

(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2004-537406

(P2004-537406A)

(43) 公表日 平成16年12月16日(2004.12.16)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
B01J 35/02F1  
B01J 35/02テーマコード(参考)  
4G069

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2003-518720 (P2003-518720)  
 (86) (22) 出願日 平成14年7月30日 (2002.7.30)  
 (85) 翻訳文提出日 平成16年1月26日 (2004.1.26)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2002/008540  
 (87) 国際公開番号 W02003/013725  
 (87) 国際公開日 平成15年2月20日 (2003.2.20)  
 (31) 優先権主張番号 01202922.9  
 (32) 優先日 平成13年8月1日 (2001.8.1)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

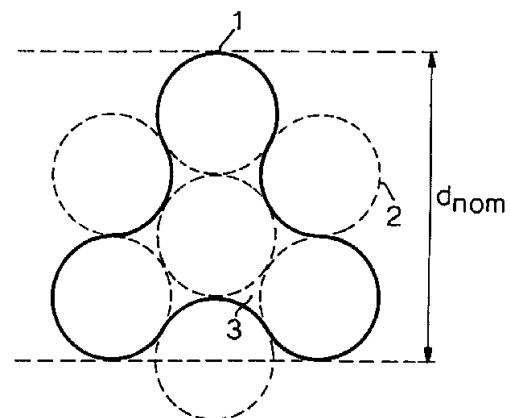
(71) 出願人 390023685  
 シェル・インターナショナル・リサーチ  
 ・マーチヤツピイ・ペー・ウイ  
 SHELL INTERNATIONAL  
 E RESEARCH MAATSCHA  
 PPIJ BESLOTEN VENNO  
 OTSHAP  
 オランダ国 2596 ハーエル、ザ・ハ  
 ーグ、カレル・ヴァン・ピラントラーン  
 30  
 (74) 代理人 100064355  
 弁理士 川原田 一穂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成形三葉体粒子

## (57) 【要約】

3つの突起を有する長い成形粒子であって、各突起は、粒子の中心縦軸沿いに整列した中心位置から延びて中心位置に取付けられ、粒子の断面は、中心円の周りの6つの外側円の外端縁で囲まれた領域から3つの互い違いの外側円が占める領域を除いた領域を有し、これら6つの外側円は各々、2つの隣接する外側円に接触し、また3つの互い違いの外側円は、中心円に対し等距離であり、同一の直径を有し、かつ中心円に取付け可能である該粒子。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

3つの突起を有する長い成形粒子であって、各突起は、粒子の中心縦軸沿いに整列した中心位置から延びて中心位置に取付けられ、粒子の断面は、中心円の周りの6つの外側円の外端縁で囲まれた領域から3つの互い違いの外側円が占める領域を除いた領域を有し、これら6つの外側円は各々、2つの隣接する外側円に接触し、また3つの互い違いの外側円は、中心円に対し等距離であり、同一の直径を有し、かつ中心円に取付け可能である該粒子。

## 【請求項 2】

3つの互い違いの外側円の直径が、中心円の直径の0.74～1.3倍の範囲である請求項1に記載の粒子。 10

## 【請求項 3】

3つの互い違いの外側円の直径が、中心円の直径と同一である請求項2に記載の粒子。

## 【請求項 4】

3つの互い違いの外側円が、中心円に取付けられている請求項1～3のいずれか1項に記載の粒子。

## 【請求項 5】

L/D比が少なくとも2である請求項1～4のいずれか1項に記載の粒子。

## 【請求項 6】

L/D比が2～5の範囲である請求項5に記載の粒子。 20

## 【請求項 7】

長さが1～2.5mmの範囲である請求項1～6のいずれか1項に記載の粒子。

## 【請求項 8】

アルミナ、シリカ、シリカ-アルミナ、マグネシア、チタニア、ジルコニア、合成又は天然ゼオライト、或いはこれら材料の2種以上の混合物から形成されたものである請求項1～7のいずれか1項に記載の粒子。

## 【請求項 9】

触媒活性を有する1種以上の金属及び/又は金属化合物を含有する請求項1～8のいずれか1項に記載の粒子。

## 【請求項 10】

水素化処理、特に水素化脱硫活性を有する1種以上の金属及び/又は金属化合物を含有する請求項9に記載の粒子。 30

## 【請求項 11】

請求項1～10に記載の粒子のいずれか1種以上を含有する防護床。

## 【請求項 12】

汚染性物質含有装填材料を、請求項1～10のいずれか1項に記載の粒子の1層以上又は請求項11に記載の防護床と接触させることを特徴とする触媒床における汚染又は汚染性沈着物の影響を低下させる方法。

## 【請求項 13】

有機装填材料を、請求項9又は10に記載の粒子を含有する触媒と接触させることを特徴とする有機装填材料の転化方法。 40

## 【請求項 14】

前記転化が、炭化水素質供給原料の水素化脱硫を含む請求項13に記載の方法。

## 【請求項 15】

一酸化炭素及び水素から作った重質パラフィン系材料を、請求項1～8のいずれか1項に記載の粒子を含有すると共に、水素化分解活性を有する1種以上の金属及び/又は金属化合物を含有する触媒の存在下で水素化分解処理して中間蒸留物を製造することを特徴とする合成ガスからの中間蒸留物の製造方法。

## 【請求項 16】

請求項1～10のいずれか1項に記載の粒子の存在下、向流気-液流の条件下で行なった 50

時の炭化水素の転化方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野

本発明は、広範囲の触媒的又は非触媒的役割に使用できる、特殊な形状を持った成形粒子に関する。これらの粒子は、汚染性物質を含有する装填材料に曝された触媒床の汚染を防止するか或いはかなり低下させて、圧力降下を減少させるのに好適に利用できる。また、これらの粒子は、例えばフィッシャー・トロプシュ法で得られたパラフィン系材料から中質蒸留物を製造するための水素化処理、例えば水素化脱硫や水素化分解にも利用できる。

10

【背景技術】

【0002】

発明の背景

従来、各種の異なる方法用の粒子、特に触媒活性の粒子の開発には、膨大な量の研究が向けられて来た。非触媒的役割は勿論、触媒的役割のペレット、ロッド、球及び円筒のような通常の形状とは異なる形状の効果について利点、時には欠点を理解しようとする努力もかなりあった。

【0003】

周知の形状の更なる例は、リング、クローバーの葉、ダンベル及びC形の粒子である。いわゆる“多葉体 (polylobal)”形粒子について、かなりの努力が向けられて来た。多くの市販の触媒は、TL (Trilobe) (三葉体) 又はQL (Quadulobe) (四葉体) 形で入手できる。これらは通常の円筒形に対する代替品として役立つ、多くの場合、表面对容量比の増大により、更に多くの接触部位に曝すことができ、こうして一層活性な触媒を提供できるという利点がある。

20

【0004】

各種形状による触媒性能への効果に関する研究の一例が、I. Naka及びA. de Bruijn (J. Japan Petrol. Inst., Vol. 23, No. 4, 1980, p 268 - 273) の “Hydrodesulphurisation Activity of Catalysts with Non-Cylindrical Shape” と題する論文で知見することができる。この論文では、小規模実験装置において、断面が対称的四葉体形、非対称的四葉体形及び三葉体形の非円筒形押出物や、呼び径1/32インチ、1/16インチ及び1/12インチの円筒形押出物の水素化脱硫活性 ( - アルミナ上にMoO<sub>3</sub>を12重量%及びCoOを4重量%担持したものを) を試験した実験が説明されている。この論文では、水素化脱硫活性は、触媒粒子の幾何的容量対表面比と強力に相関するが、触媒の形状とは関係ないと結論付けている。

30

【0005】

1987年公開のEP-A-220933には、四葉体型触媒の形状は、特に圧力降下として知られる現象に対し重要であると説明されている。得られた実験的証拠から、非対称的四葉体は、密接に関連する対称的四葉体よりも圧力降下が少ないことを明らかにしている。EP-A-220933には、非対称形の粒子について、突起対の各々がこれら突起よりも狭い溝で分離され、隣接粒子の突起がその溝に入るのを防止していると説明されている。EP-A-220933は、粒子の形状が触媒床の全体のかさ密度低下の原因となる床内の“詰め込み (packing)”を防止することを教示している。

40

従来技術の知見の多くは矛盾し、特に粒子の大きさ低下により表面对容量比が増大した際、圧力降下の問題が絶えず存在しているので、このような問題を低減したり、或いは更に防止するような代りの粒子形状 (任意に触媒活性のある) を探究する余地は、なおかなりある。

【非特許文献1】

I. Naka及びA. de Bruijn (J. Japan Petrol. Inst., Vol. 23, No. 4, 1980, p 268 - 273)

50

## 【特許文献 1】

E P - A - 2 2 0 9 3 3

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

今回、意外にも、一般的な“三葉体”形状の中でも特殊な形状の粒子は、触媒及び非触媒の両役割において、従来の“三葉体”粒子に比べて、予期し得ない大きさ可変性の利点を与えることが見い出された。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

発明の詳細な説明

したがって、本発明は、3つの突起を有する長い成形粒子であって、各突起は、粒子の中心縦軸沿いに整列した中心位置から延びて中心位置に取付けられ、粒子の断面は、中心円の周りの6つの外側円の外端縁で囲まれた領域から3つの互い違いの外側円が占める領域を除いた領域を有し、これら6つの外側円は各々、2つの隣接する外側円に接触し、また3つの互い違いの外側円は、中心円に対し等距離であり、同一の直径を有し、かつ中心円に取付け可能である該粒子に関する。

## 【0008】

本発明の粒子と同様な大きさの従来の対応する“三葉体”粒子よりも表面对容量比が大きい本発明の粒子は、このような従来の対応する“三葉体”粒子よりも実質的に圧力降下が少なくなることが見い出された。更に、本発明粒子の形状は、E P - A - 2 2 0 9 3 3の教示では、圧力降下に対し有害であるとされた“詰め込み”をある程度許容する。

## 【0009】

本発明による形状を有する粒子は、汚染を捕獲し、これにより圧力降下の増大に対し固定床反応器を防護するため、地均し ( g r a d i n g ) 材として使用すると、極めて良好に達成することも見い出された。また、本発明による形状の粒子を基剤とする触媒は、固定床反応器内の物質移動又は拡散に限定された反応に、例えばフィッシャー・トロプシュ法による合成ガスから作ったパラフィン系材料の水素化分解の水素化分解触媒として使用すると、性能が向上できるものと考えられる。

## 【0010】

本発明の粒子は、長く、3つの突起を有し、各突起は、粒子の全長沿いに続いている。粒子の断面は、中心円の周りの6つの外側円の外端縁で囲まれた領域から3つの互い違いの外側円が占める領域を除いた領域として説明できる。

これら6つの外側円は各々、2つの隣接する外側円に接触していて、これら2つの隣接する外側円と重複していない。6つの外側円は、2セットの互い違いの外側円、即ち、前記断面内にある3つの互い違いの外側円及び残りの3つの互い違いの外側円として見ることができる。これら3つの互い違いの外側円は、中心円に対し等距離であり、同一の直径を有し、かつ中心円に取付け可能である。中心円への距離及び円の直径は、両セットの互い違いの外側円について異なってもよい。

## 【0011】

本発明の好ましい粒子は、3つの互い違いの円の直径が、中心円の直径の0.74~1.3倍である断面を有するものである。6つの外側円の直径が全てこの範囲であることが好ましい。

本発明の更に好ましい粒子は、3つの互い違いの円の直径が中心円の直径と同じである断面を有するものである。6つの外側円の直径が全て中心円の直径と同じであることが好ましい。

最も好ましい粒子は、3つの互い違いの円が中心円に接触している断面を有する粒子である。6つの外側円が全て中心円に接触していることが好ましい。

## 【0012】

図1に、本発明の最も好ましい粒子の断面を示した。図1の粒子の断面領域は、実線1内

10

20

30

40

50

の領域である。この図（好ましい粒子の断面を示す）から明らかなように、外側円と同じ大きさの中心円の周りに整列した6つの均等な大きさの円についての概念では、各外側円は、これに隣接する2つの外側円及び中心円に接触し、一方、3つの互い違いの外側円（点線2）を控除すると、中心円と2つの隣接する外側円の6倍分とが封じ込めた部分により形成された6つの領域（3）と共に、4つの円（中心円及び3つの残りの互い違いの外側円）から構成された残りの断面領域が得られる。この好ましい粒子の呼び径は、図1の  $d_{nom}$  として示す。

#### 【0013】

本発明粒子の断面の周縁は、滑らかな線を形成するような周縁であり、この線は、連続的に微分可能な断面周縁を描く関数としても表現できる。

10

上記定義した形状から若干逸脱した形状も、本発明の範囲内であると考えられることは明らかであろう。ダイプレートを作製する際、實際上、許容差が予測できるダイプレートを製造することは、当業者にとって公知のことである。

#### 【0014】

粒子の長さ沿いに1つ以上の孔も有する本発明の粒子を製造することができる。例えば、中心の円筒（図1に示す断面の中心円）で形成された領域に1つ以上の孔、及び/又は1つ以上の互い違いの円筒（図1で示す断面の互い違いの外側円）に1つ以上の孔を含有できる。1つ又は多数の孔が存在すると、表面对容積比が増大して、原則として更に多くの接触部位に曝すことができ、いずれの場合も、導入される装填材料に一層多く曝され、触媒及び/又は汚染回避の観点から有利に作業できる。粒子の大きさが小さくなるのに従って、中空粒子を製造するのはますます困難になるので、特定の目的で小さい方が望ましい場合は、大量の（massive）粒子（なお微細孔を有する）を用いることが好ましい。

20

#### 【0015】

本発明粒子の間隙率（voidage）は、充分50%を超える（間隙率は、存在する粒子外部の粒子床に存在する開放空間の容積分率として定義する。即ち、粒子内部の細孔容積は、間隙率には含まれない）。以下に述べる実験で使用した粒子の間隙率は、通常58%で、比較用の“三葉体”粒子の間隙率（丁度43%を超える）よりもかなり大きい。

#### 【0016】

本発明の粒子は、長さ/直径比（ $L/D$ ）が少なくとも2であるものとして説明できる。粒子の直径は、2つの突起に接触する接線と、この接線に平行な、第三の突起に接触する線との距離として定義する。この直径は、図1の  $d_{nom}$  で示した。好ましくは本発明粒子の  $L/D$  比は、2~5の範囲である。例えば、以下に述べる実験で使用した粒子の  $L/D$  比は約2.5である。

30

#### 【0017】

本発明粒子の長さは、意図した用途の種類によるが、好適には1~25mmの範囲であり、好ましくは3~20mmの範囲である。汚染の制御や水素化脱硫の用途には、使用する粒子の直径は2~5mmの範囲であると都合がよい。

#### 【0018】

この成形粒子は、意図した形状を与えるダイプレートにより加工できるならば、いかなる好適な材料でも成形できる。好ましい材料は、非触媒的用途には勿論、触媒的用途にも使用できる多孔質材料である。好適な材料の例は、アルミナ、シリカ、シリカ-アルミナ、マグネシア、チタニア、ジルコニア及びこれら材料の2種以上の混合物のような無機耐火性酸化物である。本発明成形粒子の成形に使用される材料としては、合成又は天然ゼオライト、或いはそれらの混合物を、任意に前述の耐火性酸化物と共に、使用することも可能である。良好な結果は、アルミナ、特に  $\gamma$ -アルミナ、及び各種形状のシリカ-アルミナを基剤とした（触媒活性の）粒子で得られるが、他の材料も充分、利用できる。

40

#### 【0019】

本発明の粒子を触媒的方法に使用する場合、適当量の触媒活性金属及び/又は金属化合物が、（この場合のように、汚染を除去する能力の他に）触媒担体として役立つ粒子上に存

50

在しなければならない。どのような金属及び/又は金属化合物を特定の用途に、しかも、どの程度に利用するか、更にこの選択された部分を、意図した粒子上にどのようにして取り込むかは、当業者に公知である。

#### 【0020】

例えば炭化水素質供給原料の水素化脱硫を意図する場合、本発明の成形粒子は通常、周期律表第V I族の金属1種以上及び/又は第V I I I族の非貴金属1種以上を含有する。これらの金属は、酸化物及び/又は硫化物として存在すると都合がよい。本明細書中で“水素化脱硫”という表現を使用する場合は、同時に起こる水素化脱窒素及び水素化のような水素化処理方法も含む。水素化脱硫条件は通常、150~400の範囲の温度、80バール以下の水素分圧及び1~20Nl原料/1触媒/hrの範囲のLHSVである。H<sub>2</sub> /炭化水素原料比は、好適には100~2000Nl/lの範囲である。

10

#### 【0021】

本発明の粒子は、防護床の役割に有利に使用できる。防護床は通常、触媒床上で処理すべき原料流で生じる望ましくない影響に対し、防護床の下流にある他の触媒床を保護するために利用される。

汚染は、供給原料を1つ以上の触媒床に通して処理する際、最も直面する問題の1つである。観察される汚染は、供給原料中の不純物で生じる可能性があり、これらの不純物は、原料中に既に存在していたか、或いは処理中に形成された可能性がある。処理すべき供給原料中に存在する不純物の例は、例えば金属含有粒子及び/又は適当な触媒床上で処理する前に除去されなかったか、或いは不完全にしか除去されなかった粘土又は塩粒子である。処理中に形成される不純物の例は、触媒床から除去されて、再循環操作においてこのような触媒床を通過する触媒活性粒子、又は供給原料を(厳しい)処理条件に曝す間に形成されたコークス粒子である。

20

#### 【0022】

防護床は通常、触媒的方法で使用される床の上流に配置される。不純物を吸収して、圧力降下の発生を遅らせ、これにより意図した方法の運転時間を長くするため、1つ以上の防護床が使用できる。防護床を形成する粒子の一部又は全部を触媒活性粒子に供給して、防護及び反応の役割に組合せることも可能である。意図した方法で使用される触媒活性材料とは異なる性能の触媒活性材料を防護床の粒子に取り込むことも可能である。例えば水素化処理に活性な材料を、防護床の下流に配置された水素化分解用の1つ以上の触媒床を保護する役割を持った防護床を形成する複数の粒子中及び/又は上に存在させてよい。これらの防護床に存在する触媒活性材料の種類及び量は、当該技術分野で周知であり、これら材料の使用方法も当業者に公知である。

30

#### 【0023】

本発明粒子の特定の用途は、重質(供給原料に由来する)汚染になり易い固定床反応器を保護すると共に、触媒床、例えば合成粗製品を処理するユニット深部での微粉の沈着から固定床反応器を保護する地均し層としての用途である。重質汚染は、水素化転化、特に水素化脱金属法、長鎖(long)残留物水素化脱硫法、及び熱分解物の処理において生じる可能性がある。

#### 【0024】

本発明の粒子を含有する床は、ランダムな詰め込みにおいて、周知の“ソックローディング(sock loading)”法を用いて詰め込んだ場合、従来の対応する三葉体を含有する床よりも遥かに高い間隙率を有することが見い出された。従来の三葉体形を用いて得られた間隙率は、約45%に達するのに対し、本発明の粒子を使用すると、間隙率は少なくとも55%となる。このような間隙率の粒子は、例えば向流気-液流の条件下で、圧力降下の低い用途に魅力的である。

40

#### 【0025】

本発明の粒子は、合成ガスからの中間蒸留物の製造方法にも好適に利用できる。この方法は、一酸化炭素及び水素から作った重質パラフィン系材料を、本発明の粒子と、更に、所望の触媒活性を有する1種以上の金属及び/又は金属化合物とを含有する触媒の存在下で

50

水素化分解処理して中間蒸留物を製造するというものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

本発明を以下の非限定的実施例により説明する。

【実施例1】

【0027】

#### 実施例1

従来の上葉体（以下、TLという）からなる触媒及び図1に示すような形状を有する粒子（以下、“特殊な”上葉体、STLという）からなる触媒の汚染条件下で圧力降下をモニターするため、2つのモデル実験を行なった。STL粒子の断面は、同じ大きさの7つの円の内側の領域（同じ大きさの6つの外側円が取付けられた中心円、及び断面の一部を形成する3つの互い違いの外側円）から残りの3つの外側円を除いた領域を占める。

10

【0028】

TL粒子は、呼び径が2.5mm、L/D比が約2.5で、 $\gamma$ -アルミナ製である。このTL粒子をランダムに詰め込んだ床は43%の間隙率を示した。これらの粒子は、別の触媒材料を含まない。STL粒子は、呼び径が2.8mm、L/D比が約2.5で、DN-200触媒（Criterion Catalyst Companyの市販品）用に通常使用されている材料からなる。このSTL粒子のランダム詰め込み床は、58.3%の間隙率を示した。両タイプの粒子は、適当なダイプレートをを用いて押出法により得られた。

20

【0029】

これら2つの実験で使用した汚染性物質は、粉碎シリカとFCC（流動接触分解）触媒との混合物からなるものである。汚染性物質の組成を下記第1表に示す。

【0030】

#### 第1表

| 大きさ (nm)    | フラクション<br>(%w/w) | 物質の種類 |
|-------------|------------------|-------|
| 1.4~1.7     | 0.58             | シリカ   |
| 1.18~1.4    | 0.71             | シリカ   |
| 0.6~1.18    | 6.60             | シリカ   |
| 0.355~0.6   | 4.51             | シリカ   |
| 0.212~0.355 | 4.85             | シリカ   |
| 0.125~0.212 | 7.01             | シリカ   |
| <0.125      | 75.74            | FCC触媒 |

10

20

## 【0031】

試験材料を入れた単一塔で実験を行なった。塔は、周囲温度及び周囲圧力下、ガス（空気）及び液体（水）の並流で操作した。ガス及び液体の表面速度は、それぞれ100mm/s、4mm/sであった。各実験の前に、詰め込みは、適当に清浄水で濡らした。

30

## 【0032】

液体原料を清浄水から汚染性物質を2.94kg・m<sup>3</sup>含有するスラリーに切り替えることにより実験を開始した。この濃度は、比較的短時間で圧力降下現象を評価可能にするため、通常の操作条件で予想される濃度よりも数オーダー高い。TL粒子についての運転時間（500ミリバール/mの圧力降下が観察される前）が1460秒であったのに対し、STL粒子を使用した場合は、運転時間が2260秒以上、即ち、従来の成形粒子に比べて55%増大できた。

## 【実施例2】

## 【0033】

## 実施例2

従来のTL及び本発明による形状（この場合、図1に示すような形状）を有する粒子を使用した時に起こるフラッジング（flooding）限界を比較するため、2つの実験を行なった。これらの実験で使用した粒子は、実施例1の場合と同じ形状及び組成を有するものである。TL粒子のランダム詰め込み床は、40%の間隙率を示し、STL粒子では55%の間隙率を示した。

40

## 【0034】

これらの実験は、周囲温度及び2バールの絶対圧下にn-オクタン及び窒素と向流で操作する単一塔中で行なった。均一な気液分布を確保するのに注意した。実験中、ガス流は一定の液体流速度で増大し、また圧力降下は塔を横断して測定した。フラッド（flood

50



) 点は、ガス速度に対する圧力降下の依存性が 1 ~ 2 のオーダーから実質的にこれよりも高いオーダーに急激に変化する点として定義する。

【 0 0 3 5 】

T L で行なった実験では、フラッジングが始まるガス速度は、絶対圧 2 バール及び表面液体速度 3 mm / s で測定した。S T L の試験は、T L が 2 バラ ( b a r a ) 及び液体の表面速度 3 mm / s でフラッジングを開始するという条件下で行なった。これらの条件下でガス速度は、S T L がフラッジングを開始する前の 3 . 4 倍も高く増大できた。したがって、S T L を使用すると、フラッジング条件に到達するのがかなり遅れた。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 6 】

10

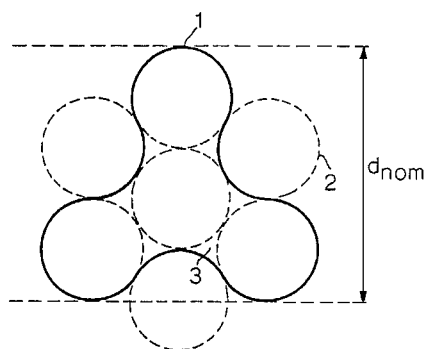
【 図 1 】 本発明の好ましい粒子の断面を示す。

【 符号の説明 】

【 0 0 3 7 】

- 1 粒子の断面領域
  - 2 互い違いの外側円
  - 3 中心円と 2 つの隣接する外側円の 6 倍分とが封じ込めた部分により形成された 6 つの領域
- $d_{nom}$  呼び径

【 図 1 】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
20 February 2003 (20.02.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/013725 A1

(51) International Patent Classification: B01J 35/02, C10G 47/12 (74) Agent: SHELL INTERNATIONAL B.V., Intellectual Property Services, P.O. Box 384, NL-2501 CJ The Hague (NL).

(21) International Application Number: PCT/EP02/08540

(81) Designated States (national): AI, AG, AL, AM, AE, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, GR, GU, HK, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) International Filing Date: 30 July 2002 (30.07.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 012029229 1 August 2001 (01.08.2001) EP

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Applicant (for all designated States except US): SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ, B.V. [NL/NL]; Carel Van Bylandtlaan 30, 2596 HR The Hague, (NL).

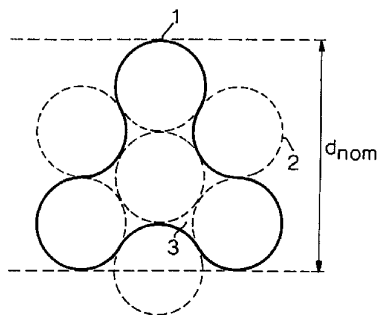
(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): VAN HASSELT, Bastiaan, Willem [NL/NL]; Badhuissweg 3, NL-1031 CM Amsterdam (NL). MESTERS, Carolus, MATTHIAS, Anna Maria [NL/NL]; Badhuissweg 3, 1031 CM Amsterdam, (NL).

Published: with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: SHAPED TRILOBAL PARTICLES



(57) Abstract: An elongate, shaped particle comprising three protrusions each extending from and attached to a central position aligned along the central longitudinal axis of the particle, the cross-section of the particle occupying the area encompassed by the outer edges of six outer circles around a central circle minus the area occupied by three alternating outer circles, wherein each of the six outer circles is touching two neighbouring outer circles and wherein three alternating outer circles are equidistant to the central circle, have the same diameter, and may be attached to the central circle.

WO 03/013725 A1

## SHAPED TRILOBAL PARTICLES

FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to formed particles having a specific shape which particles may be employed in a wide variety of duties, catalytic or non-catalytic. They can be suitably applied to prevent or substantially reduce fouling of catalyst beds exposed to charges containing fouling material, thereby reducing increases in pressure drop. They can also be applied in hydroprocessing, e.g. in hydrodesulphurisation and hydrocracking, e.g. to produce middle distillates from paraffinic material obtained via a Fischer-Tropsch process.

BACKGROUND OF THE INVENTION

In the past a tremendous amount of work has been devoted to the development of particles, in particular catalytically active particles, for many different processes. There has also been a considerable effort to try to understand the advantages and sometimes disadvantages of effects of shape when deviating from conventional shapes such as pellets, rods, spheres and cylinders for use in catalytic as well as non-catalytic duties.

Examples of further well-known shapes are rings, cloverleaves, dumbbells and C-shaped particles. Considerable efforts have been devoted to the so-called "polylobal"-shaped particles. Many commercial catalysts are available in TL (Trilobe) or QL (Quadrulobe) form. They serve as alternatives to the conventional cylindrical shape and often provide advantages because of

their increased surface-to-volume ratio which enables the exposure of more catalytic sites thus providing more active catalysts.

5 An example of a study directed to effects of different shapes on catalytic performance can be found in the article by I. Naka and A. de Bruijn (J. Japan Petrol. Inst., Vol. 23, No. 4, 1980, pages 268-273), entitled "Hydrodesulphurisation Activity of Catalysts with Non-Cylindrical Shape". In this article experiments have been  
10 described in which non-cylindrical extrudates with cross-sections of symmetrical quadrulobes, asymmetrical quadrulobes and trilobes as well as cylindrical extrudates with nominal diameters of 1/32, 1/16 and 1/12 inch were tested in a small bench scale unit on their hydrodesulphurisation activity (12 %wt MoO<sub>3</sub> and  
15 4 %wt CoO on gamma alumina). It is concluded in this article that the HDS activity is strongly correlated with the geometrical volume-to-surface ratio of the catalyst particles but independent of catalyst shape.

20 In EP-A-220933, published in 1987, it is described that the shape of quadrulobe-type catalysts is important, in particular with respect to a phenomenon known as pressure drop. From the experimental evidence provided it appears that asymmetric quadrulobes suffer less from  
25 pressure drop than the closely related symmetrical quadrulobes. The asymmetrically shaped particles are described in EP-A-220933 by way of each pair of protrusions being separated by a channel which is narrower than the protrusions to prevent entry thereinto  
30 by the protrusions of an adjacent particle. It is taught in EP-A-220933 that the shape of the particles prevents them from "packing" in a bed causing the overall bulk density of the catalyst bed to be low.

Since many of the findings in the art are conflicting and pressure drop problems continue to be in existence, especially when surface-to-volume ratios are increased by reducing particle size, there is still considerable room to search for alternative shapes of (optionally catalytically active) particles which would diminish or even prevent such problems. It has now surprisingly been found that specifically shaped particles of the general "trilobal" shape offer unexpected and sizeable advantages compared with conventional "trilobal" particles, both in catalytic and non-catalytic duty.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention therefore relates to an elongate, shaped particle comprising three protrusions each extending from and attached to a central position aligned along the central longitudinal axis of the particle, the cross-section of the particle occupying the area encompassed by the outer edges of six outer circles around a central circle minus the area occupied by three alternating outer circles, wherein each of the six outer circles is touching two neighbouring outer circles and wherein three alternating outer circles are equidistant to the central circle, have the same diameter, and may be attached to the central circle.

It has been found that the particles according to the present invention, having a larger surface-to-volume ratio than corresponding conventional "trilobal" particles of similar size, suffer substantially less from pressure drop than such corresponding conventional "trilobal" particles. Moreover, the shape of the particles according to the present invention allows a certain degree of "packing" which according to the

WO 03/013725

- 4 -

PCT/EP02/08540

teaching of EP-A-220993 would be detrimental with respect to pressure drop.

It has also been found that particles having a shape in accordance with the present invention perform exceptionally well when used as a grading material to capture fouling, thereby guarding a fixed-bed reactor against pressure drop increase. It is also believed that catalysts based on particles in a shape according to the present invention are capable of improved performance when used in mass transfer or diffusion limited reactions in fixed-bed reactors, for instance as hydrocracking catalysts in the hydrocracking of paraffinic materials produced from synthesis gas via the Fischer-Tropsch process.

The particles according to the invention are elongate and have three protrusions, each running along the entire length of the particle. The cross-section of the particles can be described as the area encompassed by the outer edges of six circles around a central circle minus the area occupied by three alternating outer circles.

Each of the six outer circles is touching two neighbouring outer circles and does not overlap with the two neighbouring outer circles. The six outer circles can be seen as two sets of alternating outer circles, i.e. the three alternating outer circles that are within the cross-sectional area and the remaining three alternating outer circles. The three alternating circles are equidistant to the central circle, have the same diameter, and may be attached to the central circle. The distance to the central circle and the diameter of the circles may be different for both sets of alternating outer circles.

Preferred particles according to the present invention have a cross-section in which three alternating circles have a diameter in the range between 0.74 and 1.3 times the diameter of the central circle. Preferably, all six outer circles have a diameter in this range.

More preferred particles according to the present invention are those having a cross-section in which three alternating circles have the same diameter as the central circle. Preferably, all six outer circles have the same diameter as the central circle.

Most preference is given to particles having a cross-section in which three alternating circles are touching the central circle. Preferably, all six outer circles are touching the central circle.

In Figure 1 a cross-sectional view of the most preferred particles according to the invention has been depicted. The cross-sectional area of the particle of Figure 1 is the area within the solid line 1. It will be clear from this Figure (depicting the cross-section of the preferred particles) that in the concept of six outer circles of even size aligned around a central circle of the same size, each outer circle touches its two neighbour outer circles and the central circle whilst subtraction of three alternating outer circles (dotted line 2) provides the remaining cross-sectional area, built up from four circles (the central circle and the three remaining alternating outer circles) together with the six areas (3) formed by the inclusions of the central circle and six times two adjacent outer circles. The nominal diameter for the preferred particles is indicated as  $d_{nom}$  in Figure 1.

The cross-sectional circumference of the particles according to the present invention is such that it forms

a smooth line, which can also be expressed as the function describing the cross-sectional circumference being continuously differentiable.

5 It will be clear that minor deviations from the shape as defined are considered to be within the scope of the present invention. It is known to those skilled in the art to manufacture die-plates which tolerances can be expected in practice when producing such die-plates.

10 It is possible to produce particles according to the present invention which also contain one or more holes along the length of the particles. For instance, the particles can contain one or more holes in the area formed by the central cylinder (the central circle in the cross-section given in Figure 1) and/or one or more holes  
15 in one or more of the alternating cylinders (the alternating outer circles in the cross-section given in Figure 1). The presence of one or a number of holes causes an increase of the surface-to-volume ratio which in principle allows exposure of more catalytic sites and,  
20 in any case, more exposure to incoming charges which may work advantageously from a catalytic and/or fouling rejection point of view. Since it becomes increasingly difficult to produce hollow particles as their size becomes smaller, it is preferred to use massive particles  
25 (still having their micropores) when smaller sizes are desired for certain purposes.

It has been found that the voidage of the particles according to the present invention is well above 50%  
30 (voidance being defined as the volume fraction of the open space present in a bed of particles outside the particles present, i.e. the volume of the pores inside the particles are not included in the voidage). The particles used in the experiment to be described



WO 03/013725

- 7 -

PCT/EP02/08540

hereinafter had a voidage of typically 50% which is substantially above that of the comparative "trilobal" particle, the voidage of which amounted to just over 43%.

5 The particles according to the present invention can be described as having a length/diameter ratio (L/D) of at least 2. The diameter of the particles is defined as the distance between the tangent line that touches two protrusions and a line parallel to this tangent line, that touches the third protrusion. It is indicated as d  
10 nom in Figure 1. Preferably, the particles according to the present invention have a L/D in the range between 2 and 5. For example, the particles used in the experiment to be described hereinafter had a L/D of about 2.5.

15 The length of the particles in accordance with the present invention is suitably in the range between 1 and 25 mm, preferably in the range between 3 and 20 mm, depending on the type of application envisaged. For use in fouling control and in hydrodesulphurisation particles can conveniently be used which have a diameter in the  
20 range between 2 and 5 mm.

The shaped particles can be formed of any suitable material provided it is capable of being processed through die-plates giving them their intended shape. Preference is given to porous materials which can be used  
25 in catalytic as well as in non-catalytic applications. Examples of suitable materials are inorganic refractory oxides such as alumina, silica, silica-alumina, magnesia, titania, zirconia and mixtures of two or more of such materials. The choice of the material will normally  
30 depend on the envisaged application. It is also possible to use synthetic or natural zeolites, or mixtures thereof, optionally together with one or more of the refractory oxides referred to hereinabove, as the

WO 03/013725

- 8 -

PCT/EP02/08540

material(s) to be used to form the shaped particles according to the present invention. Good results can be obtained with (catalytically active) particles based on alumina, in particular with gamma-alumina, and various forms of silica-alumina, but other materials can also be applied satisfactorily.

In the event that the particles according to the invention are to be used in catalytic processes, the appropriate amount(s) of catalytically active metal(s) and/or metal compound(s) will have to be present on the particles, which then serve as catalyst carrier (in addition to their capacity to abate fouling as the case may be). Those skilled in the art know which metal(s) and/or metal compound(s) to apply for specific applications and also to which extent and how to incorporate the chosen moieties on the particles envisaged.

When, for instance, hydrodesulphurisation of hydrocarbonaceous feedstocks is envisaged, the shaped particles according to the present invention will normally contain one or more metal(s) of Group VI and/or one or more non-noble metal(s) of Group VIII of the Periodic Table of the Elements which are conveniently present as oxides and/or as sulphides. When the expression "hydrodesulphurisation" is used throughout this specification it also includes hydrodenitrogenation and hydrogenation as these hydrotreating processes normally take place at the same time. Hydrodesulphurisation conditions normally comprise a temperature in the range between 150 and 400 degrees centigrade, a hydrogen partial pressure up to 80 bar and a LHSV in the range between 1 and 20 Nl feed/l

catalyst/hr. The H<sub>2</sub>/hydrocarbon feed ratio is suitably in the range from 100 to 2000 Nl/l.

The particles according to the present invention can be used advantageously in guard bed duty. Guard beds are normally applied to protect other catalytic beds downstream of the guard bed against unwanted influences caused by the feedstream to be processed over such catalytic beds.

Fouling is one of the most encountered problems when processing feedstocks through one or more catalytic beds. The fouling observed can be caused by impurities in the feedstock which were either present already or which may have been formed during the process. Examples of impurities present in the feedstock to be treated are, for instance, metal-containing particles and/or clay or salt particles which had not or had only been removed incompletely prior to processing over the appropriate catalytic bed(s). Examples of impurities formed during processing are, for instance, fragments of catalytic active particles which were removed from the catalytic bed(s) which in recycle operation are passed through such catalytic bed(s) or coke particles formed during exposure of the feedstock to (severe) process conditions.

Guard beds are normally placed upstream of the bed(s) used in the catalytic process. One or more guard beds can be used to absorb the impurities, thereby delaying the occurrence of pressure drop which allows a longer on stream time of the process envisaged. It is also possible to provide part or all of the particles forming the guard bed with catalytically active materials, thereby combining guard and reaction duty. It is also possible to incorporate catalytically active material of a different nature than that used in the process as envisaged in the

particles of the guard bed. For instance, materials active in hydrotreating may be present in and/or on the particles forming the guard bed(s) having the duty to protect one or more catalyst beds used in hydrocracking and placed downstream of the guard bed. The type and amount of catalytically active materials present in such guard beds are well known in the art and those skilled in the art know how to employ them.

Specific applications for the particles according to the present invention are as grading layers to protect fixed-bed reactors prone to heavy (feedstock originating) fouling which may occur in hydroconversion, in particular in hydrodemetallisation processes, long residue hydrodesulphurisation processes and in the processing of thermally cracked material and to protect fixed-bed reactors suffering from fines deposition deep in the catalytic beds, for instance in units processing synthetic crudes.

It has been found that the beds containing particles according to the invention have - in a random packing - a much higher voidage than beds containing the corresponding conventional trilobes when packed using the well known "sock loading" technique. The voidage obtained when using the conventional trilobal shape amounts to about 45% whereas use of the particles according to the present invention produces a voidage of at least 55% which makes such particles attractive for low pressure drop applications, for instance under conditions of countercurrent gas-liquid flow.

The particles according to the present invention can also be suitably applied in a process for the production of middle distillates from synthesis gas in which heavy paraffinic material produced from carbon monoxide and

hydrogen is subjected to a hydrocracking process to produce middle distillates in the presence of a catalyst containing particles according to the present invention which also contain one or more metals(s) and/or metal compound(s) possessing the desired catalytic activity.

The invention will now be illustrated by means of the following non-limiting examples.

EXAMPLE 1

Two model experiments were carried out to monitor the pressure drop under fouling conditions of catalyst particles made up of conventional trilobes (to be referred to hereinafter as TL) and of particles having a shape as shown in Figure 1 (to be referred to hereinafter as STL -"special" trilobes, having a cross-section occupying the area inside seven circles of the same size (the central circle attached by six outer circles of the same size and three alternating outer circles forming part of the cross-section) minus the three remaining outer circles).

The TL particles had a nominal diameter of 2.5 mm, an L/D of about 2.5, and were made of gamma alumina. A randomly packed bed of the TL particles showed a voidage of 43%. They did not contain additional catalytic material. The STL particles had a nominal diameter of 2.8 mm, an L/D of about 2.5, and consisted of material normally used for DN-200 catalysts (commercially available from Criterion Catalyst Company). A randomly packed bed of the STL particles showed a voidage of 58.3%. Both types of particles were obtained by extrusion using an appropriate die plate.

The fouling material used in the two experiments consisted of a mixture of crushed silica and FCC (Fluid

Catalytic Cracking) catalyst. The composition of the fouling material is given in Table 1 below.

TABLE 1

| Size (nm)   | Fraction (%w/w) | Type of material |
|-------------|-----------------|------------------|
| 1.4-1.7     | 0.58            | silica           |
| 1.18-1.4    | 0.71            | silica           |
| 0.6-1.18    | 6.60            | silica           |
| 0.355-0.6   | 4.51            | silica           |
| 0.212-0.355 | 4.85            | silica           |
| 0.125-0.212 | 7.01            | silica           |
| < 0.125     | 75.74           | FCC cat.         |

The experiments were carried out in a single column containing the material to be tested. The column was operated with cocurrent gas (air) and liquid (water) flow at ambient temperature and pressure. Gas and liquid superficial velocities were 100 mm/s and 4 mm/s, respectively. Before each experiment, the packing was properly wetted with clean water.

The experiments started by switching the liquid feed from clean water to a slurry containing 2.94 kg.m<sup>3</sup> of the fouling material. This concentration is several orders of magnitude higher than that to be expected under normal operating conditions in order to be able to assess the phenomenon of pressure drop within a relatively short time. It was found that the run time for the TL particles (before a pressure drop of 500 mBar/m was observed) amounted to 1460 seconds whereas the use of STL particles allowed for a run time of no less than 2260 seconds, i.e. a 55% increase compared to the conventionally shaped particles.

EXAMPLE 2

Two experiments were carried out to compare flooding limits occurring when using conventional TL and particles having a shape according to the present invention (in this case, as shown in Figure 1). The particles used in these experiments had the same shapes and compositions as those described in Example 1. A randomly packed bed of the TL particles showed a voidage of 40% and that of STL particles showed a voidage of 55%.

The experiments were carried out in a single column operated countercurrently with n-octane and nitrogen at ambient temperature and 2 bar absolute pressure. Care was taken to ensure uniform gas and liquid distribution. During the experiments, gas flow was increased at a constant liquid flow rate and pressure drop was measured across the column. The flood point is defined as the point where the pressure drop dependence on the gas velocity abruptly changes from an order between one and two to a substantial higher order.

In the experiment carried out with TL, the gas velocity at which flooding started was determined at an absolute pressure of 2 bar and a superficial liquid velocity of 3 mm/s. The STL were tested at the conditions at which the TL showed starting of flooding at 2 bar and a liquid superficial velocity of 3 mm/s. At these conditions, the gas velocity could be increased as much as 3.4 times before the STL showed the onset of flooding. The use of STL, therefore, delayed reaching of flooding conditions substantially.

C L A I M S

1. An elongate, shaped particle comprising three protrusions each extending from and attached to a central position aligned along the central longitudinal axis of the particle, the cross-section of the particle occupying the area encompassed by the outer edges of six outer circles around a central circle minus the area occupied by three alternating outer circles, wherein each of the six outer circles is touching two neighbouring outer circles and wherein three alternating outer circles are equidistant to the central circle, have the same diameter, and may be attached to the central circle.
2. Particle according to claim 1, wherein three alternating outer circles have a diameter in the range between 0.74 and 1.3 times the diameter of the central circle.
- 5 3. Particle according to claim 2, wherein three alternating outer circles have the same diameter as the central circle.
4. Particle according to any one of the preceding claims, wherein three alternating outer circles are  
10 attached to the central circle.
5. Particle according to any one of the preceding claims, having a L/D ratio of at least 2.
6. Particle according to claim 5, having a L/D ratio in the range between 2 and 5.
- 15 7. Particle according to any one of the preceding claims, having a length in the range between 1 and 25  $\mu\text{m}$ .
8. Particle according to any one of the preceding claims, which has been formed from alumina, silica,



WO 03/013725

- 15 -

PCT/EP02/08540

silica-alumina, magnesia, titania, zirconia, a synthetic or natural zeolite or mixtures of two or more of these materials.

- 5 9. Particle according to any one of the preceding claims, containing one or more metal(s) and/or metal compound(s) having catalytic activity.
- 10 10. Particle according to claim 9, containing one or more metal(s) and/or metal compound(s) having hydroprocessing activity, in particular hydrodesulphurisation activity.
11. Guard bed containing particles according to one or more of the preceding claims.
12. Process for reducing fouling or the impact of fouling deposition in catalyst beds which comprises contacting a charge containing fouling material with one or more  
15 layers of particles according to any one of claims 1-10 or a guard bed according to claim 11.
13. Process for the conversion of an organic charge comprising contacting the charge with a catalyst containing particles according to claim 9 or 10.
- 20 14. Process according to claim 13, in which the conversion comprises hydrodesulphurisation of a hydrocarbonaceous feedstock.
15. Process for the production of middle distillates from synthesis gas in which heavy paraffinic material produced  
25 from carbon monoxide and hydrogen is subjected to a hydrocracking process to produce middle distillates in the presence of a catalyst containing particles according to any one of claims 1-8 and which contain one or more metal(s) and/or metal compound(s) possessing  
30 hydrocracking activity.
16. Process for the conversion of hydrocarbons when carried out under conditions of countercurrent gas-liquid

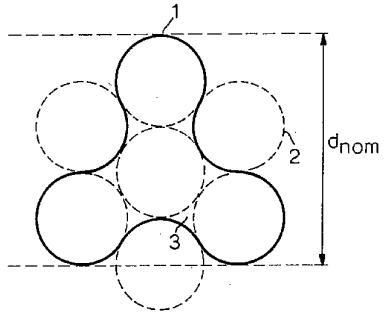
WO 03/013725

- 16 -

PCT/EP02/08540

flow in the presence of particles according to any one of claims 1-10.

Fig.1.



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 02/08540

|  |  |  |
|--|--|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER<br>IPC 7 B01J35/02 C10G47/12   |  |  |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |  |  |
| B. FIELDS SEARCHED<br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC 7 B01J C10G   |  |  |
| 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)<br>EPO-Internal   |  |  |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT   |  |  |
| Category *   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.  |
| X  | GB 1 446 175 A (AMERICAN CYANAMID CO)<br>18 August 1976 (1976-08-18)<br>claim 1; figures 8,8A<br>---   | 1,7,8  |
| X  | US 4 628 001 A (SASAKI HIDEHARU ET AL)<br>9 December 1986 (1986-12-09)<br>figure 7<br>---  | 1,2  |
| X  | US 6 005 121 A (EBNER JERRY R ET AL)<br>21 December 1999 (1999-12-21)<br>figure 2<br>---   | 1,7,8  |
| A  | US 3 764 565 A (JACOBS R ET AL)<br>9 October 1973 (1973-10-09)<br>claim 1; figures 2B,4B<br>column 2, line 63 -column 3, line 9<br>---<br>-/-- | 1-10   |
| <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:<br>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>*E* earlier document but published on or after the international filing date<br>*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)<br>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>*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<br>*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<br>*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.<br>*Z* document member of the same patent family |  |  |
| Date of the actual completion of the international search<br>22 November 2002  |  | Date of mailing of the international search report<br>29/11/2002 |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3010   |  | Authorized officer<br>Veefkind, V                                |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 02/08540

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages           | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A          | EP 0 464 633 A (KURARAY CO)<br>8 January 1992 (1992-01-08)<br>-----                          |                       |
| A          | EP 0 678 331 A (MONTECATINI TECNOLOGIE<br>SRL) 25 October 1995 (1995-10-25)<br>-----         |                       |
| A          | EP 0 220 993 A (FUJITSU LTD)<br>6 May 1987 (1987-05-06)<br>cited in the application<br>----- |                       |

1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 02/08540

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s)   | Publication date |
|--|------------------|---------------------------|------------------|
| GB 1446175                             | A                | 18-08-1976 MY 28380 A     | 31-12-1980       |
| US 4628001                             | A                | 09-12-1986 JP 1719596 C   | 14-12-1992       |
|  |                  | JP 3070011 B              | 06-11-1991       |
|  |                  | JP 61006313 A             | 13-01-1986       |
|  |                  | JP 1721922 C              | 24-12-1992       |
|  |                  | JP 3070012 B              | 06-11-1991       |
|  |                  | JP 61006314 A             | 13-01-1986       |
|  |                  | JP 1033572 B              | 13-07-1989       |
|  |                  | JP 1549242 C              | 09-03-1990       |
|  |                  | JP 61047826 A             | 08-03-1986       |
|  |                  | DE 3576969 D1             | 10-05-1990       |
|  |                  | EP 0168639 A2             | 22-01-1986       |
|  |                  | KR 9203251 B1             | 25-04-1992       |
|  |                  | JP 1823774 C              | 10-02-1994       |
|  |                  | JP 2216222 A              | 29-08-1990       |
|  |                  | JP 5029689 B              | 06-05-1993       |
|  |                  | JP 61006314 T1            | 13-01-1986       |
| US 6005121                             | A                | 21-12-1999 AT 174583 T    | 15-01-1999       |
|  |                  | AU 658217 B2              | 06-04-1995       |
|  |                  | AU 2317892 A              | 11-02-1993       |
|  |                  | BR 9206256 A              | 10-10-1995       |
|  |                  | CA 2110579 A1             | 21-01-1993       |
|  |                  | CN 1068324 A , B          | 27-01-1993       |
|  |                  | CZ 9302822 A3             | 13-04-1994       |
|  |                  | DE 69227906 D1            | 28-01-1999       |
|  |                  | DE 69227906 T2            | 01-07-1999       |
|  |                  | EP 0593646 A1             | 27-04-1994       |
|  |                  | ES 2125902 T3             | 16-03-1999       |
|  |                  | HU 66868 A2               | 30-01-1995       |
|  |                  | IL 102436 A               | 31-10-1996       |
|  |                  | JP 6508850 T              | 06-10-1994       |
|  |                  | KR 9707913 B1             | 17-05-1997       |
|  |                  | MX 9203992 A1             | 01-08-1993       |
|  |                  | NZ 243467 A               | 27-06-1994       |
|  |                  | SK 1994 A3                | 07-09-1994       |
|  |                  | WO 9301155 A1             | 21-01-1993       |
|  |                  | ZA 9205058 A              | 28-04-1993       |
| US 3764565                             | A                | 09-10-1973 US 3674680 A   | 04-07-1972       |
| EP 0464633                             | A                | 08-01-1992 DE 69101032 D1 | 03-03-1994       |
|  |                  | DE 69101032 T2            | 11-08-1994       |
|  |                  | EP 0464633 A1             | 08-01-1992       |
|  |                  | JP 2690408 B2             | 10-12-1997       |
|  |                  | JP 4227069 A              | 17-08-1992       |
|  |                  | US 5371277 A              | 06-12-1994       |
| EP 0678331                             | A                | 25-10-1995 IT 1274033 B   | 14-07-1997       |
|  |                  | AU 689537 B2              | 02-04-1998       |
|  |                  | AU 1626795 A              | 12-10-1995       |
|  |                  | CA 2146184 A1             | 06-10-1995       |
|  |                  | DE 69508637 D1            | 06-05-1999       |
|  |                  | DE 69508637 T2            | 30-09-1999       |
|  |                  | DK 678331 T3              | 11-10-1999       |
|  |                  | EP 0678331 A1             | 25-10-1995       |
|  |                  | ES 2131231 T3             | 16-07-1999       |

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/08540

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |            |
|--|------------------|-------------------------|------------------|------------|
| EP 0678331                             | A                | JP 8038903 A            | 13-02-1996       |            |
|  |                  | US 5861353 A            | 19-01-1999       |            |
| EP 0220993                             | A                | 06-05-1987              | JP 1775421 C     | 28-07-1993 |
|  |                  | JP 4062663 B            | 07-10-1992       |            |
|  |                  | JP 62294254 A           | 21-12-1987       |            |
|  |                  | JP 1912335 C            | 09-03-1995       |            |
|  |                  | JP 4027546 B            | 12-05-1992       |            |
|  |                  | JP 62103657 A           | 14-05-1987       |            |
|  |                  | DE 3687943 D1           | 15-04-1993       |            |
|  |                  | DE 3687943 T2           | 17-06-1993       |            |
|  |                  | EP 0220993 A2           | 06-05-1987       |            |
|  |                  | US 4777103 A            | 11-10-1988       |            |

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,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,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 バスティアーン・ウィレム・ヴァン ハッセルト

オランダ国 エヌエル - 1 0 3 1 シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ 3

(72)発明者 カロルス・マッティアス・アンナ・マリア・メステルス

オランダ国 1 0 3 1 シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ 3

Fターム(参考) 4G069 AA01 BA01A BA02A BA03A BA04A BA05A BA06A BA07A CC02 CC05

CC23 DA05 EA02X EA02Y EB14X ZA01A