

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7645231号  
(P7645231)

(45)発行日 令和7年3月13日(2025.3.13)

(24)登録日 令和7年3月5日(2025.3.5)

(51)国際特許分類	F I		
B 0 1 J 23/755 (2006.01)	B 0 1 J	23/755	Z
B 0 1 J 35/45 (2024.01)	B 0 1 J	35/45	
B 0 1 J 37/02 (2006.01)	B 0 1 J	37/02	1 0 1 D
B 0 1 J 37/08 (2006.01)	B 0 1 J	37/08	
B 0 1 J 37/16 (2006.01)	B 0 1 J	37/16	

請求項の数 13 (全29頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2022-506105(P2022-506105)	(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 9 2 5 0 0 リュエイユ・マ ルメゾン アヴニユド ボワ プレオ 1エ4
(86)(22)出願日	令和2年7月16日(2020.7.16)	(74)代理人	100106091 弁理士 松村 直都
(65)公表番号	特表2022-542956(P2022-542956 A)	(74)代理人	渡邊 彰 100199369 弁理士 玉井 尚之
(43)公表日	令和4年10月7日(2022.10.7)	(72)発明者	デュブレイユ アンヌ・クレール フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ・マ ルメゾン セデックス アヴニユ デュ ボ 最終頁に続く
(86)国際出願番号	PCT/EP2020/070077		
(87)国際公開番号	WO2021/018599		
(87)国際公開日	令和3年2月4日(2021.2.4)		
審査請求日	令和5年7月14日(2023.7.14)		
(31)優先権主張番号	1908725		
(32)優先日	令和1年7月31日(2019.7.31)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	フランス(FR)		

(54)【発明の名称】 小粒子の形態にある活性なニッケル相と、ニッケル-銅アロイとを含んでいる触媒

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリ不飽和化合物の選択的水素化また芳香族化合物の水素化に用いられる触媒であって、ニッケルおよび銅を含んでおり、触媒の全重量に相対するニッケル元素の重量で1重量%～50重量%の割合にあり、第2の金属性の元素である銅は、触媒の全重量に相対する銅元素の重量で0.5重量%～15重量%の割合にあり、アルミナ担体を含み、

- ニッケルと銅との間のモル比は、0.5～5 mol/molであること；
- ニッケルおよび銅の少なくとも一部は、ニッケル-銅アロイの形態にあること；
- ニッケル-銅アロイ中のニッケル含有率は、触媒の全重量に相対するニッケル元素の重量で0.5重量%～15重量%であること；
- 触媒中のニッケル粒子のサイズは、酸化物の形態で測定されて、7 nm未満であることを特徴とする触媒。

【請求項2】

触媒中のニッケル粒子のサイズは、5 nm未満であることを特徴とする請求項1に記載の触媒。

【請求項3】

担体は、平均径が0.5～10 mmである押出物の形態にあることを特徴とする請求項1または2に記載の触媒。

【請求項4】

担体は、三葉状または四葉状の押出物の形態にあることを特徴とする請求項3に記載の

触媒。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の触媒を調製するための方法であって、以下の工程：

- a) アルミナ担体を、金属前駆体として少なくとも 1 種のニッケル前駆体のみを含有している少なくとも 1 種の溶液と接触させる工程；
- b) アルミナ担体を、少なくとも 1 種のニッケル前駆体および少なくとも 1 種の銅前駆体を含有している少なくとも 1 種の溶液と接触させる工程；
- c) アルミナ担体を、少なくとも 1 つのカルボン酸基、または少なくとも 1 つのアルコール基、または少なくとも 1 つのエステル基、または少なくとも 1 つのアミド基、または少なくとも 1 つのアミン基を含んでいる少なくとも 1 種の有機化合物を含有している少なくとも 1 種の溶液と接触させる工程、

10

以下のことが理解される：

- 工程 a)、b) および c) を、別々に、あらゆる順序で行う、または
  - 工程 a) および c) を同時に行い、工程 b) を工程 a) および c) の組合せの前またはその後かのいずれかに行う；
  - 工程 b) および c) を同時に行い、工程 a) を工程 b) および c) の組合せの前またはその後かのいずれかに行う；
- d) 工程 a) ~ c) の終わりに得られた触媒前駆体を乾燥させる少なくとも 1 回の工程を 250 未満の温度で行う工程；

工程 d) の終わりに得られた乾燥済み触媒前駆体の、250 ~ 1000 の温度、不活性雰囲気下または酸素含有雰囲気下での熱処理工程；

20

- e) 上記熱処理工程の終わりに得られた触媒前駆体を還元ガスと 150 以上かつ 250 未満の温度で接触させることによって、前記前駆体を還元する工程を行う工程を含んでいる、方法

【請求項 6】

工程 c) において導入された前記有機化合物と工程 a) において同じく導入されたニッケル元素との間のモル比が、 $0.01 \sim 5.0 \text{ mol/mol}$  である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

工程 c) の有機化合物は、シュウ酸、マロン酸、グリコール酸、乳酸、タルトロン酸、クエン酸、酒石酸、ピルピン酸、レブリン酸、エチレングリコール、プロパン-1,3-ジオール、ブタン-1,4-ジオール、グリセロール、キシリトール、マンニトール、ソルビトール、ジエチレングリコール、グルコース、ガンマ-バレロラクトン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルメタンアミド、2-ピロリドン、        -ラクタム、ラクトアミド、尿素、アラニン、アルギニン、リジン、プロリン、セリン、EDTA から選ばれる、請求項 5 または 6 に記載の方法。

30

【請求項 8】

工程 e) を、160 ~ 190 の温度で行う、請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の方法。

40

【請求項 9】

工程 e) を 10 分 ~ 110 分にわたって行う、請求項 5 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 10】

銅前駆体は、酢酸銅、銅アセチルアセトナート、硝酸銅、硫酸銅、塩化銅、臭化銅、ヨウ化銅またはフッ化銅から選ばれる、請求項 5 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 11】

銅前駆体は、硝酸銅である、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

300 以下の最終沸点を有している炭化水素供給原料中に含有される、分子当たり少

50

なくとも2個の炭素原子を含有しているポリ不飽和化合物の選択的水素化のための方法であって、当該方法を請求項1～4のいずれか1つに記載の触媒の存在中で行い、その際の温度は、0～300であり、その際の圧力は、0.1～10MPaであり、当該方法を液相で行う場合にはその際の水素/(水素化されるべきポリ不飽和化合物)のモル比は、0.1～10であり、その際の毎時空間速度は、0.1～200h<sup>-1</sup>であり、または、当該方法を気相で行う場合にはその際の水素/(水素化されるべきポリ不飽和化合物)のモル比は、0.5～1000であり、その際の毎時空間速度は、100～4000h<sup>-1</sup>である、方法。

#### 【請求項13】

650以下の最終沸点を有している炭化水素供給原料中に含有される少なくとも1種の芳香族またはポリ芳香族の化合物の水素化のための方法であって、該方法を気相または液相で、請求項1～4のいずれか1つに記載の触媒の存在中で行い、その際の温度は、30～350であり、その際の圧力は、0.1～20MPaであり、その際の水素/(水素化されるべき芳香族化合物)のモル比は、0.1～10であり、その際の毎時空間速度HSVは、0.05～50h<sup>-1</sup>である、方法。

10

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

本発明は、不飽和炭化水素の水素化、より詳細にはポリ不飽和化合物の選択的水素化または芳香族化合物の水素化に特に向けようとするニッケルおよび銅をベースとする担持型金属触媒に関する。

20

#### 【背景技術】

#### 【0002】

芳香族化合物の水素化のための触媒は、一般に、元素周期表の第VII族からの金属、例えばニッケルをベースとする。金属は、耐火性酸化物であってよい担体上に沈着させられたナノスケール金属粒子の形態にある。第VII族からの金属の含有率、任意選択の第2の金属元素の存在、金属粒子のサイズおよび担体中の活性相の分配、およびまた、担体の性質および細孔分配は、触媒の性能に影響力を有してよいパラメータである。

#### 【0003】

水素化反応の速度は、複数の基準によって支配され、例えば、反応物質の触媒の表面の方への拡散(外部拡散制限)、担体の多孔性部における反応物質の活性サイトの方への拡散(内部拡散制限)および活性相の固有の特性、例えば、金属粒子のサイズおよび担体内の活性相の分配である。

30

#### 【0004】

不飽和炭化水素の水素化における性能レベルを改善するために、ニッケルベースの触媒の促進がしばしば提案された。例証のために、特許文献1には、C4-C10ジオレフィンの選択的水素化のためのニッケルおよび銀をベースとする触媒が開示されている。さらに、主として存在するニッケルを、第IB族の金属、特に金(特許文献2)またはスズ(特許文献3)とともに促進することが知られている。文献(特許文献4)には、担体と、担体上に沈着させられた活性金属相とを含んでおり、活性金属相は、銅と、少なくとも1種のニッケルまたはコバルトの金属とを、Cu:(Niおよび/またはCo)のモル比1超で含んでいる選択的水素化方法の実施のための触媒が開示されている。

40

#### 【0005】

さらに、そのような触媒の採用および水素化方法におけるその使用に先立って、還元ガスの存在中の還元処理の工程が行われ、活性相を少なくとも部分的に金属形態で含んでいる触媒が得られる。この処理により、触媒を活性にし、かつ、金属粒子を形成することが可能となる。この処理は、現場内(in situ)または現場外(ex situ)で、すなわち、触媒が水素化反応器に充填される前またはその後に行われてよい。

#### 【0006】

最後に、より良好な触媒性能、特により良好な選択性および/または活性を得ることを

50

目指して、芳香族化合物の選択的水素化または水素化のための金属触媒の調製のために有機化合物タイプの添加物を使用することが従来技術において知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】米国特許第5208405号明細書

【文献】仏国特許出願公開第2949077号明細書（特開2011-36857号公報）

【文献】仏国特許出願公開第2949078号明細書（特開2011-36858号公報）

【文献】仏国特許出願公開第3011844号明細書

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0008】

（発明の目的）

水素化触媒の分野においてその研究を継続し、本出願人は、今や、ポリ不飽和化合物の選択的水素化また芳香族化合物の水素化において特に活性でありかつ特に選択的である触媒を調製することが、多孔質担体上で、特定の順序で、少なくとも1種の特殊な有機化合物を特殊なCu:Ni比で接触させることによっておよびこれらの接触工程の後に接触反応器において還元ガスの存在中、200未満の温度で還元工程を行うことによって可能であることを発見した。いかなる理論にも拘束されることを望むことなく、触媒の調製の間、銅の存在が、担体上のニッケルの還元力を著しく改善し、これにより、還元ガスの存在中、従来技術において一般に用いられるものより低い温度およびより短い反応時間で金属元素を還元する工程を行うことが可能となることが本出願人によって観察された。従来技術におけるのよりも過酷でない操作条件を使用することにより、不飽和化合物または芳香族化合物の水素化を行うことが望ましい反応器内で還元工程を直接的に行うことが可能になる。

【0009】

さらに、触媒の調製の間、担体を、銅ベースの金属前駆体とニッケルベースの金属前駆体とを同時に含有している少なくとも1種の溶液と接触させる工程を行った後に、還元ガスの存在中、低い温度（150～230）で最終の乾燥および還元工程を行うことにより、ニッケル-銅アロイを（還元された形態で）得ることが可能となり、これにより、予想外にも、担体上のニッケル活性相の還元力を著しく改善することが可能となることが、本出願人によって観察された。さらに、触媒中の銅の存在により、触媒が硫黄を含んでいる炭化水素供給原料、とりわけ芳香族炭化水素フラクションに接触して置かれるときに、触媒の良好な活性およびより長い耐用期間を維持することが可能となる。実際に、ニッケルと比較して、触媒中に存在する銅は、供給原料中に含まれる硫黄含有化合物をより容易に捕捉し、これは活性サイトの不可逆的な被毒を制限する。

【0010】

有機化合物（下記に引用される）の存在中で調製された本発明による触媒は、このタイプの有機化合物の非存在中で調製された触媒よりはるかに活性であることがさらに観察された。

【0011】

この調製方法において得られる相乗効果により、小さい粒子サイズを有するニッケルを含んでおり、ポリ不飽和化合物の選択的水素化または芳香族化合物の水素化において、特に活性であり、低い温度で還元可能であり、かつ、特に選択的である、触媒を得ることが可能となる。

【0012】

本発明による第1の主題は、ニッケルおよび銅を含んでおり、触媒の全重量に相対するニッケル元素の重量で1重量%～50重量%の割合にあり、触媒の全重量に相対する銅元素の重量で0.5重量%～15重量%の割合にあり、アルミナ担体を含んでいる触媒に関し、前記触媒は、

10

20

30

40

50

- ニッケルと銅との間のモル比は、 $0.5 \sim 5 \text{ mol/mol}$ であること；
- ニッケルおよび銅の少なくとも一部は、ニッケル - 銅アロイの形態にあること；
- ニッケル - 銅アロイ中のニッケル含有率は、触媒の全重量に相対するニッケル元素の重量で  $0.5 \text{ 重量\%} \sim 15 \text{ 重量\%}$  であること；
- 触媒中のニッケル粒子のサイズは、 $7 \text{ nm}$ 未満であること  
で特徴付けられる。

## 【0013】

有利には、触媒中のニッケル粒子のサイズは、 $5 \text{ nm}$ 未満である。

## 【0014】

有利には、担体は、平均直径が  $0.5 \sim 10 \text{ mm}$  である押出物の形態にある。

10

## 【0015】

有利には、担体は、三葉状または四葉状の押出物の形態にある。

## 【0016】

本発明による別の主題は、本発明による触媒を調製するための方法に関し、当該方法は、以下の工程：

a) アルミナ担体を、少なくとも1種のニッケル前駆体含有している少なくとも1種の溶液と接触させる工程；

b) アルミナ担体を、少なくとも1種のニッケル前駆体および少なくとも1種の銅前駆体含有している少なくとも1種の溶液と接触させる工程；

c) アルミナ担体を、少なくとも1つのカルボン酸基、または少なくとも1つのアルコール基、または少なくとも1つのエステル基、または少なくとも1つのアミド基、または少なくとも1つのアミン基を含んでいる少なくとも1種の有機化合物含有している少なくとも1種の溶液と接触させる工程、

20

以下のことが理解される：

- 工程 a)、b) および c) を、別々に、あらゆる順序で行う、または

- 工程 a) および c) を同時に行い、工程 b) を工程 a) および c) の組合せの前またはその後に行う；

- 工程 b) および c) を同時に行い、工程 a) を工程 b) および c) の組合せの前またはその後に行う；

d) 工程 a) ~ c) の終わりに得られた触媒前駆体を乾燥させる少なくとも1回の工程を  $250$  未満の温度で行う工程；

30

e) 工程 d) の終わりに得られた触媒前駆体を還元する工程を、前記前駆体を還元ガスと  $150$  以上かつ  $250$  未満の温度で接触させることによって行う工程を含んでいる。

## 【0017】

有利には、工程 c) において導入された前記有機化合物と工程 a) において同じく導入されたニッケル元素との間のモル比は、 $0.01 \sim 5.0 \text{ mol/mol}$  である。

## 【0018】

有利には、工程 c) の有機化合物は、シュウ酸、マロン酸、グリコール酸、乳酸、タルトロン酸、クエン酸、酒石酸、ピルビン酸、レブリン酸、エチレングリコール、プロパン - 1, 3 - ジオール、ブタン - 1, 4 - ジオール、グリセロール、キシリトール、マンニトール、ソルビトール、グリコール、グルコース、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、アセトアミド、N - メチルアセトアミド、N, N - ジメチルメタンアミド、2 - ピロリドン、 $\beta$  - ラクタム、ラクタアミド、尿素、アラニン、アルギニン、リジン、プロリン、セリン、EDTA から選ばれる。

40

## 【0019】

有利には、工程 e) は、 $130 \sim 190$  の温度で行われる。

## 【0020】

有利には、工程 e) は、 $10 \text{ 分} \sim 110 \text{ 分}$  にわたって行われる。

## 【0021】

50

有利には、銅含有率は、触媒の全重量に相対する銅元素の重量で 0.5 重量% ~ 12 重量% である。

【0022】

有利には、銅前駆体は、酢酸銅、銅アセチルアセトナート、硝酸銅、硫酸銅、塩化銅、臭化銅、ヨウ化銅またはフッ化銅から選ばれる。好ましくは、銅前駆体は、硝酸銅である。

【0023】

本発明による別の主題は、300 以下の最終沸点を有している炭化水素供給原料中に含有される、分子当たり少なくとも2個の炭素原子を含有しているポリ不飽和化合物の選択的水素化のための方法に関し、前記方法は、本発明による触媒の存在中で行われ、その際の温度は、0 ~ 300 であり、その際の圧力は、0.1 ~ 10 MPa であり、本方法が液相で行われる場合にはその際の水素 / (水素化されるポリ不飽和化合物) のモル比は、0.1 ~ 10 であり、その際の毎時空間速度は、0.1 ~ 200 h<sup>-1</sup> であり、または、本方法が気相で行われる場合にはその際の水素 / (水素化されるべきポリ不飽和化合物) のモル比は、0.5 ~ 1000 であり、その際の毎時空間速度は、100 ~ 4000 h<sup>-1</sup> である。

10

【0024】

本発明による別の主題は、650 以下の最終沸点を有している炭化水素供給原料中に含有される少なくとも1種の芳香族またはポリ芳香族の化合物の水素化のための方法に関し、前記方法は気相または液相で、本発明による触媒の存在中に行われ、その際の温度は、30 ~ 350、その際の圧力は、0.1 ~ 20 MPa であり、その際の水素 / (水素化されるべき芳香族化合物) のモル比は 0.1 ~ 10 であり、その際の毎時空間速度 H S V は、0.05 ~ 50 h<sup>-1</sup> である。

20

【発明を実施するための形態】

【0025】

(発明の詳細な説明)

(1. 定義)

本明細書の以降において、化学元素の族は、CAS 分類に従って与えられる (CRC Handbook of Chemistry and Physics, Press、編集長 D. R. Lide、81 版、2000-2001)。例えば、CAS 分類による第 V I I I 族は、新 I U P A C 分類によるカラム 8、9 および 10 の金属に相当する。

30

【0026】

触媒中に含有される金属 M の還元度 (degree of reduction: DR) は、前記触媒を還元する工程の後の還元済み前記金属 M の割合 (%) であると定義される。還元度 (DR) は、還元された金属 (M1) の量と、蛍光 X 線によって測定される触媒上に存在する理論的に還元可能な金属の量との間の比に対応し、すなわち、 $DR (\%) = (M1 / M2) \times 100$ 。本発明の絡みにおいて、ニッケル (Ni) の還元度は、X 線回折 (XRD) 分析によって測定された。酸化物触媒上の還元可能な金属の量を測定するための方法の説明は、本明細書において後に説明される (実施例のセクションを参照のこと)。

【0027】

本発明による触媒または当該触媒の調製ために用いられる担体の表現「比表面積 (specific surface area)」は、雑誌「The Journal of the American Chemical Society」, 60, 309 (1938) に記載された Brunauer-Emmett-Teller 法から作成されている規格 ASTM D 3663-78 による窒素吸着によって決定される BET 比表面積を意味するように意図される。

40

【0028】

本出願において、用語「含むこと (to comprise)」は、「包含すること (to include)」および「含有すること (to contain)」と同じ事を表し (同じ事を意味し)、包括的またはオープンであり、他の要素を除外するものではない。用語「含むこと (to comprise)」は、排他的およびクローズな用語「からなること (to consist of)」を包含することが理解される。

50

## 【0029】

用語「マクロ細孔 (macropores)」は、開口部が50nm超である細孔を意味するように意図される。

## 【0030】

用語「メソ細孔 (mesopores)」は、開口部が2nm~50nm (両限界値を包含する) である細孔を意味するように意図される。

## 【0031】

用語「ミクロ細孔 (micropores)」は、開口部が2nm未満である細孔を意味するように意図される。

## 【0032】

本発明による触媒または当該触媒の調製のために用いられる担体の用語「全孔容積 (total pore volume)」は、水銀ポロシメータによる圧入によって規格ASTM D4284-83に従って最大圧力4000バール (400MPa) で表面張力484dyne/cmおよび接触角度140°を用いて測定される容積を意味するように意図される。ぬれ角は、Jean CharpinおよびBernard Rasneurによって記述された著作「Techniques de l'ingenieur, traite analyse et caracterisation (エンジニアの技術、分析および特徴付けの論文)」ページ1050 - 1055の推奨に従い140°に等しいとみなされた。

## 【0033】

より良好な精度を得るために、全細孔容積の値は、サンプル上で測定される水銀ポロシメータによる圧入によって測定される全細孔容積の値から、30psi (約0.2MPa) に対応する圧力での同一のサンプル上で測定される水銀ポロシメータによる圧入によって測定される全細孔容積の値を減算したものに对应する。

## 【0034】

マクロ細孔およびメソ細孔の容積は、規格ASTM D4284-83に従う水銀の圧入によるポロシメトリによって最大圧力4000バール (400MPa) で表面張力484dyne/cmおよび接触角140°を用いて測定される。水銀がすべての粒子間空隙を満たす値は、0.2MPaに設定され、これより上では、水銀は、サンプルの細孔に貫通すると考えられる。

## 【0035】

本発明による触媒または当該触媒の調製のために用いられる担体のマクロ細孔容積は、0.2MPa~30MPaの圧力で導入された水銀の累積容積であると定義され、50nm超の外見上の径を有する細孔中に存在する容積に対応する。

## 【0036】

本発明による触媒または当該触媒の調製のために用いられる担体のメソ細孔容積は、30MPa~400MPaの圧力で導入される水銀の累積容積であると定義され、2~50nmの外見上の径を有する細孔中に存在する容積に対応する。

## 【0037】

ミクロ細孔容積は、窒素ポロシメトリによって測定される。ミクロ多孔度の定量分析は、「t」法 (Lippens-De Boerの方法、1965) を用いて行われ、これは、F. Rouquerol、J. RouquerolおよびK. Singにより記述された研究書「Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications」, Academic Press, 1999に記載されているように、出発吸着等温線の変換に対応している。

## 【0038】

メソ細孔中位径 (median mesopore diameter) も、メソ細孔容積を構成する組み合わせられた細孔の中で、この径未満のサイズを有する全ての細孔が、水銀ポロシメータによる圧入によって決定される全メソ細孔容積の50%を構成するような径であるとして定義される。

## 【0039】

マクロ細孔中位径 (median macropore diameter) も、マクロ細孔容積を構成する組み合わせられた細孔の中で、この径未満のサイズを有する全ての細孔が、水銀ポロシメータ

10

20

30

40

50

による圧入によって決定される全マクロ細孔容積の50%を構成するような径であるとして定義される。

【0040】

「ニッケル粒子のサイズ」は、酸化物の形態にあるニッケル結晶子の径を意味すると理解される。酸化物の形態にあるニッケル結晶子の径は、X線回折によって、角度 $2\theta = 43^\circ$ のところに位置する回折ラインの幅から（すなわち、結晶学的方位[200]に沿って）シェラーの関係式を用いて決定される。多結晶性サンプルまたは粉体上のX線回折において用いられるこの方法は、回折ピークの半値全幅を粒子のサイズに連結するものであり、この方法は、次の参考文献において詳細に記載されている：Appl. Cryst. (1978), 11, 102-113, "Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size", J. I. Langford and A. J. C. Wilson.

10

【0041】

ニッケルおよび銅の含有率は、蛍光X線によって測定される。

【0042】

(2.説明)

(触媒)

本発明は、ニッケルおよび銅を含んでおり、触媒の全重量に相対するニッケル元素の重量で1重量%～50重量%の割合とし、触媒の全重量に相対する銅元素の重量で0.5重量%～15重量%の割合とし、およびアルミナ担体を含んでいる触媒に関し、前記触媒は、以下の点で特徴付けられる：

20

- ニッケルと銅との間のモル比は、0.5～5 mol/mol、好ましくは0.7～4.5 mol/mol、より優先的には0.9～4 mol/molである；
- ニッケルおよび銅の少なくとも一部は、ニッケル-銅アロイの形態にあり、有利には式 $Ni_xCu_y$ に対応し、 $x$ は0.1～0.9、 $y$ は0.1～0.9である；
- ニッケル-銅アロイに包含されるニッケル含有率は、触媒の全重量に相対するニッケル元素の重量で0.5重量%～15重量%、好ましくは1重量%～12重量%、より優先的には1重量%～10重量%である；
- ニッケル粒子のサイズは、触媒中、酸化物の形態で測定されて、7 nm未満、好ましくは5 nm未満、より優先的には4 nm未満、一層より優先的には3 nm未満である。

【0043】

30

本発明による前記触媒中のニッケル含有率は、触媒の全重量に相対して有利には1重量%～50重量%、触媒の全重量に相対してより優先的には2重量%～40重量%、触媒の全重量に相対して一層より優先的には3重量%～35重量%、触媒の全重量に相対して一層より優先的には5重量%～25重量%である。

【0044】

銅含有率は、触媒の全重量に相対する銅元素の重量で0.5重量%～15重量%、好ましくは0.5重量%～12重量%、好ましくは0.75重量%～10重量%、一層より優先的には1重量%～9重量%である。

【0045】

ニッケル-銅アロイ中のニッケル含有率は、触媒の全重量に相対するニッケル元素の重量で有利には0.5重量%～15重量%、好ましくは1重量%～12重量%、より優先的には1重量%～10重量%である。

40

【0046】

ニッケルと銅との間のモル比は、0.5～5 mol/mol、好ましくは0.7～4.5 mol/mol、より優先的には0.9～4 mol/molである。

【0047】

触媒の活性相は、第VIB族からの金属を含まない。特に、それはモリブデンまたはタングステンを含まない。

【0048】

前記触媒は、一般に、当業者に知られているあらゆる形態、例えば、ビーズ（一般的に

50

は、1～8 mmの径を有している)の形態、押出物の形態、タブレットの形態または中空シリンダの形態で提示される。好ましくは、それは、押出物からなり、この押出物が有している径は、一般に0.5～10 mm、好ましくは0.8～3.2 mm、大いに好ましくは1.0～2.5 mmであり、平均長は、0.5～2.0 mmである。押出物の「平均径(mean diameter)」は、これらの押出物の断面において外接する円の平均径を意味すると意図される。触媒は、有利には、円筒状、多葉状、三葉状または四葉状の押出物の形態で提示され得る。好ましくは、その形状は、三葉状または四葉状であるだろう。葉の形状は、従来技術から知られている全ての方法により調節され得るだろう。

【0049】

触媒の比表面積は、一般的に $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より優先的には $60 \text{ m}^2/\text{g} \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、一層より好ましくは $70 \text{ m}^2/\text{g} \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

10

【0050】

触媒の全細孔容積は、一般に $0.1 \sim 1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、好ましくは $0.35 \sim 1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、一層より優先的には $0.4 \sim 1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、一層より優先的には $0.45 \sim 0.9 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。

【0051】

触媒が有しているマクロ細孔容積は、有利には $0.6 \text{ mL}/\text{g}$ 以下、好ましくは $0.5 \text{ mL}/\text{g}$ 以下、より優先的には $0.4 \text{ mL}/\text{g}$ 以下、一層より優先的には $0.3 \text{ mL}/\text{g}$ 以下である。

20

【0052】

触媒のメソ細孔容積は、一般に、少なくとも $0.10 \text{ mL}/\text{g}$ 、好ましくは少なくとも $0.20 \text{ mL}/\text{g}$ 、好ましくは $0.25 \text{ mL}/\text{g} \sim 0.80 \text{ mL}/\text{g}$ 、より好ましくは $0.30 \sim 0.65 \text{ mL}/\text{g}$ である。

【0053】

メソ細孔中位径は、有利には $3 \text{ nm} \sim 25 \text{ nm}$ 、好ましくは $6 \sim 20 \text{ nm}$ 、特に好ましくは $8 \sim 18 \text{ nm}$ である。

【0054】

触媒が呈するマクロ細孔中位径は、有利には $50 \sim 1500 \text{ nm}$ 、好ましくは $80 \sim 1000 \text{ nm}$ 、よりなおさら好ましくは $250 \sim 800 \text{ nm}$ である。

30

【0055】

好ましくは、触媒は、低いミクロ多孔度を呈する；大いに好ましくは、それは、なんらのミクロ多孔度を呈さない。

【0056】

(担体)

本発明によると、担体は、アルミナである。すなわち、担体は、担体の重量に相対して最低95重量%、好ましくは最低98重量%、特に好ましくは最低99重量%のアルミナを含んでいる。アルミナが有している結晶学的構造は、一般的には、デルタ、ガンマまたはシータのアルミナタイプであり、これらは、単独でまたは混合物として用いられる。

【0057】

本発明によると、アルミナ担体は、不純物、例えば、CAS分類による第IIA族、第IIIB族、第IVB族、第IIB族、第IIIA族、第IVA族からの金属の酸化物、好ましくはシリカ、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウムおよび酸化カルシウム、またはその他にアルカリ金属、好ましくは、リチウム、ナトリウムまたはカリウム、および/またはアルカリ土類金属、好ましくは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムまたはバリウムまたはその他に硫黄を含むこともある。

40

【0058】

担体の比表面積は、一般に、 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より優先的には $60 \text{ m}^2/\text{g} \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、一層より優先的には $70 \text{ m}^2/\text{g} \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ である。BET比表面積は、窒素物理吸着により測定される。

50

## 【 0 0 5 9 】

担体の全細孔容積は、一般に  $0.1 \sim 1.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、好ましくは  $0.35 \sim 1.2 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、一層より優先的には  $0.4 \sim 1.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、一層より優先的には  $0.45 \sim 0.9 \text{ cm}^3 / \text{g}$  である。

## 【 0 0 6 0 】

(触媒を調製するための方法)

本発明の主題は、本発明による触媒を調製するための方法であり、前記方法は、以下の工程：

- a) アルミナ担体を、少なくとも1種のニッケル前駆体を含有している少なくとも1種の溶液と接触させる工程；
- b) アルミナ担体を、少なくとも1種のニッケル前駆体および少なくとも1種の銅前駆体を含有している少なくとも1種の溶液と接触させる工程；
- c) アルミナ担体を、少なくとも1つのカルボン酸基、または少なくとも1つのアルコール基、または少なくとも1つのエステル基、または少なくとも1つのアミド基、または少なくとも1つのアミン基を含んでいる少なくとも1種の有機化合物を含有している少なくとも1種の溶液と接触させる工程、

以下のことが理解される：

- 工程 a)、b) および c) を、別々に、あらゆる順序で行う、または
- 工程 a) および c) を同時に行い、工程 b) を工程 a) および c) の組合せの前、またはその後に行う；

- 工程 b) および c) を同時に行い、工程 a) を工程 b) および c) の組合せの前、またはその後に行う；

d) 工程 a) ~ c) の終わりに得られた触媒前駆体を乾燥させる少なくとも1回の工程を  $250$  未満の温度で行う工程；

e) 工程 d) の終わりに得られた触媒前駆体を還元する工程を、前記前駆体を還元ガスと  $150$  以上かつ  $250$  未満の温度で接触させることによって行う工程を含んでいる。

## 【 0 0 6 1 】

触媒を調製するための方法の工程は、以下に詳細に記載される。

## 【 0 0 6 2 】

(工程 a) - 担体をニッケル活性相の前駆体と接触させる)

ニッケルの前記担体上の沈着は、工程 a) の実施により、乾式含浸または過剰含浸によって、あるいは他に、沈着 - 沈殿によって、当業者に周知の方法に従って行われ得る。

## 【 0 0 6 3 】

前記工程 i) は、優先的には、担体の含浸によって行われ、これは、例えば、前記担体を、ニッケル前駆体を含有している少なくとも1種の溶液と接触させることからなり、この溶液は、水性または有機性のもの（例えば、メタノールまたはエタノールまたはフェノールまたはアセトンまたはトルエンまたはジメチルスルホキシド (DMSO)）であるか、あるいは他に水と少なくとも1種の有機溶媒との混合物からなり、少なくとも1種のニッケル前駆体を少なくとも部分的に溶解した状態で含有しており、または他に、前記担体を、酸化された形態（ニッケルの酸化物、オキシ（ヒドロキシド）または水酸化物のナノ粒子）または還元された形態（還元された状態にあるニッケルの金属ナノ粒子）にあるニッケルの少なくとも1種の前駆体の少なくとも1種のコロイド溶液と接触させることからなる。好ましくは、溶液は水性である。この溶液の pH は、酸または塩基の任意の添加によって改変され得るだろう。別の好ましい変形例によると、水溶液は、アンモニアまたはアンモニウム  $\text{NH}_4^+$  イオンを含有してよい。

## 【 0 0 6 4 】

好ましくは、前記工程 a) は、乾式含浸によって行われ、これは、触媒の担体を、少なくとも1種のニッケル前駆体を含有している溶液と接触させることからなり、この溶液の容積は、含浸させられるべき担体の細孔容積の  $0.25 \sim 1.5$  倍である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 5 】

ニッケル前駆体が水溶液中に導入される場合、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、塩化物、水酸化物、ヒドロキシ炭酸塩、シュウ酸塩、硫酸塩またはギ酸塩の形態、ポリ酸または酸アルコールおよびその塩により形成される錯体の形態、アセチルアセトナートにより形成される錯体の形態、テトラミンまたはヘキサミンの錯体の形態、あるいはその他に水溶液に可溶性任意の他の無機誘導体の形態でニッケル前駆体の使用が有利になされ、前記担体と接触させられる。

## 【 0 0 6 6 】

好ましくは、硝酸ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、塩化ニッケルまたはヒドロキシ炭酸ニッケルがニッケル前駆体として有利に使用される。大いに好ましくは、ニッケル前駆体は、硝酸ニッケル、炭酸ニッケルまたは水酸化ニッケルである。

## 【 0 0 6 7 】

溶液に導入されるニッケル前駆体（1種または複数種）の量は、ニッケルの全含有率が触媒の全重量に相対する前記元素の重量で1重量%～50重量%、好ましくは2重量%～40重量%、好ましくは3重量%～35重量%、よりなおさら優先的には5～25重量%になるように選ばれる。工程a)が乾式含浸または過剰含浸によって、好ましくは乾式含浸によって行われる実施形態では、ニッケルを担体に含浸させることは、有利には、少なくとも2つの含浸サイクルを介して各サイクルで同一のまたは異なるニッケル前駆体を用いて行われてよい。この場合、各含浸に続いて、有利には、乾燥および場合により熱処理が行われてよい。

## 【 0 0 6 8 】

(工程b)担体を銅およびニッケルの前駆体と接触させる)

アルミナ担体上のニッケルおよび銅の沈着は、乾式含浸または過剰含浸によって、あるいは他に沈着-沈殿によって、当業者に周知の方法に従って行われてよい。

## 【 0 0 6 9 】

前記工程b)は、優先的には、触媒前駆体の含浸によって行われ、この含浸は、例えば、前記担体を、少なくとも1種の溶液と接触させることからなり、この溶液は、水性または有機性のもの(例えば、メタノールまたはエタノールまたはフェノールまたはアセトンまたはトルエンまたはジメチルスルホキシド(DMSO))あるいは他に水と少なくとも1種の有機溶媒との混合物からなり、少なくとも1種のニッケル前駆体および少なくとも1種の銅前駆体を少なくとも部分的に溶解した状態で含んでおり、好ましくはこれらなるか、または他に、前記触媒前駆体を、少なくとも1種のコロイド溶液と接触させることからなり、このコロイド溶液は、少なくとも1種のニッケル前駆体および少なくとも1種の銅前駆体を酸化された形態(ニッケルおよび銅の酸化物、オキシ(ヒドロキシド)または水酸化物のナノ粒子)または還元された形態(還元された状態にあるニッケルおよび銅の金属性ナノ粒子)で含んでおり、好ましくはこれらからなる。好ましくは、溶液は水性である。この溶液のpHは、酸または塩基の任意の添加によって改変されてよい。

## 【 0 0 7 0 】

好ましくは、前記工程b)は、乾式含浸によって行われ、これは、触媒前駆体の担体を、少なくとも1種のニッケル前駆体および少なくとも1種の銅前駆体を含んでおり、好ましくはこれらからなる溶液と接触させることからなり、その溶液の容積は、含浸させられるべき担体の細孔容積の0.25～1.5倍である。

## 【 0 0 7 1 】

ニッケル前駆体が水溶液中に導入される場合、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、塩化物、水酸化物、ヒドロキシ炭酸塩、シュウ酸塩、硫酸塩またはギ酸塩の形態、ポリ酸または酸アルコールおよびその塩により形成される錯体の形態、アセチルアセトナートにより形成される錯体の形態、テトラミンまたはヘキサミンの錯体の形態、あるいはその他に水溶液に可溶性任意の他の無機誘導体の形態にあるニッケル前駆体の使用が有利になされ、前記触媒前駆体と接触させられる。好ましくは、硝酸ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、塩化ニッケルまたはヒドロキシ炭酸ニッケルがニッケル前駆体として有利に使用される。

10

20

30

40

50

大いに好ましくは、ニッケル前駆体は、硝酸ニッケル、炭酸ニッケルまたは水酸化ニッケルである。

【0072】

銅前駆体が水溶液中に導入される場合、鉱物または有機の形態にある銅前駆体は有利に使用される。鉱物の形態では、銅前駆体は、酢酸銅、銅アセチルアセトナート、硝酸銅、硫酸銅、塩化銅、臭化銅、ヨウ化銅またはフッ化銅から選ばれ得る。大いに好ましくは、銅前駆体塩は、硝酸銅である。

【0073】

本発明によると、ニッケル前駆体は、工程 e 1) において、最終触媒（すなわち、還元工程 e）またはパッシベーション工程 f）が行われるならばパッシベーション工程 f）の終わりに得られる触媒）上で、最終触媒の全重量に相対するニッケル元素の重量で 0.5 重量% ~ 10 重量%、好ましくは 0.5 重量% ~ 8 重量%、より優先的には 1 重量% ~ 7 重量%、一層より優先的には 1 重量% ~ 5 重量% の含有率を得るように所望の濃度で供給される。

10

【0074】

工程 b) による溶液に導入される銅前駆体（1種または複数種）の量は、全銅含有率が最終触媒（すなわち、還元工程 e）またはパッシベーション工程 f）が行われるならばパッシベーション工程 f）の終わりに得られる触媒）の全重量に相対する銅元素の重量で 0.5 重量% ~ 15 重量%、好ましくは 0.5 重量% ~ 12 重量%、好ましくは 0.75 重量% ~ 10 重量%、一層より優先的には 1 重量% ~ 9 重量% になるように選ばれる。

20

【0075】

（工程 c）担体を有機化合物と接触させる）

前記担体は、少なくとも 1 つのカルボン酸基、または少なくとも 1 つのアルコール基、または少なくとも 1 つのエステル基、または少なくとも 1 つのアミド基、または少なくとも 1 つのアミン基を含んでいる少なくとも 1 種の有機化合物を含有している少なくとも 1 種の溶液と、前記工程 c) の実施により、当業者に周知のあらゆる方法によって接触させられてよい。これは、（上記の）有機化合物の存在中で調製された本発明による触媒が、このタイプの有機化合物の非存在中で調製された触媒より活性であることがさらに留意されたためである。この効果はニッケル粒子のサイズの減少に関係している。

【0076】

特に、前記工程 c) は、当業者に周知の方法に従って、乾式含浸または過剰含浸によって行われてよい。好ましくは、前記工程 c) は、乾式含浸によって行われ、これは、触媒の担体を、含浸させられるべき担体の細孔容積の 0.25 ~ 1.5 倍の容積の前記溶液と接触させることからなる。

30

【0077】

少なくとも 1 つのカルボン酸基、または少なくとも 1 つのアルコール基、または少なくとも 1 つのエステル基、または少なくとも 1 つのアミド基、または少なくとも 1 つのアミン基を含んでいる少なくとも 1 種の有機化合物を含有している前記溶液は、水性または有機性のも（例えば、メタノールまたはエタノールまたはフェノールまたはアセトンまたはトルエンまたはジメチルスルホキシド（DMSO））であってもよく、または他に、水と少なくとも 1 つの有機溶媒との混合物からなっていてよい。前記有機化合物は、予め、所望の濃度で前記溶液中に少なくとも部分的に溶解させられている。好ましくは、前記溶液は、水性であるか、またはエタノールを含有する。よりなおさら好ましくは、前記溶液は水性である。前記溶液の pH は、酸または塩基の任意の添加によって改変され得るだろう。別の考えられる実施形態では、溶媒は含浸溶液中に存在しなくてもよい。

40

【0078】

工程 c) が乾式含浸または過剰含浸、好ましくは乾式含浸によって行われる実施形態において、少なくとも前記有機化合物を含有している少なくとも 1 種の溶液を担体に含浸させることは、有利には、少なくとも 2 回の含浸サイクルを介して、各サイクルにおいて同一または異なる有機化合物を用いて行われてよい。この場合、各含浸の後に、有利には乾

50

燥と、場合による熱処理とが行われる。

【0079】

有利には、工程c)において導入される前記有機化合物対工程a)において同じく導入されるニッケル元素のモル比は、 $0.01 \sim 5.0 \text{ mol/mol}$ 、好ましくは $0.05 \sim 2.0 \text{ mol/mol}$ 、より優先的には $0.1 \sim 1.5 \text{ mol/mol}$ 、よりなおさら優先的には $0.3 \sim 1.2 \text{ mol/mol}$ である。

【0080】

工程c)による有機化合物は、同一分子内に、複数の同一または異なる、カルボン酸、アルコール、エステル、アミドまたはアミンの有機基を含んでもよい。工程c)による有機化合物は、カルボン酸、アルコール、エステル、アミドまたはアミンの有機基から選ばれる複数種の有機基の組み合わせを含んでもよい。

10

【0081】

(A) 少なくとも1つのカルボン酸基を含んでいる有機化合物)

本発明による1種の実施形態において、有機化合物は、少なくとも1つのカルボン酸基を含む。

【0082】

少なくとも1つのカルボン酸基を含んでいる前記有機化合物は、飽和または不飽和の脂肪族有機化合物または芳香族有機化合物であってよい。好ましくは、飽和または不飽和の脂肪族有機化合物は、1~9個の炭素原子、好ましくは2~7個の炭素原子を含む。好ましくは、芳香族有機化合物は、7~10個の炭素原子、好ましくは7~9個の炭素原子を含む。

20

【0083】

少なくとも1つのカルボン酸基を含んでいる前記飽和または不飽和の脂肪族有機化合物または前記芳香族有機化合物は、モノカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸またはテトラカルボン酸から選ばれてよい。

【0084】

有利には、少なくとも1つのカルボン酸基を含んでいる有機化合物は、エタン二酸(シュウ酸)、プロパン二酸(マロン酸)、ペンタン二酸(グルタル酸)、ヒドロキシ酢酸(グリコール酸)、2-ヒドロキシプロパン酸(乳酸)、2-ヒドロキシプロパン二酸(タルトロン酸)、2-ヒドロキシプロパン-1,2,3-トリカルボン酸(クエン酸)、2,3-ジヒドロキシブタン二酸(酒石酸)、2-オキソプロパン酸(ピルビン酸)または4-オキソペンタン酸(レブリン酸)から選ばれる。

30

【0085】

(B) 少なくとも1つのアルコール基を含んでいる有機化合物)

本発明による別の実施形態では、有機化合物は、少なくとも1つのアルコール基を含む。

【0086】

好ましくは、前記有機化合物は、2~20個の炭素原子、好ましくは2~12個の炭素原子、よりなおさら好ましくは2~8個の炭素原子を含む。

【0087】

有利には、有機化合物は、メタノール、エタノール、フェノール、エチレングリコール、プロパン-1,3-ジオール、ブタン-1,4-ジオール、ペンタン-1,5-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、グリセロール、キシリトール、マンニトール、ソルビトール、ピロカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、平均モル質量が $600 \text{ g/mol}$ 未満であるポリエチレングリコール、グルコース、マンノース、フルクトース、スクロース、マルトースまたはラクトースから選ばれ、その異性体形態のいずれか1つにある。

40

【0088】

(C) 少なくとも1つのエステル基を含んでいる有機化合物)

本発明による別の実施形態では、有機化合物は、少なくとも1つのエステル基を含む。好ましくは、前記有機化合物は、2~20個の炭素原子、好ましくは3~14個の炭素原

50

子、よりなおさら優先的には3～8個の炭素原子を含む。

【0089】

前記有機化合物は、線状または環状または不飽和環状のカルボン酸エステル、または環状または線状の炭酸エステル、または他に線状の炭酸ジエステルから選ばれてよい。カルボン酸環状エステルの場合、前記化合物は - バレロラクトンである。

【0090】

(環中に不飽和を含有している)カルボン酸不飽和環状エステルの場合、化合物はフランまたはピロンまたはそれらの誘導体のいずれか1つ、例えば6-ペンチル - - ピロンであり得る。

【0091】

カルボン酸線状エステルの場合、化合物は、実験式 $RCOOR'$ に対応する単一のエステル基を含んでいる化合物であってよく、ここで、RおよびR'は線状、分枝または環状のアルキル基、または不飽和を含有しているアルキル基、または1つ以上の芳香環によって置換されたアルキル基、またはアリール基であり、各々は1～15個の炭素原子を含有し、同一であっても異なってもよい。R基はまた水素原子Hであり得る。前記有機化合物は、好ましくはラウリン酸メチルである。

【0092】

本発明による別の実施形態において、有機化合物は、少なくとも2つのカルボン酸エステル基を含んでいる化合物であってよい。好ましくは、前記化合物は、コハク酸ジメチルである。

【0093】

本発明による別の実施形態において、有機化合物は、少なくとも1つのカルボン酸エステル基と、アルコール、エーテル、ケトンまたはアルデヒドから選ばれる少なくとも1つの第2の官能基とを含んでいる化合物であってよい。

【0094】

好ましくは、前記化合物はリンゴ酸ジメチルである。

【0095】

有利には、前記有機化合物は、少なくとも1つのカルボン酸エステル基と、少なくとも1つのケトンまたはアルデヒドの基を含む。炭酸環状エステルの場合、化合物は炭酸プロピレンである。炭酸線状エステルの場合、化合物は、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルまたは炭酸ジフェニルから選ばれる。炭酸線状ジエステルの場合、化合物は、二炭酸ジメチル、二炭酸ジエチルまたは二炭酸ジ(tert-ブチル)から選ばれる。

【0096】

(D) 少なくとも1つのアミド基を含んでいる有機化合物)

本発明による別の実施形態において、有機化合物は、非環式アミド基またはアルキル置換基、アリール置換基または不飽和を含むアルキル置換基を含んでもよい環式アミド基から選ばれる少なくとも1つのアミド基を含む。アミド基は、第一級、第二級または第三級のアミドから選ばれ得る。

【0097】

有利には、少なくとも1つのアミド基を含んでいる有機化合物は、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルメタンアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルプロピオンアミド、プロパンアミド、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、 - ラクタム、カプロラクタム、アセチルロイシン、N-アセチルアスパラギン酸、アミノ馬尿酸、N-アセチルグルタミン酸、4-アセトアミド安息香酸、ラクタアミドおよびグリコールアミド、尿素、N-メチル尿素、N,N'-ジメチル尿素、1,1-ジメチル尿素、およびテトラメチル尿素から選ばれ、その異性体のいずれか1つである。

【0098】

(E) 少なくとも1つのアミン基を含んでいる有機化合物)

10

20

30

40

50

本発明による別の実施形態において、有機化合物は、少なくとも1つのアミン基を含む。前記有機化合物は、1～20個の炭素原子、好ましくは1～14個の炭素原子、よりなおさら好ましくは2～8個の炭素原子を含む。

【0099】

本発明による1種の実施形態において、前記有機化合物は、少なくとも1つのアミン基を含んでおり、実験式 $C_xN_yH_z$ に対応し、ここで、 $1 \leq x \leq 20$ 、 $1 \leq y \leq x$ 、 $2 \leq z \leq 2x + 2$ である。より詳細には、有機化合物は、エチレンジアミン、ジアミノヘキサン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラエチルエチレンジアミン、ジエチレントリアミンおよびトリエチレントトラミンから選ばれる。

10

【0100】

本発明による1種の実施形態において、前記有機化合物は、少なくとも1つのアミン基と、少なくとも1つのカルボン酸基とを含む(アミノ酸)。化合物がアミノ酸である場合、それは、好ましくは、アラニン、アルギニン、リジン、プロリン、セリン、スレオニンまたはEDTAから選ばれる。

【0101】

上記の全ての実施形態の中で、有機化合物は、シュウ酸、マロン酸、グリコール酸、乳酸、タルトロン酸、クエン酸、酒石酸、ピルビン酸、レブリン酸、エチレングリコール、プロパン-1,3-ジオール、ブタン-1,4-ジオール、グリセロール、キシリトール、マンニトール、ソルビトール、ジエチレングリコール、グルコース、ガンマ-バレロラクトン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルメタンアミド、2-ピロリドン、 $\gamma$ -ラクタム、ラクトアミド、尿素、アラニン、アルギニン、リジン、プロリン、セリン、EDTAから選ばれる。

20

【0102】

(工程a)、b)およびc)の実施)

本発明によると：

- 工程a)、b)およびc)は、別々に、あらゆる順序で行われる、または
- 工程a)およびc)は、同時に行われ、工程b)は、工程a)およびc)の組合せの前、又はその後に行われる；
- 工程b)およびc)は、同時に行われ、工程a)は、工程b)およびc)の組合せの前またはその後に行われる。

30

【0103】

1種の好ましい実施形態において、工程a)が行われた後に、工程b)および工程c)が同時に行われる。

【0104】

別の好ましい実施形態において、工程a)およびc)が同時に行われ、次いで工程b)が行われる。

【0105】

(工程d)含浸済み担体を乾燥させる)

含浸済み担体を乾燥させる工程d)は、250℃未満、好ましくは150℃～180℃、より優先的には300℃～160℃、一層より優先的には500℃～150℃、一層より優先的には700℃～140℃の温度で、典型的には10分～24時間の期間にわたって行われる。より長い期間は規定外とはされないが、必ずしも何らかの改善をもたらすわけではない。

40

【0106】

乾燥工程は、当業者に知られているあらゆる技術によって行われ得る。それは、有利には、不活性雰囲気下または酸素含有雰囲気下または不活性ガスと酸素の混合物下に行われる。それは、有利には、大気圧または減圧で行われる。好ましくは、この工程は、大気圧で空気または窒素の存在中で行われる。

50

## 【0107】

(乾燥済み触媒の熱処理(任意の工程))

乾燥済み触媒前駆体は、還元工程 e) の前に、250 ~ 1000、好ましくは250 ~ 750 の温度で、典型的には15分~10時間の期間にわたって、不活性雰囲気下または酸素含有雰囲気下に、場合によっては水の存在中で、さらなる熱処理工程を経ることができる。より長い処理時間は規定外とはされないが、必ずしも改善を与えるわけではない。

## 【0108】

用語「熱処理」は、それぞれ、水が存在しない中または水の存在中での温度処理を意味することを意図されている。後者の場合、水蒸気との接触は、大気圧でまたは自発圧力下に行われ得る。水が存在しない中または水が存在する中で、複数回の複合サイクルが行われ得る。このまたはこれらの処理の後に、触媒前駆体は、ニッケルを酸化物の形態、すなわち、NiOの形態で含む。

10

## 【0109】

水が存在する場合、水含有率は、好ましくは、乾燥空気の重量(キログラム)当たり150~900グラム、一層より好ましくは乾燥空気の重量(キログラム)当たり250~650グラムである。

## 【0110】

(工程 e) 還元ガスによる還元)

接触反応器における触媒の使用および水素化方法の実施に先行して、還元処理工程 e) が還元ガスの存在中で行われ、少なくとも部分的に金属形態にあるニッケルを含んでいる触媒が得られる。この工程は、有利には、現場内(in situ)、すなわち、芳香族またはポリ芳香族の化合物の水素化のための反応器への触媒の充填の後に行われる。この処理により、前記触媒を活性化し、金属粒子、特にゼロ価状態のニッケルの粒子を形成することが可能となる。触媒還元処理の現場内の実施により、酸素所持化合物またはCO<sub>2</sub>による触媒のパッシベーションの追加工程をなしで済ますことが可能となる。触媒のパッシベーションは、現場外(ex situ)で、すなわち、芳香族またはポリ芳香族の化合物の水素化のために用いられる反応器の外側で還元処理を行うことによって触媒が調製される場合に必要となるケースである。実際に、還元処理が現場外で行われる場合に、(触媒の輸送および水素化反応器への装填の操作の間に)空気の存在中で触媒の金属性の相を保護し、次いで、触媒を還元する新工程を行うためにパッシベーション工程を行うことが必要である。

20

30

## 【0111】

還元ガスは、好ましくは、水素である。水素は、高純度でまたは混合物(例えば、水素/窒素、水素/アルゴンまたは水素/メタンの混合物)として用いられ得る。水素が混合物として用いられる場合、全ての割合が想定され得る。

## 【0112】

本発明による調製方法の1種の必須の局面によると、前記還元処理が行われる際の温度は、150以上かつ250未満、好ましくは160~230、より優先的には170~220である。還元処理の継続期間は、5分と5時間未満の間、好ましくは10分~4時間、一層より優先的には、10分~110分である。

40

## 【0113】

少なくとも部分的に還元された形態にあるニッケル-銅アロイの存在により、従来技術におけるのよりも厳しくないニッケル活性相を還元するための操作条件を用いることが可能となり、それ故に、芳香族またはポリ芳香族の化合物の水素化を行うことが望ましい反応器内で直接的に還元工程を行うことが可能となる。

## 【0114】

さらに、触媒中の銅の存在により、触媒の良好な活性および触媒の良好な耐用期間を、当該触媒が硫黄を含んでいる炭化水素供給原料と接触して置かれた場合に保護することが可能となる。実際に、ニッケルと比較して、触媒中に存在する銅は、供給原料中に含まれる硫黄含有化合物をより容易に捕捉し、これは活性サイトの不可逆的中毒を制限する。所

50

望の還元温度までの温度上昇は、一般に遅く、例えば  $0.1 \sim 10$  /分、好ましくは  $0.3 \sim 7$  /分に設定される。

【0115】

水素流量は、L/時/グラム（触媒前駆体）で表されて、 $0.01 \sim 100$  L/時/グラム（触媒前駆体）、好ましくは  $0.05 \sim 10$  L/時/グラム（触媒前駆体）、よりなおさら好ましくは  $0.1 \sim 5$  L/時/グラム（触媒前駆体）である。

【0116】

（（工程 f）パッシベーション（任意））

本発明による方法により調製された触媒は、有利には、硫黄含有化合物によるパッシベーション工程を経ることができ、これにより、触媒の選択性を改善し、かつ新触媒の始動の間の熱暴走を回避することが可能となる。パッシベーションは、一般に、硫黄含有化合物によって、新触媒上に存在するニッケルの最も猛毒性の活性サイトを不可逆的に毒すること、それ故に、その選択性に利益となる触媒の活性を弱めることからなる。パッシベーション工程は、当業者に知られている方法を用いて行われる。

10

【0117】

硫黄含有化合物によるパッシベーション工程は、一般に、 $20 \sim 350$ 、好ましくは  $40 \sim 200$  の温度で、 $10 \sim 240$  分にわたって行われる。硫黄含有化合物は、例えば、以下の化合物から選ばれる：チオフェン、チオファン、アルキルモノスルフィド、例えば、ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、ジプロピルスルフィドおよびプロピルメチルスルフィド、あるいはまた式  $\text{HO}-\text{R}_1-\text{S}-\text{S}-\text{R}_2-\text{OH}$  の有機ジスルフィド、例えば式  $\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OH}$  のジチオジエタノール（しばしば DEODS と称される）。硫黄含有率は、一般に、触媒の全重量に相対する前記元素の重量で  $0.1$  重量%  $\sim 2$  重量% である。

20

【0118】

本発明による 1 種の実施形態において、触媒の調製は、現場外で、すなわち選択的水素化または芳香族化合物の水素化のための方法の反応ユニットに触媒を装填する前に行われる。

【0119】

（選択的水素化方法）

本発明による方法により得られた触媒は、 $300$  以下の最終沸点を有している炭化水素化合物中に含有される分子当たり少なくとも 2 個の炭素原子を含有しているポリ不飽和化合物、例えばジオレフィン化合物および/またはアセチレン化合物および/またはスチレン化合物としても知られているアルケニル芳香族化合物の選択的水素化のための方法において用いられ得る。本方法は、本説明における上記の調製方法によって得られた触媒の存在中に行われ得、その際の温度は、 $0 \sim 300$  であり、その際の圧力は、 $0.1 \sim 10$  MPa であり、本方法が液相で行われる場合にはその際の水素 /（水素化されるべきポリ不飽和化合物）のモル比は、 $0.1 \sim 10$  であり、その際の毎時空間速度は  $0.1 \sim 200$   $\text{h}^{-1}$  であり、または、本方法が気相で行われる場合にはその際の水素 /（水素化されるべきポリ不飽和化合物）のモル比は、 $0.5 \sim 1000$  であり、その際の毎時空間速度は、 $100 \sim 40000$   $\text{h}^{-1}$  である。

30

40

【0120】

モノ不飽和有機化合物、例えば、エチレンおよびプロピレンは、ポリマー、プラスチックおよび付加価値を有する他の化学製品の製造の根源のところにある。これらの化合物は、天然ガス、ナフサまたはガスオイルであって、水蒸気分解または接触分解の方法によって処理されたものから得られる。これらの方法は、高い温度で行われ、望みのモノ不飽和化合物に加えて、ポリ不飽和有機化合物、例えば、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-ブタジエンおよび 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、および他のポリ不飽和化合物であって、その沸点が  $\text{C}5+$  フラクション（少なくとも 5 個の炭素原子を有している炭化水素ベースの化合物）に対応するもの、特に、ジオレフィンまたはスチレンまたはインデンの化合物を生じさ

50

せる。これらのポリ不飽和化合物は、高度に反応性であり、ポリマー化ユニットにおいて副反応をもたらす。それ故に、これらのフラクションの経済的な使用をなす前にそれらを除去することが必要である。

【0121】

選択的水素化は、これらの炭化水素供給原料から不要なポリ不飽和化合物を特に除去するように開発された主要な処理である。それにより、ポリ不飽和化合物の完全な飽和およびそれ故の対応するアルカンまたはナフテンの形成を回避しながらポリ不飽和化合物を対応するアルケンまたは芳香族化合物へ転化させることが可能となる。供給原料として用いられる水蒸気分解ガソリンの場合、選択的水素化により、芳香環の水素化を回避しながらアルケニル芳香族化合物を選択的に水素化して芳香族化合物を与えることも可能となる。

10

【0122】

選択的水素化方法において処理される炭化水素供給原料は、300 以下の最終沸点を有し、分子当たり少なくとも2個の炭素原子を含有し、少なくとも1種のポリ不飽和化合物を含む。用語「ポリ不飽和化合物 (polyunsaturated compounds)」は、少なくとも1つのアセチレン基および/または少なくとも1つのジエン基および/または少なくとも1つのアルケニル芳香族基を含んでいる化合物を意味することを意図される。

【0123】

より詳細には、供給原料は、水蒸気分解C2フラクション、水蒸気分解C2 - C3フラクション、水蒸気分解C3フラクション、水蒸気分解C4フラクション、水蒸気分解C5フラクションおよび熱分解ガソリンまたはC5 + フラクションとしても知られている水蒸気分解ガソリンからなる群から選択される。

20

【0124】

水蒸気分解C2フラクションは、本発明による選択的水素化方法の実施のために有利に用いられるものであり、このものは、例えば、以下の組成を呈する：40重量% ~ 95重量%のエチレンおよび0.1重量% ~ 5重量%程度のアセチレン、残部は本質的にエタンおよびメタンである。いくつかの水蒸気分解C2フラクションにおいて、0.1重量% ~ 1重量%のC3化合物が存在してもよい。

【0125】

水蒸気分解C3フラクションは、選択的水素化方法の実施のために有利に用いられるものであり、このものは、例えば、以下の平均組成を呈する：90重量%程度のプロピレンおよび1重量% ~ 8重量%程度のプロパジエンおよびメチルアセチレン、残部は本質的にプロパンである。いくつかのC3フラクションにおいて、0.1重量% ~ 2重量%のC2化合物およびC4化合物が存在してもよい。

30

【0126】

C2 - C3フラクションも、選択的水素化方法の実施のために有利に用いられ得る。それは、例えば、以下の組成を呈する：0.1重量% ~ 5重量%程度のアセチレン、0.1重量% ~ 3重量%程度のプロパジエンおよびメチルアセチレン、30重量%程度のエチレンおよび5重量%程度のプロピレン、残部は本質的にメタン、エタンおよびプロパンである。この供給原料は、0.1重量% ~ 2重量%のC4化合物を含有してもよい。

【0127】

水蒸気分解C4フラクションは、選択的水素化方法の実施のために有利に用いられるものであり、このものは、例えば、以下の重量による平均組成を呈する：1重量%のブタン、46.5重量%のブテン、51重量%のブタジエン、1.3重量%のビニルアセチレンおよび0.2重量%のブチン。いくつかのC4フラクションにおいて、0.1重量% ~ 2重量%のC3化合物およびC5化合物が存在してもよい。

40

【0128】

水蒸気分解C5フラクションは、選択的水素化方法の実施のために有利に用いられるものであり、このものは、例えば、以下の組成を呈する：21重量%のペンタン、45重量%のペンテンおよび34重量%のペンタジエン。

【0129】

50

水蒸気分解ガソリンまたは熱分解ガソリンは、選択的水素化方法の実施のために有利に用いられるものであり、このものは、炭化水素フラクションであって、その沸点が一般的に0～300、好ましくは10～250であるものに対応する。前記水蒸気分解ガソリン中に存在する水素化されるべきポリ不飽和型炭化水素は、特に、ジオレフィン化合物（ブタジエン、イソプレン、シクロペンタジエン、その他）、スチレン化合物（スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、その他）およびインデン化合物（インデン、その他）である。水蒸気分解ガソリンは、一般的に、C5-C12フラクションを、痕跡量のC3、C4、C13、C14およびC15（例えば、これらのフラクションのそれぞれについて0.1重量%～3重量%）とともに含む。例えば、熱分解ガソリンから形成された供給原料は、一般に、以下のような組成を有する：5重量%～30重量%の飽和化合物（パラフィンおよびナフテン）、40重量%～80重量%の芳香族化合物、5重量%～20重量%のモノオレフィン、5重量%～40重量%のジオレフィンおよび1重量%～20重量%のアルケニル芳香族化合物、これらの化合物を合わせて100%である。それは、0～1000重量ppmの硫黄、好ましくは0～500重量ppmの硫黄も含有する。

#### 【0130】

好ましくは、選択的水素化方法により処理されるポリ不飽和型炭化水素供給原料は、水蒸気分解C2フラクションまたは水蒸気分解C2-C3フラクションまたは水蒸気分解ガソリンである。

#### 【0131】

選択的水素化方法は、モノ不飽和炭化水素を水素化することなく、水素化されるべき前記供給原料中に存在する前記ポリ不飽和型炭化水素を除去することに目標が置かれる。例えば、前記供給原料がC2フラクションである場合、選択的水素化方法は、アセチレンを選択的に水素化することに目標が置かれる。前記供給原料がC3フラクションである場合、選択的水素化方法は、プロパジエンおよびメチルアセチレンを選択的に水素化することに目標が置かれる。C4フラクションの場合、目的は、ブタジエン、ビニルアセチレン（vinylacetylene：VAC）およびブチンを除去することにある；C5フラクションの場合、目的は、ペンタジエンを除去することにある。前記供給原料が水蒸気分解ガソリンである場合、選択的水素化方法は、処理されるべき前記供給原料中に存在する前記ポリ不飽和型炭化水素を選択的に水素化して、ジオレフィン化合物が特に水素化されてモノオレフィンを与えるようかつ芳香環の水素化を回避しながらスチレンおよびインデンの化合物が特に水素化されて対応する芳香族化合物を与えるようにすることに目標が置かれる。

#### 【0132】

選択的水素化方法の技術的な実施は、例えば、ポリ不飽和炭化水素供給原料および水素の少なくとも1基の固定床反応器への上昇流または下降流としての注入によって行われる。前記反応器は、等温タイプのもまたは断熱タイプのものであってよい。断熱の反応器が好ましい。ポリ不飽和炭化水素供給原料は、有利には、選択的水素化反応が行われた前記反応器に由来する流出物を、反応器の入口と出口との間に位置する、反応器の種々のポイントに、1回または複数回再注入することによって希釈され得、反応器中の温度勾配が制限される。選択的水素化方法の技術的な実施は、有利には、反応蒸留塔または反応器-交換器またはスラリータイプの反応器における少なくとも前記担持型触媒の移植によっても行われ得る。水素の流れは、水素化されるべき供給原料と同時におよび/または反応器の1個のまたは複数個の異なるポイントにおいて導入されてよい。

#### 【0133】

水蒸気分解C2、C2-C3、C3、C4、C5およびC5+フラクションの選択的水素化は、気相または液相で、好ましくは、C3、C4、C5およびC5+フラクションでは液相で、C2およびC2-C3フラクションでは気相で行われ得る。液相反応により、エネルギーコストを低減させかつ触媒のサイクル期間を増大させることが可能となる。

#### 【0134】

一般的に、分子当たり少なくとも2個の炭素原子を含有しているポリ不飽和化合物を含有し、かつ、300以下の最終沸点を有している炭化水素供給原料の選択的水素化が行

10

20

30

40

50

われる際の温度は、 $0 \sim 300$  であり、その際の圧力は、 $0.1 \sim 10$  MPa であり、液相で行われる方法について、その際の水素 / (水素化されるべきポリ不飽和化合物) のモル比は、 $0.1 \sim 10$  であり、その際の毎時空間速度 H S V (供給原料の容積による流量対触媒の容積の比として定義される) は、 $0.1 \sim 200$   $h^{-1}$  であり、または、気相で行われる方法についてその際の水素 / (水素化されるべきポリ不飽和化合物) のモル比は、 $0.5 \sim 1000$  であり、その際の毎時空間速度 H S V は、 $100 \sim 40000$   $h^{-1}$  である。

【0135】

1 種の実施形態において、選択的水素化方法が行われ、供給原料がポリ不飽和化合物を含んでいる水蒸気分解ガソリンである場合、(水素) / (水素化されるべきポリ不飽和化合物) のモル比は、一般的に  $0.5 \sim 10$ 、好ましくは  $0.7 \sim 5.0$ 、よりなおさら好ましくは  $1.0 \sim 2.0$  であり、温度は、 $0 \sim 200$ 、好ましくは  $20 \sim 200$ 、よりなおさら好ましくは  $30 \sim 180$  であり、毎時空間速度 (H S V) は、一般的に  $0.5 \sim 100$   $h^{-1}$ 、好ましくは  $1 \sim 50$   $h^{-1}$  であり、圧力は、一般的に  $0.3 \sim 8.0$  MPa、好ましくは  $1.0 \sim 7.0$  MPa、よりなおさら好ましくは  $1.5 \sim 4.0$  MPa である。

10

【0136】

より優先的には、選択的水素化方法が行われ、供給原料がポリ不飽和化合物を含んでいる水蒸気分解ガソリンである場合、水素 / (水素化されるべきポリ不飽和化合物) のモル比は、 $0.7 \sim 5.0$  であり、温度は、 $20 \sim 200$  であり、毎時空間速度 (H S V) は、一般的に、 $1 \sim 50$   $h^{-1}$  であり、圧力は、 $1.0 \sim 7.0$  MPa である。

20

【0137】

よりなおさら優先的には、選択的水素化方法が行われ、供給原料がポリ不飽和化合物を含んでいる水蒸気分解ガソリンである場合、水素 / (水素化されるべきポリ不飽和化合物) のモル比は、 $1.0 \sim 2.0$  であり、温度は、 $30 \sim 180$  であり、毎時空間速度 (H S V) は、一般的に  $1 \sim 50$   $h^{-1}$  であり、圧力は、 $1.5 \sim 4.0$  MPa である。

【0138】

水素流量は、ポリ不飽和化合物の全てを理論的に水素化しかつ反応器出口において水素の過剰を維持するようその十分な量を利用可能とするように調節される。

【0139】

別の実施形態において、選択的水素化方法が行われ、供給原料が水蒸気分解 C 2 フラクションおよび / または水蒸気分解 C 2 - C 3 フラクションであって、ポリ不飽和化合物を含んでいるものである場合、(水素) / (水素化されるべきポリ不飽和化合物) のモル比は、一般的に  $0.5 \sim 1000$ 、好ましくは  $0.7 \sim 800$  であり、温度は、 $0 \sim 300$ 、好ましくは  $15 \sim 280$  であり、毎時空間速度 (H S V) は、一般的に  $100 \sim 40000$   $h^{-1}$ 、好ましくは  $500 \sim 30000$   $h^{-1}$  であり、圧力は、一般的に  $0.1 \sim 6.0$  MPa、好ましくは  $0.2 \sim 5.0$  MPa である。

30

【0140】

(芳香族化合物水素化方法)

本発明による方法により得られる触媒は、最終沸点が  $650$  以下、一般に  $20 \sim 650$ 、好ましくは  $20 \sim 450$  である炭化水素原料中に含有される少なくとも 1 種の芳香族またはポリ芳香族の化合物の水素化のための方法において用いられ得る。少なくとも 1 種の芳香族またはポリ芳香族の化合物を含有している前記炭化水素原料は、以下の石油または石油化学のフラクションから選ばれ得る：接触改質からのリフォーマート、ケロセン、軽質ガスオイル、重質ガスオイル、分解蒸留物 (cracking distillates)、例えば、F C C リサイクルオイル、コーキングユニットガスオイルまたは水素化分解蒸留物。

40

【0141】

水素化方法において処理される炭化水素供給原料中に含有される芳香族またはポリ芳香族の化合物の含有率は、一般的に  $0.1 \sim 80$  重量%、好ましくは  $1 \sim 50$  重量%、特に好ましくは  $2 \sim 35$  重量% であり、百分率は、炭化水素供給原料の全重量をベースとする

50

。前記炭化水素供給原料中に存在する芳香族化合物は、例えば、ベンゼンまたはアルキル芳香族化合物、例えば、トルエン、エチルベンゼン、*o*-キシレン、*m*-キシレンまたは*p*-キシレン、あるいはまた、複数の芳香環を有している芳香族化合物（ポリ芳香族化合物）、例えば、ナフタレンである。

**【0142】**

供給原料の硫黄または塩素の含有率は、一般的に、硫黄または塩素の重量で5000重量ppm未満、好ましくは100重量ppm未満、特に好ましくは10重量ppm未満である。

**【0143】**

芳香族またはポリ芳香族の化合物の水素化のための方法の技術的な実施は、例えば、炭化水素供給原料および水素の少なくとも1基の固定床反応器への上昇流または下降流としての注入によって行われる。前記反応器は、等温タイプのものまたは断熱タイプのものであってよい。断熱の反応器が好ましい。炭化水素供給原料は、有利には、反応器の入口と出口との間に位置する、反応器の種々のポイントにおける、芳香族化合物の水素化のための反応が行われた前記反応器に由来する流出物の1回または複数回の再注入によって希釈されてよく、反応器中の温度勾配が制限される。芳香族化合物の水素化のための方法の技術的な実施は、有利には、反応蒸留塔または反応器-交換器またはスラリータイプの反応器における少なくとも前記担持型触媒の移植によって行われてもよい。水素の流れは、水素化されるべき供給原料と同時におよび/または反応器の1個または複数個の異なるポイントのところで導入されてよい。

10

20

**【0144】**

芳香族またはポリ芳香族の化合物の水素化は、気相または液相で行われてよく、好ましくは、液相で行われる。一般的には、芳香族またはポリ芳香族の化合物の水素化が行われる際の温度は、30～350、好ましくは50～325であり、その際の圧力は、0.1～20MPa、好ましくは0.5～10MPaであり、その際の水素/(水素化されるべき芳香族化合物)のモル比は、0.1～10であり、その際の毎時空間速度HSVは、0.05～50h<sup>-1</sup>、好ましくは0.1～10h<sup>-1</sup>であり、炭化水素供給原料は、芳香族またはポリ芳香族の化合物を含有し、650以下、一般的には20～650、好ましくは20～450の最終沸点を有する。

**【0145】**

水素流量は、芳香族化合物の全てを理論的に水素化しかつ反応器出口のところで過剰の水素を維持するのにその十分な量を利用可能なものとするように調節される。

30

**【0146】**

芳香族またはポリ芳香族の化合物の転化率は、炭化水素供給原料中に含有される芳香族またはポリ芳香族の化合物の一般的に20mol%超、好ましくは40mol%超、より好ましくは80mol%超、特に好ましくは90mol%超である。転化率は、炭化水素供給原料中と生成物中との芳香族またはポリ芳香族の化合物の全モルの間の差を炭化水素供給原料中の芳香族またはポリ芳香族の化合物の全モルで除算することによって計算される。

**【0147】**

本方法の具体的な代替の形態によると、炭化水素供給原料、例えば、接触改質ユニットに由来するリフォーマートのベンゼンの水素化のための方法が行われる。前記炭化水素供給原料中のベンゼン含有率は、一般的に0.1～40重量%、好ましくは0.5～35重量%、特に好ましくは2～30重量%であり、重量百分率は、炭化水素供給原料の全重量をベースとする。

40

**【0148】**

供給原料の硫黄または塩素の含有率は、一般的にそれぞれ硫黄または塩素の重量で10重量ppm未満、好ましくは2重量ppm未満である。

**【0149】**

炭化水素供給原料中に含有されるベンゼンの水素化は、気相または液相で行われてよい

50

が、好ましくは、液相で行われる。それが液相で行われる場合、溶媒が存在してよく、例えば、シクロヘキサン、ヘプタンまたはオクタンである。一般的に、ベンゼンの水素化が行われる際の温度は、 $30 \sim 250$ 、好ましくは $50 \sim 200$ 、より好ましくは $80 \sim 180$ であり、その際の圧力は、 $0.1 \sim 10 \text{ MPa}$ 、好ましくは $0.5 \sim 4 \text{ MPa}$ であり、その際の水素 / (ベンゼン) のモル比は、 $0.1 \sim 10$ であり、その際の毎時空間速度 H S V は、 $0.05 \sim 50 \text{ h}^{-1}$ 、好ましくは $0.5 \sim 10 \text{ h}^{-1}$ である。

【0150】

ベンゼンの転化率は、一般的に $50 \text{ mol} \%$ 超、好ましくは $80 \text{ mol} \%$ 超、より好ましくは $90 \text{ mol} \%$ 超、特に好ましくは $98 \text{ mol} \%$ 超である。

【0151】

本発明は、ここから以降、以下の実施例によって例証されることになるが、これらは、決して限定するものではない。

【0152】

(実施例)

下記の実施例において言及される触媒の全てについて、担体は、アルミナ A であり、これが有している比表面積は、 $80 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、細孔容積は、 $0.7 \text{ mL} / \text{g}$ であり、細孔中位径は、 $12 \text{ nm}$ である。

【0153】

(実施例 1 : Ni 前駆体の水溶液の調製)

触媒 A の調製のために用いられる Ni 前駆体の水溶液 (溶液 S 1) の調製を、硝酸ニッケル (NiNO<sub>3</sub>、供給業者 Strem Chemicals (登録商標))  $43.5 \text{ g}$  を  $13 \text{ mL}$  の容積の蒸留水中に溶解させることによって行う。溶液 S 1 を得る。この溶液 S 1 の Ni 濃度は溶液の容積 (リットル) 当たり Ni  $350 \text{ g}$  である。

【0154】

(実施例 2 : 有機化合物を伴う Ni 前駆体の水溶液の調製)

触媒 B ~ G の調製のために用いられる Ni 前駆体の水溶液 (溶液 S 2) の調製を、硝酸ニッケル (NiNO<sub>3</sub>、供給業者 Strem Chemicals (登録商標))  $43.5 \text{ g}$  およびマロン酸 (CAS 141-82-2 ; 供給元 Fluka (登録商標)) を  $13 \text{ mL}$  の容積の蒸留水中に溶解させることによって行う。添加物 / Ni のモル比は、 $0.5$  である。溶液 S 2 を得る。この溶液 S 2 の Ni 濃度は溶液の容積 (リットル) 当たり Ni  $350 \text{ g}$  である。

【0155】

(実施例 3 : NiCu アロイ (5% Ni) の前駆体の水溶液の調製)

触媒 C、D、E、および G の調製のために用いられる Ni 前駆体の水溶液 (溶液 S 3) の調製を、硝酸ニッケル (NiNO<sub>3</sub>、供給業者 Strem Chemicals (登録商標))  $14.5 \text{ g}$  を  $13 \text{ mL}$  の容積の蒸留水中に溶解させることによって行う。溶液を得る。この溶液の Ni 濃度は、溶液の容積 (リットル) 当たり Ni  $116.6 \text{ g}$  である。次いで、硝酸銅前駆体を加え、実施例に従い Ni / Cu のモル比 1 (触媒 C ~ F) および 2 (触媒 G) を特に有するようになる。溶液 S 3 を得る。それにより、NiCu アロイの前駆体を導入することが可能となり、最終触媒に相対する Ni の重量含有率は、約 5 重量% である。

【0156】

この溶液を、最終触媒 (触媒 F) に相対して 2 重量% の Ni を含有しているアロイを得るように適合させる。

【0157】

(実施例 4 : 触媒 A (本発明に合致していない) の調製)

実施例 1 において調製された溶液 S の乾式含浸を、アルミナ A  $10 \text{ g}$  上に行う。このようにして得られた固体を、続いて、オーブン中  $120$  で終夜乾燥させ、次いで、 $1 \text{ L} / \text{h} / \text{g}$  (触媒) の乾燥空気の流れ下に  $450$  で 2 時間にわたって焼成する。このようにして調製された焼成済み触媒は、アルミナ上に担持された触媒の全重量に相対して 15 重量% のニッケル元素を含有する。

【0158】

10

20

30

40

50

この実施例および下記の全ての実施例において用いられる乾燥空気は、空気の重量（キログラム）当たり5グラム未満の水を含有している。

【0159】

次いで、触媒前駆体を、下記の実施例11に記載される条件下に還元する。

【0160】

（実施例5：触媒B（本発明に合致していない）の調製）

実施例2において調製された溶液S2の乾式含浸を、アルミナA10g上に行う。このようにして得られた固体を、続いて、オーブン中120℃で終夜乾燥させ、次いで、1L/h/g（触媒）の空気の流れ下に450℃で2時間にわたって焼成する。このようにして調製された焼成済み触媒は、アルミナ上に担持された触媒の全重量に相対して15重量%のニッケル元素を含有する。

10

【0161】

次いで、触媒前駆体を、下記の実施例11に記載される条件下に還元する。

【0162】

（実施例6：触媒C（本発明に合致していない）の調製）

実施例2および3において調製された溶液S2および溶液S3の同時含浸を、アルミナA10g上に行う。このようにして得られた固体を、続いて、オーブン中120℃で終夜乾燥させ、次いで、1L/h/g（触媒）の空気の流れ下に450℃で2時間にわたって焼成する。

【0163】

20

次いで、触媒前駆体を、下記の実施例11に記載される条件下に還元する。

【0164】

（実施例7：触媒D（本発明に合致する）の調製）

溶液S2の乾式含浸を、アルミナA10g上に行い、最終触媒の全重量に相対して単独Ni15%を得る。このようにして得られた固体を、続いて、オーブン中120℃で終夜乾燥させ、次いで、1L/h/g（触媒）の空気の流れ下に450℃で2時間にわたって焼成する。次に、溶液S3（目標が置かれたNi/Cuモル比=3）の乾式含浸を触媒前駆体上に行う。この実施例において目標が置かれたNi含有率は、最終触媒の重量に相対してNi5重量%である。このようにして得られた固体を、続いて、オーブン中120℃で終夜乾燥させ、次いで、1L/h/g（触媒）の空気の流れ下に450℃で2時間にわたって焼成する。

30

【0165】

次いで、触媒前駆体を、下記の実施例11に記載される条件下に還元する。

【0166】

（実施例8：触媒E（本発明に合致する）の調製）

溶液S3（目標が置かれたNi/Cuモル比=3）の乾式含浸を、アルミナA上に行う。この実施例において目標が置かれたNi含有率は、最終触媒の重量に相対してNi5重量%である。このようにして得られた固体を、続いて、オーブン中120℃で終夜乾燥させ、次いで、1L/h/g（触媒）の空気の流れ下に450℃で2時間にわたって焼成する。次に、溶液S2の乾式含浸を触媒前駆体上に行い、最終触媒の全重量に相対して単独Ni15%を得る。このようにして得られた固体を、続いて、オーブン中120℃で終夜乾燥させ、次いで、1L/h/g（触媒）の空気の流れ下に450℃で2時間にわたって焼成する。

40

【0167】

次いで、触媒前駆体を、下記の実施例11に記載される条件下に還元する。

【0168】

（実施例9：触媒F（本発明に合致する）の調製）

溶液S2の乾式含浸を、アルミナA上に行い、最終触媒の全重量に相対して単独Ni15%を得る。このようにして得られた固体を、続いて、オーブン中120℃で終夜乾燥させ、次いで、1L/h/g（触媒）の空気の流れ下に450℃で2時間にわたって焼成す

50

る。次に、実施例 3 において調製・適合された溶液 S 3 の乾式含浸を触媒前駆体上に行う。この実施例において目標が置かれた Ni 含有率は、最終触媒の重量に相対して Ni 2 重量 % である。目標とされた Ni / Cu 比は、3 である。このようにして得られた固体を、続いて、オープン中 120 で終夜乾燥させ、次いで、1 L / h / g (触媒) の空気の流れ下に 450 で 2 時間にわたって焼成する。

【0169】

次いで、触媒前駆体を、下記の実施例 11 に記載される条件下に還元する。

【0170】

(実施例 10 : 触媒 G (本発明に合致する) の調製)

溶液 S 2 の乾式含浸を、アルミナ A 上に行い、最終触媒の全重量に相対して単独 Ni 15 % を得る。このようにして得られた固体を、続いて、オープン中 120 で終夜乾燥させ、次いで、1 L / h / g (触媒) の空気の流れ下に 450 で 2 時間にわたって焼成する。次に、実施例 3 において調製された溶液 S 3 の乾式含浸を触媒前駆体上に行う。この実施例において目標が置かれた Ni 含有率は、最終触媒の重量に相対して Ni 2 重量 % である。目標が置かれた Ni / Cu モル比は、1 である。このようにして得られた固体を、続いて、オープン中 120 で終夜乾燥させ、次いで、1 L / h / g (触媒) の空気の流れ下に 450 で 2 時間にわたって焼成する。

【0171】

次いで、触媒前駆体を、下記の実施例 11 に記載される条件下に還元する。

【0172】

(実施例 11 : 特徴付け)

全ての触媒は、含浸の間に目標とされる含有率、すなわち、触媒の全重量に相対して 15 % のニッケル元素 (蛍光 X 線により特徴付けられる)、および加えられる銅の % (蛍光 X 線により特徴付けられる) を含む。

【0173】

焼成とその後の還元工程の後に得られたアロイの量を粉末状の触媒のサンプル上の X 線回折 (XRD) 分析により決定した。

【0174】

還元工程の後に得られた金属の形態にあるニッケルの量を、粉末状の触媒のサンプル上の X 線回折 (XRD) 分析により決定した。還元工程の間と XRD による特徴付けの継続期間中に、触媒は決して外気に戻らない。回折パターンを、銅の K<sub>1</sub> 放射線 ( $\lambda = 1.5406$ ) による従来の粉末法を用いた回折計による放射線結晶学的分析によって得る。

【0175】

還元度を、分析された触媒の各サンプルのディフラクトグラムのもとの 52° 付近に位置する Ni<sup>0</sup> のラインの面積を計算し、次いで、52° のところのラインの下で可及的に速く周囲温度に達して存在する、アルミナに起因するシグナルを減算することによって計算した。

【0176】

下記の表 1 は、170 での 90 分にわたる水素流れ下の還元工程の後に XRD によって特徴付けられる全ての触媒 A ~ G についてのニッケル金属 Ni<sup>0</sup> の還元度あるいは他にニッケル金属 Ni<sup>0</sup> の含有率 (活性なニッケル、すなわち、アロイを構成しないニッケルの全重量に相対する重量 % として表される) を照合したものである。これらの値を、従来の還元工程 (すなわち、水素流下で 400 の温度で 15 時間にわたる水素の流れ下の還元) 後の触媒 A (Ni 単独) について得られた還元度とも比較した。

【0177】

デルタおよびシータの形態にあるアルミナおよび大きい CuO および NiO のラインを周囲温度で、焼成後の全ての銅・ニッケル含有触媒上に検出する。

【0178】

還元後、Ni<sub>0.76</sub>Cu<sub>0.24</sub> の形態にあるアロイに対応するラインを、還元の後さらに検出する。

10

20

30

40

50

## 【0179】

還元力の度合いおよびしたがってNi<sup>0</sup>の形成を評価するために、約52°2θに位置しているNi<sup>0</sup>のラインの面積を、全てのディフラクトグラム上で、周囲温度に達してできるだけすぐに52°のところのラインの下に存在する、アルミナに起因するシグナルを減算することによって測定する。それ故に、還元後に結晶化したNi<sup>0</sup>の相対的な割合(%)を決定することは可能である。

## 【0180】

下記の表1は、170℃での90分にわたる水素流下の還元後にXRDによって特徴付けられる全ての触媒についての還元力の度合いまたはNi<sup>0</sup>含有率を要約する。これらの値を、従来の還元工程(すなわち、400℃の温度での15時間にわたる水素流下の還元)後の触媒A(単独Ni)について得られた還元度とも比較した。

## 【0181】

【表1】

表1

触媒	最終の還元	1回目の含浸 のNi含有率 (重量%)	2回目の含浸 のNi含有率 (重量%)	Ni/Cu モル比	粒子の サイズ (nm)	還元後の 単独Ni <sup>0</sup> の 割合(XRD) (%)
A (比較)	400℃, 15時間	15	-	-	14	80
A (比較)	170℃, 90分	15	-	-	14	0*
B (比較)	170℃, 90分	15	-	-	2	0*
C (比較)	170℃, 90分	単一の含浸 S2+S3		3	10	0**
D (発明)	170℃, 90分	15	5	3	2	90
E (発明)	170℃, 90分	5	15	3	2	95
F (発明)	170℃, 90分	15	2	3	2	90
G (発明)	170℃, 90分	15	5	1	2	95

\* Ni<sup>0</sup>の形態にあるニッケル

\*\* アロイの形態にあるニッケル

## 【0182】

触媒A(15%単独Ni/アルミナ)について、ニッケル還元力の度合いは、触媒B~Eについてと全く同一の水素下の還元処理の後に、0%である。酸化ニッケルのNi<sup>2+</sup>への還元を80%程度とするために400℃で還元することが必要である。

## 【0183】

溶液S2およびS3の同時含浸によって調製された触媒Cは、XRDによると、単独NiCuアロイを有し、単独Ni<sup>0</sup>の活性相はない。

## 【0184】

Ni/Cu比3（触媒D、E、F）または1（触媒G）でのニッケル含有率2%（触媒F）または5%（触媒D、E、G）を有する溶液S3のニッケルの後含浸または前含浸も、触媒の端部において90%程度の酸化ニッケルのNi<sup>0</sup>への還元を可能とする。

## 【0185】

（実施例12：触媒試験：スチレンおよびイソプレンを含有している混合物の選択的水素化における性能（A<sub>HYD1</sub>））

上記の実施例において記載された触媒A～Gを、スチレンおよびイソプレンを含有している混合物の選択的水素化のための反応に関して試験する。

## 【0186】

選択的に水素化されるべき供給原料の組成は、以下の通りである：8重量%のスチレン（供給元Sigma Aldrich（登録商標）、純度99%）、8重量%のイソプレン（供給元Sigma Aldrich（登録商標）、純度99%）および84重量%のn-ヘプタン（溶媒）（供給元VWR（登録商標）、純度>99% Chromanorm（登録商標）HPLC）。この組成は、反応混合物の当初組成に対応している。モデル分子のこの混合物は、熱分解ガソリンの典型である。

## 【0187】

選択的水素化反応を500mLステンレス鋼オートクレーブにおいて行う。このオートクレーブは、磁氣的に駆動されるメカニカルスターラーを備えており、かつ、100bar（10MPa）の最大圧力および5～200の温度の下に操作することができる。

## 【0188】

n-ヘプタン（供給元VWR（登録商標）、純度>99% Chromanorm HPLC）214mLおよび3mLの量の触媒をオートクレーブに加える。オートクレーブを閉にし、パージする。次いで、オートクレーブを、水素35bar（3.5MPa）下に加圧する。触媒を最初に170で90分にわたって1L/h/gの水素流下に（温度上昇勾配は1/分である）触媒A～G（ここでは1種の実施形態による本発明による調製方法の工程e）に対応する）について現場内還元する。次いで、オートクレーブを30に等しい試験温度とした。時間t=0の時点で、スチレン、イソプレン、n-ヘプタン、ペンタンチオールおよびチオフェンを含有している混合物約30gをオートクレーブに導入する。反応混合物は、そこで、上記の組成を有し、1600rpmで撹拌を開始する。オートクレーブにおいて、反応器の上流に置かれたストレージシリンダを用いて圧力を35bar（3.5MPa）のところで一定に維持する。

## 【0189】

別の試験を触媒Aについて行ったが、触媒還元温度は15時間にわたって400であった。

## 【0190】

反応の進行を、反応媒体から一定時間間隔でサンプルを取るによってモニタリングする：スチレンは、水素化されてエチルベンゼンを与え、芳香環の水素化はなく、イソプレンは、水素化されてメチルブテンを与える。反応が必要より長く延長されるならば、メチルブテンは、次はそれら自体が水素化されて、イソペンタンを与える。水素消費も、反応器の上流に位置するストレージシリンダ中の圧力における低減によって経時でモニタリングする。触媒活性を分当たりかつNiの重量（グラム）当たりの消費されたH<sub>2</sub>のモルで表す。

## 【0191】

触媒A～Gについて測定された触媒活性を下記の表2に記録する。それらは、従来の還元条件下に（400の温度で15時間にわたって水素流下に）調製された触媒Aについて測定された触媒活性（A<sub>HYD1</sub>）に関連づけられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 9 2 】

( 実施例 1 3 : 触媒試験 : トルエンの水素化における性能 ( A H Y D 2 ) )

上記の実施例に記載された触媒 A ~ G を、トルエンの水素化のための反応に関しても試験する。

## 【 0 1 9 3 】

選択的水素化反応を実施例 1 0 において記載されたものと同じのオートクレーブにおいて行う。

## 【 0 1 9 4 】

n - ヘプタン ( 供給元 V W R ( 登録商標 ) 、純度 > 9 9 % Chromanorm HPLC ) 2 1 4 m L および 3 m L の量の触媒をオートクレーブに加える。オートクレーブを閉にし、パージする。次いで、オートクレーブを、水素 3 5 b a r ( 3 . 5 M P a ) 下に加圧する。触媒を最初に 1 7 0 で 9 0 分にわたって 1 L / h / g の水素流下に ( 温度上昇勾配は 1 / 分である ) 触媒 A ~ G ( ここでは 1 種の実施形態による本発明による調製方法の工程 e ) に対応する ) について現場内還元する。n - ヘプタン ( 供給元 V W R ( 登録商標 ) 、純度 > 9 9 % Chromanorm HPLC ) 2 1 6 m L の添加の後、オートクレーブを閉にし、パージし、次いで、オートクレーブを、水素 3 5 b a r ( 3 . 5 M P a ) 下に加圧し、8 0 に等しい試験温度とした。時間 t = 0 の時点で、トルエン ( 供給元 S D S ( 登録商標 ) 、純度 > 9 9 . 8 % ) 約 2 6 g をオートクレーブに導入し ( 反応混合物の当初組成は、トルエン 6 重量 % / n - ヘプタン 9 4 重量 % である ) 、 1 6 0 0 r p m で攪拌を開始する。反応器の上流に位置するストレージシリンダを用いてオートクレーブにおける圧力を 3 5 b a r ( 3 . 5 M P a ) のところに一定に維持する。

## 【 0 1 9 5 】

一定時間間隔で反応媒体からサンプルを取ることによって反応の進行をモニタリングする : トルエンは、完全に水素化されて、メチルシクロヘキサンを与える。反応器の上流に位置するストレージシリンダ中の圧力における低下によって水素消費も経時でモニタリングする。分当たりかつ N i の重量 ( グラム ) 当たりの消費された H 2 のモルで触媒活性を表す。

## 【 0 1 9 6 】

触媒 A ~ G について測定された触媒活性を下記の表 2 に記録する。それらは、従来の還元条件下に ( 4 0 0 の温度で 1 5 時間にわたって水素流下に現場外連続フロー反応器において ) 調製された触媒 A について測定された触媒活性 ( A H Y D 2 ) に戻って関連付けられる。

## 【 0 1 9 7 】

10

20

30

40

50

【表 2】  
表 2

触媒	最終の還元	Ni <sup>0</sup> 粒子の サイズ(nm)	還元後の単独 Ni <sup>0</sup> の割合 (XRD) (%)	A <sub>HYD1</sub> (%)	A <sub>HYD2</sub> (%)
A (比較)	400°C, 15 時間	14	80	100	100
A (比較)	170°C, 90 分	14	0*	<1	<1
B (比較)	170°C, 90 分	2	0*	<1	<1
C (比較)	170°C, 90 分	-	0**	15	20
D (発明)	170°C, 90 分	2	90	185	190
E (発明)	170°C, 90 分	2	95	175	185
F (発明)	170°C, 90 分	2	90	172	182
G (発明)	170°C, 90 分	2	95	180	192

\*NiOの形態にあるニッケル

\*\*アロイの形態にあるニッケル

【0198】

170 で90分にわたって還元された触媒AおよびBは、それらの還元型Ni含有率0のために活性ではない。他方で、温度が400に上昇するならば、触媒Aは、その還元型Ni含有率が80%程度であるために活性である。しかしながら、14nmの粒子サイズは、それに比較的穏やかな触媒活性を与える。触媒Cは、XRDによると、還元型Ni単独を有しておらず、実施例11および12において評価された活性は、わずかに水素化の特性を有するアロイの存在に起因して、還元型Ni単独よりはるかに低い(参照と比較して(20%程度の)はるかに低い活性)。

【0199】

これは、完全に不活性である170で90分にわたって還元されたアルミナ上の単独Niの触媒と比較して、本発明に合致する触媒D~Gの改善された性能を明らかに示している。さらに、溶液2の使用により得られた小さな粒子により、400で還元された触媒Aと比較しても、実質的な活性の利得が可能となる。

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

F I

C 0 7 C	5/03 (2006.01)	C 0 7 C	5/03	
C 0 7 C	15/073 (2006.01)	C 0 7 C	15/073	
C 0 7 C	5/05 (2006.01)	C 0 7 C	5/05	
C 0 7 C	11/10 (2006.01)	C 0 7 C	11/10	
C 0 7 C	9/18 (2006.01)	C 0 7 C	9/18	
C 0 7 B	61/00 (2006.01)	C 0 7 B	61/00	3 0 0

ワ - プレオ 1エ4 イエフベ エネルジ ヌヴェル 内

## (72)発明者

ブアレグ マリカ

フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ - マルメゾン セデックス アヴニユ デュ ボワ - プレオ 1エ  
4 イエフベ エネルジ ヌヴェル 内

審査官 安齋 美佐子

## (56)参考文献

特表 2 0 1 5 - 5 0 6 8 2 9 ( J P , A )

国際公開第 2 0 1 9 / 1 3 2 4 0 7 ( W O , A 1 )

THE CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING , 2002年 , VOL:80 , PAGES 63-70

International Journal of Hydrogen Energy , 2009年 , VOL:34 , PAGES 299-307

## (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4

C 0 7 C 1 / 0 0 - 4 0 9 / 4 4

C 0 7 B 6 1 / 0 0