原料のパラフィンは、9～25個、好ましくは10～25個、非常に好ましくは10～22個の炭素原子を含有する。本発明による方法において用いられる前記供給原料中のパラフィンの含有率は、有利には90重量%超、好ましくは95重量%超、一層より好ましくは98重量%超である。前記パラフィン内で、イソパラフィンの質量含有率は、15%未満、好ましくは10%未満、非常に好ましくは5%未満である。

10

【0090】

好ましくは、前記パラフィン系供給原料は、植物油、藻類からの油すなわち藻類油、魚油および植物または動物起源の脂肪、またはこのような供給原料の混合物から選ばれる再生可能資源から生じさせられる。

【0091】

前記植物油は、有利には、全体的にまたは部分的に未加工であるか精製されていてよく、菜種、ヒマワリ、大豆、ヤシ、オリーブ、ココナツ、ココナツ核、トウゴマ、綿、落花生油、アマニ油およびハマナ油から選ばれる植物、および例えばヒマワリまたは菜種から遺伝子改変またはハイブリダイゼーションによって誘導される全ての油から誘導されてよく、このリストは、制限的ではない。前記動物脂肪は、有利には、食品産業からの残渣からなる脂身および脂肪から選ばれるか、または、調理産業から誘導される。フライ油、種々の動物油、例えば、魚油、獸脂およびラードが用いられててもよい。

20

【0092】

本発明による方法において用いられるパラフィン系供給原料が生じさせられる元になる再生可能資源は、脂肪酸トリエステルの名称によって当業者も知っているトリグリセリドタイプの化学構造を本質的に含有し、遊離脂肪酸も含有し、それらの脂肪酸鎖は、9～25個の炭素原子を含有する。

【0093】

これらの脂肪酸化合物の炭化水素鎖の構造および長さは、ガスオイルおよびケロセン、すなわち、中間留分フラクション中に存在する炭化水素と適合する。脂肪酸トリエステルは、それ故に、3つの脂肪酸鎖からなる。トリエステル体中または遊離脂肪酸体中のこれらの脂肪酸鎖は、鎖当たりの炭素-炭素二重結合の数としても知られている、鎖当たり多数の不飽和を有し、一般的には、0～3個であるが、これは、鎖当たり5～6個の不飽和を一般的に有する藻類から誘導された油について特により高いかも知れない。

30

【0094】

本発明において用いられる前記再生可能資源中に存在する分子は、それ故に、多数の不飽和を有し、トリグリセリド分子当たりで表されて、有利には、0～18個である。これらの供給原料において、不飽和度は、炭化水素脂肪酸鎖当たりの不飽和の数として表されて、有利には、0～6個である。

【0095】

再生可能資源は、一般的に、種々の不純物および特にヘテロ原子、例えば窒素も含む。植物油中の窒素の含有率は、一般的に、それらの性質に応じて、およそ1重量ppm～100重量ppmである。それらは、特定の供給原料について1重量%まであってよい。

40

【0096】

本発明による方法において用いられる前記パラフィン系供給原料は、有利には、再生可能資源から当業者に知られている方法に従って生じさせられる。一つの考えられる方法は、水素の存在下での前記再生可能資源の脱酸素化パラフィン系流出物への接触変換、特に、水素化処理である。

【0097】

好ましくは、前記パラフィン系供給原料は、前記再生可能資源の水素化処理によって生

50

じさせられる。再生可能資源の水素化処理のためのこれらの方法は、すでに周知であり、数多くの特許に記載されている。例として、本発明による方法において用いられる前記パラフィン系供給原料は、特許FR 2 910 483または特許FR 2 950 895におけるように、有利には、前記再生可能資源からの水素化処理と、その後の、気／液分離とによって生じさせられてよい。

【0098】

本発明による方法において用いられる前記パラフィン系供給原料は、フィッシャー・トロプシュのルートを介して品質向上させる工程を含む方法を介して生じさせられたパラフィン系供給原料であってもよい。フィッシャー・トロプシュ法において、合成ガス (CO + H₂) は、含酸素生成物と、気体、液体または固体の形態の本質的に直鎖状の炭化水素とに接触転化させられる。得られた前記生成物により、本発明による方法の供給原料が構成される。合成ガス (CO + H₂) は、有利には、天然ガス、石炭、バイオマス、炭化水素ベースの化合物の任意の供給源またはこれらの供給源の混合物から生じさせられる。それ故に、フィッシャー・トロプシュ合成方法によって、再生可能資源、天然ガスまたは石炭から生じた合成ガス (CO + H₂) から得られたパラフィン系供給原料は、本発明による方法において用いられてよい。好ましくは、フィッシャー・トロプシュ合成によって生じさせられかつ本発明による方法において用いられた前記パラフィン系供給原料は、主として、n-パラフィンを含む。それ故に、前記供給原料は、前記供給原料の全質量に対して 60 重量% 超の含有率の n-パラフィンを含む。前記供給原料は、前記供給原料の全質量に対して、好ましくは 10 重量% 未満の含有率の含酸素生成物、好ましくは 20 重量% 未満の含有率の不飽和物質、すなわち、好ましくはオレフィン系生成物、好ましくは 10 重量% 未満の含有率のイソパラフィンを含んでもよい。

10

【0099】

非常に好ましくは、前記供給原料は、前記供給原料の全質量に対して 70 重量% 超、一層より好ましくは 80 重量% 超の含有率の n-パラフィンを含む。前記パラフィン系供給原料のパラフィンは、9 ~ 25 個、好ましくは 10 ~ 25 個、非常に好ましくは 10 ~ 22 個の炭素原子を含有する。

20

【0100】

好ましくは、フィッシャー・トロプシュ合成によって生じさせられた前記パラフィン系供給原料は、ヘテロ原子系の不純物、例えば、硫黄、窒素または金属を含まない。

30

【0101】

前記異性化方法は、一般的に、以下の操作条件に従って行われる：

- 温度は 200 ~ 500 、好ましくは 210 ~ 450 、一層より好ましくは 220 ~ 430 である；
- 水素の分圧は、0.3 ~ 5.5 MPa、好ましくは 0.4 ~ 4.8 MPa である；
- 全圧は、0.45 ~ 7 MPa、好ましくは 0.6 ~ 6 MPa である；および
- 供給原料空間速度は、触媒の重量 (キログラム) 当たりかつ時間当たりの導入される供給原料の重量 (kg) で表されて、0.25 ~ 30 h⁻¹、好ましくは 1 ~ 10 h⁻¹、一層より好ましくは 2 ~ 6 h⁻¹ である。

【0102】

40

以下の実施例は、本発明を例証するが、しかしながら、本発明の範囲を制限するものではない。

【0103】

(実施例)

(実施例 1：ゼオライトIZM-2 の合成)

ゼオライトIZM-2 を、特許FR 2 918 050 B の教示に従って合成した。Aldrich により販売されている商品名 Ludox (登録商標) HS-40 の下に知られているコロイドシリカ懸濁液が、水酸化ナトリウム (Prolabo)、1,6-ビス (メチルペリジニウム) ヘキサン・ジブロミド構造化剤、水酸化アルミニウム (Aldrich) および脱イオン水からなる溶液に組み入れられる。この混合物のモル組成は以下の通りである： 1 SiO₂ ; 0.0

50

0 6 0 A l ₂ O ₃ ; 0 . 1 6 6 6 N a ₂ O ; 0 . 1 6 6 6 1 , 6 - ビス (メチルピペリジニウム) ヘキサン ; 3 3 . 3 3 3 3 H ₂ O。この混合物は、30分にわたって激しく攪拌される。この混合物は、次いで、均質化の後に、Parrオートクレーブに移される。このオートクレーブは、5日にわたって170℃に、スピンドル攪拌 (30 rpm) を伴って加熱される。得られた生成物は、ろ過され、中性のpHに達するように脱イオン水により洗浄され、次いで、オープン中100℃で終夜乾燥させられる。この固体は、次いで、マッフル炉に導入され、構造化剤を除去するように焼成される。焼成サイクルは、200℃までの温度上昇、この温度での2時間の段階、550℃までの温度上昇、その後の、この温度での8時間の段階、最終の室温への回復を含む。温度上昇は、2℃/分の率で行われる。こうして得られた固体は、次いで、硝酸アンモニウム水溶液 (固体の重量 (グラム) 当たり溶液10mL、硝酸アンモニウムの濃度: 3M) 中2時間にわたって還流され、ナトリウムアルカリカチオンはアンモニウムイオンと交換される。この還流工程は、新鮮な硝酸アンモニウム溶液により4回行われ、この固体は、次いで、ろ別され、脱イオン水により洗浄され、オープン中100℃で終夜乾燥させられる。最終的に、ゼオライトをその酸 (プロトン化H⁺) 型で得るために、焼成の工程が、550℃で10時間にわたって (温度上昇率は2℃/分である)、横断床において乾燥空気 (時間当たりかつ固体の重量 (グラム) 当たり2標準リットル) 下に行われる。このようにして得られた固体は、X線回折によって分析され、ゼオライトIZM-2によって構成されているとして確認された。
27 Al NMR、蛍光X線およびICP法を介した特徴付けにより、IZM-2について以下の結果が提供される：

- 六配位アルミニウム原子Al^{VI}の重量百分率: 5 %、
- ケイ素のモル数をネットワークアルミニウムのモル数で除算して得られる比 (モル/モル)、Si / Al : 7.2、
- ナトリウムのモル数をネットワークアルミニウムのモル数で除算して得られる比 (モル/モル)、Na / Al : 0.03。

【0104】

(実施例2: IZM-2 / アルミナ担体の調製)

IZM-2 / アルミナ担体は、実施例1において調製されたゼオライトIZM-2とAxens社によって提供されるGA7001アルミナゲルとのブレンド処理・押出によって得られる。ブレンドされたペースト状物は、1.8mm径の3葉ダイ中に押し出される。オープン中110℃で終夜乾燥させた後、この押出物は、500℃で2時間にわたって (温度上昇率: 5℃/分)、横断床において、乾燥空気 (時間当たりかつ固体の重量 (グラム) 当たり2標準リットル) 下に焼成される。焼成後の担体上のゼオライトIZM-2の重量含有率は、25重量%である。

【0105】

(実施例3 (本発明に合致する) : 異性化触媒Aの調製)

触媒Aは、ゼオライトIZM-2と、白金と、アルミナマトリクスとを含む触媒である。この触媒の調製は、実施例2において記載されたIZM-2 / アルミナ担体に、塩化白金テトラミンPt(NH₃)₄C₁₂および硝酸アンモニウムNH₄NO₃を含有する水溶液を過剰含浸させることによって行われる。硝酸アンモニウムと白金との間のモル比は1.20である。溶液中の塩化白金テトラミンの濃度は、1.54 × 10⁻³モル/Lであり、硝酸アンモニウムの濃度は、1.84 × 10⁻¹モル/Lである。

【0106】

担体20gが用いられ、その細孔容積は、蒸留水により満たされ、この固体は、熟成のため1時間にわたって室温で静置される。この固体は、次いで、三角フラスコ中の上記の含浸溶液160mL中に浸漬され、次いで、その全体は、攪拌テーブル (100 rpm) 上、室温で24時間にわたって攪拌される。次いで、含浸溶液は除去され、この固体は、蒸留水320mLによりリーンスされる。この固体は、次いで、通風オープンにおいて110℃で終夜乾燥させられ、最後に、乾燥空気 (時間当たりかつ固体の重量 (グラム) 当たり2標準リットル) の流れの下、管式オープン中、以下の条件下に焼成工程が行われる：

10

20

30

40

50

- 室温から 500 までの 5 / 分での温度上昇；
- 500 での 2 時間の段階；
- 室温への低下。

【0107】

焼成済み触媒についての XRF によって測定された Pt の含有率は 0.19 重量 % であり、H₂ / O₂ アッセイによって測定されたその分散は 81 % であり、キャスタン・マイクロプローブによって測定されたその分配の係数は 0.98 である。透過電子顕微鏡法によって検査される触媒についての局所分析は、アルミナマトリクス中の種々の帯域上およびIZM-2 微結晶の種々の凝集体上で行われる。

【0108】

図 1 には、キャスタン・マイクロプローブによって得られた重量 % Al₂O₃ / (重量 % Al₂O₃ + 重量 % IZM-2) の局所比の関数としての白金の局所百分率における変化が示されている。局所的に、Pt の重量百分率は、アルミナの量が IZM-2 の量に対して増加するにつれて減少し、このことは、ゼオライト IZM-2 上の白金の優先的な沈着を反映している。それ故に、1 に向かう傾向にある重量 % Al₂O₃ / (重量 % Al₂O₃ + 重量 % IZM-2) 比について、すなわち、ゼオライト IZM-2 を全く含有しない分析された帯域について、白金の重量 % は、ゼロの値に向かう傾向にあることが観察される。

【0109】

(実施例 4 (本発明に合致する) : 異性化触媒 B の調製)

触媒 B は、ゼオライト IZM-2 と、白金と、アルミナマトリクスとを含む触媒である。この触媒の調製は、実施例 2 において調製された IZM-2 / アルミナ担体に、塩化白金テトラミン Pt (NH₃)₄C₁₂ および硝酸アンモニウム NH₄NO₃ を含有する水溶液を過剰含浸させることによって行われる。硝酸アンモニウムと白金との間のモル比は 1.20 である。溶液中の塩化白金テトラミンの濃度は 9.62 × 10⁻⁴ モル / L であり、硝酸アンモニウムの濃度は 1.15 × 10⁻¹ モル / L である。

【0110】

担体 20 g が用いられ、この担体の細孔容積は、蒸留水により満たされ、この固体は、熟成のため 1 時間にわたって室温で静置される。この固体は、次いで、三角フラスコ中の上記の含浸溶液 160 mL に浸漬され、次いで、その全体は、攪拌テーブル (100 rpm) 上、室温で 24 時間にわたって攪拌される。次いで、この含浸溶液は除去され、この固体は、蒸留水 320 mL によりリーンスされる。次いで、この固体は、通風オープンにおいて 110 で終夜乾燥させられ、最後に、乾燥空気 (時間当たりかつ固体の重量 (グラム) 当たり 2 標準リットル) の流れの下に、管状オープンにおいて以下の条件下に焼成工程が行われる：

- 室温から 500 への 5 / 分での温度上昇；
- 500 での 2 時間の段階；
- 室温への降下。

【0111】

焼成済み触媒についての XRF によって測定された Pt の含有率は 0.14 重量 % であり、H₂ / O₂ アッセイによって測定されたその分散は 76 % であり、キャスタン・マイクロプローブによって測定されたその分配の係数は 0.98 である。

【0112】

図 2 には、キャスタン・マイクロプローブによって得られた重量 % Al₂O₃ / (重量 % Al₂O₃ + 重量 % IZM-2) の局所比の関数としての白金の局所百分率における変化が示される。触媒 A の場合と同様に、局所的に、Pt の重量百分率は、IZM-2 の量に対してアルミナの量が増加するに従って減少し、このことは、ゼオライト IZM-2 上の白金の優先的な沈着を反映していることが留意される。

【0113】

(実施例 5 (本発明に合致しない) : 異性化触媒 C の調製)

10

20

30

40

50

触媒Cは、ゼオライトIZM-2と、白金と、アルミナマトリクスとを含む触媒である。この触媒の調製は、実施例2において調製されたIZM-2/アルミナ担体に、塩化白金テトラミンPt(NH₃)₄Cl₂を含有する水溶液を乾式含浸させることにより行われる。含浸溶液中にアンモニウム塩は存在しない。担体20gが典型的には用いられ、回転バレル(rotating barrel)において乾式含浸させられる。含浸の後、この固体は、熟成のため最短5時間にわたって試験所の空気中で静置され、次いで、オープン中110で終夜乾燥させられ、最後に、乾燥空気(時間当たりかつ固体の重量(グラム)当たり2標準リットル)の流れの下に、管状オープン中、以下の条件下に焼成工程が行われる：

- 室温から500への5/分の温度上昇；
- 500での2時間の段階；
- 室温への降温。

【0114】

焼成済み触媒についてのXRFによって測定されたPtの含有率は0.2重量%であり、H₂/O₂アッセイによって測定されたその分散は38%であり、キャスタン・マイクロプローブによって測定されたその分配の係数は0.62である。このPtは、それ故に、担体中に均質に分配されていない。担体上のPtの分配の非均質性により、担体上のPtの局在化を決定するためのキャスタン・マイクロプローブの使用は可能とならない。しかしながら、Jeol JEM2100F機上の走査型透過電子顕微鏡法による触媒の分析は、広角環状検出器(STEM-HAADF)と組み合わされて、ゼオライトIZM-2微結晶上の白金粒子の局在化を明らかにする。

【0115】

(実施例6(本発明に合致しない)：異性化触媒Dの調製)

触媒Dは、ゼオライトIZM-2と、白金と、アルミナマトリクスとを含む触媒である。この触媒の調製は、実施例2において調製されたIZM-2/アルミナ担体に、ヘキサクロロ白金酸を含有する水溶液を過剰含浸させることにより行われる。この溶液中のヘキサクロロ白金酸の濃度は、 2.55×10^{-3} モル/Lである。

【0116】

担体20gが用いられ、この担体の細孔容積は、蒸留水により満たされ、この固体は、熟成のため1時間にわたって室温で静置される。この固体は、次いで、三角フラスコ中の濃度 3.52×10^{-1} モル/Lの塩酸HCl溶液80mL中に浸漬され、次いで、その全体は、室温で1時間にわたって攪拌テーブル(100rpm)上で攪拌される。次いで、塩酸溶液は除去され、この固体は、上記のヘキサクロロ白金酸溶液80mL中に浸漬され、次いで、その全体は、室温で24時間にわたって攪拌テーブル(100rpm)上で攪拌される。次いで、含浸溶液は除去され、この固体は、蒸留水160mLによりリーンスされる。この固体は、次いで、通気オープンにおいて110で終夜乾燥させられ、最後に、乾燥空気(時間当たりかつ固体の重量(グラム)当たり2標準リットル)の流れの下に、管状オープンにおいて以下の条件下に焼成工程が行われる：

- 室温から500への5/分での温度上昇；
- 500での2時間の段階；
- 室温への降温。

【0117】

焼成済み触媒についてのXRFによって測定されたPtの含有率は0.20重量%であり、H₂/O₂アッセイによって測定されたその分散は83%であり、キャスタン・マイクロプローブによって測定されたその分配の係数は0.95である。図3には、キャスタン・マイクロプローブによって得られた重量%Al₂O₃/(重量%Al₂O₃+重量%IZM-2)の局所比の関数としての白金の局所重量百分率における変化が示される。触媒AおよびBとは対照的に、局所的に、Ptの重量百分率は、IZM-2の量に対してアルミナの量が増加するのに従って増加し、このことは、アルミナ上の白金の優先的沈着を反映していることが留意される。

【0118】

10

20

30

40

50

(実施例 7 (本発明に合致しない) : 異性化触媒 E の調製)

触媒 E は、ゼオライト I Z M - 2 と、白金と、アルミナマトリクスとを含む触媒である。この触媒の調製は、実施例 2 において調製された I Z M - 2 / アルミナ担体に、ヘキサクロロ白金酸を含有する水溶液を過剰含浸させることによって行われる。この溶液中のヘキサクロロ白金酸の濃度は、 1.28×10^{-3} モル / L である。

【0119】

担体 20 g が用いられ、この担体の細孔容積は、蒸留水により満たされ、この固体は、熟成のため 1 時間にわたって室温で静置される。この固体は、次いで、三角フラスコ中の濃度 3.52×10^{-1} モル / L の塩酸 H C 1 溶液 80 mL 中に浸漬され、次いで、その全体は、攪拌テーブル (100 rpm) 上、室温で 1 時間にわたって攪拌される。次いで、塩酸溶液は除去され、この固体は、上記のヘキサクロロ白金酸溶液 80 mL 中に浸漬され、次いで、その全体は、攪拌テーブル (100 rpm) 上、室温で 24 時間にわたって攪拌される。次いで含浸溶液は除去され、この固体は蒸留水 160 mL によりリーンスされる。この固体は、次いで、通気オーブンにおいて 110 で終夜乾燥させられ、最後に、乾燥空気 (時間当たりかつ固体の重量 (グラム) 当たり 2 標準リットル) の流れの下、管状オーブン中以下の条件下に焼成工程が行われる :

- 室温から 500 への 5 / 分での温度上昇 ;
- 500 での 2 時間の段階 ;
- 室温への降温。

【0120】

焼成済み触媒についての X R F によって測定された P t の含有率は 0.10 重量 % であり、H₂ / O₂ アッセイによって測定されたその分散は 80 % であり、キャスタン・マイクロプローブによって測定されたその分配の係数は 1.02 である。

【0121】

図 4 には、キャスタン・マイクロプローブによって得られた重量 % Al₂O₃ / (重量 % Al₂O₃ + 重量 % I Z M - 2) の局所比の関数としての白金の局所重量百分率における変化が示される。触媒 D の場合と同様に、局所的に、P t の重量百分率は、I Z M - 2 の量に対してアルミナの量が増加するのに従って増加し、このことは、アルミナ上の白金の優先的沈着を反映していることが留意される。

【0122】

(実施例 8 : パラフィン系供給原料の異性化における、本発明に合致する触媒 A および B および本発明に合致していない触媒 C、D および E の触媒特性の評価)

n - ヘキサデカンからなるパラフィン系供給原料の異性化において触媒を試験した。固定床反応器を用いかつ再循環を伴わない下降流で作動させてマイクロ単位で試験を行った。炭化水素ベースの流出物の分析は、ガスクロマトグラフィーによってオンラインで行われる。一旦ユニットに装填されたところで、触媒は、以下の条件下、窒素下に乾燥させる第 1 の工程を経る :

- 窒素流量 : 時間当たりかつ触媒の重量 (グラム) 当たり 2 標準リットル、
- 全圧 : 0.1 MPa、
- 室温から 150 への温度上昇率 : 5 / 分、
- 150 での 30 分にわたる段階。

【0123】

乾燥処理の後、窒素が水素と置き換えられ、高純度水素の流れの下の還元の工程が、次いで、以下の条件下に行われる :

- 水素流量 : 時間当たりかつ触媒の重量 (グラム) 当たり 5 標準リットル、
- 全圧 : 1.1 MPa、
- 150 から 450 への温度上昇率 : 5 / 分、
- 450 での 1 時間にわたる段階。

【0124】

還元工程の後、温度は、230 に下げられ、触媒は、以下の条件下に n - ヘキサデカ

10

20

30

40

50

ンと接触した状態に置かれる：

- 供給原料の空間速度は、時間当たりかつ触媒の重量（グラム）当たり n - ヘキサデカン 2 g である、
- 水素対 n - ヘキサデカンのモル比は 10 である、
- 全圧は 1.1 MPa である。

【0125】

転化率は、温度を変動させることによって改変される；各温度段階において、流出物の 2 回の分析が行われ、これにより、前記温度段階についての触媒性能を計算することおよび触媒性能の安定性を確認することが可能となる。典型的には、温度は、5 の温度段階で 230 と 350 との間で変動させられる。流出物の分析は、オンライン G C システムにより一体的に行われる。50 % の転化率に達するのに要求される温度は、触媒の活性の記述子として機能する一方で、得られたヘキサデカン異性体の最高収率は、触媒の異性化特性の記述子として機能する。

10

【0126】

表 1 には、それ故に、 n - ヘキサデカンの水素化転化における触媒の触媒性能が記録されている。本発明の方法により調製された A および B による触媒は、本発明に合致しない触媒より著しく高い活性を有することが観察される： n - ヘキサデカンの 50 % の転化率が、本発明に合致しない触媒 D および E についてより典型的には 13 ~ 15 低い温度について得られ、触媒 C について典型的には 21 ~ 22 より低い。さらに、本発明に合致する触媒 A および B により、 n - ヘキサデカン異性体の最高収率を達成することが可能となる。本発明の方法により調製された触媒 A および B は、それ故に、最良の活性および最良の異性化特性の両方を有する。

20

【0127】

【表 1】

表 1 : n - ヘキサデカンの水素化転化における触媒 A、B、C、D および E の触媒性能

触媒	A (合致)	B (合致)	C (非合致)	D (非合致)	E (非合致)
50 % の転化率 における温度 (°C)	254	255	276	269	268
異性体の最高収率 (重量%)	87	87	86	84	85

30

【図面の簡単な説明】

【0128】

【図 1】キャスタン・マイクロプローブによって得られた重量 % A_{1203} / (重量 % A_{1203} + 重量 % IZM - 2) の局所比の関数としての白金の局所百分率における変化を示す。

40

【図 2】キャスタン・マイクロプローブによって得られた重量 % A_{1203} / (重量 % A_{1203} + 重量 % IZM - 2) の局所比の関数としての白金の局所百分率における変化を示す。

【図 3】キャスタン・マイクロプローブによって得られた重量 % A_{1203} / (重量 % A_{1203} + 重量 % IZM - 2) の局所比の関数としての白金の局所重量百分率における変化を示す。

【図 4】キャスタン・マイクロプローブによって得られた重量 % A_{1203} / (重量 % A_{1203} + 重量 % IZM - 2) の局所比の関数としての白金の局所重量百分率における変化

50

を示す。

【図面】

【図 1】

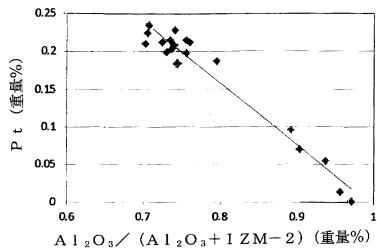


Figure 1: 本発明に合致する触媒Aについての重量% $Al_2O_3 / (Al_2O_3 + IZM-2)$ の局所比の関数としての局所重量%における変化

【図 2】

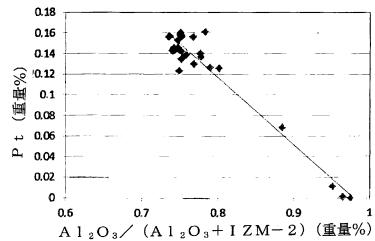


Figure 2: 本発明に合致する触媒Bについての重量% $Al_2O_3 / (Al_2O_3 + 重量% IZM-2)$ の局所比の関数としての局所重量%における変化

10

【図 3】

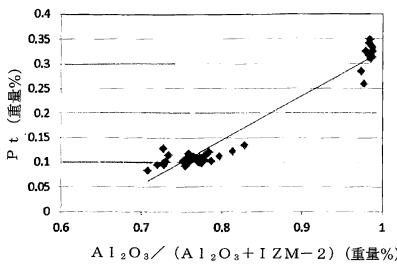


Figure 3: 本発明に合致しない触媒Dについての重量% $Al_2O_3 / (Al_2O_3 + IZM-2)$ の局所比の関数としての局所重量%における変化

【図 4】

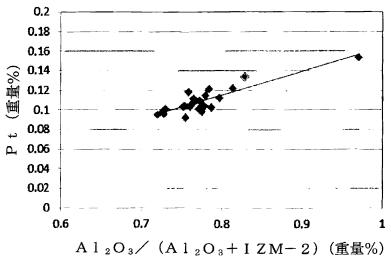


Figure 4: 本発明に合致しない触媒Eについての重量% $Al_2O_3 / (Al_2O_3 + IZM-2)$ の局所比の関数としての局所重量%における変化

20

30

40

50

フロントページの続き

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 米国特許出願公開第2013/0165730(US, A1)
特開平02-222727(JP, A)
米国特許出願公開第2011/0190562(US, A1)
特表平07-501042(JP, A)
特表2011-530396(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B01J 37/02
B01J 29/74
B01J 37/00
C10G 45/64
C10G 45/62