

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4959083号  
(P4959083)

(45) 発行日 平成24年6月20日 (2012. 6. 20)

(24) 登録日 平成24年3月30日 (2012. 3. 30)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 23/755 (2006. 01)

B O 1 J 23/74 3 2 1 M

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

B O 1 J 35/10 3 O 1 G

B O 1 J 37/03 (2006. 01)

B O 1 J 37/03 A

請求項の数 9 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-538076 (P2001-538076)  
 (86) (22) 出願日 平成12年11月17日 (2000. 11. 17)  
 (65) 公表番号 特表2003-513790 (P2003-513790A)  
 (43) 公表日 平成15年4月15日 (2003. 4. 15)  
 (86) 国際出願番号 PCT/NL2000/000844  
 (87) 国際公開番号 W02001/036093  
 (87) 国際公開日 平成13年5月25日 (2001. 5. 25)  
 審査請求日 平成19年11月16日 (2007. 11. 16)  
 (31) 優先権主張番号 99203876.0  
 (32) 優先日 平成11年11月19日 (1999. 11. 19)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 500586141  
 ビーエーエスエフ コーポレーション  
 アメリカ合衆国, ニュージャージー州 O  
 7 9 3 2, フローハム パーク, キャンパ  
 ス ドライブ 1 0 0  
 (74) 代理人 100085545  
 弁理士 松井 光夫  
 (72) 発明者 クラメル, ルーカス, ラウレンティウ  
 ス  
 オランダ国, 3 4 7 1 エージェー カ  
 メリク, ホエフスラヒ 2 9

審査官 大城 公孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニッケル-鉄-シリカ-アルミナ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリカ及びアルミナからなる担体に担持されたニッケル触媒を含む炭化水素樹脂の水素化に用いる触媒において、45～85重量%のニッケル含有量、 $\text{SiO}_2$ として計算して14～45重量%のケイ素含有量、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ として計算して1～15重量%のアルミニウム含有量、Feとして計算して0.25～4重量%の鉄含有量を有し、ここで、全てのパーセンテージは還元された触媒に基いて計算されており、かつ2nm以上60nm以下である窒素吸着細孔直径を有する細孔の全細孔容積が、触媒1グラム当たり少なくとも0.35ミリリットルであるところの触媒。

【請求項 2】

還元された触媒に基づく金属として計算して最大2.5重量%のマグネシウムが少なくとも部分的に酸化物の形態で更に、該触媒に存在するところの請求項1記載の触媒。

【請求項 3】

ニッケル含有量が、還元された触媒の55～75重量%であるところの請求項1又は2記載の触媒。

【請求項 4】

該触媒が共沈された触媒であるところの請求項1～3のいずれか一つに記載の触媒。

【請求項 5】

担持されたニッケル触媒の存在下に炭化水素樹脂を水素化する方法において、該水素化が、請求項1～4のいずれか一つに記載の触媒の存在下になされるところの方法。

## 【請求項 6】

樹脂中に存在する着色物体が水素化されるところの請求項 5 記載の方法。

## 【請求項 7】

樹脂の分子量分布が、触媒の組成により影響を受けるところの請求項 5 又は 6 記載の方法。

## 【請求項 8】

硫黄、ハロゲン及び / 又は窒素不純物が、樹脂から少なくとも部分的に取除かれるところの請求項 5 ~ 7 のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 9】

シリカ及びアルミナからなる担体に担持されたニッケル触媒を製造する方法において、該触媒が、45 ~ 85 重量%のニッケル含有量、 $\text{SiO}_2$ として計算して14 ~ 45 重量%のケイ素含有量、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ として計算して1 ~ 15 重量%のアルミニウム含有量、Feとして計算して0.25 ~ 4 重量%の鉄含有量を有し、ここで、全てのパーセンテージは還元された触媒に基いて計算されており、かつ2 nm以上60 nm以下である窒素吸着細孔直径を有する細孔の全細孔容積が、触媒1グラム当たり少なくとも0.35ミリリットルであり、かつ少なくとも7.0のpH値で触媒成分を共沈すること、沈降液体から共沈した物質を回収すること、それを洗浄すること及び触媒を製造するためにそれを更に処理することを含むところの方法において、該更なる処理が、か焼、還元及び不動態化を含む方法。

10

## 【発明の詳細な説明】

20

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、炭化水素樹脂を水素化するための触媒に関する。炭化水素樹脂は、石油蒸留物及びナフサ分解装置からのフラクションを含む、典型的には原油の（接触）クラッキングから生ずる炭化水素フラクションのオリゴマー化又はポリマー化により製造され、かついわゆる着色物体を含む不純物、及び硫黄化合物、窒素化合物、塩素化合物及び / 又はフッ素化合物を含む他の不純物を含む傾向にある。所望の（化学的及び物理的）性質を樹脂に与えるために、これらは通常、慣用の水素化触媒、例えば、ニッケル又は貴金属触媒を使用して水素化される。

## 【0002】

30

## 【従来の技術】

水素化段階は、水素化されるべき樹脂の性質及び目的樹脂に課される要求に依存して炭化水素樹脂の種々の性質を変更するために使用され得る。これらの変更の例は、芳香族部分の一部又は全部の除去、いわゆる着色物体の除去（即ち、黄色から無色への樹脂の脱色）、分子量分布の変更（平均分子量の減少）及び不純物、例えば、硫黄、窒素及び / 又はハロゲン化合物の除去である。

## 【0003】

典型的な先行技術のニッケル水素化触媒は、温和な反応条件における分子量変更において非常に低い活性を有する傾向にある。

## 【0004】

40

従って、性質の良好なバランスを提供する、炭化水素樹脂の水素化において良好な触媒活性を得ることができるところの触媒及び方法のための要求がある。更に、触媒の良好な活性を維持し、又はそれを改善しさえすると同時に、エンドユーザーの要求及び / 又は炭化水素樹脂の元々の組成に依存する分子量及び / 又は色及び / 又は化学組成に関して、得られた水素化された炭化水素樹脂の性質のバランスを支配することを可能にするところの触媒の要求がある。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

従って、これらの利点が得られるところの、炭化水素樹脂の水素化のための触媒及び方法を提供することが本発明の目的である。そのような触媒の製造のための方法を提供するこ

50

とが更に本発明の目的である。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、シリカ及びアルミナからなる担体に担持されたニッケル触媒を含む、炭化水素樹脂の水素化に適する触媒を提供し、該触媒は、45～85重量%のニッケル含有量、 $\text{SiO}_2$ として計算して14～45重量%のケイ素含有量、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ として計算して1～15重量%のアルミニウム含有量、Feとして計算して0.25～4重量%の鉄含有量を有し、ここで、全てのパーセンテージは還元された触媒に基いて計算されており、かつ2nm以上60nm以下である窒素吸着細孔直径を有する細孔の全細孔容積が、触媒1グラム当り少なくとも0.35ミリリットルである。

10

【0007】

驚くべきことに、水素化された樹脂において有用な性質を得るために活性及び炭化水素樹脂の性質を支配する可能性の両方に関して、炭化水素樹脂の良好な水素化を提供することが分った。

【0008】

驚くべきことに、とりわけ、特定の担体物質、活性成分及び細孔分布を特徴とする本発明の触媒により、触媒のクラッキング挙動を支配することが可能であることが分った。マグネシウムが触媒中に存在するなら、クラッキングが抑制されるのに対して、マグネシウムがなければ、触媒は、活性の犠牲なしに良好なクラッキング挙動を示す。他の触媒により、マグネシウムの存在又は不存在のこの影響が見出されない（又ははるかに少ない程度に見出される）ので、これは全く驚くべきことである。マグネシウムは、金属として計算して最大2.5重量%の量で触媒中に存在する。マグネシウムは、マグネシウムの化学的性質の故に、酸化物として存在するであろうことが期待される。従って、この化合物の量の選択により、樹脂のクラッキングが影響を及ぼされ得、そして結果として、得られた樹脂の平均分子量が影響を及ぼされ得ることが本発明の特徴である。

20

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明の触媒は、触媒の少なくとも0.35ミリリットル/グラムの全細孔体積（シリンダー状細孔、2～60nmの窒素吸着細孔直径）を有する。

【0010】

全細孔体積を測定するために、正確に秤量された試料が、105～220の温度で減圧下に特別の試料容器中で脱ガスされて、表面から吸着された蒸気を除去する。続いて、該試料容器は液体窒素浴に浸漬され、窒素の吸着及び凝縮を生ずる。ここで、窒素は、Quantachrome Autosorb 6を使用して少しの既知量で導入される。該細孔体積の好ましい上限は1.5ミリリットル/グラムである。

30

【0011】

吸着等温線の記録のあと、少しの既知量の窒素を取除くことによる脱着等温線の記録が続けられる。脱着等温線は、BJH法を使用して窒素細孔体積分布を計算するために利用される。

【0012】

Loose Apparent Bulk Density (LABDは、何らの外力なしに10分間沈降させた後、100ミリリットルのシリンダー状計量フラスコにおいて測定される粉末の密度である)は好ましくは、0.30グラム/ミリリットルより小さい。

40

【0013】

還元された触媒の重量に基いた触媒のニッケル含有量は、45～85重量%であり、好ましくは55～75重量%の間の値である。これらの範囲内で、活性及び選択性のための最適条件が得られる。担体物質は、シリカとアルミナの組合わせである。これは二つの成分の混合物であり得るが、また、ケイ素及びアルミニウムイオンが、少なくとも部分的に同一の結晶格子内にあることもできる。

【0014】

50

本発明に従う触媒は、種々の方法、例えば、前もって形成されたシリカ及びアルミナ含有担体への活性成分の含浸、又は該担体への沈降により製造され得る。

【 0 0 1 5 】

しかし、共沈により担持された触媒を製造することが好ましい。これは、通常、アルカリ液、尿素を加えることにより、又は電気化学的手段により約 7 . 0 を超える pH に上昇すること又は維持することにより、ニッケル塩、鉄塩、アルミニウム塩及びケイ素化合物、並びに任意的な他の成分の溶液から触媒成分（触媒前駆体）を沈降させることを含む。通常の技術、例えば、沈降容器に同時に全ての溶液を加えること、又はそこに一つ又はそれ以上の成分を提供しそして該容器に他の成分を加えることが、本明細書において適用され得る。

10

【 0 0 1 6 】

従って、本発明はまた、シリカ及びアルミナに担持されたニッケル触媒を製造する方法に関し、該触媒が、45 ~ 85 重量%のニッケル含有量、 $\text{SiO}_2$ として計算して14 ~ 45 重量%のケイ素含有量、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ として計算して1 ~ 15 重量%のアルミニウム含有量、Feとして計算して0 . 25 ~ 4 重量%の鉄含有量を有し、ここで、全てのパーセンテージが還元された触媒に基いて計算されており、かつ該触媒が、触媒1グラム当たり少なくとも0 . 35 ミリリットルの、本明細書において定義されている2 ~ 60 nmの間の細孔体積を有し、かつ該方法が、少なくとも7 . 0 のpH値、しかし、好ましくは9 . 0 未満のpH値で触媒成分を共沈させること、沈降液体から共沈した物質を回収すること、それを洗浄すること及び触媒を製造するためにそれを更に処理することを含む。

20

【 0 0 1 7 】

沈殿物は次いで濾別され、洗浄され、そして更に必要であるように処理される。これは、か焼、還元及び不動態化を含み得る。マグネシウムが触媒中に存在するなら、これは、触媒が沈降される溶媒中に含まれ得る。

【 0 0 1 8 】

本発明において、種々の炭化水素樹脂供給原料が使用され得る。炭化水素樹脂の一般的な定義は、ISO 472 に与えられており、即ち、コールタール、石油及びテレピン供給原料からの重合により製造される生成物である。好ましくは石油蒸留物、樹脂等である。これらの供給原料を直接使用することができるが、事前の水素化脱硫プロセスからの生成物、即ち、例えば、最大500 ppm、好ましくは最大300 ppmの範囲の減じられた硫黄含有量を有する供給原料を使用することがまたできる。

30

【 0 0 1 9 】

本発明に従う方法は、上記の触媒を使用して炭化水素樹脂を水素化することを含む。適切な温度及び圧力は、樹脂の性質、最終製品に要求される性質並びに触媒の実際の成分及び構造に基く。適切な温度は、100 ~ 350 であり、好ましくは250 ~ 325 の温度である。水素分圧は、1 ~ 150 バール（絶対圧）であり得、かつ水素化時間は、温度、触媒の量及び樹脂の水素化の所望の程度に主に依存する。

【 0 0 2 0 】

該方法は好ましくはバッチで実行され、ここで、触媒は、粉末状で炭化水素樹脂中に分散される。粉末の適切な粒子寸法は1 ~ 1000  $\mu\text{m}$ である。該方法における新鮮な触媒の消費量は通常、樹脂に対して0 . 25 ~ 4 重量%である。

40

【 0 0 2 1 】

該方法は、スラリー水素化のために適している種々の反応器、例えば、（任意的にカスケードされた）攪拌槽反応器又はループ反応器内で実行され得る。

【 0 0 2 2 】

上記の触媒の使用は、化学的及び物理的に、注意深くバランスされた一組の性質を有する生成物への炭化水素樹脂の水素化をもたらす。同時に、該水素化は最終製品における不純物量の減少をもたらす。

【 0 0 2 3 】

本発明の今、次の実施例に基いて説明される。

50

【 0 0 2 4 】

【実施例】

【参考例】

ニッケル及びマグネシウム塩を含む溶液、シリケート及び炭酸ナトリウムを含む溶液が、80 の温度でよりよく攪拌された沈降容器において混合された。形成されたスラリーのpHは約7.5であり、かつ1時間後、沈降が完了した。沈殿物を洗浄した後、触媒の前駆体が濾過され、そして110 においてオープン中で乾燥された。触媒は水素で活性化された。得られた触媒の組成及び物理的性質は表1に明記されている。

【 0 0 2 5 】

【実施例2】

ニッケル及び鉄(III)塩を含む溶液、シリケート、アルミネート及び炭酸ナトリウムを含む溶液が、80 の温度でよりよく攪拌された沈降容器において混合された。形成されたスラリーのpHは約7.5であり、かつ1時間後、沈降が完了した。沈殿物を洗浄した後、触媒の前駆体が濾過され、そして110 においてオープン中で乾燥された。触媒は水素で活性化された。得られた触媒の組成及び物理的性質は表1に明記されている。

【 0 0 2 6 】

【実施例3】

ニッケル、鉄(III)及びマグネシウム塩を含む溶液、シリケート、アルミネート及び炭酸ナトリウムを含む溶液が、80 の温度でよりよく攪拌された沈降容器において混合された。形成されたスラリーのpHは約7.5であり、かつ1時間後、沈降が完了した。沈殿物を洗浄した後、触媒の前駆体が濾過され、そして110 においてオープン中で乾燥された。触媒は水素で活性化された。得られた触媒の組成及び物理的性質は表1に明記されている。

【 0 0 2 7 】

【実施例4】

3.75グラムのニッケル触媒と混合された、ShellSol D40の500グラムの50重量%の(75ppmの硫黄化合物を含む)炭化水素樹脂溶液が、2バールの水素下かつ1400ppmで攪拌された1リットルのオートクレーブ中で加熱された。温度が275 に到達するや否、水素圧力が90バールに上昇された。続く水素化プロセスは、水素消費量を記録することにより監視された。樹脂の水素化における触媒の活性は、40%~70%の間の転化率の線形回帰から得られる反応速度定数として表現される。70%の転化率において、樹脂混合物が濾過され、そして分子量分布がGPCにより測定される。クラッキングレベルは、元々の樹脂フィードと比較した平均分子量の減少として表現され得る。実施例1、2及び3に述べられた触媒が、上記の活性試験に供された。これらの試験の結果は表1に明記されている。

【 0 0 2 8 】

【表1】

10

20

30

表 1

		参考例	実施例 2	実施例 3
Ni	重量 %	62	62	60
Mg	重量 %	2.8	0	2.0
Fe	重量 %	0	1.5	0.8
SiO <sub>2</sub>	重量 %	11	22	18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	重量 %	0	3.1	3.0
細孔体積 (2-60 nm)	ml/g	0.30	0.66	0.45
LABD	g/ml	0.32	0.21	0.29
反応速度定数 樹脂水素化	mol H <sub>2</sub> /h/h	2.0	6.1	5.8
平均分子量の 減少	%	3	16	0

---

フロントページの続き

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

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