

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5448322号
(P5448322)

(45) 発行日 平成26年3月19日(2014.3.19)

(24) 登録日 平成26年1月10日(2014.1.10)

(51) Int.Cl.

C 10 G 25/00 (2006.01)
B 01 J 20/08 (2006.01)

F 1

C 10 G 25/00
B 01 J 20/08
B 01 J 20/08A
C

請求項の数 12 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2007-267388 (P2007-267388)
 (22) 出願日 平成19年10月15日 (2007.10.15)
 (65) 公開番号 特開2008-101207 (P2008-101207A)
 (43) 公開日 平成20年5月1日 (2008.5.1)
 審査請求日 平成22年10月8日 (2010.10.8)
 (31) 優先権主張番号 0609197
 (32) 優先日 平成18年10月18日 (2006.10.18)
 (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
 I 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
 (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】有機金属シリコン複合体の捕捉材としてのアルミナの利用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガソリン留分中に存在する有機シリコン複合体を、該ガソリン留分と固体を接触させることで気相または液相において捕捉する方法であつて、該固体は 1000 で焼成後のアルミナを少なくとも 80 重量 % 含んでおり、該アルミナは 30 m¹ / 100 g を超える全細孔体積を持ち、70 以上の直径の細孔中に見出される細孔体積の部分が 10 m¹ / 100 g 超であり、比表面積が 10 m² / g 超である方法。

【請求項 2】

アルミナが 45 m¹ / 100 g を超える全細孔体積を持つ請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

アルミナが 70 以上の直径の細孔中に見出される細孔体積が 25 m¹ / 100 g 超である請求項 1 または請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

アルミナが 20 m² / g を超える比表面積を有する請求項 1 から 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

アルミナが 70 から 200 m² / g の範囲の比表面積を有する請求項 1 から 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

アルミナが 70 以上の直径の細孔中に見出される細孔体積が 45 m¹ / 100 g 超であ

10

20

る請求項 1 から 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

アルミナがアルカリ、アルカリ土類および希土類からなるグループから選ばれた 1 種類または数種類の成分でドープされ、ドープ成分の全量が 20 重量 % 未満である請求項 1 から 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

アルミナがナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムおよびランタンからなるグループから選ばれた 1 種類または数種類でドープされる請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

ドープ剤がランタンである請求項 8 に記載の方法。

10

【請求項 10】

アルミナがビーズまたは押出品の形態をなす請求項 1 から 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

アルミナが 0.5 mm から 10 mm の範囲の大きさのビーズである請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

アルミナが 0.5 から 5 mm の範囲の大きさの押出品である請求項 10 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は有機金属シリコン複合体を捕捉する材料を使用する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

そのような複合体は一般的に触媒に接して通過するガスや液体の流れの中に存在する。もし触媒が保護されていなければ、被毒し、効率（活性および / または選択率）が早期に低下する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、このような触媒の被毒や効率（活性および / または選択率）の早期低下を避けるために、ガスや液体の流れ中の有機金属シリコン複合体を効率よく捕捉する方法を提供することを課題とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明の方法では、ガソリン留分、好ましくはクラッキング装置から得られたガソリン留分、さらに好ましくは接触分解装置から主に得られるガソリンが供給される。処理されるガソリンは、様々な転化プロセス、コーティングやビスブレーキングプロセス、または石油製品の蒸留から直接得られるガソリンの混合物である。

【0005】

シリコンは多くの触媒の応用（水素化分解、Prime G+ 等）において第一の位置を占める。実験は一般的にシリコンのことをいうよりも、シリコンの異なったタイプの相違を明確にすることが必要であることを示した。

40

【0006】

・鉱物シリコンと呼ばれるシリコンは、しばしば、耐火ビーズの破片の存在の結果である。この存在は、問題の触媒の活性や選択率には影響を与えないようである。

【0007】

・有機シリコンと普通に呼ばれるシリコンは、有機金属複合体から由来し、下流にある触媒と反応し、非可逆的に被毒する。ポリシロキサンからなる消泡剤が上流で添加されることがこの現象の主要因と思われる。

【0008】

50

我々はアルミナを使用することで有機シリコン複合体を反応性吸着で表面に効果的に捕捉することを見出した。そして、我々は特定のアルミナを使用するのが都合良く、それらが該複合体を捕捉する優れた能力があることを見出した。

【0009】

本明細書において、量は重量%と重量ppmで表される。

【0010】

即ち、本発明は1000で焼成したアルミナを少なくとも80重量%含む固体で気相や液相において有機シリコン複合体を捕捉する方法に関するものである。アルミナの全細孔体積(TPV)は30ml/100gを超える、好ましくは45ml/100gを超える、さらに好ましくは50ml/100gを超える、もっと好ましくは55ml/100gを超える。
10

【0011】

70以上の直径の細孔(複数)中に見出される細孔体積(これ以降 V_{70A} と記す)の部分(fraction)は10ml/100gを超える、好ましくは15ml/100gを超える、さらに好ましくは25ml/100gを超える、もっと好ましくは35ml/100gを超える、最も好ましくは45ml/100gを超える、さらに55ml/100gを超える。

【0012】

アルミナの比表面積は、10m²/gを超える、好ましくは20m²/gを超える、さらに好ましくは30m²/gを超える、もっと好ましくは50m²/gを超える、さらに70m²/gを超える。
20

【0013】

好ましくない重合から副生する樹脂生成物の問題は、ある触媒の操作条件において時々認められる。そしてまた保護する捕捉材にも認められる。この為に本発明の特定の実施においては、比表面積は300m²/g未満、好ましくは200m²/g未満、さらに好ましくは150m²/g未満である。

【0014】

アルミナを作るための出発物質として使用される粉体は、ゲル沈殿法のような通常の方法や、ハイドロギライトのようなアルミナの水和物の急速脱水で得られる。そしてアルミナは乾燥工程を通り、さらに必要であれば焼成工程を通る。例えば焼成工程は200から1200の間の温度、好ましくは300から1000の間の温度で実施される。
30

【0015】

アルミナは、アルミナに精通している技術者に知られている普通のどんな形状(粉末、ビーズ、押出品、粉碎品、一枚岩的な物モノリス、など)でも良い。ビーズや押出品が好ましい。ビーズの大きさ(直径に相当する)は0.5から10mmの範囲、好ましくは0.7から8mmの範囲、さらに好ましくは0.8から5mmの範囲である。押出品の形状は、円柱状、多数の突出物があるもの、中が詰まったもの、中空のものである。それらの大きさ(長さに相当する)は0.5から5mmの範囲、好ましくは0.7から3mmの範囲である。“大きさ”という言葉はビーズの直径や押出品の長さを意味することに注意すべきである。より一般的に言えば、“大きさ”と言う言葉は対象にしている形状の最大の大きさを表している。
40

【0016】

使用するアルミナのビーズは、成形によって、または、有機相、水相および界面活性剤または乳化剤からなるエマルジョンの形で懸濁液またはアルミナの分散液または塩基性アルミナ塩の溶液の液滴凝固によって、得られる。

【0017】

またアルミナビーズは、回転ペレタイザーや回転ドラムのような回転手法によりアルミナ粉末を塊状にすることで得られる。ビーズの大きさや細孔分布は、塊状にする段階で制御される。

【0018】

アルミナの押出品は、ハイドロギライトの急速脱水および/または1種類または数種

10

20

30

40

50

類のアルミナゲルの沈殿から得られるアルミナを主成分とする物質を粉碎し、押出して得られる。

【0019】

成形に続いて、アルミナは機械的性質を改善するためいろいろな操作を受ける。例えば、調整された湿度の雰囲気中にこれを保存して熟成し、その後に焼成する。次いで、場合によっては、1種類または数種類の無機および／または有機の酸の溶液をアルミナに含浸し、限定された雰囲気中で水熱反応処理をする。一般に処理後アルミナは乾燥され、焼成される。

【0020】

本発明の特定の実施においては、アルミナは、アルカリ、アルカリ土類および希土類からなるグループから選ばれた1種類または数種類の成分でドープされる。該ドープする成分の全含有量は20重量%未満、好ましくは10重量%未満、さらに好ましくは500ppm(重量)から5重量%の範囲である。ドープ剤は、成形操作の前、間、後のいずれにおいて添加しても良い。

10

【0021】

助触媒成分の累積量が5000ppm(重量)を超えてドープされた場合、吸着材の全細孔体積は30ml/100gを超え、さらに好ましくは35ml/100gを超え、比表面積は20m²/gを超え、好ましくは30から300m²/gの範囲、さらに好ましくは30から200m²/gの範囲である。V_{70A}は10ml/100gを超え、好ましくは15ml/100gを超え、さらに好ましくは25ml/100gを超え、なおさらに好ましくは35ml/100gを超え、なおさらに好ましくは45ml/100gを超え、もっと好ましくは55ml/100gを超える。

20

【0022】

好ましいドープ剤はナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、ランタンである。さらに好ましくは、ナトリウムとランタンである。特に好ましいのはランタンである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

次に実施例を示すが、本発明はこの範囲に限ったものではない。

【0024】

30

実施例1

反応は、パラフィンで覆われた時計皿で周囲の雰囲気から保護された600mlのビーカーに実験する溶液を入れて行われた。固体は粉碎しないで実験に供し、マグネチックスターラーによる好ましくない摩耗を避けるため三脚の上のビーカー内に置いた。全ての実験は常圧、室温で行った。有機金属複合体はポリメチルハイドロシリコサン((CH₃)₃SiO[(CH₃)HSiO]_nSi(CH₃)₃)であり、シクロヘキサンに溶解された。

【0025】

反応は常圧、室温で、6.3gの固体、5000ppmのポリメチルハイドロシリコサンを含む200mlのシクロヘキサンで行われた。

【0026】

40

一つの実験に一致する各点で、該固体について添加法(addition method)を用いてICP(誘導結合プラズマ)分析を行った。

【0027】

ICPは以下のようにして行った。サンプルをH₂SO₄-H₃PO₄混合物を用いて熱板の上で急速な酸の攻撃により溶解した。ICP測定を行うために選んだピークは=288.158nmである。

【0028】

添加法は、分析すべき試料を同一条件の試料にすることと、分析すべき成分の増加する各濃度への添加とからなる。増加する検量線が、同じマトリックスで一定の最終体積の条件下で得られる。試料を分析することで検量線が得られる。横軸(abscissa)と検量線との交

50

点をこの軸(axis)の原点とし、結果としてそれを試料の成分の濃度とする。

【0029】

溶液の液定量(titer)も重量分析でモニターされた。得られた物質収支は一致していた。試験した固体試料を封管中で分解し、重量分析した結果は、ICPの結果とほとんど同じであった。

【0030】

シリコンの重量分析はフッ化水素酸の攻撃で行われる。余分なフッ化水素酸を含んだ溶液を蒸発させ、シリカの全てを除去し、シリコンの量が差から決められる。

【0031】

本実施例で使用したアルミナを表1に示す。得られた結果を図1と2に示す。

【表1】

10

表1. 検討したアルミナの性質

アルミナ	A	B	C	D	E	F
形状	ビーズ	ビーズ	ビーズ	押出品	ビーズ	ビーズ
直径 (mm)	2.5	2.4	1.8-3.15	1.2	2.5	2.5
比表面積 (m ² /g)	332	73	189	275	321	341
全細孔体積 (ml/100g)	39.7	63.9	66.7	64.2	43.2	42.7
V _{70A} (ml/100g)	23.4	60.9	62.5	53.5	6.1	30.9

20

【0032】

図1は溶液に曝された時間の関数として固体中のシリコン量(重量%)を示すものである。

30

【0033】

図2は反応3時間後の固体中のシリコン量(重量%)を示すものである。

【0034】

図2から捕捉材E(本発明に一致しない)は6.1ml/100gのV_{70A}であり、捕捉材AからD,F(本発明に一致する)に比べシリコンの捕捉が効果的でない。

40

【0035】

実施例2(アルミナのドープ)

アルミナGとHは、アルミナAを成形後、それぞれ水酸化ナトリウムと硝酸ランタンを乾式含浸させて得られた。450で焼成後、GとHはそれぞれNa₂Oを2.1重量%とLa₂O₃を0.9重量%含んでいる。

【0036】

GとHは、他のアルミナ(実施例1)と同じ条件で試験され、3時間後の捕捉されたシリコンはそれぞれ0.75重量%と0.82重量%であった。

【0037】

アルミナIはアルミナFを成形後、水酸化ナトリウムで乾式含浸されて得られた。450で焼成したのちのIは1.7重量%のNa₂Oを含んでいた。上で述べた他のアルミナと同じ条件(実施例1)で試験され、3時間後のIの捕捉シリコンは0.91重量%であった。

【図面の簡単な説明】

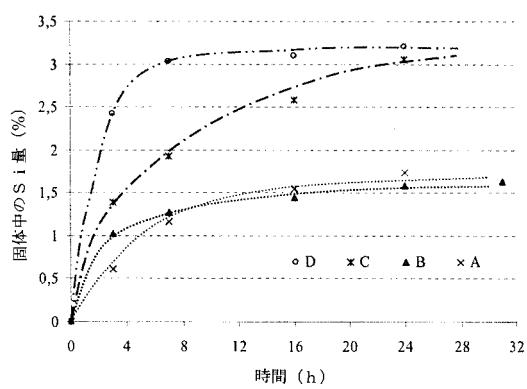
50

【0038】

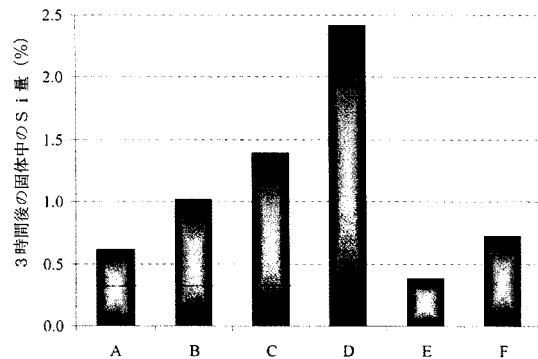
【図1】時間と固体中のSi量(%)の関係を示すグラフである。

【図2】3時間後の固体中のSi量(%)を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 クリストフ ネデ
フランス国 サランドル リュ モーリス フルニエ 8

審査官 安積 高靖

(56)参考文献 特開2005-118661(JP,A)
特開平05-262501(JP,A)
特開昭54-134707(JP,A)
特表2004-534744(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10G 1/00-99/00
B01J 20/00-20/34