

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4280876号
(P4280876)

(45) 発行日 平成21年6月17日 (2009. 6. 17)

(24) 登録日 平成21年3月27日 (2009. 3. 27)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 33/00 (2006. 01)

B O 1 J 33/00 A

B O 1 J 35/10 (2006. 01)

B O 1 J 35/10 3 O 1 A

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平10-227229	(73) 特許権者	591054990
(22) 出願日	平成10年8月11日 (1998. 8. 11)		ウールカ、ウーロペエンヌ・ド・ルトレト
(65) 公開番号	特開平11-104499		マン・ド・カタリズール
(43) 公開日	平成11年4月20日 (1999. 4. 20)		フランス国ラ・ヴールト・シュール・ローヌ (O 7 8 O O) ・ケ・ジャン・ジョーレ
審査請求日	平成17年8月8日 (2005. 8. 8)		・ペー・ペー・4 5 (無番地)
(31) 優先権主張番号	9710361	(74) 代理人	100060874
(32) 優先日	平成9年8月11日 (1997. 8. 11)		弁理士 岸本 瑛之助
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(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】 保護層の堆積による触媒の保護方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミナまたはシリカ・アルミナ担体上に金属の組合わせ C o M o、N i M o または N i W を含み該金属の組合わせは活性相を含む炭化水素精製反応または水素化転換反応用の不均一触媒の不動態化方法において、

前記不均一触媒粒子の外面を、コーティング物質からなる少なくとも 1 つの保護層で覆い、

該コーティング物質は、石油源炭化水素化合物の群から選ばれる潤滑基油であり、

該コーティング物質は、固体（触媒）に対して 3 0 重量 % 未満の量を堆積させられ、

該コーティング物質の堆積は、触媒の攪拌を維持しながらその粘度を減少させるために冷却固体上に熱条件下に噴霧されるか、または、触媒との接触による気化によって急速に除去される溶媒中に希釈されかつ触媒の攪拌を維持しながら該溶媒の沸点より高い温度での噴霧により塗布されるかのいずれかによってなされ、

該コーティング物質は、精製または水素化転換反応の条件下に反応器内で不活性でありかつ除去できることを特徴とする不均一触媒の不動態化方法。

【請求項 2】

前記活性相は金属硫化物である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記コーティング物質の量は、固体（触媒）に対して 2 5 重量 % 未満である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は保護層の堆積による触媒の保護方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

不均一触媒は、多くの場合、大気に不安定な活性相からなる。これは、例えば、アルミナおよび/またはシリカ・アルミナ担体上の金属の組合わせCoMo、NiMo、NiWを含みこれによって金属硫化物のような活性相を含むようにした水素化処理（すなわち炭化水素の精製または水素化転換反応）触媒についてもあてはまる。別の例は、Niを10～70重量%含む、ニッケルをベースとする水素化触媒または水蒸気リフォーミング触媒からなる。これらの固体もまた硫黄トラップとして用いられる。酸化物NiOの金属への還元後、この固体は、大気に敏感であり、さらには自然発火的である。水素の装置における銅をベースとする系、例えば水素化用の銅・クロム、一酸化炭素転換反応（water gas shift）用の銅・亜鉛も同様にあてはまる。さらにこれらの同じ装置には鉄をベースとする（鉄・クロム）触媒が存在する。あるいは、これら鉄をベースとする触媒は、還元的活性化後にアンモニア合成用に使用される。別の範疇においては、白金と強度に塩素化されたアルミナとをベースとするn-ブタンまたは軽質ナフサの異性化触媒がある。これらの触媒においては、活性相は、塩化アルミニウムに類似しており、周囲の大気（酸素および水）に非常に敏感である。

【0003】

当該工業により開発された実操業において、この制約が考慮されている。

【0004】

従って、好ましくは非晶質担体上のCoMo、NiMo、NiW型水素化処理触媒については、活性相は、水素および硫化化合物からの圧力下に、反応器自体内への触媒の充填後にのみ形成される。サイクル終了時に、触媒は、反応器から除去され、強烈な反応を生じることなく大気との接触に付される。何故なら、活性相が、酸素との接触を制限する炭素含有化合物で覆われているからである。これら触媒は、それでもやはり大気中に置かれる際に、硫化物相の酸化によりウォーミング・アップし得る。いくつかの技術が、これらの問題を解決するために試みられた。例えば、日本のKASHIMA およびCHIYODA の米国特許4912071による多芳香族化合物の添加、並びに1977年に日本において出願されたNippon Mining Company の特許によるアミン型化合物の添加が挙げられる。

【0005】

ニッケル、銅および鉄のような遷移金属をベースとする触媒について、水素下での還元工程も一般に装置内で行われる。いくつかの場合においては、還元は、反応系から離れた反応器内で「現場外」で行われる。この場合、触媒は、輸送、触媒の貯蔵および反応器の充填の間のあらゆるウォーミング・アップ・リスクを回避するために不動態化されねばならない。この不動態化は、異なる3つの方法で行われてよい。

【0006】

最も一般的なものは、不活性ガスにより希釈される大気での表面酸化である。この酸化は、酸素の分圧を非常に緩慢に増加させて温度の上昇を制限するように行われる。このやり方により、還元金属を保護する金属酸化物の表層を形成することが可能になり、従って大気中で固体を取り扱うことが可能になる。不都合は、一般に熱性接触反応器内でこの酸化物層を改めて除去しなければならないことである。例えば、新品状態のニッケルをベースとする触媒が、装置内において約400で還元されねばならない場合、現場外で還元されかつ表面再酸化により不動態化された触媒を、温度200～250で装置内において改めて還元しなければならない。このことは、反応器の上流において適切な炉を有することを要する。別の不都合は、再酸化工程の間に供給される酸素の除去に相当するH₂Oの生成である。この再酸化に類似した別の技術は、二酸化炭素による再酸化/不動態化である。最後に、液体により触媒を湿らせることも可能である。これにより、酸素が触媒粒子

10

20

30

40

50

中に拡散しないようにする。この場合、難点は、粒子が互にくっついている固体・液体混合物あるいは最もしくは湿らせた固体を反応器に充填することである。

【 0 0 0 7 】

塩素系アルミナをベースとする異性化触媒の場合、可逆性でありうる不動態化を使用する技術は存在しない。何故なら、 O_2 または H_2O が、不可逆的に活性部位を変えるからである。この場合、使用される技術は、輸送に関する非常に気密な包装、例えば固体と空気または湿気の痕跡との接触を制限し得る気密性カバーを用いる金属バラムおよび不活性ガス下での充填装置を使用することである。

【 0 0 0 8 】

【 発明の構成 】

本発明の目的は、反応条件下の反応器内で特に不活性でありかつ除去できる物質の少なくとも1つの保護層を用いる外面のコーティングにより固体粒子の不動態化を実現することである。従って、固体の中心（コア）であるその内部細孔は、酸素の拡散を禁じるか、あるいは制限するこのバリアにより外部大気から保護される。

【 0 0 0 9 】

請求項1記載の発明は、アルミナまたはシリカ・アルミナ担体上に金属の組合わせ Co 、 Mo 、 Ni 、 Mo または Ni 、 W を含み該金属の組合わせは活性相を含む炭化水素精製反応または水素化転換反応の不均一触媒の不動態化方法において、前記不均一触媒粒子の外面を、コーティング物質からなる少なくとも1つの保護層で覆い、該コーティング物質は、石油源炭化水素化合物の群から選ばれる潤滑基油であり、触媒の攪拌を維持しながら、その粘度を減少させるために冷却固体上に熱条件下に噴霧されて、固体（触媒）に対して30重量%未満の量を堆積させられるか、または、該コーティング物質は、触媒との接触による気化によって急速に除去される溶媒中に希釈され、かつ、該溶媒の沸点より高い温度での噴霧により塗布され、該コーティング物質は、精製または水素化転換反応の条件下に反応器内で不活性でありかつ除去できることを特徴とする不均一触媒の不動態化方法である。

請求項2記載の発明は、前記活性相は金属硫化物である、請求項1に記載の方法である。

【 0 0 1 0 】

請求項3記載の発明は、前記コーティング物質の量は、固体（触媒）に対して25重量%未満である、請求項1または2に記載の方法である。

【 0 0 2 4 】

本発明の独創性は、特に細粒状固体のコーティングを意味し、同固体の多孔全体の含浸を意味しないことにある。コーティングとは、厚さが十分に規定された均一層か、あるいは触媒の外面から内部に向けて濃度が減少する層、すなわち厚みが勾配に従って変化する層を意味する。従って、この場合、コーティングの濃度は、粒子の外面から中心部へと減少する。コーティングは、好ましくは粒子の外面に行われる。コーティング物質の濃度は、中心部に物質が存在する必要がないので外面から中心部へと徐々に減少する。従って、濃度勾配が減少し、次いでこの勾配は中心部に近づくにつれて消滅する。

【 0 0 2 5 】

ヨーロッパ特許出願 3 1 1 5 0 8 には、パラフィンの放出とこれに次ぐ冷却による保護膜の堆積が記載されている。

【 0 0 2 6 】

国際特許出願 9 4 / 2 5 1 5 7 には、触媒の融解温度を越える温度で触媒と接触される酸素含有炭化水素を含む保護物質が記載されている。

【 0 0 2 7 】

含浸技術は、例えばCHEM RES & LICENSINGの1996年3月6日付米国特許出願番号 9 5 3 9 8 8 6 0 に記載されている。これには、パラフィン（wax ワックス）による給湿に次ぐ冷却が記載されている。CHEVRON の米国特許 3 4 5 3 2 1 7 には、高沸点の炭化水素による含浸が特許請求されている。炭化水素化合物による全多孔への含浸は、外部大気から

10

20

30

40

50

の活性相の実質的な単離を可能にする方法である。しかしながら、この含浸は、大量の保護物質を必要とする不都合を示す。通常の触媒細孔容積は、100 g に対して20から80 ml に、より多くの場合30から60 ml に相対的に増加される。それ故に、多孔への含浸は、一般に固体の重量に対して炭化水素化合物の30重量%以上を必要とする。このことは、種々の問題を提起する。すなわち、高いコストおよび高い粒子密度である。粒子の高密度により、場合によっては反応器内での触媒充填の際に問題が引き起こされ、また装置の始動の際にこの化合物を排出するために場合によっては問題が引き起こされる。

【0028】

本発明によるコーティングまたはカプセル封じ(encapsulation)は、粒子全体の細孔容積ではなく、好ましくは単に粒子の外側冠状部または勾配の細孔容積を充填することからなる。その目的は、好ましくは細孔容積の充填に対応する約半分未満に相当する、すなわち例えば固体(触媒)に対して30重量%未満、できれば25重量%未満の保護剤量を堆積させることである。

10

【0029】

効率、当然物質の酸素浸透性(いくつかの場合には水の浸透性)によっても決まるものである。物質は、バリア物質として多かれ少なかれ機能する。最も浸透性でない物質は、より細かい保護層を形成することを可能にするものである。

【0030】

保護層の形成に適用される化合物は、種々の型のものであり、かつカプセル封じ技術にも依存している。

20

【0031】

触媒粒子(粒、球体、押出物、あるいは固体のあらゆる他の粉碎形態)を、例えば液体でコーティングしてよい。

【0032】

この枠内において使用される物質は、合成または天然物質の石油源炭化水素化合物である。従って、それらは、重質石油炭化水素である。

【0033】

重質炭化水素、例えば減圧留分または基油も使用されてよい。この物質は、有利には粘度を減少させるために冷却固体上に熱間で噴霧されるものである。この場合、固体の温度は、前述の場合におけるように物質が結晶するときのようなものではないが、細孔中の液体粘度が高くなり、かつ粒子の中心部への輸送の速度を緩めて効果的にコーティング作用を得るようにするようである。

30

【0034】

上記に挙げたあらゆる物質に適用可能な別の手段は、溶媒中に希釈されたあるいは懸濁状のコーティング剤を用い、噴霧、吹付けまたは分散により該溶液/懸濁液を溶媒の沸点より高い温度で塗布することである。従って、溶媒は、触媒との接触による気化により急速に除去される。こうして、粒子周部または粒子内部に冠状(またはあらゆる他の同等形態)に固められた溶質は、保護層を形成する。

【0038】

保護層は、種々の機構に応じる触媒の使用条件下に除去されるものである。すなわち、例えば、反応媒質によるかあるいはこのために使用される特別な溶媒による溶解によってである。従って、常圧ガスオイルの水素化処理または軽質ナフサの異性化においては、これら2つの型の仕込原料は、例えばパラフィン層を容易に溶解させるものであり、かつこのようにして触媒の活性部位への通路を解放するものである。該物質もまた熱間での水素圧力下における触媒使用条件下に反応により破壊され得る。C-C結合は、このようにして保護層の破壊を可能にする水素化分解または水素化クラッキングにより一部破壊される。

40

【0039】

このコーティング技術により、細粒状、球体状またはペレット状触媒のいくつかの特性を改善することが可能になる。すなわち、

50

・大気中での自己ウォーミングアップ (self heating) 作用の排除または減少。これは、物質の輸送条件を容易にする。この特性は、自己ウォーミングアップの O N U テストにより評価される。

【 0 0 4 0 】

・粒子の機械抵抗の改善：充填、加圧および油との接触中に低減される微細粒子の形成。これらの特性は、「回転バルス内における摩耗」および「床での押し潰し」すなわち「Bulk Crushing Strength」の測定により評価される。

【 0 0 4 1 】

・粒子の摩擦特性の改善：小さい摩擦抵抗を有する粒子は、より容易にお互いに対して滑らかに動く。これにより、より容易な充填、低密度充填による潜在的なデッドゾーンの減少、従って仕込原料の好ましい通過 (channeling) が可能になる。

10

【 0 0 4 2 】

この特性は、漏斗を通過する固体の流れの速度により評価される。

【 0 0 4 3 】

これら後者の 2 つの改善は、予備硫化されない、予備還元されないあるいは予備処理されない、従って自己ウォーミングアップし得る触媒においてのみ自己ウォーミングアップする新品触媒にもよく適用される。

【 0 0 4 4 】

本発明の方法の実施の形態において、触媒を大気中に置く工程、すなわち触媒のブリーディング (bleeding) 工程は、コーティングによる不動態化より前に行われる。より詳細には、触媒を大気中に置くことは、温度が、例えば約 5 0 未満であることを重視して行われる。

20

【 0 0 4 5 】

さらに本発明は、本発明の方法により得られる不動態化触媒と、炭化水素転換 (特に水素化処理) 方法におけるその使用法とに関する。

【 0 0 4 6 】

【発明の実施の形態】

以下に実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。ただし、実施例 4 を除く実施例 1、2、3、5、6 は、本発明に合致しない参考例である。

[実施例 1 (本発明に合致しない)]

30

比表面積 $210 \text{ m}^2 / \text{g}$ のアルミナ担体上に MoO_3 20 重量%と、 CoO 5 重量%とを含む市販の水素化処理触媒を、多硫化 tert - ノニルにより工業的に予備硫化して、硫化物 MoS_2 および Co_9S_8 の理論化学量論の約 90% の硫黄量を得るようにした。

【 0 0 4 7 】

次の表に、得られた物理・化学的特徴を総括した。いくつかのやり方は、後に詳述される。

【 0 0 4 8 】

得られた触媒を、O N U 規格による自己ウォーミングアップ物質の 4 . 2 類への帰属を明確にするために自己ウォーミングアップ・テストに付した。触媒の 15 . 5 c c を、一辺 2 . 5 c m の金網囲いをめぐらせた立方体内に配置した。金網の (格子の) 目は、0 . 5 m m であった。立方体の中央部で、熱電対により温度を測定した。立方体を、140 の乾燥炉内に導入した。中心部の温度を経時下に追跡した。規格の意味での自己ウォーミングアップ特性は、テストの 24 時間終了時に、もし中心部の温度が 200 を越えておれば、陽性すなわち有ることを意味する。

40

【 0 0 4 9 】

細孔容積を、細孔容積の飽和を伴う触媒により吸着される水の最大量により定義した (触媒 100 g に対する水の m l) 。

【 0 0 5 0 】

摩耗テスト、すなわち 3 時間のテスト時間の増加により過酷化された、A S T M D 4 0 5 8 規格の苛酷バージョンにより、回転バレル内で繰り返される落下を伴って塊状になさ

50

れる粒子の機械抵抗を測定した。摩耗を、回転シリンダ内で触媒を回転に付す際に生じる 0.5 mm未満の微粒子の重量%により記載した。

【0051】

BCS (Bulk Crushing Strength) により、固体の床に及ぼされるピストン圧力の測定による押し潰し抵抗を分類した。その圧力は、直径 0.5 mm未満の微粒子 0.5 重量%を発生させかつメガ・パスカルで表示された。

【0052】

重量損失により、500 で4時間マッフル炉内で焼成した触媒重量の百分率(%)での減少を測定した。

【0053】

触媒の流れの速度を、断面 14.6 mm² の円形状オリフィス(開口部)を通過する触媒 3 リットル全体を排除するのに必要な時間に基づいて定義し、かつ1分当りのリットル数により表示した。

【0054】

【表1】

予備硫化触媒(基油の場合)	
重量損失(%)	18.3
炭素(重量%)	7.7
硫黄(重量%)	8.1
充填密度(kg/cm ³)	0.86
嵩潰し強度(MPa)	1.0
摩耗(重量%)	1.4
自己ウォーミングアップ特性	有
ONUテスト最大温度(°C)	445
細孔容積(ml/100g)	23
流れ速度(l/分)	1926

10

20

30

40

50

【 0 0 5 5 】

この触媒を、O N Uテストにおけるその作用を考慮して、自己ウォーミングアップに分類しなければならなかった。

【 0 0 5 6 】

〔 実施例 2 〕

実施例 1 で得られた硫化触媒を、回転数が 1 0 0 回 / 1 分の鋼製バレル内に導入した。バレルは、回転中の触媒の連続的攪拌を確実に行う 4 基の吸上げ装置と、圧縮ガス吹付けノズル（スプレーガン型）とを具備する。全体を 5 0 に加熱した。

【 0 0 5 7 】

酢酸エチル中のアクリル・ポリマー型樹脂 2 0 重量 % の溶液を、触媒上にゆっくり吹付けて、1 時間の期間について触媒 1 0 0 g に対してポリマー 5 g を堆積するようにした。アクリル・ポリマーの分子サイズ（ > 1 0 0 n m ）は、アルミナの微細孔サイズ（ 1 0 n m ）より大きかった。ノズルの制御を、媒体溶媒が、触媒粒子に向かう行程の際に実質上完全に気化されるように行った。こうして、ポリマーを、連続的攪拌中の触媒粒子の外部面にランダムに堆積させて、接着によるあらゆる凝集化を回避した。このようにして、各基本粒子のあらゆる面および不均一箇所の上に保護層を形成した。

10

【 0 0 5 8 】

次いで、種々の型の分析および実験を行った。それらを、次の表に総括しかつ以下に詳述した。

【 0 0 5 9 】

20

【 表 2 】

	予備硫化済 (コーティング無し)	コーティング済 (最終物質)	コーティング済/ リーチング済/ 乾燥済	コーティング済/ 粉砕済
重量損失 (%)	18.3	23.2	14.2	—
炭素 (重量%)	7.7	10.3	5.0	—
硫黄 (重量%)	8.1	7.5	7.5	—
嵩潰し強度 (MPa)	1.0	1.3	—	—
摩耗 (重量%)	—	0.5	—	—
細孔容積 (ml/100g)	23	5.7	27	19.5
自己ウォーミングアップ特性	有	無	有	—
ONUテスト最大温度 (°C)	445	155	325	—
流れ速度 (l/分)	1926	2022	—	—

【0060】

実施例1においてと同じ自己ウォーミングアップ・テストに付されて、コーティングされた触媒は、外部保護による自己ウォーミングアップ特性の消滅を実証する155 に達した(上記表を参照)。水中での細孔容積は、実施例1の最初の値の25%に減少されかつ

10

20

30

40

50

粒子の外面と中心部との間のバリアの展開を実証した。次いでコーティングされた触媒を、押し潰しにより一部砕いて、従って粒子の平均長さを半分に減少して、非コーティング面をさらけ出した。水による含浸細孔容積は、そのときから 84 % に再上昇しかつ粒子の表面のみが保護されていたことを証明した。弱い摩耗 (3 時間終了時の微細粒子の 0.5 %) および BCS (1.3 MPa) は、例えば工業反応器の充填の際あるいは始動期間における圧力の突然の停滞の際に遭遇するような物理応力に対する粒子の機械抵抗特性の改善を示した。

【 0061 】

次いで、物質に自己ウォーミングアップ特性の損失を付与したのはコーティングであったことの証明が望まれた。従って、このコーティングされた触媒を、熱トルエンでの洗浄に 2 時間付した (soxhlet 技術) 。得られたリーチング (leaching) 物を、120 で乾燥させた。このリーチング物は、ポリマーと有機残渣とから構成される弾性被膜形成残渣を残した。換気された閉鎖容器内で 120 の薄層の 3 時間の乾燥後に、触媒を自己ウォーミングアップについて改めてテストした。温度は、325 に上昇しかつ自己ウォーミングアップ特性の復活を実証した。含浸容積は 27 ml に、すなわち基本値の 118 % に再上昇した。従って、保護層を取り除くことにより、水中での細孔容積を増加させて、自己ウォーミングアップ特性を取り戻した。

10

【 0062 】

保護層の概念を確認するために、コーティングされた触媒の粒子も粗雑に押し潰して、平均長さを半分に短縮するようにした。従って、これら粒子について測定される細孔容積は、バリアポリマーを欠いた、統計上少なくとも 1 つの擬似円形状断面を示しかつ 19.5 ml に再上昇し、細孔への通路が、砕かれた、つまり非コーティング面により一部回復されることを証明した。

20

【 0063 】

[実施例 3]

実施例 1 の最初の酸化物触媒 100 g を、常圧下に流量 40 リットル / 時で水素 / 硫化水素 (H_2 / H_2S - 85 / 15 容積 / 容積) の混合物下に 350 で垂直炉内の固定床において硫化した。段階の期間は 1 時間であった。次いで触媒を窒素下室温に冷却した。

【 0064 】

硫化触媒を、次のシリーズ：すなわち 0.5 %、1 %、5 %、10 %、20 % で増加する酸素分圧での 1 時間の連続する 5 段階の割合で温度を 50 以下に確実にとどめて大気と接触させた。

30

【 0065 】

物質は、鋼製回転バレル内に堆積した。このバレル内に、融点 137 のポリエチレン・ワックスを 160 で噴霧した。冷却固体と接触して、ワックスは、粒子の細孔の表面に凝固した。堆積したワックス量は、触媒に対して 8 重量 % に相当した。

【 0066 】

先行実施例におけるものと同じ方法を用いた。すなわち、硫化触媒の分析、コーティング済触媒の分析、次いでヘプタンでリーチングされたコーティング済触媒の分析を行った。

【 0067 】

40

【 表 3 】

	硫化済	コーティング済	リーチング済／ 乾燥済
重量損失 (%)	5. 1	12. 9	4. 1
炭素 (重量%)	0. 1	5. 5	1. 3
硫黄 (重量%)	9. 5	9. 1	9. 3
嵩潰し強度 (MPa)	1. 1	1. 3	1. 1
摩耗 (重量%)	1. 5	0. 8	1. 2
細孔容積 (ml/100g)	48	4. 2	43
自己ウォーミングアップ特性	有	無	有
ONUテスト最大温度 (°C)	410	155	425

【0068】

従って、コーティング済固体は、自己ウォーミングアップ的ではなかったが、ワックスが熱ヘプタンでのリーチングにより取り除かれる場合には、この固体は再び自己ウォーミングアップ的になった。さらに細孔容積は、同じ傾向に従うものである。機械特性もコーティングにより改善された。

【0069】

[実施例4]

実施例3による硫化触媒は、大気による不動態化への温和な酸化には付されないで、不活

10

20

30

40

50

性雰囲気下に120 でNeutral 600型基油(TOTAL源、40 での粘度:120センチポイズ)の吹付けを受けた。堆積した油量は、コーティング済固体の20重量%であった。

【0070】

室温に冷却しかつ大気下に戻した後、コーティング済触媒を、次の処理に付した:

【表4】

	予備硫化済 (基油)	コーティング済 (最終物質)	コーティング済/ リーチング済/ 乾燥済	コーティング済/ 粉碎済
重量損失 (%)	NA	20.1	8.5	—
炭素 (重量%)	0.3	15.5	2.4	—
硫黄 (重量%)	9.8	8.7	9	—
細孔容積 (ml/100g)	47	10	39	30
自己ウォーミングアップ特性	有	無	有	—
ONUテスト最大温度 (°C)	NA	160°C	NA	—

10

20

30

40

【0071】

先行実施例と同様に、自己ウォーミングアップ特性の消滅と、コーティング済触媒の外周部細孔の一部穴塞ぎとが注目される。コーティングを、トルエン中での溶解化により除去

50

した。

【 0 0 7 2 】

[実施例 5 (本発明に合致しない)]

実施例を、水素化反応に使用される、酸化ニッケル (NiO) 75 重量 % を含む市販触媒について実施した。この物質 80 g を、ガラス製垂直反応器内に充填し、水素下に固定床で 450 で 2 時間還元し、次いで窒素下に冷却した。

【 0 0 7 3 】

次いで反応器を、窒素で満たしたグローブ・ボックス内に移行した。その内容物を、デュワー・フラスコ内で空にした。次いで反応器をグローブ・ボックスから出し、従ってそれを急に大気にさらした。触媒の内部温度をサーモカップルにより追跡した。この温度は、急激に 175 まで上昇した。

10

【 0 0 7 4 】

[実施例 6]

触媒が、次の方法で還元後にコーティングされたものであることを除けば、先行実施例と同じ方法を用いた：すなわち、窒素下にグローブ・ボックスにおいて、反応器の内容物 (水素下に 450 で還元した触媒) を、鋼製バレル内で空にし、かつ赤外線ランプにより 60 に加熱した。酢酸エチル中アクリル・ポリマー型樹脂 20 重量 % の溶液を、回転固体上で気化させて、樹脂 10 % を堆積させるようにした。物質を、乾燥のために 1 時間回転させておき、次いで 1 時間冷却して、先行実施例のようにデュワー DEWAR テストに付した。大気に戻す際、内部温度は、27 から 35 に変化した。これは、酸化反応が、酸素の拡散を緩慢にさせる保護ポリマー層により極めて制限されていたことを証明した。

20

フロントページの続き

- (72)発明者 ジャン ダルシサック
フランス国 サン ジョルジュ レ バン ル オ デュ ヴィラージュ (番地なし)
- (72)発明者 フラーク ラブリュイエール
フランス国 リヨン リュ ロジェ ブルシャン 24
- (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 32
- (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 フロリャン 26

審査官 西山 義之

- (56)参考文献 特表平08-509656(JP,A)
特開平01-231941(JP,A)
特開平04-358542(JP,A)
特開平07-051576(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 33/00
B01J 35/10