

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6017449号
(P6017449)

(45) 発行日 平成28年11月2日(2016.11.2)

(24) 登録日 平成28年10月7日(2016.10.7)

(51) Int.Cl.

F 1

C 10 G 47/20	(2006.01)	C 10 G 47/20
C 01 B 37/00	(2006.01)	C 01 B 37/00
B 01 J 27/199	(2006.01)	B 01 J 27/199 Z
B 01 J 35/10	(2006.01)	B 01 J 35/10 301 A

請求項の数 14 (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願2013-545451 (P2013-545451)
 (86) (22) 出願日 平成23年12月15日 (2011.12.15)
 (65) 公表番号 特表2014-507500 (P2014-507500A)
 (43) 公表日 平成26年3月27日 (2014.3.27)
 (86) 國際出願番号 PCT/FR2011/000651
 (87) 國際公開番号 WO2012/085352
 (87) 國際公開日 平成24年6月28日 (2012.6.28)
 審査請求日 平成26年12月11日 (2014.12.11)
 (31) 優先権主張番号 1005022
 (32) 優先日 平成22年12月22日 (2010.12.22)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 591007826
 イエフペ エネルジ ヌヴェル
 1 F P E N E R G I E S N O U V E L
 L E S
 フランス国 92852 リュエイユ マ
 ルメゾン セデックス アヴニュ ド ボ
 ワープレオ 1エ4
 (73) 特許権者 500049369
 サントゥル ナシオナル ドゥ ラ ル
 シエルシュ シャーンティフィク
 フランス国 16 セデクス パリー リ
 ュ ミケラーンジュ 3
 (74) 代理人 100079038
 弁理士 渡邊 彰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】メソ構造化酸化物担体中に捕捉されたヘテロポリアニオンをベースとする触媒を用いる炭化水素留分の水素化分解方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 種の炭化水素含有供給原料の水素化分解方法であって、該供給原料において、その化合物の少なくとも 50 重量 % が、340 超の初留点と 540 未満の終点を有し、該方法は、触媒を用い、該触媒は、その酸化物形態で、単独でまたは混合物で用いられる、周期律表の第VIB族金属、第VIII族金属および第VB族金属から選択される少なくとも 1 種の金属を含み、前記金属は、式 $(H_h X_x M_m O_y)^q$ の少なくとも 1 種のポリオキソメタラートの形態で存在し、ここで、X は、リン (P)、ケイ素 (Si)、ホウ素 (B)、ニッケル (Ni) およびコバルト (Co) から選択される元素であり、前記元素は単独で用いられ、M は、バナジウム (V)、ニオブ (Nb)、タンタル (Ta)、モリブデン (Mo)、タンゲステン (W)、ニッケル (Ni) およびコバルト (Co) から選択される 1 種以上の元素であり、O は酸素であり、H は水素であり、h は 0 ~ 12 の整数であり、x は 0 ~ 4 の整数であり、m は、5、6、7、8、9、10、11、12 または 18 に等しい整数であり、y は 17 ~ 72 の整数であり、q は 1 ~ 20 の整数であり、前記ポリオキソメタラートは、メソ構造化マトリクス内に存在し、該メソ構造化マトリクスは、ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニア、ガリウムおよびセリウム、並びにこれらの元素の少なくとも 1 種の混合によって構成される群から選択される少なくとも 1 種の元素 Y の酸化物をベースとし、前記マトリクスは、1.5 ~ 50 nm の細孔サイズを有し、かつ、1 ~ 30 nm の厚さの無定形壁を有し、前記マトリクス内に存在する前記ポリオキソメタラートは前記マトリクスの該壁中に捕捉され、前記触媒は、前記方法において 10 有り、かつ、1 ~ 30 nm の厚さの無定形壁を有し、前記マトリクス内に存在する前記ポリオキソメタラートは前記マトリクスの該壁中に捕捉され、前記触媒は、前記方法において 20

て用いられる前に硫化される、方法。

【請求項 2】

前記供給原料は、真空蒸留物留分である、請求項 1 に記載の水素化分解方法。

【請求項 3】

真空蒸留物タイプの前記炭化水素含有供給原料は、他の炭化水素留分と混合されて用いられ、該他の炭化水素留分は、接触分解装置 FCC に由来する流出物、接触分解装置に由来する軽質ガスオイルまたは重質油留分、常圧残渣および / または真空残渣の脱硫または水素化転化の固定床または沸騰床方法に由来する蒸留物、フィッシャー・トロプシュ合成に由来するパラフィン流出物、真空蒸留に由来する流出物、脱アスファルト油または DAO、石炭液化方法に由来する流出物、バイオマスに由来する供給原料またはバイオマスから得られる供給原料の転化に由来する流出物、および芳香族化合物の抽出のための装置から得られる芳香族抽出物および供給原料から選択され、単独であるいは混合物で用いられる、請求項 1 または 2 に記載の水素化分解方法。
10

【請求項 4】

ポリオキソメタラートは、式 $(H_h X_x M_m O_y)^q^-$ に相当する化合物であり、ここで、h は 0 ~ 6 の整数であり、x は 0、1 または 2 に等しくあり得る整数であり、m は 5、6、7、9、10、11 または 12 に等しい整数であり、y は 17 ~ 48 の整数であり、q は 3 ~ 12 に等しい整数であり、X、M、H および O は上記に記載された意味を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の水素化分解方法。
20

【請求項 5】

用いられるポリオキソメタラートは、単独でまたは混合物で用いられる、式 $P V M o_1 O_{40}^{4-}$ 、 $P V_2 M o_{10} O_{40}^{5-}$ 、 $P V_3 M o_9 O_{40}^{6-}$ 、 $P V_4 M o_8 O_{40}^{7-}$ 、 $H P N i M o_{11} O_{40}^{6-}$ 、 $P_2 M o_5 O_{23}^{6-}$ 、 $N i_2 M o_{10} O_{38} H_{48}^{8-}$ 、 $N i M o_6 O_{24} H_6^{4-}$ 、 $P M o_{12} O_{40}^{3-}$ 、 $P W_{12} O_{40}^{3-}$ 、 $P M o_3 W_9 O_{40}^{3-}$ および $P M o_6 W_6 O_{40}^{3-}$ のポリオキソメタラートから選択される、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の水素化分解方法。
20

【請求項 6】

ポリオキソメタラートは、一般式 $X M_{12} O_{40}^q$ のいわゆるケギン型ヘテロポリアニオンであり、該式について、m / x 比が 12 に等しく、および、一般式 $X M_{11} O_{39}^q$ のいわゆる間隙ケギン型ヘテロポリアニオンであり、該式について、m / x 比が 11 に等しく、ここで、元素 X および M ならびに電荷 q は上記に示された意味を持つ、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の水素化分解方法。
30

【請求項 7】

ケギン型ヘテロポリアニオンは、単独であるいは混合物で用いられる、式 $P W_{12} O_4^{3-}$ および $P M o_3 W_9 O_{40}^{3-}$ のヘテロポリアニオンから選択される、請求項 6 に記載の水素化分解方法。

【請求項 8】

触媒は、触媒の全重量に対する酸化物の重量百分率で表される 2 ~ 35 重量 % の重量全含有率の第VIB族元素を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の水素化分解方法。

【請求項 9】

触媒は、触媒の全重量に対する酸化物の重量百分率で表される 0.1 ~ 10 重量 % の重量含有率の第VIII族元素を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の水素化分解方法。
40

【請求項 10】

触媒は、触媒の全重量に対する酸化物の重量百分率で表される 0.1 ~ 10 重量 % の重量含有率のリン、ホウ素およびケイ素から選択されるドーピング元素を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の水素化分解方法。

【請求項 11】

前記メソ構造化マトリクスは、酸化ケイ素および酸化アルミニウムの混合物によって構成される、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 つに記載の水素化分解方法。

【請求項 12】

前記触媒は、その酸化物形態で、非球状形状である、それが構成される基本球状粒子のそれぞれを有する、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 1 3】

前記炭化水素含有供給原料の水素化処理または水素化精製の予備工程が、前記水素化分解方法において、少なくとも 1 種の水素化分解触媒の上流で適用される、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 1 4】

前記方法は、200 超の温度、1 MPa 超の圧力で行われ、空間速度は、0.1 ~ 20 h⁻¹ であり、導入される水素の量は、水素の体積(リットル) / 炭化水素の体積(リットル) の体積比が 80 ~ 5000 L / L であるようにされる、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 つに記載の方法。
10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭化水素含有供給原料であって、その化合物の少なくとも 50 重量 % が、340 超の初留点と 540 未満の終点を有するものの水素化分解のための方法に関する。好ましくは、本発明による方法において用いられる炭化水素含有供給原料は、真空蒸留物(vacuum distillate: VD) タイプの供給原料である。

【0002】

本発明による方法の目的は、本質的に、ケロセンおよびガスオイル留分、すなわち、少なくとも 150 の初留点、および最高 370 、好ましくは最高 340 の終点を有する留分に相当する中間留分の製造である。
20

【背景技術】

【0003】

重質石油留分の水素化分解は、非常に重要な精製方法であり、これにより、アップサイクリングの需要がほとんどない余剰な重質供給原料から出発して、需要の構造に製造を適合させるために精製業者によって要求されるより軽質なフラクション、例えば、ガソリン、ケロセンおよび軽質ガスオイルを製造することが可能となる。所定の水素化分解方法により、高度に精製された残油を得ることも可能であり、この残油により、優れたオイル用ベースを得ることが可能である。接触分解に対して、接触水素化分解の利点は、それが、非常に良好な質の中間留分である、ケロセンおよびガスオイルを提供することである。逆に、製造されるガソリンのオクタン価は、接触分解由来のものより格段に低い。
30

【0004】

水素化分解は、その柔軟性が 3 つの主な要素に帰する方法であり、3 つの主な要素とは：用いられる操作条件、用いられる触媒のタイプ、および、炭化水素含有供給原料の水素化分解が 1 回または 2 回の工程で行われ得るという事実である。

【0005】

炭化水素含有供給原料の水素化処理および水素化分解のための触媒の組成および使用は、非特許文献 1 および 2 にそれぞれ詳細に記載されている。したがって、水素化分解方法において用いられる触媒は、それらが水素化処理または水素化分解の反応のいずれを目的としているとしても、一般的には、周期律表の少なくとも 1 種の第VIB族金属および / または少なくとも 1 種の第VIII族金属をベースとする活性相の存在によって供給される水素化 - 脱水素機能によって特徴付けられる。最もありふれた配合は、コバルト - モリブデン(CoMo)、ニッケル - モリブデン(NiMo) およびニッケル - タングステン(NiW) のタイプのものである。これらの触媒は、バルク形態(特に水素化処理触媒に適用する) または担持型(この場合、異なる性質の多孔性の固体を用いる) であり得る。後者の場合、多孔性担体は、一般的に、無定形のまたは結晶化度の乏しい酸化物(アルミナ、アルミニノケイ酸塩等) であり、場合によっては、ゼオライト性のまたは非ゼオライト性の材料と組み合わされる。調製後、前記触媒の構成要素である、少なくとも 1 種の第VIB族金属および / または少なくとも 1 種の第VIII族金属は、しばしば酸化物の形態である。水素
40
50

化分解および水素化処理方法のための活性で安定な形態は、硫化された形態であるので、これらの触媒は硫化工程を経なければならない。これは、当該方法の装置中で（これは、現場内（in-situ）硫化処理と呼ばれる）、あるいは、装置中への触媒の装填前に（これは、本明細書の以降において現場外（ex-situ）硫化処理と呼ばれる）行われ得る。

【0006】

水素化分解触媒の特定の場合、これらは、全て、酸機能と上記の水素化・脱水素機能とを組み合わせた、二機能性タイプのものである。酸機能は、担体によって供給され、その担体の表面積は、一般的に $150 \sim 800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ にわたり、表面酸度を示し、例えば、ハロゲン化アルミナ（特に、塩化またはフッ化アルミナ）、ホウ素およびアルミニウムの酸化物の組合せ、無定形のまたは結晶質のメソ細孔性アルミニノケイ酸塩、およびゼオライトである。2つの機能である酸機能と水素化・脱水素機能の間の平衡は、水素化分解触媒の活性および選択性を決定するパラメータの1つである。弱い酸機能と強い水素化・脱水素機能から低活性の触媒が得られ、これは、一般的に、高温で、好ましくは390または400以上で、かつ、低い供給原料の空間速度あるいはHSV（触媒の単位体積あたりかつ時間あたりの、処理されるべき供給原料の体積で表される）で、好ましくは2以下で操作されるが、中間留分について非常に良好な選択性を有する。逆に、強い酸機能と弱い水素化・脱水素機能から活性な触媒が得られるが、中間留分（ケロセンおよびガスオイル）についての選択性はより低い。従来の水素化分解触媒の一つのタイプは、中程度に酸性の無定形担体、例えば、メソ細孔性のアルミニノケイ酸塩をベースとする。これらの系は、良質の中間留分および場合によるオイルベースを製造するために用いられる。これらの触媒は、例えば、单一工程方法において用いられる。10

【0007】

上記適用分野における良好な触媒性能は、1) 处理されるべき炭化水素含有供給原料の性質、2) 用いられる方法、3) 選択される、作用する操作条件および4) 用いられる触媒に依存することが一般的に当業者に公知である。後者の場合、強い触媒ポテンシャルを有する触媒が、1) 最適化された水素化・脱水素機能（担体の表面上に完全に分散し、かつ高い金属含有率を有する、関連する活性相）と、2) 水素化分解反応を採用する方法の特定の場合における、前記水素化・脱水素機能と上記分解機能との間の良好なバランスによって特徴付けられることも想定されている。理想的には、処理されるべき炭化水素含有供給原料の性質がどうであれ、触媒は、反応物質および反応生成物に活性部位のアクセス可能性を提供する一方で、高い活性の表面積を増大させることができなければならず、これにより、前記触媒の成分である酸化物担体の固有の構造および表面組織（texture）に関して特定の制約がなされるに至ることも留意されるべきである。30

【0008】

水素化処理および水素化分解の触媒の水素化・脱水素相を形成するための通常の方法は、いわゆる「乾式含浸」技術によって、少なくとも1種の第VIB族金属および/または少なくとも1種の第VIII族金属の分子前駆体（単数または複数）を酸化物担体上に沈着させ、その後に、成熟、乾燥、および焼成の工程を行って用いられる前記金属（単数または複数）の酸化された形態を形成させることとなる。この後、最終の硫化工程が行われ、これにより、上記に記載のような活性な水素化・脱水素相が発生させられる。40

【0009】

これらの「従来の」合成手順に由来する触媒の触媒性能は、広範に調査された。特に、金属含有率が比較的高い場合、硫化に抵抗性である相が現れ、これは、焼成工程（焼結現象）の結果として形成されることが示された（非特許文献2）。例えば、アルミナの性質の担体上に担持されたCoMoまたはNiMoタイプの触媒の場合、それらは、1) XRDで検出されるのに十分なサイズの、 MoO_3 、 NiO 、 CoO 、 CoMoO_4 または Co_3O_4 の微結晶および/または2) タイプA_{1.2}(MoO_4)₃、 CoAl_2O_4 または NiAl_2O_4 の種である。元素アルミニウムを含有する上記の3種は当業者に周知である。それらは、活性な水素化・脱水素相の溶液中のアルミナ担体および前駆体塩の間の相互作用に由来し、これは、アルミナマトリクスから抽出された Al^{3+} イオンと前記塩50

との間の反応によって具体的に反映されて、式 [Al(OH)₆Mo₆O₁₈]³⁻ のアンダーソン型ヘテロポリアニオン (Anderson heteropolyanion) を形成し、これは、それ自体、硫化に対して抵抗性である相の前駆体である。これらの種の全ての存在によって、関連する触媒の触媒活性は、取るに足らないに留まらない程に間接的に喪失するに至る。少なくとも 1 種の第VIB族金属および / または少なくとも 1 種の第VIII族金属に属する元素の一部が種中に固定されて、ほとんどまたは全く活性を有しないために、これらの金属の全てがそれらのポテンシャルの最大限まで用いられるわけではないからである。

【 0 0 1 0 】

したがって、上記の従来の触媒の触媒性能は、特に、

1) 水素化 - 脱水素相の良好な分散を、特に金属含有率が高い場合に確実なものにすること（例えば、遷移金属をベースとする粒子のサイズを制御する、熱処理後にこれらの粒子の特性を維持する、等によって）、

2) 硫化に対して抵抗性の種の形成を制限すること（例えば、活性相を構成する遷移金属間のより良好な相乗効果を得る、活性な水素化 - 脱水素相（および / またはその前駆体）と用いられる多孔性担体の間の相互作用を制御する、等によって）、

3) 高度に開発された活性な表面積を維持しながら、反応物質および反応生成物の良好な分散を確実なものとすること（多孔性担体の化学的、表面組織的、および構造的な特性の最適化）、

を可能にするであろう、これらの触媒を調製するための新しい方法を開発することによって改善され得るだろう。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【 0 0 1 1 】

【非特許文献 1】J. Scherzer、A.J. Gruia著、「Hydrocracking Science and Technology」、Marcel Dekker Inc.、1996年

【非特許文献 2】B. S. Clausen、H. T. Topsoe、F. E. Massoth著、「Catalysis Science and Technology」、Springer-Verlag、1996年、第 11 卷

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 2 】

したがって、本出願人の研究は、本出願人を、活性相の前駆体である金属種の化学的および構造的な組成を改変し、それ故に、触媒および / またはその酸化物前駆体の担体と活性相との間の相互作用を改変することによって水素化分解触媒を調製することに導いた。特に、本出願人の研究は、本出願人を、本発明による炭化水素含有供給原料の水素化分解方法において用いられる触媒の活性相の特定の酸化物前駆体として、以下に説明される式のポリオキソメタラートを用いることに導いた。

【 0 0 1 3 】

更に、触媒の酸化物担体は、それが前記触媒および / またはその酸化物前駆体の担体と活性相との間の相互作用において変化を誘発することになるという点で、高性能の水素化分解触媒の開発において取るに足らない役割を果たすので、本出願人はまた、自らの研究を、特定の組織特性を有する酸化物担体を用いる水素化分解触媒の調製に向けて取り組んだ。

【 0 0 1 4 】

したがって、本出願人が実証したことは、触媒であって、その酸化物形態において、以下に説明される式 (H_hX_xM_mO_y)^{q-} の少なくとも 1 種のポリオキソメタラートの形態の少なくとも 1 種の活性相前駆体を、担体として機能するメソ構造化酸化物マトリクス内に捕捉されて含む、触媒は、ポリオキソメタラートを含有しない標準的な前駆体から調製された触媒に対して向上した触媒活性を示し、前記触媒は、硫化されて、次いで、少なくとも 1 種の炭化水素含有供給原料であって、その化合物が 340 ~ 540 の沸点を有するものの水素化分解方法において用いられることである。

10

20

30

40

50

【0015】

本発明の目的は、向上した触媒性能を示す触媒を用いて、少なくとも1種の炭化水素含有供給原料であって、その化合物の少なくとも50重量%が340超の初留点および540未満の終点を有するもの、特に、真空蒸留物タイプの供給原料の水素化分解方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0016】

(発明の概要)

本発明は、少なくとも1種の炭化水素含有供給原料であって、その化合物の少なくとも50重量%が340超の初留点および540未満の終点を有するものの水素化分解方法であって、触媒であって、その酸化物形態において、単独でまたは混合して用いられる、周期律表の第VIB族の金属、第VIII族の金属および第VB族の金属から選択される少なくとも1種の金属を含む、触媒を用い、該金属は、式 $(H_h X_x M_m O_y)^{q-}$ の少なくとも1種のポリオキソメタラートの形態で存在し、ここで、Xは、リン(P)、ケイ素(Si)、ホウ素(B)、ニッケル(Ni)およびコバルト(Co)から選択される元素であり、前記元素は単独で用いられ、Mは、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、ニッケル(Ni)およびコバルト(Co)から選択される1種以上の元素であり、Oは酸素であり、Hは水素であり、hは0~12の整数であり、xは0~4の整数であり、mは、5、6、7、8、9、10、11、12または18に等しい整数であり、yは17~72の整数であり、qは1~20の整数であり、前記ポリオキソメタラートは、メソ構造化マトリクス内に存在し、該メソ構造化マトリクスは、ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニア、ガリウム、およびセリウム、並びにこれらの元素の少なくとも1種の混合によって構成される群から選択される少なくとも1種の元素Yの酸化物をベースとし、前記マトリクスは、1.5~50nmの細孔サイズを有し、かつ、1~30nmの厚さの無定形壁を有し、前記触媒は、前記方法において用いられる前に硫化される、方法に関する。

10

20

20

【発明の効果】

【0017】

(本発明の利点)

本発明の利点の一つは、それが、少なくとも1種の炭化水素含有供給原料であって、その化合物の少なくとも50重量%が340超の初留点および540未満の終点を有するものの水素化分解方法において、ポリオキソメタラートの存在に起因する特定の触媒特性と、メソ構造化酸化物マトリクスの組織および表面の特性とを同時に有し、該メソ構造化酸化物マトリクス中に前記ポリオキソメタラートが捕捉されている、触媒を用いることにある。これにより、前記ポリオキソメタラートと前記マトリクスのメソ構造化無機ネットワークとの間の革新的な特性および相互作用がもたらされる。これらの相互作用は、340超の温度で沸騰する生成物の340未満の温度で沸騰する生成物への向上した転化、および/または向上した水素化脱硫(hydrodesulphurization: HDS)、水素化脱窒(hydrodenitrogenation: HDN)、および水素化脱金属(hydrodemetallation: HDM)において反映される。このことは、特に、メソ構造化酸化物マトリクスであって、ポリオキソメタラートがその中に捕捉されたものの使用を通じた活性相のより良好な分散に起因する。

30

40

【発明を実施するための形態】

【0018】

(発明の説明)

(供給原料)

非常に幅広い供給原料が、本発明による水素化分解方法によって処理され得る。本発明による水素化分解方法において用いられる供給原料は、炭化水素含有供給原料であって、その化合物の少なくとも50重量%が340超の初留点および540未満の終点を有し、好ましくはその化合物の少なくとも60重量%、好ましくは少なくとも75重量%、

50

より好ましくは少なくとも 80 重量 % が 340 超の初留点および 540 未満の終点を有する、ものである。

【0019】

有利には、前記炭化水素含有供給原料は、真空蒸留物 (V D)、接触分解装置 F C C (Fluid Catalytic Cracking : 流動接触分解) に由来する流出物、接触分解装置に由来する軽質ガスオイル (または軽質サイクルオイル (Light Cycle Oil) について L C O)、重質フラクションオイル (または重質サイクルオイル (Heavy Cycle Oil) について H C O)、フィッシャー・トロプシュ合成に由来するパラフィン系流出物、真空蒸留に由来する流出物、例えば V G O (Vacuum Gas Oil : 真空ガスオイル) タイプのガスオイルフラクション、石炭液化方法に由来する流出物、バイオマスに由来する供給原料またはバイオマスに由来する供給原料の転化に由来する流出物、および芳香族の抽出のための装置から得られる芳香族抽出物および供給原料から選択され、単独でまたは混合物で用いられる。10

【0020】

好ましくは、前記炭化水素含有供給原料は、真空蒸留物留分である。真空蒸留物留分は、一般的に、原油の真空蒸留に由来する。前記真空蒸留物留分は、芳香族化合物、オレフイン化合物、ナフテン化合物、および / またはパラフィン化合物を含む。

【0021】

前記真空蒸留物留分は、有利には、窒素、硫黄、およびそれら 2 種の元素の混合から選択されるヘテロ原子を含む。処理されるべき前記供給原料中に窒素が存在する場合、窒素含有率は、500 ppm 以上であり、好ましくは前記含有率は 500 ~ 10000 重量 ppm、より好ましくは 700 ~ 4000 重量 ppm、さらにより好ましくは 1000 ~ 4000 重量 ppm である。処理されるべき前記供給原料中に硫黄が存在する場合、硫黄含有率は、0.01 ~ 5 重量 %、好ましくは 0.2 ~ 4 重量 %、さらにより好ましくは、0.5 ~ 3 重量 % である。20

【0022】

有利には、前記真空蒸留物留分は、金属、特にニッケルおよびバナジウムを含有してもよい。前記真空蒸留物留分中のニッケルおよびバナジウムの蓄積含有率は、好ましくは 1 重量 ppm 未満である。前記炭化水素含有供給原料中のアスファルテンの含有率は、一般的に 3000 ppm 未満、好ましくは 1000 ppm 未満、さらにより好ましくは 200 ppm 未満である。30

【0023】

好ましい実施形態において、真空蒸留物タイプまたは V D の前記炭化水素含有供給原料は、そのままの状態で、すなわち、単独で、あるいは他の炭化水素留分と混合されて用いられ得、他の該炭化水素留分は、好ましくは、接触分解装置 F C C (Fluid Catalytic Cracking) に由来する流出物、接触分解装置に由来する軽質ガスオイル (Light Cycle Oil について L C O)、重質フラクション油 (Heavy Cycle Oil について H C O)、原油の常圧蒸留および真空蒸留に由来する常圧残渣および真空残渣、フィッシャー・トロプシュ合成に由来するパラフィン流出物、真空蒸留に由来する流出物、例えば V G O (Vacuum Gas Oil) タイプのガスオイルフラクション、脱アスファルト油 (deasphalted oil : D A O)、石炭液化方法に由来する流出物、バイオマスに由来する供給原料またはバイオマスに由来する供給原料の転化に由来する流出物、および芳香族化合物の抽出のための装置に由来する芳香族抽出物および供給原料から選択され、単独でまたは混合物で用いられる。40

【0024】

真空蒸留物タイプ (V D) の前記炭化水素含有供給原料が、他の炭化水素含有留分と混合されて用いられる、好ましい場合において、前記炭化水素含有留分 (単独であるいは混合物で添加される) は、前記混合物の最大 50 重量 %、好ましくは最大 40 重量 %、好ましくは最大 30 重量 %、より好ましくは前記混合物の最大 20 重量 % で存在する。

【0025】

本発明によると、少なくとも前記炭化水素含有供給原料の前記水素化分解方法において用いられる触媒は、その酸化物の形態において、すなわち、硫化活性相を生じさせる硫化

10

20

30

40

50

工程を経る前に、周期律表の第VIB族金属、第VIII族金属および第VB族金属から選択される少なくとも1種の金属を含み、該金属は単独でまたは混合して用いられ、前記金属は、上記に説明された式 $(H_h X_x M_m O_y)^{q-}$ の少なくとも1種のポリオキソメタラートの形態で存在し、前記ポリオキソメタラートは、メソ構造化酸化物マトリクス内に存在する。

【0026】

より正確には、前記マトリクス内に存在する前記ポリオキソメタラートは、前記マトリクスの壁中に捕捉されている。したがって、前記ポリオキソメタラートは、例えば、含浸によって前記マトリクスの細孔の表面上に単純に沈着させられているのではなく、前記マトリクスの壁のすぐ内側(right inside)に位置している。

10

【0027】

前記メソ構造化酸化物マトリクスの壁のすぐ内側の前記ポリオキソメタラートの特定の位置により、前記ポリオキソメタラートを含む、担体として機能する前記マトリクスと活性相および/またはその酸化物前駆体との間のより良好な相互作用が可能になる。これにより、また、メソ構造化酸化物マトリクスの組織および構造特性のより良好な維持、最終固体の後処理の後の前記ポリオキソメタラート、好ましくは前記ヘテロポリアニオンの構造の向上した維持、並びに、前記ポリオキソメタラートの分散、熱抵抗性および化学的抵抗性における向上がもたらされる。

【0028】

言葉の誤用であるかもしれないが、本発明に従って用いられるポリオキソメタラートは、本明細書の以降において、式 $(H_h X_x M_m O_y)^{q-}$ に相当する化合物として定義され、ここで、Xは、リン(P)、ケイ素(Si)、ホウ素(B)、ニッケル(Ni)およびコバルト(Co)から選択される元素であり、前記元素は単独で用いられ、Mは、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、ニッケル(Ni)およびコバルト(Co)から選択される1種以上の元素であり、Oは酸素であり、Hは水素であり、hは0~12の整数であり、xは0~4の整数であり、mは、5、6、7、8、9、10、11、12または18に等しい整数であり、yは17~72の整数であり、qは1~20の整数である。

20

【0029】

好ましくは、元素Mは、ニッケル原子またはコバルト原子単独であり得ない。

30

【0030】

本発明に従って定義されたポリオキソメタラートは、2つの族の化合物である、イソポリアニオンとヘテロポリアニオンとを含む。これら2つの族の化合物は、論文「Heteropoly and Isopoly Oxometallates, Pope, Publ Springer-Verlag, 1983」中に定義されている。

【0031】

本発明において用いられ得るイソポリアニオンは、一般式 $(H_h X_x M_m O_y)^{q-}$ のポリオキソメタラートであり、ここで、x=0であり、他の要素は、上記に示された意味を有する。

【0032】

40

好ましくは、前記イソポリアニオンのm個の原子Mは、モリブデン原子のみ、またはタングステン原子のみ、またはバナジウム(V)、ニオブ(Nb)およびタンタル(Ta)から選択される第VB族原子のみ、またはモリブデンとバナジウム原子の混合(MoV)、またはニオブとタングステン原子の混合(NbW)のいずれかである。

【0033】

前記イソポリアニオンのm個の原子Mはまた、有利には、ニッケル、モリブデンおよびタングステン原子の混合、あるいは、コバルト、モリブデンおよびタングステン原子の混合のいずれかであり得る。

【0034】

好ましくは、元素Mがモリブデン(Mo)である場合、mは7に等しい。さらに、好ま

50

しくは、元素Mがタンゲステン(W)である場合、mは12に等しい。

【0035】

イソポリアニオン $M_{\text{O}_7\text{O}_{24}}^{6-}$ および $H_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ は、有利には、本発明の関連において活性相前駆体として用いられる。

【0036】

前記イソポリアニオンは、有利には、タイプ MO_4^{2-} のオキソアニオン同士の反応によって形成される。例えば、この種の反応のためにモリブデン化合物が周知であるのは、pHに応じて、溶液中のモリブデン化合物が、 MO_4^{2-} の形態、あるいは、反応： $7\text{MO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{MO}_{7\text{O}_{24}}^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$ によって得られる、式 $\text{MO}_{7\text{O}_{24}}^{6-}$ のイソポリアニオンの形態であり得るからである。Mがタンゲステン原子である、イソポリアニオンの場合、反応混合物の潜在的な酸性化は、タンゲスタートW O_4^{2-} の形成を引き起こすことを通じて、以下の反応： $12\text{WO}_4^{2-} + 18\text{H}^+ \rightarrow H_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-} + 8\text{H}_2\text{O}$ に従って12倍縮合したメタタンゲスタートを生じさせるという結果をもたらし得る。
10

【0037】

本発明において用いられ得るヘテロポリアニオンは、式 $(\text{H}_h\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y)^q-$ （式中、 $x = 1, 2, 3$ または4であり、他の要素は、上記に示された意味を有する）のポリオキソメタラートである。

【0038】

ヘテロポリアニオンは、一般的に、元素Xが「中心の」原子である構造を有し、かつ元素Mが金属原子であり、ほとんど常にX-Mの正八面体配位である。
20

【0039】

好ましくは、m個の原子Mは、モリブデン原子のみ、またはタンゲステン原子のみ、またはバナジウム(V)、ニオブ(Nb)およびタンタル(Ta)から選択される第VIB族原子のみ、またはモリブデンとコバルト原子の混合(CoMo)、またはモリブデンとニッケルの混合(NiMo)、またはタンゲステンとモリブデン原子の混合(MoW)、またはタンゲステンとニッケル原子の混合(NiW)のいずれかである。好ましくは、m個の原子Mは、モリブデン原子のみ、またはモリブデンとコバルト原子の混合またはモリブデンとニッケル原子の混合(NiMo)のいずれかである。好ましくは、m個の原子Mは、ニッケル原子のみ、あるいはコバルト原子のみであり得ない。
30

【0040】

前記ヘテロポリアニオンのm個の原子Mの中で、第VII族元素は、部分的に、第VIB族元素および/または第VIB族元素と置換される。

【0041】

特に、m個の原子Mが、モリブデンとコバルトの原子の混合、あるいはモリブデンとニッケルの原子の混合、あるいはタンゲステンとコバルトの原子の混合、あるいはタンゲステンとニッケルの原子の混合のいずれかである場合、コバルトおよびニッケルの原子は、部分的に、モリブデンおよびタンゲステンの原子、好ましくはモリブデン原子と置換される。

【0042】

好ましくは、元素Xは、少なくとも1つのリン原子である。
40

【0043】

ヘテロポリアニオンは、有利には、タイプ MO_4^{2-} のオキソアニオン（Mがモリブデンまたはタンゲステンの原子である場合）、 XO_4^q- （式中、電荷qは、オクテット則および周期律表の元素Xの位置によって指定される）のタイプの約1またはそれ以上のオキソアニオンの重縮合によって得られる。次いで、水分子の除去と、原子間のオキソブリッジの形成がある。これらの縮合反応は、種々の実験因子、例えば、pH、溶液中の種の濃度、溶媒の性質、および、元素Mの原子数対元素Xの原子数の比であるm/x比によって支配される。

【0044】

ヘテロポリアニオンは、負の電荷を帯びたポリオキソメタラート種である。これらの負の電荷を補うために、対イオン、より具体的にはカチオンを導入することが必要である。これらのカチオンは、有利には、プロトンH⁺、あるいはNH₄⁺タイプの任意の他のカチオン、あるいは金属カチオン、特に第VIII族金属の金属カチオンであり得る。

【0045】

対イオンがプロトンである場合、ヘテロポリアニオンおよび少なくとも1つのプロトンを含む分子構造は、ヘテロポリ酸を構成する。本発明において活性相前駆体として用いられるヘテロポリ酸は、例えば、リンモリブデン酸(3H⁺·PMo₁₂O₄₀³⁻)またはリンタングステン酸(3H⁺·PW₁₂O₄₀³⁻)であり得る。

【0046】

対イオンがプロトンでない場合、この分子構造はヘテロポリアニオン塩と呼ばれる。有利には、金属Mのヘテロポリアニオン塩およびそのプロモータ、すなわち、ヘテロポリアニオンの構造内の位置Xにあるかまたはヘテロポリアニオンの構造内のモリブデンおよび/またはタングステンの少なくとも1つの元素Mと部分的に置換されるかまたは対イオンの位置にあるかのいずれかであり得る元素コバルトおよび/または元素ニッケルの使用を介して、同一分子構造内の関連から利点を得ることが可能である。

【0047】

好ましくは、本発明に従って用いられるポリオキソメタラートは、式(H_hX_xM_mO_y)^{q-}に相当する化合物であり、ここで、Xは、リン(P)、ケイ素(Si)、ホウ素(B)、ニッケル(Ni)およびコバルト(Co)から選択される元素であり、前記元素は単独で用いられ、Mは、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、ニッケル(Ni)およびコバルト(Co)から選択される1種以上の元素であり、Oは酸素であり、Hは水素であり、hは0~6の整数であり、xは0、1または2に等しくあり得る整数であり、mは5、6、7、9、10、11または12に等しい整数であり、yは17~48の整数であり、qは3~12の整数である。

【0048】

所望のタイプの触媒に応じて、包括的ではなくかつ例として、コバルトおよびモリブデン(CoMo系)、ニッケルおよびモリブデン(NiMo系)、ニッケルおよびタングステン(NiW)、モリブデンおよびバナジウム(MoV系)、ニッケル、モリブデンおよびバナジウム(NiMoV系)、リンおよびモリブデン(PMo)、ケイ素およびモリブデン(SiMo)をベースとする活性相をそれらの構造内で結合するポリオキソメタラートが、有利には、用いられ得る。

【0049】

より好ましくは、本発明に従って用いられるポリオキソメタラートは、式(H_hX_xM_mO_y)^{q-}に相当する化合物であり、式中、hは、0、1、4または6に等しい整数であり、xは、0、1または2に等しい整数であり、mは、5、6、10または12に等しい整数であり、yは、23、24、38または40に等しい整数であり、qは、3、4、5、6、7または8に等しい整数であり、X、M、HおよびOは上記に示された意味を持つ。

【0050】

本発明に従って用いられる好ましいポリオキソメタラートは、有利には、式PVMo₁₁O₄₀⁴⁻、PV₂Mo₁₀O₄₀⁵⁻、PV₃Mo₉O₄₀⁶⁻およびPV₄Mo₈O₄₀⁷⁻、HPNiMo₁₁O₄₀⁶⁻、P₂Mo₅O₂₃⁶⁻、Ni₂Mo₁₀O₃₈H₄⁸⁻、NiMo₆O₂₄H₆⁴⁻、PMo₁₂O₄₀³⁻、PW₁₂O₄₀³⁻およびPMo_(11-z)WzO₄₀³⁻(zは1~11である)のポリオキソメタラートから選択される。本発明に従って用いられる最も好ましいポリオキソメタラートは、式PVMo₁₁O₄₀⁴⁻、PV₂Mo₁₀O₄₀⁵⁻、PV₃Mo₉O₄₀⁶⁻およびPV₄Mo₈O₄₀⁷⁻、HPNiMo₁₁O₄₀⁶⁻、P₂Mo₅O₂₃⁶⁻、Ni₂Mo₁₀O₃₈H₄⁸⁻、NiMo₆O₂₄H₆⁴⁻、PMo₁₂O₄₀³⁻、PW₁₂O₄₀³⁻

10

20

30

40

50

O^{3-} および $\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}^{3-}$ 、 $\text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}^{3-}$ のポリオキソメタラートから有利に選択され、これらは、単独でまたは混合物で用いられる。

【0051】

本発明による方法において用いられる触媒の活性相前駆体として有利に用いられ得る、好ましいポリオキソメタラートは、一般式 $\text{XM}_6\text{O}_{24}^q$ のいわゆるアンダーソン型ヘテロポリアニオンであり、ここで、 m/x 比は 6 に等しく、元素 X および M ならびに電荷 q は上記に示された意味を持つ。したがって、元素 X は、リン (P)、ケイ素 (Si)、ホウ素 (B)、ニッケル (Ni) およびコバルト (Co) から選択される元素であり、前記元素は、単独で用いられ、M は、バナジウム (V)、ニオブ (Nb)、タンタル (Ta)、モリブデン (Mo)、タンゲステン (W)、ニッケル (Ni) およびコバルト (Co) から選択される 1 種以上の元素であり、q は、1 ~ 20、好ましくは 3 ~ 12 の整数である。
10

【0052】

前記のいわゆるアンダーソン型ヘテロポリアニオンの特定の構造は、Nature, 1937, 150, 850 の記事に記載されている。前記のいわゆるアンダーソン型ヘテロポリアニオンの構造は、1 つのかつ同一の平面上に位置しあつ縁部によって結合された 7 個の八面体を含む：7 個の八面体のうち、6 個の八面体が元素 X を含有する中心の八面体を取り囲んでいる。コバルトとモリブデン、または、ニッケルとモリブデンをそれらの構造中に含有するアンダーソン型ヘテロポリアニオンが好ましい。式 $\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$ および $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-}$ のアンダーソン型ヘテロポリアニオンが特に好ましい。この式によると、これらのアンダーソン型ヘテロポリアニオンにおいて、コバルトおよびニッケル原子は、それぞれ、構造のヘテロ元素 X である。
20

【0053】

実際、前記ヘテロポリアニオンは、モリブデンとコバルト、あるいは、モリブデンとニッケルを、同一構造内で化合させる。特に、後者により、それらがコバルト塩またはニッケル塩の形態である場合に、前記プロモータ対金属 M の原子比、特に原子比 (Co および / または Ni) / Mo = 0.4 ~ 0.6 を達成することが可能となる。前記プロモータのこの比 (Co および / または Ni) / Mo = 0.4 ~ 0.6 は、本発明による方法において用いられる水素化処理触媒、特に水素化脱硫触媒の性能を最大にするために特に好ましい。
30

【0054】

アンダーソン型ヘテロポリアニオンがコバルトおよびモリブデンをその構造内に含有する場合、前記ヘテロポリアニオンの式 $\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$ のモノマーの形態および式 $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$ のダイマーの形態の 2 つの形態の混合物（2 つの形態は平衡状態にある）が有利には用いられ得る。アンダーソン型ヘテロポリアニオンがコバルトおよびモリブデンをその構造内に含有する場合、前記アンダーソン型ヘテロポリアニオンは、好ましくは、式 $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$ のダイマー性の形態である。

【0055】

アンダーソン型ヘテロポリアニオンがニッケルおよびモリブデンをその構造中に含有する場合、前記ヘテロポリアニオンの式 $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-}$ のモノマー性の形態と式 $\text{Ni}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{8-}$ のダイマー性の形態との 2 つの形態の混合物（2 つの形態は平衡状態にある）が有利には用いられ得る。アンダーソン型ヘテロポリアニオンがニッケルおよびモリブデンをその構造内に含有する場合、前記アンダーソン型ヘテロポリアニオンは、好ましくは、式 $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-}$ のモノマー性の形態である。
40

【0056】

本発明において非常に好ましく用いられるアンダーソン型ヘテロポリアニオンは、単独のあるいは混合された、式 $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-}$ および $\text{Ni}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{8-}$ のニッケルおよびモリブデンをそれらの構造内に含有するアンダーソン型ヘテロポリアニオンである。

【0057】

アンダーソン型ヘテロポリアニオンの塩も、本発明による活性相前駆体として有利に用いられ得る。アンダーソン型ヘテロポリアニオンの前記塩は、有利には、それぞれ式 $\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-} \cdot 3 / 2 \text{Co}^{2+}$ または $\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-} \cdot 3 / 2 \text{Ni}^{2+}$ のモノマー性イオンである 6 - モリブドコバルタートのコバルトまたはニッケルの塩であって、前記プロモータの原子比 (Co および / または Ni) / $\text{Mo}^{0.41}$ を有するもの、式 $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-} \cdot 3 \text{Co}^{2+}$ または $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-} \cdot 3 \text{Ni}^{2+}$ のダイマー性イオンであるデカモリブドコバルタートのコバルトまたはニッケルの塩であって、前記プロモータの原子比 (Co および / または Ni) / $\text{Mo}^{0.5}$ を有するもの、式 $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-} \cdot 2 \text{Co}^{2+}$ または $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-} \cdot 2 \text{Ni}^{2+}$ の、イオンである 6 - モリブドニッケラートのコバルトまたはニッケルの塩であって、前記プロモータの原子比 (Co および / または Ni) / $\text{Mo}^{0.6}$ を有するものから選択される。
10

【0058】

本発明において非常に好ましく用いられるアンダーソン型ヘテロポリアニオンの塩は、単独のあるいは混合された、式 $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-} \cdot 2 \text{Co}^{2+}$ 、 $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-} \cdot 2 \text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ni}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{8-} \cdot 4 \text{Co}^{2+}$ または $\text{Ni}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{8-} \cdot 4 \text{Ni}^{2+}$ の、ダイマー性イオンであるデカモリブドニッケラートのコバルトまたはニッケルの塩であって、前記プロモータの原子比 (Co および / または Ni) / $\text{Mo}^{0.6}$ を有するものから選択される。
20

【0059】

本発明による方法において用いられる触媒の活性相前駆体として有利に用いられ得る、他の好ましいポリオキソメタラートは、 m / x 比が 12 に等しい、一般式 $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^q$ のいわゆるケギン型ヘテロポリアニオンおよび m / x 比が 11 に等しい一般式 $\text{XM}_1\text{O}_{39}^q$ の間隙ケギン型ヘテロポリアニオンであり、式中、元素 X および M ならびに電荷 q は、上記に示された意味を有する。したがって、X は、リン (P)、ケイ素 (Si)、ホウ素 (B)、ニッケル (Ni) およびコバルト (Co) から選択される元素であり、前記元素は単独で用いられ、M は、バナジウム (V)、ニオブ (Nb)、タンタル (Ta)、モリブデン (Mo)、タングステン (W)、ニッケル (Ni) およびコバルト (Co) から選択される 1 種以上の元素であり、q は、1 ~ 20、好ましくは 3 ~ 12 の整数である。
30

【0060】

前記ケギン型種は、有利には、A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J. L. Duboisによる著作物 Chem. Lett., 1997, 12, 1259において記載されたそれらを得るためにルートに応じた可変の pH 範囲について得られる。

本発明による活性相前駆体として有利に用いられる、好ましいケギン型ヘテロポリアニオンは、式 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 、 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 、 $\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}^{3-}$ 、 $\text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}^{3-}$ 、 $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$ 、 $\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}^{5-}$ 、 $\text{PV}_3\text{Mo}_9\text{O}_{40}^{6-}$ 、 $\text{PV}_4\text{Mo}_8\text{O}_{40}^{7-}$ および $\text{PMo}_{(11-z)}\text{W}_z\text{O}_{40}^{3-}$ (式中、z は 1 ~ 11 である) のヘテロポリアニオンから選択され、単独でまたは混合物中で用いられ、好ましくは、好ましいケギン型ヘテロポリアニオンは、式 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 、 $\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}^{3-}$ および $\text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}^{3-}$ のヘテロポリアニオンから、好ましくは式 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ および $\text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}^{3-}$ のヘテロポリアニオンから選択され、単独でまたは混合物中で用いられる。
40

【0061】

好ましいケギン型ヘテロポリアニオンはまた、有利には、本発明において、式 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-} \cdot 3 \text{H}^+$ および $\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}^{3-} \cdot 3 \text{H}^+$ の、それらのヘテロポリ酸の形態で用いられ得る。
50

【0062】

上記式の前記ケギン型ヘテロポリアニオンにおいて、少なくとも1個のモリブデン原子が、ニッケル原子、コバルト原子、あるいは少なくとも1個のバナジウム原子とそれぞれ置換される。

【0063】

上記に言及された前記ヘテロポリアニオンは、L. G. A. van de Water, J. A. Bergwerff, B. R. G. Leliveld, B. M. Weckhuysen, K. P. de Jong, J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 14513およびD. Soogund, P. Lecour, A. Daudin, B. Guichard, C. Legens, C. Lamonier, E. Payen in Appl. Catal. B, 2010, 98, 1, 39の著作物に記載されている。

【0064】

ケギン型または間隙ケギン型のヘテロポリアニオンの塩はまた、有利には、本発明による活性相前駆体として用いられ得る。ケギン型および間隙ケギン型のヘテロポリアニオンまたはヘテロポリ酸の好ましい塩は、有利には、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、リンタングステン酸、またはケイタングステン酸のコバルトまたはニッケルの塩から選択される。ケギン型または間隙ケギン型のヘテロポリアニオンまたはヘテロポリ酸の前記塩は、特許US2547380に記載されている。好ましくは、ケギン型のヘテロポリアニオンの塩は、式 $Z_2Ni^{2+} \cdot PW_{12}O_{40}^{3-}$ のリンタングステン酸ニッケルであって、第VI族金属対第VIII族金属、すなわちNi/Wの原子比0.125を有するものである。

【0065】

本発明による活性相前駆体として有利に用いられ得るケギン型または間隙ケギン型のヘテロポリアニオンまたはヘテロポリ酸の他の塩は、一般式 $Z_x XM_{12}O_{40}$ （または $xZ^{p+} \cdot XM_{12}O_{40}^{(p-x)}$ 、式は、対イオン Z^{p+} を示す）のヘテロポリアニオンまたはヘテロポリ酸の塩であり、式中、Zはコバルトおよび/またはニッケルであり、Xは、リン、ケイ素またはホウ素であり、Mは、モリブデンおよび/またはタングステンであり、Xがリンであるならばxは2以上の値をとり、Xがケイ素であるならばxは2.5以上の値をとり、Xがホウ素であるならばxは3以上の値をとる。ケギン型または間隙ケギン型のヘテロポリアニオンまたはヘテロポリ酸の前記塩は、特許FR2749778に記載されている。これらの構造によって、第VIII族元素対第VI族元素のより高い原子比、特に、0.125超に達するという、特許US2547380に記載された構造に対して特定の利点がもたらされる。

【0066】

前記比のこの増加は、ケギン型または間隙ケギン型のヘテロポリアニオンまたはヘテロポリ酸の前記塩の還元によって得られる。したがって、モリブデンおよび/またはタングステンの少なくとも一部の存在は、例えば、リンモリブデン酸、リンタングステン酸、ケイモリブデン酸、またはケイタングステン酸の組成からの結果として、その通常の値である6よりも低い原子価にある。

【0067】

第VIII族元素対第VI族元素のより高い原子比は、本発明による方法において用いられる水素化処理触媒、特に水素化脱硫触媒の性能を最大にするのに特に好ましい。

【0068】

式 $Z_x XM_{11}O_{40} Z' C_{(z-2x)}$ （式中、Z'は、原子Mと置換され、Zは、コバルトおよび/またはニッケルであり、Xは、リン、ケイ素またはホウ素であり、Mは、モリブデンおよび/またはタングステンであり、Z'は、コバルト、鉄、ニッケル、銅または亜鉛であり、Cは H^+ イオンまたはアルキルアンモニウムカチオンであり、xは、0~4.5の値を有し、zは7~9の値を有する）のケギン型ヘテロポリアニオンの置換された塩が特許FR2764211に記載されており、これはまた、本発明による活性相前駆体として有利に用いられ得る。したがって、ケギン型ヘテロポリアニオンの前記塩は、特許FR2749778に記載されたものに相当するが、原子Z'は原子Mと置換されている。ケギン型ヘテロポリアニオンの前記置換型塩が特に好まれるのは、それらが、第VIII族元素対第VI族元素の原子比を0.5までに導くからである。

10

20

30

40

50

【0069】

特許出願FR2935139に記載された間隙ケギン型のヘテロポリアニオンのニッケル塩も、有利には、本発明による活性相前駆体として用いられ得る。タンゲステンをその構造中に含む間隙ケギン型タイプのヘテロポリアニオンのニッケル塩は、一般式 $Ni_{x+y/2}XW_{11-y}O_{39-5/2y} \cdot zH_2O$ を有し、式中、Niは、ニッケルであり、Xは、リン、ケイ素およびホウ素から選択され、Wはタンゲステンであり、Oは酸素であり、y = 0または2であり、Xがリンであるならばx = 3.5であり、Xがケイ素であるならばx = 4であり、Xがホウ素であるならばx = 4.5であり、zは0～36の数であり、かつ、式中、前記分子構造は、タンゲステン原子をその構造中に置換するニッケル原子を有さず、前記ニッケル原子は、前記化合物の構造中の対イオンの位置に置かれている。本発明の利点の1つは、ヘテロポリアニオンのこれらの塩のより高い溶解度である。10

【0070】

本発明において非常に好ましく用いられる間隙ケギン型のヘテロポリアニオンのニッケル塩は、単独でまたは特許出願FR2935139の配合により混合物で用いられる式 $Ni_4SiW_{11}O_{39}$ および $Ni_5SiW_9O_{34}$ または、本発明による式 $SiW_{11}O_{39} \cdot 4Ni^{2+}$ および $SiW_9O_{34} \cdot 5Ni^{2+}$ のヘテロポリアニオンのニッケル塩から選択される。

【0071】

本発明による方法において用いられる触媒の活性相前駆体として有利に用いられ得る他の好ましいポリオキソメタラートは、式 $H_hP_2Mo_5O_{23}(6-h)^-$ (式中、hは、0、1または2に等しく、かつ、m/x比は5/2に等しい)のいわゆるストランドバーグ型ヘテロポリアニオン (Strandberg heteropolyanion) である。20

【0072】

前記ストランドバーグ型ヘテロポリアニオンの調製は、W-C. Cheng, N. P. Luthra, J. Catal., 1988, 109, 163の論文に記載されている。これは、J. A. Bergwerff, T. Visser, B. R. G. Leliveld, B. D. Rossenaar, K. P. de Jong, B. M. Weckhuysen, Journal of the American Chemical Society 2004, 126, 44, 14548によって実証された。

【0073】

本発明において用いられる特に好ましいストランドバーグ型ヘテロポリアニオンは、式 $P_2Mo_5O_{23}^6-$ のヘテロポリアニオンである。30

【0074】

したがって、種々の調製方法を用いて、可変のプロモータX / 金属M比を有する数多くのポリオキソメタラートおよびそれらの関連する塩が利用可能である。一般に、全てのこれらのポリオキソメタラートおよびそれらの関連する塩が、有利には、本発明による方法において用いられる触媒を調製するために用いられ得る。しかし、上記リストは包括的でなく、他の組合せが想定され得る。

【0075】

本発明による方法において用いられる触媒を調製するためにポリオキソメタラートを使用することによって、触媒の観点から多くの利点がもたらされる。前記ポリオキソメタラートは、同じ分子構造内で、少なくとも1種の第VIB族元素、好ましくはモリブデンおよび/またはタンゲステン、および/または少なくとも1種の第VIII族元素、好ましくはコバルトおよび/またはニッケル、および/または少なくとも1種の第VB族元素、好ましくはバナジウムおよび/またはニオブおよび/またはタンタルを化合する酸化物前駆体であり、触媒に対する硫化後に、第VIB族元素、第VIII族元素および第VB族元素の間のより良好な促進効果、すなわち、より良好な相乗効果により、その触媒性能が改善されるに至る。40

【0076】

好ましくは、本発明による方法において用いられる触媒が、少なくとも1種の第VIB族元素を含む場合、前記触媒は、触媒の全重量に対する酸化物の重量百分率で表される、全重量含有率2～35重量%、好ましくは5～25重量%の第VB族元素を含む。50

【0077】

前記含有率は、前記触媒中に存在する前記第VIB族元素の形態が何であれ、かつ、場合によってはその導入の方法にかかわらず、第VIB族元素の全含有率である。したがって、前記含有率は、メソ構造化酸化物マトリクス内の少なくとも1種のポリオキソメタラートの形態であるか、あるいは、その導入の方法に応じた任意の他の形態、例えば酸化物の形態のいずれかで存在する第VIB族元素の含有率を表す。

【0078】

好ましくは、本発明による方法において用いられる触媒が、第VIII族元素を含む場合、前記触媒は、触媒の全重量に対する酸化物の重量百分率で表される、重量含有率0.1～10重量%、好ましくは0.5～7重量%の第VIII族元素を含む。

10

【0079】

前記含有率は、前記触媒中に存在する前記第VIII族元素の形態が何であれ、かつ、場合によりその導入の方法にかかわらず、第VIII族元素の全含有率である。したがって、前記含有率は、位置Mまたは位置Xのいずれかにある、メソ構造化酸化物マトリクス内の少なくとも1種のポリオキソメタラートの形態で存在する、または、対イオンの形態で存在する、および／または、場合により、下記に記載される前記メソ構造化酸化物マトリクスの調製の異なる工程において加えられた、または、その導入方法に応じた任意の他の形態、例えば、酸化物の形態で存在するかのいずれかの第VIII族元素の含有率を示す。

【0080】

好ましくは、本発明による方法において用いられる触媒が第VB族元素を含む場合、前記触媒は、触媒の全重量に対する酸化物の重量百分率で表される、重量含有率0.1～10重量%、好ましくは1～7重量%の第VB族元素を含む。

20

【0081】

前記含有率は、前記触媒中に存在する前記第VB族元素の形態が何であれ、かつ場合によりその導入の方法にかかわらず、第VB族元素の全含有率である。したがって、前記含有率は、メソ構造化酸化物マトリクス内の少なくとも1種のポリオキソメタラートの形態、あるいは、その導入の方法に応じた任意の他の形態、例えば酸化物の形態のいずれかで存在する第VB族元素の含有率を表す。

【0082】

好ましくは、本発明による方法において用いられる触媒が、リン、ホウ素およびケイ素から選択されるドーピング元素を含む場合、前記触媒は、触媒の全重量に対する酸化物の重量百分率で表される、重量含有率0.1～10重量%、好ましくは0.1～5重量%の、リン、ホウ素およびケイ素から選択されるドーピング元素を含む。

30

【0083】

前記含有率は、前記触媒中に存在する前記ドーピング元素の形態が何であれ、かつ、その導入方法にかかわらず、リン、ホウ素およびケイ素から選択されるドーピング元素の全含有率である。したがって、前記含有率は、位置Xにある、および／または場合によっては、下記に記載される前記メソ構造化酸化物マトリクスの調製の異なる工程において加えられた、メソ構造化酸化物マトリクス内の少なくとも1種のポリオキソメタラートの形態、または、その導入方法に応じた任意の他の形態、例えば、酸化物の形態の両方で存在する、リン、ホウ素およびケイ素から選択されるドーピング元素の含有率を示す。

40

【0084】

本発明によると、上記に定義された前記ポリオキソメタラートは、ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ガリウムおよびセリウム、並びにこれらの元素の少なくとも1種の混合によって構成される群から選択される少なくとも1種の元素Yの酸化物をベースとするメソ構造化マトリクス内に存在し、前記マトリクスは、1.5～50nmの細孔サイズを有し、かつ、1～30nm、好ましくは1～10nmの厚さの無定形壁を有する。

【0085】

メソ構造化マトリクスとは、本発明の関連の中で、無機固体であって、前記固体を構成

50

する基本粒子のそれぞれのメソ細孔のスケールで組織化された多孔度、すなわち、1.5 ~ 50 nm、好ましくは1.5 ~ 30 nm、一層より好ましくは4 ~ 16 nmの均一なサイズを有する細孔のスケールで組織化され、かつマトリクスを構成する前記粒子のそれれにおいて均一にかつ規則的に分布させられた多孔度を有する、ものを意味する。本発明による方法において用いられる触媒の前駆体の酸化物マトリクスの基本粒子のそれぞれのメソ細孔間に位置する材料は、無定形であり、かつ、1 ~ 30 nm、好ましくは1 ~ 10 nmの厚さの壁または面を形成する。壁の厚さは、1つの細孔から別の細孔を隔てる距離に相当する。上記のメソ多孔度の組織化によって、六方晶系、バーミキュラ、または立方晶系であり得、好ましくは六方晶系であり得る、酸化物マトリクスが構造化されるに至る。

10

【0086】

一般的に、前記「メソ構造化」材料は、有利には、無機前駆体と、構造形成剤（一般的にはイオン性または中性の分子または超分子の界面活性剤である）とを、水溶液中あるいは著しい極性を有する溶媒中において共存させることを通じた、低温での「ソフトケミストリー（soft chemistry）」と呼ばれる合成方法（G.J. de A. A. Soler-IIIia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, Chem. Rev., 2002, 102, 4093）によって得られる。無機前駆体の加水分解 / 縮合反応と共同して関連した、無機前駆体と構造形成剤との間の静電的または水素結合の相互作用の制御によって、制御された均一なサイズの界面活性剤のミセル凝集体を無機マトリクス内に生じさせる有機および無機相の協同的集合がもたらされる。とりわけ構造形成剤の濃度によって支配されるこの協同的自己集合の現象は、構造形成剤の濃度が臨界ミセル濃度未満である反応物質溶液が徐々に蒸発することによるか、あるいは、反応物質の濃度がより高い前駆体の溶液を用いる場合の固体の沈殿または直接的ゲル化を通じて誘発され得る。

20

【0087】

次いで、多孔度は、界面活性剤を除去することによって放出され、これは、従来通り、化学抽出の方法によってあるいは熱処理によって行われる。

【0088】

無機前駆体および用いられる構造形成剤の性質、並びに適用される操作条件に応じて、いくつかの系統のメソ構造化材料が開発されてきた。系統M41Sは、イオン性界面活性剤、例えば第四級アンモニウム塩を用いることにより得られるメソ細孔材料によって構成される、これは、一般的には、六方晶系、立方晶系、またはラメラ状の構造、1.5 ~ 10 nmの範囲の均一なサイズの細孔、および厚さが1 ~ 2 nm程度である無定形壁を有する。M41S系統は、当初Mobillによって、論文J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. -W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 27, 10834において開発された。

30

【0089】

SBAで指定される材料の系統は、ブロック共重合体タイプの両親媒性巨大分子構造形成剤の使用によって特徴付けられる。これらの材料は、一般的には六方晶系、立方晶系またはラメラ状の構造、4 ~ 50 nmの範囲の均一なサイズの細孔、および3 ~ 7 nmの範囲の厚さを有する無定形壁によって特徴付けられる。

40

【0090】

本発明によると、前記メソ構造化マトリクス中に酸化物の形態で存在する元素Yは、ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ガリウムおよびセリウム、並びに、これらの元素の少なくとも1種の混合によって構成される群から選択される。好ましくは、前記元素Yは、ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、およびこれらの元素の少なくとも1種の混合によって構成される群から選択される。

【0091】

本発明によると、前記メソ構造化マトリクスは、好ましくは、酸化ケイ素によって構成され、この場合、前記マトリクスは、高純度にケイ素性であるか、あるいは、酸化ケイ素

50

および酸化アルミニウムの混合物のものであり、好ましくは、前記メソ構造化マトリクスは、酸化ケイ素および酸化アルミニウムの混合物からなる。

【0092】

前記メソ構造化マトリクスが高純度にケイ素性である好ましい場合において、前記マトリクスは、有利には、系統M41S、またはSBAと指定される材料の系統に属するメソ構造化マトリクスであり、好ましくはタイプSBA-15のマトリクスである。

【0093】

前記メソ構造化マトリクスが、酸化ケイ素および酸化アルミニウムの混合物によって構成される好ましい場合、前記マトリクスのモル比Si/A1は、少なくとも0.02に等しく、好ましくは0.1~1000、非常に好ましくは1~100である。

10

【0094】

本発明によると、上記に定義された前記ポリオキソメタラートは、メソ構造化酸化物マトリクス中に存在する。より正確には、前記メソ構造化酸化物マトリクス中に存在する前記ポリオキソメタラートは、前記マトリクスの直ぐ内側に捕捉されている。好ましくは、前記ポリオキソメタラートは、前記メソ構造化マトリクスの壁の中に存在する。前記メソ構造化マトリクスの壁の中の前記ポリオキソメタラートの閉塞は、いわゆる直接合成技術により、担体として機能する前記マトリクスの合成の間に、マトリクスの無機酸化物ネットワークの前駆体である反応物質に所望のポリオキソメタラートを加えることによって行われ得る。

【0095】

前記メソ構造化酸化物マトリクスであって、前記ポリオキソメタラートをその壁中に捕捉されて含み、本発明による方法において用いられる、ものは、有利には、もっぱら、直接合成によって調製される。

20

【0096】

より正確には、前記メソ構造化酸化物マトリクスは、有利には、a)当業者に公知の方法に従って、上記の式の少なくとも1種のポリオキソメタラートを形成する工程と、b)少なくとも1種の界面活性剤と、少なくとも1種のシリカ前駆体と、ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニア、ガリウムおよびセリウム、並びに、これら元素の少なくとも1種の混合によって構成される群から選択される少なくとも1種の元素Yの少なくとも1種の前駆体とを溶液中で混合し、次いで、工程a)に従って得られた少なくとも1種のポリオキソメタラートを混合して、コロイド溶液を得る工程と、c)時間と温度について、工程b)の終わりに得られた前記コロイド溶液の成熟工程と、d)工程c)の終わりに得られた懸濁液をオートクレーブ処理する任意の工程と、e)工程c)の終わり、かつ、オートクレーブ処理の工程を通じた任意の通過の後に得られた懸濁液をろ過し、こうして得られた固体を洗浄し、および乾燥させる工程と、f)前記界面活性剤を除去して、これにより、メソ構造化マトリクスの均一な組織化されたメソ多孔度を生じさせる工程と、g)工程f)の終わりに得られた固体を処理して、工程f)の間に場合によっては部分的にあるいは完全に分解されたポリオキソメタラートの実体(entity)を部分的にまたは完全に再生する任意の工程と、h)こうして得られ、かつ、前記メソ構造化酸化物マトリクスであって、前記ポリオキソメタラートをその壁中に捕捉されて含むものによって構成された前記固体を乾燥させる任意の工程とを含む調製方法によって得られる。

30

【0097】

上記の式を有する少なくとも1種のポリオキソメタラートを形成する工程a)は、有利には、当業者に公知の方法に従って行われる。好ましくは、上記のポリオキソメタラート並びにそれらの関連する調製方法は、前記メソ構造化酸化物マトリクスであって、前記ポリオキシメタラートをその壁中に捕捉されて含むものの調製方法において用いられる。

40

【0098】

前記調製方法の工程b)は、溶液中、少なくとも1種の界面活性剤と、少なくとも1種のシリカ前駆体と、ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニア、ガリウムおよびセリウム、並びにこれらの元素の少なくとも1種の混合によって構成される群から選択される

50

少なくとも 1 種の元素 Y の少なくとも 1 種の前駆体とを混合し、次いで、工程 a) に従つて得られた少なくとも 1 種のポリオキソメタラートを混合して、コロイド溶液を得ることからなる。

【 0 0 9 9 】

好ましくは、少なくとも 1 種の界面活性剤、少なくとも 1 種のシリカ前駆体、およびケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ガリウムおよびセリウム、並びに、これらの元素の少なくとも 1 種の混合によって構成される群から選択される少なくとも 1 種の元素 Y の少なくとも 1 種の前駆体は、溶液中で、15 分 ~ 1 時間の期間にわたって混合され、次いで、同じ種類の溶液、好ましくは、同一の溶液中で混合された、工程 a) に従つて得られた少なくとも 1 種のポリオキソメタラートが、先行する混合物に添加されて、これによりコロイド溶液が得られる。 10

【 0 1 0 0 】

混合工程 b) は、25 ~ 80 、好ましくは 25 ~ 50 の温度で、5 分 ~ 2 時間、好ましくは 30 分 ~ 1 時間の期間にわたり攪拌しながら行われる。

【 0 1 0 1 】

元素 Y が、ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ガリウム、およびセリウム、並びに、これらの元素の少なくとも 1 種の混合によって構成される群から選択される場合、前記元素 Y の前駆体（単数または複数）は、有利には、式 YZ_n ($n = 3$ または 4) の前記元素 Y の無機塩であり、Z はハロゲン、 NO_3 基、またはパークロラートであり、好ましくは、Z は塩素である。問題となっている前記元素 Y の前駆体（単数または複数）はまた、式 $Y(OR)_n$ (式中、R = エチル、イソプロピル、n - ブチル、s - ブチル、t - ブチル等) のアルコキシド前駆体（単数または複数）、またはキレート前駆体、例えば、 $Y(C_5H_8O_2)_n$ (式中、 $n = 3$ または 4) (のいずれか) であり得る。前記元素 Y の前駆体（単数または複数）はまた、前記元素 Y の酸化物（単数または複数）(のいずれか) または水酸化物（単数または複数）(のいずれか) であり得る。元素 Y の性質に応じて、元素 Y の前駆体はまた、形態 YOZ_2 のものであり得、Z は、一価のアニオン、例えば、ハロゲン、または NO_3 基である。 20

【 0 1 0 2 】

前記メソ構造化マトリクスが、高純度にケイ素性である好ましい場合、すなわち、前記マトリクスが酸化ケイ素によって構成される場合、少なくとも 1 種のケイ素性前駆体が、溶液中での混合工程 b) において導入される。 30

【 0 1 0 3 】

ケイ素性前駆体は、有利には、任意のシリカ源、有利には、式 Na_2SiO_3 のケイ酸ナトリウム前駆体、式 $SiCl_4$ の塩素化前駆体、式 $Si(OR)_4$ (式中、R = H、メチル、エチル) のアルコキシド前駆体、または式 $Si(OR)_{4-x}Cl_x$ (式中、R = H、メチル、エチルであり、x は 0 ~ 4 である) のクロロアルコキシド前駆体から出発して得られる。ケイ素性の前駆体はまた、有利には、式 $Si(OR)_{4-x}R'x$ (式中、R = H、メチル、エチルであり、R' は、アルキル鎖、またはチオール、アミノ、-ジケトン、またはスルホン酸基等により官能基化されたアルキル鎖であり、x は 0 ~ 4 である) のアルコキシド前駆体であり得る。 40

【 0 1 0 4 】

好ましいケイ素性前駆体は、式 $Si(OEt)_4$ のオルトケイ酸テトラエチル (tetraethyl orthosilicate : TEOS) である。

【 0 1 0 5 】

前記メソ構造化マトリクスが、酸化ケイ素および酸化アルミニウムの混合物によって構成される好ましい場合、少なくとも 1 種のケイ素性の前駆体と少なくとも 1 種のアルミニウム性の前駆体は、溶液中での混合工程 b) において、直接導入され得る。

【 0 1 0 6 】

前記メソ構造化マトリクスが、酸化ケイ素および酸化アルミニウムの混合物によって構

10

20

30

40

50

成される、別の好ましい場合において、少なくとも 1 種のケイ素性の前駆体のみが、溶液中での混合工程 b) において導入され得、元素アルミニウムは、少なくとも 1 種のアルミニウム前駆体を、工程 e) の終わりあるいは工程 f) の終わりに得られた固体上に沈着させることによって導入され得る。アルミニウム性の前駆体が、工程 f) の終わりに得られた固体上の沈着によって導入される場合、熱処理の追加工程が、有利には、工程 f) と工程 g)との間に行われ、これによりアルミニウム性の前駆体が分解する。前記熱処理は、有利には、以下に記載する工程 f) における熱処理と同一の条件下で行われる。アルミニウム性の前駆体は、有利には、当業者に周知の通常の方法、例えば、乾式含浸方法または過剰の溶媒を用いる方法によって沈着させられる。

【0107】

10

アルミニウム性前駆体は、有利には、式 $A_1 X_3$ (X は、ハロゲンまたは $N O_3$ 基である) の無機アルミニウム塩である。好ましくは、X は塩素である。アルミニウム性の前駆体はまた、有利には、式 $A_1 (OR')_3$ (式中、 $R' =$ エチル、イソプロピル、n - ブチル、s - ブチルまたは t - ブチル) の有機金属前駆体、あるいはキレート前駆体、例えば、アルミニウムアセチルアセトナート ($A_1 (C_7H_7O_2)_3$) であり得る。アルミニウム性前駆体はまた、有利には、アルミニウムの酸化物または水酸化物であり得る。

【0108】

少なくとも 1 種の界面活性剤と、工程 a) によって得られた少なくとも 1 種のポリオキソメタラートと、前記調製方法の工程 b) に従って上記に記載された少なくとも 1 種の元素 Y の少なくとも 1 種の前駆体とが混合された溶液は、有利には、酸性、塩基性、または中性であり得る。好ましくは、前記溶液は、酸性または中性である。酸性溶液を得るために用いられる酸は、有利には、塩酸、硫酸および硝酸から選択される。前記溶液は、有利には、水性であり得、あるいは、有利には、水 - 有機溶媒混合物であり得、有機溶媒は、好ましくは、極性溶媒、好ましくはアルコールであり、より好ましくは、溶媒はエタノールである。前記溶液はまた、有利には実質的に有機性であり得、好ましくは実質的にアルコール性であり、水の量は、無機前駆体の加水分解が想定されるようになされる。したがって、水の量は、好ましくは化学量論量である。非常に好ましくは、前記溶液は酸性水溶液である。

【0109】

20

前記調製方法の工程 b) において混合物を調製するために用いられる界面活性剤は、イオン性または非イオン性の界面活性剤、あるいは、それら 2 種の界面活性剤の混合物である。好ましくは、イオン性界面活性剤は、ホスホニウムイオンまたはアンモニウムイオンから、非常に好ましくは、第四級アンモニウム塩、例えば臭化セチルトリメチルアンモニウム (cetyltrimethylammonium bromide: C T A B) から選択される。好ましくは、非イオン性界面活性剤は、両親媒性巨大分子の特性を与える異なる極性の少なくとも 2 つの部分を有するあらゆる共重合体であり得る。これらの共重合体は、以下の重合体ファミリーの包括的でないリストに含まれる少なくとも 1 つのブロックを含み得る：フッ化重合体 (- [$C H_2 - C H_2 - C H_2 - C H_2 - O - C O - R_1$] - (式中、 $R_1 = C_4F_9, C_8F_{17}$ 等)) 、バイオポリマー、例えば、ポリ (アミノ酸) (ポリ - リシン、アルギナート等) 、デンドリマー、ポリ (アルキレンオキシド) の鎖から構成される重合体。一般的に、当業者に公知の両親媒性特徴の任意の共重合体が用いられ得る (S. Foerster, M. Antionnetti, Adv. Mater., 1998, 10, 195; S. Foerster, T. Plantenberg, Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41, 688; H. Coelfen, Macromol. Rapid Commun., 2001, 22, 219)。

好ましくは、ポリ (アルキレンオキシド) 鎖によって構成されたブロック共重合体が用いられる。前記ブロック共重合体は、好ましくは、2、3 または 4 つのブロックを有するブロック共重合体であり、各ブロックは、ポリ (アルキレンオキシド) 鎖によって構成される。2 つのブロックを有する共重合体では、ブロックの一方は、親水性の性質のポリ (アルキレンオキシド) 鎖からなり、他方のブロックは、疎水性の性質のポリ (アルキレンオキシド) 鎖からなる。3 つのブロックを有する共重合体では、ブロックの少なくとも 1 つは、親水性の性質のポリ (アルキレンオキシド) 鎖からなる一方で、他のブロックの少な

30

40

50

くとも 1 つは、疎水性の性質のポリ(アルキレンオキシド)鎖からなる。好ましくは、3つのブロックを有する共重合体の場合、親水性の性質のポリ(アルキレンオキシド)鎖は、 $(PEO)_x$ および $(PEO)_z$ で表されるポリ(エチレンオキシド)鎖であり、疎水性の性質のポリ(アルキレンオキシド)鎖は、 $(PPO)_y$ で表されるポリ(プロピレンオキシド)鎖、ポリ(ブチレンオキシド)鎖、または各鎖が複数種のアルキレンオキシドモノマーの混合である混合鎖である。非常に好ましくは、3つのブロックを有する共重合体の場合、式 $(PEO)_x - (PPO)_y - (PEO)_z$ の化合物が用いられ、式中、 x は 5 ~ 300 であり、 y は 33 ~ 300 であり、 z は 5 ~ 300 である。好ましくは、 x および z の値は同一である。非常に有利には、 $x = 20$ 、 $y = 70$ および $z = 20$ である化合物 (P123)、および $x = 106$ 、 $y = 70$ および $z = 106$ である化合物 (F127) が用いられる。Pluronic (登録商標) (BASF)、Tetronic (登録商標) (BASF)、Triton (登録商標) (Sigma)、Tergitol (登録商標) (Union Carbide)、Brij (登録商標) (Aldrich) の名で知られる市販の非イオン性界面活性剤が、非イオン性界面活性剤として用いられ得る。4つのブロックを有する共重合体では、ブロックのうちの2つは、親水性の性質のポリ(アルキレンオキシド)鎖によって構成され、他の2つのブロックは、疎水性の性質のポリ(アルキレンオキシド)鎖によって構成される。好ましくは、イオン性界面活性剤、例えば C TAB と、非イオン性界面活性剤、例えば P123 との混合物が、前記調製方法の工程 b)において、混合物を調製するために用いられる。

【0110】

上記に記載され、かつ上記の一般式を有するポリオキソメタラートは、前記メソ構造化酸化物マトリクスであって、前記ポリオキソメタラートをその壁中に捕捉されて含むものを調製する方法の工程 b)において用いられる。

【0111】

本発明に従って用いられる、好ましいポリオキソメタラートは、有利には、式 $PVMO_{11}O_{40}^{4-}$ 、 $PV_2MO_{10}O_{40}^{5-}$ 、 $PV_3MO_9O_{40}^{6-}$ および $PV_4MO_8O_{40}^{7-}$ 、 $H_8PNiMO_{11}O_{40}^{6-}$ 、 $P_2MO_5O_{23}^{6-}$ 、 $Ni_2MO_{10}O_{38}H_4^{8-}$ 、 $NiMO_6O_{24}H_6^{4-}$ 、 $PMO_{12}O_{40}^{3-}$ 、 $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 、 $PMO_3W_9O_{40}^{3-}$ 、 $PMO_6W_6O_{40}^{3-}$ のポリオキソメタラートから選択され、単独でまたは混合物中で用いられる。

【0112】

前記調製方法の工程 c) は、成熟工程、すなわち、工程 b) の終わりに得られた前記コロイド溶液が、攪拌を伴いながら、25 ~ 80 °C、好ましくは 25 ~ 40 °C の温度で、1 ~ 48 時間、好ましくは 20 ~ 30 時間の期間にわたり保存される工程からなる。

【0113】

成熟工程 c) の終わりに懸濁液が得られる。

【0114】

前記調製方法の任意の工程 d) は、工程 c) の終わりに得られた懸濁液の任意のオートクレーブ処理からなる。この工程は、前記懸濁液を、選択された操作条件に固有の自己生成圧力で作用するように、80 ~ 140 °C、好ましくは 90 ~ 120 °C、より好ましくは 100 ~ 110 °C の温度で閉鎖式容器内に置くことからなる。オートクレーブ処理は、12 ~ 48 時間、好ましくは 15 ~ 30 時間の期間にわたり維持される。

【0115】

工程 c) の終わりに得られた懸濁液は、次いで、工程 e) に従ってろ過され、このようにして得られた固体は洗浄され、乾燥させられる。ろ過後かつ乾燥前に得られた前記固体の洗浄は、有利には、前記調製方法の工程 b) による混合のために用いられた溶液と同一の性質の溶液により行われ、次いで蒸留水の水溶液により行われる。

【0116】

ろ過および洗浄の後、かつ、前記調製方法の工程 e) の間に得られた前記固体の乾燥は、有利には、オープンにおいて、25 ~ 140 °C、好ましくは 25 ~ 100 °C、より好ましくは 30 ~ 80 °C の温度で、10 ~ 48 時間、好ましくは 10 ~ 24 時間の期間にわた

10

20

30

40

50

り行われる。

【0117】

工程f)は、前記界面活性剤を除去する工程からなり、これにより、メソ構造化マトリクスの均一なかつ組織化されたメソ多孔度が生じるに至る。

【0118】

本発明に従って用いられるメソ構造化マトリクスを得るための、前記調製方法の工程f)の間の界面活性剤の除去は、有利には、熱処理によって、好ましくは、空気下、300～1000、好ましくは、400～600の温度での1～24時間、好ましくは6～20時間の期間にわたる焼成によって行われる。

【0119】

工程f)の後、場合によっては、工程f)の間に少なくとも部分的にあるいは完全に分解させられることがあるポリオキソメタラートの実体(entity)を少なくとも部分的にまたは完全に再生するように固体を処理する工程g)が行われる。前記ポリオキソメタラートが工程f)の間に完全に分解させられる場合、前記再生工程g)は必須である。この工程は、有利には、ソックスレー抽出器を用いて、極性溶媒により固体を洗浄することとなる。好ましくは、抽出溶媒は、アルコール、アセトニトリルおよび水から選択される。好ましくは、溶媒はアルコールであり、非常に好ましくは、溶媒はメタノールである。前記洗浄は、1～24時間、好ましくは1～8時間の期間にわたり、65～110、好ましくは90～100の温度で行われる。

【0120】

極性溶媒による抽出によって、前記マトリクスの壁の中に捕捉された前記ポリオキソメタラートを改質することが可能になるだけでなく、前記マトリクスの表面上に場合によっては形成された前記ポリオキソメタラートを除去することも可能となる。

【0121】

工程g)が必須である場合、前記工程g)の後に、工程h)が行われる。工程h)は、このようにして得られた前記固体を乾燥させる工程からなり、前記固体は、前記メソ構造化酸化物マトリクスであって、前記ポリオキソメタラートをその壁の中に捕捉されて含むものによって構成される。前記固体の乾燥は、有利には、キルン中、あるいはオープン中で、40～140、好ましくは40～100の温度で、10～48時間の期間にわたり行われる。

【0122】

本発明による方法において用いられる、前記メソ構造化酸化物マトリクスであって、前記ポリオキソメタラートをその壁の中に捕捉されて含む、ものは、有利には100～1000m²/g、非常に有利には300～500m²/gの比表面積を有する。

【0123】

前記メソ構造化酸化物マトリクスであって、前記ポリオキソメタラートをその壁の中に捕捉されて含むもの、すなわち、その酸化物の形態の触媒は、触媒を形成する、不均一な形状の基本粒子のそれぞれを有し、すなわち、不規則な、好ましくは、非球状形状を有する。好ましくは、前記マトリクスであって、前記ポリオキソメタラートをその壁の中に捕捉されて含むものを構成する前記基本粒子は、非球状である。

【0124】

いわゆる直接合成による調製方法の終わりに、前記マトリクスであって、前記ポリオキソメタラートをその壁の中に捕捉されて含むものを構成する前記基本粒子は、有利には、50nm～10μm、好ましくは50nm～1μmの平均サイズを有する。

【0125】

有利には、本発明において用いられる前記メソ構造化酸化物マトリクスの調製の異なる工程において他の要素が添加され得る。前記要素は、好ましくは、プロモータと呼ばれる第VIII族元素、ドーピング元素、および有機化合物から選択される。非常に好ましくは、前記第VIII族金属は、ニッケルおよびコバルトから選択され、より好ましくは、第VIII族金属は、コバルトまたはニッケルのみによって構成される。さらにより好ましくは、第VI

10

20

30

40

50

II族金属はコバルトである。ドーピング元素は、好ましくは、ホウ素、ケイ素、リンおよびフッ素から選択され、単独でまたは混合して用いられる。

【0126】

前記要素は、有利には、単独でまたは混合物で、以下の工程i)、ii)、iii)およびiv)から選択される、前記マトリクスの調製方法の1つ以上の工程の間に添加され得る。

【0127】

i) 前記要素は、有利には、溶液中で、少なくとも1種の界面活性剤、少なくとも1種のシリカ前駆体、ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ガリウムおよびセリウム、並びにこれらの元素の少なくとも1種の混合からなる群から選択される少なくとも1種の元素Yの少なくとも1種の前駆体、次いで、工程a)に従って得られた少なくとも1種のポリオキソメタラートを混合して、コロイド溶液を得る、前記マトリクスの調製方法の工程b)の間に、導入され得る。10

【0128】

ii) 前記要素は、有利には、前記調製方法の工程f)の後かつ工程g)の前に導入され得る。前記要素は、有利には、当業者に公知のあらゆる技術によって、有利には乾式含浸によって導入され得る。

【0129】

iii) 前記要素は、有利には、前記調製方法の乾燥工程h)の後、成形の前に導入され得る。前記要素は、有利には、当業者に公知のあらゆる技術によって、有利には乾式含浸によって導入され得る。20

【0130】

iv) 前記要素は、有利には、前記マトリクスの成形工程の後に導入され得る。前記要素は、有利には、当業者に公知のあらゆる技術によって、有利には乾式含浸によって導入され得る。

【0131】

上記の工程ii)、iii)またはiv)のそれぞれの後、前記メソ構造化シリカマトリクスであって、前記ポリオキソメタラートをその壁中に捕捉されて含むものによって構成された、得られた固体は、有利には、乾燥工程および場合による焼成工程を経得る。焼成工程は、空気下、場合によっては、O₂を豊富に含むようにして、200～600、好ましくは300～500の温度で、1～12時間の期間、好ましくは2～6時間の期間にわたり行われる。30

【0132】

有利に用いられ得る第VIII族元素の源は、当業者に周知である。好ましくは硝酸コバルトおよび硝酸ニッケルから選択される硝酸塩、硫酸塩、水酸化コバルトおよび水酸化ニッケルから選択される水酸化物、リン酸塩、塩化物、臭化物およびフッ化物から選択されるハロゲン化物、酢酸塩から選択されるカルボン酸塩および炭酸塩が、有利には、第VIII族元素の源として用いられ得る。

【0133】

第VIII族プロモータ元素は、有利には、最終触媒に対する酸化物の重量で0.1～10%、好ましくは1～7重量%の含有率で触媒中に存在する。40

【0134】

有利に導入され得るドーピング元素は、有利には、ホウ素、ケイ素、リンおよびフッ素から選択され、単独でまたは混合して用いられる。ドーピング元素は、それ自体は触媒特徴を何ら有しないが、金属(単数または複数)の触媒活性を増大させる、添加される元素である。

【0135】

前記ドーピング元素は、有利には、単独でまたは混合して、本発明において用いられる前記材料の合成の間に導入され得る。それはまた、乾燥の前または後、再抽出の前または後に、本発明に従って用いられる材料の含浸によって導入され得る。最後に、前記ドーパントは、成形後に、本発明において用いられる前記材料の含浸によって導入され得る。50

【0136】

ドーピング元素は、有利には、本発明に従って用いられる触媒中に、最終触媒に対する酸化物の重量で0.1～10%、好ましくは0.5～8重量%、さらにより好ましくは0.5～6重量%の含有率で存在する。

【0137】

ホウ素の源は、有利には、ホウ酸（好ましくは、オルトホウ酸 H_3BO_3 ）、二ホウ酸アンモニウムまたは五ホウ酸アンモニウム、酸化ホウ素、ホウ酸エステルであり得る。ホウ素はまた、第VIB族元素（単数または複数）と同時に、ケギン型、間隙ケギン型、または置換ケギン型のヘテロポリアニオンの形態で、例えば、ホウモリブデン酸およびその塩、ホウタンクス滕酸およびその塩の形態で、前記マトリクスの合成の間に導入され得る。ホウ素は、それが前記マトリクスの合成の間に導入されず、後含浸の間に導入される場合、有利には、例えば、水／アルコール混合物中、さらには水／エタノールアミンの混合物中のホウ酸溶液によって導入され得る。ホウ素はまた、有利には、ホウ酸、過酸化水素および窒素を含有する塩基性有機化合物（例えば、アンモニア、第一級アミンおよび第二級アミン、環状アミン、ピリジン族およびキノリン族の化合物、およびピロール族の化合物）の混合物の形態で導入され得る。10

【0138】

リンの源は、有利には、オルトリン酸 H_3PO_4 、対応する塩およびエステル、またはリン酸アンモニウムであり得る。リンはまた、有利には、第VIB族元素（単数または複数）と同時に、ケギン型、間隙ケギン型または置換ケギン型またはストランドバーグ型のヘテロポリアニオンの形態で、例えば、リンモリブデン酸およびその塩、リンタンクス滕酸およびその塩の形態で、前記マトリクスの合成の間に導入され得る。リンは、それが前記マトリクスの合成の間に導入されず、後含浸の間に導入される場合、有利には、リン酸と、窒素を含有する塩基性有機化合物、例えば、アンモニア、第一級および第二級アミン、環状アミン、ピリジン族およびキノリン族の化合物、並びにピロール族の化合物との混合物の形態で導入され得る。20

【0139】

有利に用いられ得るフッ素の源は、当業者に周知である。例えば、フッ化物アニオンが、フッ化水素酸またはその塩の形態で導入され得る。これらの塩は、アルカリ金属、アンモニウム、または有機化合物により形成される。有機化合物の場合、塩は、有利には、反応混合物中に、有機化合物とフッ化水素酸との間の反応によって形成される。フッ素は、それが前記マトリクスの合成の間ではなく後含浸の間に導入される場合、有利には、例えば、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、さらには重フッ化アンモニウムの水溶液の含浸によって導入され得る。30

【0140】

一旦ドーピング元素が後含浸によって導入されたら、当業者は、有利には90～150、例えば120の温度での乾燥を行ってよく、その後に、場合によっては、好ましくは空気下、横断床における、有利には300～700、例えば450の温度での4時間にわたる焼成を行う。40

【0141】

水素化機能を促進する要素(elements)として用いられる有機化合物は、好ましくは、キレート剤、非キレート剤、還元剤、および当業者に公知の添加剤から選択される。前記有機化合物は、有利には、エーテル化されてもよいモノオール、ジオール、またはポリオール、カルボン酸、糖、非環状の单糖類、二糖類、または多糖類（例えば、グルコース、フルクトース、マルトース、ラクトースまたはスクロース）、エステル、エーテル、クラウンエーテル、硫黄または窒素を含有する化合物（例えば、ニトリロ酢酸、エチレンジアミン四酢酸、またはジエチレントリアミン）から選択される。

【0142】

前記メソ構造化酸化物マトリクスであって、前記ポリオキソメタラートをその壁の中に50

捕捉されて含み、かつ、触媒担体として機能する、ものは、紺体、ビーズ、ペレット、細粒または押出物の形態で得られ得、成形操作は、当業者に公知の従来の技術によって行われる。好ましくは、本発明に従って用いられる前記メソ構造化酸化物マトリクスは、紺体の形態で得られ、押出物またはビーズに成形される。

【0143】

これらの成形操作の間に、前記メソ構造化酸化物マトリクスであって、前記ポリオキソメタラートをその壁の中に捕捉されて含むものに、少なくとも1種の多孔性酸化物材料であって、好ましくは、アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ、マグネシア、粘土、酸化チタン、酸化ジルコニアム、酸化ランタン、酸化セリウム、リン酸アルミニウム、リン酸ホウ素、または前記酸化物の少なくとも2種の混合物、およびアルミナ・酸化ホウ素、およびアルミナ・チタニア、アルミナ・ジルコニア、およびチタニア・ジルコニアの混合物の組合せを含む群から選択されるものを添加することも可能である。アルミニ酸塩、例えば、マグネシウム、カルシウム、バリウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅および亜鉛のアルミニ酸塩、混合アルミニ酸塩、例えば、上記金属の少なくとも二種を含有するものを添加することも可能である。有利には、チタン酸塩、例えば、チタン酸亜鉛、チタン酸ニッケル、チタン酸コバルトを添加することも可能である。有利には、アルミナおよびシリカの混合物、アルミナと他の化合物、例えば第VIB族元素、リン、フッ素またはホウ素との混合物を用いることも可能である。複八面体フィロケイ酸塩2:1タイプまたは三八面体フィロケイ酸塩3:1タイプの合成または天然の単純な粘土、例えば、カオリナイト、アンチゴライト、クリソタイル、モンモリロナイト、バイデライト、バーミキュライト、タルク、ヘクトライト、サポナイト、ラポナイトを用いることも可能である。これらの粘土は、場合により離層され得る。有利には、アルミナと粘土の混合物、およびシリカ・アルミナと粘土の混合物を用いることも可能である。これらの成形操作の間に、前記メソ構造化酸化物マトリクスであって、前記ポリオキソメタラートをその壁の中に捕捉されて含むものに、少なくとも1種のゼオライト結晶を添加することも可能である。前記ゼオライト結晶は、有利には、0.2~2nm、好ましくは0.2~1nm、非常に好ましくは0.2~0.8nmの細孔サイズを有する。前記ゼオライト結晶は、有利には、前記ポリオキソメタラートを含む前記メソ構造化酸化物マトリクスの0.1~30重量%、好ましくは0.1~20重量%、非常に好ましくは0.1~10重量%を表す。任意のゼオライト、特に(しかし制限するわけではない)、"Atlas of zeolite framework types", 6th revised Edition, 2007, Ch. Baerlocher, L. B. L. McCusker, D. H. Olsonに列挙されたものが、有利には、この成形において用いられ得る。ゼオライト結晶は、好ましくは、ゼオライトIZM-2、ZSM-5、ZSM-12、ZSM-48、ZSM-22、ZSM-23、ZBM-30、EU-2、EU-11、シリカライト、ベータ、ゼオライトA、フォージャサイト、Y、USY、VUSY、SDUSY、モルデナイト、NU-10、NU-87、NU-88、NU-86、NU-85、IM-5、IM-12、IM-16、フェリエライトおよびEU-1から選択される少なくとも1種のゼオライトを含む。非常に好ましくは、ゼオライト結晶は、MFI、BEA、FAUおよびLTAの構造型のゼオライトから選択される少なくとも1種のゼオライトを含む。種々のゼオライトの結晶、特に、種々の構造型のゼオライトの結晶が、前記ポリオキソメタラートを含む前記メソ構造化酸化物マトリクスに添加され得る。特に、前記ポリオキソメタラートを含む前記メソ構造化酸化物マトリクスは、成形後に、有利には、少なくとも第1のゼオライト結晶および少なくとも第2のゼオライト結晶を含み得、ここで、第1のゼオライト結晶のゼオライトは、ゼオライトIZM-2、ZSM-5、ZSM-12、ZSM-48、ZSM-22、ZSM-23、ZBM-30、EU-2、EU-11、シリカライト、ベータ、ゼオライトA、フォージャサイト、Y、USY、VUSY、SDUSY、モルデナイト、NU-10、NU-87、NU-88、NU-86、NU-85、IM-5、IM-12、IM-16、フェリエライトおよびEU-1から、好ましくは、構造型MFI、BEA、FAU、およびLTAのゼオライトから選択され、第2のゼオライト結晶のゼオライトは、第1のゼオライト結晶のものとは異なり、かつ、ゼオライトIZM-2、ZSM-5、

10

20

30

40

50

ZSM-12、ZSM-48、ZSM-22、ZSM-23、ZBM-30、EU-2、EU-11、シリカライト、ベータ、ゼオライトA、フォージャサイト、Y、USY、VUSY、SDUSY、モルデナイト、NU-10、NU-87、NU-88、NU-86、NU-85、IM-5、IM-12、IM-16、フ

エリエライトおよびEU-1から、好ましくは構造型MFI、BEA、FAUおよびLT Aのゼオライトから選択される。ゼオライト結晶は、有利には、完全にケイ素性であるか、あるいはケイ素に加えて、アルミニウム、鉄、ホウ素、インジウム、ガリウムおよびゲルマニウムから選択される少なくとも1種の元素T、好ましくはアルミニウムを含有するかのいずれかの、少なくとも1種のゼオライトを含む。

【0144】

10

前記メソ構造化酸化物マトリクスであって、前記ポリオキソメタラートをその壁の中に捕捉されて含むものは、いくつかの分析技術、特に、小角X線回折法(small-angle XRD)、広角X線回折法(XRD)、窒素容積測定(BET)、X線分析と連結されることもある透過型電子顕微鏡法(transmission electron microscopy : TEM)、走査型電子顕微鏡法(scanning electron microscopy : SEM)、蛍光X線(XRF)、およびポリオキソメタラートの存在を特徴付けるための当業者に公知のあらゆる技術、例えば、ラマン分光法、特に、UV可視分光法または赤外線分光法、並びに、微量分析によって特徴付けられる。核磁気共鳴(nuclear magnetic resonance : NMR)または電子スピニ共鳴(electron paramagnetic resonance : EPR)（特に、還元されたヘテロポリアニオンを用いる場合）等の技術も、用いられるヘテロポリアニオンのタイプに応じて用いられ得る。

【0145】

20

上記の調製方法の終わりに、触媒（酸化物形態）は、メソ構造化酸化物マトリクスであって、前記ポリオキソメタラートをその壁の中に捕捉されて含むものによって構成される固体の形態で示される。

【0146】

本発明によると、前記触媒（酸化物形態）は、本発明による水素化脱硫方法において用いられる前に硫化される。

【0147】

この硫化工程により、活性な硫化物相が生じる。実際、メソ構造化酸化物マトリクス中に捕捉された少なくとも1種のポリオキソメタラートのその関連する硫化された活性相への転換は、有利には、硫化によって、すなわち、当業者に周知の方法による、分解性でありかつH₂Sを生じさせる硫黄含有有機化合物と接触させられる、あるいは、H₂中に希釈されたH₂Sのガス流と直接接触させられる、200～600、好ましくは300～500の温度での前記マトリクスの熱処理によって行われる。より正確には、硫化は、1)方法それ自体の装置において、処理されるべき供給原料によって、水素およびそのまで導入されるかまたは硫黄含有化合物の分解の結果から生じる硫化水素(H₂S)の存在下で（これは、現場内(*in situ*)硫化と呼ばれる）、または、2)装置に触媒を装填する前に（これは、現場外(*ex situ*)硫化と呼ばれる）、行われる。現場外硫化の場合、混合物H₂/H₂SまたはN₂/H₂S等の気体混合物が、有利には、用いられ得る。酸化物形態の触媒はまた、有利には、液相中のモデル化合物から出発して現場外で硫化され得、硫化剤は、ジメチルジスルフィド(dimethyl disulphide : DMDS)、ジメチルスルフィド、n-ブチルチオール、tert-ノニルポリスルフィドタイプのポリスルフィド化合物から選択され、後者は芳香族またはアルキル分子からなる有機マトリクス中で用いられる。

30

【0148】

40

前記硫化工程の前に、酸化物形態の前記触媒であって、前記ポリオキソメタラートを含むメソ構造化酸化物マトリクスによって構成され、該ポリオキソメタラートはメソ構造化酸化物マトリクスの壁の中に捕捉されている、ものは、有利には、当業者に周知の方法によって、好ましくは、空気下、300～1000の温度、好ましくは、500～600の温度での1～24時間の期間、好ましくは、6～15時間の期間にわたる焼成によつ

50

て熱的に予備処理され得る。

【0149】

好ましい実施形態によると、前記メソ構造化酸化物マトリクスの壁中に捕捉されたポリオキソメタラートは、有利には、本発明により用いられる前記ポリオキソメタラートを含む前記メソ構造化酸化物マトリクスの直接合成による調製の時に、好ましくは、前記調製方法の工程b)の間に、溶液に、少なくとも1種の界面活性剤、少なくとも1種のポリオキソメタラートおよび元素Yの少なくとも1種の前駆体に加えて、硫黄含有前駆体を導入することによって、部分的にまたは完全に硫化され得、この硫黄含有前駆体は、有利には、チオ尿素、チオアセタミド、チオール、スルフィドおよびジスルフィドから選択される。成熟工程c)中またはオートクレープ処理工程d)中のいずれかの、低温すなわち80~90の温度での前記硫黄含有前駆体の分解によって、H₂Sが形成されるに至り、これによって前記ポリオキソメタラートの硫化が可能となる。10

【0150】

別の好ましい実施形態によると、前記ポリオキソメタラートの部分的または完全な硫化は、有利には、本発明において用いられる触媒の前記メソ構造化酸化物マトリクス中に捕捉された前記ポリオキソメタラートの部分的または完全な再生の工程g)における前記硫黄含有前駆体の導入によって行われ得る。

【0151】

本発明による水素化分解方法は、有利には、本発明に従って記載された1種以上の水素化分解触媒の存在下、1つ以上の反応器を備えた1つ以上の反応装置内で行われる。本発明による水素化分解方法は、有利には、1つ以上の固定床反応器内あるいは1つ以上の沸騰床反応器内で実施され得る。20

【0152】

前記炭化水素含有供給原料を水素化処理または水素化精製する予備工程は、有利には、本発明による水素化分解方法において、本発明に従って記載されかつ供給原料の水素化分解を可能にする少なくとも1種の水素化分解触媒の上流で実施される。前記の水素化処理または水素化精製の工程により処理されるべき供給原料中に存在する硫黄、窒素および酸素化された化合物の含有率を低減させることができになり、その後に、前記供給原料は、下流に位置する水素化分解触媒と接触させられ、その不活化が回避される。

【0153】

少なくとも1種の水素化処理または水素化精製の触媒は、有利には、水素化処理または水素化精製の前記予備工程において用いられ得る。前記水素化処理または水素化精製の触媒は、単独でまたは別の従来の水素化精製触媒との組合せで、本発明による水素化分解方法において用いられる本発明により記載された触媒の上流に位置するものであり、このものは、有利には、少なくとも1種の第VIII族元素および/または少なくとも1種の第VIB族元素と、場合による、リン、ホウ素およびケイ素から選択される少なくとも1種のドーピング元素と、アルミナまたはシリカ・アルミナの担体とを含む。30

【0154】

好ましい実施形態において、本発明に従って記載された前記触媒は、有利には、水素化処理または水素化精製の前記予備工程において用いられ、水素化処理または水素化精製の前記予備工程において用いられる前記触媒は、下流に位置する、本発明による水素化分解方法において用いられるものと、同一であっても異なっていてもよく、前記触媒は好ましくは異なる。40

【0155】

本発明に従って記載された前記触媒が、有利には、水素化処理のあるいは水素化精製の前記予備工程において用いられる、好ましい場合、前記触媒は、酸化ケイ素によって構成されたメソ構造化マトリクスを含む。

【0156】

好ましい実施形態において、本発明による水素化分解方法は、いわゆる一工程方法で実50

施される。いわゆる「一工程」水素化分解は、一般的に、供給原料の深度水素化脱室および深度水素化脱硫を目的とした深度水素化精製(deep hydrorefining)を第一に含み、その後に、得られたものは、水素化分解触媒(単数または複数)上に送られる。供給原料のこの深度水素化精製は、供給原料のより軽質なフラクションへの制限された転化のみをもたらし、これは、不十分なままであり、したがって、より活性な水素化分解触媒(単数または複数)により完了されなければならない。しかし、流出物の分離は、2つのタイプの触媒の間で起こらない：水素化精製触媒床を出る流出物の全てが、前記触媒(単数または複数)を含有する触媒床(単数または複数)上へと注入され、形成された生成物が分離されるのはその後のみである。いわゆる「一工程」の水素化分解は、供給原料のより深度の転化のために、未転化フラクションの水素化分解触媒床の少なくとも1つへの再循環を伴う変形例を有する。

10

【0157】

別の好ましい実施形態において、本発明による水素化分解方法は、いわゆる二工程方法で実施される。いわゆる「二工程」水素化分解は、第1の工程を含み、これは、「一工程」方法にあるような、供給原料の水素化精製を行うという目的だけでなく、一般的に40～60%程度の供給原料の転化率を達成するという目的も有する。第1の水素化精製工程に由来する流出物は、次いで、一般的に中間分離と呼ばれる、一般的に蒸留による分離を経、この目的は、転化の生成物を未転化フラクションから分離することである。二工程水素化分解方法の第2の工程において、第1の工程で転化しなかった供給原料のフラクションのみが処理される。この分離により、二工程水素化分解方法が中間留分(ケロセン+ディーゼル)について一工程方法より選択的であること可能となる。実際、転化の生成物の中間分離により、本明細書中の上記に記載された調製方法に従って得られた水素化分解触媒(単数または複数)上での第2の工程において、それらがナフサおよびガスに「過剰分解(over-cracking)」されるのを防いでいる。

20

【0158】

(操作条件)

本発明による水素化分解方法は、精製業者の自由裁量で、供給原料の性質、所望の生成物の質、およびプラントに応じて著しく可変であり得る操作条件(温度、圧力、水素の再循環の程度、毎時空間速度)下で実施される。本発明による水素化分解方法は、有利には、200超、好ましくは250～480、好ましくは320～450、より好ましくは、330～435の温度で、1MPa超、好ましくは2～25MPa、好ましくは3～20MPaの圧力下で行われ、空間速度(供給原料の体積流を触媒の体積で除算したもの)は、0.1～20h⁻¹、好ましくは0.1～6h⁻¹、より好ましくは0.2～3h⁻¹であり、導入される水素の量は、水素の体積(リットル)/炭化水素の体積(リットル)の体積比が、80～5000L/L、好ましくは100～2000L/Lであるようにされる。

30

【0159】

本発明による水素化分解方法において用いられるこれらの操作条件により、一般的に、最高370、有利には最高340の沸点を有する生成物における、通過当たりの転化率：15%超、一層より好ましくは20～95%を達成することが可能となる。

40

【0160】

本発明による水素化分解方法は、穏やかな水素化分解から高圧水素化分解にわたる圧力および転化の範囲をカバーする。穏やかな水素化分解(mild hydrocracking)とは、中程度の、好ましくは40%未満の転化率に至り、かつ、低圧で、好ましくは2～10MPaで操作する水素化分解を意味する。高圧水素化分解とは、高い、好ましくは40%超の転化率に至り、かつ、高圧で、好ましくは10～25MPaで操作する水素化分解を意味する。

【0161】

50

(実施例)

以下の実施例は、本発明をより詳細に記載するが、本発明の範囲を制限するものではない。

【0162】

(実施例1：タイプA1SBA-15の、モル比Si/A1=1.0を有する、メソ構造化アルミナ-シリカ材料Aの調製)

2.0gのF127(PEO₇₀PPAO₁₀₆PEO₇₀)を、搅拌下に、0.01m
o1/Lの塩酸の水溶液75mL中に分散させた。3.89gのオルトケイ酸テトラエチ
ル(Si(OEt)₄、TEOS)を、均一な溶液に添加した後、40°で24時間に
わたる搅拌を行った。0.46gのAl(O^tBu)₃を均一な溶液に添加して、全体を
、40°で24時間にわたり搅拌した。次いで、このようにして得られた懸濁液を、25
0mLのテフロン(登録商標)被覆オートクレーブに注ぎ、100°で24時間にわたり
放置した。次いで固体をろ過した。次いで、粉末を空气中100°で乾燥させ、次いで5
50°で空気下4時間にわたり焼成して、これにより、ポリマーを分解し、したがって、
多孔度を開放した。固体Bの表面組織特性(比表面積、細孔容積、細孔径)は、それぞ
れ、(703m²/g、1.1mL/g、6.8nm)である。

【0163】

(実施例2(本発明に合致しない)：式PW_{1.2}O_{4.0}³⁻·3H⁺のケギン型ヘテロ
ポリ酸またはリンタングステン酸を含有する溶液をメソ構造化アルミナ-シリカ担体Aに
乾式含浸させ、次いで、ニッケル前駆体の後含浸を行うことによって沈着させられたニッ
ケル、タングステンおよびリンをベースとする配合NiWPの比較例の触媒B1の調製)

Aldrichからの式PW_{1.2}O_{4.0}³⁻·3H⁺のケギン型ヘテロポリ酸を水に溶解させ
た。触媒B1の調製は、メソ構造化アルミノケイ酸塩担体(担体A)に、式PW_{1.2}O<sub>4.
0</sub>³⁻·3H⁺の溶解ケギンヘテロポリ酸を含有する水溶液を乾式含浸させることからな
る方法により行った。

【0164】

閉鎖式容器内における周囲温度での成熟工程の後、含浸済み担体を、120°で12時間
間にわたり乾燥空気流下で乾燥させた。前記含浸および乾燥済みの担体を、次いで、水中
に希釀した硝酸ニッケルNi(NO₃)₂·6H₂Oの溶液を用いて、いわゆる乾式含浸
方法によって、後含浸させた。ニッケルの量を、モル比Ni/W=0.4を維持するよう
に調整した。この後含浸の後に、12時間にわたり成熟工程を行い、その後、120°で
終夜乾燥を行った。

【0165】

酸化物NiO、WO₃、およびP₂O₅の重量%で表される最終含有率は、それぞれ3
.2/25/0.63であり、その結果、モル比Ni/W=0.39であった。触媒B1の表面組織特性(比表面積、細孔容積、細孔径)は、それぞれ、(350m²/g、0.
7mL/g、7nm)である。

【0166】

得られた触媒B1を、ラマン分光法によって分析した。これにより、1011および9
87cm⁻¹におけるバンドおよび518および216cm⁻¹における二次的バンドが
示され、これは、B. Qiu, X. Yi, L. Lin, W. Fang and H. Wan in Catalysis Today, 20
08, 131, 1-4, 2008, 464によるより早期の結果に一致する、式PW_{1.2}O_{4.0}³⁻のケ
ギン型ヘテロポリアニオンの特徴である。

【0167】

(実施例3(本発明に合致する)：モル比Si/A1=1.0のメソ構造化アルミナ-シリカ材料中に捕捉された式PW_{1.2}O_{4.0}³⁻·3H⁺のケギン型ヘテロポリ酸またはリ
ンタングステン酸を含む配合NiWPの本発明に合致する触媒B2の調製)

0.1gのCTABと2.0gのP123を、1.9mol/Lの塩酸の水溶液62.
5gに溶解させた。次いで、3.71gのTEOSと0.44gのAl(O^tBu)₃を
添加し、次いで、混合物を、45分間にわたり搅拌した。次いで、同じ塩酸溶液10g中

のAldrichからの式 $PW_{1.2}O_{4.0}^{3-} \cdot 3H^+$ のケギン型ヘテロポリ酸 0.348 g を添加した。

【0168】

次いで、得られたコロイド溶液を、20時間にわたり40°で攪拌した。懸濁液を、テフロン（登録商標）被覆オートクレープに移して、100°の温度で24時間にわたり処理した。次いで、このようにして得られた懸濁液をろ過して、次いで、固体を、1.9 mol/L の塩酸の溶液 30 mL および蒸留水 60 mL により洗浄した後に、オープン中 40° で終夜乾燥させた。次いで、得られた固体を、490°の平坦域温度で19時間にわたり焼成し、界面活性剤を除去して前記固体のメソ多孔度を開放した。次いで、得られた固体をソックスレー型抽出器に置いて、メタノールの存在下4時間にわたり系を還流させ、焼成工程中に分解されたヘテロポリアニオンを完全に再生させた。次いで、溶媒を除去するために、90°の温度で12時間にわたり、固体を乾燥させた。
10

【0169】

得られた固体は、メソ構造化アルミナ・シリカマトリクスであって、式 $PW_{1.2}O_{4.0}^{3-}$ のケギン型ヘテロポリアニオンをその壁中に捕捉されて含むものによって構成されており、これに、次いで硝酸ニッケルの溶液を乾式含浸させて、次いで 120° で 12 時間にわたり乾燥させて、水を除去した。酸化物 NiO、WO₃、および P₂O₅ の重量 % で表される最終含有率は、最終固体に対してそれぞれ 2.8 / 21.7 / 0.55 であり、その結果、モル比 Ni / W = 0.4 であった。触媒 B 2 の表面組織特性（比表面積、細孔容積、細孔径）は、それぞれ (288 m² / g, 0.9 mL / g, 9 nm) である。
20

【0170】

得られた触媒 B 2 をラマン分光法によって分析した。これにより、1012 および 989 cm⁻¹ におけるバンド、並びに、518 および 216 cm⁻¹ における二次的バンドが示され、これは、式 $PW_{1.2}O_{4.0}^{3-}$ のケギン型ヘテロポリアニオンの特徴であり、B. Qiu, X. Yi, L. Lin, W. Fang and H. Wan in Catalysis Today, 2008, 131, 1-4, 2008, 464 により発行されたより早期の結果と一致する。

【0171】

（実施例 4（本発明に合致しない）：メソ構造化アルミナ・シリカ担体 A に、式 $PMo_3W_9O_{4.0}^{3-} \cdot 3H^+$ のケギン型ヘテロポリアニオンおよびニッケル前駆体を含有する溶液を乾式含浸させることによって沈着させられたニッケル、モリブデン、タンゲステンおよびリンをベースとする配合 NiMoWP の比較例の触媒 C 1 の調製）
30

タンゲステン、モリブデンおよびニッケルを水性媒質中で担体 A (380 m² / g) 上に同時含浸させた。 $PW_{1.2}O_{4.0}^{3-} \cdot 3H^+$ 、MoO₃ および H₃PO₄ を混合し、水中 90° で 3 時間にわたり還流させることによって含浸溶液を事前に調製し、これにより、溶液中に溶解した式 $PMo_3W_9O_{4.0}^{3-} \cdot 3H^+$ のケギン型ヘテロポリアニオンを得ることが可能となった。 Ni₅(CO₃)₂(OH)₆ · 4H₂O を、Ni / (Mo + W) 比 = 0.2 を得るような量が加えられるように、この溶液に添加した。 12 時間にわたる成熟の後、触媒を 120° で終夜乾燥させた。この非硫化触媒 NiMoWP / SiA 1 のうち、固体の全重量に対して、酸化タンゲステンの重量含有率は 20 % であり、酸化モリブデンの重量含有率は 4 % であり、酸化ニッケルの重量含有率は 1.8 % あり、酸化リンの含有率は 0.7 % であり、真の Ni / (Mo + W) 比 : 0.2 に相当する。
40

【0172】

得られた触媒をラマン分光法によって分析した。これにより、1000、986 および 978 cm⁻¹ における主要バンド、並びに、516、236 および 222 cm⁻¹ における二次的バンドが示され、これは、式 $PMo_3W_9O_{4.0}^{3-}$ のケギン型ヘテロポリアニオンの特徴である。触媒 C 1 の表面組織特性（比表面積、細孔容積、細孔径）は、それぞれ、(360 m² / g, 0.7 mL / g, 7 nm) である。

【0173】

（実施例 5（本発明に合致する）：モル比 Si / Al = 1.0 のメソ構造化アルミノケイ酸塩マトリクス中に捕捉されたヘテロポリアニオン $PMo_3W_9O_{4.0}^{3-}$ を含む配合 N
50

i M o W P の本発明に合致する触媒 C 2 の調製)

0 . 0 4 0 g の三酸化モリブデン M o O₃ を、 0 . 0 0 9 g のリン酸 H₃ P O₄ の水溶液中に溶解させ、次いで、 Aldrich からの式 P W_{1 2} O_{4 0}^{3 -} · 3 H⁺ のケギン型ヘテロポリ酸 0 . 1 9 8 g を、溶液に添加した。 1 2 時間にわたる攪拌の後、式 P M o₃ W₉ O_{4 0}^{3 -} のケギン型ヘテロポリアニオンを含有する透明溶液 S 1 を得た。

【 0 1 7 4 】

0 . 1 g の C T A B および 2 . 0 g の P 1 2 3 を、 1 . 9 m o l / L の塩酸の溶液 6 2 . 5 g 中に溶解させた。次いで、 3 . 7 1 g の T E O S および 0 . 4 4 g の A 1 (O^t B u)₃ を添加し、次いで、混合物を 4 5 分間にわたり攪拌した。調製された、ヘテロポリ酸 P M o₃ W₉ O_{4 0}^{3 -} · 3 H⁺ を含有する溶液 S 1 を、先行する混合物に添加した。 10

【 0 1 7 5 】

次いで、得られたコロイド溶液を、 2 0 時間にわたり 4 0 °C で攪拌した。懸濁液を、テフロン(登録商標)被覆オートクレーブに移して、 1 0 0 °C の温度で 2 4 時間にわたり処理した。次いで、このようにして得られた懸濁液を、ろ過し、次いで、固体を 1 . 9 m o l / L の塩酸溶液 3 0 mL と蒸留水 6 0 mL により洗浄した後に、オープン中 4 0 °C で終夜乾燥させた。次いで得られた固体を、 4 9 0 °C の平坦域温度で 1 9 時間にわたり焼成して、界面活性剤を除去して前記固体のメソ多孔度を開放した。次いで、得られた固体をソックスレー型抽出器内に置いて、メタノールの存在下 4 時間にわたり系を還流させて、焼成工程の間に分解されたヘテロポリアニオンを完全に再生させた。次いで、 9 0 °C の温度で 1 2 時間にわたり固体を乾燥させて、溶媒を除去した。 20

【 0 1 7 6 】

得られた固体は、メソ構造化アルミノケイ酸塩マトリクス S B A - 1 5 によって構成されており、該マトリクスは式 P M o₃ W₉ O_{4 0}^{3 -} のケギン型ヘテロポリアニオンをその壁中に捕捉されて含んでおり、次いで、得られた固体に、硝酸ニッケルの溶液を乾式含浸させて、次いで、 1 2 0 °C で 1 2 時間にわたり乾燥させて、水を除去した。酸化物 N i O 、 M o O₃ 、 W O₃ 、および P₂ O₅ の重量 % で表される最終含有率は、最終固体に対してそれぞれ 1 . 5 / 3 . 4 / 1 7 / 0 . 6 であった。触媒 B 2 の表面組織特性(比表面積、細孔容積、細孔径)は、それぞれ、(3 0 1 m² / g 、 0 . 9 mL / g 、 8 . 8 nm)である。 30

【 0 1 7 7 】

得られた触媒をラマン分光法によって分析した。これにより、 1 0 0 0 、 9 8 6 および 9 7 8 cm⁻¹ における主要バンド、並びに、 5 1 6 、 2 3 6 および 2 2 2 cm⁻¹ における二次的バンドが示され、これは、式 P M o₃ W₉ O_{4 0}^{3 -} のケギン型ヘテロポリアニオンの特徴である。

【 0 1 7 8 】

触媒の配合を表 1 に記載する。

【 0 1 7 9 】

【表1】

表1：本発明に合致する触媒および本発明に合致しない触媒の配合

触媒	担体	NiO (重量%)	MoO ₃ (重量%)	WO ₃ (重量%)	P ₂ O ₅ (重量%)	モル比 Ni/(Mo+W) またはNi/W
B1 (本発明に合致しない)	メソ構造化SiAl上 のPW ₁₂ O ₄₀ ³⁻ ・ 3H ⁺ の含浸 +Niによる後含浸	3.2	-	25	0.63	0.39
B2 (本発明に合致する)	メソ構造化SiAl中に 捕捉された PW ₁₂ O ₄₀ ³⁻ ・3H ⁺ +Niによる後含浸	2.8	-	21.7	0.55	0.40
C1 (本発明に合致しない)	メソ構造化SiAl上の PMo ₃ W ₉ O ₄₀ ³⁻ およびNiの含浸	1.8	4	20	0.7	0.20
C2 (本発明に合致する)	メソ構造化SiAl中に 捕捉されたPMo ₃ W ₉ O ₄₀ ³⁻ +Niによる 後含浸	1.5	3.4	17	0.6	0.20

【0180】

装置への装填前に、触媒を条件付けした：触媒B1、C1、B2およびC2は、実際、紛末の形態であった。これらの粉末を成形した：それらをペレット化および粉碎して、1~2mmのグラニュロメトリ（granulometry）を有する粒子のみを維持した。

【0181】

（実施例6：アニリンの存在下でのトルエンの水素化における触媒B1およびC1（本発明に合致しない）および触媒B2およびC2（本発明に合致する）の評価）

アニリンの存在下でのトルエンの水素化の試験（「HTA」試験）の目的は、H₂Sの存在下かつ水素圧下での担持型硫化触媒の水素化活性（HYD）を評価することである。水素化分解触媒の酸機能を特徴付ける異性化および分解は、NH₃（アニリンの分解に由来する）の存在によって阻害され、その結果、HTA試験によって、触媒のそれぞれの水素化力を具体的に評価することが可能である。アニリンおよび/またはNH₃は、したがって、酸塩基反応を介して、担体の酸点（acid site）と反応することとなる。各HTA試験を、いくつかのマイクロリアクタを並列に有する装置上で行った。各「HTA」試験について、触媒の硫化、および実際の触媒試験相のために同じ供給原料を用いた。カーボランダム（SiC、500μm）4cm³と混合された触媒4cm³を、反応器中に装填した。

【0182】

この試験のために用いられた供給原料は、以下の通りであった：

- トルエン 20重量%、
- シクロヘキサン 73.62重量%、
- DMDSS（ジメチルジスルフィド） 5.88重量%（3.8重量%S）、
- アニリン 0.5重量%（750ppmN）。

【0183】

触媒を、その不活性な酸化物形態で反応器中に装填した。この同じ供給原料を用いて装置内で、活性化（硫化）を行った。酸化物相を硫化したのは、DMDSSの分解の結果として形成された、H₂Sであった。分解後、約750ppmのNH₃を得るように、供給原

10

20

30

40

50

料中に存在するアニリンの量を選択した。

【0184】

トルエン水素化試験の操作条件は、以下の通りであった：

- P = 6 MPa、
- LHSV = 2 h⁻¹ (供給原料流量 = 8 cm³ / h)、
- H₂ / HC = 450 Nm³ / m³ (H₂ 流量 = 3.6 Nm³ / m³)、
- T = 350 °C。

【0185】

転化したトルエンの百分率を測定し、固有の水素化率、すなわち、時間あたりのMo + Wの原子当たりの転化したトルエンの分子数で触媒結果を表した。

10

【0186】

触媒B1の活性を、基準としこれは100に等しかった。得られた結果を表2に表す。

【0187】

【表2】

表2：触媒B1、B2、C1およびC2の相対的な固有水素化率

触媒	水素化活性 (触媒B1についてベース 100)
本発明に合致しないB1 (メソ構造化SiA1上の PW ₁₂ O ₄₀ ³⁻ ・3H ⁺ の 含浸+Niによる後含浸)	100
本発明に合致するB2 (メソ構造化SiA1中に 捕捉されたPW ₁₂ O ₄₀ ³⁻ ・3H ⁺ +Niによる後含浸)	139
本発明に合致しないC1 (メソ構造化SiA1上の PMo ₃ W ₉ O ₄₀ ³⁻ および Niの含浸)	130
本発明に合致するC2 (メソ構造化SiA1中に 捕捉されたPMo ₃ W ₉ O ₄₀ ³⁻ +Niによる後含浸)	172

20

30

40

【0188】

表2に示す結果は、本発明に合致する触媒B2およびC2が、それぞれ、乾式含浸によって調製された触媒B1およびC1に固有の水素化率に対して、大幅に向上した固有の水素化率を示しており、これらのこととは直接的に比較可能であることを明示している。

【0189】

(実施例7：真空蒸留物留分の穏やかな水素化分解における触媒C1(本発明に合致しない)およびC2(本発明に合致する)の評価)

50

用いられた供給原料は、Axens社によって市販されているアルミナ上に担持された配合NiMoPの触媒を用いて事前に水素化処理した真空蒸留物タイプ「VD」の供給原料であった。供給原料の主な特徴を表3に示す。

【0190】

【表3】

表3：穏やかな水素化分解のために用いたVDの特徴

供給原料	VD
密度 _{15/4} (g/cm ³)	0.898
有機性S (重量%)	0.2504
有機性N (ppm)	351
WAT* (°C)	475
340～540°Cの沸点 を有する化合物の重量%	85

*: 加重平均温度 = $\frac{1T_{5\%} + 2T_{50\%} + 4T_{95\%}}{7}$ (T_{x%}は、液体留分中に存在する

炭化水素化合物のx重量%の沸点に相当する。)

【0191】

1～2mmのグラニュロメトリを有する粉碎粒子として形成された触媒C1およびC2を連続して試験した。各試験について、4cm³の触媒を反応器中に装填した。試験を始める前に、いわゆる硫化供給原料（直接蒸留ガスオイル+2重量%のDMDSS）により反応装置内で活性化（硫化）を行った。触媒C1およびC2を硫化したのは、DMDSSの分解の結果として形成されたH₂Sであった。

【0192】

穏やかな水素化分解試験において適用された操作条件は以下の通りであった：

- P = 6 MPa、
- LHSV = 0.6 h⁻¹、
- H₂/HC_{出口} = 480 Nm³/m³、
- T = 390 °C。

【0193】

触媒結果を表4に要約する。粗転化率（crude conversion）は、初期のVD供給原料中に存在する370°C超の沸点を有する炭化水素フラクションの、流出物中に存在する370°C未満の沸点を有する炭化水素への転化率に相当する。粗転化率は、沸点370°C未満を有しあつ流出物中に存在する炭化水素によって構成される重量割合に等しいものとして求められる。

【0194】

10

20

30

40

【表4】

表4：穏やかな水素化分解における、C1およびC2について得られた触媒性能

	粗転化率 (%)	流出物中の全硫黄 (ppm)
C1 (本発明に合致しない)	39	27
C2 (本発明に合致する)	40	25

【0195】

本発明により調製され、かつ、ヘテロポリアニオンをメソ構造化アルミナ・シリカマトリクス中に捕捉されて含む触媒C2は、従来の乾式含浸によって調製された触媒C1のものと比較して、同等であるかさらには極わずかではあるがより高い、370+留分の370-留分への転化率と、同等の水素化脱硫活性を示す一方で、触媒C2は、触媒C1と比較して、15%少ないMoおよびW原子を含有する。これらの結果は、潜在的に、触媒C2の活性相は、メソ構造化アルミナ・シリカマトリクス中に捕捉されたヘテロポリアニオンの硫化に由来して、より良好に分散しており、したがって、硫化活性相の量当たり、より多い数の活性部位を生じさせることを示している。

【0196】

(実施例8：真空蒸留物の高圧水素化分解における触媒B1およびB2の評価)

触媒B1およびB2（これらの調製は、実施例1、2および3に記載されている）を、水素化処理されていない真空蒸留物の水素化分解を行うために用いた。水素化処理されていない真空蒸留物の主な特徴を表5に示す。

【0197】

【表5】

表5：水素化されていない真空蒸留物の特徴

15°Cでの密度	0.9217
硫黄（重量%）	2.5
窒素（重量ppm）	835
340～540°Cの沸点 を有する化合物の重量%	85

【0198】

1つの横断固定床反応器を有し、流体が、塔頂から底部に流通する（下降流）パイロット装置を用いて、本発明の方法に従って、触媒B1およびB2を用いた。

【0199】

水素化分解試験の前に、触媒を、14MPa、350で直接蒸留ガスオイルに2重量%のDMD5（ジメチルジスルフィド）を添加したものによって硫化した。

【0200】

硫化の後、触媒試験を以下の条件下で行った：

全圧：14MPa、

水素流量：注入される供給原料の体積（リットル）当たり気体水素1000リットル、
空間速度（LHSV）：0.66 h⁻¹、

10

20

30

40

50

温度：400。

【0201】

370 + 留分（沸点が370超である分子）の370 - 留分（沸点が370未満である分子）への粗転化率、および中間留分（150 - 370 留分）についての粗選択性（crude selectivity）の観点で、触媒性能を表した。転化率および選択性を、模擬蒸留およびガスクロマトグラフィーによる気体の分析の結果に基づいて表した。

【0202】

370未満の沸点を有する生成物への粗転化率（CC370と称する）は、CC370流出物中の、沸点が370未満である分子の重量百分率（=370流出物の%）に等しいものとした。10

【0203】

中間留分（沸点が150～370である留分）についての粗選択性を、CSMDと称し、これを：

$$CSMD = [(150 - 370 \text{ 流出物のフラクション})] / [(370 - \text{ 流出物の\%})]$$

と等しいものとした。

【0204】

得られた触媒性能を以下の表6に示す。

【0205】

【表6】

20

表6：高压水素化分解における触媒B1およびB2の触媒結果

触媒	CC 370°C (%)	CS MD (%)
B1	71	71
B2	72	71

【0206】

30

したがって、上記実施例は、真空蒸留物タイプの炭化水素含有供給原料の高压水素化分解を行うために、本発明による触媒を用いることの重大な利点を示している。実際、本発明による触媒により、供給原料の高い転化率および中間留分に対する高い選択性を得ることが可能となり、これは、基準触媒B1のものと同様に有利である一方で、ヘテロポリアニオンをメソ構造化アルミナ・シリカマトリクス中に捕捉されて含む、本発明による触媒B2は、触媒B1と比較して13%少ないW原子を含有する。この良好な触媒性能触媒性能は、硫化後の活性相のより良好な分散に起因し得、これにより、触媒B2の場合において、活性部位の数が増えるに至る。

フロントページの続き

(74)代理人 100106091
弁理士 松村 直都

(74)代理人 100060874
弁理士 岸本 瑛之助

(72)発明者 マルシャン カリン
ドイツ国 ミュンヘン アルトゥール クッチャー ブラツツ 2

(72)発明者 ショモノ アレクサンドラ
フランス国 リヨン アヴニユ デ フレール リュミエール 148

(72)発明者 ボンデュエル オードリー
フランス国 フランシュヴィル アレー デ エラブル 16

(72)発明者 デュフォー ヴェロニク
フランス国 ヴィユルバンヌ リュ デュ プロフェッスウール カルメット 1

(72)発明者 ルフェーヴル フレデリック
フランス国 ポーフォール シュマン ドゥ ラ コンブ 4

(72)発明者 バデ マニュエラ
フランス国 レンヌ ブールヴァール アルベール ブルミエ 2

(72)発明者 ロペス シルヴァ スサン
フランス国 リヨン リュ シャトーブリアン 14

審査官 村松 宏紀

(56)参考文献 国際公開第2010/020714 (WO, A1)
特開2008-235524 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10G 1/00 - 99/00
B01J 21/00 - 38/74