

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4817659号
(P4817659)

(45) 発行日 平成23年11月16日(2011.11.16)

(24) 登録日 平成23年9月9日(2011.9.9)

(51) Int. Cl.	F I
BO1J 27/19 (2006.01)	BO1J 27/19 M
BO1J 37/02 (2006.01)	BO1J 37/02 IO1Z
BO1J 37/08 (2006.01)	BO1J 37/08
C1OG 45/08 (2006.01)	C1OG 45/08 Z

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2004-532772 (P2004-532772)	(73) 特許権者	00004444
(86) (22) 出願日	平成15年8月29日 (2003.8.29)		J X 日鉱日石エネルギー株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2003/011025		東京都千代田区大手町二丁目6番3号
(87) 国際公開番号	W02004/020090	(74) 代理人	100099793
(87) 国際公開日	平成16年3月11日 (2004.3.11)		弁理士 川北 喜十郎
審査請求日	平成18年2月17日 (2006.2.17)	(72) 発明者	岩田 好喜
(31) 優先権主張番号	特願2002-252261 (P2002-252261)		日本国埼玉県戸田市新首南三丁目17番3
(32) 優先日	平成14年8月30日 (2002.8.30)		5号 株式会社ジャパンエナジー内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		審査官 西山 義之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素化精製触媒の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

無機多孔質酸化物からなる担体に、担持液を接触させることで、モリブデン、リン、コバルトおよびニッケルを含有する水素化精製触媒を製造する方法において、

モリブデン、リン、コバルトおよびニッケルを含む担持液を調製し、担体を担持液に接触させる工程を含み、

担持液中のリンに対するモリブデンのモル比が2.5~7.0であり、リンに対するモリブデン、コバルトおよびニッケルの合計のモル比が3.5~9.0であり、かつ、コバルトおよびニッケルの合計に対するモリブデンのモル比が1.9~2.8であり、

担持液のpHが、2~5であり、

担持液のラマン分光スペクトルが、 935 cm^{-1} から 945 cm^{-1} の間および 965 cm^{-1} から 975 cm^{-1} の間にピークトップを有し、 965 cm^{-1} から 975 cm^{-1} の間のピークトップが、 935 cm^{-1} から 945 cm^{-1} の間のピークトップよりも高いラマン分光スペクトルである水素化精製触媒の製造方法。

【請求項2】

担体を担持液に接触させる工程の後に、酸化雰囲気下で焼成する工程を含む請求項1に記載の水素化精製触媒の製造方法。

【請求項3】

担持液のラマン分光スペクトルが、 965 cm^{-1} から 975 cm^{-1} の間のピークトップよりも低い 1040 cm^{-1} から 1050 cm^{-1} の間のピークトップを有するか、

または、 1040 cm^{-1} から 1050 cm^{-1} の間のピークトップを有さない請求項 1
または 2 に記載の水素化精製触媒の製造方法。

【請求項 4】

担持液中のリンに対するモリブデンのモル比が $4.1 \sim 6.5$ であり、リンに対するモ
リブデン、コバルトおよびニッケルの合計のモル比が $5.0 \sim 9.0$ であり、かつ、担持
液の pH が $3 \sim 5$ である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の水素化精製触媒の製造方法。

【請求項 5】

前記水素化精製触媒が、 50% 留出温度が $360 \sim 460$ 、 90% 留出温度が 460
 ~ 560 の減圧軽油留分を水素化精製するための水素化精製触媒である請求項 1 ~ 4 の
いずれかに記載の水素化精製触媒の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は石油などの炭化水素油の脱硫、脱窒素などに用いられる水素化精製触媒の製造
方法に関し、特に、水素化活性金属を担持する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、水素化精製触媒は、アルミナなどの多孔性の無機酸化物からなる担体に脱硫能、
脱メタル能、水素化能などを有する活性金属を担持することで製造されている。水素化精
製は、水素の存在下で炭化水素油と水素化精製触媒を接触させるものであり、炭化水素油
中に含まれるヘテロ元素、すなわち硫黄、窒素、および金属分(バナジウム、ニッケル、
鉄など)を除去することができる。このような触媒に関しては、ヘテロ元素の除去能力を
向上させるため、活性金属、担体の性質、細孔構造、活性金属の担持方法などについて種
々検討がなされてきた。

20

【0003】

担持液については、金属成分を安定に溶解させるために、金属塩、有機酸、無機酸など
の配合が検討されている。例えば、特開平 6 - 277520 では、モリブドリン酸のよう
な複合酸塩と、コバルトなどの炭酸塩を含む担持液を用いる水素化脱硫触媒の製造方法が
開示されている。特許 2575168 では、酸化モリブデン、炭酸ニッケル、リン酸、メル
カプトカルボン酸を含む担持液を用いる水素化処理用触媒の製造方法が開示されている
。特開平 4 - 265158 では、炭酸コバルト、リン酸、酸化モリブデン、硝酸を含む担
持液を用いる水素化触媒の調製方法が開示されている。米国特許 3840472 には、リ
ン酸溶液に炭酸ニッケルと酸化モリブデンを加えて還流することによりリン含有量が少な
く、安定な担持液が得られることが開示されている。

30

【0004】

本出願人は、特開平 2000 - 42413 で、モリブデン酸アンモニウム、炭酸コバル
ト、炭酸ニッケル、リン酸及びクエン酸を含む担持液を用いる水素化精製触媒の調製方法
を開示した。この担持液には比較的少量のクエン酸が用いられているために本発明で意図
しているような錯体が形成されておらず、その結果、得られた触媒の活性が十分ではない
。

40

【発明の開示】

【0005】

本発明の目的は、担持液、特に比較的リン含有量の少ない担持液組成を改良すること
により、触媒の活性をさらに優れたものにするにある。

【0006】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を進めた結果、モリブデン、リンおよ
びコバルトまたはニッケルの組成比が特定の範囲にあり、特定の pH である担持液を用い
た場合に、優れた脱硫性能を有する触媒が調製できることを見出した。

【0007】

すなわち、本発明による水素化精製触媒の製造方法は、無機多孔質酸化物からなる担体

50

に、担持液を接触させることで、モリブデン、リン、コバルトおよびニッケルを含有する水素化精製触媒を製造する方法において、モリブデン、リン、コバルトおよびニッケルを含む担持液を調製し、担体を担持液に接触させる工程を含み、担持液中のリンに対するモリブデンのモル比が2.5～7.0であり、リンに対するモリブデン、コバルトおよびニッケルの合計のモル比が3.5～9.0であり、かつ、コバルトおよびニッケルの合計に対するモリブデンのモル比が1.9～2.8であり、担持液のpHが、2～5であり、担持液のラマン分光スペクトルが、 935 cm^{-1} から 945 cm^{-1} の間および 965 cm^{-1} から 975 cm^{-1} の間にピークトップを有し、 965 cm^{-1} から 975 cm^{-1} の間のピークトップが、 935 cm^{-1} から 945 cm^{-1} の間のピークトップよりも高いラマン分光スペクトルであるものである。

10

【0008】

本発明の製造方法において、担体を担持液に接触させる工程の後に、酸化雰囲気下で焼成する工程を含むことが好ましい。また、担持液のラマン分光スペクトルが、 965 cm^{-1} から 975 cm^{-1} の間のピークトップよりも低い 1040 cm^{-1} から 1050 cm^{-1} の間のピークトップを有するか、または、 1040 cm^{-1} から 1050 cm^{-1} の間のピークトップを有さないことが好ましい。また、担持液中のリンに対するモリブデンのモル比が4.1～6.5であり、リンに対するモリブデン、コバルトおよびニッケルの合計のモル比が5.0～9.0であり、かつ、担持液のpHが3～5であることが好ましい。

【0009】

20

[担体]

触媒に用いる担体としては、一般に、触媒担体として用いられている無機物から調製されるのであれば何れでも支障なく、例えば、周期律表ⅠⅠ族、ⅠⅠⅠ族またはⅠⅤ族元素の酸化物からなるものが挙げられる。特に、シリカ、アルミナ、マグネシア、ジルコニア、ポリア、チタニア、カルシア、酸化亜鉛等の酸化物の少なくとも1種類を使用できる。このうち、アルミナ(、、、等の各結晶構造)、シリカ-アルミナ、シリカ、アルミナ-マグネシア、シリカ-マグネシア、アルミナ-シリカ-マグネシア等からなるもの、特に、-アルミナからなるものが好ましい。また、触媒の形状は、球状、円柱状、三葉型または四葉型等のいかなる形状でも使用に支障はない。

【0010】

30

灯油留分、軽油留分、減圧軽油留分などの中間留分の水素化精製触媒として好ましい担体の性状は、以下のとおりである。窒素ガス吸着法で測定した比表面積が $100\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、細孔容積が $0.3\sim1\text{ cm}^3/\text{g}$ 、特に好ましくは $0.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、中央細孔直径が $3\sim20\text{ nm}$ 、特に好ましくは $4\sim12\text{ nm}$ である。なお、本明細書で中間留分とは、50%留出温度が 480 未満の留分である。通常、中間留分の90%留出温度は、 580 以下である。また、通常、減圧軽油留分は、50%留出温度が $360\sim460$ 、90%留出温度が $460\sim560$ の留分である。

【0011】

40

重質油の水素化精製触媒として好ましい担体の性状は、以下のとおりである。窒素ガス吸着法で測定した比表面積が好ましくは $100\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。窒素ガス吸着法で測定した細孔容積が好ましくは $0.3\sim1\text{ cm}^3/\text{g}$ 、特に好ましくは $0.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、中央細孔直径が好ましくは $3\sim20\text{ nm}$ 、特に好ましくは $7\sim20\text{ nm}$ である。なお、本明細書で重質油とは、残炭分が1%以上含む留分であり、常圧蒸留残さ油、減圧蒸留残さ油などが例示される。

【0012】

[担持液]

本発明に用いる担持液の組成は、リンに対するモリブデンのモル比(担持液に含まれるモリブデンのモル数をリンのモル数で割った値であり、以下、「M o / P の比」ともいう)が2.5～7.0であり、リンに対するモリブデン、コバルトおよびニッケルの合計の

50

モル比（担持液に含まれるモリブデン、コバルトおよびニッケルの合計のモル数をリンのモル数で割った値であり、以下、「 $(Mo + Co + Ni) / P$ の比」ともいう）が3.5～9.0であり、かつ、コバルトおよびニッケルの合計に対するモリブデンのモル比（担持液に含まれるモリブデンのモル数を、コバルトおよびニッケルの合計のモル数で割った値であり、以下、「 $Mo / (Co + Ni)$ の比」ともいう）が1.9～2.8であり、特には、リンに対するモリブデンのモル比が4.1～6.5であり、リンに対するモリブデン、コバルトおよびニッケルの合計のモル比が5.0～9.0であることが好ましい。また、コバルトおよびニッケルの合計に対するモリブデンのモル比が2.2～2.8であることが好ましい。本発明に用いる担持液のpHは、2～5、好ましくは3～5である。

【0013】

モリブデンは、酸化物、アンモニウム塩、塩化物などの化合物として担持液に加えることができ、その濃度は0.1～6モル/リットル、特には0.2～3モル/リットルが好ましい。コバルト、ニッケルは、炭酸塩、硝酸塩、塩化物などの化合物として担持液に加えることができ、その濃度は0.1～3モル/リットル、特には0.05～2モル/リットルが好ましい。リンは、リン酸、亜リン酸、リン酸アンモニウム、リンモリブデン酸などの化合物として担持液に加えることができ、その濃度は0.01～2モル/リットル、特には0.05～1モル/リットルが好ましい。また、本発明の範囲内であれば、過酸化水素、過マンガン酸塩等の酸化剤または還元剤やポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール等の水溶性ポリマーなどを担持液に添加してもよい。リン酸以外の無機酸および有機酸は添加しないことが好ましい。

【0014】

本発明に用いる担持液は、ラマン分光スペクトルにおいて 970 cm^{-1} 付近（ 965 cm^{-1} ～ 975 cm^{-1} 、特に 970 cm^{-1} ～ 975 cm^{-1} ）にピークを有する。このピークは、モリブドリン酸イオンによるものではなく、コバルトまたはニッケルと、モリブデンおよびリンを特定の比率で含む錯イオンによるものと考えられる。

【0015】

クエン酸などの有機酸を含有させると、 940 cm^{-1} 付近（ 935 cm^{-1} ～ 945 cm^{-1} ）にピークを有することとなる。これは有機酸を含む錯体が形成されるためと考えられるが、このようなピークは、 970 cm^{-1} 付近のピークよりも小さいこと、特には実質的ピークが無い（ 970 cm^{-1} 付近のピークの10%以下の高さである）ことが好ましい。硝酸を含有させると、 1045 cm^{-1} 付近（ 1040 cm^{-1} ～ 1050 cm^{-1} ）にピークを有することとなる。これは硝酸イオンによるものと考えられるが、このようなピークは、 970 cm^{-1} 付近のピークよりも小さいこと、特には実質的ピークが無い（ 970 cm^{-1} 付近のピークの10%以下の高さである）ことが好ましい。

【0016】

[担持方法]

本発明では、前述した担体と担持液とを接触させた後に、酸化雰囲気下で焼成することが好ましい。接触させる方法は、ポアフィリング法、浸析法などとして知られる方法が用いられ、特にはポアフィリング法が好ましく用いられる。ポアフィリング法は、担体にその細孔容量と同程度（細孔容量の0.2～5倍容量）の担持液を霧状にするなどの方法で均一に担体に接触させる方法である。

【0017】

酸化雰囲気としては、空気、または、酸素を十分に含む雰囲気が用いられる。焼成は、 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、特には $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で行われ、焼成温度までの昇温時間は10～240分、焼成温度での保持時間は1～240分が好適である。好ましくは焼成の前に乾燥が行われる。乾燥は、通常は、 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、10分～24時間行われる。

【0018】

[水素化精製触媒]

本発明による触媒の好ましい組成は、モリブデンを金属元素重量として3～20重量%

10

20

30

40

50

、特には7～18重量%、コバルトおよびニッケルを金属元素重量として0.5～8重量%、特には1～5重量%、リンをリン元素重量として0.1～5重量%、特には0.2～3重量%であり、各成分の組成比は担持液中の組成比とほぼ同じである。水素化精製に用いる前の触媒中に有機物は実質的に含まれておらず、具体的には、炭素元素重量として0.2重量%以下、特には0.1重量%以下である。

【0019】

本発明による触媒中の各担持成分の比率は、触媒内部で均一となり、特にリンの分散性に優れる。リンは、担持液を含浸後に担体中のアルミニウムと化合物を形成するため、その後の焼成によっても分布が変化せず、担持液の分布がそのまま担持液に反映される結果、触媒内部で均一に分布する。

10

【0020】

中間留分に用いる水素化精製触媒の場合には、窒素ガス吸着法で測定した比表面積が50～350m²/g、より好ましくは150～300m²/g、細孔容積が0.1～1cm³/g、より好ましくは0.3～0.8cm³/g、中央細孔直径は3～20nm、より好ましくは4～12nmの範囲になるようにするとよい。

【0021】

重質油に用いる水素化精製触媒の場合には、窒素ガス吸着法で測定した比表面積が50～350m²/g、より好ましくは150～300m²/g、細孔容積が0.1～1cm³/g、より好ましくは0.3cm³/g以上、中央細孔直径は3～20nm、より好ましくは7～20nmの範囲になるようにするとよい。

20

【0022】

触媒形状は、柱状、球状、タブレット状を用いることができるが、特に、柱状の形状が好ましく、柱状物の断面形状は、円、3つ葉、4つ葉状等いずれでもよい。その断面寸法は、直径として0.1mm～10mmを用いることができるが、0.7～3mmが好ましい。この触媒は、使用に先立って、硫黄含有化合物と接触させることで硫化処理される。用いられる硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメチルジサルファイド、ブチルメルカプタン、ジメチルメルカプタンなどがあげられる。硫化処理は、反応器に触媒を充填する前、または、充填した後に行なう。

【0023】

[水素化精製]

本発明による触媒は、直留または分解系の中間留分、ナフサ、灯油、減圧軽油、重質油、残さ油などを原料油とする水素化精製に用いることができる。直留または分解系の中間留分、特には減圧軽油の原料油に対して好ましく用いられる。また、常圧残さ油、減圧残さ油などの重質油の原料油に対して好ましく用いられる。

30

【0024】

本発明による水素化精製条件は、反応温度が250～500℃、より好ましくは300～450℃、反応圧力が1～30MPa、好ましくは3～20MPa、水素流量が水素/油比で50～5000L/L、より好ましくは100～2000L/L、および液空間速度(LHSV)が0.1～10/時、より好ましくは0.2～5/時の範囲から適宜選定することができる。

40

【実施例】

【0025】

以下、本発明を実施例により詳しく説明するが、この実施例は本発明の権利範囲を限定するものではない。

【0026】

[担持液の調製]

イオン交換水60gに85%リン酸3.6g(関東化学(株)製)を加えて、80℃に加熱し、三酸化モリブデン39.5g(太陽鋳工(株)製)、45.6%炭酸コバルト9.7g(関西触媒化学(株)製)、45.0%炭酸ニッケル4.8g(日本化学産業(株)製)を加え、80℃で攪拌しながら溶解し、さらに、85%リン酸3.6gを加えて、

50

室温まで放冷して、pH 3.4の担持液6605を得た。

【0027】

イオン交換水60gに85%リン酸3.1g(関東化学(株)製)を加えて、80に加熱し、三酸化モリブデン39.3g(太陽鋳工(株)製)、45.6%炭酸コバルト9.7g(関西触媒化学(株)製)、45.0%炭酸ニッケル4.7g(日本化学産業(株)製)を加え、80で攪拌しながら溶解し、さらに、85%リン酸3.2gを加えて、室温まで放冷して、pH 4.1の担持液5207を得た。

【0028】

イオン交換水60gに85%リン酸3.6g(関東化学(株)製)を加えて、80に加熱し、三酸化モリブデン39.1g(太陽鋳工(株)製)、45.6%炭酸コバルト9.6g(関西触媒化学(株)製)、45.0%炭酸ニッケル4.7g(日本化学産業(株)製)を加え、80で攪拌しながら溶解し、さらに、85%リン酸1.1gを加えて、室温まで放冷して、pH 4.9の担持液6614を得た。

【0029】

イオン交換水60gに85%リン酸5.4g(関東化学(株)製)を加えて、80に加熱し、三酸化モリブデン40.0g(太陽鋳工(株)製)、45.6%炭酸コバルト9.9g(関西触媒化学(株)製)、45.0%炭酸ニッケル4.8g(日本化学産業(株)製)を加え、80で攪拌しながら溶解し、さらに、85%リン酸5.4gを加えて、室温まで放冷して、pH 2.3の担持液6618を得た。

【0030】

イオン交換水60gに85%リン酸6.9g(関東化学(株)製)を加えて、80に加熱し、三酸化モリブデン40.3g(太陽鋳工(株)製)、45.6%炭酸コバルト9.1g(関西触媒化学(株)製)、45.0%炭酸ニッケル4.4g(日本化学産業(株)製)を加え、80で攪拌しながら溶解し、さらに、85%リン酸6.9gを加えて、室温まで放冷して、pH 1.1の担持液5209を得た。

【0031】

イオン交換水60gに85%リン酸3.6g(関東化学(株)製)を加えて、80に加熱し、三酸化モリブデン39.5g(太陽鋳工(株)製)、45.6%炭酸コバルト9.7g(関西触媒化学(株)製)、45.0%炭酸ニッケル4.8g(日本化学産業(株)製)を加え、80で攪拌しながら溶解し、さらに、85%リン酸3.6gを加えて、室温まで放冷した後、クエン酸30.0g(関東化学(株)製)を加えて、pH 0.6の担持液6607を得た。

【0032】

イオン交換水60gに85%リン酸7.1g(関東化学(株)製)、クエン酸30.0g(関東化学(株)製)を加えて、80に加熱し、45.6%炭酸コバルト9.7g(関西触媒化学(株)製)、45.0%炭酸ニッケル4.8g(日本化学産業(株)製)を加え、室温まで放冷し、アンモニウムヘプタモリブデート48.9(和光純薬工業(株)製、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)を加えて溶解し、pH 3.7の担持液6610を得た。

【0033】

[担持液の評価]

担持液をラマン分光により評価した。RENISHAW社製SYSTEM-1000型顕微ラマンによってHe-Neレザを使用し、分解能 2cm^{-1} 、測定スポット $10\mu\text{m}$ 、露出時間60秒で積算し測定した。担持液6605、5207、6614、6618、5209、6607、6610の測定結果を図1~7にそれぞれ示した。

【0034】

各担持液のリンに対するモリブデンのモル比(Mo/Pの比)、リンに対するモリブデン、コバルトおよびニッケルの合計のモル比((Mo+Co+Ni)/Pの比)、コバルトおよびニッケルの合計に対するモリブデンのモル比(Mo/(Co+Ni)の比)、pH、および、ラマン分光のピークトップを表1にまとめる。表中で「弱」は、「強」のピ

10

20

30

40

50

ークの高さの10%以下のピークを示す。なお、全ての担持液で1040~1050 cm^{-1} の間にピークは見られなかった。

【0035】

モリブデン/リンのモル比が2.5~7.0であり、リンに対するモリブデン、コバルトおよびニッケルの合計のモル比が3.5~9.0であり、かつ、コバルトおよびニッケルの合計に対するモリブデンのモル比が2.2~2.8であり、有機酸を含まず、担持液のpHが2~5である場合に、935~945 cm^{-1} と970~975 cm^{-1} に2つのラマン分光のピークトップを有する。

【0036】

リンに対するモリブデンのモル比が4.1~6.5であり、リンに対するモリブデン、コバルトおよびニッケルの合計のモル比が5.9~9.0であり、かつ、コバルトおよびニッケルの合計に対するモリブデンのモル比が2.2~2.8であり、有機酸を含まず、担持液のpHが3~5である場合に、935~945 cm^{-1} と970~975 cm^{-1} に2つのラマン分光のピークトップを有し、さら、970~975 cm^{-1} のピークトップが935~945 cm^{-1} のそれよりも強く(高く)なることがわかる。

【0037】

【表1】

担持液#		#6605	#5207	#6614	#6618	#5209	#6607	#6610
モ ル 比	Mo/Pの比	4.29	5.04	6.30	2.82	2.19	4.32	4.12
	(Mo+Co+Ni)/Pの比	6.03	7.05	8.96	3.97	3.03	6.14	5.84
	Mo/(Co+Ni)の比	2.47	2.51	2.37	2.46	2.60	2.36	2.41
pH		3.4	4.1	4.9	2.3	1.1	0.6	3.7
ラ マ ン 分 光 の ピ ー ク ト ッ プ	935~945 cm^{-1}	弱	弱	弱	強	強	強	強
	965~975 cm^{-1}	強	強	強	弱	なし	なし	なし

【0038】

[触媒の調製]

表1に示した担持液をポアフィリング法で触媒担体にそれぞれ含浸させた。触媒担体は、 γ -アルミナを主成分とする1/16"3葉ペレット状であり、窒素ガス吸着法で測定した比表面積251~262 m^2/g 、細孔直径2~60 nmの範囲の細孔容積0.65~0.66 cm^3/g 、中央細孔径7.8~8.3 nmである。含浸物を130℃で一晩乾燥後、通気式ロータリーキルンで空气中500℃、30分間焼成して触媒(触媒6605、触媒5207、触媒6614、触媒6618、触媒5209、触媒6607、触媒6610)を調製した。これらの触媒の担持液、窒素ガス吸着法で測定した比表面積、細孔直径2~60 nmの範囲の細孔容積・中央細孔直径、担持金属含有量を表2にまとめる。

【0039】

【表2】

触媒#	#6605	#5207	#6614	#6618	#5209	#6607	#6610
担持液#	#6605	#5207	#6614	#6618	#5209	#6607	#6610
比表面積(m ² /g)	188	198	197	180	179	214	209
細孔容積(m ³ /g)	0.44	0.45	0.45	0.42	0.42	0.43	0.43
中央細孔直径(nm)	7.7	7.5	7.8	8.0	7.8	7.3	7.3
Mo含有量 (質量%)	12.5	12.8	12.5	12.5	12.6	12.7	12.9
Co含有量(質量%)	2.09	2.13	2.18	2.09	1.97	2.22	2.21
Ni含有量(質量%)	1.02	1.00	1.05	1.03	1.00	1.10	1.08
P含有量(質量%)	0.94	0.82	0.64	1.43	1.86	0.95	1.01
炭素含有量 (質量%)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.05
相対脱硫活性	114	108	112	104	100	101	100

【0040】

[触媒の分析]

触媒6605、6614、6618、6607、6610を3つ葉ペレット状の長さ方向に垂直に切断し、その破断面をEPMA(電子線プロ-ブマイクロアナライザ-)装置(日本電子製走査型JcMA33型)によって線分析を行った。このEPMA測定では加速電圧20kV、プロ-ブ電流0.1μA、ビ-ム径10μmにて破断面に電子線を照射して、発生した固有X線を測定してMo、Co、Ni、Al、Pの分布を調べた。3つ葉の破断面において先端外壁から他端の窪み部外壁までを0.01mm毎にMo/Al、Co/Al、Ni/Al、P/Al、Mo/Pの強度比をとり、その標準偏差を平均値で除した値を表3に示した。触媒6605、6614は、他の触媒に比べて、モリブデンなどの担持金属の分布が均一になっていることがわかる。

【0041】

【表3】

触媒#	#6605	#6614	#6618	#6607	#6610
Mo/Al	0.199	0.169	0.267	0.254	0.238
Co/Al	0.169	0.129	0.224	0.192	0.136
Ni/Al	0.138	0.178	0.269	0.154	0.122
P/Al	0.259	0.191	0.228	0.437	0.135
Mo/P	0.182	0.308	0.357	0.207	0.288

【0042】

[触媒活性の評価]

表2に示す触媒を使用して、中東系減圧軽油を原料油とした水素化精製実験を行った。原料油の性状は、残炭分：0.57重量%、密度：0.9277g/cm³、硫黄分：2.51重量%、窒素分：1060重量ppm、10%留出温度：314、50%留出温度：410、90%留出温度：524である。水素化精製の反応は触媒100cm³を充填した内直径2.5cm、長さ100cmのリアクタ-を使用し、軽油に二硫化炭素を1重量%溶解した油にて硫化処理し、水素化精製反応条件は、水素純度：99.9%以上、水素圧力：8.0MPa、液空間速度：2.0hr⁻¹、水素/オイル比：230NL/Lとした。反応温度350、370、390で採取した生成油中の硫黄分を分析し、脱硫に関する反応次数を1.5次として、各触媒について脱硫反応速度定数を求め、触媒6610を基準(100)として比較した結果を相対脱硫活性として表2に併せて

示した。

【産業上の利用可能性】

【0043】

本発明は、コバルト、ニッケル、モリブデンおよびリンを特定比率で含み、特定pH範囲にある担持液に担体を接触させるものであり、この担持液中の金属成分は特有構造の錯体を形成しており、この錯体により、担体に金属成分を担持することにより、触媒に優れた水素化精製性能を賦与することができる。

【図面の簡単な説明】

【0044】

図1は、担持液6605のラマン分光を示す図である。

図2は、担持液5207のラマン分光を示す図である。

図3は、担持液6614のラマン分光を示す図である。

図4は、担持液6618のラマン分光を示す図である。

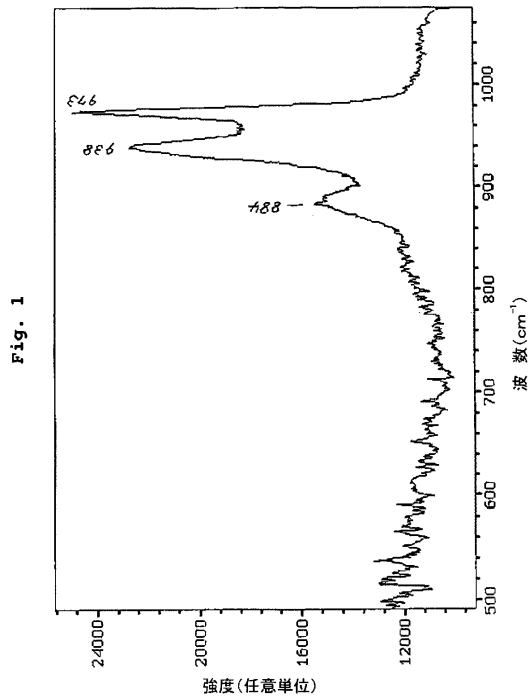
図5は、担持液5209のラマン分光を示す図である。

図6は、担持液6607のラマン分光を示す図である。

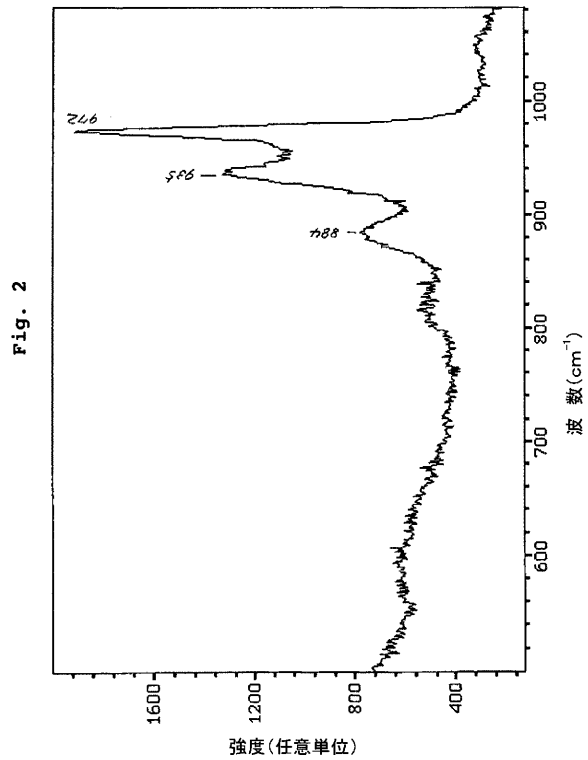
図7は、担持液6610のラマン分光を示す図である。

10

【図1】

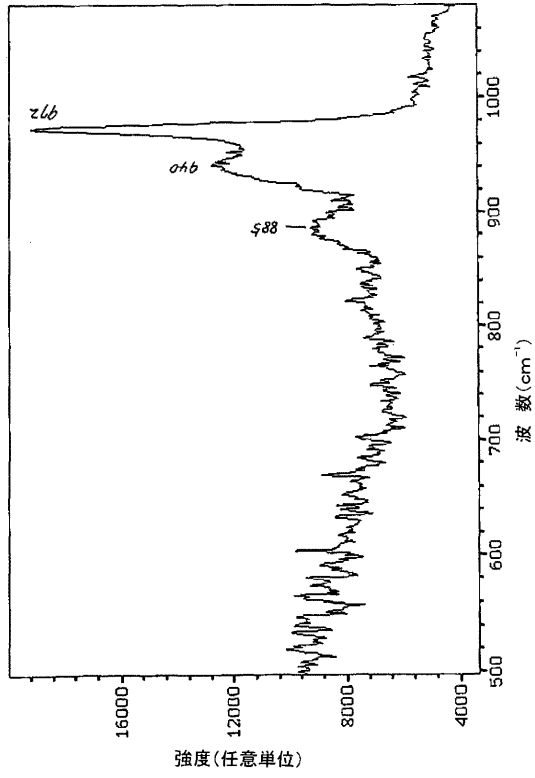


【図2】



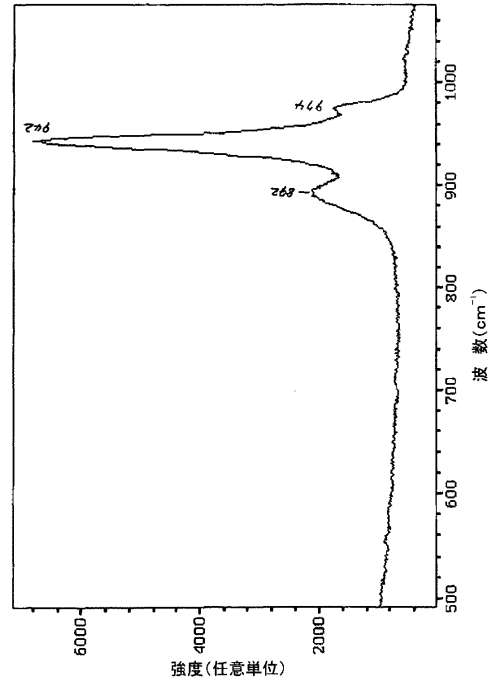
【 図 3 】

Fig. 3



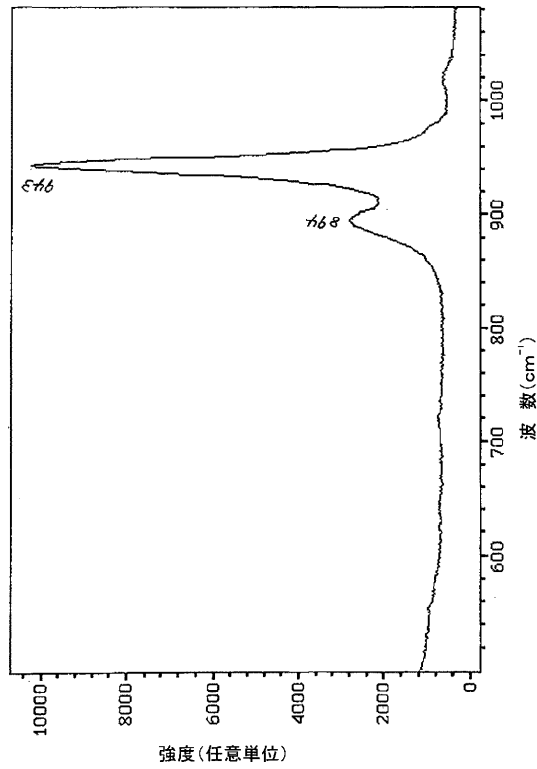
【 図 4 】

Fig. 4



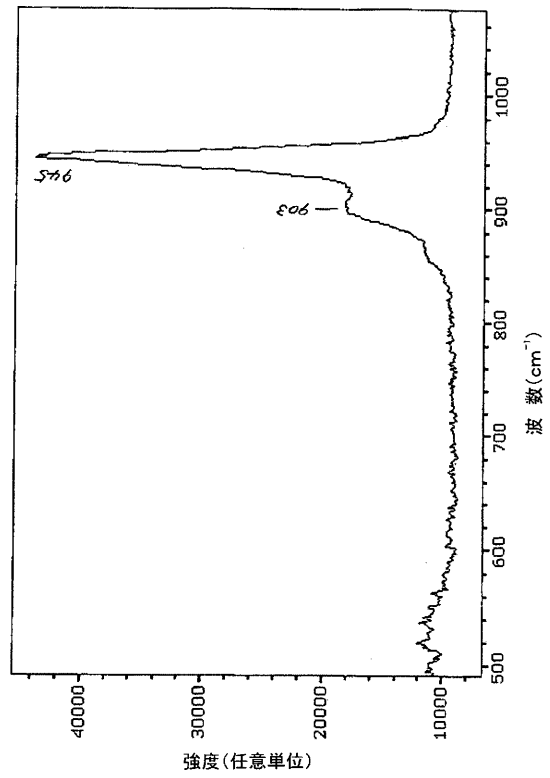
【 図 5 】

Fig. 5



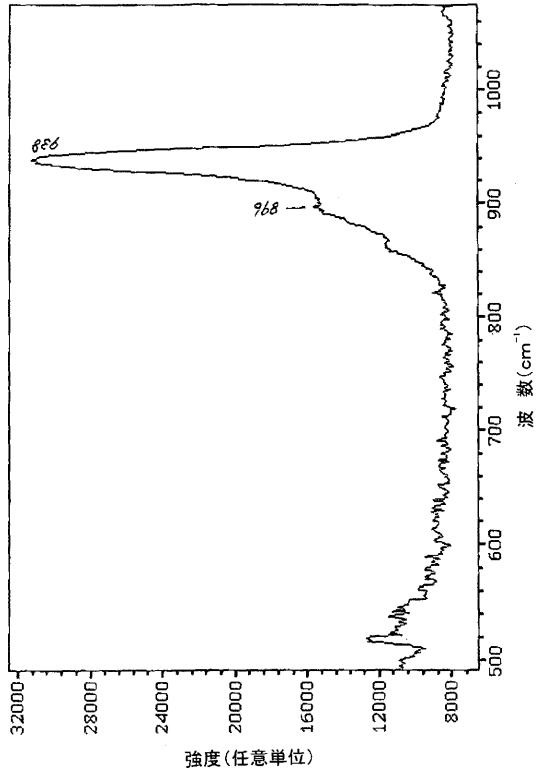
【 図 6 】

Fig. 6



【 図 7 】

Fig. 7



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2000-042413(JP,A)
国際公開第03/002253(WO,A1)
欧州特許出願公開第01172141(EP,A1)
特開2000-355691(JP,A)
特開平11-179208(JP,A)
宮崎努, 間接脱硫装置における超低硫黄運転状況, PETROTECH, 1981年, Vol. 4,
No. 2, p. 45-48
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00-38/74