

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4547922号
(P4547922)

(45) 発行日 平成22年9月22日(2010.9.22)

(24) 登録日 平成22年7月16日(2010.7.16)

(51) Int.Cl.

F 1

B01J 27/051	(2006.01)	B01J 27/051	M
B01J 27/043	(2006.01)	B01J 27/043	M
B01J 37/02	(2006.01)	B01J 37/02	101Z
B01J 37/20	(2006.01)	B01J 37/20	
C10G 45/08	(2006.01)	C10G 45/08	Z

請求項の数 9 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-20802 (P2004-20802)
(22) 出願日	平成16年1月29日 (2004.1.29)
(65) 公開番号	特開2004-230383 (P2004-230383A)
(43) 公開日	平成16年8月19日 (2004.8.19)
審査請求日	平成19年1月24日 (2007.1.24)
(31) 優先権主張番号	0301026
(32) 優先日	平成15年1月29日 (2003.1.29)
(33) 優先権主張国	フランス (FR)

(73) 特許権者	591007826 イエフペ フランス国 92852 リュエイユ マ ルメゾン セデックス アヴニュ 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
(74) 代理人	100069338 弁理士 清末 康子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】硫黄化合物及びオレフィンを含む留分の水素処理に使用可能な部分的にコーティングされた触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

比表面積が 150 m² / g 未満である耐火性酸化物から選択される担体、周期表の VI 及び VII 族の金属からなる群から選択される少なくとも 1 つの金属、及び炭素を含む、硫黄化合物及びオレフィンからなる炭化水素供給原料の選択的水素化脱硫用の触媒であつて、炭素含有量は 0.5 ~ 2.6 重量% であり、かつ触媒は、硫化形態であることを特徴とする触媒。

【請求項 2】

前記触媒中の総硫黄含有量は、VI 及び VII 族に属する前記触媒の金属全体の全硫化に必要な硫黄含有量の 60 ~ 140 % であることを特徴とする請求項 1 に記載の触媒。

10

【請求項 3】

担体の比表面積は、130 m² / g 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の触媒。

【請求項 4】

VI 族の金属は、モリブデン及びタンクスチルからなる群から選択され、かつ VII 族の金属は、ニッケル及びコバルトからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の触媒。

【請求項 5】

担体上の VI 及び / 又は VII 族の金属の含浸工程、
水素及び硫化水素を含むガスと接触させることによって行われる硫化工程である、活性

20

化工程、及び

触媒質量に対して0.5~2.6重量%の炭素を担持させるように、少なくとも1つの炭化水素化合物と接触させることによる炭素の担持工程を含む、硫黄化合物及びオレフィンからなる炭化水素供給原料の選択的水素化脱硫用の触媒の製造法。

【請求項6】

炭素担持工程は、活性化工程の間に行われることを特徴とする請求項5に記載の方法。

【請求項7】

炭素担持工程は、V I 及び / 又は V I I I 族の金属の含浸時に炭素を含む前駆物質を担持させて、V I 及び / 又は V I I I 族の金属の含浸と同時にを行われることを特徴とする請求項5に記載の方法。 10

【請求項8】

請求項1から4のいずれかに記載の触媒を使用する、硫黄化合物及びオレフィンからなる供給原料の選択的水素化脱硫方法。

【請求項9】

供給原料は、概して5個の炭素原子を有する炭化水素から約250の沸点を有する化合物までの、接触分解装置から生じたガソリン留分からなることを特徴とする請求項8に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硫黄化合物及びオレフィンを含む炭化水素供給原料の水素処理、又はより正確には水素化精製又は水素化脱硫の分野に属する。本発明は、特にこれらの水素処理、水素化精製又は水素化脱硫法において利用する触媒の分野に属する。 20

【背景技術】

【0002】

ガソリン留分、及び特には接触分解(FCC)から生じたガソリンは、例えおよそ20~40重量%のオレフィン化合物、30~60重量%の芳香族化合物及び20~50重量%のパラフィン又はナフテンタイプの飽和化合物からなり得る。オレフィン化合物の中で、分枝オレフィンは、直鎖及び環状オレフィンに対して多数派に属する。これらのガソリンは、ゴム形成によって触媒を非活性化する可能性があるジオレフィンタイプの微量の高度不飽和化合物を同様に含む。 30

【0003】

特許文献1は、硫黄除去のために水素処理を行う前に、選択的に(すなわちオレフィンを変換することなく)ジオレフィンを水素添加することを可能にする方法を記載している。

【0004】

30~50%のガソリンプールを占め得る接触分解ガソリンは、一般的に高いオレフィン及び硫黄含有量からなる。改質ガソリン中に存在する硫黄は、およそ90%が接触分解ガソリンによる。従って、ガソリン、及び主にFCCのガソリンの脱硫及び水素化脱硫は、明らかに重要である。 40

【0005】

接触分解ガソリンの水素化脱硫は、それが、当業者に公知である伝統的な条件で行われる時、硫黄含有量を減少させることを可能にする。しかしながら、この方法は、水素処理中のオレフィン全体の飽和のために、オクタン価の非常に大きな低下をもたらすという重大な不都合を有する。

【0006】

特許文献2は、ガソリンを分留すること、軽質留分を精製すること及び重質留分を従来の触媒上で水素処理すること、次に最初のオクタン価のレベルを取り戻すために、それをZSM5沸石上で処理することからなる方法を提案する。この方法により、オクタン価を高いレベルに維持しながら、FCCのガソリンを著しく脱硫することが可能になる。 50

【0007】

他の開発は、本質的に選択的な触媒システムの探究に向けられる。一般的に、このタイプの応用に使用される触媒は、VIB族の元素(Cr, Mo, W)及びVIII族の元素(Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Ni, Pt)を含む硫化物タイプの触媒である。

【0008】

特許文献3は、非晶質担体及び周期表のVIB族中の少なくとも1つの浸炭金属を含む触媒を記載している。特許文献4は、3~10重量%の炭素を担持させるために触媒の前処理を含み、前記炭素が0.7を超えない原子比C/Hを有する、接触分解に由来するガソリン脱硫法を提案している。この方法により、安定性の点で触媒性能を改善することが可能になる。10

【0009】

特許文献5は、担体及び周期表のVIA及びVIII族中の選択された活性金属を含む触媒の再生方法を記載しており、前記触媒の再生は、0.5~10重量%の残留コーク含有量を得るよう行われる。

【特許文献1】欧州特許出願公開第0685552号明細書

【特許文献2】米国特許第5318690号明細書

【特許文献3】米国特許第6372125号明細書

【特許文献4】欧州特許出願公開第0745660号明細書

【特許文献5】欧州特許出願公開第0541994号明細書20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、オクタン価を高いレベルに維持するように、供給原料の硫黄含有量を減少し、かつオレフィンの飽和化を減少させることを可能にする触媒を提供することである。このようにして、新規の環境規格に対応する改質ガソリンを生成することを目指す。これらの規格は特に、高いオクタン価を保つために、オレフィン濃度を僅かに減少させることを必要とするが、硫黄含有量を大きく減少させることも必要とする。このようにして、現行の及び将来の環境規格は、ガソリン中の硫黄含有量を、2003年に50ppm以下、かつ2005年から先は10ppm以下の値に低くすることを精製業者に強制している。これらの規格は、総硫黄含有量に関するが、メルカブタンのような硫黄化合物の性質にも関する。30

【0011】

本発明のもう一つの目的は選択性 K_{HDS}/K_{HDO} 、すなわち硫黄化合物から H_2S への変換速度定数(K_{HDS})及びオレフィンの水素添加速度定数(K_{HDO})の間の比の形で表現される選択性を増加させることであり、これは、水素化脱硫反応に対する反応速度定数及びオレフィンの水素添加反応に対する反応速度定数の間の比として定義される。この選択性は、良好な活性レベルを維持しながら増加させねばならない。

【課題を解決するための手段】

【0012】

前に言及した目的を実現させることを可能にする、硫黄化合物及びオレフィンからなる炭化水素供給原料の選択的水素化脱硫用の触媒が発見された。本発明による触媒は、硫化形態であり、かつ耐火性酸化物から選択される担体、周期表のVII及びVIII族の金属からなる群から選択される少なくとも1つの金属、及び炭素を含み、炭素含有量は、2.8重量%以下である。40

【0013】

本発明は、上記の触媒の製造法、並びに硫黄化合物及びオレフィンを含む炭化水素供給原料の選択的水素化脱硫用にこの触媒を利用する方法にも関する。

【0014】

本発明の利点は、ガソリン収率の損失なしに、かつオクタン価の減少を最小限に抑えな50

がら、炭化水素供給原料の硫黄含有量を減少させることを可能にする触媒を提供することである。

【0015】

本発明のもう一つの利点は、炭化水素供給原料を脱硫することが可能なあらゆる方法に使用可能な触媒を提供することである。

【0016】

本発明によれば、触媒は、触媒の全質量に対する重量%で表して2.8重量%以下の炭素含有量を有する。微量の、すなわち2.8重量%以下の含有量での炭素の存在により、触媒の選択性HDS/HDOを改善することが可能になる。

【0017】

炭素含有量は、好ましくは0.5~2.6重量%であり、より好ましくは1~2.6重量%である。

【0018】

本発明のもう一つの特徴によれば、触媒は、耐火性酸化物から選択される担体を含む。担体は、一般的に遷移アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、又は単独で又はアルミナ若しくはシリカアルミナとの混合で使用される酸化チタン又はマグネシウム族から選択される多孔質固体である。好ましい担体は、あらゆるタイプの前駆物質から及び当業者に公知である成形手段で調製され得るアルミナである。

【0019】

本発明の好適な態様によれば、担体の比表面積は、好ましくは $200\text{m}^2/\text{g}$ 未満であり、より好ましくは $180\text{m}^2/\text{g}$ 未満であり、更により好ましくは $150\text{m}^2/\text{g}$ である。

【0020】

比表面積は、77Kでの窒素物理吸着を使用するブルナウアー(Brunauer)、エメット(Emmet)及びテラー(Teller)によって提案された方法によって決定され得る[エス・ブルナウアー(S.Brunauer)、ピー・エイチ・エメット(P.H.Emmet)、イー・テラー(E.Teller)著、「ジュルナル・ドゥ・ラ・ソシエテ・アメリカンヌ・ドゥ・シミ(Journal de la Societe Americaine de Chimie)、ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ(J. Am. Chem. Soc.)」第60巻、1938年、p.309]。

【0021】

0.5重量%を超え、かつ2.8重量%未満である炭素含有量、及び $200\text{m}^2/\text{g}$ 未満である担体の比表面積からなる触媒の2つの特性の組み合わせは、触媒の選択性[K_{HDS}/K_{HDO}]の更に顕著な改善を導く。このことは、所定の炭素量によってもたらされる利点が、担体の比表面積によって決定されることに関係し得る。

【0022】

このようにして、高い、すなわち $200\text{m}^2/\text{g}$ を超える比表面積を有し、かつ2.8%未満の炭素含有量を有する担体に関して、触媒性能に対する効果は、顕著ではない。反対に、 $200\text{m}^2/\text{g}$ 未満の比表面積を有する担体に関して、この効果は、遙かに著しい。

【0023】

小さい比表面積を有する担体を使用することが好適であるもう一つの理由は、この表面が、炭化水素、特にオレフィン分子の触媒部位への移動及び活性化に関与する可能性があることに由来する。従って、示された選択性利点の可能な解釈は、この活性化プロセスの最小化により、オレフィン化合物を作用させる反応、すなわち(オクタン価の維持に不利である)水素の追加による水素添加、及び必要な場合(脱硫に不利である)硫化水素との再結合を制限することが可能になるということであろう。このようにして、小さい比表面積を有する担体の使用により、選択性[K_{HDS}/K_{HDO}]の係数を増加させること、言い換えれば、有機硫黄化合物の同じ除去率でオレフィンの飽和化を制限することが可能になる。

【0024】

10

20

30

40

50

本発明によれば、触媒は、V I 族の少なくとも 1 つの金属、及び / 又は V I I I 族の少なくとも 1 つの金属を含む。V I 族の金属は、一般的にモリブデン及びタングステンからなる群から選択され、かつ V I I I 族の金属は、一般的にニッケル及びコバルトからなる群から選択される。

【 0 0 2 5 】

例えば、触媒は、一方の場合においてコバルト及びモリブデンを、又は他方の場合においてニッケルを含み得る。

【 0 0 2 6 】

本発明は：

担体上の V I 及び / 又は V I I I 族の金属の含浸工程、

10

活性化工程、及び

触媒質量に対して 2 . 8 重量 % 以下の大量の炭素を担持させるように、少なくとも 1 つの炭化水素化合物と接触させることによる炭素の担持工程を含む、硫黄化合物及びオレフインからなる炭化水素供給原料の選択的水素化脱硫用の触媒の製造法にも関する。

【 0 0 2 7 】

含浸工程は、当業者に公知であるあらゆる方法によって行われ得る。例えば、乾式含浸方法を使用することができる。

【 0 0 2 8 】

本発明の触媒製造法によれば、担体は、活性化工程を受ける。この活性化工程は、担体上の元素の含浸後に、かつ場合により、触媒の成形後に行われ得る。この活性化工程は、一般的に、元素の分子前駆物質を、部分的に酸化された相に変換することを目的とする。この場合、オキシダント処理が問題であるが、直接還元も行われ得る。

20

【 0 0 2 9 】

活性化工程の際に、触媒は、分解性であり、かつ硫化水素を発生させる有機硫黄化合物と接触させることにより、一般的に温度処理後に得られる硫化形態に置かれる。代わりに、触媒は、硫化水素のガスフローと直接接触させることができる。

【 0 0 3 0 】

好ましくは、活性化工程は、水素及び硫化水素を含むガスと接触させることにより行われる硫化工程である。

【 0 0 3 1 】

30

活性化工程の好ましい操作条件は：

2 0 0 ~ 9 0 0 、好ましくは 2 0 0 ~ 5 0 0 、より好ましくは 2 5 0 ~ 4 5 0 の最終温度、

0 . 1 ~ 3 M P a 、好ましくは 0 . 1 ~ 2 M P a 、より好ましくは 0 . 1 ~ 1 . 5 M P a の圧力、

5 ~ 1 0 0 % 、好ましくは 5 ~ 5 0 % 、より好ましくは 5 ~ 3 0 % に及ぶ活性化ガス中の硫化水素の容量パーセント、

触媒 1 g に対し毎時 1 ~ 3 0 、好ましくは 1 ~ 2 0 リットル、より好ましくは 1 ~ 1 0 リットル / h / g に及ぶ活性化ガス流量であり得る。

【 0 0 3 2 】

40

この工程は、インシチュ又はエクスシチュで、すなわち水素化脱硫用に使用される反応器の内部又は外部で行われ得る。

【 0 0 3 3 】

硫化工程の条件は、触媒中の総硫黄含有量が、周期表の V I 及び V I I I 族に属する前記触媒金属全体の全硫化に必要な硫黄含有量の 6 0 ~ 1 4 0 % 、好ましくは 7 0 ~ 1 3 0 % 、より好ましくは 8 0 ~ 1 2 0 % であるように、選択され得る。

【 0 0 3 4 】

例として、タングステン又はモリブデンからなる触媒に関して、この金属の全硫化に必要な硫黄含有量は、前記触媒の金属モル含有量の 2 倍に等しい。同様に、コバルトからなる触媒に関して、この金属の全硫化に必要な硫黄含有量は、8 / 9 と前記触媒の金属モル

50

含有量との積に等しく、かつニッケルからなる触媒について、この金属の全硫化に必要な硫黄含有量は、 $2/3$ と前記触媒の金属モル含有量との積に等しい。

【0035】

本発明の触媒製造法によれば、担体のみ、又は場合によりすでに含浸及び／又は活性化された担体は、担体のみ、又は場合によりすでに含浸及び／又は活性化された担体を、少なくとも1つの炭化水素化合物を含む液体又はガスフローと、所望の炭素含有量に合致した前記フロー中で多かれ少なかれ高い比率で、接触させる炭素担持工程を受ける。炭素担持工程の時間を変化させて前記触媒の炭素含有量を変化させることもできる。

【0036】

炭化水素化合物は、オレフィン、ナフテン又は芳香族化合物、場合によりパラフィンであり得る。 10

【0037】

炭素担持は、前記の活性化工程の前、間又は後に行われ得る。

【0038】

好ましくは、炭素担持工程は、前記の活性化工程の間に行われる。この場合、炭化水素化合物の附加は、硫黄化合物の注入時になされ得る。硫黄及び炭素元素を同時に含む多硫化物族化合物を選択することも可能である。

【0039】

もう一つの態様によれば、炭素担持工程は、VI及び／又はVII族の金属の含浸時に炭素を含む前駆物質を担持させて、VI及び／又はVII族の金属の含浸と同時に行われ得る。この場合、活性化工程は一般的に、触媒の硫化を、前記触媒表面に所望の炭素含有量を保ちながら可能にするように、適合されねばならない。 20

【0040】

炭素を含む前駆物質は、例えばクエン酸、マレイン酸、酒石酸又はグリコール酸のようなアルファアルコール酸であり得る。好ましくは、炭素を含むこの前駆物質は、クエン酸である。

【0041】

触媒製造法は、その上：

成形工程、

乾燥工程、及び 30

焼成工程を含み得る。

【0042】

これらの成形、乾燥及び焼成工程は、当業者に公知であるあらゆる方法によって行われ得る。

【0043】

本発明は、前記の触媒を使用する、硫黄化合物及びオレフィンからなる供給原料の選択的水素化脱硫方法にも関する。

【0044】

供給原料は一般的に、例えばコークス化（コーリング）、粘度降下（ビスブレーキング）、水蒸気分解又は接触分解（FCC）装置から生じた留分のような、硫黄を含むガソリン留分である。 40

【0045】

好ましくは、供給原料は、概して5個の炭素原子を有する炭化水素から約250の沸点を有する化合物までの、接触分解装置から生じたガソリン留分からなる。このガソリンは、場合により常圧蒸留（直留ガソリン）のような他の製造法、又は変換法（コークス化又は水蒸気分解ガソリン）に由来する著しいガソリンフラクションを含み得る。

【0046】

FCCのガソリンの選択的水素化脱硫を可能にする操作条件は、200～400、好ましくは250～350の温度、0.5～3バール、かつより好ましくは1～2.5MPaの全圧力であり、水素及び炭化水素の間の容量比率は、50～600リットル／リットル 50

トル、好ましくは100～400リットル／リットルである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0047】

(実施例1)

本発明による触媒は、ヘプタモリブデン酸アンモニウム及び硝酸コバルトの溶液の乾式含浸によって調製される。担体は、1.04cc/gに等しい全多孔質容量の $130\text{m}^2/\text{g}$ のデルタアルミナである。触媒は次に乾燥され、かつ500の空気で焼成される。

【0048】

テスト前に、触媒は、温度処理、及び酸化物相を全体的硫化相に変換するための水素及び硫化水素のフローの処理を受ける。この場合シクロヘキセン(3容量%)である、炭化水素化合物は、炭素を持たせるために、ガスフローに加えられた。この硫化工程は、400の段階で、水素中で希釈された15容量%の硫化水素を含むフローで行われ、400の段階の期間は、持つ炭素含有量に応じて選択される。最終触媒は、酸化物(それぞれCoO及びMoO₃)の形で表わされる、3.03重量%のコバルト及び10.1%のモリブデンを含む。本発明により調製された触媒のその他の特性を、表1に集める。30重量%のトルエン、3メチルチオフェンの形の1000ppmの硫黄、nヘプタン中で希釈された2,3ジメチル-2-ブテンの形の10重量%のオレフィンからなる合成混合物は、硫黄の有機化合物の分解を行うように処理される。反応は、次の条件で通過床タイプの反応器中で240の温度で行われる：圧力=2MPa、H₂/HC(炭化水素)=300リットル/供給原料1リットル、VVH=8h⁻¹。あらゆる場合において、残留有機硫化物の分析は、分解により生じた硫化水素の除去後になされる。流出物は、炭化水素濃度決定のために気相クロマトグラフィによって、かつ全硫黄決定のために規格NF M 07075に示される方法によって分析される。結果(表1)は、HDS(水素化脱硫)の反応のための硫化物に対し1程度及びHDO(オレフィンの水素添加)の反応のためのオレフィンに対し0程度と仮定して、速度定数比K_{HDS}/K_{HDO}によって定義される選択性の点で表わされる。これらの比は、炭素のない触媒1に対して相対的に表わされる。

【表1】

表1:触媒特性及び性能

	C重量% (*)	CoO 重量% (**)	MoO ₃ 重量% (**)	活性定数 K _{HDS}	選択性 K _{HDS} /K _{HDO}
触媒1	0	3.3	10.1	1	1
触媒2	0.7	3.3	10.1	1.02	1.06
触媒3	1.9	3.3	10.1	1.05	1.18
触媒4	2.4	3.3	10.1	1.07	1.20
触媒5	2.6	3.3	10.1	1.01	1.08
触媒6	2.8	3.3	10.1	1.02	1.06
触媒7	3.0	3.3	10.1	0.97	1.05
触媒8	6	3.3	10.1	0.82	1.03

*:触媒テスト前に測定

**:焼成後に測定

【0049】

従って、類似する水素化脱硫活性に関して、オレフィンの飽和化(HDO)は、炭素を含む触媒に関して低いようである。高すぎる炭素含有量は、選択性を著しく増加させることなく、水素化脱硫の大きな活性損失をもたらす。

【0050】

(実施例2)

この実施例は、アルミナに担持されるニッケルを主成分とする触媒の場合を示す。触媒

10

20

30

40

50

は、硝酸ニッケル溶液の乾式含浸、その後に続く乾燥及び温度空気での焼成によって調製される。活性化工程は、実施例1に示したものと同一であり、すなわち触媒10及び11に関してH₂/H₂S/シクロヘキセン(3容量%)で、かつ触媒9に関してH₂/H₂Sでの温度処理である。テスト反応及び試験条件は、実施例1で使用されたものと同一である。これらの固体の特性並びにそれらの選択的水素化脱硫性能を表2に要約する。結果は、炭素のない触媒9に対して相対的に表わされる。

【表2】

表2:触媒特性及び特性

	C重量% (*)	NiO 重量%	担体のS BETm ² /g	活性定数 K_{HDS}	選択性 K_{HDS}/K_{HDO}
触媒9	0	18	130	1	1
触媒10	0.9	18	130	1.03	1.28
触媒11	5	18	130	0.92	1.10

*:触媒テスト前に測定

【0051】

選択性は、予めコーティングされた触媒10及び11に関して大きい。しかしながら、触媒11が、水素化脱硫の活性の点で興味深い性能を示さないことが注目される。従って少なくとも触媒の3重量%未満に対応する大量の炭素担持は、触媒Ni/アルミナの選択性に関して有利な効果を有する。

【0052】

(実施例3)

この実施例において、1重量%に近い同じ炭素比率を有するが、異なる比表面積(それぞれ、本発明に従った触媒2に関して130m²/g、及び比較触媒10に関して220m²/g)を有するCoMo/アルミナを主成分とする触媒が比較される。この実施例の触媒を調製する操作条件は、実施例1のそれと同一である。

【0053】

これらの固体の特性並びにそれらの選択的水素化脱硫性能を表3に要約する。触媒2は、基準触媒として用いる。

【表3】

表3:触媒特性及び特性

	C重量% (*)	CoO 重量% (**)	MoO ₃ 重量% (**)	担体の S BET m ² /g	活性定数 K_{HDS}	選択性 K_{HDS}/K_{HDO}
触媒2	0.7	3.3	10.1	130	1	1
触媒12	0.7	3.3	10.1	50	0.95	1.12
触媒13	0.7	3.3	10.1	190	1.01	0.95
触媒14	0.9	3.3	10.1	220	1.01	0.87

*:触媒テスト前に測定

**:焼成後に測定

【0054】

比表面積220m²/gを有する触媒14に関して、同じ担持された炭素含有量が、より小さい比表面積を有する触媒2、12及び13よりも低い選択性を導いている。

【0055】

(実施例4)

本発明による触媒15は、H₂O₂存在下の酸化モリブデンMoO₃、水酸化コバルトCo(OH)₂、及びクエン酸1.5モル/モリブデン1モルの比のクエン酸からなる溶液の乾式含浸によって調製される。触媒は、次に乾燥され、かつ空気で焼成され、かつ混合気H₂/H₂Sで硫化される。本発明による触媒16は、ヘプタモリブデン酸アンモニ

10

20

30

40

50

ウム及び硝酸コバルト溶液の共含浸、及び空気焼成工程後に、クエン酸（クエン酸1.5モル／モリブデン1モルの比）を付加して調製される。触媒は、最終的に混合気H₂／H₂Sで硫化される。これらの固体の特性並びにそれらの選択的水素化脱硫性能を表4に要約する。性能は、基準として用いる触媒1に対して相対的に表わされる。

【表4】

表4:触媒特性及び特性

	C重量% (*)	CoO 重量% (**)	MoO ₃ 重量% (**)	担体の S BET m ² /g	活性定数 K_{HDS}	選択性 K_{HDS}/K_{HDO}
触媒1	0	3.3	10.1	130	1	1
触媒15	2.1	3.5	10.2	130	1.03	1.20
触媒16	2.1	3.4	10.1	130	0.98	1.20

*:触媒テスト前に測定

**:焼成後に測定

10

【0056】

従ってこの炭素担持方法は、前出の実施例に使用された担持方法に類似した結果を導き、かつそれ故に好ましくは、当業者の好みで使用され得る。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 10 L 1/04 (2006.01) C 10 L 1/04

(72)発明者 ドゥニ ウジオ
フランス国 マルリ ル ロワ スクワール サン ジェルマン 4
(72)発明者 ナタリ マルシャル ジョルジュ
フランス国 サン ジュニ ラヴァル ルート デュ ミレネール 12
(72)発明者 クリストフ ブシイ
フランス国 リイル マルメゾン バ 1 スクワール ロンサール 17
(72)発明者 フロラン ピカール
フランス国 サン サンフォリアン ドゾン アヴニュー デュ シャン ドゥ マルス 30

審査官 岡田 隆介

(56)参考文献 特開平08-325578 (JP, A)
米国特許第05922638 (US, A)
特開2000-239668 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 01 J 21/00 - 38/74