

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5140817号
(P5140817)

(45) 発行日 平成25年2月13日 (2013. 2. 13)

(24) 登録日 平成24年11月30日 (2012. 11. 30)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 23/88 (2006. 01)

B O 1 J 23/88 M

B O 1 J 35/10 (2006. 01)

B O 1 J 35/10 3 O 1 D

C 1 O G 45/08 (2006. 01)

C 1 O G 45/08 A

C 1 O G 47/12 (2006. 01)

C 1 O G 47/12

請求項の数 14 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2003-146256 (P2003-146256)
 (22) 出願日 平成15年5月23日 (2003. 5. 23)
 (65) 公開番号 特開2003-340281 (P2003-340281A)
 (43) 公開日 平成15年12月2日 (2003. 12. 2)
 審査請求日 平成18年5月19日 (2006. 5. 19)
 (31) 優先権主張番号 0206402
 (32) 優先日 平成14年5月24日 (2002. 5. 24)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

前置審査

(73) 特許権者 591007826
 イエフペ エネルジ ヌヴェル
 I F P E N E R G I E S N O U V E L
 L E S
 フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ マ
 ルメゾン セデックス アヴニユ ド ボ
 ワーブレオ 1 エ 4
 (74) 代理人 100083149
 弁理士 日比 紀彦
 (74) 代理人 100060874
 弁理士 岸本 瑛之助
 (74) 代理人 100079038
 弁理士 渡邊 彰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒を使用して炭化水素原料装入物の水素化精製および／または水素化転化の処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

・多孔性担体、
 ・完成触媒の重量に対する酸化物の重量％で表わした量で 1 ～ 3 0 重量％の、周期律表第 V I B 族元素からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の触媒金属および
 ・完成触媒の重量に対する酸化物の重量％で表わした量で 少なくとも 0 . 1 重量％ かつ 1 . 9 重量％未満の、第 V I I I 族元素のうちから選ばれた少なくとも 1 種 の非貴金属触媒金属 を含み、

第 V I I I 族非貴金属元素と第 V I B 族元素との原子比が 0 . 3 未満であり、水銀圧入法によって測定した総細孔体積が 0 . 5 ～ 1 . 5 c m ³ / g の間であり、担体のメソ細孔の分布が 1 4 0 ～ 1 7 0 の間の直径に集中しており、B E T 表面積が 5 0 m ² / g より大である、沸点が 5 2 0 よりも高い化合物および硫黄を含有する炭化水素系原料装入物を水素化転化および／または水素化精製するための触媒。

【請求項 2】

完成触媒の重量に対する酸化物の重量％で表わした第 V I B 族金属の量が 5 ～ 2 0 % の間である請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3】

第 V I B 族金属がモリブデンまたはタングステンである請求項 1 または 2 に記載の触媒。

【請求項 4】

10

20

第ⅤⅠⅠⅠ族非貴金属元素がニッケルまたはコバルトである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の触媒。

【請求項 5】

ニッケルおよびモリブデンを含有する請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の触媒。

【請求項 6】

モリブデンを含有する請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の触媒。

【請求項 7】

直径が 500 より大きい細孔中の細孔体積が少なくとも $0.1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の触媒。

【請求項 8】

硫黄を含有する請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の触媒。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の触媒を用いて、沸点が 520 よりも高い化合物および硫黄を含有する炭化水素系原料装入物を水素化転化および / または水素化精製する方法。

【請求項 10】

請求項 9 記載の、触媒を使用しての金属含有炭化水素系原料装入物の水素化転化および / または水素化精製方法。

【請求項 11】

固定床において、320 ~ 450 の間の温度で、3 MPa ~ 30 MPa の水素分圧下、毎時触媒 1 体積当り原料装入物 0.05 ~ 5 体積の空間速度で操作する請求項 9 または 10 に記載の炭化水素系原料装入物の水素化転化および / または水素化精製方法。

【請求項 12】

沸騰床において、320 ~ 470 の間の温度で、3 MPa ~ 30 MPa の水素分圧下、毎時触媒 1 体積当り原料装入物 0.1 ~ 10 体積の空間速度で操作する請求項 9 または 10 に記載の炭化水素系原料装入物の水素化転化および / または水素化精製方法。

【請求項 13】

該方法で使用する原料装入物が、常圧蒸留残油、直接蒸留で生じた減圧蒸留残油、脱アスファルト油、および転化過程で生じた残油からなる群から選ばれたものであり、該原料装入物をそのまままたは炭化水素系溜分または炭化水素溜分混合物で希釈して用いる請求項 9 ~ 12 のいずれかに記載の方法。

【請求項 14】

転化流出液の一部を該方法実施中の装置の上流へ再循環できる請求項 9 ~ 13 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、沸点が 520 よりも高い化合物を含有し、さらに硫黄および場合により金属を含有する炭化水素系原料装入物の水素化精製および / または水素化転化のための触媒ならびに重質原料装入物水素化精製および / または水素化転化方法におけるその使用に関するものである。常圧蒸留 (RA) または減圧蒸留 (RSV) からの石油残分あるいは脱アスファルト油 (DAO) が、この発明の範囲内で処理される原料装入物のうちの代表的な原料装入物である。

【0002】

【従来の技術】

当業者は、沸点が 520 よりも高い化合物を含有するこれらの重質溜分をより軽質で、経済的により利益があがる溜分に転化させることが望ましいことを知っている。その上、これら原料装入物の水素化精製または水素化転化によって、それらを精製し、とりわけその硫黄含量を水素化脱硫 (HDS) 反応によって、またそれらの金属 (主としてニッケルおよびバナジウム) 含量を水素化脱金属 (HDM) 反応によって、それぞれ著しく低下さ

10

20

30

40

50

せることができる。

【0003】

これらの反応を実施するのにもっとも性能のよい触媒は、多孔性酸化物担体上に分散させた硫化物相の化合物である。周期律表第VIB族金属の硫化物と周期律表第VII族金属の硫化物とからなる混合硫化物が、水素化精製にとくに適合している。

【0004】

当業者には、担体の多孔構造が、これら重質溜分の水素化精製／水素化転化に際して遭遇する拡散面での限界を考慮に入れるのに適合したものでなければならないことも、既知である。これらの反応は、メソ細孔およびマクロ細孔を同時に含む二相性触媒を用いて行うのが好ましいことが、今や広く認められている。直径が500 以下の細孔をメソ細孔、直径が500 以上の細孔をマクロ細孔と定義する。多孔度は水銀圧入法によって測定される。

10

【0005】

これらの触媒は、時間の経過につれて著しい失活を示す。この失活は、部分的には、触媒の細孔中に固体堆積物が蓄積することに関係しており、その堆積は、触媒の細孔の網目状組織を完全にふさぐに至るまで続く。それらの堆積物は、コークスと呼ばれるトルエン不溶性の炭素質残渣ならびにバナジウムおよびニッケルの硫化物からなり、後者は水素化脱金属反応に由来するものである。これらの堆積物は、触媒粒の中心部よりもそれらの周囲により集中する。同様に、細孔の入口は、細孔のその他の部分よりも速やかに閉塞される。細孔の閉塞は、それら細孔の直径の漸次の減少を伴い、このことが分子の拡散をさらに制限することになり、したがって、多孔性粒子の周囲から内部へ向かって堆積物の不均質性が増し、触媒粒の外部へ通じる細孔の完全閉塞が速やかに生じるに至る：そのとき、触媒が失活する。

20

【0006】

たとえば特許文献1は、このタイプの用途に典型的に使用される二相性触媒の調製を記載している。それは、マクロ細孔（細孔体積の少なくとも20%が350 より大きいサイズの細孔中にある）およびそれよりサイズの小さいメソ細孔から構成される。細孔体積の少なくとも20%が、70 より小さいサイズの細孔中に展開しなければならないからである。特許文献2によれば、少なくとも0.32 cm³ / gのマクロ細孔（500 以上）ならびに平均サイズが80 ~ 200 の間にあるメソ細孔の存在により、強い初期活性および強い金属保持能、それによる長い寿命を同時に示す触媒を得ることができる。マクロ細孔の割合については、議論の余地がある。特許文献3によれば、大きい分子の拡散を容易にするためにマクロ細孔を増すことと、粒子内部の被毒を抑えるためにマクロ細孔を減少させることとの間に、妥協点が存在する。これらの著者らによれば、細孔体積の11 ~ 18%がサイズ250 以上の細孔中にあるのが良い割合である。さらに、特許文献4によれば、大きい細孔体積（0.82 ~ 0.98 cm³ / g）ならびに大きいメソ細孔をもつという特性（細孔体積の55 ~ 64.5%が110 - 130 ± 50 の間にある）をもち、マクロ細孔分が多い（細孔体積の27 ~ 34%が250 以上）触媒は、原料装入物の転化を極大化し、その一方転化生成物中の沈降物の生成を抑制し、それら原料装入物の脱硫を極大化することが問題となるとき、とくに性能がすぐれたものとなる。

30

40

【0007】

触媒の多孔性分布が性能に及ぼす影響は広く研究されているが、活性相の量、とりわけ導入元素間の割合の影響への言及は稀である。第VII族元素と第VIB族元素との間の最適と考えられる原子比は、通常、第VII族原子／第VIB族原子比で0.4 ~ 0.6の間である。本発明者らは、触媒の多孔性構造とは無関係に、第VII族金属の含量を制限するとき、触媒の失活が遅くなり、したがって触媒の寿命が延びることを認めた。失活についてなんらかの理論を展開するつもりはないが、第VII族金属の含量を減少させると、触媒の化学活性が限定され、したがって、堆積物起源の分子が触媒内部でよりよく拡散できるようになると、考えることができる。そのとき、堆積物は、触媒の体積内により一様に分配され、多孔性閉塞が遅くなる。かくして、第VII族／第VIB族原子比は

50

、0.4原子/原子未満で選択するのが有利である。好ましい原子比は、0.3原子/原子である。

【0008】

【特許文献1】

米国特許第4,880,525号明細書。

【0009】

【特許文献2】

欧州特許第1060794号明細書。

【0010】

【特許文献3】

米国特許第5,397,456号明細書。

【0011】

【特許文献4】

米国特許第5,827,421号明細書。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、沸点が520より高い化合物、硫黄および金属を含有する炭化水素系原料装入物の水素化精製および/または水素化転化のための触媒を提供することを課題とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明の触媒は、多孔性単体、普通は主としてアルミナを基礎とするもの、および周期律表第VIB族元素のうちから選ばれた少なくとも1種の触媒金属ならびに場合によっては第VII族元素のうちから選ばれた少なくとも1種の非貴金属触媒金属を含有する。

【0014】

第VIB族金属はモリブデンまたはタングステンであることが好ましく、モリブデンであることがより好ましい。第VII族金属はニッケルまたはコバルトであることが好ましく、ニッケルであることがより好ましい。好適な触媒は、ニッケルとモリブデンを組合せた触媒である。別の有利な触媒は、モリブデンを基礎とした触媒である。

【0015】

完成触媒の重量に対する酸化物の重量%として表わした第VIB族金属の量は、1~30%の間にあってよく、好ましくは5~20%の間である。

【0016】

完成触媒の重量に対する酸化物の重量%として表わした第VII族非貴金属元素の量は、2.2重量%未満、好ましくは2%未満、より好ましくは1.9%未満である。

【0017】

完成触媒の重量に対する酸化物の重量%として表わした第VII族非貴金属元素の量は、通常は少なくとも0.1%、むしろ0.1%より大である。

【0018】

一実施態様では、当該触媒は、第VII族非貴金属元素を含有しない(完成触媒重量に対して酸化物0重量%)。

【0019】

きわめて好ましい触媒は、完成触媒の重量に対する酸化物の重量%として表わしたとき、0.1~1.9%の間の量の第VII族非貴金属元素を含有する。

【0020】

第VII族非貴金属元素と第VIB族元素との原子比は、0.4(原子/原子)未満、有利には0.35(原子/原子)となるように選択するのが有利である。好ましい原子比は、0.3(原子/原子)またはそれ未満である。

【0021】

本発明の触媒は、あらゆる適切な方法によって調製できる。担体、たとえば市販のアルミ

10

20

30

40

50

ナに、金属塩含有水溶液を含浸させることが好ましい。

【0022】

とくに好ましくは、本発明の担持触媒の調製法は、つぎの工程を包含する：

a) 担体、たとえば市販のアルミナに、第VIB族および第VII族の金属を含有する水溶液を含浸させ、

b) 湿潤固体を湿潤雰囲気下、10～80 の間の温度に放置し、

c) 工程b) で得られた固体を60～150 の間の温度で乾燥し、

d) 工程c) で得られた固体を150～800 の間の温度で焼成する。

【0023】

マトリックスの含浸は、当業者に周知のいわゆる「乾式」含浸法によって行うのが好ましい。該含浸は、単一工程で、完成触媒構成元素のすべてを含有する溶液によって行うのがきわめて好ましい（共含浸）。本発明の触媒を得るのに、他の順序での含浸を実施してもよい。

【0024】

それら金属の一部あるいは全体を、担体調製の間に、とりわけ成形工程の間に、導入することも可能である。

【0025】

使用できる第VIB族元素源は、当業者には周知である。たとえば、モリブデンおよびタングステン源としては、酸化物、水酸化物、モリブデン酸およびタングステン酸ならびにそれらの塩類、とくにアンモニウム塩類、たとえばモリブデン酸アンモニウム、ヘプタモリブデン酸アンモニウム、タングステン酸アンモニウム、燐モリブデン酸および燐タングステン酸ならびにそれらの塩類、アセチルアセトナト錯体、キサントゲン酸塩、弗化物、塩化物、臭化物、沃化物、オキシ弗化物、オキシ塩化物、オキシ臭化物、オキシ沃化物、カルボニル錯体、チオモリブデン酸塩類、カルボン酸塩類を有利に使用できる。酸化物ならびにモリブデン酸アンモニウム、ヘプタモリブデン酸アンモニウム、タングステン酸アンモニウムなどのアンモニウム塩類を使用するのが好ましい。

【0026】

使用できる第VII族元素源は、既知であり、たとえば、硝酸塩、硫酸塩、燐酸塩、ハロゲン化物、酢酸塩などのカルボン酸塩類、炭酸塩、水酸化物および酸化物である。

【0027】

本発明の触媒はまた、普通は無定形または結晶化度の低い、多孔性無機質マトリックスを含む。それは、通常、アルミナ、シリカ、シリカ-アルミナ、マグネシア、粘土、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ランタン、酸化セリウム、燐酸アルミニウム、燐酸硼素、または上記酸化物類の少なくとも2種の混合物からなる群から選ばれる。アルミナ-酸化硼素、アルミナ-酸化チタン、アルミナ-ジルコニアの組合せ、マグネシウム、カルシウム、バリウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅および亜鉛のアルミン酸塩類ならびに混合アルミン酸塩類およびチタン酸塩類（亜鉛、ニッケルおよびコバルトの）の単独または混合物を選択することもできる。当業者には既知のすべての形態、たとえばガンマ-アルミナを含めてのアルミナを含有するマトリックスを用いることが好ましい。

【0028】

本発明で記述している触媒は、種々の形態、寸法の粒状形態に成形する。それらは、通常、円柱形あるいはまっすぐなまたは螺旋状に燃った双葉状、三つ葉状、多葉状など多葉形の押出し成形体の形で使用される。それらはビーズの形で也可以使用できる。

【0029】

それらは、通常、BET窒素吸着法（Brunauer, Emmett, Teller, J. Am. Chem. Soc., vol. 60, 309-316 (1938)）により測定して50～600 m²/gの間の比表面積および水銀圧入法により測定して0.2～1.5 cm³/gの間、好ましくは0.5～1.5 cm³/gの間、より好ましくは0.5～1 cm³/gの間の細孔体積を示す。水銀圧入法によって測定した細孔径分布は、単峰性、二峰性または多峰性であってよく、マクロ細孔を含む多孔性が好ましい。水銀圧入法は、1.8～60000 PSIの一連の水銀圧入圧で

10

20

30

40

50

実施し、水銀の接触角は 140° 、表面張力は $480 \text{ ダイン} / \text{cm}^2$ である。

【0030】

好ましい触媒では、BET表面積が $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超え、直径が 500 を超える細孔に相当する細孔体積が少なくとも $0.1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である。

【0031】

本発明の触媒に用いる担体のメソ細孔の分布は、 $40 \sim 170$ の範囲内の直径に集中する。

【0032】

この触媒は、沸点が 520 よりも高く、硫黄および場合により金属をも含有する原料装入物を転化させることのできるあらゆるタイプのプロセスで使用することができる。原料装入物は、たとえば、常圧直接蒸留の残油、減圧直接蒸留の残油、脱アスファルト油、たとえばコークス化、固定床、沸騰床または流動床での水素化転化に由来するものなどの転化プロセスで生じた残分であってよい。これらの原料装入物は、そのまま、または、軽質カット油（英語名Light Cycle Oilの頭文字をとってLCO）、重質カット油（英語名Heavy Cycle Oilの頭文字をとってHCO）、傾瀉（デカント）油（英語名Decanted Oilの頭文字をとってDO）、スラリーおよび軽油溜分、とりわけ英語名でVGO（Vacuum Gas Oil）と呼ばれる減圧蒸留で得られたものからなる群から選ばれた炭化水素溜分または炭化水素溜分混合物で希釈して、使用できる。重質原料装入物は、通常、 300 よりも高い初留点、 520 よりも高い沸点をもつ分子 1 重量%以上、 1 重量%を超えるS含量、 100 重量ppmを超える窒素含量、 1 ppm を超える金属Ni+V含量、 0.2% を超えるヘプタン中沈澱性アスファルテン含量ならびに高い、典型的には 100 で 10 Cst 以上の粘度を呈する。

【0033】

一実施態様では、転化流出液の一部を、水素化転化/水素化精製を行っている装置の上流へ再循環することができる。

【0034】

この触媒は、とりわけ主目的が金属、硫黄を除去し、これらの炭化水素類の平均沸点を低下させることである固定床プロセスで使用できる。固定床プロセスでは、該触媒は、通常、 $320 \sim 450$ 、好ましくは $350 \sim 410$ の間の温度で、約 $3 \text{ MPa} \sim 30 \text{ MPa}$ 、好ましくは $10 \sim 20 \text{ MPa}$ の水素分圧下、毎時触媒 1 体積当り原料装入物約 $0.05 \sim 5$ 体積、好ましくは毎時触媒 1 体積当り原料装入物 $0.2 \sim 0.5$ 体積の空間速度で、液状炭化水素装入物に対する気体状水素の比を、 1 立方メートル当り標準状態で $200 \sim 5000$ 立方メートル、好ましくは 1 立方メートル当り標準状態で $500 \sim 1500$ 立方メートルとして、使用する。

【0035】

本発明の触媒は、同じ原料装入物に対して沸騰床プロセスで使用することもできる。かかるプロセスでは、触媒は、通常、 $320 \sim 470$ 、好ましくは $400 \sim 450$ の間の温度で、約 $3 \text{ MPa} \sim 30 \text{ MPa}$ 、好ましくは $5 \sim 20 \text{ MPa}$ の水素分圧下、毎時触媒 1 体積当り原料装入物約 $0.1 \sim 10$ 体積、好ましくは毎時触媒 1 体積当り原料装入物 $0.5 \sim 2$ 体積の空間速度で、液状炭化水素装入物に対する気体状水素の比を、 1 立方メートル当り標準状態で $100 \sim 3000$ 立方メートル、好ましくは 1 立方メートル当り標準状態で $200 \sim 1200$ 立方メートルとして、使用する。

【0036】

本発明の触媒は、処理すべき原料装入物と接触させて使用するに先立ち、金属種を、少なくとも部分的に、硫化物に転化させることのできる硫化処理に付すことが好ましい。硫化によるこの活性化処理は当業者に周知であり、文献にすでに記載されているあらゆる方法によって実施できる。

【0037】

当業者に周知の標準的な硫化法は、固体混合物を、水素と硫化水素との混合物の流れのもとで、または水素と硫黄含有分子を含有する炭化水素との混合物の流れのもとで、 150

10

20

30

40

50

～ 800、好ましくは 250～600 の間の温度において、通常は横行床反応帯域中で、加熱することからなる。

【0038】

【実施例】

以下の実施例によって、本明細書中に記載した発明を説明するが、その範囲を限定するものではない。

【0039】

実施例 1：本発明の触媒の組成に含まれる担体 No. 1 の調製

成形した当該担体から下記の実施例に記載の触媒を調製できるよう、大量のアルミナを主成分とする担体を製造した。このために、ベーマイトまたはラ・ロシュ社から Versal 250 の名称で市販されているアルミナゲルからなるマトリックスを使用した。このゲルを、52.7%の硝酸を含有する水溶液に混ぜ（乾燥ゲル 1 グラム当り酸 1 重量%）、Z 形アームをもつ混練機（Aoustin MX2）中で 20 分間混練した。このペーストをつぎに、同じ混練機中で、20.3%のアンモニアを含有する水溶液と（酸 1 モル当りアンモニア 40 モル%）5 分間混合した。この混練ののち、得られたペーストを、ピストン式押出機（Retma）を用いて、直径が 1.0 mm の円筒形オリフィスをもつ押出し末端を通過させた。つぎに、押出物を 120 で一夜乾燥したのち、乾燥空気 1 kg 当り 200 g の水を含む湿潤空気の流れのもと、750 で 2 時間焼成した。

【0040】

かくして、直径 0.9 mm、比表面積 $190 \text{ m}^2/\text{g}$ 、総細孔体積 $0.95 \text{ cm}^3/\text{g}$ で、140 を中心としたメソ細孔分布をもつ円柱状押出物が得られた。その上、このアルミナは、直径が 500 を超える細孔中に $0.28 \text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔体積を含んでいた。

【0041】

実施例 2（参考例）：本発明の触媒の組成に含まれる担体 No. 2 の調製

担体 No. 2 の調製は、押出物の最終熱処理をメソ細孔サイズのより小さい担体が行われるように弱めた以外は、担体 No. 1 のそれと同じである。該熱処理は、乾燥空気下、600 で 2 時間実施した。直径 0.9 mm の押出物は、 $260 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積、 $0.93 \text{ cm}^3/\text{g}$ の総細孔体積、100 を中心とするメソ細孔分布を呈した。さらに、このアルミナは、直径が 500 を超える細孔中に $0.27 \text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔体積を含んでいた。

【0042】

実施例 3（比較例）：実施例 1 の担体 No. 1 に担持させた触媒 A1 の調製

実施例 1 の押出し担体に、モリブデンおよびニッケルの塩類を含有する水溶液を乾式含浸させた。モリブデン塩はヘプタモリブデン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ であり、ニッケル塩は硝酸ニッケル $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ である。水で飽和した大気中外界温度で熟成後、含浸済みの押出物を 120 で一夜乾燥したのち、乾燥空気のもと、500 で 2 時間焼成する。三酸化モリブデンの最終含量は、完成触媒の 12.5 重量%である。酸化ニッケル NiO の最終含量は、完成触媒の 3.1 重量%である。

【0043】

触媒 A1 の構成上の特性を表 1 に示す。

【0044】

【表 1】

10

20

30

40

触媒	A1	B1	C2	D2
MoO ₃ (重量%)	12.5	12.9	9.7	10.1
NiO (重量%)	3.1	1.7	3.2	0
Ni/Mo (原子/原子)	0.48	0.25	0.63	0
S _{BET} (m ² /g)	165	166	225	223
V _{pt} (cm ³ /g)	0.81	0.82	0.84	0.84
VH _g >500Å (cm ³ /g)	0.26	0.26	0.27	0.28

10

20

30

実施例 4：実施例 1 の担体 No. 1 に担持させた触媒 B 1 の調製

実施例 1 の押し出し担体に、モリブデンおよびニッケルの塩類を含有する水溶液を乾式含浸させた。モリブデン塩はヘプタモリブデン酸アンモニウム (NH₄)₆Mo₇O₂₄・4H₂O であり、ニッケル塩は硝酸ニッケル Ni(NO₃)₂・6H₂O である。水で飽和した大気中外界温度で熟成後、含浸済みの押出物を 120 で一夜乾燥したのち、乾燥空気のもと、500 で 2 時間焼成する。三酸化モリブデンの最終含量は、完成触媒の 12.9 重量% である。酸化ニッケル NiO の最終含量は、完成触媒の 1.7 重量% である。

40

【0045】

触媒 B 1 の構成上の特性を表 1 に示す。とりわけ、Ni 含量の低下 (触媒 A 1 から B 1) が触媒の構成上の性質を有意には変化させていないことが確認される。

【0046】

実施例 5 (比較例)：実施例 2 の担体 No. 2 に担持させた触媒 C 2 の調製

実施例 2 の押し出し担体に、モリブデンおよびニッケルの塩類を含有する水溶液を乾式含浸させた。モリブデン塩はヘプタモリブデン酸アンモニウム (NH₄)₆Mo₇O₂₄・4H₂O であり、ニッケル塩は硝酸ニッケル Ni(NO₃)₂・6H₂O である。水で飽和した大気中外界温度で熟成後、含浸済みの押出物を 120 で一夜乾燥したのち、乾燥空気のもと、500 で 2 時間焼成する。三酸化モリブデンの最終含量は、完成触媒の 9

50

、7重量%である。酸化ニッケルNiOの最終含量は、完成触媒の3.2重量%である。

【0047】

触媒C2の構成上の特性を表1に示す。

【0048】

実施例6（参考例）：実施例2の担体No.2に担持させた触媒D2の調製

実施例2の押出し担体に、モリブデン塩を含有する水溶液を乾式含浸させた。モリブデン塩はヘプタモリブデン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ である。水で飽和した雰囲気中外界温度で熟成後、含浸済みの押出物を120℃で一夜乾燥したのち、乾燥空気のもと、500℃で2時間焼成する。三酸化モリブデンの最終含量は、完成触媒の10.1重量%である。この触媒は第V I I I族元素を含有しない。

10

【0049】

触媒D2の構成上の特性を表1に示す。

【0050】

実施例7：沸騰床での残油の水素化転化における性能の比較

触媒A1～D2の性能を、各々に158cm³の触媒を含む2基の直列反応器からなるロビンソン-マホニー型装置でのパイロット試験において比較した。これらの反応器は、沸騰床を使用できるように改変し、適合させた攪拌反応器である。触媒の比較は、主要な特性が表2に示した通りであるSafanya減圧蒸留残油(RSV)について行う。試験は、410℃で、等温下、全圧156バール下、原料装入物1.2リットル/触媒1リットル/時のVVH（空間速度）を用いて実施する。水素の流量は、800リットル/原料装入物1リットルという比を維持するようなものである。

20

【0051】

装置の潤滑は、減圧蒸留、すなわちDSVで生じた軽油を利用して行う。

【0052】

【表2】

装入物	DSV	RSV SAFANIYA	ボスカン 原油
比重	0.9414	1.0477	1.02
硫黄 (重量%)	2.92	5.31	5.28
窒素 (重量 p p m)	1357	4600	4540
粘度 (c S t)	13.77	5110	288
粘度温度 (℃)	100	100	100
粘度 (c S t)	38.64	285	
粘度温度 (℃)	70	150	150
コンラッドソン炭素 (重量%)		23.95	12.0
C7アスファルト (重量%)		14.5	13.0
Ni (重量 ppm)	<2	52	110
V (重量 ppm)	3.3	166	1190
D1160: P1℃	361	496	59
D1160: 05体積% ℃	416	536	239
D1160: 10体積% ℃	431	558	313
D1160: 20体積% ℃	452		365
D1160: 30体積% ℃	467		486
D1160: 40体積% ℃	479		558
D1160: 50体積% ℃	493		
D1160: 60体積% ℃	507		
D1160: 70体積% ℃	522		
D1160: 80体積% ℃	542		
D1160: 90体積% ℃	568		
D1160: 95体積% ℃	589		
D1160: PF体積% ℃	598	558	593

10

20

30

温度を343℃まで上昇させたのち、試験原料装入物であるSafaniyaタイプの減圧蒸留残油(RSV)を注入する。その後、反応温度を410℃まで上昇させる。

【0053】

試験条件を等温に固定しているので、異なる経過時間での性能の直接比較によって、触媒の失活を判定することができる。経過時間は、ここでは、原料装入物のバレル数/触媒1ポンド(bbl/lb)を単位として表わす。これは、充填触媒の重量に対する触媒上通過原料装入物の累積量を表わすものである。

40

【0054】

転化率、HDMおよびHDSで性能をみて、それらをつぎのように定義する：

転化率(重量%) = (装入(550℃+の重量%) - 回収(550℃+の重量%)) / (装入(550℃+の重量%)) × 100

HDM(重量%) = (装入(Ni + V重量ppm) - 回収(Ni + V重量ppm)) / (装入(Ni + V重量ppm)) × 100

HDS(重量%) = (装入(S重量%) - 回収(S重量%)) / (装入(S重量%)) × 100

550℃+ は、550℃より高い沸点を有する原料装入物のことである。

【0055】

50

成形製品の安定性を評価するために、「Shell P値」法に従った測定を、回収した流出液の350 + 溜分について行った。

【0056】

表3は、試験の初期(0.1bb1/1b)ならびに試験の終り(1.4bb1/1b)における触媒A1、B1、C2およびD2の性能を比較している。

【0057】

【表3】

触媒 + 経過時間	Conv(重量%)	HDM(重量%)	HDS(重量%)	Shell P値
0.1bb1/1b経過後のA1	55	90	85	1.7
0.1bb1/1b経過後のB1	55	90	83	1.7
1.4bb1/1b経過後のA1	52	70	56	1.4
1.4bb1/1b経過後のB1	52	74	60	1.5
0.1bb1/1b経過後のC2	55	80	78	1.6
0.1bb1/1b経過後のD2	55	83	64	1.6
1.4bb1/1b経過後のC2	52	65	56	1.4
1.4bb1/1b経過後のD2	52	65	58	1.5

それゆえ、本発明に適合している触媒B1は、Ni含量がより低いことで、本発明に適合していない触媒A1と異なっている。Ni含量の低下が重質溜分の転化率に影響しないことが分かる。時間の経過につれて、触媒B1のHDSおよびHDMでみた性能が触媒A1のそれらよりもすぐれていくこと、すなわちニッケル含量の少ない触媒B1が触媒A1よりもよりゆっくりと失活することが認められる。NiO含量の低下は、試験後に回収された350 + 溜分の安定性を劣化させない。そのShell P値が1.4よりも大幅に高いかまたはそれに等しいからである。

【0058】

この結果は、メソ多孔性がより狭い担体No. 2上で調製した非適合触媒C2と適合触媒

D 2 についても同じである。ニッケルを含有しない触媒 D 2 は、1 . 4 b b 1 / 1 b においてより良好な性能を示している。

【 0 0 5 9 】

実施例 8：固定床での残油の水素化転化における性能の比較

試験は、管型反応装置を含む石油残分水素化処理用パイロットプラントで行った。反応装置に触媒 1 リットルを充填する。流体（残分 + 水素）の流れは、反応装置中を上昇するものである。硫酸ジメチルを添加した軽油溜分を最終温度 3 5 0 で反応装置に循環させての一硫化段階ののち、表 2 に特性を示したボスカン（B o s c a n）原油を用いてプラントを運転する。試験は、3 9 0 の等温で、全圧 1 5 0 パールで、2 リットルの原料装入物 / 触媒 1 リットル / 時の V V H を用いて実施する。水素流量は、1 0 0 0 リットル / 原料装入物 1 リットルという比を維持するようなものである。試験条件を等温に固定しているので、異なる経過時間での性能の直接比較によって、触媒の失活を判定することができる。経過時間は、原油のもとでの運転の時間数で表わし、試験温度（3 9 0 ）に到達したときを時間ゼロとする。

【 0 0 6 0 】

H D S および H D M でみた性能を、実施例 7 におけると同様に定義し、表 4 に示した。そこには、記載した経過時間のときに触媒上に堆積していた金属の量も示してある。この量は、新鮮触媒の重量に対する堆積 N i + V の重量で表わしてある。N i + V の量は、石油溜分から除去された金属が触媒上に堆積すると考えて、H D M 百分率から算出する。

【 0 0 6 1 】

【表 4】

触媒 + 経過時間	HDM (重量%)	HDS (重量%)	堆積 Ni+V (g/100g 新鮮触媒)
50 時間後の A1	78	60	8
50 時間後の B1	77	55	6.5
400 時間後の A1	40	25	50
400 時間後の B1	48	30	60

活性相ニッケル量の 3 . 2 重量%（非適合触媒 A 1）から 1 . 7 重量%（適合触媒 B 1）への減少が、初期活性、主として H D S に極めてわずかに影響することが認められる。これに対し、これらの条件下で 4 0 0 時間運転後に、触媒 B 1 が H D M においても H D S においても活性でまざっていることから、ニッケル含量の低い触媒処方の特長が明瞭に認められる。触媒 A 1 よりも明らかに金属が堆積する。

【 0 0 6 2 】

【発明の効果】

このように、活性相のニッケル含量が抑えられているところの、沸点が 5 2 0 よりも高い化合物を含有し、硫黄および金属を含有する炭化水素系原料装入物の水素化転化用の触媒は、活性相の量が先行技術記載の慣用第 V I I I 族元素 - 第 V I B 族元素比を維持している触媒よりもすぐれた経時挙動を示す。

フロントページの続き

- (72)発明者 リヨネル マニャ
フランス国 リイル マルメゾン アヴニュー エドゥワール ベラン 38
- (72)発明者 ロイク ルロー
フランス国 シャルリ バ エフ シュマン デ ピエロニエール 79
- (72)発明者 ステファン クレスマン
フランス国 セレザン デュ ローヌ リュ デ フルール 86
- (72)発明者 ドニ ジャン マリー ジローム
フランス国 リイル マルメゾン アヴニュー ナポレオン ボナパルト 290 レジダーンヌ
ナポレオン ボナパルト バ 1

審査官 後藤 政博

- (56)参考文献 特公平04-028419(JP, B2)
特開平05-093190(JP, A)
特開昭62-065750(JP, A)
特開平08-089805(JP, A)
特開平03-273092(JP, A)
特開平11-005985(JP, A)
特開昭61-038629(JP, A)
特公平08-013338(JP, B2)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00 - 38/74
C10G 45/08
C10G 47/12