

【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30年10月4日 (2018.10.4)

【公表番号】特表2016-517347(P2016-517347A)

【公表日】平成28年6月16日 (2016.6.16)

【年通号数】公開・登録公報2016-036

【出願番号】特願2016-502071(P2016-502071)

【国際特許分類】

B 0 1 J 23/883 (2006.01)

B 0 1 J 32/00 (2006.01)

B 0 1 J 21/04 (2006.01)

B 0 1 J 35/10 (2006.01)

B 0 1 J 37/04 (2006.01)

B 0 1 J 37/00 (2006.01)

B 0 1 J 37/08 (2006.01)

C 1 0 G 45/04 (2006.01)

B 0 1 J 37/03 (2006.01)

【F I】

B 0 1 J 23/883 Z

B 0 1 J 32/00

B 0 1 J 21/04 M

B 0 1 J 35/10 3 0 1 C

B 0 1 J 37/04 1 0 2

B 0 1 J 37/00 D

B 0 1 J 37/08

C 1 0 G 45/04 A

B 0 1 J 37/03 Z

【誤訳訂正書】

【提出日】平成30年8月20日 (2018.8.20)

【誤訳訂正 1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重質炭化水素の水素化脱金属において改善された活性及び安定性を有する触媒組成物であって、該触媒組成物が、

(a) 球形、又は実質的に球形の粒子を含む沈降アルミナを含む担体、

(b) 周期表の 6 族の金属、周期表の 9 族の金属、及び周期表の 10 族の金属からなる群より選択される、少なくとも 1 つの触媒、並びに

(c) 任意にリン

を含み、

前記担体が、水銀圧入法により測定された $0.8 \text{ cm}^3 / \text{g} \sim 1.2 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲の全細孔容積を有し、 35 nm 超の直径を有する細孔が全細孔容積のうちの 8 % 超であり、 $20 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ の範囲の直径を有する細孔が全細孔容積のうちの 40 % 以上であり、 150 nm 超の直径を有する細孔が全細孔容積のうちの少なくとも 5 % である、触媒組成物。

【請求項 2】

前記少なくとも 1 つの触媒 (b) が、コバルト、ニッケル、モリブデン及びこれらの組合せからなる群より選択される金属であり、前記触媒組成物がリン (c) を含む、請求項 1 に記載の触媒組成物。

【請求項 3】

細孔径分布が、
担体の全細孔容積のうちの $0.04 \text{ cm}^3 / \text{g} \sim 0.2 \text{ cm}^3 / \text{g}$ が 35 nm 超の直径を有する細孔内にある、
担体の全細孔容積のうちの $0.4 \text{ cm}^3 / \text{g} \sim 0.8 \text{ cm}^3 / \text{g}$ が $20 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ の範囲の直径を有する細孔にある、
担体の全細孔容積のうちの $0.04 \text{ cm}^3 / \text{g} \sim 0.2 \text{ cm}^3 / \text{g}$ が 150 nm 超の直径を有する細孔内にある、及び
これらの組み合わせ
からなる群から選択される、請求項 1 に記載の触媒組成物。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の触媒組成物であって、(i) 沈降アルミナが、 $0.9 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 超の窒素全細孔容積と $80 \sim 180 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 表面積とを有する、又は (ii) 沈降アルミナを含む粒子が、(120) XRD 面に沿って測定された第 1 寸法及び (020) XRD 面に沿って測定された第 2 寸法を有する結晶構造を備え、前記第 2 寸法の前記第 1 寸法に対する比が 1.0 未満である、又は (iii) (i) と (ii) の両方である、触媒組成物。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の触媒組成物の前記担体としての沈降アルミナの使用であって、前記沈降アルミナが、

(a) 硝酸、硫酸、塩酸、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミニウムクロロハイドレート、硫酸アンモニウム及びこれらの組み合わせからなる群から選択される酸性化合物を、5 未満の pH を有する初期水性スラリーを提供するのに十分な量で水に添加することによって、水性スラリーを形成すること、

(b) 水酸化ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、水酸化アンモニウム及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるアルカリ性化合物を、種アルミナを沈降させるため 7 より大きい pH を有する第 2 のスラリーを提供するのに十分な量で初期スラリーに添加すること、

(c) 工程 (a) ~ (b) を少なくとも 1 回更に繰り返して、7 より大きい pH を有するアルミナ含有スラリーを提供すること、

(d) 硝酸、硫酸、塩酸、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミニウムクロロハイドレート、硫酸アンモニウム及びこれらの組み合わせからなる群から選択される酸性化合物を、5 未満の pH を有するアルミナスラリーを提供するのに十分な量で工程 (c) のアルミナ含有スラリーに添加すること、

(e) 水酸化ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、水酸化アンモニウム及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるアルカリ性化合物を、少なくとも 9 の pH を有する最終アルミナスラリーを提供するのに十分な量で工程 (d) のアルミナスラリーに添加すること、及び

(f) 沈降アルミナを最終アルミナスラリーから回収すること
を含む方法であって、

工程 (a) ~ (e) 中の温度は $15 \sim 72$ の温度に維持される方法によって製造される、上記の使用。

【請求項 6】

前記担体が、

(g) 工程 (f) の沈降アルミナを乾燥させること、

(h) 乾燥アルミナを解膠させること、

(i) 解膠アルミナを押出すこと、及び

(j) 押出し物を 7 0 0 ~ 1 0 6 0 の範囲の温度で焼成して、担体粒子を得ること、により製造される、請求項 5 に記載の使用。

【請求項 7】

工程 (a) ~ (e) 中の温度が 4 8 ~ 6 8 の温度に維持される、請求項 5 に記載の使用。

【請求項 8】

(i) 工程 (a)、(c) 及び (d) のいずれかの前記酸性化合物が、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アンモニウム、アルミニウムクロロハイドレート、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるか、又は (i i) 工程 (b)、(c) 及び (e) のいずれかの前記アルカリ性化合物が、アルミン酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるか、又は (i i i) (i) 及び (i i) の両方である、請求項 5 に記載の使用。

【請求項 9】

工程 (a)、(b)、(c)、(d) 及び (e) のうちの少なくとも 1 つにおける p H が、

(a) 初期スラリーの p H が 2 . 0 ~ 4 . 5 の範囲にあるように、

(b) 第 2 のスラリーの p H が 7 . 5 ~ 1 0 の範囲にあるように、

(c) 工程 (c) のアルミナ含有スラリーの p H が、7 . 5 ~ 1 0 の範囲にあるように、

、

(d) 工程 (d) のアルミナスラリーの p H が、2 . 0 ~ 4 . 5 の範囲にあるように、及び

(e) 工程 (e) の最終アルミナスラリーの p H が、9 ~ 9 . 5 の範囲にあるように、コントロールされる、請求項 5 に記載の使用。

【請求項 1 0】

金属、硫黄、ミクロ残留炭素及びそれらの混合物からなる群から選択される成分を含有する、重質炭化水素留分を水素処理する方法であって、該方法が、重質炭化水素留分を水素処理プロセス条件下で請求項 1 の触媒組成物に接触させること、並びに、重質炭化水素留分の金属、硫黄及びミクロ残留炭素からなる群から選択される成分の含有量を、最初に存在する量と比較して減少させること、を含む、方法。

【請求項 1 1】

前記重質炭化水素留分を、3 0 0 ~ 4 5 0 の範囲の反応温度で、2 5 ~ 2 0 M p a (2 5 ~ 2 0 0 バール) の水素圧力で、1 5 0 ~ 1 5 0 0 N L / L の範囲の H_2 : 油比で、及び 0 . 1 ~ 5 h r ⁻¹ の空間速度で前記触媒組成物に接触させる、請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記重質炭化水素留分が、ニッケル、バナジウム及びこれらの組み合わせからなる群より選択される金属を含有する、請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 3】

重質炭化水素の水素化脱金属において改善された活性及び安定性を有する水素化変換触媒のためのアルミナ担体であって、該アルミナが、水銀圧入法により測定された 0 . 9 c m ³ / g ~ 1 . 2 c m ³ / g の範囲の全細孔容積、2 5 0 m ² / g ~ 5 0 0 m ² / g の B E T 表面積、及び (1 2 0) X R D 面に沿って測定された第 1 寸法及び (0 2 0) X R D 面に沿って測定された第 2 寸法を有する結晶構造を有する球形又は実質的に球形の粒子を含み、前記第 2 寸法の前記第 1 寸法に対する比が 1 . 0 未満である、アルミナ担体。

【請求項 1 4】

0 . 8 c m ³ / g ~ 1 . 2 c m ³ / g の範囲の全細孔容積を含み、3 5 n m 超の直径を有する細孔が全細孔容積の 8 % 超であり、2 0 n m ~ 5 0 n m の範囲の直径を有する細孔が全細孔容積の 4 0 % 以上であり、そして 1 5 0 n m 超の直径を有する細孔が全細孔容積の少なくとも 5 % である、請求項 1 3 に記載の触媒担体。

【請求項 15】

請求項 1 又は請求項 13 に記載の触媒担体としての用途に適した沈降アルミナ組成物を製造する方法であって、

(a) 硝酸、硫酸、塩酸、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミニウムクロロハイドレート、硫酸アンモニウム、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される酸性化合物を、5 未満の pH を有する初期水性スラリーを提供するのに十分な量で水に添加することによって、水性スラリーを形成すること、

(b) 水酸化ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、水酸化アンモニウム及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるアルカリ性化合物を、種アルミナを沈降させるため 7 より大きい pH を有する第 2 のスラリーを提供するのに十分な量で初期スラリーに添加すること、

(c) 工程 (a) ~ (b) を少なくとも 1 回更に繰り返して、7 より大きい pH を有するアルミナ含有スラリーを提供すること、

(d) 硝酸、硫酸、塩酸、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミニウムクロロハイドレート、硫酸アンモニウム及びこれらの組み合わせからなる群から選択される酸性化合物を、5 未満の pH を有するアルミナスラリーを提供するのに十分な量で工程 (c) のアルミナ含有スラリーに添加すること、

(e) 水酸化ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、水酸化アンモニウム及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるアルカリ性化合物を、少なくとも 9 の pH を有する最終アルミナスラリーを提供するのに十分な量で工程 (d) のアルミナスラリーに添加すること、及び

(f) 沈降アルミナを最終アルミナスラリーから回収すること、
を含み、

工程 (a) ~ (e) 中の温度は 15 ~ 72 の温度に維持される、方法。

【請求項 16】

工程 (a) ~ (e) 中の温度が 48 ~ 68 に維持される、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

(i) 工程 (a)、(c) 及び (d) のいずれかの前記酸性化合物が、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アンモニウム、アルミニウムクロロハイドレート、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるか、又は (ii) 工程 (b)、(c) 及び (e) のいずれかの前記アルカリ性化合物が、アルミン酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるか、又は (iii) (i) 及び (ii) の両方である、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 18】

(i) 前記酸性化合物が硫酸アルミニウムであるか、又は (ii) 前記アルカリ性化合物がアルミン酸ナトリウムであるか、又は (iii) 前記酸性化合物が硫酸アルミニウムであり、及び前記アルカリ性化合物がアルミン酸ナトリウムである、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

工程 (a)、(b)、(c)、(d) 及び (e) のうちの少なくとも 1 つにおける pH が、

(a) 初期スラリーの pH が 2.0 ~ 4.5 の範囲にあるように、

(b) 第 2 のスラリーの pH が 7.5 ~ 10 の範囲にあるように、

(c) 工程 (c) のアルミナ含有スラリーの pH が、7.5 ~ 10 の範囲にあるように、

、

(d) 工程 (d) のアルミナスラリーの pH が、2.0 ~ 4.5 の範囲にあるように、
及び

(e) 工程 (e) の最終アルミナスラリーの pH が、9 ~ 9.5 の範囲にあるように、
コントロールされる、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 20】

前記触媒担体が、

(g) 工程 (f) の沈降アルミナを乾燥させること、

(h) 乾燥アルミナを解膠させること、

(i) 解膠アルミナを押出すこと、

(j) 押出し物を 700 ～ 1060 の範囲の温度で焼成して、担体粒子を得ること、により製造される、請求項 15 に記載の方法。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0018

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0018】

[0018]

一般的に本発明のアルミナ組成物は、粉末、すなわち約 5 ミクロン～約 80 ミクロンの範囲の平均粒径を有する粒子の形態である。本発明のアルミナ組成物を含む粒子は通常、形状が球形である又は実質的に球形である。本発明の目的のために、「球形」という用語は本明細書において、扁球状又は回転楕円体形状を示すために使用される。「実質的に球形である」という用語は本明細書において、粒子の 90 % 超 が扁球状又は回転楕円体形状を有することを示すために使われる。

【誤訳訂正 3】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0039

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0039】

[0039]

本発明の担体は、その細孔容積の大部分が約 200 ～約 500 の範囲の直径を有する孔になるような明確な細孔容積分布を有する。一般的に、本発明によるアルミナ触媒担体は以下の細孔容積分布を有し、全細孔容積は約 0.8 cc/g ～約 1.2 cc/g の範囲であり、該細孔容積の 8 % 超、好ましくは約 0.1 cc/g ～約 0.4 cc/g が約 350 超 の直径を有し、該細孔容積の 40 % 以上、好ましくは約 0.4 cc/g ～約 0.8 cc/g が約 200 ～約 500 の範囲の直径を有し、該細孔容積の少なくとも 5 %、好ましくは約 0.04 cc/g ～約 0.2 cc/g が 1500 超 の直径を有する。

【誤訳訂正 4】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0041

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0041】

[0041]

本発明の別の実施態様では、担体の全細孔容積の約 5 % ～約 20 % が、1,500 超 の直径の細孔を有する。

【誤訳訂正 5】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0042

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0042】

[0042]

本発明の更に別の実施形態では、担体の全細孔容積の約 15 % 超が、350 超の直径の細孔を有する。

【誤訳訂正 6】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0060

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0060】

[0060]

本発明の触媒は、処理すべき炭化水素供給原料が硫黄と金属の両方を含有する場合、水素処理プロセス中に、脱金属と同時に硫黄含有量を減少させることもまた有用である。供給材料の硫黄含有量は一般に 0.1 重量% 超であり、しばしば 1 重量% 超であろう。窒素含有量は一般に 500 ppm 超であり、しばしば 500 ppm ~ 4000 ppm の範囲であろう。

【誤訳訂正 7】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0083

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0083】

[0082]

1. 重質炭化水素の水素化脱金属において改善された活性及び安定性を示す触媒組成物であって、該触媒組成物が、

(a) 球形、又は実質的に球形の粒子を含む沈降アルミナを含む担体、及び

(b) 周期表の 6 族の金属、周期表の 9 族の金属、周期表の 10 族の金属、リン及びこれらの組み合わせからなる群より選択される、少なくとも 1 つの触媒、を含み、

前記担体が、約 0.8 cc/g ~ 約 1.2 cc/g の範囲の全細孔容積を有し、350 超の直径を有する細孔が全細孔容積のうちの 8 % 超であり、約 200 ~ 約 500 の範囲の直径を有する細孔が全細孔容積のうちの 40 % 以上であり、1500 超の直径を有する細孔が全細孔容積のうちの少なくとも 5 % である、触媒組成物。

【誤訳訂正 8】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0087

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0087】

[0086]

5. 担体の全細孔容積のうちの約 0.04 cc/g ~ 約 0.2 cc/g が 1500 超の直径を有する細孔にある、パラグラフ 1 に記載の触媒組成物。

【誤訳訂正 9】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0121

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0121】

[0120]

39. 前記担体が、約 0.8 cc/g ~ 約 1.2 cc/g の範囲の全細孔容積を有し、350 超の直径を有する細孔が全細孔容積のうちの 8 % 超であり、約 200 ~ 約 500 の範囲の直径を有する細孔が全細孔容積のうちの 40 % 以上であり、1500 超の直径を有する細孔が全細孔容積のうちの少なくとも 5 % である、パラグラフ 29 に記載の

アルミナを含む触媒担体。

【誤訳訂正 1 0】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 1 3 3

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 1 3 3】

[0132]

5 1 . 重質炭化水素の水素化脱金属において改善された活性及び安定性を有する触媒組成物であって、該触媒組成物が、

(a) 球形、又は実質的に球形の粒子を含む沈降アルミナを含む担体、及び

(b) 周期表の 6 族の金属、周期表の 9 族の金属、周期表の 1 0 族の金属、リン及びこれらの組み合わせからなる群より選択される、少なくとも 1 つの触媒、を含み、

前記担体が、約 0 . 8 c c / g ~ 約 1 . 2 c c / g の範囲の全細孔容積を有し、3 5 0 超の直径を有する細孔が全細孔容積のうちの 8 % 超であり、約 2 0 0 ~ 約 5 0 0 の範囲の直径を有する細孔が全細孔容積のうちの 4 0 % 以上であり、1 5 0 0 超の直径を有する細孔が全細孔容積のうちの少なくとも 5 % である、触媒組成物。

【誤訳訂正 1 1】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 1 3 5

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 1 3 5】

[0134]

5 3 . 細孔径分布が、担体の全細孔容積のうちの約 0 . 0 4 c c / g ~ 約 0 . 2 c c / g が 3 5 0 超の直径を有する細孔内にある、担体の全細孔容積のうちの約 0 . 4 c c / g ~ 約 0 . 8 c c / g が約 2 0 0 ~ 約 5 0 0 の範囲の直径を有する細孔にある、担体の全細孔容積のうちの約 0 . 0 4 c c / g ~ 約 0 . 2 c c / g が 1 5 0 0 超の直径を有する細孔内にある、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、パラグラフ 5 1 に記載の触媒組成物。

【誤訳訂正 1 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 1 4 3

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 1 4 3】

[0142]

6 1 . 約 0 . 8 c c / g ~ 約 1 . 2 c c / g の範囲の全細孔容積を含み、3 5 0 超の直径細孔が全細孔容積の 8 % 超であり、約 2 0 0 ~ 約 5 0 0 の範囲の直径を有する細孔が全細孔容積の 4 0 % 以上であり、そして 1 5 0 0 超の直径を有する細孔が全細孔容積の少なくとも 5 % である、パラグラフ 6 0 に記載の触媒担体。