

【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25年2月7日 (2013.2.7)

【公開番号】特開2010-149114(P2010-149114A)

【公開日】平成22年7月8日 (2010.7.8)

【年通号数】公開・登録公報2010-027

【出願番号】特願2009-287005(P2009-287005)

【国際特許分類】

B 0 1 J 27/185 (2006.01)

C 1 0 G 45/08 (2006.01)

B 0 1 J 35/10 (2006.01)

【F I】

B 0 1 J 27/185 M

C 1 0 G 45/08 Z

B 0 1 J 35/10 3 0 1 E

【手続補正書】

【提出日】平成24年12月14日 (2012.12.14)

【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】

第VIB族からの少なくとも 1 種の金属と、第VIII族からの少なくとも 2 種の金属と、多孔性の耐火性酸化物によって構成される少なくとも 1 種の担体とを含み、第VIII族からの少なくとも 2 種の金属のうちの 1 種は主要プロモータVIII-1と呼ばれ、1 種または複数種の他のものは共プロモータVIII-iと呼ばれ、ここで、i は 2 ~ 5 の範囲であり、第VIII族からの元素は、原子比 $[VIII-1 / (VIII-1 + \dots + VIII-i)]$ により定義される比で存在し、前記原子比は 0.5 ~ 0.85 の範囲である、触媒。

【請求項 2】

第VIB族からの金属は、モリブデンおよびタングステンから選択される、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3】

第VIII族からの金属は、鉄、ニッケルおよびコバルトから選択され、主要プロモータ (VIII-1) は、コバルトまたはニッケルである、請求項 1 または 2 に記載の触媒。

【請求項 4】

前記触媒は、第VIB族からの 1 種の金属と第VIII族からの 2 種の金属とを含み、第VIB族からの 1 種の金属はモリブデンであり、第VIII族からの 2 種の金属がニッケルおよびコバルトである、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の触媒。

【請求項 5】

前記触媒は、リンおよびホウ素から選択される少なくとも 1 種のドーピング元素を含む、請求項 3 に記載の触媒。

【請求項 6】

前記触媒は、第VIB族からの 1 種以上の金属を、全触媒質量に対する第VIB族からの 1 種以上の金属の三酸化物の重量で 2 ~ 9 % の範囲の量で含み、第VIII族からの複数種の金属の合計量は、全触媒質量に対する第VIII族からの複数種の金属の酸化物の重量で 0.3 ~ 2 % の範囲である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の触媒。

【請求項 7】

前記触媒は、第VIB族からの1種以上の金属を、全触媒質量に対する第VIB族からの1種以上の金属の三酸化物の重量で厳密に9%超且つ17%未満の範囲の量で含み、第VIII族からの複数種の金属の合計量は、全触媒質量に対する第VIII族からの複数種の金属の酸化物の重量で厳密に2%超且つ5%未満である、請求項1～5のいずれか1つに記載の触媒。

【請求項 8】

請求項1～7のいずれか1つによる少なくとも2種の触媒を含む触媒系であって、第一触媒は、第VIB族からの1種以上の金属を、全触媒質量に対する第VIB族からの1種以上の金属の三酸化物の重量で2～9%の範囲の量で含み、第VIII族からの複数種の金属の合計量が、全触媒質量に対する第VIII族からの複数種の金属の酸化物の重量で0.3～2%であり、第二触媒は、第VIB族からの1種以上の金属を、全触媒質量に対する第VIB族からの1種以上の金属の三酸化物の重量で厳密に9%超且つ17%未満の範囲の量で含み、第VIII族からの複数種の金属の合計量が、全触媒質量に対する第VIII族からの複数種の金属の酸化物の重量で厳密に2%超且つ5%未満であり、前記第一および第二の触媒は、同じ原子比を有する、触媒系。

【請求項 9】

前記第一触媒のマクロ孔容積が、全細孔容積(TPV)の5%超である、請求項8に記載の触媒系。

【請求項 10】

前記第二触媒のマクロ孔容積が、全細孔容積(TPV)の10%未満である、請求項8または9に記載の触媒系。

【請求項 11】

重質炭化水素仕込原料の水素化処理方法であって、少なくとも1回の水素化脱金属工程と少なくとも1回の水素化脱硫工程とを包含し、水素化脱金属および水素化脱硫の工程のそれぞれにおいて同一の原子比を有する少なくとも1種の触媒を使用し、前記触媒は、請求項1～7のいずれか1つによる触媒である、方法。

【請求項 12】

水素化脱金属工程は、第VIB族からの1種以上の金属を、全触媒質量に対する第VIB族からの1種以上の金属の三酸化物の重量で2～9%の範囲の量で含み、第VIII族からの複数種の金属の合計量が、全触媒質量に対する第VIII族からの複数種の金属の酸化物の重量で0.3～2%の範囲である、触媒を使用し、水素化脱硫工程は、第VIB族からの1種以上の金属を、全触媒質量に対する第VIB族からの1種以上の金属の三酸化物の重量で厳密に9%超且つ17%未満の範囲の量で含み、第VIII族からの複数種の金属の合計量が、全触媒質量に対する第VIII族からの複数種の金属の酸化物の重量で厳密に2%超且つ5%未満である、触媒を使用する、請求項11に記載の方法。

【請求項 13】

仕込原料は、1重量%超の沸点500 超の分子を有し、金属(Ni + V)含有量が1重量ppm超であり、ヘプタン中に沈殿するアスファルテン含有量が0.05重量%超である、請求項11または12に記載の方法。

【請求項 14】

重質仕込原料は、粉末状の石炭と混合され、前記仕込原料は場合によっては、石炭の転化に由来し、新石炭と再混合される副生成物である、請求項13に記載の方法。

【請求項 15】

前記方法は、固定床において、320～450 の範囲の温度、3～30 MPaの範囲の水素分圧、毎時の触媒の容積当たりの仕込原料容積0.05～5の範囲の毎時空間速度、および200～5000標準立方メートル/立方メートルの範囲の気体水素対液体炭化水素仕込原料の比で行われる、請求項11～14のいずれか1つに記載の方法。

【請求項 16】

前記方法は、沸騰床において、320～450 の範囲の温度、3～30 MPaの範囲

の水素分圧、毎時の触媒容積当たりの仕込原料容積 $0.1 \sim 10$ の範囲の毎時空間速度、 $100 \sim 3000$ 標準立方メートル / 立方メートル の範囲の気体水素対液体炭化水素仕込原料の比で行われる、請求項 11 ~ 14 のいずれか 1 つに記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0066】

本発明の触媒の BET 比表面積 (specific surface area: SSA) は、有利には少なくとも $120 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは少なくとも $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。用語「BET 比表面積」は、定期刊行物「The Journal of the American Chemical Society」(1938 年、60 巻、309 頁)に記載されているブルノア・エミット・テラー (BRUNAUER-EMMETT-TELLER) 法に基づいて確立された ASTM D 3663-78 規格に準拠する窒素吸着により測定される比表面積を意味する。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0092

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0092】

好適な一実施形態によれば、スイング (swing) 反応器 (すなわち、交互に動作する反応器) であって、本発明の HDM 触媒が好ましくは採用される、反応器が、装置の上流で用いられ得る。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0112

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0112】

本発明の方法は有利には、金属および硫黄を除去すること、および炭化水素の平均沸点を下げることを目的として、固定床において行われ得る。本発明の方法が固定床で行われる場合、該方法が実行される温度は、有利には $320 \sim 450$ 、好ましくは $350 \sim 410$ であり、水素分圧は有利には $3 \sim 30 \text{ MPa}$ の範囲、好ましくは $10 \sim 20 \text{ MPa}$ の範囲であり、毎時空間速度は有利には時間当たりの触媒容積当たり仕込原料の容積 $0.05 \sim 5$ の範囲であり、且つ気体水素対液体炭化水素仕込原料比は、有利には $200 \sim 5000$ 標準立方メートル / 立方メートル の範囲、好ましくは $500 \sim 1500$ 標準立方メートル / 立方メートル の範囲である。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0113

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0113】

本発明の方法は有利には、同じ仕込原料に関して沸騰床において実行され得る。本発明の方法が沸騰床で行われる場合、触媒は有利には、 $320 \sim 450$ の範囲の温度、有利には $3 \sim 30 \text{ MPa}$ の範囲、好ましくは $10 \sim 20 \text{ MPa}$ の範囲の水素分圧、時間当たりの触媒容積当たりの仕込原料容積、有利には $0.1 \sim 10$ の範囲、好ましくは $0.5 \sim 2$ の範囲の毎時空間速度、且つ有利には $100 \sim 3000$ 標準立方メートル / 立方メートル の範囲、好ましくは $200 \sim 1200$ 標準立方メートル / 立方メートル の範囲の気体水素

対液体炭化水素仕込原料の比で用いられる。