

【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】令和 1 年 8 月 15 日 (2019.8.15)

【公開番号】特開 2017-196550 (P2017-196550A)

【公開日】平成 29 年 11 月 2 日 (2017.11.2)

【年通号数】公開・登録公報 2017-042

【出願番号】特願 2016-87499 (P2016-87499)

【国際特許分類】

B 0 1 J 27/19 (2006.01)

B 0 1 J 37/02 (2006.01)

B 0 1 J 37/08 (2006.01)

B 0 1 J 37/04 (2006.01)

B 0 1 J 37/06 (2006.01)

B 0 1 J 35/10 (2006.01)

B 0 1 J 37/10 (2006.01)

C 1 0 G 45/08 (2006.01)

【 F I 】

B 0 1 J 27/19 M

B 0 1 J 37/02 1 0 1 Z

B 0 1 J 37/08

B 0 1 J 37/04 1 0 2

B 0 1 J 37/06

B 0 1 J 35/10 3 0 1 B

B 0 1 J 37/10

C 1 0 G 45/08 Z

【手続補正書】

【提出日】令和 1 年 7 月 3 日 (2019.7.3)

【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】

( 1 ) 無機複合酸化物担体上に、モリブデン及びタングステンのうちの少なくとも一方である第 1 の金属成分と、コバルト及びニッケルのうちの少なくとも一方である第 2 の金属成分と、が担持され、

( 2 ) 前記無機複合酸化物担体は、無機複合酸化物担体 1 0 0 質量部に対して、アルミニウムをアルミナ換算で 8 0 ~ 9 8 質量部含み、

( 3 ) 前記無機複合酸化物担体は、前駆体の中で主成分となるアルミナの擬ベーマイトの X R D 回折スペクトル ( 0 2 0 ) ピークの半値幅より求めた結晶子径が 1 5 以上 4 0 以下であり

( 4 ) 前記第 1 の金属成分の含有量は、触媒 1 0 0 質量部に対して、酸化物換算として 1 5 ~ 2 7 質量部であり、第 2 の金属成分の含有量は、触媒 1 0 0 質量部に対して、酸化物換算として 2 ~ 7 質量部であり、

( 5 ) 有機酸由来の炭素の含有量は、触媒 1 0 0 質量部に対して、元素基準として 2 . 0 質量部以下であり、

( 6 ) 触媒の比表面積が 1 8 0 ~ 3 2 0 m <sup>2</sup> / g、水銀圧入法で測定した触媒の平均細孔

径が 50 ~ 110 であり、

(7) 強熱減量が 5.0 質量% 以下であり、硫化処理した触媒の一酸化窒素の吸着量が 8.0 ml / g 以上であることを特徴とする炭化水素油の水素化処理触媒。

【請求項 2】

前記無機複合酸化物担体は、透過型フーリエ変換赤外分光光度計によって測定される酸性 OH 基に対応する  $3674 \sim 3678 \text{ cm}^{-1}$  の波数範囲にあるスペクトルピークの吸光度  $S_a$  に対する、塩基性 OH 基に対応する  $3770 \sim 3774 \text{ cm}^{-1}$  の波数範囲にあるスペクトルピークの吸光度  $S_b$  の比率  $S_b / S_a$  が 0.20 ~ 0.45 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 記載の炭化水素油の水素化処理触媒。

【請求項 3】

前記無機複合酸化物担体は、

a. 無機複合酸化物担体 100 質量部に対して、リンをリン酸換算で 5.0 質量部以下含むもの、

b. 無機複合酸化物担体 100 質量部に対して、ケイ素をシリカ換算で 3.0 質量部以下含むもの、

c. 無機複合酸化物担体 100 質量部に対して、チタンをチタニア換算で 18.0 質量部以下含むもの、

d. 無機複合酸化物担体 100 質量部に対して、ジルコニウムを酸化ジルコニア換算で 9.0 質量部以下含むもの、

のうちの少なくとも一つに該当することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の炭化水素油の水素化処理触媒。

【請求項 4】

前記無機複合酸化物担体は、XRD 回折スペクトルより測定されるペーサイト (020) 面に帰属されるアルミニウム結晶構造を示す回折ピーク面積を  $P_1$ 、アルミナ (440) 面の結晶構造を示す回折ピーク面積を  $P_2$  とすると、 $P_1$  と  $P_2$  との合計値に対する  $P_2$  の比率  $P_2 / (P_1 + P_2)$  が 0.9 以上であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか一項に記載の炭化水素油の水素化処理触媒。

【請求項 5】

請求項 1 ないし 4 のいずれか一項に記載された炭化水素油の水素化処理触媒を製造する方法であって、

(1) 無機複合酸化物担体を準備する工程と

(2) モリブデン及びタングステンのうちの少なくとも一方である第 1 の金属成分と、コバルト及びニッケルの少なくとも一方である第 2 の金属成分と、有機酸と、を含む含浸液を調製し、前記第 1 の金属成分及び第 2 の金属成分を前記無機複合酸化物担体に担持する工程と、

(3) 前記 (2) の工程により得られた、前記第 1 の金属成分及び第 2 の金属成分が担持された無機複合酸化物担体を 100 ~ 600 の温度で加熱処理して水素化処理触媒を得る工程と、

を含むことを特徴とする炭化水素油の水素化処理触媒の製造方法。

【請求項 6】

前記 (1) の無機複合酸化物担体を準備する工程は、

(1-1) 塩基性アルミニウム塩水溶液と、酸性アルミニウム塩の水溶液と、無機複合酸化物を構成するアルミニウム以外の無機物成分の塩またはリン酸もしくは亜リン酸と、を混合して複合金属水和物スラリーを調製するスラリー調製工程と、

(1-2) 前記複合金属水和物スラリーを熟成する第一熟成工程と、

(1-3) 次いで前記複合金属水和物スラリーを洗浄する工程と、

(1-4) その後、前記複合金属水和物スラリーを熟成する第二熟成工程と、

(1-5) しかる後、前記複合金属水和物スラリーを混練、濃縮する混練・濃縮工程と、

(1-6) 前記複合金属水和物スラリーを濃縮して得られた濃縮物を成型する工程と、

(1-7) 次に成型体を乾燥、焼成する工程と、を含み、

前記(1-4)の第二熟成工程において、第一有機化合物を添加することを特徴とする請求項5記載の炭化水素油の水素化処理触媒の製造方法。

【請求項7】

前記(1-1)のスラリー調製工程における塩基性アルミニウム塩水溶液がカルボン酸塩を含むことを特徴とする請求項6記載の炭化水素油の水素化処理触媒の製造方法。

【請求項8】

前記第一有機化合物は、無機複合酸化物100質量部に対して0.5～4.0質量部の範囲で添加することを特徴とする請求項6または7記載の炭化水素油の水素化処理触媒の製造方法。

【請求項9】

前記(1-5)の混練・濃縮工程において、第二有機化合物を添加することを特徴とする請求項6ないし8のいずれか一項に記載の炭化水素油の水素化処理触媒の製造方法。

【請求項10】

前記第二有機化合物は、無機複合酸化物100質量部に対して0.5～4.0質量部の範囲で添加することを特徴とする請求項9記載の炭化水素油の水素化処理触媒の製造方法。

【請求項11】

前記(1-4)の第二熟成工程におけるスラリー中の無機複合酸化物濃度は20%未満であり、前記(1-5)の混練・濃縮工程におけるスラリー中の無機複合酸化物濃度は20%以上であることを特徴とする請求項6ないし10のいずれか一項に記載の炭化水素油の水素化処理触媒の製造方法。

【請求項12】

前記有機化合物が、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、酢酸、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、および糖類(単糖類、多糖類等)から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項6ないし10のいずれか一項に記載の炭化水素油の水素化処理触媒の製造方法。

【請求項13】

請求項1ないし4のいずれか一つに記載の水素化処理触媒の存在下において、水素分圧が3～8MPa、温度が260～420℃、液空間速度が0.3～5hr<sup>-1</sup>条件で炭化水素油の水素化処理を行うことを特徴とする炭化水素油の水素化処理方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

本発明の炭化水素油の水素化処理触媒は、

(1) 無機複合酸化物担体上に、モリブデン及びタングステンのうちの少なくとも一方である第1の金属成分と、コバルト及びニッケルのうちの少なくとも一方である第2の金属成分と、が担持され、

(2) 前記無機複合酸化物担体は、無機複合酸化物担体100質量部に対して、アルミニウムをアルミナ換算で80～98質量部含み、

(3) 前記無機複合酸化物担体は、前駆体の中で主成分となるアルミナの擬ベーマイトのXRD回折スペクトル(020)ピークの半値幅より求めた結晶子径が15以上40以下であり

(4) 前記第1の金属成分の含有量は、触媒100質量部に対して、酸化物換算として15～27質量部であり、第2の金属成分の含有量は、触媒100質量部に対して、酸化物換算として2～7質量部であり、

(5) 有機酸由来の炭素の含有量は、触媒100質量部に対して、元素基準として2.0質量部以下であり、

(6) 触媒の比表面積が180～320m<sup>2</sup>/g、水銀圧入法で測定した触媒の平均細孔

径が 50 ～ 110 であり、

(7) 強熱減量が 5.0 質量 % 以下であり、硫化処理した触媒の一酸化窒素の吸着量が 8.0 ml / g 以上であることを特徴とする。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

前記(1)の無機複合酸化物担体を準備する工程の具体例を挙げると、

(1-1) 塩基性アルミニウム塩水溶液と、酸性アルミニウム塩の水溶液と、無機複合酸化物を構成するアルミニウム以外の無機物成分の塩またはリン酸もしくは亜リン酸と、を混合して複合金属水和物スラリーを調製するスラリー調製工程と、

(1-2) 前記複合金属水和物スラリーを熟成する第一熟成工程と、

(1-3) 次いで前記複合金属水和物スラリーを洗浄する工程と、

(1-4) その後、前記複合金属水和物スラリーを熟成する第二熟成工程と、

(1-5) しかる後、前記複合金属水和物スラリーを混練、濃縮する混練・濃縮工程と、

(1-6) 前記複合金属水和物スラリーを濃縮して得られた濃縮物を成型する工程と、

(1-7) 次に成型体を乾燥、焼成する工程と、を含み、

前記(1-4)の第二熟成工程において、第一有機化合物を添加する。

無機複合酸化物担体を準備する工程のさらなる具体例を列挙する。

前記(1-1)のスラリー調製工程における塩基性アルミニウム塩水溶液がカルボン酸塩を含む。第一有機化合物は、無機複合酸化物100質量部に対して0.5～4.0質量部の範囲で添加する。前記(1-5)の混練・濃縮工程において、第二有機化合物を添加する。第二有機化合物は、無機複合酸化物100質量部に対して0.5～4.0質量部の範囲で添加する。前記(1-4)の第二熟成工程におけるスラリー中の無機複合酸化物濃度は20%未満であり、前記(1-5)の混練・濃縮工程におけるスラリー中の無機複合酸化物濃度は20%以上である。

前記有機化合物が、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、酢酸、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、および糖類(単糖類、多糖類等)から選ばれる少なくとも1種である。

なお、本発明はこの項目で述べた具体例に限定されるものではない。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0040】

以下、各工程について説明する。

< 第1工程 >

1-1. 無機複合酸化物スラリーを得る工程

先ず塩基性アルミニウム塩水溶液と酸性アルミニウム塩の水溶液を、pHが6.5～9.5、好ましくは6.5～8.5、より好ましくは6.8～8.0になるように混合して無機複合酸化物の水和物を得る。この際、塩基性金属塩水溶液には、カルボン酸塩を含むこともできる。そして無機複合酸化物の水和物のスラリーを所望の手法により熟成した後(第一熟成工程)、洗浄して副生成塩を除き、アルミナを主成分とした複合酸化物スラリーを得る。

ここで用いるカルボン酸塩は、ポリアクリル酸、ヒドロキシプロピルセルロース、およびシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、グルコン酸、フマル酸、フタル酸、クエン酸などの塩が挙げられ、複合酸化物100質

量部に対して 0 . 5 ~ 4 . 0 質量部の範囲で添加することが好ましい。

アルミニウム以外の元素を含む無機複合酸化物の水和物を得る場合は、用いる金属塩の p H により、酸性水溶液又は塩基性水溶液のアルミニウム塩の水溶液に予め混合した後、前記 p H の範囲になるように混合して、無機複合酸化物の水和物を得る。