

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6450363号
(P6450363)

(45) 発行日 平成31年1月9日(2019.1.9)

(24) 登録日 平成30年12月14日(2018.12.14)

(51) Int.Cl.

F 1

B01J 23/883	(2006.01)	B01J	23/883	M
B01J 32/00	(2006.01)	B01J	32/00	
B01J 21/04	(2006.01)	B01J	21/04	M
B01J 35/10	(2006.01)	B01J	35/10	301C
B01J 37/04	(2006.01)	B01J	37/04	102

請求項の数 20 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-502071 (P2016-502071)
(86) (22) 出願日	平成26年3月13日 (2014.3.13)
(65) 公表番号	特表2016-517347 (P2016-517347A)
(43) 公表日	平成28年6月16日 (2016.6.16)
(86) 國際出願番号	PCT/US2014/026178
(87) 國際公開番号	W02014/151653
(87) 國際公開日	平成26年9月25日 (2014.9.25)
審査請求日	平成29年2月22日 (2017.2.22)
(31) 優先権主張番号	61/790,064
(32) 優先日	平成25年3月15日 (2013.3.15)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	514050445 アドバンスド・リファイニング・テクノロジーズ・エルエルシー アメリカ合衆国メリーランド州21044 コロンビア・グレイスドライブ7500
(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(74) 代理人	100101373 弁理士 竹内 茂雄
(74) 代理人	100118902 弁理士 山本 修
(74) 代理人	100104374 弁理士 野矢 宏彰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】新規な残油水素処理触媒

(57) 【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つて、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、

10

20

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内にある、

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。10

【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。20

(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。30

(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15～72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。40

【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)押し出し物を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5に記載の使用。

【請求項7】

工程(a)～(e)中の温度が48～68の温度に維持される、請求項5に記載の使用。50

【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、アルミニ酸ナトリウム、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 pH が、

10

- (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 5 に記載の使用。

【請求項 10】

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。

20

【請求項 11】

前記重質炭化水素留分を、 300 ~ 450 の範囲の反応温度で、 25 ~ 20 MPa (25 ~ 200 バール) の水素圧力で、 150 ~ 1500 NL / L の範囲の H₂ : 油比で、及び 0.1 ~ 5 hr⁻¹ の空間速度で前記触媒組成物に接触させる、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

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 10 に記載の方法。

30

【請求項 13】

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 cm³ / g ~ 1.2 cm³ / g の範囲の全細孔容積、 2500 m² / g ~ 5000 m² / g の BET 表面積、及び (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 14】

0.8 cm³ / g ~ 1.2 cm³ / g の範囲の全細孔容積を含み、 35 nm^超 の直径を有する細孔が全細孔容積の 8 % 超であり、 20 nm ~ 50 nm の範囲の直径を有する細孔が全細孔容積の 40 % 以上であり、そして 150 nm^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 13 に記載の触媒担体。

40

【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に

50

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(iii)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(iii)(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。

10

20

30

40

50

、により製造される、請求項 1 5 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

[0001]

本出願は、「Novel Resid Hydrotreating Catalyst」と題する2013年3月15日出願の出願番号第61/790,064号の利益を主張し、その開示は本明細書に参考として組み込まれる。

【0002】

10

(発明の分野)

[0002]

本発明は、重質炭化水素油含有金属の触媒水素処理に関する。特に本発明は、触媒担体、該触媒担体を製造する方法、該担体を用いて製造した触媒組成物を製造する方法、並びに、前述した触媒組成物を用いた、重質炭化水素油及び残油の硫黄並びに金属含有量を減少させる方法に関する。

【背景技術】

【0003】

[0003]

石油精製産業では、水素処理で重質油及び残油のような特定の油、並びに留分の品質を向上させることはしばしば有用である。かかる水素処理プロセスの例は、水素化脱金属、水素化脱硫及び水素化脱窒素である。これらのプロセスでは、供給原料を水素の存在下で高温高圧で水素化変換触媒と接触させる。厳格な要求が環境保護規則によって課せられることから、精油産業は高品質で、例えば硫黄、窒素及び重金属などの汚染物質が最小限である、よりきれいな燃料を生産することに益々焦点を当ててきている。

20

【0004】

[0004]

水素処理プロセスで用いられる触媒は、一般的に周期表の6、9及び10族の触媒活性金属を含み、通常はアルミナに担持されているが、そのアルミナは他の無機耐火性物質、例えばシリカ、マグネシア、チタニア、ジルコニアなどと組み合わせることも可能である。二次的助触媒、又はハロゲン、リン及びホウ素などの添加剤も、触媒特性を向上させるために用いられている。水素処理プロセスから最大限の効果を達成するためには、所望の水素処理反応のために触媒活性及び選択性を最適にする必要がある。触媒活性及び選択性は、触媒担体の性質及び特性、触媒、プロモーターの活性及び選択性、並びに使用される製造及び活性化方法などの要因によって、決定されてかつ影響を受ける。

30

【0005】

[0005]

重質供給原料が有機金属化合物を含有する場合、水素処理触媒の効果は、特に不純物が約10~20 ppm超の溶解したニッケル及びバナジウムなどの金属の場合、比較的急速に低下する傾向がある。これら金属不純物が、これら触媒の表面上及び細孔の中に堆積することでそれらの効果が低下すると言われている。

40

【0006】

[0006]

低コンラドソン残留炭素を有する水素処理された炭化水素供給原料もまた、精油工業で非常に望まれている。残留炭素は、炭化水素がコークスを形成する傾向の測定値である。残留炭素を重量パーセントで表す場合、ミクロ残留炭素(MCR)として測定することができる。水素処理された残留物は通常コークス器又は流動接触分解(FCC)装置への供給材料として用いられるので、水素処理された残留供給原料中のMCR含有量は重要なパラメータである。水素処理された残留中のMCR含有量を低下させるとコークス器内に生じる低品質のコークスの量が少くなり、及び、FCC装置内で生じたガソリンの量が多

50

くなる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

このために、より低価格であり、並びに / 又は水素処理プロセス中に炭化水素供給流、特に重質炭化水素供給流から金属及び / 若しくは硫黄汚染物を除去するのに効果的である、触媒組成物を開発する必要性が残っている。また、水素処理プロセス中に良好な M C R 変換を提供する、改良された水素化脱金属及び / 又は水素化脱硫触媒の必要性もまた残っている。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、特に脱金属及び脱硫水素化変換触媒の製造に適した細孔容積分布を有する触媒担体を製造するために、有用なアルミナ系組成物を提供する。本発明によると、アルミナ組成物は、少なくとも 2 つのサイクルの pH 变化が塩基溶液に続く酸溶液の添加によって適用される、共沈プロセスによって製造される。本発明の触媒組成物は、水素処理プロセス中に金属を除去しながら同時に重質炭化水素留分の硫黄及びミクロ残留炭素 (M C R) を減少させるために、増大した触媒活性及び安定性を示す。

【0009】

20

[0009]

本発明の一実施形態では、アルミナ組成物は、1.0 未満の結晶サイズ X 線回折比 (0.20 : 1.20) を有する、球形又は実質的に球形の粒子を含む組成物が提供される。本発明のアルミナ組成物は通常、0.9 c c / g 超の総窒素細孔容積及び約 250 ~ 約 500 m² / g の範囲の BET 表面積を有する。

【0010】

[0010]

本発明の別の実施形態では、アルミナ組成物を製造するために有用な低温 pH スイング法が提供されて、そこから、水素処理プロセス中に重質炭化水素留分の金属を除去して、硫黄及びミクロ残留炭素 (M C R) を減少させるために、増大した触媒活性及び安定性を有する触媒担体及び担持された触媒が提供される。本発明の pH スイング法は、塩基溶液の添加に続く酸溶液の添加によって、約 1.5 ~ 約 7.2 の温度で少なくとも 2 サイクルの pH 变化を行って、本発明による共沈アルミナを提供することを含む。

30

【0011】

[0011]

本発明の更に別の実施形態において、明確な細孔構造を有するアルミナ系触媒担体が、提供される。本発明のアルミナ担体は、本発明の創意に富むアルミナ組成物を用いて製造され、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細孔であるような細孔容積分布を有する。

【0012】

40

[0012]

本発明の別の実施形態では、水素処理プロセス中に金属含有重質炭化水素供給原料に含まれる金属の含有量を減少させるために、改善した担持された水素処理触媒を提供する。本発明による触媒は、触媒的に活性な 6、9 及び 10 族の金属又は前駆体金属化合物、並びに所望によりリン化合物を、本発明による触媒担体に含浸させることによって製造される。

【0013】

[0013]

更に本発明の別の実施形態では、水素処理重質炭化水素留分中の金属含有量を減少させると同時に硫黄及びミクロ残留炭素 (M C R) を減少させる能力を有する、改善された水

50

素処理触媒を提供する。

【0014】

[0014]

本発明の更に別の実施形態では、本発明による担持された触媒組成物及び方法を用いた改善された水素処理方法を提供する。

【0015】

[0015]

本発明のこれら及びその他の特徴及び利点は、以下の開示される実施態様の詳細な説明及び添付の請求項を検討すれば明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

10

【0016】

[0016]

【図1】本発明によるpHスイング法の、温度、pH及び反応物流対時間のグラフ表示である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

[0017]

本発明は、低温pHスイング法により製造される、創意に富むアルミナ組成物を提供する。本発明の目的のために、本発明の組成物を製造する方法に関する「pHスイング」という用語は方法を意味し、該方法は水性スラリーのpHを、第1の工程で1つ以上の酸性化合物の追加によってpHを低下させて、続いて第2の工程でpHを上げるために1つ以上のアルカリ性化合物をスラリーへ添加して、低い酸性pHから高いアルカリ性pHへ変える又は循環する。これら2つの処理工程が、本明細書において、1つの「サイクル」又は「pHスイング」と考えられている。

20

【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状形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状形を有することを示すために使われる。

30

【0019】

[0019]

通常本発明のアルミナ組成物は、約0.9cc/g以上の窒素全細孔容積を有する。本発明の好ましい実施形態において、本発明のアルミナ組成物は、約0.9cc/g～約1.5cc/gの範囲の窒素全細孔容積を有する。

【0020】

[0020]

本明細書で定義される表面積は、BET表面積分析によって測定されたものである。BET表面積測定方法は、Brunauer、Emmett and Teller「J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309～319」に詳述されており、その全體が参照によって本明細書に組み込まれる。一般的に本発明のアルミナ組成物は、少なくとも約80m²/gのBET表面積を有する。好ましい実施形態において、本発明のアルミナ組成物は、約80m²/g～約180m²/gの範囲のBET表面積を有する。

40

【0021】

[0021]

通常、本発明のアルミナ組成物を含む粒子は、X線回折(XRD)技術を用いて測定される場合、最大約60°の最大結晶寸法を備えた結晶構造を有する。本発明の一実施形態では、本発明のアルミナ組成物の粒子は、(120)XRD面に沿って測定された第1寸法

50

及び $(0\ 2\ 0)$ XRD面に沿って測定された第2寸法を有する結晶構造を有し、 $(0\ 2\ 0)$ XRD面に沿って測定された第2寸法と $(1\ 2\ 0)$ XRD面に沿って測定された第1寸法(020:120)の比率は1未満である。本発明の好ましい実施形態において、XRD比率(020:120)は約0.6~約0.9の範囲である。

【0022】

[0022]

本発明のアルミナ組成物を製造するために使用する方法は一般的に、低温pHスイング法を含み、第1の工程で少なくとも1つの酸性化合物が、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加熱水に添加される。本発明の好ましい実施形態において、酸性化合物は、約2~約4.5の範囲のpHを提供するために十分な量で初期スラリーに添加される。本発明の更により好ましい実施形態において、酸性化合物は、約2.5~約4.0の範囲のpHを提供するために十分な量で、初期スラリーに添加される。

【0023】

[0023]

第2の工程において、本方法は、少なくとも1つのアルカリ性化合物を、得られたスラリーのpHを7超の値に増加させて及び種アルミナを沈降させるのに十分な量で、初期スラリーに添加することを含む。本発明の好ましい実施例において、アルカリ性化合物は、約7.5~約10.0の範囲内にスラリーのpHを増加させるのに十分な量で初期スラリーに添加される。本発明の更により好ましい実施形態において、アルカリ性化合物は、得られたスラリーのpHを約8.0~約9.5の範囲内に増加させるのに十分な量で添加される。

【0024】

[0024]

この二段階沈降プロセスで、第1のサイクル又はスイングが完了する。第1のサイクル又はスイングの完了後、酸性化合物はスラリーに、そのpHを約2.0~約5.0、好ましくは約2.0~約4.5、最も好ましくは約2.5~約4.0の範囲内に下げるのに十分な量で再び添加される。本工程に続いて、スラリーのpH値を、7.0超に、好ましくは約7.5~約10.0、最も好ましくは約8.0~約9.5の範囲内に増やすのに十分な量で、少なくとも1つのアルカリ性化合物を添加して、第2のpHスイング又はサイクルが完了する。

【0025】

[0025]

最終pHスイングより前のスイングの数は、最終の沈降アルミナの所望の特性によって変化できる。本発明のプロセスにしたがって、少なくとも2つのpHスイングが、最終pHスイングの前に実行される。本発明の好ましい実施形態において、最終pHスイングの前の一連のpHスイングは、2つ以上である。本発明のより好ましい実施形態において、最終pHスイングの前の一連のpHスイングは、約3~約7の範囲のスイング又はサイクルである。

【0026】

[0026]

本発明の方法にしたがって、所望の数のスイングの後、最終pHスイングは実施されて、そこで酸性化合物が再びスラリーのpHを本明細書で上述したような範囲内まで下げるために添加されて、その一方で、アルカリ性化合物は最終スラリーのpHを少なくとも約9まで増やすのに十分な量で添加される。本発明の好ましい実施形態において、アルカリ性化合物は、最終のスラリーのpHを約9~約9.5の範囲内に増加させるのに十分な量で添加される。

【0027】

[0027]

本発明のpHスイング法において有用な酸性化合物は、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及びこ

10

20

30

40

50

これらの組み合わせからなる群から選択される化合物を含むが、これらに限定されない。本発明の好ましい実施形態において、酸性化合物は、硫酸アルミニウムである。

【0028】

[0028]

本発明のpHスイング法において有用なアルカリ性化合物は、水酸化ナトリウム、アルミニ酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、水酸化アンモニウム、又はこれらの組み合わせからなる群から選択される化合物を含むが、これらに限定されない。本発明の好ましい実施形態において、アルカリ性化合物はアルミニ酸ナトリウムである。

【0029】

[0029]

pHスイング法が行われる温度条件は、最終のアルミナ粒子の性質に影響を与える。全プロセス中、低温が好ましい。一般的に、各pHスイングの混合及び反応工程の温度は、約72以下でなければならない。好適な温度は、約15～約72及び個々の温度を含み、並びに該温度は両端点の間及び両端点を含む範囲であり、例えば、約20～約70、約25～約65、約20～約72、約30～約60であり、並びに先に述べたように15～72の個々の温度、例えば15、16、17、18、19、20、...69、70、71並びに72、並びにこれらの温度の任意の2つの間の範囲である。本発明の好ましい実施形態において、pHスイングの各温度は約48～約72の範囲でなければならない。本発明のより好ましい実施形態において、各pHスイングの温度は約52～約66の範囲である。

10

【0030】

[0030]

温度の制御、及び各pHスイングのさまざまな添加工程のpHのコントロールに加えて、成分をスラリーの全重量に基づいて、約1.0～約10.0重量%の固形含有量を有する最終スラリー(Al_2O_3)を提供するような量で混合することも望ましい。沈降した固体は、この最終スラリーから回収される。

20

【0031】

[0031]

pHスイング又はサイクルの2つの追加工程の間の経過期間は、スラリー成分の適正な混合を提供するのに十分な期間でなければならない。本発明の好ましい実施形態において、2つの追加工程の間の時間は、均質又は実質的に均質なスラリーを提供するのに十分な時間である。通常、1サイクルの2つの追加工程の間の時間は、約1分～約10分の範囲である。

30

【0032】

[0032]

上述したpHスイング又はサイクルが完了した後、最後のスイングから生じるアルミナ沈降物はスラリーから回収することができる。沈降した固体を最終スラリーから分離するための、当業者に既知な任意の好適な方法も、沈降した固体を回収するのに用いることができる。かかる方法としては、重力分離、加圧分離及びエアー分離が挙げられ、並びに装置、例えばベルトフィルタ、板枠式圧濾機及び回転式真空フィルタなどの使用を含むことができる。

40

【0033】

[0033]

ろ過した沈降アルミナ又はフィルターケーキは、水で洗浄されて、ナトリウム及び硫酸塩などの不純物を除去することができる。1つ以上の洗浄工程が、ろ過した沈降アルミナを洗浄するために使用される。

【0034】

[0034]

洗浄した沈降物はその後、当業者に既知の任意の従来の乾燥方法を使用して乾燥されて、95.5(175.0°F)での強熱減量によって求めた約2.2～約3.8重量%の含水量

50

を有する、乾燥沈降アルミナを提供する。本発明の好ましい実施形態において、乾燥アルミナは、アルミナの全重量を基準にして約25～約36重量%の含水量を有する。

【0035】

[0035]

本発明の沈降アルミナは、高粘度水性の酸性スラリーを形成する、すなわち、20%を超えるアルミナ含有量、5以下のpH及び500cps超の粘性を有するスラリーを形成する、球形又は実質的に球形のアルミナ粒子の強力に凝集されたシステムを含む。本発明の沈降アルミナは、担持された水素処理触媒を製造できる担体材料を製造するために特に有用である。

【0036】

10

[0036]

触媒担体を製造するために、乾燥アルミナの水性スラリーは解膠剤で処理されて、アルミナを解膠させる。好適な解膠剤には、硝酸又は塩酸などの一塩基性強酸、ギ酸、酢酸又はプロピオン酸などの有機酸、及び、水酸化アンモニウムなどの塩基水溶液が含まれるが、これらに限定されない。解膠アルミナを、約100～約150の範囲の温度で約10分～約2時間押出及び乾燥する。

【0037】

[0037]

乾燥押出物はその後、約800～約1100の範囲の高温で約1時間～約3時間焼成して、最終の触媒担体を得る。好ましい実施形態において、乾燥押出物は、約900～約1040の範囲の温度で焼成されて、最終の触媒担体材料を得る。

20

【0038】

[0038]

本発明によるアルミナ担体は、表面積、細孔容積及び細孔容積分布の特定の性質を備える。本願明細書で特に指示がない限り、本明細書で定義するアルミ担体の細孔容積及び細孔径分布特性は、水銀圧入ポロシメトリーで測定したものである。アルミナ担体材料の細孔容積及び細孔径分布の水銀測定を、大気圧から約4,000Mpa(4,000バール)の圧力範囲にすることが可能な任意の好適な水銀ポロシメーターを用いて、接触角=140°及び0.47N/mの水銀表面張力で室温にて実施する。

【0039】

30

[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0.8cc/g～約1.2cc/gの範囲であり、該細孔容積の8%超、好ましくは約0.1cc/g～約0.4cc/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0.4cc/g～約0.8cc/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0.04cc/g～約0.2cc/gが1500超の直径を有する。

【0040】

40

[0040]

本発明の一実施形態において、担体の全細孔容積の約50%～約80%は、約200～約500の範囲の直径の細孔を有する。

【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。

【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。

50

【0043】

[0043]

本発明によるアルミナ担体のBET表面積は、約80m²/g～約180m²/gの範囲である。本発明の好ましい実施形態において、アルミナ担体のBET表面積は約100m²/g～約150m²/gの範囲である。

【0044】

[0044]

本発明に従う押出し加工された担体は、円柱形、環、並びに対称及び/又は非対称のボリロープ、例えばトリロープ若しくはクワドロープなどの、さまざまな幾何学的形態を有してもよい。本押出品の公称寸法は、さまざまであってよい。直径は通常約1～約10mの範囲であり、及び長さは約1～約30mmの範囲である。本発明の一実施形態では、直径は約1～約3mmの範囲であり、長さは約2mm～約10mmの範囲である。触媒技術の当業者が理解するように、前記担体から作製した触媒粒子は、該担体と同じ寸法及び形状を有するであろう。

【0045】

[0045]

本発明担体の独自な細孔分布は、水素処理プロセスに使用するための、担持された触媒組成物の製造に特に好適である。本発明の一実施形態によると、水素処理触媒組成物は、周期表の6、9及び10族の金属の触媒活性金属又は前駆体金属化合物、並びに任意で本発明のアルミナ触媒担体に担持されたリン化合物を含む組成物が提供される。

【0046】

[0046]

本発明に従う触媒は、アルミナ担体と少なくとも1つの触媒活性金属又は前駆体金属化合物の水溶液を接触させて、所望金属を担体上に均一に分散させて、製造される。好ましくは、前記金属は、担体の細孔の中全体に渡って均一に分散される。本発明の好適な実施形態では、触媒は、触媒担体を所望の触媒活性金属又は前駆体化合物の水溶液でのインシピエントウェットネス法で含浸させることで製造される。

【0047】

[0047]

本発明の触媒組成物の製造に有用な触媒活性金属及び/若しくは前駆体金属化合物には、周期表の6族、周期表の9族、周期表の10族並びにこれらの組み合わせからなる群より選択した金属又は金属化合物が含まれるが、これらに限定されない。好ましい6族の金属には、モリブデン及びタンゲスタンが含まれるが、これらに限定されない。好ましい9及び10族の金属には、コバルト並びにニッケルが含まれるが、これらに限定されない。本発明のために、「周期表」という用語は本明細書において「元素周期表」を意味して使用される。

【0048】

[0048]

本発明の触媒組成物を製造するのに有用な6族の金属及び/又は金属化合物の濃度は、通常、6族の所望金属が触媒組成物全体の約1.0重量%～約10重量%、好ましくは約2.0重量%～約5.0重量%を提供するのに十分な量である。本発明の触媒組成物を製造するのに有用な9族の金属及び/又は金属化合物の濃度は、通常、9族の所望金属が触媒組成物全体の約0重量%～約5.0重量%、好適には約0.5重量%～約2.0重量%を提供するのに十分な量である。本発明の触媒組成物を製造するのに有用な10族の金属及び/又は金属化合物の濃度は、通常、10族の所望金属が触媒組成物全体の約0重量%～約5.0重量%、好適には約0.5重量%～約2.0重量%を提供するのに十分な量である。

【0049】

[0049]

本発明の好ましい実施形態では、ニッケルとモリブデンの触媒の組み合わせが好ましい

10

20

30

40

50

。本発明のより好適な態様では、結果として得る触媒が含有するMoの濃度が約3～約10重量%の範囲であり、かつNiの濃度が約0.1～約4重量%の範囲であるようにする（前記重量%は触媒組成物全体を基準にした重量%である）。

【0050】

[0050]

9及び10族の金属の好適な前駆体金属化合物には、硝酸塩、酢酸塩などの金属塩が含まれるが、これらに限定されない。6族の金属の好適な前駆体金属化合物には、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸、三酸化モリブデンなどが含まれるが、これらに限定されない。

【0051】

10

[0051]

本発明の担体と共に使用するのが意図される触媒活性金属は、該金属の酸化物及び/又は硫化物の形態で使用するのが好ましい。本発明の好ましい実施形態では、触媒活性金属を酸化物の形態で用いる。

【0052】

[0052]

本発明の触媒組成物は、リン成分もまた含んでよい。この場合、含浸溶液が、所望の触媒活性金属又は前駆体金属化合物に加えて、リン化合物、例えばリン酸、リン酸塩などもまた含有してもよい。触媒組成物全体を基準にして約0.1～約2.0重量%の範囲のリンの濃度が、本発明の触媒組成物での使用に適する。

20

【0053】

[0053]

担体を触媒活性金属又は前駆体化合物の水溶液で処理した後、該触媒を、任意に約100～約200の範囲の温度で約10分～約2時間乾燥する。乾燥した触媒はその後、金属成分又は前駆体の少なくとも1部、好ましくは全部を酸化物形態に変換するのに、十分な温度と時間で焼成される。本発明の好ましい実施形態において、触媒は、約300～約600の範囲の温度で約1時間～約3時間焼成される。

【0054】

[0054]

30

当業者に明らかであるように、触媒活性金属を触媒担体に担持させるのに用いる含浸方法には幅広い変形例が存在する。複数の含浸工程を適用することができる。含浸溶液が、堆積させるべき1つ以上の成分若しくは前駆体、又はその一部を含み得ることは、本発明の範囲内である。含浸技術の代わりに、担体に活性金属を適用する他の従来の方法、例えば浸漬、噴霧などを使用することができる。複数若しくは混合（含浸及び浸漬）適用工程の場合、乾燥並びに/又は焼成を工程間で実施することも可能である。

【0055】

[0055]

本発明による触媒組成物は、水素処理プロセス中に金属含有重質炭化水素供給原料の脱金属に関して、増大した触媒活性及び安定性を示す。本発明で有用な重質炭化水素供給原料は、任意の適切な炭化水素源から得ることができ、例えば石油原油、及びタールサンドから抽出した重質油などのタールサンド炭化水素が含まれる。重質炭化水素供給原料は、石油原油若しくはタールサンド炭化水素の、真空残油又は常圧残油成分であってもよい。重質炭化水素供給原料には、軽質及び重質軽油ばかりでなく、石油原油、常圧残油並びに軽油と混合された減圧残油、特に減圧軽油、原油、シェール油並びにタールサンド油も含まれ得る。

40

【0056】

[0056]

重質炭化水素供給原料は一般的に、原油若しくはタールサンド炭化水素材料、又は他の重質炭化水素源に由来する炭化水素の混合物を含むだろう。前記混合物の重質炭化水素の一部、好ましくは大部分は、約343（650°F）を超える沸騰温度を有する。この

50

ように重質炭化水素供給原料は、ASTM試験手順D-1160で測定した沸騰範囲を有すると定義されており、そのため、重質炭化水素供給原料の少なくとも約20重量%は524(975°F)を超える温度で沸騰する。好ましい重質炭化水素供給原料は、少なくとも30重量%が524(975°F)を超える温度で沸騰し、最も好ましくは少なくとも40重量%の重質炭化水素供給原料が524(975°F)を超える温度で沸騰するような沸騰範囲を有する。

【0057】

[0057]

重質炭化水素供給原料が示すAPI重力は約3～約20の範囲であり得るが、より具体的には、そのAPI重力は4～15、より特別には4～11の範囲である。

10

【0058】

[0058]

重質炭化水素供給原料は、ASTM試験方法D-189で測定した、5重量パーセント超のコンラドソン炭素残留含有量を有し、より具体的にはコンラドソン炭素残留含有量は8重量パーセント～30重量パーセントの範囲である。

【0059】

[0059]

上述のように、重質炭化水素供給原料に含まれる金属には、ニッケル若しくはバナジウム、又はその両方が含まれ得る。重質炭化水素供給原料のニッケル濃度は、100万重量部当たり10部(ppmw)超であり得る、又は30ppmw超であり得る。より具体的には、重質炭化水素供給原料のニッケル濃度は40ppmw～500ppmwの範囲であり得る。重質炭化水素供給原料のバナジウム濃度は、50ppmw超又は100ppmw超であり得る。より具体的には、重質炭化水素供給原料のバナジウム濃度は、150ppmw～1500ppmwの範囲であり得る。

20

【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500ppm超であり、しばしば500ppm～4000ppmの範囲であろう。

30

【0061】

[0061]

更に本発明の触媒は、水素処理プロセスの間、増大したマイクロ炭素残留(MCR)変換を提供する。したがって、得られた水素処理炭化水素溜分は、出発重質炭化水素供給原料のMCR含有量に比べて減少したMCR含有量を示す。

【0062】

[0062]

本発明の触媒組成物を利用する水素処理プロセスは、水素処理プロセス条件下で、触媒組成物と金属含有供給原料及び遊離水素含有ガスとの密な接触を達成して、ニッケル及びバナジウムなどの金属、並びに任意に硫黄の濃度が低下した炭化水素含有生成物をもたらすような装置内で実施可能である。本発明によると、固定触媒床を用いて水素処理プロセスを実施してもよい。この水素処理プロセスは、バッチプロセスとして、又は1つ以上の固定触媒床を含む、若しくは、並列若しくは直列の複数の固定床反応槽での連続プロセスとして実施可能である。

40

【0063】

[0063]

本発明で有用な通常の水素処理プロセス条件は、300～450の範囲の温度、2.5～20Mpa(25～200バール)の間の水素圧力、150～1500N1/1の間のH₂：油比、及び0.1～5の間の空間速度(hr⁻¹)が含まれるが、これらに

50

限定されない。本発明の一実施形態において、金属含有炭化水素供給原料の脱硫プロセスに適した操作条件は、350～400の反応帯域温度、10～20Mpa(100～200バール)の圧力、及び油供給材料1リットル当たり300～約1000規定リットルの水素供給速度を含む。

【0064】

[0064]

本発明及び本発明の利点を更に示すために、以下の具体的実施例が、特許請求された発明の実例として示される。しかしながら、本発明を本実施例に挙げる具体的詳細に限定することを意図するものでないと理解されるべきである。

【0065】

10

[0065]

実施例中及び明細書中のそれ以外の部分において、固体の組成又は濃度を指す割合及びパーセンテージを表すすべての数字は、他に特に断らない限り、重量基準である。しかしながら、実施例中及び明細書中のそれ以外の部分において、気体の組成を指す割合及びパーセンテージを表すすべての数字は、他に特に断らない限り、モル又は体積基準である。

【0066】

[0066]

本明細書、記載された実施形態、及び特許請求の範囲の全体を通して使用されるように、内容が明らかにそうではないことを記載する場合を除いて、単数形「a」、「a n」及び「t h e」は複数の指示物を含むものとする。したがって例えば、「酸」への言及は、单一の酸及び2つ以上の異なる酸の組合せ、並びに、「塩基」への言及は、2つ以上の異なる塩基の組み合わせ及び单一の塩基などを含む。

20

【0067】

[0067]

更に、特定の一式の特性、測定単位、条件、物理的状態又はパーセントなどを表すような、任意の数値範囲を本明細書又は特許請求の範囲に挙げる場合、言及又は別の方法で、そのような範囲内に入る任意の数を、明らかに本明細書にそのまま包含させることを意図しており、その言及範囲内の任意の数のサブセットも包含する。例えば、下限R_L及び上限R_Uを備えた数の範囲が開示されるときはいつでも、範囲内に当てはまる、いかなる数Rも具体的に開示されている。特に範囲内の以下の数Rは具体的に、R = R_L + k (R_U - R_L)として開示されており、式中、kは1%増分で1%～100%の範囲の変数であり、例えば、kは1%、2%、3%、4%、5%...50%、51%、52%...95%、96%、97%、98%、99%、又は100%である。更に上で計算されたように、Rの任意の2値によって表される任意の数値範囲もまた、具体的に開示されている。そのうえ2つの端点により表される値の範囲は、本開示の文脈で明らかに異なって示唆されない限り、端点値を含むと理解されるだろう。

30

【0068】

[0068]

本明細書で本発明を特定の実施形態を参照して記載してきたが、これらの実施形態は、本発明の原理及び用途を単に例証しているものと理解すべきである。したがって多数の修正が実施的実施形態になされることができ、及び、他の配置が、添付の請求の範囲に記載されている本発明の精神及び範囲から逸脱することなしに、考案され得ると理解される。

40

【実施例】

【0069】

(実施例1)

[0069]

水を、54.2の温度まで加熱された容器に添加した。前記水に、pHが2.85に達するまで攪拌しながら、硫酸アルミニウム(7重量%のAl₂O₃当量)の水流を添加した。次にアルミニン酸ナトリウムの水流(「SA」、23.5重量%のAl₂O₃当量)を、pHが9.49に達するまで添加した。SAの添加を止めて、混合物を約3分間熟成

50

させて、1つのスイングサイクルを完了させた。硫酸アルミニウム及びSA溶液の添加速度は、図1で示すように約55の温度を維持しながら、各溶液のpHが3.4~9.3の間、及び3.5~9.3の間で更に2回循環するように、それぞれ続けられた。

【0070】

[0070]

第3サイクルの終了時に、水性硫酸アルミニウムを添加して、pHを3.6まで減少させた。次に水性アルミニ酸ナトリウムを添加して、pHを約9.2まで増加させた。そして沈降アルミナ混合物を、フィルターケーキを提供するためにろ過した。フィルターケーキは、残留する硫酸ナトリウムを除去するためにベルトフィルタで水洗浄されて、その後約120の温度で乾燥した。乾燥アルミナ粉末を触媒担体製造に使用した。

10

【0071】

[0071]

乾燥アルミナ粉末は、バッチャミキサ中の硝酸水溶液と混合することによって解膠された。前記湿式混合物を、公称の細孔直径1.3mmのボタンに通して押出した。押出された担体粒子を120で乾燥して、次に980で焼成した。

【0072】

[0072]

金属溶液は、攪拌下でリン酸を水で希釈することによって製造した。この希釈された溶液は、三酸化モリブデンがゆっくり添加される前に、90まで加熱した。すべてのモリブデンが添加された後、得られた溶液を90で1時間加熱した。溶液は雑用水で希釈して、65以下まで冷却した。次に13%のニッケル硝酸溶液を添加して、最終金属溶液を得た。

20

【0073】

[0073]

焼成された担体を、前記金属溶液でインシピエントウェットネス法において含浸した。含浸された基剤を510で焼成して、以下「触媒A」とされる完成触媒を生成した。触媒Aは、5重量%のMo及び0.25重量%のNiの公称の活性金属含量を有した。前記触媒は、Hg圧入で測定される0.89cc/gの全細孔容積、N₂脱着で測定される0.68cc/gのメソ細孔容積、及びN₂吸着で測定される139m²/gの表面積を有した。

30

【0074】

比較実施例1

[0074]

アルミナは、硫酸アルミニウムの水流とアルミニ酸ナトリウムの水流とを混合することによって、共沈により製造された。初期pH安定化期間の後、2つの水流の添加速度は、スラリーのpHを7と8のと間に維持するように調整された。沈降プロセスの終了時に、pHを9超まで増加させた。次に沈澱したアルミナ混合物がろ過されて、ベルトフィルタ上で水洗浄されて、残留する硫酸ナトリウムを除去した。フィルターケーキを乾燥した。乾燥アルミナ粉末を、触媒基剤製造のために用いた。

【0075】

[0075]

乾燥アルミナ粉末は、バッチャミキサ中の硝酸水溶液と混合することによって解膠された。前記湿式混合物を、公称の細孔直径1.3mmのボタンに通して押出して、球形粒子を提供した。押出された基剤粒子を120で乾燥して、次に1040で焼成されてアルミナ担体を提供した。

40

【0076】

[0076]

金属溶液は、攪拌下でリン酸を水で希釈することによって製造した。この希釈された溶液は、三酸化モリブデンがゆっくり添加される前に、90まで加熱した。すべてのモリブデンが添加された後、得られた溶液を90で1時間加熱した。溶液は雑用水で希釈し

50

て、65℃以下まで冷却した。次に13%のニッケル硝酸溶液を添加して、最終金属溶液を得た。

【0077】

[0077]

押出された担体は、インシピエントウェットネス法にて前記金属溶液に含浸させた。含浸された基剤を510℃で焼成して、以下「触媒B」とされる完成触媒を生成した。触媒Bは、5重量%のMnO₂及び0.25重量%のNiの公称の活性金属含量を有した。前記触媒は、Hg圧入で測定される0.76cc/gの全細孔容積、N₂脱着で測定される0.52cc/gのメソ細孔容積、及びN₂吸着で測定される107m²/gの表面積を有した。

10

【0078】

(実施例2)

[0078]

実施例1で製造された触媒A及び触媒Bの性能、並びに比較実施例1をそれぞれ、以下の通り評価した。触媒ペレットをプラグ流反応器に充填した。供給材料は、常圧残油と水素とからなった。前記残油の金属含有量は、362ppmのV、71ppmのNi及び4.6重量%の硫黄分であった。前記反応器温度を713°Fに維持し、かつ1時間当たりの平均空間速度を0.75L/(L.h)にした。金属及び硫黄変換を比較した結果を、以下の表に示す。異なる3稼働時間(TOS)値(209、401及び617時間)で収集された液体生成物サンプルの結果を示す。

20

【0079】

[0079]

【0080】

【表1】

時間	バナジウム変換、%			ニッケル変換、%			硫黄変換、%			MCR変換、%		
	209	401	617	209	401	617	209	401	617	209	401	617
触媒												
A	68.7	67.4	65.7	51.0	51.3	50.6	40.8	41.2	43.1	26.4	26.8	29.3
B	65.5	64.2	63.5	45.5	45.6	49.0	35.8	33.5	36.2	22.7	23.9	23.6

【0081】

30

[0080]

上の表でわかるように、本発明の低温、pH-スイングアルミナを使用して製造された触媒Aは、触媒Bの性能と比較して、脱金属及び脱硫のための強化された触媒活性を示した。触媒Aは、触媒Bと比較して、増大したMCR変換も示した。

【0082】

[0081]

本開示及びその原理は、代替の実施形態の基礎を提供し、例えば以下に列挙されたパラグラフのものを含む。

【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、

40

(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0.8cc/g～約1.2cc/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。

【0084】

50

[0083]

2. 前記少なくとも1つの触媒が、コバルト、ニッケル、モリブデン、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、パラグラフ1に記載の触媒組成物。

【0085】

[0084]

3. 担体の全細孔容積のうちの約0.04cc/g～約0.2cc/gが350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。

【0086】

[0085]

4. 担体の全細孔容積のうちの約0.4cc/g～約0.8cc/gが約200～約500の範囲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。

【0087】

[0086]

5. 担体の全細孔容積のうちの約0.04cc/g～約0.2cc/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。

【0088】

[0087]

6. 前記担体を構成する前記沈降アルミナが、

(a) 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) 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) 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) アルカリ性化合物を、少なくとも約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)中の温度は約15～約72の温度に維持される方法によって製

造される、パラグラフ1に記載の触媒組成物。

20

30

【0089】

[0088]

7. 沈降アルミナが、0.9cc/g超の窒素全細孔容積と約80～約180m²/gのBET表面積とを有する、パラグラフ1に記載の触媒組成物。

【0090】

[0089]

8. 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、パラグラフ1に記載の触媒。

40

【0091】

[0090]

9. 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) 押出し物を約700～約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、パラグラフ6に記載の触媒組成物。

【0092】

[0091]

50

10. 工程 (a) ~ (e) 中の温度が約 48 ~ 約 68 の温度に維持される、パラグラフ 6 に記載の触媒組成物。

【0093】

[0092]

11. 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、パラグラフ 6 に記載の触媒組成物。

【0094】

[0093]

12. 前記酸性化合物が硫酸アルミニウムである、パラグラフ 11 に記載の触媒組成物 10
。

【0095】

[0094]

13. 前記アルカリ性化合物が、アルミニ酸ナトリウム、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、パラグラフ 6 に記載の触媒組成物。

【0096】

[0095]

14. 前記アルカリ性化合物がアルミニ酸ナトリウムである、パラグラフ 13 に記載の触媒組成物。 20

【0097】

[0096]

15. 工程 (a) の初期スラリーの pH が約 2.0 ~ 約 4.5 の範囲である、パラグラフ 6 に記載の触媒組成物。

【0098】

[0097]

16. 工程 (b) の第 2 のスラリー及び工程 (c) のアルミナ含有スラリーの pH が、約 7.5 ~ 約 10 の範囲である、パラグラフ 6 に記載の触媒組成物。

【0099】

[0098]

17. 工程 (d) のアルミナスラリーの pH が約 2.0 ~ 約 4.5 の範囲である、パラグラフ 6 に記載の触媒組成物。 30

【0100】

[0099]

18. 工程 (e) の最終アルミナスラリーの pH が約 9 ~ 約 9.5 の範囲である、パラグラフ 6 に記載の触媒組成物。

【0101】

[0100]

19. 金属含有重質炭化水素留分を水素処理して金属を除去する方法であって、該方法が、金属及び任意に硫黄を含んでいる重質炭化水素留分を水素処理プロセス条件下でパラグラフ 1 に記載の触媒組成物に接触させること、及び前記重質炭化水素留分の金属含有量を減少させること、を含む、方法。 40

【0102】

[0101]

20. 前記重質炭化水素留分を、約 300 ~ 約 450 の範囲の反応温度で、約 2.5 ~ 20 MPa (25 ~ 約 200 バール) の水素圧力で、約 150 ~ 約 1500 NL/L の範囲の H₂ : 油比で、約 0.1 ~ 5 hr⁻¹ の空間速度で前記触媒組成物に接触させる、パラグラフ 19 に記載の方法。

【0103】

[0102]

50

21. 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、パラグラフ19に記載の方法。

【0104】

[0103]

22. 前記重質炭化水素留分が硫黄を含有しており、該硫黄の含有量を金属の減少と同時に減少させる、パラグラフ19に記載の方法。

【0105】

[0104]

23. 重質炭化水素留分がミクロ残留炭素（MCR）含有量を有し、及び前記重質炭化水素留分のMCR含量が減少される、パラグラフ19に記載の方法。

10

【0106】

[0105]

24. 重質炭化水素供給材料のミクロ残留炭素（MCR）含有量を減少させる方法であつて、該方法が、MCR含有量を有する重質炭化水素供給材料とパラグラフ1に記載の触媒を水素処理プロセス条件下で接触させること、及び前記重質炭化水素供給材料のMCR含有量に比べて低下したMCR含有量を有する水素処理炭化水素留分を提供すること、を含む、方法。

【0107】

[0106]

25. 前記重質炭化水素留分を、約300～約450の範囲の反応温度で、約2.5～20MPa（25～約200バール）の水素圧力で、約150～約1,500NL/Lの範囲のH₂：油比で、及び約0.1～5hr⁻¹の空間速度で前記触媒組成物に接触させる、パラグラフ24に記載の方法。

20

【0108】

[0107]

26. 前記重質炭化水素供給材料がニッケル、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し、前記水素処理された炭化水素留分が該重質炭化水素供給材料に比べて低下した金属含有量を有する、パラグラフ23に記載の方法。

【0109】

[0108]

30

27. 前記重質炭化水素供給材料が硫黄を含有し、前記水素処理された炭化水素留分が該重質炭化水素供給材料に比べて低下した硫黄含有量を有する、パラグラフ25に記載の方法。

【0110】

[0109]

28. 前記担体の細孔容積及び細孔径分布特性が、水銀ポロシメータを用いた水銀圧入ポロシメトリによって、圧力範囲がほぼ大気圧～約400MPa（4,000バール）、接触角 = 140°及び25で0.47N/mの水銀表面張力で測定されたものである、パラグラフ1に記載の触媒組成物。

40

【0111】

[0110]

29. 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变换触媒のためのアルミナ担体であつて、該アルミナが、約0.9cc/g～約1.2cc/gの範囲の全細孔容積、約250m²/g～約500m²/gの表面積、及び(12.0)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。

【0112】

[0111]

30. パラグラフ29に記載のアルミナであつて、

50

(a) 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) 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) 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) アルカリ性化合物を、少なくとも約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、により製造され、

工程(a)～(e)中の温度は約15～約72の温度に維持される、アルミナ。

【0113】

[0112] 31. 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、パラグラフ30に記載のアルミナ。

【0114】

[0113]

32. 前記酸性化合物が硫酸アルミニウムである、パラグラフ31に記載のアルミナ。

【0115】

[0114]

33. 前記アルカリ性化合物が、アルミニン酸ナトリウム、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、パラグラフ30に記載のアルミナ。

【0116】

[0115]

34. 前記アルカリ性化合物がアルミニン酸ナトリウムである、パラグラフ33に記載のアルミナ。

【0117】

[0116]

35. 前記初期スラリーのpHが約2.0～約4.5の範囲である、パラグラフ30に記載のアルミナ。

【0118】

[0117]

36. 前記第2のスラリー及び前記工程(c)のアルミナ含有スラリーのpHが、約7.5～約10の範囲である、パラグラフ30に記載のアルミナ。

【0119】

[0118]

37. 前記工程(d)のアルミナスラリーのpHが約2.0～約4.5の範囲である、パラグラフ30に記載のアルミナ。

【0120】

[0119]

38. 工程(e)の最終アルミナスラリーのpHが約9～約9.5の範囲である、パラグラフ30に記載のアルミナ。

【0121】

[0120]

39. 前記担体が、約0.8cc/g～約1.2cc/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

10

20

30

40

50

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 2 9 に記載のアルミナを含む触媒担体。

【0122】

[0121]

4 0 . 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 以上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 3 0 に記載のアルミナを含む触媒担体。

【0123】

10

[0122]

4 1 . 沈降アルミナ組成物を製造する方法であって、

(a) 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) 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) 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、

20

(e) アルカリ性化合物を、少なくとも約 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) 中の温度は約 1 5 ~ 約 7 2 の温度に維持される、方法。

【0124】

[0123]

4 2 . 工程 (a) ~ (e) 中の温度が約 4 8 ~ 約 6 8 に維持される、パラグラフ 4 1 に記載の方法。

【0125】

30

[0124]

4 3 . 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、パラグラフ 4 1 に記載の方法。

【0126】

[0125]

4 4 . 前記酸性化合物が硫酸アルミニウムである、パラグラフ 4 3 に記載の方法。

【0127】

[0126]

4 5 . 前記アルカリ性化合物が、アルミニ酸ナトリウム、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、パラグラフ 4 1 に記載の方法。

40

【0128】

[0127]

4 6 . 前記アルカリ性化合物がアルミニ酸ナトリウムである、パラグラフ 4 5 に記載の方法。

【0129】

[0128]

4 7 . 前記初期スラリーの pH が約 2 . 0 ~ 約 4 . 5 の範囲である、パラグラフ 4 1 に記載の方法。

【0130】

50

[0129]

48. 前記第2のスラリー及び前記アルミナ含有スラリーのpHが、約7.5～約10の範囲である、パラグラフ41に記載の方法。

【0131】

[0130]

49. 前記工程(d)のアルミナスラリーのpHが約2.0～約4.5の範囲である、パラグラフ41に記載の方法。

【0132】

[0131]

50. 前記工程(e)の最終アルミナスラリーのpHが約9～約9.5の範囲である、パラグラフ41に記載の方法。 10

【0133】

[0132]

51. 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0.8cc/g～約1.2cc/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。 20

【0134】

[0133]

52. 前記の少なくとも1つの触媒が、コバルト、ニッケル、モリブデン、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、パラグラフ51に記載の触媒組成物。

【0135】

[0134]

53. 細孔径分布が、担体の全細孔容積のうちの約0.04cc/g～約0.2cc/gが350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0.4cc/g～約0.8cc/gが約200～約500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0.04cc/g～約0.2cc/gが1500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51に記載の触媒組成物。 30

【0136】

[0135]

54. パラグラフ51に記載の触媒組成物であって、(i) 沈降アルミナが、0.9cc/g超の窒素全細孔容積と約80～約180m²/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。 40

【0137】

[0136]

55. 前記担体を含む前記沈降アルミナが、

(a) 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) 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 50

るアルミナ含有スラリーを提供すること、(d)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)アルカリ性化合物を、少なくとも約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)中の温度は約15～約72の温度に維持される方法によって製造される、パラグラフ51に記載の触媒組成物。

【0138】

[0137]

10

56. 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)押出し物を約700～約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、パラグラフ55に記載の触媒組成物。

【0139】

[0138]

20

57. 工程(a)～(e)中の温度が約48～約68の温度に維持される、パラグラフ55に記載の触媒組成物。

【0140】

[0139]

58. 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が約2.0～約4.5の範囲にあるように、

(b)第2のスラリーのpHが約7.5～約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、約7.5～約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、約2.0～約4.5の範囲にあるように、及び

30

(e)工程(e)の最終アルミナスラリーのpHが、約9～約9.5の範囲にあるように、コントロールされる、パラグラフ54に記載の触媒組成物。

【0141】

[0140]

59. 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パラグラフ1の触媒に接触させること、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。

【0142】

40

[0141]

60. 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、約0.9cc/g～約1.2cc/gの範囲の全細孔容積、約250m²/g～約500m²/gの表面積、及び(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。

【0143】

[0142]

61. 約0.8cc/g～約1.2cc/gの範囲の全細孔容積を含み、350超の

50

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。

【 0 1 4 4 】

[0143]

6 2 . パラグラフ 5 1 又はパラグラフ 6 0 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) 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) 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) 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) アルカリ性化合物を、少なくとも約 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) 中の温度は約 1 5 ~ 約 7 2 の温度に維持される、方法。

【 0 1 4 5 】

20

[0144]

6 3 . 工程 (a) ~ (e) 中の温度が約 4 8 ~ 約 6 8 に維持される、パラグラフ 6 2 に記載の方法。

【 0 1 4 6 】

[0145]

6 4 . 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 が約 2 . 0 ~ 約 4 . 5 の範囲にあるように、

(b) 第 2 のスラリーの pH が約 7 . 5 ~ 約 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 pH が、約 2 . 0 ~ 約 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、約 9 ~ 約 9 . 5 の範囲にあるように、コントロールされる、パラグラフ 6 2 に記載の方法。

【 0 1 4 7 】

[0146]

6 5 . 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、

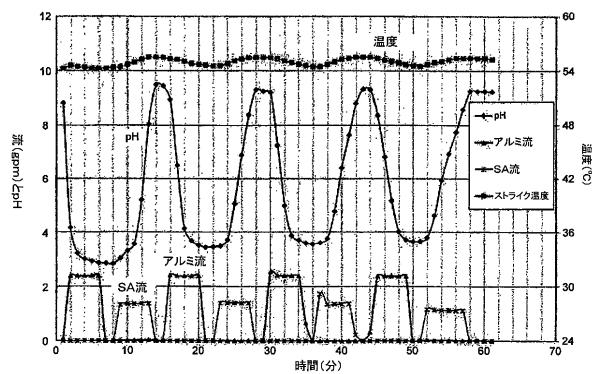
(h) 乾燥アルミナを解膠させること、

(i) 解膠アルミナを押出すこと、

(j) 押出し物を約 7 0 0 ~ 約 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、パラグラフ 6 2 に記載の方法。

40

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<i>B 01 J</i>	37/00	(2006.01)	B 01 J	37/00
<i>B 01 J</i>	37/08	(2006.01)	B 01 J	37/08
<i>C 10 G</i>	45/04	(2006.01)	C 10 G	45/04
<i>B 01 J</i>	37/03	(2006.01)	B 01 J	37/03

(72)発明者 ドウマ , バイオレル・ディー

アメリカ合衆国カリフォルニア州94547 , ハーキュレス , ジェイド・コート 118

(72)発明者 ウッズ , マシュー・ピー

アメリカ合衆国メリーランド州21224 , ボルチモア , フリート・ストリート 3901

(72)発明者 ブリーチャ , スタニスロー

アメリカ合衆国メリーランド州21044 , コロンビア , ビスタ・ロード 10518

審査官 若土 雅之

(56)参考文献 特開昭56-115638 (JP, A)

特開2001-104789 (JP, A)

特開平08-089805 (JP, A)

国際公開第2001/094012 (WO, A1)

特開2005-270977 (JP, A)

特開昭57-209640 (JP, A)

米国特許出願公開第2010/0152033 (US, A1)

特公昭60-001056 (JP, B2)

特開2002-204959 (JP, A)

特表2008-503611 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

B 01 J 21/00 - 38/74

C 10 G 45/04