【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20年10月23日(2008.10.23)

【公開番号】特開2006-75830(P2006-75830A)
【公開日】平成18年3月23日(2006.3.23)
【年通号数】公開・登録公報2006-012
【出願番号】特願2005-260481(P2005-260481)
【国際特許分類】
Ｂ０１Ｊ　37/20　(2006.01)
Ｂ０１Ｊ　27/19　(2006.01)
Ｃ１０Ｇ　45/04　(2006.01)
Ｃ１０Ｇ　45/34　(2006.01)
Ｃ１０Ｇ　45/46　(2006.01)
Ｃ１０Ｇ　45/60　(2006.01)
Ｃ１０Ｇ　47/02　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｂ０１Ｊ　37/20
Ｂ０１Ｊ　27/19　Ｍ
Ｃ１０Ｇ　45/04　Ｂ
Ｃ１０Ｇ　45/34
Ｃ１０Ｇ　45/46
Ｃ１０Ｇ　45/60
Ｃ１０Ｇ　47/02

【手続補正書】
【提出日】平成20年9月5日(2008.9.5)
【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】
硫化水素（H_2S）、水素（H_2）を含むガス雰囲気下での硫化工程を含む水素化処理触媒の硫化方法であって、H_2S／H_2モル比が４を超え、かつH_2Sの分圧が少なくとも１ｋＰａであることを特徴とする方法。
【請求項２】
H_2S／H_2モル比が７を超える請求項１に記載の方法。
【請求項３】
ガス雰囲気は、希釈不活性ガスを含む請求項１または２に記載の方法。
【請求項４】
硫化工程は、６００℃未満の温度で行われる請求項１～３のいずれか１つに記載の方法。
【請求項５】
硫化工程は、５００℃未満の温度で行われる請求項４に記載の方法。
【請求項６】
硫化工程は、現場で行われる請求項１～５のいずれか１つに記載の方法。
【請求項７】
硫化水素は、水素化処理、熱分解、接触分解及び水素化分解装置に由来するガスを浄化

するために精油所に存在するアミン類でのガス洗浄装置に由来する請求項６に記載の方法。
【請求項８】
請求項６または７に記載の方法であって、
・不活性ガス、次に水素により、触媒装入後の水素化処理装置をパージし、水素化処理方法の設計圧力または再循環コンプレッサの最小機能圧力まで装置を与圧する工程と、
・触媒床を水素下で２００℃未満の温度まで加熱する工程と、
・硫化工程であって、
－　標準温度及び圧力条件で測定される、装入された触媒の容積に対して計算されるH_2S-H_2またはH_2S-H_2－不活性ガスの全ガス流量を触媒１リットル当たりガス１～１００００リットル、硫化ガスの注入温度を２００℃未満として、純粋なまたは不活性ガスと混合されたH_2Sを注入し、
－　最終硫化安定期まで直接的に、または１回若しくは複数回の安定期を遵守して、３００℃を超え、かつ６００℃未満の最終硫化温度まで温度を上昇させ、
－　２４時間未満の時間、最終硫化温度で安定させる、工程と、
・硫化雰囲気下で３００℃未満の温度まで装置を冷却する工程と、
・純粋なまたは不活性ガスと混合されたH_2Sの供給を停止し、必要な場合には装置を水素化処理方法の圧力に置く工程と
を包含する、方法。
【請求項９】
硫化ガスの注入温度及び最終硫化温度の間の温度上昇は、２１０～２５０℃の温度での中間安定期を含む請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
最終硫化温度は、３００～３８０℃である請求項８または９に記載の方法。
【請求項１１】
硫化工程は、現場外で行われる請求項１～５のいずれか１つに記載の方法。
【請求項１２】
硫化工程の後には、多くとも２１．３ｋＰａの酸素分圧を含む酸化ガス流での酸化不動態化工程が続く請求項１１に記載の方法。
【請求項１３】
触媒が固定床、流動床または移動床にある請求項１１または１２に記載の方法。
【請求項１４】
請求項１１～１３のいずれか１つに記載の方法であって、
・不活性ガス、次に水素により、触媒装入後の硫化装置をパージし、必要な場合には装置を与圧する工程と、
・触媒床を水素下で２００℃未満の温度まで加熱する工程と、
・硫化工程であって、
－　標準温度及び圧力条件で測定される、装入された触媒の容積に対して計算されるH_2S-H_2またはH_2S-H_2－不活性ガスの全ガス流量を触媒１リットル当たりガス１～１００００リットル、硫化ガスの注入温度を２００℃未満として、硫化装置内に純粋なまたは不活性ガスと混合されたH_2Sを注入し、
－　最終硫化安定期まで直接的に、または１回若しくは複数回の安定期を遵守して、３００℃を超え、かつ６００℃未満の最終硫化温度まで温度を上昇させ、
－　２４時間未満の時間の最終硫化温度で安定させる、工程と、
・硫化雰囲気下で３００℃未満の温度まで装置を冷却する工程と
・H_2下で１５０℃未満の温度まで装置を冷却する工程と、
・不活性ガス下、１５０℃未満の温度で装置をパージする工程と、
・多くとも２１．３ｋＰａの酸素分圧を含み、かつ１５０℃未満の温度の酸化ガス流で、最大時間２４時間の触媒処理を行う酸化不動態化工程と、
・周囲温度まで装置を冷却し、必要な場合には減圧し、周囲空気下で触媒を放出する工程

と
を包含する、方法。
【請求項１５】
酸素分圧は、２～４ｋＰａの安定期に分けて１ｋＰａから２１．３ｋＰａに増加される請求項１４に記載の方法。
【請求項１６】
請求項１～１５のいずれか１つに記載の方法の硫化処理を受ける水素化処理触媒。
【請求項１７】
炭化水素供給原料の水素化精製及び／または水素化転化／水素化分解のための請求項１～１５のいずれか１つに記載の方法によって得られた触媒、または請求項１６に記載の触媒の使用。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２０】
この枠内で、特許文献９は、水素不存在下での第三メルカプタン（ｔｅｒｔ－ドデシルメルカプタン）による触媒の処理工程と、これに続く水素存在下での同じ反応器内における他の硫化剤（ＤＭＤＳタイプ）による処理工程とを含む、水素化処理触媒の現場硫化方法の特許請求をしている。この二段階硫化により、ＤＭＤＳのみで硫化された触媒よりも著しく活性な触媒が得られることが発見された。
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３６】
上記本発明の方法において、
・不活性ガス、次に水素により、触媒装入後の水素化処理装置をパージし、水素化処理方法の設計圧力または再循環コンプレッサの最小機能圧力まで装置を与圧する工程と、
・触媒床を水素下で２００℃未満の温度まで加熱する工程と、
・硫化工程であって、
－　標準温度及び圧力条件で測定される、装入された触媒の容積に対して計算されるH_2S－H_2またはH_2S－H_2－不活性ガスの全ガス流量を触媒１リットル当たりガス１～１００００リットル、硫化ガスの注入温度を２００℃未満として、純粋なまたは不活性ガスと混合されたH_2Sを注入し、
－　最終硫化安定期まで直接的に、または１回若しくは複数回の安定期を遵守して、３００℃を超え、かつ６００℃未満の最終硫化温度まで温度を上昇させ、
－　２４時間未満の時間、最終硫化温度で安定させる、工程と、
・硫化雰囲気下で３００℃未満の温度まで装置を冷却する工程と、
・純粋なまたは不活性ガスと混合されたH_2Sの供給を停止し、必要な場合には装置を水素化処理方法の圧力に置く工程と
を包含することが好ましい。
【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４２】

上記本発明において、
・不活性ガス、次に水素により、触媒装入後の硫化装置をパージし、必要な場合には装置を与圧する工程と、
・触媒床を水素下で２００℃未満の温度まで加熱する工程と、
・硫化工程であって、
－　標準温度及び圧力条件で測定される、装入された触媒の容積に対して計算されるH_2S-H_2またはH_2S-H_2－不活性ガスの全ガス流量を触媒１リットル当たりガス１～１００００リットル、硫化ガスの注入温度を２００℃未満として、硫化装置内に純粋なまたは不活性ガスと混合されたH_2Sを注入し、
－　最終硫化安定期まで直接的に、または１回若しくは複数回の安定期を遵守して、３００℃を超え、かつ６００℃未満の最終硫化温度まで温度を上昇させ、
－　２４時間未満の時間の最終硫化温度で安定させる、工程と、
・硫化雰囲気下で３００℃未満の温度まで装置を冷却する工程と
・H_2下で１５０℃未満の温度まで装置を冷却する工程と、
・不活性ガス下、１５０℃未満の温度で装置をパージする工程と、
・多くとも２１．３ｋＰａの酸素分圧を含み、かつ１５０℃未満の温度の酸化ガス流で、最大時間２４時間の触媒処理を行う酸化不動態化工程と、
・周囲温度まで装置を冷却し、必要な場合には減圧し、周囲空気下で触媒を放出する工程と
を包含することが好ましい。
【手続補正５】
【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】
好ましくは、現場の態様で、本発明の硫化方法は、
・触媒装入後に、不活性ガス（好ましくは窒素）、次に水素により水素化処理装置をパージし、水素化処理方法の設計圧力まで、または再循環コンプレッサの最小機能圧力まで装置を与圧する工程と、
・触媒床を水素下、２００℃未満の温度まで加熱する工程と、
・硫化工程であって、
－　標準温度および圧力条件で測定される、装入された触媒の容積に対して計算されるH_2S-H_2またはH_2S-H_2－不活性ガスの全ガス流量が、触媒１リットル当たりガス１～１００００リットル、硫化ガスの注入温度が２００℃未満として、純粋なまたは不活性ガス（好ましくは窒素）と混合されたH_2Sを注入し、
－　最終硫化安定期まで直接的に、または１回若しくは数回の安定期を遵守して、３００℃を超え、かつ６００℃未満の最終硫化温度まで温度を上昇させ、
－　２４時間未満の時間、最終硫化温度で安定化させる、工程と、
・硫化雰囲気下、３００℃未満の温度まで装置を冷却する工程と、
・純粋なまたは不活性ガス（好ましくは窒素）と混合されたH_2Sの供給を停止し、必要な場合には、装置を水素化処理方法の圧力に置く工程と
を包含する。
【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００６９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００６９】
（本発明による硫化処理を受けることが可能な触媒の特徴）

水素化処理方法は、固体触媒を用いて石油留分を水素圧力下で処理することからなる。水素化処理触媒、特に本発明に係る耐硫化性触媒は、ＶＩＢおよびＶＩＩＩ族の少なくとも１種の元素（高い活性相含有量で担持された触媒または塊状触媒）、および場合により、ランタノイドおよびアクチノイドを含むＩＩＩＢ族、ＩＶＢ族、およびＶＢ族から選択される少なくとも１種の元素を含む活性相が高い含有量で存在し、場合により、群：Ｐ、Ｂ、Ｓｉおよびハロゲン（ＶＩＩＡ族）から選択されるドーパントが存在し、かつ場合によりＶＩＢおよびＶＩＩＩ族元素をベースとする水素化処理触媒の調製および／または再生の際に現れ得る、$Al_2(MoO_4)$、$CoAl_2O_4$、$NiAl_2O_4$、MoO_3、Co_3O_4、$CoMoO_4$、$NiMoO_4$等の相のような結晶化酸化物相が存在することを特徴とする。

【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００７６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００７６】

ランタノイドおよびアクチノイドを含むＩＩＩＢ族、ＩＶＢ族、ＶＢ族、ＶＩＢ族およびＶＩＩＩ族から選択される元素、同様にＰ、ＢおよびＳｉからなる群から選択される元素およびＶＩＩＡ族のアニオンから選択される元素は、遷移金属または希土類金属の少なくとも１種の前駆体塩を含む溶液を用いて、選択されたマトリックスに対する１回または複数回のイオン交換操作により導入され得る。

【手続補正８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００７７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００７７】

本発明の方法によって硫化された（担体のない）塊状触媒は、当業者に周知のあらゆる方法によって調製され得る。一般的にＶＩＢおよびＶＩＩＩ族の少なくとも１種の元素、および／またはランタノイドおよびアクチノイドを含むＩＩＩＢ族、ＩＶＢ族およびＶＢ族から選択される少なくとも１種の元素を含む固体から、および場合により群：Ｐ、Ｂ、Ｓｉおよびハロゲン（ＶＩＩＡ族）から選択されるドーパントの存在下で、塊状触媒の合成を行い、前記固体は、選択された元素の塩からそれぞれ得られ、前記合成は同時または相次いで、順序は重要でなく、同じ物理的空間内、または別個に行われる；次に場合によりマトリックスによって前記固体の機械的混合を行い、かつ最後に成形後、触媒を得るように、前記機械的混合物の焼成を行う。