(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2017-525558
(P2017-525558A)
(43)公表日　平成29年9月7日(2017.9.7)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
B01J 33/00	***(2006.01)***	B01J	33/00	G	4G169
B01J 37/08	***(2006.01)***	B01J	37/08		
B01J 37/02	***(2006.01)***	B01J	37/02	301Z	
B01J 23/882	***(2006.01)***	B01J	23/882	M	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 21 頁）

(21)出願番号　特願2017-519954 (P2017-519954)
(86)(22)出願日　平成27年6月24日 (2015.6.24)
(85)翻訳文提出日　平成28年12月27日 (2016.12.27)
(86)国際出願番号　PCT/EP2015/064288
(87)国際公開番号　WO2015/197712
(87)国際公開日　平成27年12月30日 (2015.12.30)
(31)優先権主張番号　1456017
(32)優先日　平成26年6月27日 (2014.6.27)
(33)優先権主張国　フランス(FR)

(71)出願人　512021210
ユーレキャット　ソシエテ　アノニム
フランス　０７８００　ラ　ヴルト－スュール－ローヌ　アベニュー　マリー　キュリー　１２１　ゼドイ　ジャン　ジョレ
(74)代理人　100086771
弁理士　西島　孝喜
(74)代理人　100088694
弁理士　弟子丸　健
(74)代理人　100094569
弁理士　田中　伸一郎
(74)代理人　100084663
弁理士　箱田　篤
(74)代理人　100093300
弁理士　浅井　賢治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】触媒顆粒からのダストの排出を限定するための方法

(57)【要約】
本発明は、触媒顆粒からのダストの排出を限定するための方法に関する。前記方法は、以下の連続する２つの工程：触媒顆粒の熱処理を１００℃以上の温度で実施する第１の工程と、次いで、触媒顆粒を、固体状態で注入された４５℃以上の融点Ｔを有する１種または複数のコーティング材料と接触させることにより、触媒顆粒の表面をコーティングする第２の工程とを含み、前記第２の工程は、４０℃以上に留めたままにしながら、熱をさらに追加することなく、Ｔ－６０℃～Ｔ－１℃の温度において実施される。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
触媒顆粒からのダストの排出を限定するための方法であって、以下の連続する２つの工程：
－前記触媒顆粒の熱処理を１００℃以上の温度で実施するものである、第１の工程と、次いで、
－前記触媒顆粒を、固体状態で導入された４５℃以上の融点Ｔを有する１種または複数のコーティング材料と接触させることにより、前記触媒顆粒の表面のコーティングを実施するものである、第２の工程と
を含み、
前記第２の工程が、４０℃以上に留めたままにしながら、熱を新たに供給することなく、Ｔ－６０℃～Ｔ－１℃の範囲の温度で実施されることを特徴とする、方法。
【請求項２】
継続的に実施される、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記第２の工程が、一方では前記第１の工程に直接由来する触媒によって、かつ他方ではコーティング材料によって、継続的に原料供給されている無加熱の移動層において実施される、請求項１または２に記載の方法。
【請求項４】
前記第１の工程が、１２０℃～６５０℃、好ましくは１５０℃～５５０℃、さらに良好には２００℃～５００℃の範囲の温度で実施される、請求項１から３のいずれか１項に記載の方法。
【請求項５】
前記第１の工程が、触媒乾燥処理、触媒か焼処理および触媒再生処理から選択される、請求項１から４のいずれか１項に記載の方法。
【請求項６】
前記第２の工程が、Ｔ－５０℃～Ｔ－１℃の範囲、好ましくはＴ－４０℃～Ｔ－５℃の範囲の温度Ｔで実施される、請求項１から５のいずれか１項に記載の方法。
【請求項７】
前記第２の工程において使用される前記コーティング材料が、４５℃～１８０℃、好ましくは５０℃～１３０℃の範囲の融点Ｔを有する、請求項１から６のいずれか１項に記載の方法。
【請求項８】
前記コーティング材料が、鉱物ワックス、合成ワックス、天然ワックス、周囲温度で固体の脂肪酸、４５℃～１８０℃の範囲の融点Ｔを有するポリマーおよびこれらの混合物から選択される、請求項１から７のいずれか１項に記載の方法。
【請求項９】
前記コーティング材料が、５０℃～１３０℃の範囲の融点Ｔを有するポリマーから選択され、好ましくはポリエチレンから選択され、非常に特にポリエチレンワックスから選択される、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
前記コーティング材料が、粒子の形態であり、前記粒子の数平均直径が、前記触媒顆粒の数平均直径の３％以下である、請求項１から９のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１１】
前記第２の工程中に使用されるコーティング材料の合計量が、コーティングされた触媒の合計質量に対して、０．０５質量％～５質量％、好ましくは０．１質量％～３質量％、さらにより好ましくは０．３質量％～１質量％の範囲である、請求項１から１０のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１２】
前記第２の工程が、前記コーティング材料の層で、前記顆粒をその表面において覆うも

のであり、前記コーティング材料の層の平均厚さが、０．０１～１５μｍの範囲である、請求項１から１１までのいずれか１項に記載の方法。
【請求項１３】
前記コーティング材料の層の平均厚さが、０．０１～１０μｍ、好ましくは０．０２～５μｍ、より好適には０．０５～４μｍ、さらに良好には１～３．５μｍの範囲である、請求項１２に記載の方法。
【請求項１４】
前記触媒が、多孔質耐火性酸化物支持体を含む炭化水素の水素化変換用触媒であり、前記多孔質耐火性酸化物支持体の上に、ＶＩＩＩ族金属およびＶＩＢ族金属から選択される少なくとも１種の金属が堆積されている、請求項１から１３のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１５】
前記触媒支持体が、非晶質アルミナもしくは結晶性アルミナ、シリカまたはシリカ－アルミナから選択され、好ましくは、少なくとも３０質量％のアルミナ、より好適には少なくとも５０質量％のアルミナを含有する支持体である、請求項１４に記載の方法。
【請求項１６】
前記触媒が、アルミナベース支持体上に堆積された金属複合体ＣｏＭｏ、ＮｉＭｏ、ＮｉＷまたはＮｉＣｏＭｏを含有する触媒から選択される、請求項１４または１５に記載の方法。
【請求項１７】
前記触媒顆粒が、１～１０ｍｍ、好ましくは２～５ｍｍの範囲の最大数平均寸法を有する、請求項１から１６のいずれか１項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、触媒の取扱い中に顆粒の形態である触媒によって排出されるダストを限定することを特に目的とするプロセスに関する。
【背景技術】
【０００２】
当該の触媒は、限定するわけではないが例えば、特に石油精製、石油化学および化学の分野における、炭化水素処理プロセス、特に炭化水素ベース化合物を変換するためのプロセスで使用される触媒である。
製油所および／または石油化学プラントにおいて実施される炭化水素処理プロセスは、炭化水素分子の構造を改質すること、および／または炭化水素ベース留分から、特に硫黄含有化合物、窒素含有化合物、芳香族化合物および金属化合物等の望ましくない化合物を排除することを本質的に目的とする、一定数の処理を含む。非限定的な例として、ナフサ改質プロセス、水素化プロセスおよび水素化分解プロセス、ならびに水素化脱硫プロセス、水素化脱窒素プロセス、水素化脱酸素プロセス、水素化脱芳香族プロセスおよび水素化脱金属プロセス等の水素化処理プロセスとして公知のプロセスを挙げることができる。
【０００３】
当該の触媒は、気体状化合物を処理することもできる。したがって、本発明は、水蒸気改質工程を含む水素およびアンモニアの製造用のラインにおいて使用される触媒のすべてにも当てはまり、硫黄用ラインにおいて使用される触媒（クラウス触媒およびテールガス触媒）にも当てはまり、酸化触媒、脱水素化触媒およびアンモ酸化触媒のすべてにも当てはまる。
触媒を使用することができるプロセスの中には、水素の存在下で実施されるものもあるが、通常、水素化変換プロセスという総称的な用語によって表される。
上記プロセスの大部分は、「触媒顆粒（ｃａｔａｌｙｓｔ　ｇｒａｉｎ）」としても公知の粒子の形態である固体触媒を必要とする。この触媒顆粒は、元素周期表のＶＩＩＩ族の金属および元素周期表のＶＩＢ族の金属から選択される１種または複数の触媒活性な金

属が堆積された、１種または複数の耐火性無機酸化物をベースとした多孔質支持体を含む。

炭化水素処理反応の速度は、触媒の細孔中に配置された触媒部位に向けての炭化水素分子（しばしば、大きなサイズである）の拡散速度によって特に限定される。したがって、触媒部位は、利用できる状態に可能な限りしておくべきである。これこそが、製造業者が、可能な限り大きな比表面積および多孔度を有する触媒を調製するように努力した理由であるが、こうした努力の結果が、非常に小さなサイズの顆粒の形態の触媒である。

【０００４】

しかしながら、触媒顆粒のサイズは、あまりに小さくすべきでもなく、理由として、触媒顆粒のサイズがあまりに小さいと、それらの動作中の炭化水素処理反応器内における圧力降下（ΔＰ）の増進につながるという点がある。

したがって、製造業者は、触媒顆粒のサイズが小さくなるほど、触媒性能が高くなっていくが、反応器内での圧力降下も大きくなっていくという、相矛盾する２つの制約に対処しなければならない。

したがって、この種類のプロセスに関与する触媒は通常、一般に０．８～４ｍｍの範囲の平均直径および一般に２．５～５ｍｍの範囲の平均長さを有する、円筒形状または多葉形状（ｍｕｌｔｉｌｏｂａｌ　ｓｈａｐｅ）の顆粒の形態である。特定の用途において、球形形状の顆粒が使用されるが、こうした球形形状の顆粒の直径は一般に、１．５～５ｍｍである。

触媒顆粒を使用するプロセスにおいて生じるさらなる制約は、前記顆粒の機械的強度に関する。前記顆粒の機械的強度は、触媒顆粒の多孔度および比表面積が大きい場合さらに低下する。

しかしながら、触媒、特に触媒の輸送中および反応器内への触媒の装填中に触媒を取り扱うための動作は、「細粒」すなわちダストの形成を起こすことになる、顆粒どうしが互いに摩擦し合うまたは顆粒が壁に当たって摩擦される現象を発生させる。これらの摩擦力はまた、顆粒損耗現象も起こし、すなわち、摩擦、衝撃および／または圧潰による上記触媒顆粒の機械的摩耗も起こすが、この結果として、粒子の破壊および粒子のサイズの望ましくない減少がもたらされる。

【０００５】

現在、大量の触媒ダストの形成が、いくつかの課題を提起している。一方では、大量の触媒ダストの形成は、大量のダストにより装填の進行が目視によって監視できなくなる限り、顆粒の装填動作を大幅に複雑化するものであり、この結果、反応器内における触媒顆粒の正確で均一な分配を確実にできるようにするという目的で、ダスト雲が沈下するままになるように、規則的な間隔で装填動作を停止させることが必要になる。

さらに、このようなダストは、顆粒の取扱いを担当する操作者にとっての安全上の課題を提起する一方で、工業用地に存在するすべての人々にも同様に安全上の課題を提起する。このダストは、飛行することができるものであり、時折非常に大きな距離にわたって大気中で運搬され得るので、付近の居住者および周囲の環境にさらなる危険性をもたらす。

【０００６】

厳密には、ダストは、ミリメートルサイズの粒子からマイクロメートルサイズの粒子の範囲で、任意選択によりナノメートルサイズまでの、広範な粒径分布を一般に有する粒子からなる。

ミリメートルサイズのダストは、１ｍｍ未満のサイズを有し、または通常０．８ｍｍ未満のサイズを有する。

最小の粒子に関する次の種類のマイクロメートルサイズの粒子には、その毒性のため、特段の注目が寄せられている。これらは、そのサイズに基づいて分類されている（例えば、ＥＮ１２３４１規格およびＩＳＯ１０４７３：２０００規格を参照されたい）。区別は、以下のようになされている：

－　PM_{10}と呼ばれる粒子（１０μｍ未満のサイズ）、

－　$PM_{2.5}$と呼ばれる粒子（２．５μｍ未満のサイズ）および

－　$PM_{1.0}$と呼ばれる粒子（１μｍ未満のサイズ）。

【０００７】

これらの粒子は、１日から１週間の範囲の持続期間にわたって、空気中に懸濁した状態のままであり得る。２．５μｍのサイズより小さい場合、粒子は、吸入により肺胞に到達することができる。一般に、公衆衛生上の理由から、PM_{10}以下の粒子への住民の曝露には厳格な規制が存在する。

ＨＳＥ（衛生／安全／環境）の観点においてより悪影響を伴う現象が、今日ではナノスケール物質の存在に関連付けられている、不確実性である。ナノマテリアルという用語は、１００ナノメートル未満（すなわち、０．１μｍ未満）のサイズを有する粒子を含む化合物を表す。ナノマテリアルとしての分類対象の触媒は現在、欧州連合において様々なレベルで議論されている。触媒は、これらが貴金属をベースとした活性相であるか、周期表のＶＩ族およびＶＩＩＩ族の非貴金属をベースとした活性相であるかにかかわらず、一般にナノメートルスケールで分散されている活性相を本質的に有することに疑問の余地がない。さらに、これらの触媒のための支持体は、ナノメートルサイズの多孔度を有するように設計されており、しばしば、５ナノメートルから５０ナノメートルの間の細孔径も一緒に有するように設計されている。

【０００８】

健康への悪影響を伴う結果があり得る効果の１つは、触媒がしばしば、例えばコバルトおよびニッケル等の金属元素を含有することである。これらの元素は、その毒性のため、増々言及されるようになっている。したがって、例えば、コバルト元素、ニッケル元素、モリブデン元素、タングステン元素を含有する水素化処理触媒は、ダストの発生に起因した環境問題を提起する。より厳密には、水素化処理触媒は、およそ２質量％～５質量％の酸化コバルトまたは酸化ニッケルを含有するが、水素化触媒は、１０質量％～５０質量％のニッケルを含有することもあり得る。

【０００９】

衛生上、安全上および環境上の理由からダストの排出を限定する必要性の他にも、これらの触媒の取扱いを担当する人員の労働条件の快適さについても関心が寄せられている。これらの触媒の製品は、毒性をもつ可能性があることの他にも、その周囲を汚くするダストを排出する。

最後に、反応器内において、ミリメートルサイズおよびマイクロメートルサイズのダストを生成するこれらの現象は、望ましくない効果を反応器の正確な動作に及ぼすが、これらの現象は特に、圧力降下の著しい増進につながるが、こうした圧力降下の著しい増進は、触媒層の中を通る液体状または気体状流体の正確な通過に不利である。圧力損失によるプラントの操業停止は、精製／石油化学における反応器を最終的に操業停止することになる主要な原因の１つである。したがって、圧力降下の発生を低減するのに役立つことができる何らかの方策は、非常に有益である。

したがって、上記で展開させてきたすべての理由からは、一般に触媒顆粒の取扱い中および輸送中、特に触媒顆粒が工業的に使用される反応器内への触媒顆粒の装填中に生成されるダストが触媒顆粒から排出されるという現象を可能な限り低減し、または完全に排除さえすることが、望ましい。

【００１０】

様々な手段によって触媒顆粒の機械的強度を増大させることを本質的に目的とする解決法が、触媒の製造業者によって提案されてきた。

１つの解決法は、顆粒のサイズを増大させるものであるが、こうした顆粒のサイズの増大は通常、触媒の活性を損なうように行われる。

他の解決法も、触媒顆粒の機械的強度を増大させるために、従来技術において提案されてきた。

したがって、米国特許第２，９７６，２５３号は、取扱い中の触媒の損耗を回避し、触媒の損耗に起因した圧力降下を反応器内において予防するための方法について記述しているが、この方法は、C_2からC_8のモノオレフィンから得られた樹脂ポリマーのフィルムに

よって各触媒顆粒をコーティングし、次いで、触媒の使用中に排除するものである。触媒顆粒上のポリマーフィルムの厚さは、２５～１００μｍの範囲である。

【００１１】

特許出願ＥＰ２０００２０６は、フィッシャー－トロプシュ合成用に意図された触媒の保護に関しており、１つまたは複数のワックスを触媒に添加することによって触媒を強化することを提案している。使用されるワックスもまた、触媒の細孔中に存在するが、この文献は、触媒粒子の外側皮膜について記述していない。

米国特許第４，５２６，８７７号および米国特許第５，３０２，５６６号等の他の文献は、恒久的な皮膜によって触媒を保護することを提案している。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１２】

しかしながら、従来技術において提案されてきた解決法は、触媒の損耗および触媒の装填中におけるダストの形成を大部分低減できるようにするものの、本出願人は、これらの解決法が、さらなる課題を発生させることを観察した。

厳密には、触媒顆粒の外面上に比較的厚い層として存在する保護材が、２つの主要な欠点を発生させる。

第１の欠点は、この層によって占有される空間が、顆粒の有効直径を大幅に増大させ、したがって各顆粒によって占有される容積も大幅に増大させることである。したがって、装填すべき反応器の容積は、必然的に限定され、保護材によって部分的に占有されるコーティングされた触媒の場合は、触媒層の厚さが大きいとき、さらにいっそう限定される。したがって、触媒層の性能は、活物質の量に比例するため、皮膜層があまりにも大きい場合に著しく低下する恐れがあるが、このような低下は許容されない。さらに、触媒層の排除中には、この層によって占有される容積が空けられる。この占有容積が大きい場合は、触媒層が修正されるが、この結果として、触媒層の中を通って循環するフィードストックにとって好適な経路の発生が可能になってしまい、こうした経路は、反応器中の触媒層の中を通るフィードストックの完全な分配の要件とは真逆であり、プラントの性能にとって特に有害であると判明している。

【００１３】

第２の欠点は、プラントの始動段階中に保護材の層を排除することの困難さである。この材料は、例えば、溶融することまたはフィードストック中に溶解させることによって排除することができるが、この材料は後で、高圧または低圧で動作する反応器、交換ライン、分離器等の下流側の回路内に運搬されることになる。保護材が下流側の回路の１つまたは複数の地点に堆積されるという、著しい危険性が存在するが、こうした堆積は、下流側の処理設備の効率を限定させる恐れがあり、またはそれらの一部を閉塞させてしまう危険性さえも存在する。保護材の量が多くなるほど、危険性が高まっていく。

【００１４】

したがって、本出願人は、反応器内で排除されるように意図された相当な量の保護材を触媒が含む場合、この結果として、反応器の下流側で多かれ少なかれ分解されることになる保護材からできた大型の堆積物が発生することを観察した。したがって、例えば、これらの技法において使用されるパラフィンワックスおよびポリエチレンワックスは一般に、比較的低温において炭化水素中にあまり溶けず、この結果、特に反応器の出口の熱交換器内での望ましくない堆積物につながる。したがって、例えば３質量％のワックスの保護層によって覆われた７０ｔの触媒層の場合、保護層の排除は、２ｔ程度のワックスを排除しなければならなくなり、プロセスが大幅に複雑化する。

最後に、さらなる課題が、保護材が触媒の空隙中に存在する場合に出現し得る。この場合、保護材の完全な排除は、さらにいっそう困難であり、このため、この材料が細孔から完全に排除されない場合、触媒の活性の喪失をもたらす恐れがある。

本発明は、従来技術による方法の欠点を解決できるようにしながら、顆粒の形態の触媒の取扱い中にダストの排出を限定するための改良方法を提案することを目的とする。

したがって、本発明の目的は、触媒顆粒の機械的強度を向上すること自体ではなく、マイクロメートルサイズのダスト、特に微粒子の形成を非常に著しく低減することである。
本発明は、満足な機械的強度、特に良好な破壊強度および圧潰強度を有するが取扱い中に微細ダストを発生させる、触媒顆粒に特に当てはまる。
【課題を解決するための手段】
【００１５】
本出願人は、この目的が、触媒顆粒が熱処理の直後に特定の温度条件下で固体コーティング材料と接触するプロセスによって達成されることを発見した。
したがって、本発明の一主題は、触媒顆粒からのダストの排出を限定するためのプロセスであって、以下の連続する２つの工程：
－触媒顆粒の熱処理を１００℃以上の温度で実施するものである、第１の工程と、次いで、
－触媒顆粒を、固体状態で導入された４５℃以上の融点Ｔを有する１種または複数のコーティング材料と接触させることにより、触媒顆粒の表面のコーティングを実施するものである、第２の工程と
を含み、
前記第２の工程が、４０℃以上に留めたままにしながら、熱を新たに供給することなく、Ｔ－６０℃～Ｔ－１℃の範囲の温度において実施される、プロセスである。
【００１６】
したがって、本発明は、触媒の熱処理を実施した後、固体状態で導入された材料を使用してコーティングする工程を行うものであり、触媒と前記材料とを接触させることが、前記材料の溶融温度Ｔに対して１℃～６０℃低い温度で実施されるものである。
【００１７】
第２の工程は、熱をさらに供給することなく実施されるが、コーティングを実施するために必要な熱は、第１の工程からの高温触媒によってのみ供給される。
これらの条件は、触媒顆粒の表面のコーティングを、材料がこの触媒の細孔中に浸透することなく可能にする。
本発明によるプロセスは、触媒の取扱い動作中、特に工業プラントの反応器への触媒の装填中にダスト、特にマイクロメートルサイズの粒子を含有するダストの形成を非常に著しく低減できるようにする。本プロセスは、これらの触媒の取扱いを操作者にとってより容易なものにし、非常に小さなサイズの粒子の存在によって誘起される操作者および操作者の周囲への危険性も低減する。
【００１８】
さらに、本出願人は、本発明によるプロセスが、コーティングされた形態の触媒顆粒の装填に起因した活性の大幅な喪失を伴うことなく、プラントの非常に良好な効率を保持できるようにすることを発見した。
厳密には、本発明によるプロセスは、非常に少量のコーティング材料を使用した場合でさえも特に効果的であることが判明している。本プロセスは、特に薄い皮膜層を触媒の表面に得ることを可能にする。このことは、反応器の良好な装填密度を保持すること、および大量の保護材の排除に関連付けられた課題を著しく低減することを可能にする。
さらに、本発明による材料の層は、皮膜層が表面的なものでしかない場合で、コーティング材料が触媒の細孔中に浸透していなかった場合、さらにいっそう迅速かつ効果的に（例えば、触媒が使用されるプラントの始動中にフィードストックと接触して）排除される。この結果、触媒の活性部位のすべてに迅速に到達するようにフィードストックを処理することができるようになる。
【発明を実施するための形態】
【００１９】
「フィードストック」という用語は好ましくは、７５℃～６５０℃までにわたる範囲の大気圧における沸騰範囲を一般的に有し、液体状状態または気体状状態の触媒と接触し得る、炭化水素留分を表す。「フィードストック」という用語は、非限定的な例として酸素

、窒素、水、一酸化炭素、メタン、アンモニア、硫化水素、二酸化硫黄等の様々な気体状化合物も同様に表し得る。

本発明によるプロセスは、顆粒の形態の任意の固体触媒、限定するわけではないが例えば、特に石油精製分野および石油化学分野において炭化水素フィードストックを処理するために意図された触媒にも適用され得る。

本プロセスは、炭化水素の水素化変換用触媒に非常に特に当てはまる。顆粒の形態のこれらの触媒は、ＶＩＩＩ族金属およびＶＩＢ族金属から選択される少なくとも１種の金属がその上に堆積された多孔質耐火性酸化物支持体を含む。

好ましくは、触媒は、例えばコバルト、ニッケル、鉄、パラジウム、白金等、元素周期表のＶＩＩＩ族の少なくとも１種の金属を含有する。これらの金属は、例えばモリブデン、タングステン、クロム等、ＶＩＢ族の少なくとも１種の金属と組み合わせてもよい。ＶＩＩＩ族金属または金属の含量は一般に、未コーティング触媒の合計質量に対して０．１質量％から２０質量％の間であり、時折、最大５０質量％であることもある。ＶＩＢ族金属または金属の含量は一般に、触媒（未コーティング加工形態）の合計質量に対して３質量％から３０質量％の間である。

【００２０】

好ましくは、触媒のための支持体は、非晶質アルミナもしくは結晶性アルミナ、シリカまたはシリカ－アルミナ（ゼオライト）から選択される。より好適には、支持体は、少なくとも３０質量％、さらに良好には少なくとも５０質量％のアルミナを含有する。

本発明によるプロセスは、アルミナベース支持体上に堆積された金属複合体ＣｏＭｏ、ＮｉＭｏ、ＮｉＷまたはＮｉＣｏＭｏを含有する触媒を処理するために特に適している。

これらの触媒は、有機添加剤およびハロゲン化化合物、ホウ素含有化合物またはリン含有化合物等の１種または複数の添加剤を含有し得る。

【００２１】

これらの触媒は、好適には球形形状、円筒形状または多葉形状の顆粒の形態である。

本発明は、最大数平均寸法が１～１０ｍｍ、好ましくは２～５ｍｍの範囲である触媒顆粒に非常に特に当てはまる。

触媒顆粒の最大数平均寸法は、当業者に周知の方法によって判定することができ、特にビデオ式粒径分析によってまたはノギスを使用して判定することができる。ＲＥＴＳＣＨによって開発されたＣＡＭＳＩＺＥＲビデオ式粒径分析計が、一般的に使用され得る。

本発明において使用される触媒は一般的に、ＢＥＴ法によって測定して１００～３００m^2／ｇの範囲の比表面積、窒素吸着によって判定して０．２０～１ｍｌ／ｇの範囲の細孔容積および窒素吸着によって判定して７～２０ｎｍの範囲の平均細孔径を有する。

本発明によるプロセスは、新しい触媒、すなわち、まったく使用されていない触媒にも当てはまり、再生済み触媒、すなわち、当該触媒が再使用可能になる活性レベルにまで当該触媒を回復させるために、該触媒を炭素ベース残留物（コークス）から剥離させるという目的で再生された、使用済み触媒にも当てはまる。再生プロセスは特に、コークスを燃焼させる第１の工程と、１種または複数の添加剤、特に有機添加剤を触媒に含侵させた後に乾燥させることからなる第２の工程との、２つの工程によって実施することができる。第２の工程は時折、「賦活」と呼ばれることもある。

【００２２】

好ましい一実施形態によれば、本発明によるプロセスは、継続的に実施される。

好ましくは、第２の工程は、第１の工程の直後であり、すなわち、本発明による２つの工程は、中断なしで連結されており、特に、これらの２つの工程間にさらなる処理工程を挟まずに連結されている。

２つの工程が実施される容器間またはデバイス間の触媒の任意選択による搬送（または輸送）が、さらなる処理を構成するものだと考えられないことには、留意すべきである。

同様に、２つの工程間の触媒の任意選択による冷却は、さらなる処理を構成するものだと考えられない。このような冷却は、能動的であっても受動的（すなわち、触媒の温度が、単に低下するままにされる）であってもよいが、第１の工程の終了時における触媒の温

度がＴ－１℃より高い場合で、Ｔがコーティング材料の融点であるときに必要であると判明することもある。冷却は、単に上記の２つの工程間に触媒を搬送することによって達成することができる。

【００２３】

特に好ましい一実施形態において、前記第２の工程は、一方としての第１の工程に直接由来する触媒と、他方としてのコーティング材料とによって継続的に原料供給されている、無加熱の移動層システムにおいて実施される。

本発明によるプロセスの第１の工程は、１００℃以上の温度における触媒顆粒の熱処理からなる。

好ましくは、この第１の工程は、１２０℃～６５０℃、より好適には１５０℃～５５０℃、さらに良好には２００℃～５００℃までの範囲の温度で実施される。

本発明によれば、「熱処理」という表現は、この触媒を加熱するものであり、または触媒の加熱を含む触媒への何らかの処理を表す。

したがって、前記第１の工程は、触媒の簡便な加熱からなり得る。

第１の工程は、例えば前記触媒を製造するためのプロセスの終了時に実施される、触媒の乾燥処理またはか焼処理からなることもあり得る。

この実施形態は、従来の触媒製造プロセスへの本発明によるプロセスの統合を可能にするため、特に有利であり、製造プロセスの最後の工程はやはり、本発明によるプロセスの第１の工程でもある。この結果、保護された状態の新しい触媒が、直接得られる。

【００２４】

上記実施形態もまた、触媒の調製の終了時に実施された熱処理中に供給された熱を有利に回収し、この回収された熱を触媒の保護のために使用できるようにする。

【００２５】

使用済み触媒の場合、本発明によるプロセスの第１の工程は、触媒再生処理からなることもあり得る。

実際、使用済み触媒は一般に、触媒顆粒の表面および細孔中に存在する汚染物質（重質炭化水素、コークスまたは他の不純物）を排除するように意図された熱処理によって再生される。

再生が、触媒顆粒の空隙中に１種または複数の添加剤、特に有機添加剤を堆積させた後に乾燥させるものである、第２の工程（しばしば、賦活と呼ばれる）を含む場合、本発明によるプロセスの第１の工程は有利なことに、この乾燥工程に相当し得る。

この実施形態もまた、従来の触媒再生プロセスへの本発明によるプロセスの統合を可能にするため、非常に有利であり、再生プロセスの最後の工程はやはり、本発明によるプロセスの第１の工程でもある。この結果、保護された状態の再生済み触媒が、直接得られる。

【００２６】

上記実施形態もまた、再生の目的のために実施された熱処理中に供給された熱を有利に回収し、この回収された熱を触媒の保護のために使用できるようにする。

触媒のコーティングが顆粒を溶融状態の材料と接触させることによって実施される従来技術において記述されたプロセスの大部分とは異なり、上記のように、本発明によるプロセスの第２の工程は、触媒顆粒を、固体状態で導入された１種または複数のコーティング材料と接触させることによって実施される。

この第２の工程は、２つの評価基準を満たさなければならない温度で実施される。

第１に、上記温度は、４０℃以上でなければならない。このことは、温度が、コーティング材料による触媒顆粒の効果的なコーティングを可能にするのに十分なほど高いことを保証する。

第２に、上記温度は、Ｔ－６０℃～Ｔ－１℃にわたる範囲でなければならず、このことは、コーティング材料の溶融温度Ｔより低くなければならない（１℃～６０℃の範囲でなければならない）ことを意味する。これらの条件は、触媒顆粒の表面に最適な皮膜を得ることを可能にする。

好ましくは、第２の工程は、Ｔ－５０℃～Ｔ－１℃の範囲（コーティング材料の溶融温度Ｔより１℃～５０℃の範囲で低い温度）、より好適にはＴ－４０℃～Ｔ－５℃の範囲（コーティング材料の溶融温度Ｔより５℃～４０℃の範囲で低い温度）の温度Ｔで実施される。

【００２７】

最後に、本発明によれば、第２の工程は、新たな熱の供給なしで実施される。

このことは、加熱が、この工程中に実施されず、十分な温度を得るために必要な熱が、第１の工程から直接生じた高温触媒のみによって供給されることを意味している。したがって、コーティング材料または材料はしばしば、第１の工程から生じた高温触媒と接触して軟化し、この結果、顆粒をコーティングする。

したがって、第２の工程の温度は、以下パラメータのうちの１つおよび／または残りを調節することによって制御することができる：流入してくる触媒の温度（およびこの結果としての、第１の工程が実施された温度）、触媒および導入されたコーティング材料のそれぞれの量、ならびに導入されたときのコーティング材料の温度。

上記のように、本発明において使用されるコーティング材料は、４５℃以上の融点を有する。

「融点」という表現は、大気圧における前記材料の溶融温度を表す。

それ自体公知の方法で、コーティング材料の融点は、ＭＥＴＴＬＥＲによりＤＳＣ３０の名称で販売されている熱量計等の示差走査熱量計（ＤＳＣ）を使用して、１分当たり５℃または１０℃の温度上昇によって測定することができる。考えられる融点は、サーモグラムにおいて最大の吸熱ピークの温度に対応する地点である。

好ましくは、使用されるコーティング材料は、４５℃～１８０℃、好ましくは５０℃～１３０℃の範囲の融点を有する。

【００２８】

本発明によるプロセスの実施のために非常に特に適したコーティング材料は、鉱物ワックス、合成ワックス、天然ワックス、周囲温度（２３℃）で固体の脂肪酸、４５℃～１８０℃の範囲の融点Ｔを有するポリマーおよびこれらの混合物から選択される。

「鉱物ワックス」という表現は、石油製品の精製に由来したもの等のパラフィンワックスを特に表す。

合成ワックスの中では、ポリエチレンワックス等の合成パラフィンワックスを特に挙げることができる。

「天然ワックス」という表現は、動物性ワックスおよび植物性ワックスを特に表す。適切な植物性ワックスは例えば、蜜蝋およびカルナウバ蝋である。

周囲温度（２３℃）で固体である脂肪酸の中では、ステアリン酸およびパルミチン酸を特に挙げることができる。

使用することができるポリマーは好ましくは、５０℃～１３０℃の範囲の融点Ｔを有する。それらは特に、ポリエチレンおよびポリプロピレンから選択することができる。

【００２９】

ポリエチレン、特にポリエチレンワックスを使用することが、特に好ましい。

本発明の好ましい一実施形態によれば、コーティング材料は、粒子の形態である。これらの粒子は、２００μｍ以下、好ましくは１５０μｍ以下、より好適には５０μｍ以下、さらに良好には１０μｍ以下の数平均直径を有する。

特に好ましい一実施形態によれば、コーティング材料は、触媒顆粒の数平均直径に対して３％以下の数平均直径の粒子の形態である。

触媒顆粒の数平均直径は、当業者に周知の方法、特にビデオ式粒径分析によって判定することができる。

コーティング材料の粒子の数平均直径は、ＩＳＯ１３３２０：２００９規格に従って規定されたレーザー回折式粒径分析法によって判定することができる。

本発明によれば、第２の工程中に使用されるコーティング材料の合計量は特に、コーティングされた触媒の合計質量に対して０．０５質量％～５質量％、好ましくは０．１質量

％～３質量％、さらにより好ましくは０．３質量％～１質量％であり得る。
ここで、コーティングされた触媒の合計質量は、最終的に得られた触媒の質量、すなわち、第２の工程の終了時にコーティング材料の層によって覆われた触媒の質量を表す。
【００３０】
上記のように、第２の工程は、触媒顆粒のコーティングを実施するものであり、すなわち、第２の工程は、コーティング材料の層によって顆粒のその表面を覆うものである。
このコーティング材料の層は、（特に、すべての顆粒についておよび各顆粒の表面における同一の厚さに関して）完全に均一である必要はない。
上記のコーティング材料の層が可能な限り薄いことと、上記のコーティング材料の層が表面的なもののままであること、すなわち、コーティング材料が触媒の細孔中に浸透しないこととが、特に重要である。
好ましくは、第２の工程は、０．０１～１５μｍの範囲の平均厚さのコーティング材料の層によって顆粒のその表面を覆うものである。より好適には、コーティング材料の層の平均厚さは、０．０１～１０μｍ、より好適には０．０２～５μｍ、さらにより好適には０．０５～４μｍ、さらに良好には１～３．５μｍの範囲である。
本発明によるプロセスの特に顕著な利点の１つは、本プロセスが、特に薄いコーティング材料の層を触媒顆粒の表面に得ることを可能にするという点である。
触媒顆粒を覆っているコーティング材料の層の平均厚さは、走査型電子顕微鏡法によって判定することができる。
この厚さは、第２の工程のパラメータ、特に、触媒顆粒の量に対する添加されるコーティング材料の量と、この第２の工程が実施される温度とを調節することによって制御することができる。
【００３１】
第２の工程の終了時、触媒顆粒は必要に応じて、薄い皮膜層を不都合に改変しないような適度な温度において、例えば野外、または空気もしくは任意の他の適切な気体の気体流の存在下で乾燥させてもよい。
触媒粒子の脱保護は好ましくは、触媒粒子が使用される反応器内に触媒粒子が装填されたらすぐに実施される。
上記脱保護は、粒子の表面に存在する材料の層が排除される条件下に触媒を置くことによって実施される。
特に好ましくは、コーティング材料は、触媒が使用される反応器の始動中に、このコーティング材料がフィードストックと自然に接触した状態で排除されるように選択される。この実施形態は、反応器の始動時に、触媒の脱保護を特に簡便かつ経済的に実施することを可能にする。
以下の実施例は、純粋に本発明の説明として示している。
【実施例】
【００３２】
（触媒のキャラクタリゼーションのために使用される方法）
以下の実施例において記述された触媒Ａ～Ｈの機械的強度特性を、触媒の衝撃強度をキャラクタリゼーションすることになる触媒の損耗を判定するための試験に従って評価した。
このパラメータは、ＡＳＴＭ　Ｄ－４０５８規格に記載の原理に従って５０ｇの触媒試料について判定したが、この原理は、反らせ板（ドラムの内壁に溶接されたシート状金属板）とその母線上に装着された円筒形ドラムに触媒試料を入れ、次いでカバーを用いてドラムを閉じた後、３０分の持続期間にわたってこの組立体を回転させ、次いで触媒試料が受けた質量減少を、生成した細粒を排除するために２０番（０．８５ｍｍ）スクリーンによってスクリーニングすることによって測定するものである。次いで、生成した細粒の質量百分率を計算する。
この試験は、破損部および細粒を発生させることになる触媒粒子の逐次的な降下のシミュレートを可能にする。

さらに、触媒Ａ、Ｂ、ＧおよびＨの水素化脱硫活性を、パイロットプラントにおいて判定した。

使用したフィードストックは、以下の特性を有する「直留」ガスオイルだった。

【表１】

硫黄含量(質量ppm)	11600
窒素含量(質量ppm)	199
密度(g/mL)	0.859

各試料に関しては、試験のために使用した触媒の体積が、１０ｍＬだった。

【００３３】

実際の水素化脱硫試験前には、各触媒試料を、３時間の湿潤期間後に、ジメチルジスルフィド（ＤＭＤＳ）を使用して２．５質量％の硫黄が添加されていたガスオイルによって周囲温度において硫化させることによって活性化した。硫化手順は、$3h^{-1}$の時間空間速度（ＨＳＶ）、２００（ＮＬ／時間）／（Ｌ／時間）のH_2／添加剤添加済みガスオイル比および３ＭＰａ（３０ｂａｒ）の合計圧力にした状態で実施した。２０℃～２５０℃の第１の昇温は、３０℃／時間で進行させ、続いて８時間２５０℃に保持することによって実施した。次いで、２５０℃～３２０℃の第２の昇温を２０℃／時間で実施し、続いて５時間３２０℃に保持した。

次いで試験フィードストックを、実際の試験を開始するために注入した。試験条件は、以下のとおりだった：　４ＭＰａ（４０ｂａｒ）の圧力、３００のH_2／ガスオイル比、ＨＳＶ＝$2h^{-1}$、３４０℃～３５０℃の温度。

フィードストックの硫黄含量を、プラントの出口において紫外蛍光法式分析装置によって測定した。脱硫反応の見かけの定数を、以下の式Ｅ１に従って計算した。

【数１】

$$K_v = \left(\frac{1}{\alpha - 1}\right)\left(\frac{1}{S^{\alpha-1}} - \frac{1}{S_0^{\alpha-1}}\right) * HSV \qquad \text{(E1)}$$

式中、

K_v＝見かけの反応定数

α＝反応次数（１．２に等しいと考えられる）

Ｓ＝廃液の硫黄含量

S_0＝フィードストックの硫黄含量

ＨＳＶ＝液体フィードストックの時間空間速度

【００３４】

各試料の性能を、基準触媒の性能に対して評価した。この評価に関しては、相対体積活性（ＲＶＡ）を、以下の式Ｅ２に従って計算した。

【数２】

$$RVA = \frac{Kv\ (\text{試料})}{Kv\ (\text{基準})}\ \text{x}\ 100 \qquad \text{(E2)}$$

基準として、１００のK_v値は、未コーティング加工触媒Ａに起因していた。

最後に、触媒Ａ～Ｈによるダストの形成を、ＤＩＮ５５９９２－１規格の記述に従って以下のように判定した。

【００３５】

使用した装置は、反復的な降下を起こすことによってダストを発生させることを可能にする、反らせ板（ドラムの内壁に溶接されたシート状金属板）と装着された回転シリンダーからなる。シリンダーが回転しているとき、シリンダーは、所与の流量の空気流によってスイープされており、この結果、ダストの搬送が可能になる。この空気流は、最も微細

な粒子のみを保持することを可能にする長いガラス管を通過するが、最も粗大な粒子は、管の底部に堆積される。次いで空気流を、懸濁しているすべての粒子を捕集するためにダストフィルター経由で送り込む。０．８５ｍｍ未満のすべての粒子を測定する損耗試験とは異なり、この試験は、最も長い時間にわたって空気中に懸濁したままとなる粒子である、吸入すると有害な粒子のみを定量化できるようにする。これらのサイズは一般に、１０μｍ未満である。

ダストの形成を定量化するためには、３回の測定が少なくとも実施される。１回の分析は、１００ｇ（＋／－　１ｇ）の触媒を必要とするが、この触媒は、１０ｍｇ以下になるように精確に秤量すべきである。ダストフィルターは、１ｍｇ以下になるように秤量した後、装置に据え付けるべきである。次いで触媒をシリンダー内に装填し、装置を、３０ｒｐｍのシリンダー回転速度および２０Ｌ／分の空気流量において５分間始動させた。測定の終了時に、フィルターを精確に秤量する（＋／－　１ｍｇ）。測定の前後の質量の差異が、１００ｇの触媒に関して発生したダストの質量を直接与える。

【００３６】

以下の実施例を、触媒Ａと表されている基準触媒を使用して実施した。

触媒Ａは、アルミナ支持体上の２０質量％のMoO_3および５質量％のＣｏＯを含有し、１．３ｍｍの数平均直径および３．２ｍｍの数平均長さを有する円筒形状の押出成形品の形態である、再生済み商業用水素化処理触媒である。

触媒Ａは、１．８％の損耗、２１ｍｇ／１００ｇのＰＭ１０型微細ダストの発生およびＲＶＡ活性＝１００％を有する。

【００３７】

（比較例１：（工程１のみ、本発明によらない））

触媒Ａを、以下のように処理した。

１ｋｇの触媒を、４ｒｐｍの回転速度で３リットルの容積を有するステンレス鋼ドラムに入れる。触媒の温度を１４０℃に上げて、乾燥／活性化工程または再生処理の出来高をシミュレートするために、次いで熱風流を３０分間触媒に向かって送り込み、次いで空気流を停止させ、触媒を放置して、周囲温度に冷却する。このようにして得られた触媒は、触媒Ｂと表されている。

触媒Ｂは、１．９％の損耗、２２ｍｇ／１００ｇのＰＭ１０型微細ダストの発生およびＲＶＡ活性＝１０１％を有する。

この例は、工程１は、工程２中の熱の供給が後で必要とされるものの、それ自体が触媒の損耗、ダストおよび活性に著しい影響を与えることはないことを示している。

【００３８】

（比較例２：（低温において工程１＋工程２、本発明によらない））

触媒Ａを、以下のように処理した。

１ｋｇの触媒を、４ｒｐｍの回転速度で３リットルの容積を有するステンレス鋼ドラムに入れる。触媒の温度を１４０℃に上げて、乾燥／活性化工程または再生処理の出来高をシミュレートするために、次いで熱風流を触媒に向かって送り込む。

次いで触媒層を放置して、３０℃の温度に到達するまで冷却し、次いで５ｇの微粒化合成ワックス（５μｍの粒径を有しており、ＭｉｃｒｏＰｏｗｄｅｒｓによりＭＰ－６２０ＸＸＦの呼称で販売されており、融点１１５℃）をドラムに添加した。混合物を３０分間均一化し、次いで周囲温度に冷却する。混合物は依然として細粒を含有するため、これらを２０番（０．８５ｍｍ）スクリーンによってスクリーニングし、本発明によらない触媒Ｃを得る。

触媒Ｃの分析は、触媒Ｃが、０．１質量％未満のワックスに対応する０．１質量％未満の炭素を含有することを示している。

走査型電子顕微鏡を用いた観察によると、触媒Ｃの顆粒はその表面にワックスを有さず、または非常にわずかのワックスしか有さない（測定可能でない）。

触媒Ｃは、１．８％の損耗および１９ｍｇ／１００ｇのＰＭ１０型微細ダストの発生を有する。

この例は、本発明によって請求されている温度範囲が重要であること、および所望の効果が、１１５℃の融点を有するワックスの場合に３０℃で得られないことを示している。

【００３９】

（比較例３：（融点より高くして工程１＋工程２、本発明によらない））

触媒Ａを、以下のように処理した。

１ｋｇの触媒を、４ｒｐｍの回転速度で３リットルの容積を有するステンレス鋼ドラムに入れる。触媒の温度を１４０℃に上げて、乾燥／活性化工程または再生処理の出来高をシミュレートするために、次いで熱風流を３０分間触媒に向かって送り込み、次いで空気流を停止させる。

触媒層の冷却のために待機することなく、５ｇの微粒化合成ワックス（５μｍの粒径を有しており、ＭｉｃｒｏＰｏｗｄｅｒｓによりＭＰ－６２０ＸＸＦの呼称で販売されており、融点１１５℃）をすぐに、１４０℃においてドラムに添加する。このようにして混合物を３０分間均一化し、次いで、本発明によらないコーティングされた触媒Ｄを得るために周囲温度に冷却する。

触媒Ｄの分析は、触媒Ｄが、０．５質量％のワックスに対応する０．４質量％の炭素を含有することを示している。

走査型電子顕微鏡法によって観察したとき、触媒Ｄの顆粒は、純然たるワックスの層によってその表面を覆われているわけではなく、理由として、このワックスが空隙中に少なくとも部分的に存在するという点がある。

触媒Ｄは、０．９％の損耗および９ｍｇ／１００ｇのＰＭ１０型微細ダストの発生を有する。

この例自体もまた、本発明によって請求されている温度範囲が重要であること、および所望の効果が、第２の工程がコーティング材料の融点Ｔより高い温度で（ここで、１１５℃の融点を有するワックスの場合だと１４０℃で）実施されたときに得られないことを示している。

【００４０】

（実施例４：（本発明による））

触媒Ａを、以下のように処理した。

１ｋｇの触媒を、４ｒｐｍの回転速度で３リットルの容積を有するステンレス鋼ドラムに入れる。触媒の温度を１４０℃に上げて、乾燥／活性化工程または再生処理の出来高をシミュレートするために、次いで熱風流を触媒に向かって送り込む。

次いで触媒層を放置して、８０℃の温度に到達するまで冷却し、次いで１５ｇの合成ワックス（平均して１５０μｍの粒径を有しており、融点１１５℃）をドラムに添加した。混合物を６０分間均一化し、次いで周囲温度に冷却する。混合物が依然として細粒を含有するため、これらを２０番（０．８５ｍｍ）スクリーンによってスクリーニングし、本発明による触媒Ｅを得る。

触媒Ｅの分析は、触媒Ｅが、０．４質量％のワックスに対応する０．３質量％の炭素を含有することを示している。

触媒Ｅは、０．６％の損耗および４ｍｇ／１００ｇのＰＭ１０型微細ダストの発生を伴う。

これらの値は、基準触媒Ａの場合に得られた値ならびに比較用触媒Ｂ、Ｃ、ＤおよびＦの場合に得られた値より格段に低い。

【００４１】

（比較例５：（融点より高くして工程１＋工程２、本発明によらない））

触媒Ａを、以下のように処理した。

１ｋｇの触媒を、４ｒｐｍの回転速度で３リットルの容積を有するステンレス鋼ドラムに入れる。触媒の温度を１９０℃に上げて、乾燥／活性化工程または再生処理の出来高をシミュレートするために、次いで熱風流を３０分間触媒に向かって送り込み、次いで空気流を停止させる。

触媒層の冷却のために待機することなく、５ｇの合成ワックス（平均して１５０μｍの

粒径を有しており、融点１１５℃）をすぐに、１９０℃においてドラムに添加する。このようにして混合物を３０分間均一化し、次いで、本発明によらないコーティングされた触媒Ｆを得るために周囲温度に冷却する。

触媒Ｆの分析は、触媒Ｆが、０．５質量％のワックスに対応する０．４質量％の炭素を含有することを示している。

走査型電子顕微鏡法によって観察したとき、触媒Ｆの顆粒は、純然たるワックスの層によってその表面を覆われているわけではなく、理由として、このワックスが空隙中に少なくとも部分的に存在するという点がある。

触媒Ｆは、１．１％の損耗および１１ｍｇ／１００ｇのＰＭ１０型微細ダストの発生を有する。

この例もやはり、第２の工程中にコーティング材料の融点より高い温度を使用すると、所望の効果を得ることができないことを示している。

【００４２】

（実施例６：（本発明による））

触媒Ａを、以下のように処理した。

１ｋｇの触媒を、４ｒｐｍの回転速度で３リットルの容積を有するステンレス鋼ドラムに入れる。触媒の温度を１４０℃に上げて、乾燥／活性化工程または再生処理の出来高をシミュレートするために、次いで熱風流を触媒に向かって送り込む。

次いで触媒層を放置して、８０℃の温度に到達するまで冷却し、次いで２０ｇの微粒化合成ワックス（５μｍの粒径を有しており、ＭｉｃｒｏＰｏｗｄｅｒｓによりＭＰ－６２０ＸＸＦの呼称で販売されており、融点１１５℃）をドラムに添加した。混合物を３０分間均一化し、次いで、本発明によるコーティングされた触媒Ｇを得るために周囲温度に冷却する。

触媒Ｇの分析は、触媒Ｇが、２質量％のワックスに対応する１．７質量％の炭素を含有することを示している。

【００４３】

触媒Ｇの顆粒は、走査型電子顕微鏡法によって測定して平均して１２μｍである平均厚さのワックスの層によって覆われている。

触媒Ｇは、０．２％の損耗、０．１ｍｇ／１００ｇ未満のＰＭ１０型微細ダストの発生およびＲＶＡ活性＝９５％を有する。

この実施例は、所望の効果（損耗の低減および特にダストの発生の低減）が、２質量％のワックス含量で本発明によるプロセスを利用することによって得られることを示している。

しかしながら、この量のワックスは、ＲＶＡ活性の若干の不足を誘起し、したがって、コーティング材料の含量をより低くして本発明を実施することが、依然として好ましい。

さらに、損耗の低減および微細ダストの発生の低減に関する所望の効果も、特に満足のいくように達成される。この実施例は、本発明によるプロセスにより、第２の工程において非常に小さなサイズの粒子の形態のコーティング材料を使用することにより提供されるさらなる利益を説明している。

【００４４】

（実施例７：（本発明による））

触媒Ａを、以下のように処理した。

１ｋｇの触媒を、４ｒｐｍの回転速度で３リットルの容積を有するステンレス鋼ドラムに入れる。触媒の温度を１４０℃に上げて、乾燥／活性化工程または再生処理の出来高をシミュレートするために、次いで熱風流を触媒に向かって送り込む。

次いで触媒層を放置して、８０℃の温度に到達するまで冷却し、次いで５ｇの微粒化合成ワックス（５μｍの粒径を有しており、ＭｉｃｒｏＰｏｗｄｅｒｓによりＭＰ－６２０ＸＸＦの呼称で販売されており、融点１１５℃）をドラムに添加した。混合物を３０分間均一化し、次いで、本発明によるコーティングされた触媒Ｈを得るために周囲温度に冷却する。

触媒Ｈの分析は、触媒Ｈが、０．５質量％のワックスに対応する０．４質量％の炭素を含有することを示している。

【００４５】

触媒Ｈの顆粒は、走査型電子顕微鏡法によって測定して平均して３μｍの平均厚さの薄いワックスの層によって覆われている。

触媒Ｈは、０．３％の損耗、０．１ｍｇ／１００ｇ未満のＰＭ１０型微細ダストの発生およびＲＶＡ活性＝９９％を有する。

この実施例において、所望の効果、すなわち、損耗の大きな低減および微細ダストの発生の大きな低減が、良好なレベルの活性を可能な限り保持しながらも、さらに改良された形で達成される。この点に関して、驚くべきことに、得られた結果も特に良好である。

この実施例は、可能な最も薄い層を得るように、一方で非常に小さなサイズの粒子の形態のコーティング材料を使用し、他方で可能な最小の量のコーティング材料を使用することの利点を説明している。

驚くべきことに、そのワックス層の非常に薄い厚さにもかかわらず、本発明による触媒Ｈは、少ない損耗しか有さず、特にわずかな微細ダストしか発生させない。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/064288

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J37/02 B01J23/882 B01J33/00
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)
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.
X	EP 0 897 748 A1 (EURECAT EUROP RETRAIT CATALYS [FR] EURECAT SA [FR]) 24 February 1999 (1999-02-24) claims; examples -----	1-17
A	EP 2 000 206 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 10 December 2008 (2008-12-10) the whole document -----	1-17

☐ 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	Date of mailing of the international search report
22 September 2015	28/09/2015

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Schoofs, Bart

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2015/064288

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0897748 A1	24-02-1999	AT 387960 T	15-03-2008
		CA 2243517 A1	11-02-1999
		DE 69839202 T2	05-06-2008
		EP 0897748 A1	24-02-1999
		FR 2767072 A1	12-02-1999
		JP 4280876 B2	17-06-2009
		JP H11104499 A	20-04-1999
		SG 89262 A1	18-06-2002
		US 6294498 B1	25-09-2001
EP 2000206 A1	10-12-2008	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2015/064288

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B01J37/02 B01J23/882 B01J33/00
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)
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
X	EP 0 897 748 A1 (EURECAT EUROP RETRAIT CATALYS [FR] EURECAT SA [FR]) 24 février 1999 (1999-02-24) revendications; exemples -----	1-17
A	EP 2 000 206 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 10 décembre 2008 (2008-12-10) le document en entier -----	1-17

☐ 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'appartenenant 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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
22 septembre 2015	28/09/2015

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Schoofs, Bart

1

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2015/064288

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0897748 A1	24-02-1999	AT 387960 T	15-03-2008
		CA 2243517 A1	11-02-1999
		DE 69839202 T2	05-06-2008
		EP 0897748 A1	24-02-1999
		FR 2767072 A1	12-02-1999
		JP 4280876 B2	17-06-2009
		JP H11104499 A	20-04-1999
		SG 89262 A1	18-06-2002
		US 6294498 B1	25-09-2001
EP 2000206 A1	10-12-2008	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,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,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,UG,US

(74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫
(74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき
(74)代理人 100111796
弁理士 服部 博信
(74)代理人 100196405
弁理士 小松 邦光
(72)発明者 ガリウー ポリーヌ
フランス エフ－０７８００ サン ローラン デュ パプ ル ブスケ
(72)発明者 デュフレーヌ ピエール
フランス エフ－２６４００ アウステ シュル シィー リュー シャプタ ３９
(72)発明者 バファート マチュー
フランス エフ－０７５００ ギレラン グランジュ リュー ジャック モノ ９
(72)発明者 イタリアーノ ジュゼッペ
イタリア メッシナ イ－９８０４０ オリヴァレッラ ピアッツァ パーパ ジョヴァンニ ヴェンティトレ ヌーメロ７

Ｆターム(参考) 4G169 AA15 BA01A BA01B BA02A BA03A BA22A BA22B BC57A BC59A BC59B
BC60A BC65A BC67A BC67B BC68A BC69A CC02 DA06 EA02Y EB15X
EB15Y EB18X EB18Y EE01 FA03 FB23 FB29 FB30 FB57 FC07
FC08 GA01