

(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2012-500113

(P2012-500113A)

(43) 公表日 平成24年1月5日(2012.1.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 2/00 (2006.01)	B O 1 J 2/00 B	4 G 0 0 4
B O 1 J 35/08 (2006.01)	B O 1 J 35/08 B	4 G 1 6 9
B O 1 J 37/08 (2006.01)	B O 1 J 37/08	
B O 1 J 37/02 (2006.01)	B O 1 J 37/02 3 O 1 D	
B O 1 J 37/16 (2006.01)	B O 1 J 37/02 1 O 1 A	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-523434 (P2011-523434)	(71) 出願人	591007826
(86) (22) 出願日	平成21年8月13日 (2009.8.13)		イエフベ エネルジ ヌヴェル
(85) 翻訳文提出日	平成23年4月18日 (2011.4.18)		I F P E N E R G I E S N O U V E L
(86) 国際出願番号	PCT/FR2009/001007		L E S
(87) 国際公開番号	W02010/020717		フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ マ
(87) 国際公開日	平成22年2月25日 (2010.2.25)		ルメゾン セデックス アヴニユ ド ボ
(31) 優先権主張番号	08/04639		ワーブレオ 1 エ 4
(32) 優先日	平成20年8月19日 (2008.8.19)	(74) 代理人	100083149
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 日比 紀彦
		(74) 代理人	100060874
			弁理士 岸本 瑛之助
		(74) 代理人	100079038
			弁理士 渡邊 彰
		(74) 代理人	100106091
			弁理士 松村 直都

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 良好な機械的強度を有するコア層材料の調製方法

(57) 【要約】

連続的で均質な細孔性の層でコーティングされた細孔性コアを含む球状材料の調製方法であって、前記材料の摩耗の度合いが20%未満である方法が記載される。前記調製方法は、a) 前記材料のコアを構成する球状粒子の床を、無機バインダを含む懸濁液と接触させて、前記コアの周囲に前層を有する固体を形成する工程と；b) 前記工程a) に由来する固体を、高温の空気流れ中、無機酸化物の球状粒子によって構成される粉末と、無機バインダと有機バインダとを含む懸濁液とに接触させて、コアが少なくとも1つの連続的で均質な細孔性の層でコーティングされた固体を形成し、(無水の無機バインダの質量/粉末粒子の体積)の比が0.05~1 g・mL⁻¹の範囲であるようにさせる工程と；c) 前記工程b) に由来する固体を乾燥させる工程と；d) 前記工程c) に由来する固体を焼成する工程とを含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つの連続的で均質な細孔性の層でコーティングされた少なくとも 1 つの細孔性コアを含む球状材料の調製方法であって、スペンサ法を用いて測定される、前記材料の摩耗の度合が、20 % 未満であり、少なくとも以下の工程を含む、方法：

a) 前記材料のコアを構成する少なくとも 1 つの球状粒子の床を、少なくとも 1 種の無機バインダを含む少なくとも 1 種の懸濁液と接触させて、前記コアを取り囲む前層を有する固体を形成する工程；

b) 前記工程 a) に由来する固体を、高温の空気流れ中、少なくとも 1 種の無機酸化物の球状粒子によって構成される少なくとも 1 種の粉末と、少なくとも 1 種の無機バインダと少なくとも 1 種の有機バインダとを含む少なくとも 1 種の懸濁液とに接触させて、コアが少なくとも 1 つの連続的で均質な細孔性の層でコーティングされた固体を形成し、(無水の無機バインダの質量 / 粉末粒子の体積) の比が $0.05 \sim 1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ の範囲であるようにさせる工程；

c) 前記工程 b) に由来する固体を乾燥させる工程；

d) 前記工程 c) に由来する固体を焼成する工程。

【請求項 2】

コアはアルファアルミナによって構成され、層はガンマアルミナによって構成される、請求項 1 に記載の調製方法。

【請求項 3】

層の厚さの平均値は、 $0.005 \sim 1 \text{ mm}$ の範囲である、請求項 1 または 2 に記載の調製方法。

【請求項 4】

前記材料の摩耗の度合は、5 % 未満である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の調製方法。

【請求項 5】

前記工程 a) を行うために用いられる懸濁液は、少なくとも 1 種の有機バインダを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の調製方法。

【請求項 6】

前記工程 a) は、あらゆる空気流れの非存在下で行われる、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の調製方法。

【請求項 7】

前記工程 a) は、前記懸濁液を、傾斜回転板または回転ドラム内に含まれる球状粒子の床上に噴霧することと、カスケードタイプの運動を行うこととによって行われる、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の調製方法。

【請求項 8】

前記工程 b) における(無水の無機バインダの質量 / 粉末粒子の体積) の比は、 $0.15 \sim 0.35 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ の範囲である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の調製方法。

【請求項 9】

前記工程 b) の間の高温の空気流れの温度は、 $60 \sim 150$ の範囲である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の調製方法。

【請求項 10】

少なくとも以下の工程を含む、触媒の調製方法：

e) 請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 つに従って調製された材料に、少なくとも 1 種の第 VIII 族金属の少なくとも 1 種の前駆体の少なくとも 1 種の溶液を含浸させる工程；

f) 前記工程 e) に由来する固体を乾燥させる工程；

g) 前記工程 f) に由来する固体を焼成する工程；および

h) 前記工程 g) に由来する触媒を還元する工程。

【請求項 11】

前記第VIII族金属は、パラジウムである、請求項10に記載の触媒の調製方法。

【請求項12】

前記工程f)の後、前記工程f)に由来する前記固体に、少なくとも1種の第IB族金属の少なくとも1種の前駆体の少なくとも1種の溶液を含浸させるための工程e')が、行われる、請求項10または11に記載の触媒の調製方法。

【請求項13】

少なくとも1種の多価不飽和化合物を含む炭化水素供給原料を、請求項10～12のいずれか1つに記載の調製方法を用いて調製された少なくとも1種の触媒と接触させることを含む、選択的水素化方法。

【請求項14】

前記炭化水素供給原料は、接触分解に由来する留分、水蒸気分解に由来するC3留分、水蒸気分解に由来するC4留分、水蒸気分解に由来するC5留分、および水蒸気分解に由来するガソリンによって構成される群より選択される、請求項13に記載の選択的水素化方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも1つの連続的で均質な外層でコーティングされたコアを含む材料の分野に関する。より正確には、本発明は、前記材料を選択的水素化反応における触媒担体として用いることを目的とした、コア-層材料の新規な調製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

触媒作用および/または吸着のための、コア-層材料が広く記載されている。そのような材料は、例えば、触媒的に活性な相を含む層と触媒的に不活性なコアとによって構成され、特に、材料および/または熱の大きい移動を必要とする反応における選択性において大幅な利益をもたらし得る。不活性なコアと触媒的に活性な層とを有する材料は、例えば、パラフィン留分の脱水素反応(特許文献1～2)、パラフィン留分の水素化異性化(特許文献3～4)、ガソリン留分の脂肪族アルキル化(特許文献5)、オレフィンを含むナフサの水素化脱硫(特許文献6)、炭化水素の水素化脱硫、水素化脱窒、または水素化脱金属(特許文献7)、芳香族留分のアルキル化(特許文献8～9)、芳香族留分の異性化(特許文献10)、不飽和炭化水素の選択的水素化(特許文献11～12)、アクロレインの酢酸への酸化(特許文献13)、カルボン酸(酢酸)、オレフィン(エチレン)、および酸素(空気)からのアルケニルカルボキシレート(酢酸ビニル)の製造(特許文献14)、オレフィンまたは芳香族化合物のオキシ塩素化(特許文献15)、窒素酸化物の還元(特許文献16)、水素の水への酸化(特許文献17)、および合成ガスからの炭化水素の製造(特許文献18～19)において記載されている。

【0003】

これらの材料は、層の要素を、コアとして機能する担体と接触させることによって調製される。コアは、不活性であり、例えば、耐火性酸化物担体、例えば、コーディエライトまたはアルファアルミナに相当し得る。コアは、触媒的に活性であってもよく、例えば、細孔性アルミナマトリクス中に分散した活性相によって構成される触媒に相当する。コアは、吸着剤であり得る。

【0004】

層の要素は、層を形成するように意図されており、水性懸濁液中に完全に溶解した後、コアと接触させられ得る(特許文献1)。それらは、部分的に懸濁液の形態でかつ部分的に粉末の形態(特許文献13)であり得、コアと接触させられ得る。所定の特徴、例えば、懸濁液によるコアの外周部の湿潤、または層の機械的特徴を促すために、添加剤が添加されることがある。例えば、コアの外側表面上のこれらの湿潤性、および得られたコア-層材料の耐摩耗性を高めるために、有機ポリビニルアルコールタイプの添加剤、グリセロール、またはセルロースの誘導体が、懸濁液に添加される(特許文献2)。一般に無機

10

20

30

40

50

である繊維もまた、衝撃強さを高めるために、要素に添加され得る（特許文献 14）。触媒的に活性な層は、従来の触媒に匹敵し、例えば、細孔性アルミナマトリクス中に分散した金属相および／またはゼオライト相によって形成される。それらは、例えば、バインダとして機能するアルミナゾルと、触媒的に活性な相を形成することを目的とする溶解金属塩と、場合により触媒的に活性な金属相またはゼオライトを担持し得る酸化アルミナとを含む、層の要素の懸濁液から得られる。他の金属相が、接触工程の後に添加され得る。

【0005】

層の要素は、材料のコアを構成する要素と接触させられるが、これは、例えば、層の要素を含有する液体中にコアを浸漬すること（特許文献 15）、層の要素を含有する液体をコア上に噴霧すること、または、同時のまたは連続的な工程で、液体を噴霧し、かつ、層の要素を含む固体をコア上に導入することによる。

10

【0006】

工業プロセスにおいて広く用いられるために、これらの材料は、層を沈着させる簡単な技術によって得られ、かつ工程数において低減させられなければならない。工業用途の大部分において遭遇する圧縮および摩耗の高い応力に抵抗するように、連続的で均質な層を有し、空洞、クレージング、クラッキング欠陥がなく、凝集性が高く、かつ、コアの表面に強く接着する材料を得ることも望ましい。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

20

【特許文献 1】米国特許第 6 1 7 7 3 8 1 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 6 4 8 6 3 7 0 号明細書

【特許文献 3】欧州特許出願第 0 5 4 2 5 2 8 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 5 2 0 0 3 8 2 号明細書

【特許文献 5】国際公開第 9 8 / 1 4 2 7 4 号パンフレット

【特許文献 6】国際公開第 2 0 0 6 / 0 0 9 7 7 3 号パンフレット

【特許文献 7】米国特許第 4 2 5 5 2 5 3 号明細書

【特許文献 8】米国特許第 4 2 8 3 5 8 3 号明細書

【特許文献 9】米国特許第 6 3 7 6 7 3 0 号明細書

30

【特許文献 10】米国特許第 7 2 9 7 8 3 0 号明細書

【特許文献 11】米国特許第 6 9 9 2 0 4 0 号明細書

【特許文献 12】米国特許出願公開第 2 0 0 3 / 0 0 3 6 4 7 6 号明細書

【特許文献 13】米国特許第 5 6 7 7 2 6 1 号明細書

【特許文献 14】国際公開第 2 0 0 7 / 0 0 8 2 8 8 号パンフレット

【特許文献 15】米国特許第 4 4 6 0 6 9 9 号明細書

【特許文献 16】米国特許第 4 5 8 5 6 3 2 号明細書

【特許文献 17】国際公開第 2 0 0 4 / 0 3 5 2 0 1 号パンフレット

【特許文献 18】米国特許第 7 0 8 7 1 9 1 号明細書

【特許文献 19】米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 2 4 5 6 2 1 号明細書

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

（発明の目的と利点）

本発明は、少なくとも 1 つの連続的で均質な細孔性の層でコーティングされた少なくとも 1 つの細孔性コアを含む球状材料の新規な調製方法であって、スペンズ法（Spence method）を用いて測定される、前記材料の摩耗の度合いが、20%未満であり、少なくとも以下の工程を含む、方法に関する：

a) 前記材料のコアを構成する少なくとも 1 つの球状粒子の床を、少なくとも 1 種の無機バインダを含む少なくとも 1 種の懸濁液と接触させて、前記コアを取り囲む前層を有する固体を形成する工程；

50

b) 前記工程 a) に由来する固体を、高温の空気流れ中、少なくとも 1 種の無機酸化物の球状粒子によって構成される少なくとも 1 種の粉末と、少なくとも 1 種の無機バインダと少なくとも 1 種の有機バインダとを含む少なくとも 1 種の懸濁液とに接触させて、コアが少なくとも 1 つの連続的で均質な細孔性の層でコーティングされた固体を形成し、(無水の無機バインダの質量 / 粉末粒子の体積) の比が $0.05 \sim 1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ の範囲である、工程；

c) 前記工程 b) に由来する固体を乾燥させる工程；

d) 前記工程 c) に由来する固体を焼成する工程。

【0009】

この新規な調製方法を実施するために得られる材料は、優れた耐摩耗性を有し、それが非常に高い機械的強度を有する証拠を提供している。それは、工業用途の多くの場合において遭遇する、圧縮および剪断応力に耐える。驚くべきことに、本発明の方法を用いて調製される前記コア - 層材料は、圧縮または摩耗に対して、従来技術の調製方法を用いて調製されたもの、特に、事前湿潤、有機添加剤を採用したもの、または流動床と接触させたものより抵抗性である。

【0010】

更に、前記新規な調製方法を実施することによって得られる前記材料は、連続的で均質な層を有し、空洞、クレージング、またはクラックのタイプの欠陥が少ししか存在しないかまたはまったく存在しない。前記層は、凝集性が高く、前記材料のコア表面に強く接着する。コア周囲の前層の事前形成により、層を構成する粉末粒子が、材料のコアに非常に良好に打鍵されるに至る。更に、本発明のコア - 層材料の調製方法の別の利点は、それが層を沈着させるための簡易な技術を採用しており、従って、非常に経済的であることである。

【0011】

本発明はまた、触媒担体として、本発明の方法を用いて調製されるコア - 層材料を用いる触媒の調製に関する。少なくとも 1 種の第 VIII 族金属、および場合による第 IB 族からの少なくとも 1 種の追加金属が、コア - 層材料の層の細孔中に含浸させられる。これによって得られた触媒が、炭化水素留分中に存在する多価不飽和化合物の選択的水素化方法において用いられる。本発明の方法を用いて調製されるコア - 層材料を含む触媒は、多価不飽和化合物の選択的水素化に関し、特に活性の観点において、耐摩耗性がより低いコア - 層材料を含む触媒、および、層が、非連続的でより均質でないコア - 層材料を含む触媒よりも、より良好な触媒性能をもたらし得る。

【発明を実施するための形態】

【0012】

(発明の説明)

本発明は、少なくとも 1 つの連続的で均質な細孔性の層でコーティングされた少なくとも 1 つの細孔性コアを含む球状材料の調製方法であって、スペンサ法を用いて測定される、前記材料の摩耗の度合が、20%未満であり、少なくとも以下の工程を含む、方法に関する：

a) 前記材料のコアを構成する少なくとも 1 つの球状粒子の床を、少なくとも 1 種の無機バインダを含む少なくとも 1 種の懸濁液と接触させて、前記コアを取り囲む前層を有する固体を形成する工程；

b) 前記工程 a) に由来する固体を、高温の空気流れ中、少なくとも 1 種の無機酸化物の球状粒子によって構成される少なくとも 1 種の粉末と、少なくとも 1 種の無機バインダと少なくとも 1 種の有機バインダとを含む少なくとも 1 種の懸濁液とに接触させて、コアが少なくとも 1 つの連続的で均質な細孔性の層でコーティングされた固体を形成し、(無水の無機バインダの質量 / 粉末粒子の体積) の比が $0.05 \sim 1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ の範囲である、工程；

c) 前記工程 b) に由来する固体を乾燥させる工程；

d) 前記工程 c) に由来する固体を焼成する工程。

【 0 0 1 3 】

本発明の方法を用いて調製される球状材料中に存在する細孔性コアは、狭いサイズ分布を有する球状の形状を有する粒子によって構成される。分布の平均サイズまたは平均径は、 $0.1 \sim 10 \text{ mm}$ の範囲、好ましくは $0.3 \sim 7 \text{ mm}$ の範囲、より好ましくは $0.5 \sim 5 \text{ mm}$ の範囲である。分布の最も小さい径は、平均径の 0.5 倍超、好ましくは平均径の 0.8 倍超、より一層好ましくは平均径の 0.9 倍超である。分布の最も大きい径は、平均径の 2 倍未満、好ましくは平均径の 1.2 倍未満、より好ましくは平均径の 1.1 倍未満である。コアを構成する粒子の径は、好ましくは、光学顕微鏡法または走査型電子顕微鏡法によって測定される。細孔性コアは、有利には、吸着または触媒作用に関して不活性であり、すなわち、それは、吸着剤または触媒として機能しない。それは、例えば、アルミナ、ジルコニア、シリカ、酸化チタン、コーディエライト、またはこれらの化合物の混合物によって構成される。細孔性コアは、また、ジルコニア、モレキュラーシーブ、または前記化合物の混合物によって構成され得、従って、吸着剤の機能を確実なものとする。細孔性コアは、また、アルミナマトリクス中に分散した金属相および/またはゼオライト相によって形成され得、従って、触媒的に活性である。好ましくは、本発明の方法を用いて調製される材料のコアは、吸着または触媒作用に関して不活性であり、一層好ましくはアルミナによって構成される。

10

【 0 0 1 4 】

球状粒子によって構成される細孔性コアの比表面積、全細孔容積、および細孔サイズ分布は、前記コアを構成する粒子の化学的性質に応じて一層可変であり得る。比表面積は、窒素の物理吸着によって測定される。全細孔容積および細孔サイズ分布は、水銀ポロシメトリによって測定される。例えばアルミナの非活性コアについては、比表面積は、 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満、好ましくは $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満、より好ましくは $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満である。平均細孔サイズは、 50 nm 超、好ましくは 85 nm 超、より好ましくは 125 nm 超である。全細孔容積は、 $0.1 \sim 1 \text{ mL} / \text{g}$ の範囲である。

20

【 0 0 1 5 】

本発明の方法に従って調製された前記材料のコアをコーティングしている細孔性の層は、連続的であり、すなわち、フラグメント化もセグメント化もしておらず、かつ、均質であり、すなわち、それは、層のある箇所から別の箇所まで、近似する、好ましくは同一の化学組成を有し、かつ、層のある箇所から別の箇所まで、近似する、好ましくは同一の厚さを有する。層のある箇所から別の箇所までの厚さの差異は、平均厚さの値の 20% 未満、好ましくは平均厚さの値の 15% 未満、より一層好ましくは平均厚さの値の 10% 未満である。層の平均厚さの値は、 $0.005 \sim 1 \text{ mm}$ の範囲、好ましくは $0.007 \sim 0.7 \text{ mm}$ の範囲、より一層好ましくは $0.01 \sim 0.5 \text{ mm}$ の範囲である。層の厚さは、材料の研磨薄片の走査型電子顕微鏡法によって測定される。前記層のある箇所から別の箇所までの層中に存在する化学的要素中の偏向は、いくつかの要素を含む層の場合、特に、細孔性無機マトリクス中の触媒的に活性な相によって構成される層の場合に、検出され得る。化学的要素の含有量におけるこれらの差異は、平均値の 20% 未満、好ましくは平均値の 15% 未満、より一層好ましくは平均値の 10% 未満である。層中の化学的要素の量は、走査型電子顕微鏡法 (scanning electron microscopy: SEM) またはキャストン・マイクログローブ (Castaing microprobe (EPMA)) と連結されたX線微量分析 (EDX) によって、本発明の方法を用いて調製される材料の研磨薄片について測定される。

30

40

【 0 0 1 6 】

細孔性の層は、有利には、吸着または触媒作用に関して不活性であり、すなわち、吸着または触媒作用においていかなる実際の性能も有しない。それは、例えば、アルミナ、ジルコニア、シリカ、酸化チタン、またはこれらの化合物の混合物、好ましくはアルミナによって構成される。前記細孔性の層はまた、ゼオライト、モレキュラーシーブ、または前記化合物の混合物によって構成され得、これにより、吸着剤の機能をもたらし得る。前記細孔性の層はまた、アルミナマトリクス中に分散した金属および/またはゼオライト相によって形成され得、従って、触媒的に活性であり得る。前記細孔性の層はまた、膜に相当

50

する、較正されたサイズの細孔を有する材料から形成され得る。例として、それは、アルミナ、ジルコニア、シリカ、酸化チタン、ゼオライト、モレキュラーシーブ、または前記化合物の混合物であり得る。好ましくは、前記細孔性の層は、吸着または触媒作用に関し不活性であり、好ましくは、アルミナによって構成される。本発明によると、コアまたは層がアルミナによって構成される場合、コアの粒子を構成するアルミナの相は、層の相とは異なり；例えば、コアは、アルファアルミナによって構成され、層は、ガンマアルミナによって構成される。

【0017】

前記細孔性の層は、凝集性が高く、すなわち、それは、高い相互凝集性を有する粒子によって形成され、それは、本発明の方法を用いて調製される前記材料のコアに強く接着する。本発明の方法を用いて調製される前記コア - 層材料の耐凝集性および耐接着性は、ス Pens 法を用いる摩耗試験によって測定される (J. F. Le Page, *Catalyse de contact: conception, preparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels* [Contact catalysis: design, preparation and applications of industrial catalysts], Technip, 1978, page 225)。本発明の方法を用いて調製される材料の摩耗の度合を測定するために用いられる摩耗試験は、以下の通りに実施される：本発明の方法を用いて調製される材料 25 g が、径 36 mm、長さ 305 mm のステンレス鋼製管内で回転させられる。管は、垂直な軸を中心にして 25 rpm で 1 時間にわたり回転する。生成物は回収され、規格化シーブである NFX-11-504/ISO-3310-2 によりふるいにかけられ、その開口径は、材料の径によって決まる。特に、本発明との関連で、本発明の方法を用いて調製される材料の平均径の 2/3 に相当するメッシュ開口径を有するシーブが選択され、より好ましくは、開口径が 1 mm であるシーブが選択される。すなわち、ふるい分けは、回転中に生じた微粉末の質量が測定され得ることを意味する。本発明の方法を用いて調製される材料の耐摩耗性は、(回転中に生じた微粉末の質量) / (テスト中に導入される材料の層の質量) × 100 の比によって計算される摩耗の度合によって評価される。驚くべきことに、本発明の方法を用いて調製される材料の摩耗の度合は小さい：それは、20% 未満、好ましくは 10% 未満、より好ましくは 5% 未満である。本発明の方法を用いて調製される材料によって表される低い摩耗の度合は有利である。なぜなら、それは、前記材料の良好な機械的強度を例証するからである。

【0018】

本発明の材料の調製方法の工程 a) によると、少なくとも 1 種の無機バインダと場合による少なくとも 1 種の有機バインダとを溶媒に導入されて含む懸濁液は、前記材料のコアを構成する少なくとも 1 つの球状粒子の床と接触させられる。無機バインダは、溶媒中に可溶であるかまたは分散可能である、塩、アルコキシド、水酸化物、オキシ水酸化物、または酸化物であり得る。それは、例えば、アルミナのゾル、ジルコニアのゾル、シリカのゾル、酸化チタンのゾル、または前記ゾルの混合物であり得る。前記無機バインダにより、本発明の調製方法の前記工程 d) の終了時に得られる前記材料のコア - 層界面の破断強度が増大する。有機バインダは、好ましくは前記材料のコアを構成する少なくとも 1 つの球状粒子の床と接触させられる懸濁液中に存在し、これは、溶媒中に可溶であるかまたは分散可能であり、かつ前記工程 d) による焼成後に分解する化合物であり得る。それは、例えば、ポリビニルアルコール、グリセロール、またはセルロース誘導体 (メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシセルロース、またはヒドロキシプロピルメチルセルロース) であり得る。それは、工程 c) 中に前層に生じ得る、クレージングまたはクラッキングのタイプの欠陥を制限し得、従って、工程 d) の後の材料の耐摩耗性を増大させ得る。溶媒は、水または分子あたり 6 個未満の炭素原子を含む低分子量の有機化合物であり得、かつ、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、または前記化合物の混合物から、好ましくは水、エタノール、あるいはアセトン、または前記化合物の混合物から選択され得、より好ましくは水であり得る。前記工程 a) により、本発明の方法を用いて調製される材料のコアを構成する各球状粒子の周囲に前層が形成されるに至る。前記材料のコアを構成する各粒子の周囲の前記前層の沈着は、好ましくは、あらゆる空気流れ

10

20

30

40

50

の非存在下で行われる。従って、前記工程 a) の終了時、前層は、乾燥しておらず、湿ったままであり、層を構成する粉末粒子が、材料のコアに非常に良好に打鍵されることを促す。前層が形成されるのは、所定の厚さにわたって前記材料のコアを構成する各粒子の外側表面を覆って、前記粒子の細孔の開口を所定の深さまで満たすためである。コアの外側表面上の前層の厚さは、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲、より好ましくは $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲である。球状粒子によって構成される細孔性コアの細孔開口内の前層の深さは、 $0.3 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $1 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲、より一層好ましくは $1.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲である。欠陥の存在、および前層の厚さおよび深さの評価は、前記工程 d) に由来する固体の研磨薄片上で行われる走査型電子顕微鏡法によって測定され、好ましくは前記工程 b) を行わない。本発明の材料の調製方法の前記工程 a) によると、無機バインダの割合は、前層の厚さおよび深さに適合するように規定される。 $(\text{無水の無機バインダの質量}) / (\text{コアの質量}) \times 100$ の比は、 $0.1 \sim 10\%$ の範囲、好ましくは $0.2 \sim 5\%$ の範囲、より好ましくは $0.3 \sim 3\%$ の範囲である。有機バインダ (存在する場合) の割合は、 $(\text{有機バインダの質量}) / (\text{無水の無機バインダの質量}) \times 100$ の比が、 $0.5 \sim 10\%$ の範囲、好ましくは $0.7 \sim 7\%$ の範囲、より好ましくは $0.5 \sim 5\%$ の範囲であるように規定される。溶媒中の無機バインダの重量による濃度は、 $(\text{無水の無機バインダの質量}) / (\text{無水の無機バインダの質量} + \text{溶媒の質量}) \times 100$ の比が、 $0.2 \sim 20\%$ の範囲、好ましくは $0.4 \sim 10\%$ の範囲、より好ましくは $0.6 \sim 6\%$ の範囲であるように定義される。前層は、当業者に知られるあらゆる技術を用いて沈着させられるが、有利には、簡単な技術、特に、懸濁液を、傾斜回転板または回転ドラムに含まれる前記材料のコアを構成する球状粒子の床上に噴霧し、カスケード運動を行うことにより行われる (P. J. Sherrington, R. Oliver, Granulation, Heyden, 1981, p 62)。懸濁液の噴霧は、連続的または非連続的であり得る。工程 a) の間中のカスケードタイプの運動を維持し、かつ、クラッキングまたはクレージングのタイプの欠陥のない、上記に規定したような、細孔の開口内の深さ、およびコアを構成する粒子の外側表面の厚さにわたる前層の形成を確実なものとするように、前層の沈着条件、特に、平均噴霧量および懸濁液の無機バインダの濃度が選択される。

10

20

30

40

50

【0019】

本発明の材料の調製方法の工程 b) によると、少なくとも 1 種の無機酸化物の球状粒子によって構成される少なくとも 1 種の粉末と、少なくとも 1 種の無機バインダと少なくとも 1 種の有機バインダとを溶媒中に導入されて含む少なくとも 1 種の懸濁液が、工程 a) においてコアの各粒子の周囲に形成された前層の外側表面上に沈着させられることにより、連続的で均質な層が形成される。粉末の粒子は、球状の形状と、層の厚さに依存する較正されたサイズ分布を有する。前記粒子の形状は、走査型電子顕微鏡法によって分析される。前記粒子のサイズ分布は、Mie の回折理論、Mie に基づくレーザ回折粒度分析によって測定される (G. B. J. de Boer, C. de Weerd, D. Thoenes, H. W. J. Goossens, Part. Charact. 4(1987) 14-19)。粉末粒子の粒度分析の分布は、ディメンション D_v , X によって表され、これは、等価な球体の径であって、粒子の X 体積 % のサイズが前記の径より小さくなるような径であるとして定義される。より正確には、前記粒子の粒度分析的分布は、3 つのディメンション D_{v10} 、 D_{v50} 、および D_{v90} によって表される。中央値の径 D_{v50} は、本発明の方法を用いて調製される前記材料のコアをコーティングする層の厚さの 0.2 倍以下 (前記層の厚さは、本発明の方法の工程 d) の後に測定される)、好ましくは、前記工程 d) の後に測定される層の厚さの 0.15 倍未満、より好ましくは、前記工程 d) の後に測定される層の厚さの 0.1 倍以下である。径 D_{v10} は、中央値の径 D_{v50} の 0.1 倍以上、好ましくは中央値の径 D_{v50} の 0.2 倍以上、より好ましくは中央値の径 D_{v50} の 0.5 倍以上である。径 D_{v90} は、中央値の径の 10 倍以下、好ましくは中央値の径の 5 倍以下、より好ましくは中央値の径の 2 倍以下である。前記粉末の球状粒子を構成する無機酸化物は、特に、アルミナ、ジルコニア、シリカ、酸化チタン、および少なくとも 1 種の前記酸化物の混合物から選択される。

【0020】

本発明の材料の調製方法の前記工程 b) を行うために用いられる懸濁液中に存在する無機バインダは、懸濁液中に用いられる溶媒中に可溶であるかまたは分散可能である、塩、アルコキシド、水酸化物、オキシ水酸化物、または酸化物であり得る。それは、例えば、アルミナのゾル、ジルコニアのゾル、シリカのゾル、酸化チタンのゾル、または前記ゾルの混合物であり得る。前記無機バインダにより、本発明の方法を用いて調製される材料のコアをコーティングする前記層が凝固する。

【 0 0 2 1 】

本発明の調製方法の前記工程 b) を行うために用いられる懸濁液中に存在する有機バインダは、懸濁液中に用いられる溶媒中に可溶であるかまたは分散可能である化合物であり得る。それは、本発明の調製方法の工程 d) の焼成工程の後に分解する。それは、乾燥工程 c) の間、層にクレージングまたはクラッキングの欠陥が形成されるのを制限し、従って、本発明の方法を用いて調製される材料の耐摩耗性を増大させる。それは、例えば、ポリビニルアルコール、グリセロール、またはセルロース誘導体（メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシセルロース、またはヒドロキシプロピルメチルセルロース）であり得る。溶媒は、水、または分子あたり 6 個未満の炭素原子を含みかつアルコール、ケトン、エステル、エーテル、または前記化合物の混合物から選択される低分子の洗浄有機化合物であり得、好ましくは水、エタノール、あるいはアセトン、またはこれらの化合物の混合物であり、より好ましくは水である。層が形成されるのは、連続的で均質な方法で前層の外側表面を覆うためである。

【 0 0 2 2 】

本発明の材料の調製方法の前記工程 b) を行うために導入される粉末を構成する粒子の割合は、本明細書中上記に規定されたような層の厚さ、すなわち、0.005 ~ 1 mm の範囲、好ましくは 0.007 ~ 0.7 mm の範囲、より好ましくは 0.01 ~ 0.5 mm の範囲の厚さを得るように選択される。欠陥の存在、および層の厚さの評価は、本発明の調製方法の前記工程 d) の終了時に得られる材料の研磨薄片の走査型電子顕微鏡法によって測定される。（粉末の粒子の質量） / （コアの粒子の質量） × 100 の比は、1 ~ 100 % の範囲、好ましくは 5 ~ 50 % の範囲、より好ましくは 3 ~ 30 % の範囲である。無機バインダの割合が最適であるのは、層中に存在する粉末の粒子が近接、好ましくは接触している時、および粉末粒子間に作られる粒子間の隙間が前記無機バインダにより満たされて、工程 d) の後に残留多孔度がなくかつ層のクレージングまたはクラッキングの欠陥またはセグメント化時である。この最適なポイントは、前記工程 d) の終了時に得られる材料の研磨薄片の走査型電子顕微鏡法によって測定される。それはまた、前記工程 d) の後に得られる材料上での摩耗試験によって測定され得、最大の耐摩耗性に相当し得る。（無水の無機バインダの質量） / （粉末の粒子の体積）の比は、0.05 ~ 1 g / mL の範囲、好ましくは 0.1 ~ 0.5 g / mL の範囲、より好ましくは 0.15 ~ 0.35 g / mL の範囲である。懸濁液中の有機バインダの割合は、（有機バインダの質量） / （無水の無機バインダの質量） × 100 の比が、0.5 ~ 10 % の範囲、好ましくは 0.5 ~ 7 % の範囲、より好ましくは 0.7 ~ 5 % の範囲であるように規定される。懸濁液中に用いられる溶媒中の無機バインダの重量による濃度は、（無水の無機バインダの質量） / （無水の無機バインダの質量 + 溶媒の質量） × 100 の比が、0.2 ~ 20 % の範囲、好ましくは 0.4 ~ 10 % の範囲、より好ましくは 0.6 ~ 6 % の範囲であるように規定される。コアをコーティングする層の沈着は、当業者に知られるあらゆる技術を用いて行われるが、有利には、簡単な技術によって、特に、高温の空気の流れ中、懸濁液を、傾斜回転板または回転ドラム中に含まれる前記工程 a) に由来する固体の粒子上に噴霧し、カスケードタイプの運動を行うことによってなされる。高温の空気流れは、噴霧期間中連続的であり得るか、または、それは、断続的であり得る。懸濁液の噴霧および粉末粒子の導入は、連続的または非連続的であり得る。沈着条件、特に、粉末粒子の平均流量、平均噴霧量、懸濁液の無機バインダの濃度、高温の空気の温度は、工程 b) の間中、カスケードタイプの運動を保持し、前層の外側表面にわたって均質な厚さと組成を有し、クラッキングおよびクレージングの欠陥のない連続的な層が確実に形成されるように規定される。高温の空

10

20

30

40

50

気流れの温度は、50～200 の範囲、好ましくは60～150 の範囲である。

【0023】

本発明の材料の調製方法の工程c)において、乾燥は、当業者に公知の技術を用いて行われ、これにより、制御された方法で溶媒を蒸発させ、層のクレージング、クラッキング、またはセグメント化のタイプの欠陥を制限し、層の初期の凝固を行う。乾燥は、特に、25～200 の範囲、好ましくは30～150 の範囲の温度で、1～80時間の範囲、好ましくは2～12時間の範囲の期間にわたって行われる。それは、真空下、周囲空気中または湿潤空気(10～100体積%の水蒸気含有量)中で行われる。非常に好ましくは、乾燥は、30～150 の範囲の温度で、2～12時間にわたって、周囲空気中で行われる。

10

【0024】

本発明の材料の調製方法の工程d)によると、焼成は、導入された有機生成物を分解し、材料の細孔を露出させ、形成された層の細孔のサイズを校正し、層の最終の凝固を行うために、当業者に公知の技術を用いて行われる。焼成は、特に、400～1000 の範囲、好ましくは450～800 の範囲の温度で、1～12時間にわたり、周囲空気または湿潤空気(0～80%の水蒸気の濃度)中で行われる。より好ましくは、焼成は、450～800 の範囲の温度で、周囲空気中で行われる。

【0025】

上記の工程a)、b)、c)、およびd)の連結は、同じ層の前駆体で1回以上行われ得、これにより連続的で均質な単一の層が得られる。この連結は、異なる前駆体で複数回行われ得、いくつかの連続的で均質な層が得られる。この連結は、同じ前駆体で好ましくは1回以上、より好ましくは単一回行われる。

20

【0026】

本発明はまた、本明細書中上述した方法を用いて調製される材料からの触媒の調製方法に関する。上記の本発明の方法によるコア-層材料の調製後に、当業者に公知の含浸技術を用いて、触媒的に活性な相が、触媒担体として後に機能する前記材料のコアをコーティングする層の多孔度中に導入される。触媒的に活性な相は、元素周期律分類の少なくとも1種の第VIII族金属と、有利には、第IB族からの少なくとも1種の追加金属とを含む。前記第VIII族金属は、好ましくは、ニッケル、パラジウム、および白金、ならびに少なくとも2種の前記金属の混合物から選択され；好ましくは、前記第VIII族金属は、パラジウムである。前記第IB族金属は、銅、銀、および金から選択される。本明細書中上述した本発明の方法に従って調製された材料から調製された触媒の第VIII族金属の重量による量は、0.01～20重量%の範囲である。特に、前記第VIII族金属がパラジウムである場合、その重量による含有量は、0.05～2重量%の範囲である。本明細書中上述した本発明の方法に従って調製された材料から調製された触媒の第IB族金属の重量含有量は(存在する場合)、0.01～2重量%の範囲である。得られる触媒は、ビーズの形態である。

30

【0027】

より正確には、本発明の触媒の調製方法は、以下の工程を含む：

- e) 前記工程d)に由来する材料に、少なくとも1種の第VIII族金属の少なくとも1種の前駆体の少なくとも1種の溶液を含浸させる工程；
- f) 前記工程e)に由来する固体を乾燥させる工程；
- g) 前記工程f)に由来する固体を焼成する工程；および
- h) 前記工程g)に由来する触媒を還元する工程。

40

【0028】

本発明の触媒の調製方法の前記工程e)によると、本明細書中上述した本発明の調製方法の前記工程d)に由来するコア-層材料は、乾式含浸、または過剰あるいは不足の含浸(impregnation in excess or in shortfall)によって、静的または動的様式で含浸させられ得る。好ましくは、パウル造粒機中で乾式含浸が行われる。含浸は、1回以上の連続する含浸工程において行われ得る。前記工程e)は、5～40 の範囲、好ましくは15～35 の範囲の温度で行われる。

50

【0029】

少なくとも1種の第VIII族金属の少なくとも1種の前駆体、好ましくはパラジウムの前駆体の溶液の濃度は、触媒中に望まれる第VIII族金属の重量による量に応じて調節される。好ましくは、前記溶液は、水溶液であり、前記第VIII族金属の前駆体塩は、一般に、金属イオンの塩化物、硝酸塩、および硫酸塩によって構成される群から選択される。好まれるように、金属がパラジウムである場合、パラジウムの前駆体塩は、有利には、硝酸パラジウムである。

【0030】

本発明の触媒調製方法の前記工程f)によると、前記工程e)に由来する固体は、乾燥させられ、これによって少なくとも1種の第VIII族金属の含浸の間に導入された水のすべてまたは一部が除去される。乾燥は、空气中、または不活性雰囲気中（例えば、窒素）、好ましくは50～250の範囲、より好ましくは70～200の範囲の温度で、行われる。

10

【0031】

本発明の触媒の調製方法の前記工程g)によると、前記工程f)に由来する乾燥した固体は、空气中で焼成される。焼成温度は、一般に250～900の範囲、好ましくは約300～500の範囲である。焼成期間は、一般に0.5～5時間の範囲である。

【0032】

前記工程g)の終了時に得られた、焼成された触媒は、50～500の範囲、好ましくは80～180の範囲の温度での還元工程h)を経る。還元は、25～100体積%の範囲の水素、好ましくは100体積%の水素を含む還元ガスの存在下に行われる。場合により、水素は、還元用の不活性ガス、好ましくはアルゴン、窒素、またはメタンを補足される。還元期間は、一般に1～15時間の範囲、好ましくは2～8時間の範囲である。毎時空間速度(HSV)は、一般に、時間当たりかつ触媒の体積(リットル)当たり還元ガス150～1000リットルの範囲、好ましくは300～900リットルの範囲である。

20

【0033】

少なくとも1種の第VIII族金属に加えて、触媒が第IB族からの少なくとも1種の追加金属を含む場合、前記工程f)の後に、前記工程f)に由来する前記固体に、少なくとも1種の第IB族金属の少なくとも1種の前駆体の少なくとも1種の溶液を含浸させるための工程e')が行われる。前記工程e')は、前記工程e)のものと同一操作条件で実施される。好ましくは、前記前駆体の前記溶液は水溶液であり、前記第IB族金属の前駆体塩は、一般に、金属イオンの塩化物、硝酸塩、硫酸塩によって構成される群から選択される。好ましい場合として、金属が金または銀である場合、前駆体塩は、それぞれ塩化金酸または硝酸銀である。

30

【0034】

この含浸工程の後に、工程f)に示された条件下で少なくとも1種の第IB族金属を含浸させられた固体が乾燥させられる。次いで、前記固体は、前記焼成工程g)を経る。

【0035】

本発明はまた、選択的水素化方法であって、少なくとも1種の多価不飽和化合物を含む炭化水素供給原料を、本明細書中上述した方法を用いて調製される少なくとも前記触媒と接触させる工程を含む方法に関する。

40

【0036】

少なくとも1種の多価不飽和化合物を含む前記炭化水素供給原料は、有利には、接触分解に由来する留分、水蒸気分解に由来するC3留分、水蒸気分解に由来するC4留分、水蒸気分解に由来するC5留分、および水蒸気分解に由来しかつ熱分解ガソリンと称されるガソリンによって構成される群から選択される。前記留分は、アセチレン基、ジエン基および/またはオレフィン基を含む化合物を含有する。

【0037】

本明細書中上述した本発明の方法において調製される触媒の使用、および選択的水素化

50

方法におけるその使用のための条件は、使用者によって、当業者に公知の方法で用いられる技術に適應させられる。

【0038】

炭化水素の転化方法、例えば、水蒸気分解または接触分解は、高温で操作され、広範囲の種々の不飽和分子、例えば、エチレン、プロピレン、直鎖ブテン、イソブテン、ペンテン、ならびに約15個以下の炭素原子を含む不飽和分子を生じさせる。多価不飽和化合物も形成され、特に、アセチレン、プロパジエン、およびメチルアセチレン（または、プロピン）、1,2-および1,3-ブタジエン、ビニルアセチレン、およびエチルアセチレン、ならびに、ガソリンフラクションC5+に相当する沸点を有する他の多価不飽和化合物である。石油化学プロセス、例えば、ポリマー化単位装置（unit）中に含まれる異なる留分の使用を可能とするために、前記多価不飽和化合物の集合物は、除去されなければならない。

10

【0039】

従って、例えば、水蒸気分解からのC3留分は、90重量%程度のプロピレン、3~8重量%程度のプロパジエンおよびメチルアセチレンの平均組成を有し得、残りは本質的にプロパンである。所定のC3留分において、0.1~2重量%のC2およびC4化合物も存在し得る。石油化学およびポリマー化単位装置のための前記多価不飽和化合物の濃度に関する規格は、非常に低い：C3留分が、石油化学単位装置中で用いられるべき場合には、プロピレンに対してM A P D（methyl acetylene and propadiene：メチルアセチレンおよびプロパジエン）20~30重量ppmであり、C3留分が、ポリマー化単位装置中で用いられるべき場合には、10重量ppm未満、または、さらには1重量ppmにまで下げられる。

20

【0040】

水蒸気分解からのC4留分は、例えば、以下の平均モル組成を表す：1%のブタン、46.5%のブテン、51%のブタジエン、1.3%のビニルアセチレン（vinyl acetylene：V A C）、および0.2%のブチン。所定のC4留分においては、0.1~2重量%のC3およびC5化合物も存在し得る。多価不飽和化合物の濃度に関する規定は厳格である：石油化学またはポリマー化単位装置中で用いられるC4留分については、ジオレフィン含有量は、厳密に10重量ppm未満である。

【0041】

水蒸気分解に由来するC5留分は、例えば、以下の平均重量組成を有する：21%のペンタン、45%のペンテン、34%のペンタジエン。

30

【0042】

本発明の選択的水素化方法は、大部分の不飽和化合物を対応するアルケンに転化することによって、上記のC3~C5石油留分から多価不飽和化合物を除去することが可能であり、これにより完全な飽和が回避され、従って対応するアルケンが形成されるのが回避される。

【0043】

C3、C4、およびC5留分の選択的水素化は、気相または液相中で、好ましくは液相中で行われ得る。液相での反応は、エネルギーコストの削減と、触媒の耐用期間の増加を可能とする。

40

【0044】

液相での反応では、圧力は一般に1~3MPaの範囲であり、温度は2~50の範囲であり、水素/（水素化されるべき多価不飽和化合物）のモル比は、0.1~4の範囲、好ましくは1~2の範囲である。H S V（触媒の体積あたりの供給原料の流量）は、10~50h⁻¹の範囲である。

【0045】

気相での水素化反応では、圧力は一般に1~3MPaの範囲であり、温度は40~120の範囲であり、水素/（水素化されるべき多価不飽和化合物）のモル比は、0.1~4の範囲、好ましくは1~2の範囲であり、H S V（触媒の体積あたりの供給原料の流量

50

）は、 $500 \sim 5000 \text{ h}^{-1}$ の範囲である。

【0046】

本発明の選択的水素化方法の好ましい実施形態によると、本発明の方法に従って調製された触媒と接触させられる少なくとも1種の多価不飽和化合物を含む炭化水素供給原料は、水蒸気分解に由来するガソリンである。前記ガソリンは、熱分解ガソリンと称される。熱分解ガソリンは、一般に $0 \sim 250$ の範囲、好ましくは $10 \sim 220$ の範囲の沸点を有する留分に相当する。この供給原料は、一般に $C5 \sim C12$ 留分を含むが、痕跡量の $C3$ 、 $C4$ 、 $C13$ 、 $C14$ 、および $C15$ の化合物を含む（例えば、前記の各留分に対して $0.1 \sim 3$ 重量%の範囲）。

【0047】

例として、熱分解ガソリンから形成される供給原料は、一般に、以下の重量による組成を有する： $8 \sim 12$ 重量%のパラフィン、 $58 \sim 62$ 重量%の芳香族化合物、 $8 \sim 10$ 重量%のモノオレフィン、 $18 \sim 22$ 重量%のジオレフィン、および $20 \sim 300 \text{ ppm}$ の硫黄。

【0048】

熱分解ガソリンの選択的水素化の場合、水素 / （水素化されるべき多価不飽和化合物）のモル比は一般に $1 \sim 2$ の範囲であり、温度は一般に $40 \sim 200$ の範囲、好ましくは $50 \sim 180$ の範囲であり、毎時空間速度（時間当たりかつ触媒の体積当たりの炭化水素の体積に相当する）は、一般に $0.5 \sim 10 \text{ h}^{-1}$ の範囲、好ましくは $1 \sim 5 \text{ h}^{-1}$ の範囲であり、圧力は一般に $1.0 \sim 6.5 \text{ MPa}$ の範囲、好ましくは $2.0 \sim 3.5 \text{ MPa}$ の範囲である。水素流量の調節は、それが、ジオレフィン、アセチレン、および芳香族アルケニル化合物の全部の理論的水素化に十分な量で利用可能とさせ、かつ、反応器出口において過剰な水素を維持するようになされる。反応器内の温度勾配を制限するために、流出物の一部を反応器の入口および / または中間部分に再循環させることが有利であり得る。

【0049】

以下の実施例は、本発明を例証するものであり、本発明の範囲を制限するものではない。以下の実施例1～5において調製された材料について行われた摩耗試験は、ス Pens 法を用いて、開口径が 1 mm である規格化シーブNFX-11-504/ISO-3310-2を用いて、本明細書中前述した条件下で行われた。

【0050】

（実施例1（本発明）：コア - 層材料の調製）

本実施例は、アルファアルミナのコアとガンマアルミナの層とを含む材料の調製を記載する。前層上の層の形成は、校正されたサイズ分布を有する球状粒子によって形成された粉末と、有機バインダおよび無機バインダを含有する水性懸濁液とから、高温空気の添加を伴って行われた。前層の形成は、層と同じ懸濁液から行われた。

【0051】

コアを、参照記号Spheralite 537（Axens）である、ガンマアルミナの球状粒子から調製した。これらのビーズを 1200 で焼成し、これらをアルファアルミナに転換した。窒素の物理吸着分析（ASAP2420, Micromeritics）によると、これらのビーズは、 $9 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積、 $0.28 \text{ mL} / \text{g}$ の全細孔容積、および 90 nm の平均細孔サイズを有していた。TEM分析（Supra, Zeiss）は、最も小さい径が 1.45 mm 、最も大きい径が 1.75 mm 、平均径が 1.6 mm である、完全な球状粒子を示した。

【0052】

前層をコア上に直接的に、ポリビニルアルコールを含有する、硝酸中にコロイド状に分散したベーマイトの水性懸濁液から形成した。参照記号Pural SB3（Sasol）である、市販のベーマイトを硝酸溶液中に分散させることによって、懸濁液を調製し、これにより、 3.35% の $\text{HNO}_3 / \text{AlOOH}$ の比および 3% の $\text{AlOOH} / (\text{AlOOH} + \text{H}_2\text{O})$ の重量比を得た。混合物を、周囲温度で、2時間にわたって攪拌した。懸濁液を20分間にわたって 3800 g の遠心分離にかけて、コロイド状に分散していないベーマイトをす

10

20

30

40

50

べて抽出した。ポリビニルアルコール (Carlo Erba) を、懸濁液中に溶解させて、3 重量 % の P V A / A l O O H の比を得た。コアを構成するビーズの床のカスケードタイプの運動を行う円柱 - 円錐プレートを備えた実験室用のパン型造粒機 (Grelbex P30) 内で、懸濁液を、アルファアルミナの粒子上に沈着させた。この目的のために、100 g のアルファアルミナの粒子を、30° 傾斜しかつ 40 rpm で回転するプレート内に置いて、28 mL の懸濁液を、平均流量 1 mL / 分で、前記粒子上に噴霧して、0.86 % の A l O O H / - A l ₂ O ₃ 重量比を得るに至った。

【0053】

次いで、層を、コア周囲の前層上に直接的に、ガンマアルミナ粉末と、ポリビニルアルコールを含有する、硝酸中にコロイド状に分散したペーマイトの水性懸濁液とから出発して、前層のために調製された方法と同一の方法で形成した。ガンマアルミナ粉末の調製は、ペーマイト (Pural SB3, Sasol)、硝酸および硝酸アルミニウムを含有する水性懸濁液を霧化することにより乾燥させ、次いで、焼成することによって行われた。T E M 分析によると、粉末を形成するガンマアルミナの粒子は、球状であった。レーザ回折粒度分析 (Mastersizer 2000, Malvern) によって測定された特徴的なサイズは: $D_{v50} = 2 \mu m$ 、 $D_{v10} = 1 \mu m$ 、および $D_{v90} = 3 \mu m$ であった。窒素の物理吸着分析によると、粉末は、 $223 m^2 / g$ の比表面積、 $0.35 mL / g$ の細孔容積、および 7 nm の中央値の細孔サイズを有していた。前層を備えたアルファアルミナ粒子上の層の沈着は、前層を含有する粒子の床のカスケード運動を実行する同じパン型造粒機内において行われた。6 g のガンマアルミナの粉末を、 $0.13 mL / 分$ の平均流量で、前層を含む粒子上に徐々に導入して、6 % の A l ₂ O ₃ / A l ₂ O ₃ の重量比を得るに至った。61 mL の懸濁液を、 $1 mL / g$ の平均流量で、前層を含む粒子上に同時に噴霧して、 $0.24 g / mL$ の A l O O H / A l ₂ O ₃ の質量 / 体積の比を得るに至った。P V A / A l O O H の重量比は、前層の形成工程のものと同一であり、3 % に等しかった。同時に、70 の連続する空気の流れを、前層を備えた球状粒子の床に施した。

【0054】

層を沈着させた後に得られた材料を、換気オープンにおいて 100 で 2 時間にわたり周囲空気中で乾燥させ、次いで、マッフル炉において 600 で 2 時間にわたり周囲空気中で焼成した。

【0055】

材料の研磨薄片の T E M 分析 (Supra, Zeiss) により、連続層は、 $18 \sim 22 \mu m$ の均一な厚さ、 $20 \mu m$ の平均値を有することが示された。材料の研磨薄片の T E M 分析により、粉末を形成するガンマアルミナの粒子が非常に近接しているかまたは接触していること、および、粒子間の隙間が無機バインダにより満たされ、残留多孔度、クレージングまたはクラックタイプの欠陥がないことも示された。無機バインダは、焼成工程の後の、ペーマイトの転化に由来するガンマアルミナによって構成されていた。コアをコーティングする層の形成工程 b) を行うことなく焼成工程 d) を行った後に行われた前層の T E M 分析により、外側表面の厚さは $1 \mu m$ であり深さは $1.5 \mu m$ であることが示された。材料の摩耗の度合は非常に低く、2.7 % に等しく、導入されたペーマイトのこの量に対して最小限であった。従って、耐摩耗性は、非常に高く、満足のいくものであった。

【0056】

(実施例 2 (本発明): コア - 層材料の調製)

本実施例は、アルファアルミナのコアとガンマアルミナの層とを含む材料の調製を記載する。層の形成は、校正されたサイズ分布を有する球状粒子の粉末と、有機バインダおよび無機バインダを含有する水性懸濁液とから、高温の空気の添加を伴って行われた。前層の形成は、有機バインダを添加していない層と同じ懸濁液から行われた。

【0057】

調製条件、操作手順、および用いられた試薬は、実施例 1 で記載されたものと同一であったが、前層の形成を意図することを目的とした懸濁液へのポリビニルアルコールの添加は行わなかった。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 8 】

材料の研磨薄片のTEM分析 (Supra, Zeiss) により、連続層は、 $17 \sim 23 \mu\text{m}$ の均質な厚さを有することが示された。研磨材料薄片のTEM分析により、粉末を形成するガンマアルミナの粒子は、非常に近接しているかまたは接触していること、および、粒子間の隙間は、焼成工程の後にアルミナによって構成される無機バインダにより満たされ、残留多孔度またはクレージングまたはクラッキングの欠陥がないことも示された。前層のTEM分析が、コアをコーティングする層の形成工程b)を行うことなしに焼成工程d)を行った後に、研磨薄片について行われ、外側表面上の厚さが $1 \mu\text{m}$ であり深さが $1 \mu\text{m}$ であることが示された。材料の摩耗の度合は非常に低く、 $3 \sim 5 \%$ に等しかった。従って、耐摩耗性は、非常に高く、満足のいくものであった。

10

【 0 0 5 9 】

(実施例3 (比較例) : 前層を含まないコア - 層二材料の調製)

本実施例は、アルファアルミナのコアとガンマアルミナの層とを含む材料の調製を記載する。前記材料は前層を含んでいなかった。層の形成は、校正されたサイズ分布を有する球状粒子の粉末と、有機バインダおよび無機バインダを含有する水性懸濁液とから、高温の空気の添加を伴って行われた。

【 0 0 6 0 】

調製条件、操作手順、および用いられた試薬は、実施例1のものと同一であったが、前層を形成するための工程がなかった。

【 0 0 6 1 】

材料の研磨薄片のTEM分析 (Supra, Zeiss) により、層は、ある位置においてフラグメント化しており、厚さに関して不連続かつ不均質であることが示され、他の位置では、粉末を形成するガンマアルミナ粒子が互いに近接しており、粒子間の隙間が無機バインダにより満たされて残留多孔度はないが、多くのクレージングおよびクラッキングタイプの欠陥が層 - コアの界面にあり、これによりフラグメント化していることが示された。材料の摩耗の度合は非常に高く、 90% に等しかった。従って、耐摩耗性は極めて低く、満足のいくものではなかった。

20

【 0 0 6 2 】

(実施例4 (比較例) : 非球状粒子によって構成される層を有するコア - 層材料の調製)

本実施例は、アルファアルミナのコアとガンマアルミナの層とを含む材料の調製を記載する。前層上の層の形成は、校正されたサイズ分布を有する非球状粒子によって形成された粉末と、有機バインダおよび無機バインダを含有する水性懸濁液とから、高温の空気の添加を伴って行われた。前層の形成は、層と同じ懸濁液から行われた。

30

【 0 0 6 3 】

調製条件、操作手順、および用いられた試薬は、実施例1のものと同一であったが、非球状ガンマアルミナの粒子から形成された粉末を用い、コアをコーティングする層の形成工程b)におけるよりわずが多い体積のベーマイト懸濁液を噴霧して、粉末粒子により粒子間の隙間を満たした。

【 0 0 6 4 】

ガンマアルミナの粉末は、参照記号Puralox (Sasol) である粉末を噴流噴霧することによって調製された。粒子は、TEM分析によると、フラグメント化に由来して、高い可変性の形状を有していた。レーザ回折粒度分析 (Mastersizer 2000, Malvern) によって測定される特徴的なサイズは以下の通りであった : $D_{v50} = 2 \mu\text{m}$ 、 $D_{v10} = 1 \mu\text{m}$ 、および $D_{v90} = 4 \mu\text{m}$ 。窒素の物理吸着分析 (ASAP 2420, Micromeritics) によると、粉末は、 $210 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積、 $0.35 \text{ mL} / \text{g}$ の細孔容積、および 8 nm の中央値の細孔サイズを有していた。 70 mL の体積のベーマイトの懸濁液を、 $1.15 \text{ mL} / \text{分}$ の平均流量で徐々に噴霧して、 $0.27 \text{ g} / \text{mL}$ の $\text{AlOOH} / \text{Al}_2\text{O}_3$ の質量 / 体積の比が得られるに至った。

40

【 0 0 6 5 】

50

材料の研磨薄片のTEM分析 (Supra, Zeiss) により、ある位置においては、層は、わずかにフラグメント化しており、厚さに関して不連続でありかつ均質的に乏しいことが示され、他の位置において、粉末を形成するガンマアルミナ粒子は、互いに比較的近接しており、粒子間の隙間は、無機バインダにより満たされているが、多くのクレージングおよびクラッキングのタイプの欠陥が、バインダ中に存在し、これにより、観察されたフラグメント化につながることを示された。材料の摩耗の度合は20%であった。従って、耐摩耗性は低く、満足のいくものではなかった。

【0066】

(実施例5 (比較例) : コア - 層材料の調製)

本実施例は、アルファアルミナのコアと、ガンマアルミナの層とを含む材料の調製を記載する。前層上の層の形成は、校正されたサイズ分布を有する球状粒子によって形成された粉末と、有機バインダおよび無機バインダを含有する水性懸濁液とから、高温の空気の添加を伴って行われた。前層の形成は、層と同じ懸濁液から行われた。

10

【0067】

調製条件、操作手順、および用いられた試薬は、実施例1のものと同一であったが、コアをコーティングする層を形成するために、非常に高い体積のペーマイト懸濁液を用いた。これは、本発明で推奨される $Al(OH)_3 / Al_2O_3$ の質量 / 体積の比を満たしていない。

【0068】

331 mL の体積のペーマイトの懸濁液を、5.43 mL / 分の平均流量で徐々に噴霧して、1.3 g / mL の $Al(OH)_3 / Al_2O_3$ の質量 / 体積の比を得るに至った。

20

【0069】

材料のTEM分析により、層が、完全にフラグメント化し、その厚さに関して不連続的かつ不均質であり、並びに、ガンマアルミナの粒子は、比較的互いに離間した粉末を形成し、および無機バインダは、多くのクレージングおよびクラッキングタイプの欠陥を含み、結果として、全体的にフラグメント化していることが示された。材料の摩耗の度合は、95%であった。従って、耐摩耗性は極めて低く、満足のいくものではなかった。

【0070】

(実施例6 (本発明) : 触媒Aの調製)

実施例1に従って調製された25 g の材料に、パン型造粒機において25 で硝酸パラジウム $Pd(NO_3)_2$ の水溶液を乾式含浸させた。前記溶液の調製は、0.54 g の10重量%硝酸パラジウム水溶液および10重量%の硝酸 (Aldrich) を鉍質除去水中に、前記材料の細孔容積に相当する全体積まで希釈することにより行われた。含浸工程中、前記材料の摩耗は観察されなかった。

30

【0071】

得られた触媒Aを、空気中120 で乾燥させて、次いで空気中2時間にわたり450 で焼成した。触媒Aは、実施例1に従って調製された材料の層の細孔中に沈着した0.1重量%のパラジウムを含んでいた。

【0072】

(実施例7 (比較例) : 触媒Bの調製)

40

実施例3に従って調製された25 g の材料に、パン型造粒機において25 で硝酸パラジウム $Pd(NO_3)_2$ の水溶液を乾式含浸させた。前記溶液の調製は、0.54 g の10重量%硝酸パラジウム水溶液および10重量%の硝酸 (Aldrich) を、前記材料の細孔容積に相当する全体体積まで希釈することにより行われた。含浸工程の間に材料は摩耗を受けた。

【0073】

生じた微粉末量の重さが測定され、前記材料中に最初に存在する層の質量の約60%であると推定された。

【0074】

得られた触媒Bを、空気中120 で乾燥させ、次いで、空気中2時間にわたり450

50

で焼成した。触媒 B は、実施例 3 に従って調製された材料の層の細孔中に沈着した 0 . 1 重量 % のパラジウムを含んでいた。

【 0 0 7 5 】

(実施例 8 (比較例) : 触媒 C の調製)

実施例 4 に従って調製された 2 5 g の材料に、パン型造粒機において 2 5 で硝酸パラジウム $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ の水溶液を乾式含浸させた。前記溶液の調製は、0 . 5 4 g の 1 0 重量 % 硝酸パラジウム水溶液および 1 0 重量 % の硝酸 (Aldrich) を鉍質除去水中に、前記材料の細孔容積に相当する全体積まで希釈することにより行われた。含浸工程中、前記材料の摩耗は観察されなかった。

【 0 0 7 6 】

10

得られた触媒 C を、空气中 1 2 0 で乾燥させて、次いで空气中 2 時間にわたり 4 5 0 で焼成した。触媒 C は、実施例 4 に従って調製された材料の層の細孔中に沈着した 0 . 1 重量 % のパラジウムを含んでいた。

【 0 0 7 7 】

(実施例 9 : スチレン - イソプレン混合物の選択的水素化のための触媒試験)

触媒試験の前に、触媒 A、B、および C を、時間当たりかつ触媒の体積 (リットル) 当たり 1 0 0 0 リットルの水素の流れ中に、3 0 0 / h の昇温および 1 5 0 での 2 時間にわたる一定の温度段階で、処理した。

【 0 0 7 8 】

次いで、触媒は、完全に攪拌された「Grignard」型不連続反応器において、水素化試験を連続的に受けた。この目的のために、2 m L の還元型触媒ビーズが、攪拌作動器の周囲に位置する環状バスケット内に固定され、空気が排除された。反応器内で用いられたバスケットは、Robinson Mahonnay タイプのものであった。

20

【 0 0 7 9 】

水素化を液相中で行った。

【 0 0 8 0 】

供給原料の組成は、スチレン 8 重量 %、イソプレン 8 重量 % であり、溶媒は、n - ヘプタンであった。この供給原料は、熱分解ガソリンのためのモデル供給原料であった。

【 0 0 8 1 】

3 . 5 M P a の一定の水素の圧力、4 5 の温度で、試験を行った。反応生成物をガスクロマトグラフィーによって分析した。触媒活性を、分当たりかつパラジウムのグラム当たりに消費された H_2 のモルとして表した。これを、表 1 に報告する。

30

【 0 0 8 2 】

【表 1】

表 1: スチレン-イソプレン混合物の水素化のために測定された活性度

触媒	活性度*
触媒 A (本発明)	8.06
触媒 B (比較例)	1.33
触媒 C (比較例)	3.76

40

*(H_2 のモル) / [分 × (パラジウムの重量 (グラム))] で表される

【 0 0 8 3 】

本発明の調製方法に従って調製された、摩耗の度合いが低く、かつ、連続的な層および均質な厚さを有するコア - 層材料から調製された触媒 A は、コア - 層材料から調製され、耐摩耗性が極端に低く、かつ厚さに関し不連続かつ不均質な層を有するコア - 層材料から調

50

製された触媒 B より実質的に活性であった。この同じ触媒 A はまた、耐摩耗性が低く、かつ厚さに関し不連続かつ不均質な層を有するコア - 層材料から調製された触媒 C より実質的に活性であった。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2009/001007

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01J13/04 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 practical, 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.
A	OULD-CHIKH E.A.: "Methodology of mechanical characterization of coated spherical materials" POWDER TECHNOLOGY, vol. 190, no. 1-2, 2 May 2008 (2008-05-02) , pages 19-24, XP002531436 the whole document	1-12
A	US 2005/284799 A1 (BAUER LORENZ J [US] ET AL) 29 December 2005 (2005-12-29) the whole document	1-14
A	WO 02/41990 A (UOP LLC [US]; JENSEN ROBERT H [US]; BRICKER JEFFREY C [US]; CHEN QUIAN) 30 May 2002 (2002-05-30) the whole document	1-14
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 document 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 "B" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
2 July 2010		08/07/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Tarallo, Anthony

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2009/001007

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2008/161181 A1 (SCHMIDT ROBERT J [US] ET AL) 3 July 2008 (2008-07-03) the whole document	1-12
A	US 2004/077911 A1 (WOODLE GUY B [US] ET AL) 22 April 2004 (2004-04-22) the whole document	1-14
A	WO 2008/060968 A (UOP LLC [US]; BEDARD ROBERT L [US]; CHAN ALLY S [US]; RENDE DEAN E [US]) 22 May 2008 (2008-05-22) the whole document	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2009/001007

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See supplemental sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☒ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2009/001007

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1 to 9

A method for preparing a spherical material that includes at least one porous core coated with at least one continuous, uniform porous layer, the attrition rate of said material, measured according to the Spence method, being less than 20 %.

2. Claims 10 to 14

- * A method for preparing a catalyst.**
 - * A selective hydrogenation method that includes bringing a hydrocarbon feedstock containing at least one polyunsaturated compound into contact with at least one catalyst prepared using the preparation method according to one of claims 10 to 12.**
-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2009/001007

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005284799 A1	29-12-2005	CA 2571451 A1 CN 1988952 A EP 1768780 A2 JP 2008504115 T US 2010044275 A1 WO 2006009773 A2	26-01-2006 27-06-2007 04-04-2007 14-02-2008 25-02-2010 26-01-2006
WO 0241990 A	30-05-2002	AU 1755501 A CA 2429492 A1 CN 1479649 A EP 1337329 A1 JP 2004513778 T MX PA03004640 A NZ 526222 A	03-06-2002 30-05-2002 03-03-2004 27-08-2003 13-05-2004 05-09-2003 25-02-2005
US 2008161181 A1	03-07-2008	NONE	
US 2004077911 A1	22-04-2004	AU 2003284255 A1 CA 2498343 A1 CN 1705510 A EP 1551548 A1 JP 2006502853 T KR 20050050676 A MX PA05002799 A WO 2004035201 A1	04-05-2004 29-04-2004 07-12-2005 13-07-2005 26-01-2006 31-05-2005 03-06-2005 29-04-2004
WO 2008060968 A	22-05-2008	WO 2008060983 A2 WO 2008060988 A2	22-05-2008 22-05-2008

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2009/001007

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J13/04 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
A	OULD-CHIKH E.A.: "Methodology of mechanical characterization of coated spherical materials" POWDER TECHNOLOGY, vol. 190, no. 1-2, 2 mai 2008 (2008-05-02) , pages 19-24, XP002531436 le document en entier	1-12
A	US 2005/284799 A1 (BAUER LORENZ J [US] ET AL) 29 décembre 2005 (2005-12-29) le document en entier	1-14
A	WO 02/41990 A (UOP LLC [US]; JENSEN ROBERT H [US]; BRICKER JEFFREY C [US]; CHEN QUIAN) 30 mai 2002 (2002-05-30) le document en entier	1-14
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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'appartenant 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 "Z" 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
2 juillet 2010		08/07/2010
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé
		Tarallo, Anthony

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2009/001007

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2008/161181 A1 (SCHMIDT ROBERT J [US] ET AL) 3 juillet 2008 (2008-07-03) le document en entier -----	1-12
A	US 2004/077911 A1 (WOODLE GUY B [US] ET AL) 22 avril 2004 (2004-04-22) le document en entier -----	1-14
A	WO 2008/060968 A (UOP LLC [US]; BEDARD ROBERT L [US]; CHAN ALLY S [US]; RENDE DEAN E [US]) 22 mai 2008 (2008-05-22) le document en entier -----	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2009/001007**Cadre n°. II Observations – lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 2 de la première feuille)**

Le rapport de recherche internationale n'a pas été établi en ce qui concerne certaines revendications conformément à l'article 17.2)a) pour les raisons suivantes :

1. ☐ Les revendications n°s se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration chargée de la recherche internationale n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir :

2. ☐ Les revendications n°s parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier :

3. ☐ Les revendications n°s parce qu'elles sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre n°. III Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 3 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

voir feuille supplémentaire

1. ☒ Comme toutes les taxes additionnelles exigées ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.

2. ☐ Comme toutes les revendications qui se prêtent à la recherche ont pu faire l'objet de cette recherche sans effort particulier justifiant des taxes additionnelles, l'administration chargée de la recherche internationale n'a sollicité le paiement d'aucunes taxes de cette nature.

3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n°s:

4. ☐ Aucune taxes additionnelles demandées n'ont été payées dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n°s:

Remarque quant à la réserve

- ☒ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant et, le cas échéant, du paiement de la taxe de réserve.
- ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant mais la taxe de réserve n'a pas été payée dans le délai prescrit dans l'invitation.
- ☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

Demande Internationale No. PCT/FR2009 /001007

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUES SUR PCT/ISA/ 210

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs (groupes d') inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. revendications: 1-9

Procédé de préparation d'un matériau sphérique comprenant au moins un coeur poreux enrobé par au moins une couche poreuse continue et homogène, le taux d'attrition dudit matériau, mesuré par la méthode Spence, étant inférieur à 20%.

2. revendications: 10-14

- * Procédé de préparation d'un catalyseur.
- * Procédé d'hydrogénation sélective comprenant la mise en contact d'une charge hydrocarbonée contenant au moins un composé poly-insaturé avec au moins un catalyseur préparé selon le procédé de préparation selon l'une des revendications 10 à 12.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2009/001007

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2005284799 A1		29-12-2005	CA 2571451 A1	26-01-2006
			CN 1988952 A	27-06-2007
			EP 1768780 A2	04-04-2007
			JP 2008504115 T	14-02-2008
			US 2010044275 A1	25-02-2010
			WO 2006009773 A2	26-01-2006
WO 0241990 A		30-05-2002	AU 1755501 A	03-06-2002
			CA 2429492 A1	30-05-2002
			CN 1479649 A	03-03-2004
			EP 1337329 A1	27-08-2003
			JP 2004513778 T	13-05-2004
			MX PA03004640 A	05-09-2003
			NZ 526222 A	25-02-2005
US 2008161181 A1		03-07-2008	AUCUN	
US 2004077911 A1		22-04-2004	AU 2003284255 A1	04-05-2004
			CA 2498343 A1	29-04-2004
			CN 1705510 A	07-12-2005
			EP 1551548 A1	13-07-2005
			JP 2006502853 T	26-01-2006
			KR 20050050676 A	31-05-2005
			MX PA05002799 A	03-06-2005
			WO 2004035201 A1	29-04-2004
WO 2008060968 A		22-05-2008	WO 2008060983 A2	22-05-2008
			WO 2008060988 A2	22-05-2008

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 0 1 J 23/44 (2006.01) B 0 1 J 37/16
 B 0 1 J 37/02 1 0 1 D
 B 0 1 J 23/44 Z

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),
 EP(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,SE,SI,S
 K,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,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,I
 S,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE
 ,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ウルドゥチカ サミー
 フランス国 タッサン ラ ドゥミ リュヌ アヴニユ デュ 8 メ 1 9 4 5 5 7

(72)発明者 フェカン アントワヌ
 フランス国 プリニエ アレー デ チューリップ 3

(72)発明者 ロイク ルロー
 フランス国 シャルリ バ エフ シュマン デ ピエロニエール 7 9

(72)発明者 フィッシャー ラルス
 フランス国 ヴィエンヌ ドム ドゥ セー シュマン ドゥ コロンジュ 1 5 ベー

(72)発明者 ヘマティ メヘルジ
 フランス国 ピン - ジュスタレ アヴニユ ピンサグエル 6

F ターム(参考) 4G004 BA01

4G169 AA01 AA03 AA08 AA09 BA01A BA01B BC30A BC65A BC69A BC72B
 CB02 DA05 DA06 EA04X EA04Y EA08 EB15X EB15Y EC22X EC22Y
 EC28 ED03 FA01 FA02 FB06 FB14 FB15 FB17 FB18 FB19
 FB24 FB29 FB30 FB31 FB43 FB44 FB57 FC05 FC07 FC08