

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 2 部門第 1 区分

【発行日】平成29年6月15日 (2017.6.15)

【公開番号】特開2014-217838(P2014-217838A)

【公開日】平成26年11月20日 (2014.11.20)

【年通号数】公開・登録公報2014-064

【出願番号】特願2014-92187(P2014-92187)

【国際特許分類】

B 0 1 J 27/047 (2006.01)

B 0 1 J 37/02 (2006.01)

B 0 1 J 37/20 (2006.01)

B 0 1 J 27/049 (2006.01)

C 0 7 C 13/16 (2006.01)

C 0 7 C 5/10 (2006.01)

C 1 0 G 45/08 (2006.01)

C 1 0 G 45/50 (2006.01)

C 1 0 G 47/12 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【 F I 】

B 0 1 J 27/047 Z

B 0 1 J 37/02 1 0 1 C

B 0 1 J 37/20

B 0 1 J 27/049 Z

B 0 1 J 27/047 M

B 0 1 J 27/049 M

C 0 7 C 13/16

C 0 7 C 5/10

C 1 0 G 45/08 Z

C 1 0 G 45/50

C 1 0 G 47/12

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成29年4月24日 (2017.4.24)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 種の担体と、場合による、元素周期律分類の第VIII族からの少なくとも 1 種の金属と、少なくともタングステンとを含む触媒の調製方法であって、タングstenは、担体上に、有機溶媒 A 中、W をベースとする少なくとも 1 種の単核性前駆体化合物の形態で導入され、該単核性前駆体化合物は、そのモノマー性またはダイマー性の形態にあり、少なくとも 1 個の W = O または W - O R 結合または少なくとも 1 個の W = S または W - S R 結合を有し、ここで、 $R = C_x H_y$ (式中、 $x \geq 1$ および $(x - 1) \leq y \leq (2x + 1)$ である) であるか、または、 $R = Si(OR')_3$ または $R = Si(R')_3$ (式中、 $R' = C_{x'} H_{y'}$ であり、ここで、 $x' \geq 1$ および $(x' - 1) \leq y' \leq (2x' + 1)$ である) であるか、

1) である) であることによって特徴付けられる方法。

【請求項 2】

第VIII族からの金属は、コバルト、鉄またはニッケルから選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

第VIII族からの金属は、ニッケルである、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

タングステン前駆体は、タングステン(W)をベースとする単核性前駆体であり、そのモノマー性またはダイマー性の形態で用いられ、式 $W(=O)_n(=S)_n(OR)_a(SR')_b(L1)_c(L2)_d(L3)_e(L4)_f(L5)_g$ を有し、ここで、

$R = C_xH_y$ (式中、 $x \geq 1$ および $(x-1) \leq y \leq (2x+1)$ である) であるか、または、 $R = Si(OR')_3$ または $R = Si(R')_3$ (式中、 $R' = C_{x'}H_{y'}$ であり、ここで、 $x' \geq 1$ および $(x'-1) \leq y' \leq (2x'+1)$ である) であり、

$R' = C_{x'}H_{y'}$ (式中、 $x' \geq 1$ および $(x'-1) \leq y' \leq (2x'+1)$ である) であるか、または、 $R' = Si(OR'')_3$ または $R' = Si(R'')_3$ (式中、 $R'' = C_{x''}H_{y''}$ であり、ここで、 $x'' \geq 1$ および $(x''-1) \leq y'' \leq (2x''+1)$ である) であり、

$0 \leq n+n' \leq 2$ および $0 \leq n \leq 2$ および $0 \leq n' \leq 2$ であり、

$n = n' = 0$ であるならば、 $(a \geq 0$ または $b \geq 0)$ および $[(a+b+c+d+e+f+g) \geq 6$ および $0 \leq a \leq 6, 0 \leq b \leq 6, 0 \leq c \leq 6, 0 \leq d \leq 6, 0 \leq e \leq 6, 0 \leq f \leq 6, 0 \leq g \leq 6]$ 、または $(a+b+c+d+e+f+g) \geq 5$ および $0 \leq a \leq 5, 0 \leq b \leq 5, 0 \leq c \leq 5, 0 \leq d \leq 5, 0 \leq e \leq 5, 0 \leq f \leq 5, 0 \leq g \leq 5]$ 、または $(a+b+c+d+e+f+g) \geq 4$ および $0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4]$ であり、

$[(n \geq 1$ および $n' = 0)$ または $(n' \geq 1$ および $n = 0)]$ であるならば、 $[(a+b+c+d+e+f+g) \geq 4$ および $0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4]$ または $[(a+b+c+d+e+f+g) \geq 3$ および $0 \leq a \leq 3, 0 \leq b \leq 3, 0 \leq c \leq 3, 0 \leq d \leq 3, 0 \leq e \leq 3, 0 \leq f \leq 3, 0 \leq g \leq 3]$ であり、

$[n+n' \geq 2$ および $0 \leq n \leq 2$ および $0 \leq n' \leq 2]$ であるならば、 $(a+b+c+d+e+f+g) \geq 2$ および $0 \leq a \leq 2, 0 \leq b \leq 2, 0 \leq c \leq 2, 0 \leq d \leq 2, 0 \leq e \leq 2, 0 \leq f \leq 2, 0 \leq g \leq 2)$ であり、

(L1)、(L2)、(L3)、(L4) および (L5) は、THF、ジメチルテータル、ジメチルスルフィド、 $P(CH_3)_3$ 、アリル、アリール、ハロゲン、アミン、アセタート、アセチルアセトナート、ハリド、ヒドロキシドおよび -SH のタイプのリガンドから選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 5】

前記前駆体は、 $W(OEt)_5$ 、 $W(OEt)_6$ 、 $W(=O)(OEt)_4$ 、 $W(=S)(OEt)_4$ 、 $W(=S)(SEt)_4$ 、 $W(=O)_2(OEt)_2$ 、 $W(OC_6H_5)_6$ 、 $W(SEt)_5$ 、 $W(SEt)_6$ 、 $W(OEt)_3(SEt)_2$ 、 $W(OEt)_4(SEt)$ 、 $W(=O)(OEt)_3(acac)$ から選択され、ここで、 $Et = CH_2CH_3$ (エチル基) であり、 $acac = (CH_3COCH_2COCH_3)^-$ (アセチルアセトナート) であり、それらのモノマー性またはダイマー性の形態にある、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

モリブデンも、水性溶媒、アルコール性溶媒または有機溶媒中の前駆体の形態で触媒に導入される、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 7】

モリブデン前駆体は、単核性前駆体であり、該単核性前駆体は、そのモノマー性またはダイマー性の形態で用いられ、少なくとも1個の $\text{Mo}=\text{O}$ または $\text{Mo}-\text{OR}$ 結合または少なくとも1個の $\text{Mo}=\text{S}$ または $\text{Mo}-\text{SR}$ 結合を含み、ここで、 $\text{R}=\text{C}_x\text{H}_y$ (式中、 x 1 および $(x-1)$ y $(2x+1)$ である) であるか、または $\text{R}=\text{Si}(\text{OR}')_3$ または $\text{R}=\text{Si}(\text{R}')_3$ (式中、 $\text{R}'=\text{C}_{x'}\text{H}_{y'}$ であり、ここで、 x' 1 および $(x'-1)$ y' $(2x'+1)$ である) である、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

モリブデン前駆体は、式 $\text{Mo}(=\text{O})_n(=\text{S})_{n'}(\text{OR})_a(\text{SR}')_b(\text{L}1)_c(\text{L}2)_d(\text{L}3)_e(\text{L}4)_f(\text{L}5)_g$ を有する化合物から選択され、ここで、

$\text{R}=\text{C}_x\text{H}_y$ (式中、 x 1 および $(x-1)$ y $(2x+1)$ である) であるか、または、 $\text{R}=\text{Si}(\text{OR}')_3$ または $\text{R}=\text{Si}(\text{R}')_3$ (式中、 $\text{R}'=\text{C}_{x'}\text{H}_{y'}$ であり、ここで、 x' 1 および $(x'-1)$ y' $(2x'+1)$ である) であり、

$\text{R}'=\text{C}_{x'}\text{H}_{y'}$ (式中、 x' 1 および $(x'-1)$ y' $(2x'+1)$ である) であるか、または、 $\text{R}'=\text{Si}(\text{OR}')_3$ または $\text{R}'=\text{Si}(\text{R}')_3$ (式中、 $\text{R}'=\text{C}_{x'}\text{H}_{y'}$ であり、ここで、 x' 1 および $(x'-1)$ y' $(2x'+1)$ である) であり、

$0 \leq n+n' \leq 2$ および $0 \leq n \leq 2$ および $0 \leq n' \leq 2$ であり、

$n=n'=0$ であるならば、 $(a=0 \text{ または } b=0)$ および $[(a+b+c+d+e+f+g=6 \text{ および } 0 \leq a \leq 6, 0 \leq b \leq 6, 0 \leq c \leq 6, 0 \leq d \leq 6, 0 \leq e \leq 6, 0 \leq f \leq 6, 0 \leq g \leq 6), \text{ または } (a+b+c+d+e+f+g=5 \text{ および } 0 \leq a \leq 5, 0 \leq b \leq 5, 0 \leq c \leq 5, 0 \leq d \leq 5, 0 \leq e \leq 5, 0 \leq f \leq 5, 0 \leq g \leq 5), \text{ または } (a+b+c+d+e+f+g=4 \text{ および } 0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4)]$ であり、

$[(n=1 \text{ および } n'=0) \text{ または } (n'=1 \text{ および } n=0)]$ であるならば、 $[(a+b+c+d+e+f+g=4 \text{ および } 0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4)]$ または $[(a+b+c+d+e+f+g=3 \text{ および } 0 \leq a \leq 3, 0 \leq b \leq 3, 0 \leq c \leq 3, 0 \leq d \leq 3, 0 \leq e \leq 3, 0 \leq f \leq 3, 0 \leq g \leq 3)]$ であり、

$[n+n'=2 \text{ および } 0 \leq n \leq 2 \text{ および } 0 \leq n' \leq 2]$ であるならば、 $(a+b+c+d+e+f+g=2 \text{ および } 0 \leq a \leq 2, 0 \leq b \leq 2, 0 \leq c \leq 2, 0 \leq d \leq 2, 0 \leq e \leq 2, 0 \leq f \leq 2, 0 \leq g \leq 2)$ であり、

(L1)、(L2)、(L3)、(L4) および (L5) は、THF、ジメチルエーテル、ジメチルスルフィド、 $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ 、アリル、アリアル、ハロゲン、アミン、アセタート、アセチルアセトナート、ハリド、ヒドロキシドおよび $-\text{SH}$ のタイプのリガンドから選択される

請求項7に記載の方法。

【請求項9】

モリブデン前駆体は、 $\text{Mo}(\text{OEt})_5$ である、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

タングステン、場合によるモリブデン、場合による、単数種または複数種の第VIII族からの金属が、同時にまたは連続的に導入される、請求項1～9のいずれか1つに記載の触媒の調製方法。

【請求項11】

現場内および/または現場外の気相硫化のための少なくとも1回の最終工程を含む、請求項1～10のいずれか1つに記載の触媒の調製方法。

【請求項12】

少なくとも以下の工程：

a) タングステンをベースとする少なくとも前記単核性前駆体と共に有機溶媒Aを含む

溶液 S を多孔質鉍物担体と接触させることにより含浸させる工程であって、該単核性前駆体は、そのモノマー性またはダイマー性の形態にあり、少なくとも 1 個の $W = O$ または $W - OR$ 結合または少なくとも 1 個の $W = S$ または $W - SR$ 結合を有し、ここで、 $R = C_x H_y$ (式中、 $x \geq 1$ および $(x - 1) \leq y \leq (2x + 1)$ である) であるか、または、 $R = Si(OR')_3$ または $R = Si(R')_3$ (式中、 $R' = C_{x'} H_{y'}$ であり、ここで、 $x' \geq 1$ および $(x' - 1) \leq y' \leq (2x' + 1)$ である) であり、該多孔質鉍物担体は、低真空下または高真空下または不活性ガスの流れ中で焼成されたものである、工程；

b) 無水雰囲気中で熟成させる工程；

c) 無水雰囲気中または低真空下または高真空下または不活性ガスの流れ中で含浸担体を乾燥させる工程；

d) H_2S / H_2 または H_2S / N_2 混合物であって、該混合物中に最低 5 体積 % の H_2S を含有する混合物中、周囲温度以上の温度で現場外硫化させる工程を含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 つに記載の触媒の調製方法。

【請求項 13】

場合によるモリブデン前駆体は、含浸工程 a) に、タングステン前駆体と同一の溶液 S において導入される、請求項 12 に記載の触媒の調製方法。

【請求項 14】

場合によるモリブデン前駆体は、c) における乾燥後に後含浸工程 a2) において導入される、請求項 12 に記載の触媒の調製方法。

【請求項 15】

場合による第 VIII 族からの金属は、工程 a) においてタングステン前駆体と同一の溶液 S 中に、または、乾燥 c) の後に後含浸工程 a2) において有機溶媒 S を用いる溶液を活用して、または、硫化工程 d) の後に後含浸工程 a3) において水性または有機性の溶液を活用して導入される、請求項 12 ~ 14 のいずれか 1 つに記載の触媒の調製方法。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 つにおいて記載されるように調製されることが可能である触媒。

【請求項 17】

全触媒重量に対して 4 ~ 30 重量 % の範囲の累積量の (タングステン + モリブデン) および 0.1 ~ 8 重量 % の範囲の含有率の単数種または複数種の第 VIII 族からの金属を含む、請求項 16 に記載の触媒。

【請求項 18】

炭化水素供給原料の水素化のための反応における、請求項 16 または 17 に記載の触媒または請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 つにおいて記載されたように調製された触媒の使用。

【請求項 19】

水素化処理または水素化分解のための、請求項 18 に記載の使用。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

当業者は、一般的に、上記に言及された適用の分野における良好な触媒性能は、以下のこと次第であることを知っている：1) 処理されるべき炭化水素供給原料の性質；2) 採用される方法；3) 選択される機能のための操作条件；および 4) 用いられる触媒。後者の場合において、高い触媒ポテンシャルを有する触媒は、以下のことによって特徴付けられることも知られている：1) 最適化した水素化脱水素機能 (関連活性相は、理想的には、担体の表面に分散させられ、高い活性相含有率を有する) および 2) HCK 反応を採用

する方法の特定の場合において、前記水素化脱水素機能と分解機能との間の良好な平衡。理想的には、処理されるべき炭化水素供給原料の性質に拘わらず、触媒の活性サイトが試薬および反応生成物にアクセス可能でありつつ、高い活性表面積を発達させる必要があり、これは、前記触媒のための構成酸化担体の構造および表面組織 (texture) の点で特定の制約につながり得るだろうことも留意されるべきである。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0059】

場合による、第VIII族からの1種以上の元素（以降、プロモータ（単数種または複数種）で表示する）は、

- i) 含浸工程 a) の際に、タングステンをベースとする単核性前駆体と共含浸させられて;
- ii) 乾燥工程 c) の後に、後含浸 a 2) として知られる工程において、有機溶媒 B を用いる溶液を活用して: この場合、熟成のための第 2 の工程 b 2) および第 2 の乾燥工程 c 2) が必要であり、工程 b) および c) の間に記載された条件と同一の条件下に行われてよい;
- iii) 工程 d) の後に、後含浸工程 a 3) において、水溶液または有機溶液を活用して; この場合、本発明による水素化処理または水素化分解の方法において触媒を用いる前に新しい熟成工程 b 3)、新しい乾燥工程 c 3) および新しい硫化工程 b 2) を加えることが必要である;

のいずれかで、溶液中に導入されてよい;

本発明による、タングステン (W) をベースとする単核性前駆体であって、そのモノマー性またはダイマー性の形態で用いられる、ものは、有利には、式 $W(=O)_n(=S)_n(OR)_a(SR')_b(L1)_c(L2)_d(L3)_e(L4)_f(L5)_g$ を有し、

ここで、

$R = C_xH_y$ (式中、 $x \geq 1$ および $(x-1) \leq y \leq (2x+1)$ である) であるか、または、 $R = Si(OR')_3$ または $R = Si(R')_3$ (式中、 $R' = C_{x'}H_{y'}$ であり、ここで、 $x' \geq 1$ および $(x'-1) \leq y' \leq (2x'+1)$ である) であり;

$R' = C_{x'}H_{y'}$ (式中、 $x' \geq 1$ および $(x'-1) \leq y' \leq (2x'+1)$ である) であるか、または、 $R' = Si(OR'')_3$ または $R' = Si(R'')_3$ (式中、 $R'' = C_{x''}H_{y''}$ であり、ここで、 $x'' \geq 1$ および $(x''-1) \leq y'' \leq (2x''+1)$ である) であり;

$0 \leq n+n' \leq 2$ および $0 \leq n \leq 2$ および $0 \leq n' \leq 2$ であり;

$n = n' = 0$ であるならば、($a \geq 0$ または $b \geq 0$) および [$(a+b+c+d+e+f+g \geq 6$ および $0 \leq a \leq 6, 0 \leq b \leq 6, 0 \leq c \leq 6, 0 \leq d \leq 6, 0 \leq e \leq 6, 0 \leq f \leq 6, 0 \leq g \leq 6)$ 、または ($a+b+c+d+e+f+g = 5$ および $0 \leq a \leq 5, 0 \leq b \leq 5, 0 \leq c \leq 5, 0 \leq d \leq 5, 0 \leq e \leq 5, 0 \leq f \leq 5, 0 \leq g \leq 5)$ 、または、($a+b+c+d+e+f+g = 4$ および $0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4$)] であり、

[$(n = 1$ および $n' = 0)$ または ($n' = 1$ および $n = 0$)] であるならば、[$(a+b+c+d+e+f+g = 4$ および $0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4)$] または [$(a+b+c+d+e+f+g = 3$ および $0 \leq a \leq 3, 0 \leq b \leq 3, 0 \leq c \leq 3, 0 \leq d \leq 3, 0 \leq e \leq 3, 0 \leq f \leq 3, 0 \leq g \leq 3)$] であり、

$[n + n' = 2 \text{ および } 0 \quad n \leq 2 \text{ および } 0 \quad n' \leq 2]$ であるならば、 $(a + b + c + d + e + f + g = 2 \text{ および } 0 \leq a \leq 2, 0 \leq b \leq 2, 0 \leq c \leq 2, 0 \leq d \leq 2, 0 \leq e \leq 2, 0 \leq f \leq 2, 0 \leq g \leq 2)$ であり、

(L1)、(L2)、(L3)、(L4) および (L5) は、当業者に周知であり、かつ、THF、ジメチルエーテル、ジメチルスルフィド、 $P(CH_3)_3$ 、アリル、アリール、ハロゲン（フッ素、塩素および臭素から選択される）、アミン、アセタート、アセチルアセトナート、ハリド、ヒドロキシド、 $-SH$ 等のタイプのリガンドである。好ましくは、リガンドは、アセチルアセトナート、THF およびジメチルエーテルから選択される。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0095

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0095】

上記の酸化物化合物の少なくとも 1 種に加えて、本発明の多孔質鉱物担体は、それが酸性であろうとなかろうと、メソ構造化していようがメソ構造化していまいと、有利には、少なくとも 1 種のゼオライト、特に、“Atlas of Zeolite Framework types”, 6th revised edition, 2007, Ch. Baerlocher, L. B. L. McCusker, D. H. Olson に列挙されたものを含んでもよいが、これらに限定されない。ゼオライト結晶は、ゼオライト IZM-2、ZSM-5、ZSM-12、ZSM-48、ZSM-22、ZSM-23、ZBM-30、EU-2、EU-11、シリカライト、ベータ、ゼオライト A、フォージャサイト、Y、USY、VUSY、SDUSY、モルデナイト、NU-10、NU-87、NU-88、NU-86、NU-85、IM-5、IM-12、IM-16、フェリエライトおよび EU-1 から選択されてよい。非常に好ましくは、ゼオライト結晶は、構造型 MFI、BEA、FAU、および LTA を有するゼオライトから選択されてよい。種々のゼオライト結晶、特に、種々の構造型を有するゼオライトが、本発明による材料を構成する多孔質鉱物担体中に存在してよい。特に、本発明による多孔質鉱物担体は、有利には、少なくとも第 1 のゼオライト結晶および少なくとも第 2 のゼオライト結晶を含んでよく、第 1 のゼオライト結晶のゼオライトは、ゼオライト IZM-2、ZSM-5、ZSM-12、ZSM-48、ZSM-22、ZSM-23、ZBM-30、EU-2、EU-11、シリカライト、ベータ、ゼオライト A、フォージャサイト、Y、USY、VUSY、SDUSY、モルデナイト、NU-10、NU-87、NU-88、NU-86、NU-85、IM-5、IM-12、IM-16、フェリエライトおよび EU-1 から選択され、好ましくは、構造型 MFI、BEA、FAU、および LTA を有するゼオライトから選択され、第 2 のゼオライト結晶のゼオライトは、第 1 のゼオライト結晶とは異なり、かつ、ゼオライト IZM-2、ZSM-5、ZSM-12、ZSM-48、ZSM-22、ZSM-23、ZBM-30、EU-2、EU-11、シリカライト、ベータ、ゼオライト A、フォージャサイト、Y、USY、VUSY、SDUSY、モルデナイト、NU-10、NU-87、NU-88、NU-86、NU-85、IM-5、IM-12、IM-16、フェリエライトおよび EU-1 から選択され、好ましくは、構造型 MFI、BEA、FAU、および LTA を有するゼオライトから選択される。ゼオライト結晶は、有利には、全体的にケイ素性であるか、あるいは、ケイ素に加えて、アルミニウム、鉄、ホウ素、インジウム、ガリウムおよびゲルマニウムから選択される少なくとも 1 種の元素 T、好ましくはアルミニウムを含有する少なくとも 1 種のゼオライトを含む。