

(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2007-533807
(P2007-533807A)

(43) 公表日 平成19年11月22日(2007.11.22)

(51) Int. Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 1 O G 45/62	(2006.01)	C 1 O G 45/62	4 G 1 6 9
C 1 O G 45/64	(2006.01)	C 1 O G 45/64	4 H O 2 9
B O 1 J 29/74	(2006.01)	B O 1 J 29/74	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁)

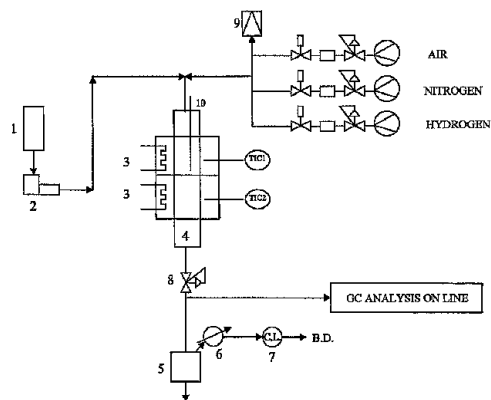
(21) 出願番号	特願2007-508822 (P2007-508822)	(71) 出願人	599068430 エニ、ソシエタ、ベル、アチオニ E N I S. P. A. イタリア国ローマ、ピアッツァレ、エ、マ ッテイ、1
(86) (22) 出願日	平成17年4月19日 (2005. 4. 19)	(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 禎男
(85) 翻訳文提出日	平成18年12月21日 (2006. 12. 21)	(74) 代理人	100084009 弁理士 小川 信夫
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/004157	(74) 代理人	100084663 弁理士 箱田 篤
(87) 国際公開番号	W02005/103207	(74) 代理人	100093300 弁理士 浅井 賢治
(87) 国際公開日	平成17年11月3日 (2005. 11. 3)	(74) 代理人	100114007 弁理士 平山 孝二
(31) 優先権主張番号	MI2004A000798		
(32) 優先日	平成16年4月23日 (2004. 4. 23)		
(33) 優先権主張国	イタリア (IT)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナフテン環の開環方法および触媒

(57) 【要約】

100 ~ 450 の範囲の沸点を有する留出物の改質方法であって、これらの留出物中に含まれるナフテン化合物を開環して、殆どの部分において出発ナフテンと同じ炭素原子数を有する枝分れパラフィン類に富むパラフィン化合物を得ることを含む方法を開示する。該方法は、Pt、Pd、Ir、Ru、RhおよびReから選ばれた1種以上の金属と、微細メソ多孔質シリコアルミナおよびMTW群に属するゼオライトから選ばれた酸性を有するシリコアルミネートを含む二官能性触媒系の存在下に実施する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

100～450 で変動する沸点を有する留出物の、ナフテン環を含有する化合物のナフテン環を開環させてパラフィン系混合物を得ることによる改質方法であって、前記留出物を、水素の存在下に、下記を含む触媒系で処理することを特徴とする改質方法：

a) Pt、Pd、Ir、Ru、RhおよびReから選ばれた1種以上の金属；

b)、MTW群に属するゼオライトおよび30～500の範囲の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比、 $500\text{m}^2/\text{g}$ よりも大きい表面積、 $0.3\sim 1.3\text{ml}/\text{g}$ の範囲内の孔容積、40未満の平均孔径を有する完全非晶質微細メソ多孔質シリコアルミナから選ばれた酸性を有するシリコアルミネート。

【請求項 2】

酸性成分(b)が、ZSM-12ゼオライトである、請求項1記載の方法。

10

【請求項 3】

酸性成分(b)が、50/1～300/1の範囲の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有するシリコアルミナである請求項1記載の方法。

【請求項 4】

酸性成分(b)が、 $0.4\sim 0.5\text{ml}/\text{g}$ の範囲の有孔率を有するシリコアルミナである、請求項1記載の方法。

【請求項 5】

酸性成分(b)が、その粉末からのXRDスペクトルが結晶構造を有してなく、何らのピークも示さないシリコアルミナである、請求項1記載の方法。

20

【請求項 6】

前記金属が、白金、イリジウムまたはこれらの混合物である、請求項1記載の方法。

【請求項 7】

前記金属または金属混合物が、触媒組成物の総質量に対して0.1～5質量%の量である、請求項1記載の方法。

【請求項 8】

前記金属または金属混合物が、触媒組成物の総質量に対して0.3～1.5質量%の量である、請求項7記載の方法。

【請求項 9】

前記留出物が、ナフサ類、ディーゼル、灯油、ジェット燃料、軽質サイクル油、HVG0、FCC重質画分から選ばれた炭化水素留分である、請求項1記載の方法。

30

【請求項 10】

240～380 の範囲の温度、2.0～7.1MPa (20～70気圧)の範囲の圧力、 $0.5\sim 2\text{時}^{-1}$ の範囲のWHSVおよび400～2000NIt/kgの範囲の水素/投入物比(H_2/HC)で実施する、請求項1記載の方法。

【請求項 11】

酸性成分(b)がMTWタイプのゼオライトであり、圧力が4.0MPa (40気圧)よりも高く7.1MPa (70気圧)以下であり、温度が240～320 である、請求項10記載の方法。

【請求項 12】

酸性成分(b)がシリコアルミナであり、圧力が4.0MPa (40気圧)よりも高く7.1MPa (70気圧)以下であり、温度が300～380 である、請求項10記載の方法。

40

【請求項 13】

下記を含むことを特徴とする、触媒組成物：

a) Pt、Pd、Ir、Ru、RhおよびReから選ばれた1種以上の金属；

b) MTW群に属するゼオライト。

【請求項 14】

下記を含むことを特徴とする、触媒組成物：

a) Pt、Pd、Ir、Ru、RhおよびReから選ばれた1種以上の金属；

b) 30～500の範囲の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比、 $500\text{m}^2/\text{g}$ よりも大きい表面積、 $0.6\text{ml}/\text{g}$ よりも大きく $1.3\text{ml}/\text{g}$ 以下の孔容積、40未満の平均孔径、結晶構造を有してなく且つ何らのピー

50

クも示さない粉末からのXRDスペクトルを有する、完全非晶質微細メソ多孔質シリコアルミナ。

【請求項15】

下記を含むことを特徴とする、触媒組成物：

a) Ir、RuおよびRhから選ばれた1種以上の金属；

b) 30～500の範囲の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比、 $500\text{m}^2/\text{g}$ よりも大きい表面積、0.3と $1.3\text{ml}/\text{g}$ の範囲内の孔容積、40 未満の平均孔径、結晶構造を有してなく且つ何らのピークも示さない粉末からのXRDスペクトルを有する、完全非晶質微細メソ多孔質シリコアルミナ。

【請求項16】

酸性成分(b)を、Pt、Pd、Ir、RhおよびReから選ばれた1種以上の金属の化合物の溶液による含浸またはイオン交換に供することを、請求項13、14または15記載の触媒組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、100～450 の範囲の沸点を有する留出物の改質方法に関する。本方法は、これらの留出物中に含有されているナフテン化合物の環を開環させて、出発ナフテンと同じ炭素原子数を主として有する一般に枝分れした開鎖パラフィン系化合物を得ることを含む。

本方法は、Pt、Pd、Ir、Ru、RhおよびReから選ばれた1種以上の金属並びに適切な組成を有する微細メソ多孔質シリコアルミナおよびMTW群に属するゼオライトから選ばれた酸性を有するシリコアルミネートを含む二官能性触媒系の存在下を実施する。

また、本発明は、特定の触媒組成物にも関する。排気物質を低減する新世代のエンジンにおいて使用するクリーン燃料の製造は、精製産業の主要問題の1つである。

【0002】

(背景技術)

将来の燃料規格の定義は依然として議論しなければならないことであるが、放出物に関しての益々厳しくなる規制に合致させるためには、現在使用されている留出物とは、組成の点からも有意に異なる特性を有する中留出物が疑いなく求められるであろう。

自動車用のガスオイルに関する限りは、イオウ分の削減以外に、ディーゼル燃料の品質に関連し且つおそらくは近い将来のより厳しい規制の対象であろう他の重要な局面は、芳香族生成物の含有量、密度、T95 (生成物の95%が蒸留する温度)およびセタン価である。

最も確実なのは、上述の特性の全てが将来の規制の対象ではないであろうが、組成的地から、ナフテン化合物に対する環の飽和による芳香族生成物含有量の低減が、この低減によって同じ分子量でもっての密度、沸点の低下並びにセタン価の上昇をもたらされることから、ディーゼル燃料の諸性質を改良する有効な方法を代表するものと信じている。上記の点での諸特性のさらなる改良は、ナフテン環の開鎖脂肪族化合物への開環反応によって得られる。パラフィン類は、同じ分子量でもって、高セタン価、低密度および低沸点を有するので、最良の化合物である。

一般的には、低減された芳香族生成物含有量を有する中留出物を得るための商業的に利用可能な2つの方法、即ち、脱芳香族化および水素化分解法が存在する。

前者の場合、芳香族構造体のナフテン構造体への転換は、分解生成物への低収率でもって、密度および沸点の有意の低下並びにセタン価の上昇をもたらす。しかしながら、この場合、むしろ限られたセタン価の上昇および密度の低下でもって、高水素消費があることに留意すべきである。

留出物製造の典型的な方法は、水素化分解法である。使用する触媒は、二官能性タイプ、即ち、種々の酸性特性を有し一般にゼオライトを含有する相上に支持された水素化-脱水素化機能を有する金属類からなる。典型的な操作条件下では、芳香環含有量の有意の低下はあるものの、軽質生成物への収率ははるかに高い。

10

20

30

40

50

【0003】

中留出物の特性を著しく改良するとして極最近提案された方法は、より軽質生成物中への炭素の損失の最低の可能性でもって、芳香環を飽和させ次いでナフテン環を相応する脂肪族鎖に選択的に開環させることを想定している。この場合、全ての芳香族構造体を開鎖脂肪族化合物に形質転換させる理想的な状況においては、イソおよび直鎖パラフィン類の混合物から本質的になり、従って、密度、沸点およびセタン価の点で最高の利益が得られる生成物が存在するであろう。芳香族構造体の水素化は比較的簡単な操作であり、商業的に入手可能な種々の触媒が存在するが、一方、ナフテン環の選択的開環ははるかに複雑である。一般的には、ナフテン環の開環は、下記の2つのメカニズムに従って実施する：

カルボカチオン性タイプのメカニズムによるC-C結合の破壊；酸性支持体上の水素化/脱水素化機能を有する金属からなる古典的な二官能性触媒によって操作するこのメカニズムは、一般的に、脱アルキル化反応および生成したアルカン類の二次クラッキングの存在による低選択性に特徴を有する；

非酸性支持体上の白金、ロジウムまたはイリジウムのような金属が触媒作用する水素添加分解による環のC-C結合の破壊。このメカニズムの特徴の1つは、6個の鎖端を有する環の転換が5個の鎖端を有する環と対比してはるかに遅くて選択性が低いことである。

ナフサ切断の場合、投入量をナフテン化合物の水素化脱環状化によって改良させる種々のプロセスが存在する。これらのプロセスは、2工程、即ち、ナフテン環の開環を得る第1工程、および生成したパラフィン類を異性化してオクタン価を上昇させる第2工程において実施することに特徴を有する。

【0004】

米国特許第5,463,155号は、例えば、下記の工程を含む、ナフサ中のイソパラフィン類の含有量を増大させる組合せ方法を記載している：

少なくとも1種の白金族金属と、金属酸化物および大孔ゼオライトから選ばれた支持体とを含み、支持体をアルカリまたはアルカリ土類塩の溶液による適切な含浸またはイオン交換処理により非酸性とした非酸性触媒によって行なう、パラフィンリッチの中間混合物を得るナフサの処理工程；

そのようにして得られた混合物を、少なくとも1種の白金族金属を含有する酸触媒の存在下に異性体化に供する第2工程。

米国特許第5,382,731号は、2工程方法を記載しており、該方法においては、投入物を、第1反応器において、水素化-脱水素化機能を有し且つタングステン酸塩で変性したジルコニアからなる酸性固形物を含む成分からなる開環触媒と接触させている。第2反応器は、異性体化を優先させるような方法で作動する。この場合、触媒はアルミナ上に沈着させた白金からなり、反応は塩素化合物の存在下に生じる。米国特許第5,763,731号は、パラフィンタイプ化合物を得る、ナフテンタイプの化合物における選択的開環方法を記載している。該方法は、Ir、Ruまたはそれらの混合物から選ばれた金属を含有する触媒を使用し、これらの環状物に結合したアルキル置換基を脱アルキル化することなく、開環により生成物中の多くの環状構造体を還元し得る。最終生成物は増大したセタン価を有するので、そのようにして得られたパラフィン類は、主に線状であるか或いは低枝分れを有することが判明している。また、この米国特許は、Yタイプゼオライト支持体上の白金の使用は開環に対して極めて低い選択性しかもたらさないことを明記している。

【0005】

EP 875288号は、アルミナ、シリカ、ジルコニアまたはこれらの混合物から選ばれた支持体；Pt、Pd、Rh、Re、Ir、Ni、コバルトおよびこれらの混合物から選ばれた金属；および、W、Mo、Laおよび希土類金属から選ばれた金属を含有する触媒を使用する、環を含有する有機化合物の開環方法を記載している。得られた生成物は主としてn-パラフィン類を含有するが、骨格異性体化、クラッキングおよび脱水素化反応は、実質的に抑制されている。

上記反応を二官能性触媒上で実施する場合、パラフィン鎖またはナフテン化合物中に存在するC-C結合の開裂は、カルボカチオンの形成およびその後の -開裂反応によって生じ

10

20

30

40

50

る。パラフィン化合物とナフテン化合物間の最も重要な差異は、C-C結合の開裂速度であり、ナフテン化合物の場合は大幅に遅い(Weitkamp, J. and Ernst, S., Catal. Today 19, 107 (1994))。この反応性の差異の結果として、生成した生成物のその後のクラッキング反応は、ナフテン環の開環に対する極端に低い選択性をもたらす。

特許EP 582347号は、下記を含む二官能性触媒を記載している。

a) X線に対して非晶質のシリカとアルミナのゲルからなり、30~500の範囲の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比、500~1,000 m^2/g の範囲の表面積、0.3~1.3 mg/g の有孔率、主として10~30の範囲の孔径を有する酸性を有する成分；

b) 第VIII族に属する1種上の金属。

この材料は、n-パラフィン類の水素化異性体化を触媒作用し得る。

10

【0006】

(発明の開示)

今回、本出願人は、驚くべきことに、好ましくは枝分れしたパラフィン系化合物が単一反応工程において高転換率および選択性をもって得られるナフテン環の開環を得る方法を、適切に標準化した酸特性を有する触媒組成物を使用することによって見出した。現在知られていることとは逆に、酸性成分と金属を適切に選定することにより、二官能性触媒の場合においても、ナフテン環のパラフィン類への転換を既知の技術と対比して有意に高い選択性をもって得ることができることを見出した。

従って、本発明の第1の目的は、100~450の範囲の沸点を有する留出物の、該留出物中に含まれるナフテン化合物のナフテン環を開環させてパラフィン系混合物を得ることによる改質方法に関し、該改質方法は、前記留出物を、水素の存在下に、下記を含む触媒系で処理することからなる：

20

a) Pt、Pd、Ir、Ru、RhおよびReから選ばれた1種以上の金属；

b) MTW群に属するゼオライトおよび30~500の範囲の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比、500 m^2/g よりも大きい表面積、0.3~1.3 ml/g の範囲内の孔容積、40未満の平均孔径を有する完全非晶質微細メソ多孔質シリコアルミナから選ばれた酸性を有するシリコアルミネート。

そのようにして処理した留出物は、出発ナフテンと同じ炭素原子数を主として有するパラフィン類に富んでいることが判明している。

イソパラフィン系化合物は、そのようにして得られたパラフィン混合物において優勢である。

30

【0007】

(発明を実施するための最良の形態)

上記触媒組成物の酸成分(b)は、MTWタイプのゼオライトから選択し得る：MTW群は、Atlas of zeolite structure types, W.M.Meier and D.H.Olson, 1987, Butterworthsに記載されている。米国特許3,832,449号に記載されているZSM-12ゼオライトは、本発明の方法において好ましく使用し得る。

酸性を有する成分(b)がシリコアルミナである場合、好ましい局面は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が50/1~300/1の範囲にあり、有孔率が0.4~0.5 ml/g の範囲にあることである。

本発明において有用な微細メソ多孔質完全非晶質シリコアルミナ、いわゆるMSAは、米国特許第5,049,536号、EP 659,478号、EP 812,804号に記載されている。粉末からのこれらMSAのXRDスペクトルは、結晶構造を有してなく、何らのピークも示さない。

40

酸成分がMSAタイプのシリコアルミナである本発明において使用し得る触媒組成物は、EP 582,347号に記載されている。

本発明の方法において使用する触媒組成物の金属成分に関する限り、金属成分は、Pt、Pd、Ir、Ru、Rh、Reおよびこれらの混合物から選択する。本発明のとりわけ好ましい局面によれば、金属は、白金、イリジウムまたはこれらの混合物である。

金属または金属混合物は、好ましくは、触媒組成物の総質量に対して0.1~5質量%の範囲の量にあり、好ましくは0.3~1.5質量%の量である。

上記金属または複数金属の質量パーセントは、金属元素として表す金属含有量を示す；カ焼後の最終触媒においては、上記金属は、酸化物の形にある。

50

Pt、Pd、Ir、Ru、RhおよびReから選ばれた1種以上の金属、および酸性成分としてのMSAタイプの完全非晶質微細メソ多孔質シリコアルミナを含有する触媒組成物は、新規であり、本発明の特定の態様である。

使用する前に、上記触媒は、既知の方法により、例えば、還元処理、好ましくは乾燥およびその後の還元により活性化させる。乾燥は、不活性雰囲気内で25~100の範囲の温度にて実施し、一方、還元は、還元雰囲気(H₂)内で300~450の範囲の温度での触媒の熱処理によって達成される。

【0008】

本発明の方法において使用する触媒の酸性成分(b)は、そのまま或いは、例えば酸化アルミニウム、ボヘマイト(bohemite)または偽ボヘマイトのような伝統的なバインダーによる押出形で使用し得る。酸性成分(b)とバインダーは、30:70~90:10、好ましくは50:50~70:30の範囲の質量比で予備混合し得る。混合終了時に、得られた生成物を所望の最終形状、例えば、押出ペレットまたは錠剤形に固化させる。

上記触媒の金属相(a)に関しては、この相は、含浸またはイオン交換によって導入し得る。第1の方法によれば、押出形でもある酸性成分(b)を、上記金属の化合物の水溶液で、例えば、室温および1~4の範囲のpHで操作して湿潤させる。上記水溶液は、好ましくは、0.2~2.0の範囲のg/lとして表す金属濃度を有する。得られた生成物を、好ましくは空气中で室温にて乾燥させ、酸化雰囲気において200~600の範囲の温度で力焼する。

アルコール含浸の場合は、酸性成分(b)を、上記金属を含有するアルコール溶液中に懸濁させる。含浸後、固形物を乾燥させ、力焼する。

イオン交換法によっては、酸性成分(b)を、上記金属の複合体または塩の水溶液中に、室温および6~10の範囲のpHで操作して懸濁させる。イオン交換後、固形物を分離し、水洗し、乾燥させ、最後に、不活性または酸化性雰囲気において熱処理する。この目的において有用な温度は、200~600の範囲である。

上述の調製において良好に適する金属化合物は、H₂PtCl₆、Pt(NH₃)₄(OH)₂、Pt(NH₃)₄Cl₂、Pd(NH₃)₄(OH)₂、PdCl₂、H₂IrCl₆、RuCl₃、RhCl₃である。触媒組成物が2種以上の金属を含む場合、含浸は、以下のようにして実施する：押出形でもある酸性成分(b)を、第1金属の化合物の溶液で湿潤させ、得られた生成物を乾燥させ、必要に応じて力焼し、第2金属の化合物の溶液で含浸させる。生成物を乾燥させ、その後、力焼を酸化性雰囲気において200~600の範囲の温度で実施する。別法として、異なる金属の2種以上の化合物を含有する単一水溶液を使用して、上記金属を同時に導入してもよい。

【0009】

酸性成分が0.6ml/gよりも高い孔容積を有するMSAタイプのシリコアルミナである場合の本発明の触媒組成物は、新規であり、本発明のさらなる目的である。

酸性成分がZSM-12タイプである場合の本発明の触媒組成物は、新規であり、本発明のさらなる目的である。

本改質方法に供し得る留出物は、100~450の範囲内の沸点を有する混合物である。とりわけ、これらの留出物は、ナフサ類、ディーゼル、灯油、ジェット燃料、軽質サイクル油、HVG0、重質FCC画分から選ばれた炭化水素留分(cut)であり得る。

本発明の方法は、240~380の範囲の温度、2.0~7.1MPa(20~70気圧)の範囲の圧力、0.5~2時⁻¹の範囲のWHSVおよび400~2000Nlt/kgの範囲の水素/投入物比(H₂/HC)で実施する。好ましくは、酸性成分(b)がMTWタイプのゼオライトである場合、4.0MPa(40気圧)よりも高く7.1MPa(70気圧)以下の圧力で実施するが、温度は、好ましくは、240~320であり；一方、酸性成分(b)がシリコアルミナである場合は、温度は、好ましくは、300~380の範囲である。

【0010】

(実施例)

以下実施例により、本発明のさらに良好な例を提示する。

実施例1

触媒A：ZSM-12/0.5%Ptの調製

10

20

30

40

50

a) ZMS-12ゼオライトの調製

水溶液中40質量%の水酸化テトラエチルアンモニウムの127グラムを24グラムの脱塩水に添加した。その後、56質量%の Al_2O_3 のアルミン酸ナトリウムの4グラムを添加した。そのようにして得られた透明溶液を、攪拌下に、350グラムのLudox HS 400コロイド状シリカ中に注入した。簡単に攪拌した後、均質透明ゲルを得、これを、アンカー攪拌機を装着したAISI 316スチール製の1リットルオートクレーブ中に注ぎ込んだ。ゲルを160 の水熱条件下に60時間結晶化せしめた。この期間の終了時点で、オートクレーブを室温に冷却した。得られたスラリーは、乳状外観を有して均質である。スラリーを遠心分離した。排出した固形物を水中に再分散させることによって洗浄し、再度遠心分離し、120 で乾燥させ、550 で5時間力焼した。X線回折分析すると、得られた固形物は、純粋ZSM-12からなることが明らかである。得られた固形物を、引き続き、酢酸アンモニウムの3M溶液で処理することによってアンモニア形で交換した。引き続き550 で5時間力焼して、上記ゼオライトを酸性形で得た。

10

b) 白金の沈着(0.5質量%Pt)

上記工程(a)において調製したゼオライト上に白金を分散させるために、以下のモル比のヘキサクロロ白金酸(H_2PtCl_6)、塩酸および酢酸の水溶液を使用した：0.75g/lの白金濃度を有する、 $H_2PtCl_6/HCl/CH_3COOH = 1/0.84/0.05$ 。この溶液の200ml容量を上述のようにして調製した30gのゼオライトに添加し、固形物の全てを上記溶液によって被覆して、白金分布の不均質性を回避するようにした。このようにして調製した懸濁液を室温で約1時間攪拌下に維持し、その後、室温で真空(約2.40kPa(18mmHg))下に吸引することによって脱ガスした。引き続き、溶媒を、真空下に約70 に加熱することによって除去した。最後に、乾燥生成物を、以下の温度プロフィールで、即ち、25~350 で2時間、360 で3時間空気流下に力焼した。

20

0.5質量%の白金を含有するZSM-12ゼオライトを得た。

【0011】

実施例2触媒B：ZSM-12/1%Ptの調製

1質量%に等しい白金量を、実施例1の工程(a)において記載したようにして調製したZSM-12ゼオライト上に沈着させた。実施例1の工程(b)において記載した同じ手順を、400mlの同じヘキサクロロ白金酸水溶液と30gのZSM-12ゼオライトを使用して、上記沈着において使用した。

30

終了時に、1%の白金を含有するZSM-12ゼオライトを得た。

実施例3触媒C：ZSM-12/1%Ptの調製

1質量%に等しい白金量を、0.861g/lの白金濃度を有する白金テトラアミンヒドロオキサイド $Pt(NH_3)_4(OH)_2$ の水溶液を使用して、上記実施例1において記載したようにして調製したZSM-12ゼオライト上に沈着させた。この溶液の180ml容量を、実施例1の工程(a)において記載したようにして調製した15.5gのZSM-12に添加し、固形物の全てを上記溶液によって被覆して、白金分布の不均質性を回避するようにした。このようにして調製した懸濁液を室温で約1時間攪拌下に維持し、その後、室温で真空(約2.40kPa(18mmHg))下に吸引することによって脱ガスした。引き続き、溶媒を、真空下に約70 に加熱することによって除去した。最後に、乾燥生成物を、以下の温度プロフィールで、即ち、25~380 で2時間、380 で3時間空気流下に力焼した。

40

01質量%の白金を含有するZSM-12ゼオライトを得た。

【0012】

実施例4触媒D：MSA 100/1%Ptの調製a) MSA酸性成分の調製

23.5リットルの脱塩水、19.6kgのTPA-0H14.4質量%水溶液および600gのアルミニウムトリイソプロポキシドを100リットル反応器に導入した。混合物を60 に加熱し、この温度

50

で1時間攪拌下に維持し、透明溶液を得た。その後、溶液の温度を90 にし、31.1kgのケイ酸テトラエチルを迅速に添加した。反応器を密閉し、攪拌速度を約1.2m/sに調整し、混合物をサーモスタット制御による80~90 の範囲の温度で3時間攪拌下に維持して、加水分解反応によって生じた熱を除去した。反応器内の圧力は、約0.2MPagに上昇する。終了時に、反応混合物を排出させ、室温に冷却して、下記の組成モル比を有する均質で比較的流動性のゲル(粘度 0.011Pa・s)を得た：

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 101$$

$$\text{TPA.0H}/\text{SiO}_2 = 0.093$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 15$$

生成物を約6~8時間放置せしめ、次いで、質量が一定になるまで、生成物を100 の空気流中に維持することによって乾燥させた。最後に、生成物を550 のマッフル内で空気中にて8時間力焼した。

この方法において、モル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ 、740 m²/gのBET表面積、0.49ml/gの孔容積、2.3nmの平均直径を有するシリカ-アルミナから本質的になる、酸性特性を有する多孔質固形物が得られた。X線分析により、該固形物は、実質的に非晶質であることが判明し、粉末からのXRDスペクトルは、結晶構造を有してなく、何らのピークも示さない。

b) 白金の沈着(1質量%のPt)

上記酸性成分上に白金を分散させるために、以下のモル比のヘキサクロロ白金酸(H_2PtCl_6)、塩酸および酢酸の水溶液を使用した：0.75g/lの白金濃度を有する、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{HCl}/\text{CH}_3\text{COOH} = 1/0.84/0.05$ 。この溶液の400ml容量を上記工程(a)において記載したようにして調製した30gのゼオライトに添加し、固形物の全てを上記溶液によって被覆して、白金分布の不均質性を回避するようにした。このようにして調製した懸濁液を室温で約1時間攪拌下に維持し、その後、室温で真空(約2.40kPa(18mmHg))下に吸引することによって脱ガスした。引き続き、溶媒を、真空下に約70 に加熱することによって除去した。最後に、乾燥生成物を、以下の温度プロフィールで、即ち、25~350 で2時間、350 で2時間、350~400 で50分、400 で3時間空気流下に力焼した。

1質量%の白金を含有するMSAタイプのシリコアルミナを得た。

【0013】

実施例5

触媒E：MSA 50/1%Ptの調製

a) MSA酸性成分の調製

23.5リットルの脱塩水、19.6kgのTPA-0H14.4質量%水溶液および1,200gのアルミニウムトリイソプロポキシドを100リットル反応器に導入した。混合物を60 に加熱し、この温度で1時間攪拌下に維持し、透明溶液を得た。その後、溶液の温度を90 にし、31.1kgのケイ酸テトラエチルを迅速に添加した。反応器を密閉し、攪拌速度を約1.2m/sに調整し、混合物をサーモスタット制御による80~90 の範囲の温度で3時間攪拌下に維持して、加水分解反応によって生じた熱を除去した。反応器内の圧力は、約0.2MPagに上昇する。終了時に、反応混合物を排出させ、室温に冷却して、下記の組成モル比を有する均質で比較的流動性のゲル(粘度 0.011Pa・s)を得た：

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50.5$$

$$\text{TPA.0H}/\text{SiO}_2 = 0.093$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 15$$

生成物を約6~8時間放置せしめ、次いで、質量が一定になるまで、生成物を100 の空気流中に維持することによって乾燥させた。最後に、生成物を550 のマッフル内で空気中にて8時間力焼した。

この方法において、モル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50.2$ 、794 m²/gのBET、0.42ml/gの孔容積、2.1nmの平均直径を有するシリカ-アルミナから本質的になる、酸性特性を有する多孔質固形物が得られた。X線分析により、該固形物は、実質的に非晶質であることが判明し、粉末からのXRDスペクトルは、結晶構造を有してなく、何らのピークも示さない。

b) 白金の沈着(1質量%のPt)

実施例 4 において記載したのと同じ手順を使用して、400mlの同じヘキサクロロ白金酸水溶液を使用し、これをポイント(a)で調製した30gの固形分に添加した。

1%の白金を含有するMSAタイプのシリコアルミナを得た。

【0014】

実施例 6

触媒F：MSA 50/1%のPt

1質量%に等しいPt量を、実施例 5 の工程(a)に従って調製したMSA酸成分上に、実施例 3 において記載した手順と同じ沈着手順を使用して沈着させた：180mlのPt(NH₃)₄(OH)₂水溶液(その白金力価は0.861g/lである)を使用し、実施例 5 の工程(a)において記載したようにして調製した15.5gのMSA酸固形物に添加した。

1%の白金を含有するMSAタイプのシリコアルミナを得た。

実施例 7

触媒G：MSA 50/1%のPt

1.5質量%に等しいPt量を、実施例 5 の工程(a)に従って調製したMSA酸成分上に、実施例 4 において記載した手順と同じ沈着手順を使用して沈着させた：1.125g/lの白金濃度を有する400mlのヘキサクロロ白金酸水溶液を、30gのMSA酸成分に添加した。

1.5%のPtを含有するMSAタイプのシリコアルミナを得た。

【0015】

実施例 8

触媒H：MSA 50/1%のIr

1質量%に等しいIr量を、実施例 5 の工程(a)に従って調製したMSA酸成分上に、ヘキサクロロイリジウム酸(H₂IrCl₆)、塩酸および酢酸の水溶液を以下のモル比で使用して沈着させた：H₂IrCl₆/HCl/CH₃COOH = 1/0.84/0.05、0.75g/lのイリジウム濃度を有していた。この溶液の400ml容量を上記工程(a)において記載したようにして調製した30gの固形物に添加し、固形物の全てを上記溶液によって被覆して、白金分布の不均質性を回避するようにした。このようにして得られた懸濁液を室温で約1時間攪拌下に維持し、その後、室温で真空(約2.40kPa(18mmHg))下に吸引することによって脱ガスした。引続き、溶媒を、空気流中で約70℃に加熱することによって除去した。最後に、乾燥生成物を、以下の温度プロフィールで、即ち、25~350℃で2時間、350℃で2時間、350~400℃で50分、400℃で3時間空気流下に力焼した。

1質量%のIrを含有するMSAタイプのシリコアルミナを得た。

【0016】

実施例 9

触媒試験

触媒試験を、図1に示す連続実験室プラントにおいて実施した。該装置は、10cmの等温部分内の触媒床の高さに相応する20cm³の有用な投入物容積を有する管状固定床反応器(4)からなっていた。タンク(1)に収容した投入物および水素の反応器への供給は、それぞれ、投入量ポンプ(2)および質量流量計によって実施した。また、装置は、触媒の再生期間において使用する2本のガスライン(空気および窒素)も備えている。反応器は、等流下降流方式で作動した。反応器の温度は、2個の加熱素子(3)を有するオープンによって調節し、一方、触媒床の温度制御は、反応器内に配置したサーモカップル(10)によって行なった。反応器の圧力は、反応器下流に配置したバルブ(8)によって調節した。反応生成物は、室温および大気圧で作動するセパレーター(5)内で集めた。セパレーター(5)を出る生成物は、5℃に冷却されたコンデンサー(6)を通り、その後、ガスマーター(C.L.)(7)、次いで、ブローダウン(B.D.)に送られる。(9)は、破壊盤である。生成物の分布および転換値を、反応生成物の質量平衡およびガスクロマトグラフィー分析によって測定した。

触媒A、BおよびCを、本発明の方法において、上記の装置内で、メチルシクロヘキサンを基質として使用して試験した。

試験する前に、各触媒を下記のようにして活性化させた：

10

20

30

40

50

- 1) 窒素流中での室温で1時間；
 - 2) 水素流中での50 で1時間；
 - 3) 水素流中で3 /分のプロフィールによる室温から380 への加熱；
 - 4) 温度を水素流中で380 に3時間一定に保ち、その後、200 へ冷却した。
- 上記の活性化中、反応器内の圧力を、2.0～6.0MPa (20～60気圧)に維持した。

結果は、下記の表 1 に示しており、以下の条件下に得られた：

$$\text{WHSV} = 1 \text{時}^{-1}$$

$$\text{H}_2/\text{HC} = 1143 \text{ Nlt/kg}$$

$$\text{圧力} = 6.0 \text{MPa (60気圧)}$$

10

【 0 0 1 7 】

表 1

	触媒A 温度：300℃	触媒B 温度：320℃	触媒C 温度：310℃
転換率 (%)	74.4	79.9	80.4
選択的RO n-パラフィン (%)	3.6	7.9	8.1
選択的RO イソ-パラフィン (%)	32.8	37.2	37.9
選択的Npth C ₇ (%)	46.3	39.5	37.6
選択的分解 (%)	17.2	14.5	16.2

20

表 1 に関して、略記の意味は、下記のとおりである：

転換率 (%)：[(g/hメチル-シクロヘキサン供給物 - 生成物中のg/hメチル-シクロヘキサン) / (g/hメチル-シクロヘキサン供給物)] × 100

RO：開環

選択的RO n-パラフィン (%)：[(生成物中のC₆およびC₇ n-パラフィンのg/h) / (転換メチル-シクロヘキサンg/h)] × 100

選択的RO イソ-パラフィン (%)：[(生成物中のC₆およびC₇ イソ-パラフィンのg/h) / (転換メチル-シクロヘキサンg/h)] × 100

選択的分解 (%)：[(C₁、C₂、C₃、C₄およびC₅ イソ-アルカンおよびn-アルカンのg/h)] × 100

30

選択的Npth C₇ (%)：[(エチル-シクロペンタンおよびジメチルシクロペンタンの異性体のg/h) / (転換メチルシクロヘキサンのg/h)] × 100

エチル-シクロペンタンおよびジメチルシクロペンタンの異性体は、最初の形成生成物であり、この生成物が、引続き、開環によってn-パラフィンとイソ-パラフィン類の形成をもたらす。

特に断らない限り、選択性100に対する補完は、メチル-シクロペンタン、シクロペンタンおよびシクロヘキサンのような微少反応生成物からなる。

表 1 に示す実施例および以下に示す実施例においては、(イソ-C₆ + n-C₆) / (イソ-C₇ + n-C₇)比は、0.1未満である。

40

【 0 0 1 8 】

実施例 1 0

触媒試験

実施例 9 に記載した手順に従い、触媒 D (MSA 100/1% Pt)、E (MSA 50/1.0% Pt)、F (MSA 50/1.0% Pt) および G (MSA 50/1.5% Pt) を評価した。結果は、下記の表 2 に示しており、以下の条件下に得られた：

$$\text{WHSV} = 1 \text{時}^{-1}$$

$$\text{H}_2/\text{HC} = 1143 \text{ Nlt/Kg}$$

$$\text{圧力} = 6.0 \text{MPa (60気圧)}$$

50

表 2

	触媒D 360℃	触媒E 340℃	触媒F 320℃	触媒G 340℃
転換率 (%)	94.8	91.4	81.8	91.0
選択的R0 n-パラフィン (%)	14.2	13.5	10.6	10.8
選択的R0 イソ-パラフィン (%)	58.3	60.3	48.8	61.3
選択的Npth C ₇ (%)	10.2	14.9	33.9	14.4
選択的分解 (%)	15.5	11.2	6.7	10.3

【 0 0 1 9 】

10

実施例 1 1

MSA 100/1% Ptによる触媒試験(圧力効果)

実施例 9 に記載した手順に従い、触媒 D (MSA 100/1% Pt) および F (MSA 50/1.0% Pt) の性能を、圧力を変えて測定した。

全ての場合において、WHSVは1時⁻¹であり、H₂/HCモル比は1143 Nlt/Kgであった。表 3 に示した結果は、圧力の上昇がC₆-C₇ イソ-パラフィンおよびn-パラフィンへの選択性の著しい増大を伴って転換率の増大をもたらしていることを示している。

表 3

	触媒D 温度：360℃		触媒F 温度：320℃	
圧力 MPa (気圧)	2.0 (20)	7.1 (70)	4.0 (40)	6.0 (60)
転換率 (%)	74.6	98.1	76.8	81.8
選択的R0 n-パラフィン (%)	4.2	15.7	8.6	10.6
選択的R0 イソ-パラフィン (%)	22.2	57.4	29.5	48.8
選択的Npth C ₇ (%)	59.0	3.6	55.3	33.9
選択的分解 (%)	7.3	18.6	6.6	6.7

20

【 0 0 2 0 】

30

実施例 1 2

触媒C：ZSM-12/1% Ptによる触媒試験

実施例 9 に記載した手順に従い、触媒 C を、2.0~7.1MPa (20~70気圧) で圧力を変化させて使用した。結果は、下記の表 4 に示している。

試験は、以下の操作条件下で実施した：温度、310 ; WHSV = 1.0時⁻¹ ; H₂/HC = 1143 Nlt/Kg。

この場合、MSAを酸性成分として含有する触媒系が示す挙動と異なり、圧力の上昇は、転換率に対する効果を有してなく、圧力上昇は、C₆およびC₇のイソ-パラフィンおよびn-パラフィンへの選択性を増大させ、同時に、分解生成物への選択性を著しく低下させた。

表 4

圧力 MPa (気圧)	2.0 (20)	4.0 (40)	6.0 (60)	7.1 (70)
転換率 (%)	78.9	80.1	80.4	80.9
選択的R0 n-パラフィン (%)	6.6	7.6	8.2	10.7
選択的R0 イソ-パラフィン (%)	29.7	35.2	37.8	39.1
選択的Npth C ₇ (%)	38.9	38.5	37.6	35.3
選択的分解 (%)	23.8	18.4	16.2	14.3

40

【 0 0 2 1 】

実施例 1 3

50

触媒試験

実施例 9 に記載した手順に従い、触媒 H (MSA 50/1.0 Ir) を評価した。

結果は、下記の表 5 に示しており、以下の条件下に得られた：

WHSV = 1時⁻¹

H₂/HC = 1143 Nlt/Kg

圧力 = 2.0MPa (20気圧)

10

表 5

	触媒H 260℃
転換率 (%)	81
選択的RO n-パラフィン (%)	3.4
選択的RO イソ-パラフィン (%)	84.2
選択的Npth C ₇ (%)	4.3
選択的分解 (%)	8.0

20

【 0 0 2 2 】

実施例 1 4 (比較例)触媒 I : モルデナイト / 1.0% Pt の調製

SiO₂/Al₂O₃比 = 200 に特徴を有する Engelhard HSZ-690H0A モルデナイトを使用した。

このゼオライト上に白金を分散させるために、以下のモル比のヘキサクロロ白金酸 (H₂PtCl₆)、塩酸および酢酸の水溶液を使用した：0.75g/l の白金濃度を有する、H₂PtCl₆/HCl/CH₃COOH = 1/0.84/0.05。この溶液の 200ml 容量を 30g の上記ゼオライトに添加し、固形物の全てを上記溶液によって被覆して、白金分布の不均質性を回避するようにした。このようにして得られた懸濁液を室温で約 1 時間攪拌下に維持し、その後、室温で真空 (約 2.40kPa (18mmHg)) 下に吸引することによって脱ガスした。引き続き、溶媒を、真空下に約 70 に加熱することによって除去した。最後に、乾燥生成物を、以下の温度プロフィールで、即ち

30

1.0 質量 % の白金を含有するモルデナイトを得た。

【 0 0 2 3 】

実施例 1 5 (比較例)触媒 L : ZSM-23 / 1.0% Pt の調製a) ZSM-23 の調製

ZSM-23 ゼオライトを、Ernst, Verified Syntheses of Zeolitic Materials H. Robson Ed., Elsevier, (2001) page 217 に従って調製する：

6.4g の Cab-o-Sil を、78.2g の 0.55M NaOH 水溶液中に分散させた。9.5g の H₂O、3.4g のピロリジンおよび 0.7g の Al₂(SO₄)₃ * 16H₂O を含有する溶液を、得られたスラリーに添加した。最後に、1.7g の H₂SO₄ を激しく攪拌しながら滴下により添加した。11.6 の pH 値を有する得られたスラリーを、AISI 316 スチールオートクレーブ内で 180 の水熱条件下に 2 時間結晶化せしめ、回転運動に供した。

40

この合成段階の ZSM-23 ゼオライトはソーダ形にあり、酸性形を得るために、このゼオライトを下記の処理に供する。

100g の ZSM-23 を 1000g の 0.2M 酢酸アンモニウム溶液中に再分散させた。混合物を、攪拌下に、40 で約 3 時間放置した。その後、固相を分離し、操作を 2 回繰返した。最後に、固形物を、最後の洗浄のために、脱塩水中に再分散させた。

得られた湿潤パネルは、アンモニア形の ZSM-23 からなる。酸性形のゼオライトを得るに

50

、固形物を150 で乾燥させ、次いで、空气中で550 で5時間力焼き、それによってアンモニアおよび依然として遮断されている有機異型剤のあり得る存在を排除した。

b) 白金の沈着 (1.0% Pt)

1質量%に等しい白金量を、0.861g/lの白金濃度を有する白金テトラアミンヒドロオキサイド $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ の水溶液を使用して、上記工程(a)において記載したようにして調製したZSM-23ゼオライト上に沈着させた。この溶液の180ml容量を、上記工程(1)において記載したようにして調製した15.5gのZSM-23に添加し、固形物の全てを上記溶液によって被覆して、白金分布の不均質性を回避するようにした。このようにして調製した懸濁液を室温で約1時間攪拌下に維持し、その後、室温で真空(約2.40kPa(18mmHg))下に吸引することによって脱ガスした。引続き、溶媒を、真空下に約70 に加熱することによって除去した。最後に、乾燥生成物を、以下の温度プロフィールで、即ち、25~380 で2時間、380 で3時間空気流下に力焼した。

10

1%の白金を含有するZSM-23ゼオライトを得た。

【0024】

実施例16(比較例)

触媒Mの調製

この触媒の調製においては、下記の特性を有する市販の非晶質シリコアルミナ(Kaliche mie社のPK-200)を使用する：

- ・ 質量%組成：90% SiO_2 , 10% Al_2O_3
- ・ モル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ：15.3
- ・ 表面積：450 m^2/g 。

20

このシリコアルミナ上に白金を分散させるために、ヘキサクロロ白金酸(H_2PtCl_6)、塩酸および酢酸の水溶液を以下のモル比で使用した： $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{HCL}/\text{CH}_3\text{COOH} = 1/0.84/0.05$ 、0.75g/lの白金濃度を有していた。この溶液の200ml容量を30gの上記シリコアルミナに添加し、固形物の全てを上記溶液によって被覆して、白金分布の不均質性を回避するようにした。このようにして調製した懸濁液を室温で約1時間攪拌下に維持し、その後、室温で真空(約2.40kPa(18mmHg))下に吸引することによって脱ガスした。引続き、溶媒を、真空下に約70 に加熱することによって除去した。最後に、乾燥生成物を、以下の温度プロフィールで、即ち、25~350 で2時間、360 で3時間空気流下に力焼した。

1.0質量%の白金を含有するシリコアルミナを得た。

30

【0025】

実施例17(比較例)

触媒試験

触媒試験を、実施例9に記載したようにして、図1に示す連続実験室プラントにおいて実施した。

触媒I、LおよびMを、本発明の方法において、メチルシクロヘキサンを基質として使用して試験する。

試験する前に、各触媒を下記のようにして活性化させた：

- 1) 窒素流中での室温で1時間；
- 2) 水素流中での50 で1時間；
- 3) 水素流中で3 /分のプロフィールによる室温から380 への加熱；
- 4) 温度を水素流中で380 に3時間一定に保ち、その後、200 へ冷却した。

40

上記の活性化中、反応器内の圧力を、2.0~6.0MPa (20~60気圧)に維持した。

結果は、下記の表6に示しており、以下の条件下に得られた：

$$\text{WHSV} = 1 \text{時}^{-1}$$

$$\text{H}_2/\text{HC} = 1143 \text{ Nlt/kg}$$

10

【0026】

表 6

	触媒M PK-200/Pt 360℃ 2.0MPa (20気圧)	触媒I MOR/Pt 290℃ 2.0MPa (20気圧)	触媒L ZSM-23/Pt 320℃ 6.0MPa (60気圧)	触媒D MSA-100/Pt 360℃ 2.0MPa (20気圧)	触媒B ZSM-23/Pt 320℃ 6.0MPa (60気圧)
転換率 (%)	70.2	70.4	67.4	74.6	79.9
選択的RO n-パラフィン (%)	2.2	3.4	5.2	4.2	7.9
選択的RO イソ-パラフィン (%)	8.0	18.2	24.4	22.2	37.2
選択的Npth C ₇ (%)	77.5	55.3	48.1	59.0	39.5
選択的分解 (%)	3.8	16.4	31.3	7.3	14.5

20

表 6 のデータを検討すれば、Pk-200、モルデナイト (MOR) および ZSM-23 をベースとする触媒系は、開環に対する選択性の点ではるかに低い性能を、或いは、ZSM-23 の場合には、本発明の触媒系対象物、とりわけ B および D の性能と対比して生成物分解に対するはるかに高い選択性を示すことが実証されている。

30

【0027】

実施例 18 (比較例)

本実施例においては、米国特許第 5,763,731 号の実施例 11 において得られている結果を比較として示し、0.9 質量 % の Ir を含有し、85/15 の SiO₂/Al₂O₃ 比を有する Ir/非晶質 SiO₂/Al₂O₃ 触媒を n-ブチル-シクロヘキサン (BCH) の開環において試験した。試験調製物および条件は、上記米国特許の実施例 1 に記載されている。

275 および 4.2 の全 LHSV において、42.2% の BCH 転換率が、0.45 の開環に由来する生成物選択性を伴って得られる。

これらの結果と本特許出願の実施例 13 で得られた結果との比較は、本発明の代表的なイリジウムを含有する触媒が上記比較触媒の結果よりもはるかに高い転換率および選択性結果を得ていることを示している。結果の相違は、最小の部分のみが基質の相違に寄与し得るようである。

40

【0028】

実施例 19

本実施例においては、米国特許第 5,763,731 号の実施例 7 において得られている結果を比較として示し、0.9 質量 % の Ir を含有する Pt/ECR-32 を含有する触媒を n-ブチル-シクロヘキサン (BCH) の開環において試験した。試験調製物および条件は、上記米国特許の実施例 6 に記載されている。ECR-32 ゼオライトは、米国特許第 4,931,267 号に記載されている。

50

275 および2.9の全LHSVにおいて、90.0%のBCH転換率が、0.01の開環に由来する生成物選択性を伴って得られる。

これらの結果を実施例12で得られた結果と比較すると、本発明の1%のPtとZSM-12ゼオライトを含有する触媒は、基質の相違に比例しないはるかに高い選択性結果を得ていることを観察し得る。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】触媒試験を実施するための連続実験室プラントを示す。

【符号の説明】

【0030】

- 1 タンク
- 2 投入量ポンプ
- 3 加熱素子
- 4 管状固定床反応器
- 5 セパレーター
- 6 コンデンサー
- 7 ガスメーター(C.L.)
- 8 バルブ
- 9 破壊盤
- 10 サーモカップル

10

20

【図1】

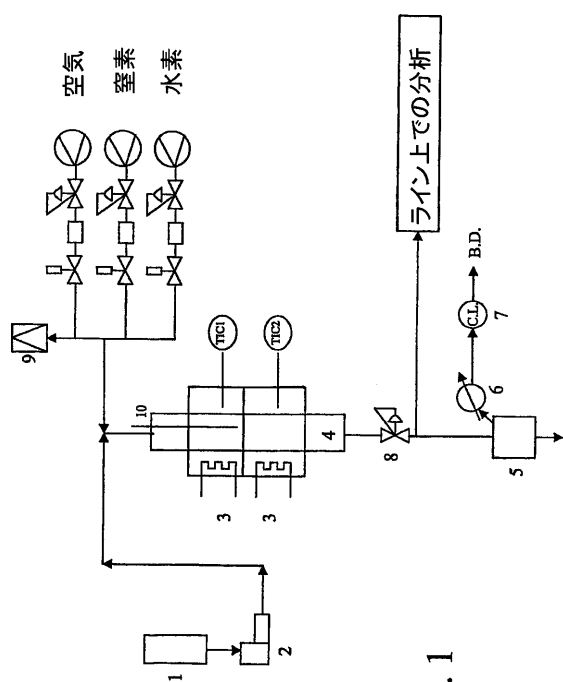


Fig. 1

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP2005/004157

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	C10G45/64	C10G45/62
	B01J21/12	B01J35/10
	B01J23/36	B01J23/656
	B01J29/74	B01J23/40
	B01J29/70	B01J23/42
		B01J23/44
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)		
IPC 7 C10G 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.
X	US 5 763 720 A (BUCHANAN JOHN S ET AL) 9 June 1998 (1998-06-09) claims 1,10,11 column 7, line 58 - line 62 column 7, line 33 - line 38	13,16
X	EP 0 582 347 A (ENIRICERCHE SPA) 9 February 1994 (1994-02-09) cited in the application	14-16
A	claims 1,2,9,10 page 3, line 28	1-12
A	US 5 763 731 A (MCVICKER ET AL) 9 June 1998 (1998-06-09) cited in the application abstract; claims; examples	1-12
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the International search		Date of mailing of the International search report
29 July 2005		08/08/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 91 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bertin-van Bommel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/004157

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 039 864 A (VERDUIJN JOHANNES PETRUS ET AL) 21 March 2000 (2000-03-21) claims 1,227,28 column 9, line 4 - line 12	13,16
X	US 6 576 120 B1 (DARNANVILLE JEAN-PAUL ET AL) 10 June 2003 (2003-06-10) claims 1,6,11	13
A	WO 02/08156 A (EXXONMOBIL RES & ENG CO) 31 January 2002 (2002-01-31) claims 1-5,7,8,10,14,16,17	1,6-10, 12,14-16
A	US 4 238 316 A (GALLAGHER JAMES P ET AL) 9 December 1980 (1980-12-09) claims 1-3,8,9 column 6, line 63 - column 7, line 12 column 9, line 15 - line 19	1,6-8, 10,12, 14-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/004157

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5763720	A	09-06-1998	AU 710073 B2	16-09-1999
			AU 5022296 A	27-08-1996
			BR 9607590 A	07-07-1998
			CA 2209658 A1	15-08-1996
			CN 1179771 A ,C	22-04-1998
			DE 69612279 D1	03-05-2001
			DE 69612279 T2	12-07-2001
			EP 0808299 A1	26-11-1997
			ES 2155185 T3	01-05-2001
			JP 10513498 T	22-12-1998
			PT 808299 T	31-07-2001
			RU 2148573 C1	10-05-2000
			TW 504501 B	01-10-2002
			WO 9624568 A1	15-08-1996
ZA 9601124 A	12-08-1997			
EP 0582347	A	09-02-1994	IT 1256084 B	27-11-1995
			AT 142906 T	15-10-1996
			DE 69304840 D1	24-10-1996
			DE 69304840 T2	20-03-1997
			DK 582347 T3	24-02-1997
			EP 0582347 A1	09-02-1994
			ES 2092217 T3	16-11-1996
			GR 3021322 T3	31-01-1997
			JP 6170226 A	21-06-1994
			US 5968344 A	19-10-1999
			US 5602292 A	11-02-1997
			US 5767038 A	16-06-1998
			US 5763731	A
DE 69624729 D1	12-12-2002			
DE 69624729 T2	27-11-2003			
EP 0882001 A1	09-12-1998			
JP 11512392 T	26-10-1999			
WO 9709288 A1	13-03-1997			
US 6039864	A	21-03-2000	US 5993642 A	30-11-1999
			US 6198013 B1	06-03-2001
			US 2001002426 A1	31-05-2001
			AU 4737896 A	17-06-1996
			BR 9509756 A	16-06-1998
			CA 2206891 A1	30-05-1996
			CN 1170396 A ,C	14-01-1998
			DE 69511575 D1	23-09-1999
			DE 69511575 T2	27-04-2000
			EP 0793634 A2	10-09-1997
			ES 2137566 T3	16-12-1999
			JP 11501286 T	02-02-1999
			RU 2177468 C2	27-12-2001
			WO 9616004 A2	30-05-1996
US 6576120	B1	10-06-2003	AU 754266 B2	07-11-2002
			AU 1859400 A	05-06-2000
			CA 2350581 A1	25-05-2000
			CN 1330699 A	09-01-2002
			CN 1597860 A	23-03-2005
			WO 0029511 A1	25-05-2000
			EP 1547684 A1	29-06-2005

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/004157

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 6576120	B1	EP 1137741 A1	04-10-2001	
		HU 0104314 A2	28-03-2002	
		JP 2002530470 T	17-09-2002	
		PL 348352 A1	20-05-2002	
		RU 2235115 C2	27-08-2004	
		ZA 200103926 A	25-07-2002	
		AU 7911100 A	30-04-2001	
		CA 2385278 A1	05-04-2001	
		CN 1376089 A ,C	23-10-2002	
		DE 60016266 D1	30-12-2004	
		WO 0123089 A1	05-04-2001	
		EP 1218103 A1	03-07-2002	
		JP 2003510181 T	18-03-2003	
		US 6709570 B1	23-03-2004	
ZA 200202368 A	14-10-2002			
WO 0208156	A	31-01-2002	US 2002050466 A1	02-05-2002
			AU 7895801 A	05-02-2002
			CA 2415702 A1	31-01-2002
			JP 2004508161 T	18-03-2004
			WO 0208156 A1	31-01-2002
US 4238316	A	09-12-1980	NONE	

フロントページの続き

(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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 カレマ ヴィンツェンツォ
イタリア イ - 2 0 0 9 7 サン ドナート ミラネーゼ ヴィア パスコリ 3 6 / ジ

(72) 発明者 カラティ アンジェラ
イタリア イ - 2 0 0 9 8 サン ジュリアーノ ミラネーゼ ヴィア ロセリ 6

Fターム(参考) 4G169 AA01 AA03 AA08 BA03A BA03B BA07A BA07B BC70A BC71A BC72A
BC74A BC75A BC75B CB38 EB10 EC04X EC04Y EC05X EC06X EC06Y
EC07X EC08X FA01 FB14 FC08 ZA12A ZA12B ZC04 ZC07
4H029 CA00 DA00