

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6843143号
(P6843143)

(45) 発行日 令和3年3月17日(2021.3.17)

(24) 登録日 令和3年2月25日(2021.2.25)

| (51) Int. Cl. | | F I | |
|-----------------------|------------------|----------------|---------|
| C 1 O G 27/04 | (2006.01) | C 1 O G 27/04 | |
| B O 1 J 23/885 | (2006.01) | B O 1 J 23/885 | M |
| B O 1 J 37/02 | (2006.01) | B O 1 J 37/02 | I O 1 E |
| B O 1 J 37/00 | (2006.01) | B O 1 J 37/00 | D |
| B O 1 J 37/03 | (2006.01) | B O 1 J 37/03 | B |

請求項の数 15 (全 10 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|--------------------|-------------------------------|-----------|---------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2018-534151 (P2018-534151) | (73) 特許権者 | 316017181 |
| (86) (22) 出願日 | 平成29年1月3日(2017.1.3) | | サウジ アラビアン オイル カンパニー |
| (65) 公表番号 | 特表2019-505633 (P2019-505633A) | | Saudi Arabian Oil Company |
| (43) 公表日 | 平成31年2月28日(2019.2.28) | | サウジアラビア国 31311 ダーラン |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US2017/012017 | | ピーオー ボックス 5000 |
| (87) 国際公開番号 | W02017/120130 | (73) 特許権者 | 514022372 |
| (87) 国際公開日 | 平成29年7月13日(2017.7.13) | | ボレスコフ・インスティテュート・オブ・カタリシス |
| 審査請求日 | 令和2年1月6日(2020.1.6) | | BORESKOV INSTITUTE OF CATALYSIS |
| (31) 優先権主張番号 | 14/987, 141 | | ロシア630090ノヴォシビルスク、ラヴレンティエヴァ5番 |
| (32) 優先日 | 平成28年1月4日(2016.1.4) | (74) 代理人 | 100108453 |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | 米国 (US) | | 弁理士 村山 靖彦 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 V I B 族金属酸化物促進 Cu Z n A l 触媒を使用する炭化水素の気相酸化脱硫方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫黄含有炭化水素中の硫黄を酸化する方法であって、酸素含有ガスの存在下でガス状炭化水素を触媒組成物に接触させる工程を含み、前記触媒組成物が、10質量%(wt%)～50wt%の範囲の量の酸化銅、5wt%～20wt%未満の範囲の量の酸化亜鉛、20wt%～70wt%の範囲の量の酸化アルミニウム、及びVIB族金属酸化物からなる群から選択される少なくとも1種の促進剤を含み、式 $Cu_xZn_{1-x}Al_2O_4$ (式中、xは0～1の範囲)を有するX線非晶質酸化物相、結晶性ZnO及びCuOを有する、方法。

【請求項 2】

前記促進剤が、酸化モリブデン又は酸化タングステンである、請求項1に記載の方法。 10

【請求項 3】

前記促進剤が、Si、B、又はPの酸性酸化物をさらに含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

前記促進剤が、前記触媒の20wt%までの量で存在する、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

前記炭化水素が、ガス状炭化水素である、請求項1に記載の方法。

【請求項 6】

前記酸素含有ガスが、純酸素である、請求項1に記載の方法。

【請求項 7】

前記炭化水素を水素ガスの非存在下で酸化させる工程を含む、請求項1に記載の方法。 20

【請求項 8】

前記炭化水素を300 超の温度で酸化させる工程を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 9】

前記酸性酸化物が、 B_2O_3 である、請求項3に記載の方法。

【請求項 10】

請求項1に規定の触媒組成物を作製する方法であって、

(i)硝酸銅、硝酸亜鉛、及び硝酸アルミニウムの各々を含有する水溶液を、NaOH、並びに/
又は $(NH_4)_2CO_3$ 、 Na_2CO_3 、及び NH_4HCO_3 のうちの少なくとも1種を含有するアルカリ溶液と
約50 ~ 約65 の温度及び約6.5 ~ 約14のpHで一緒にして、(a)Cu、Zn、及びAlを含有する
炭酸塩、(b)Cu、Zn、及びAlを含有する水酸化物、並びに(c)Cu、Zn、及びAlを含有するヒ
ドロキシ炭酸塩のうちの少なくとも1種を含有する沈澱物を形成する工程と、

(ii)前記沈澱物をエージングする工程と、

(iii)前記沈澱物をろ過し、洗浄する工程と、

(iv)前記沈澱物を少なくとも100 の温度で少なくとも10時間乾燥する工程と、

(v)前記乾燥した沈澱物を少なくとも400 の温度で少なくとも4時間か焼する工程と、

(vi)周期表VIB族の少なくとも1種の元素の酸化物を含有する溶液を前記沈澱物に添加する
工程と、

(vii)前記VIB族酸化物を初期湿潤法により前記沈澱物に含浸させる工程と、

(viii)前記沈澱物を少なくとも約450 ~ 500 の温度で約2 ~ 約4時間か焼する工程と
を含む、方法。

【請求項 11】

前記水溶液が硝酸セリウムをさらに含み、前記炭酸塩、水酸化物、及びヒドロ炭酸塩(hydrocarbonate)がCeを含有する、請求項10に記載の方法。

【請求項 12】

前記(i)の沈澱物を、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、アルミニウム擬
ペーライトのゾル、シリカゲル、及びそれらの混合物からなる群から選択される結合剤と
一緒にして、押出可能な混合物を形成する工程であり、前記結合剤が前記沈澱物の1 ~ 10w
t%の範囲の量で添加される、工程と、前記混合物を型を通して押出して、押出物を形成す
る工程と、前記押出物を室温で24時間乾燥し、続いて、100 で約2 ~ 4時間乾燥する工程
と、前記押出物を2 ~ 5 /分の温度上昇速度で500 まで加熱して、前記押出物を2 ~ 4時間
か焼する工程をさらに含む、請求項11に記載の方法。

【請求項 13】

前記沈澱物が水酸化物を含み、前記方法が、前記沈澱物を、ポリエチレンオキシド、ポ
リビニルアルコール、アルミニウム擬ペーライトのゾル、シリカゲル、及びそれらの混合
物からなる群から選択される結合剤と一緒にして、押出可能な混合物を形成する工程であ
り、前記結合剤が前記沈澱物の3 ~ 20wt%の範囲の量で添加される、工程と、前記混合物を
型を通して押出して、押出物を形成する工程と、前記押出物を室温で24時間乾燥し、続い
て、100 で2 ~ 4時間乾燥する工程と、温度を500 まで2 ~ 5 /分の速度で上昇させて、
前記押出物を2 ~ 4時間か焼する工程をさらに含む、請求項10に記載の方法。

【請求項 14】

水溶性Mo(VI)又はW(VI)化合物を含有する溶液を前記沈澱物に添加して、か焼時に MoO_3
又は WO_3 相をもたらす工程を含む、請求項10に記載の方法。

【請求項 15】

Mo(VI)又はB(III)のうちの少なくとも1種の水溶性化合物を含有する溶液を前記沈澱物
に添加して、か焼時に MoO_3 又は B_2O_3 をもたらす工程を含む、請求項10に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、Mo又はWなどのVIB族金属の少なくとも1種の酸化物で促進されるCu/Zn/Al触
媒に関する。得られる触媒は、硫黄含有炭化水素、特にガス状炭化水素の気相酸化脱硫に

10

20

30

40

50

効果がある。好ましい諸実施形態では、触媒は、B、Si、又はPの酸発生酸化物である第2の促進剤を含有する。

【背景技術】

【0002】

硫黄を除去するための硫黄含有炭化水素の気相酸化は、周知の方法である。このような方法の例として、例えば、米国特許出願公開第20130199968号、同第20130028822号、同第20130026072号が示されており、これらすべてを参照により本明細書に援用する。米国特許出願公開第20130026072号は、例えば、酸化脱硫に有用な触媒を作製する方法を記載している(以後「'072号」と称す)。

【0003】

'072号は、セリウムがCu/Zn/Al含有触媒において促進されることができ、これがODS方法において有用であることを教示している。触媒は、スピネル相並びに高分散結晶性CuO及びZnOを伴う非晶質酸化物として記載されている。

【0004】

'072号に記載の方法は、以下に記すように、新規な触媒の基礎となる。実際、ODSのための様々な触媒及び触媒プロセスにもかかわらず、炭化水素供給原料の問題のために、所望レベルの脱硫は達成されていない。また、酸素分子を酸化剤として使用した場合、使用される重油中の硫黄成分の転化中に燃料の酸化を制御することは困難である。したがって、ODSに有用な新規な触媒が引き続き必要とされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国特許出願公開第20130199968号

【特許文献2】米国特許出願公開第20130028822号

【特許文献3】米国特許出願公開第20130026072号

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、触媒を使用して硫黄含有炭化水素供給原料を気体酸化脱硫する方法であって、触媒が、10～50wt%のCuO、5～20wt%未満のZnO、及び20～70wt%のAl₂O₃を含み、また、1種又は複数種のVIB族金属酸化物、及び好ましくは前述の酸発生酸化物を含有し、それによって、通常Al₂O₃を修飾することで触媒組成物の表面がアニオン修飾される、方法に関する。促進剤の総量は、触媒の20wt%までの量で存在し得る。

【0007】

触媒は、以下に詳述するように、共沈CuZnAl酸化物基材又は含浸CuZn/Al₂O₃酸化物基材を含浸させることによって調製される。VIB族金属酸化物の1種又は複数種はまた、湿潤な共沈CuZnAl酸化物基材と混合することができる。VIB族金属酸化物及び酸発生酸化物で促進される触媒は、ODS法において触媒性能の向上を示した。Mo及びBの両方の酸化物で促進される場合、例えば、触媒は、より高い全硫黄除去率、著しくより高いODS選択性、及び4,6-DMDBTなどの難脱硫性有機硫黄化合物との優れた反応性を示した。

【0008】

前述の触媒はまた、本発明の一部であり、それはこの触媒を作製する方法でもある。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明に従って作製した様々な触媒に関して、全硫黄除去に対する温度の役割を示すために試験したデータを示すグラフである。

【図2】本発明の触媒を使用して、種々のタイプの有機硫黄化合物を含むモデル燃料供給物から除去された硫黄の量を示すグラフである。

【図3】本発明による様々な触媒のTPRプロファイルを示すグラフである。

【図4】本発明の触媒の前駆体の結晶構造を示す図である。

10

20

30

40

50

【図5】以下に記載の、フレッシュ、使用済み、及び再生済みの触媒V628の粉末X線回折パターンを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の方法を以下の開示を参照してさらに説明する。

【実施例1】

【0011】

CuZnAl組成物を沈殿法によって調製した。例えば、方法に関する情報は、参照により援用する公開済みの米国特許出願公開第2013/0026072号を参照されたい。

【0012】

詳述すると、0.2molの $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、0.01molの $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、及び0.235molの $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を蒸留水500mlに溶解した。この溶液を「溶液A」と称する。溶液AのpHは2.3であった。「溶液B」は、 Na_2CO_3 (0.18mol)19.08g及び NaOH (1.2mol)48gを蒸留水600mlと一緒に溶解することによって作製した。溶液BのpHは13であった。

【0013】

溶液Aを65 に加熱し、次いで、溶液Bがすべて添加されるまで一定攪拌しながら溶液Bを約5ml/分の速度で溶液Aに添加した。得られた混合物はpHが11であった。

【0014】

沈殿物が生じ、その沈殿スラリーを沈殿条件(65 、pH11)で6時間エージングし、次いで、室温に冷却し、ブフナー漏斗でろ過した。pHが中性になるまで、沈殿物を蒸留水で繰り返し洗浄し、ろ過した。

【0015】

周知の技術を使用して分析すると、99%のCu、Zn、及びAlが沈殿したことが示された。沈殿物を110 で12時間乾燥し、500 で4時間か焼し、微粉末に粉碎した。

【0016】

基材CuZnAl組成物を2バッチ調製し、V628及びN543と名付けた。実施例の組成物の性質を以下のTable 1(表1)に記載する。

【実施例2】

【0017】

次いで、周知の初期湿潤法によって、実施例1で調製した組成物を処理して、その組成物中に酸化モリブデン(MoO_3)を組み込んだ。

【0018】

実施例1のか焼済み粉末組成物を回転含浸ドラムに入れ、0.2モル/lの $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 溶液を回転ドラムに供給した。使用した溶液の体積は、CuZnAl組成物の計算保水量より10%多かった。含浸サンプルを回転ドラム中に20~30分間放置して、液体が粉末中に均一に分散できるようにした。次いで、サンプルを110 で12時間乾燥し、500 で4時間か焼した。暗褐色固体が生じ、これをV636と名付けた。か焼生成物の分析から、34~37wt%のCu元素、14~14.8wt%のZn元素、12~13.5wt%のAl元素、及び3.56wt%のMo元素が明らかになった。 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ の濃度を変更すると、Moの量が2wt%~8wt%変化し得ることに注意されたい。これらの実施例においてwt%が言及される場合、それが酸化物ではなく純元素についての言及であることに注意されたい。

【0019】

Cu:Zn:Alの原子比は、(2.5~3):1:(2.5~3)であった。か焼後の組成物は、35~85 m^2/g の比表面積、0.15~0.35 cm^3/g の平均孔体積、及び10~20nmの平均孔直径を有した。それは、結晶性CuO、ZnO、及び微量の MoO_3 、並びにX線非晶質相を含有していた。本明細書で使用する「X線非晶質相」とは、生成物を高解像度透過型電子顕微鏡(以後「HRTEM」と称す)で観察した場合、2~10nm、より普通には2~5nmの結晶性粒子が観察されたことを意味する。格子定数(7.896)は、スピネルのものに非常に近かった。

【0020】

実施例の組成物の性質を以下のTable 1(表1)に記載する。

【0021】

触媒組成物は、任意の既知の方法:加圧による押出し、造粒、又はタブレット化によって粒状にされる。

【実施例3】

【0022】

この実施例は、Moの代わりにボロン(B)が使用された以外は実施例2と同様である。(NH₄)₆Mo₇O₂₄溶液を、0.5モル/lのH₃BO₃溶液と置き換えた。

【0023】

得られた組成物は、0.9~1wt%のBを含有していた以外は実施例1と同じであった。H₃BO₃の濃度を変えることによって、V637と名付けた最終組成物中のBの量は、0.3~1.5wt%の範囲にあり得る。

【実施例4】

【0024】

この実施例では、MoO₃及びB₂O₃の両方を実施例1のCuZnAl組成物に添加した。

【0025】

この場合も先の実施例と同じように、(NH₄)₆Mo₇O₂₄(0.22mol/l)及びH₃BO₃(0.5mol/l)を含有する溶液をCuZnAlに添加した。また、乾燥、か焼、造粒、及び分析を、先の実施例のように実施した。

【0026】

MoO₃及びB₂O₃を添加した組成物を4バッチ調製し、V649、V674、V648、及びV653としてそれぞれ名付けた。性質はすべて前述の実施例1で示された通りであった。

【0027】

【表1】

Table 1(表 1). モデル燃料供給物の酸化脱硫で使用した触媒の物理化学的性質

| 名称 | 調製方法 | 組成物 | XRD | S _{BET} , m ² /g | V _Σ (N ₂), cm ³ /g | D _{B_{JH}} , nm |
|------|--|--|---|--------------------------------------|--|----------------------------------|
| V628 | 共沈による基材Cu-Zn-Al | <i>Cu_{2.93}Zn₁Al_{2.8}</i> | -高分散スピネル -CuO, ZnO | 75 | 0.25 | 10.0 |
| N543 | 共沈による基材Cu-Zn-Al | <i>Cu_{3.2}Zn₁Al_{2.6}</i> | -高分散スピネル -CuO, ZnO | | | |
| V636 | (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ 溶液による基材Cu-Zn-Alの初期湿潤含浸 | 3.56%Mo <i>Cu_{2.65}Zn₁Al_{3.0}</i> | -高分散スピネル -CuO, ZnO -MoO ₃ , 微量 | 82 | 0.33 | 16.1 |
| V637 | H ₃ BO ₃ 溶液による基材Cu-Zn-Alの初期湿潤含浸 | 1%B <i>Cu_{2.65}Zn₁Al_{3.0}</i> | -高分散スピネル -CuO, ZnO | 39 | 0.14 | 14.3 |
| V649 | (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ +H ₃ BO ₃ 溶液による基材Cu-Zn-Alの初期湿潤含浸 | 3.13%Mo, 0.84%B <i>Cu_{2.79}Zn₁Al_{2.8}</i> | -高分散スピネル -CuO, ZnO -MoO ₃ , 微量 | 35 | 0.16 | 18.1 |
| V674 | (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ +H ₃ BO ₃ 溶液による基材Cu-Zn-Alの初期湿潤含浸 | 4.15%Mo, 1.28%B <i>Cu_{2.79}Zn₁Al_{2.8}</i> | -高分散スピネル -CuO, ZnO -MoO ₃ , 微量 | 38 | 0.18 | 18.6 |
| V648 | (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ +H ₃ BO ₃ 溶液による基材Cu-Zn-Alの初期湿潤含浸 | 3.04%Mo, 0.42%B <i>Cu_{2.79}Zn₁Al_{2.8}</i> | -高分散スピネル -CuO, ZnO -MoO ₃ , 微量 | 40 | 0.20 | 20.3 |
| V653 | (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ +H ₃ BO ₃ 溶液による基材Cu-Zn-Alの初期湿潤含浸 | 8.25%Mo, 1.59%B <i>Cu_{2.79}Zn₁Al_{2.8}</i> | -高分散スピネル -CuO, ZnO -MoO ₃ , 微量 | 58 | 0.18 | 13.6 |

【実施例5】

10

20

30

40

50

【0028】

前述の実施例で調製した触媒組成物を、モデル燃料であるジベンゾチオフェンを含むトルエンを酸化脱硫する能力について試験した。酸素：硫黄のモル比として120、GHSVとして $3,000\text{hr}^{-1}$ 、WHSVとして 6hr^{-1} 、及び温度として250～430 の範囲を使用した。図1に示した結果は、様々な添加物が硫黄転化を高めて、促進剤として機能したことを示している。70wt%という高さの SO_2 への転化による硫黄除去が確保された。Mo及びBの両方によって修飾された、Table 1(表1)に記載の組成物である触媒V653は、優れた酸化脱硫反応性を示した。図2a及び図2bは、前述のTable 1(表1)にも記載するように、触媒V649の酸化脱硫反応性に対する有機硫黄タイプの影響を示している。

【0029】

図1及び図2に示した実施例において、温度は325～450 の範囲であった。

【0030】

任意の特定の理論に拘泥するものではないが、促進剤がODS反応中に触媒系へ常に分散することに注意されたい。さらに、これらの促進剤を添加すると、触媒系の酸化還元性質が変更され、それによって、触媒性能が高められたように見える。

【0031】

これは図3で見ることができる。特に、前述した修飾物を有する及び有さないCuZnAl触媒の還元プロファイルを示している。

【0032】

図4は、乾燥基材CuZnAl触媒V628(オープン乾燥後及びか焼前)の粉末XRDパターンを示している。XRDパターンは、混合緑亜鉛鋅様相及び黒銅鋅CuO相の存在を示している。

【0033】

図5は、ODS反応の3種の特徴的な状態：フレッシュ(か焼後)、使用済み、及び再生済みの触媒V649のXRD粉末パターンを示している。フレッシュなV649のXRDパターンは、3種の結晶相、即ち、CuO、スピネル相の高分散固溶体、及び微少な酸化モリブデン相を示す。図5では、また、使用済みサンプルのXRDパターン中に十分に結晶化した相の金属銅相の鋭い回折ピークが観察される。触媒を再生するために、触媒を H_2 含有ガス(10% H_2)の流れ中に350 で1時間置き、続いて、室温でパージし、続いて、酸素含有混合物中で350 でGHSV500～3000 hr^{-1} において1時間酸化した。再生済み触媒のXRDパターンは、結晶性 MoO_3 相が再生済み材料では確認されなかったという点を除いてフレッシュ触媒のXRDパターンと類似している。これは、フレッシュ酸化物中に存在する MoO_3 が、ODS反応性試験中に再分散し、再生中に分散し続けていることを示している可能性がある。

【0034】

前述の実施例は、例えば、ガス状硫黄含有炭化水素からの硫黄の酸化的除去に有用な触媒組成物、並びにこの組成物を作製する方法及びその使用を含めた本発明の特徴を説明している。

【0035】

触媒組成物は、規定した質量%範囲の銅、亜鉛、及びアルミニウムの酸化物、並びにVIB族金属酸化物促進剤を含む。組成物は、Zn、Cu、及び促進剤の結晶性酸化物を伴うX線非晶質酸化物相を示す。さらにより好ましくは、第2の促進剤、即ち、Si、B、又はPの酸性酸化物が添加される。

【0036】

前述のように、組成物は、規定量の金属酸化物を含有する。本発明が許容する質量百分率は、5～20wt%未満の酸化亜鉛、10～50wt%の酸化銅、及び20～70wt%の酸化アルミニウムである。促進剤は、20wt%までの量で存在する。

【0037】

前述の構造は、HRTEMデータ及び化学式 $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ によれば、スピネルの標準式、即ち、「 MAI_2O_4 」(式中、「M」は金属を示し、本明細書では、Zn若しくはCu、又はZn及びCuの金属の組合せ)に従ってEDX分析から分かるようにスピネルに相当する格子定数を有する。好ましくは、Xは、0.1～0.6、より好ましくは0.2～0.5の範囲である。

10

20

30

40

50

【0038】

本発明の組成物は、好ましくは本質的に粒状であり、円柱、球、三つ葉状物、又は四つ葉状物などの様々な実施形態で好ましくは以下に記載の方法によって形成され得る。組成物の粒状物は、好ましくは、1mm～4mmの範囲の直径を有する。

【0039】

組成物は、好ましくは $10\text{m}^2/\text{g}$ ～ $100\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $50\text{m}^2/\text{g}$ ～ $100\text{m}^2/\text{g}$ の範囲の比表面積を有し、8nm～12nm、より好ましくは8nm～10nmの範囲の孔を有する。好ましい諸実施形態では、質量百分率は、20～45のCuO、10～>20のZnO、及び20～70の Al_2O_3 、最も好ましくは、30～45のCuO、12～>20のZnO、及び20～40の Al_2O_3 である。

【0040】

本発明の触媒組成物は、Cu、Zn、及びAlの硝酸塩の水溶液を調製し、次いで、この溶液を、NaOH、並びに/又は $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 Na_2CO_3 、及び NH_4HCO_3 のうちの1種若しくは複数種を含有するアルカリ性水溶液と一緒にすることによって作製する。

【0041】

これらの溶液は、約50～約65の範囲であり得る温度で、約6.5～約14のpHと一緒にする。得られた水酸化物、炭酸塩、及び/又はヒドロキシ炭酸塩が沈澱し、次いで、これらをろ過し、洗浄し、少なくとも100の温度で少なくとも4時間乾燥し、少なくとも400の高温で焼した。次いで、好ましくは初期湿潤法によって促進剤を組成物に添加する。この後、得られた乾燥済み材料を少なくとも450の温度で約2～4時間か焼して、本明細書に記載の組成物を形成する。

【0042】

実施例で詳述するように、沈澱物をエージングした後、ろ過及び洗浄を行うことができる。

【0043】

触媒組成物の複合体の形成がしばしば望まれるが、これは、好ましくは、組成物に結合剤を添加した後にか焼することによって行われる。結合剤は、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、アルミニウム擬ペーマイト、シリカゲル、又はそれらの混合物であり得る。結合剤は、沈澱物の約1wt%～約20wt%、好ましくは1～10wt%、又は水酸化物の場合には3～20wt%の範囲の量で添加され得る。得られた混合物を、例えば成型型を通して押出し、次いで、好ましくは室温で24時間乾燥し、続いて、約100で2～4時間乾燥することができる。次いで、押出生成物を、例えば、温度が500に達するまで毎分2～5で温度を上昇させることによってゆっくり加熱し、続いて、500で2～4時間か焼する。

【0044】

実際には、組成物は、硫黄の少なくとも一部が酸化して例えば SO_2 になるのに十分な時間、組成物を純 O_2 などの酸素源と共に気体形態の硫黄含有炭化水素と一緒にすることによって使用される。酸素源は好ましくは純酸素であるが、空気又は任意の他の酸素源でもよい。好ましくは、前述の材料を、圧力が1～30bar、温度が300～600、毎時質量空間速度が $1\sim 20\text{h}^{-1}$ 、気体空間速度が $1,000\sim 20,000\text{h}^{-1}$ 、酸素と炭素のモル比が0.01～0.1、酸素と硫黄のモル比が1～150である条件において一緒にする。好ましくは、圧力は、1～10bar、最も好ましくは1～5barの範囲であり、温度は、好ましくは300～500である。気体空間速度は、好ましくは $5,000\sim 15,000\text{h}^{-1}$ 、最も好ましくは $5,000\sim 10,000\text{h}^{-1}$ であり、 O_2/C の好ましいモル比は、0.02～0.1、最も好ましくは0.05～0.1の範囲であり、 O_2/S の好ましいモル比は、10～120、最も好ましくは20～50である。さらに、酸化は水素ガスを除いた状態で行うことが好ましい。

【0045】

供給原料、例えば硫黄含有炭化水素は様々であるが、好ましくは沸点が36超、さらにより好ましくは565超を有するものである。

【0046】

実際には、触媒組成物は、例えば、固定床、沸騰床、移動床、流動床の形態で使用され

10

20

30

40

50

る。

【0047】

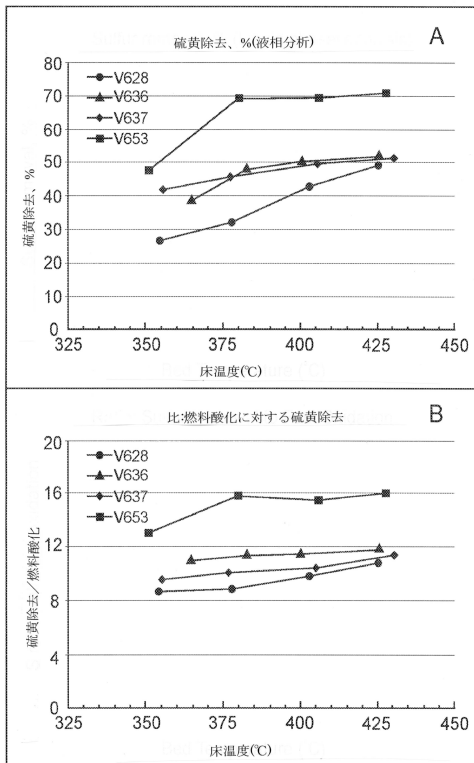
本発明の他の特徴は、当業者には明らかであり、ここで繰り返す必要はない。

【0048】

使用した用語及び表現は、説明の用語として使用しており、限定するものではなく、こうした用語及び表現の使用において、示し且つ説明した特徴又はその一部のいかなる均等物も除外する意図はなく、本発明の範囲内で様々な改変が可能であることが理解されよう。

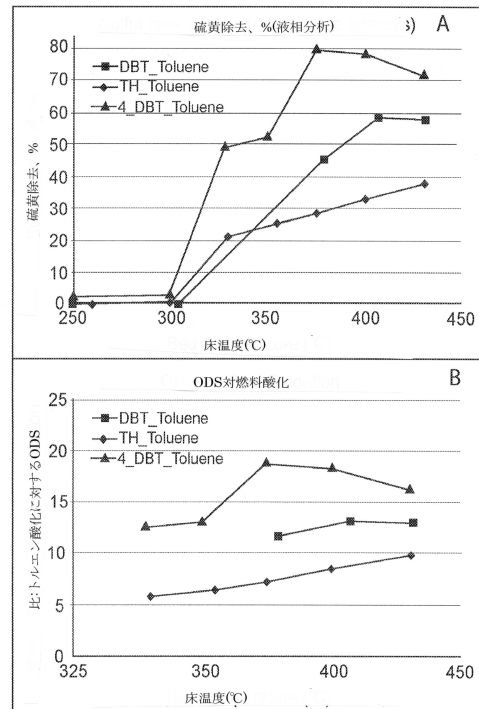
【図1】

FIG. 1



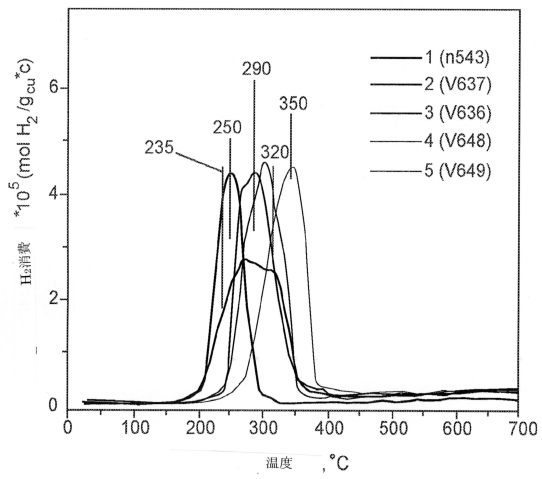
【図2】

FIG. 2



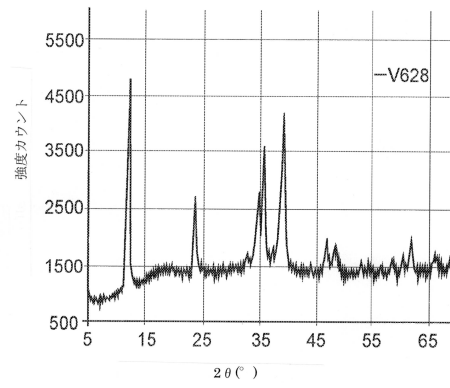
【 図 3 】

FIG. 3



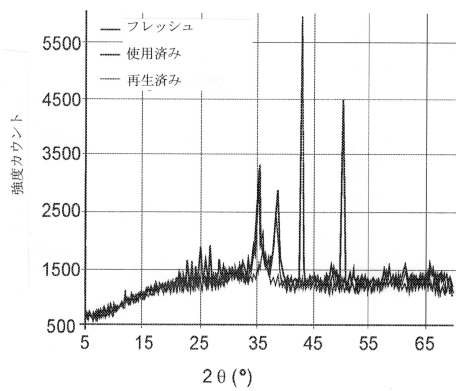
【 図 4 】

FIG. 4



【 図 5 】

FIG. 5



フロントページの続き

| | | | | |
|-------------|-------|-----------|---------|---------------|
| (51)Int.Cl. | | F I | | |
| B 0 1 J | 37/04 | (2006.01) | B 0 1 J | 37/04 1 0 2 |
| B 0 1 J | 37/08 | (2006.01) | B 0 1 J | 37/08 |
| B 0 1 J | 35/10 | (2006.01) | B 0 1 J | 35/10 3 0 1 G |
| B 0 1 J | 35/08 | (2006.01) | B 0 1 J | 35/08 Z |
| B 0 1 J | 35/02 | (2006.01) | B 0 1 J | 35/02 3 0 1 D |
| B 0 1 J | 23/80 | (2006.01) | B 0 1 J | 23/80 M |

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(74)代理人 100133400

弁理士 阿部 達彦

(72)発明者 オマー・レファ・コセオグル

サウジアラビア・3 1 3 1 1・ダーラン・ピー・オー・ボックス・8 5 6 0・サウジ・アラムコ

(72)発明者 ヤミン・ジン

サウジアラビア・3 1 3 1 1・ダーラン・ピー・オー・ボックス・5 0 6 0・サウジ・アラムコ

(72)発明者 ジンファー・イスマギロフ

ロシア・6 3 0 0 9 0・ノヴォシビルスク・ウーリツァ・ブラヴジー・1・アパートメント・3

(72)発明者 スヴェトラナ・ヤシュニク

ロシア・6 3 0 0 9 0・ノヴォシビルスク・ウーリツァ・ウチェヌィフ・8・アパートメント・1
1 6

(72)発明者 アントン・サルニコフ

ロシア・6 3 0 1 2 8・ノヴォシビルスク・ウーリツァ・ポレヴァヤ・1 4・アパートメント・1
2 8

(72)発明者 ミハイル・ケルジェンツェフ

ロシア・6 3 0 1 2 8・ノヴォシビルスク・ウーリツァ・ポレヴァヤ・1 4・アパートメント・1
2 8

(72)発明者 ヴァレンティン・パルモン

ロシア・6 3 0 1 2 8・ノヴォシビルスク・ウーリツァ・ヴォエヴォツコゴ・4

審査官 森 健一

(56)参考文献 国際公開第2 0 1 4 / 1 0 9 7 7 7 (W O , A 1)

特表2 0 1 4 - 5 2 4 8 3 6 (J P , A)

特開昭5 3 - 0 5 1 1 9 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 1 0 G 1 / 0 0 - 9 9 / 0 0