(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4249632号
(P4249632)
(45)発行日　平成21年4月2日(2009.4.2)　(24)登録日　平成21年1月23日(2009.1.23)

(51)Int.Cl.　　F I
B01J 27/19 (2006.01)　　B01J 27/19 ZABM
C10G 45/08 (2006.01)　　C10G 45/08 Z

請求項の数 10　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願2004-4768(P2004-4768)
(22)出願日　平成16年1月9日(2004.1.9)
(65)公開番号　特開2005-193209(P2005-193209A)
(43)公開日　平成17年7月21日(2005.7.21)
審査請求日　平成18年9月22日(2006.9.22)

(73)特許権者　000004444
新日本石油株式会社
東京都港区西新橋１丁目３番１２号
(74)代理人　100103285
弁理士　森田　順之
(72)発明者　壱岐　英
神奈川県横浜市中区千鳥町８番地　新日本石油株式会社内
(72)発明者　早坂　和章
神奈川県横浜市中区千鳥町８番地　新日本石油株式会社内
(72)発明者　深沢　和男
神奈川県横浜市中区千鳥町８番地　新日本石油株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】石油系炭化水素の水素化脱硫触媒および水素化脱硫方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

アルミナを含む無機多孔質担体に、活性金属としてＣｏおよびＮｉからなる周期律表第８族金属から選ばれた少なくとも１種類の金属とＭｏおよびＷからなる周期律第６Ａ族金属から選ばれた少なくとも１種類の金属が［第８族金属酸化物］／［第６Ａ族金属酸化物］のモル比で０．１０５～０．１５９の範囲で担持されており、さらにリンが［五酸化リン］／［第６Ａ族金属酸化物］のモル比で０．１０５～０．２５５の範囲で担持されており、かつ、第６Ａ族金属の含有量が酸化物換算で触媒重量に対して２０～３０質量％の範囲であることを特徴とする石油系炭化水素油の水素化脱硫触媒。

【請求項２】

無機多孔質担体が、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｍｇ、ＣａおよびＢから選ばれる少なくとも１種類を、酸化物換算で１～１０質量％の範囲で含むことを特徴とする請求項１に記載の水素化脱硫触媒。

【請求項３】

周期律表第８族金属と第６Ａ族金属の合計含有量が、酸化物換算で、触媒重量に対して２２質量％以上であることを特徴とする請求項１または２に記載の水素化脱硫触媒。

【請求項４】

窒素によるＢＥＴ法で求められる触媒の平均細孔半径が３０～４５Åの範囲であり、細孔半径３０Å以下の占める細孔容積が全細孔容積の１３～３３％であり、かつ細孔半径４５Å以上の占める細孔容積が５～２０％であることを特徴とする請求項１～３のいずれか

に記載の水素化脱硫触媒。
【請求項５】
請求項１～４のいずれかに記載の水素化脱硫触媒を用いて石油系炭化水素油を水素化脱硫処理することを特徴とする石油系炭化水素油の水素化脱硫方法。
【請求項６】
石油系炭化水素油が、沸点２３０～３８０℃の留分を８０容量％以上含む石油系炭化水素油であることを特徴とする請求項５に記載の水素化脱硫触方法。
【請求項７】
水素化脱硫処理によって得られる生成油の硫黄分が１０質量ｐｐｍ以下であり、窒素分が３質量ｐｐｍ以下であることを特徴とする請求項５又は６に記載の水素化脱硫触方法。
【請求項８】
水素化脱硫処理によって得られる生成油の全芳香族分が１８容量％以下であることを特徴とする請求項５～７のいずれかに記載の水素化脱硫触方法。
【請求項９】
水素化脱硫処理によって得られる生成油の色相がＡＳＴＭ色で１．０以下であることを特徴とする請求項５～８のいずれかに記載の水素化脱硫触方法。
【請求項１０】
ＬＨＳＶが０．３～２．０ｈｒ$^{-1}$、水素圧力が３～８ＭＰａ、反応温度が３００～３８０℃、水素／油比が１００～５００ＮＬ／Ｌの条件下で石油系炭化水素油を水素化脱硫処理することを特徴とする請求項５～９のいずれかに記載の水素化脱硫触方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、石油系炭化水素油の水素化脱硫触媒および水素化脱硫方法に関する。詳細には、硫黄分を含有する石油系炭化水素を水素化処理によって脱硫する際に、特定の触媒を使用し、かつ特定の反応条件で石油系炭化水素を脱硫する方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、環境問題、大気汚染に対する意識が高くなりつつあり、輸送用燃料油に含まれる硫黄分は特に注目を集めている。例えば、ガソリンエンジンについては、資源保護や経済的な面のみならず、二酸化炭素排出を抑制するという観点からも燃費効率の向上が強く求められている。このためリーンバーンエンジンや直噴エンジンといった新しい燃焼システムの開発・普及が進められている状況にある。しかしながら、このようなエンジンでは排ガスの成分組成が、必ずしも従来の三元系排ガス浄化触媒の機能する組成に当てはまるとは限らず、さらなる改良が要求されている。このような新たな排ガス清浄装置・触媒にとって、ガソリンに含まれる硫黄分が影響することが指摘されている。
【０００３】
一方、軽油を燃料として用いるディーゼル車から排出される排気ガス中にはＳＯｘ、ＮＯｘといった化学物質のほかにパティキュレートと呼ばれる微細粒子が含まれており、健康への被害が懸念されている。このため、パティキュレートの除去対策としてエンジン後段にＤＰＦなどのパティキュレート除去フィルターやパティキュレート燃焼除去機能をもつ装置を装着することが提案されており、ディーゼルエンジン車への適用が検討されている。また、ＮＯｘについては還元除去触媒などが開発されつつある状況にある。しかしながら、これらの装置や触媒は、燃料油中の硫黄分が変化して生成するＳＯｘなどにより被毒や劣化を引き起こす。ガソリン車に比べ走行距離の多い輸送用トラックなどのディーゼル車では、これらの排ガス清浄装置や触媒の劣化はより深刻な問題である。このような問題を解決するためにも軽油中の硫黄含有量を極力下げることが強く望まれている。
さらに、パティキュレートの原因物質と言われている燃料油中の芳香族化合物についても、低減する必要性が叫ばれつつある状況にある。
【０００４】

原油の蒸留あるいは重油分解反応で得られる軽油留分には１～３質量％程度の硫黄分が含有されているため、通常、水素化脱硫処理を実施した後に軽油基材として使用される。石油系炭化水素中に存在する硫黄化合物は、大部分がチオフェン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェンおよびこれらの誘導体のような芳香族化合物の形態である。特に高沸点を示す硫黄化合物は、発達した複素環構造あるいは芳香環にアルキル基を多く持つ構造をとるものが含まれ、このような化合物は、特に反応性に乏しく、硫黄分１０質量ｐｐｍといった、極めて低硫黄濃度の領域まで脱硫を進める際の障害となっている。このような硫黄化合物の除去に求められる触媒活性機能は従来の領域におけるものとは異なってくることが充分考えられる。

【０００５】

石油系炭化水素の水素化脱硫反応では、硫黄化合物から直接硫黄原子を引き抜く反応機構と、硫黄原子に隣接する芳香環が水素化される反応を経由する反応機構が存在することが知られている。特に脱硫反応性の乏しい化合物を脱硫する際には、後者の芳香環水素化を経由する経路も必要と思われる。さらに、水素化反応のみならず、効率よく硫黄－炭素結合を開裂しうる分解反応も強く要求される。

【０００６】

従来、石油精製における水素化脱硫触媒として、従来考えられる範囲で活性金属種およびその金属量と比率が最適化されてきた。このような中で、特にコバルト－モリブデンやニッケル－モリブデンといった活性金属を含む触媒について精力的にその最適化がなされ、これらの金属を活性金属とした水素化脱硫触媒では、コバルト／モリブデンあるいはニッケル／モリブデンのモル比が０．３～１の範囲に最も脱硫活性が高い最適点があるとされてきた（例えば、非特許文献１、非特許文献２参照。）。しかしながら、発明者らが種々検討を重ねたところ、硫黄分を１０質量ｐｐｍ以下という極めて高い脱硫深度まで到達するためには、このような従来の金属比率を持つ水素化処理触媒では充分な脱硫活性を発揮できないことが判明した。これは、前述のように従来の脱硫レベルで求められていた触媒活性機能とは異なる機能が必要であることを強く示唆するものである。

【非特許文献１】ヘンリケ　トプソ（Henrik Topsoe）ほか，「インダストリアル　アンド　エンジニアリング　ケミストリー　ファンダメンタルズ（Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals）」，（米国），アメリカ化学会，１９８６年，第２５巻，ｐ．２５－３６

【非特許文献２】エマヌエル　レクリネイ（Emmanuel Lecrenay)、 坂西欣也、持田勲，「キャタリシス　トゥディ（Catalysis Today）」，（オランダ国），エルセビア（Elsevier）社，１９９７年，第３９巻，ｐ．１３－２０

【０００７】

高い脱硫活性を達成する方法としては、活性金属担持量を増加させて活性点の数を増やす方法が考えられるが、アルミナを主成分とする高表面積な多孔質担体をもってしても活性金属の担持量には限界があり、過度に担持すると活性金属が凝集し、かえって活性が低下してしまう。さらに活性金属を過度に担持することで触媒の細孔が閉塞し、十分な活性を発揮できない、あるいは活性低下が著しくなるといった技術的な限界もあった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

本発明の目的は、極めて高い脱硫活性を有し、特に硫黄分１０質量ｐｐｍ以下という極めて高い脱硫深度を達成し得る触媒および水素化脱硫方法を提供することにある。さらには代表的な脱硫反応の阻害物質である窒素化合物について、高い脱窒素活性を有する触媒を提供することにもある。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

発明者らは、かかる課題について鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、アルミナを含む無機多孔質担体に、活性金属としてＣｏおよびＮ

ｉからなる周期律表第８族金属から選ばれた少なくとも１種類の金属とＭｏおよびＷからなる周期律第６Ａ族金属から選ばれた少なくとも１種類の金属が［第８族金属酸化物］／［第６Ａ族金属酸化物］のモル比で０．１０５～０．１５９の範囲で担持されており、さらにリンが［五酸化リン］／［第６Ａ族金属酸化物］のモル比で０．１０５～０．２５５の範囲で担持されており、かつ、第６Ａ族金属の含有量が酸化物換算で触媒重量に対して２０～３０質量％の範囲であることを特徴とする石油系炭化水素油の水素化脱硫触媒に関する。

【００１０】

また本発明は、前記の水素化脱硫触媒を用いて石油系炭化水素油を水素化脱硫処理することを特徴とする石油系炭化水素油の水素化脱硫方法に関する。

【００１１】

以下に本発明を詳述する。

【００１２】

本発明における触媒はアルミナを含む無機多孔質物質を担体としている。アルミナの含有量としては担体に対して８０質量％以上であることが好ましく、より好ましくは８５質量％以上、さらにより好ましくは９０質量％以上である。アルミナは特に沸点２３０～３８０℃を有する炭化水素分子が拡散するのに好適な細孔容積を与えるのに適した多孔質担体であり、アルミナの含有量が８０質量％より少ない場合には、充分な担体細孔容積を得ることが難しくなる。

【００１３】

担体は、アルミナ以外の成分としてＳｉ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｍｇ、ＣａおよびＢから選ばれる少なくとも１種類を、酸化物換算で１～１０質量％の範囲で含有していることが好ましい。含有量は、１．２～９質量％がより好ましく、１．５～８質量％がさらにより好ましい。これらの元素としては、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｚｒが好ましく、特にＳｉ、Ｔｉが好ましい。また、これらの元素は組み合わせて含有しても良く、特にＳｉとＴｉを組み合わせるのが好ましい。これらの元素による効果発現の機構は解明できていないが、アルミナと複合的な酸化物状態を形成し、該モル比で担持した活性金属と相乗的に炭素－硫黄結合の開裂を促進しているものと思われ、脱硫活性の向上が見られている。含有量が１質量％より少ない場合には、脱硫活性が低下してしまい、含有量が１０質量％を超える場合には担体の酸性質が強くなり、分解等の望ましくない副反応が起きる懸念がある。

【００１４】

担体の主成分であるアルミナの調製法は特に限定されない。例えば、アルミニウム塩とアルミン酸塩を中和または加水分解する方法、あるいはアルミニウムアマルガム、アルミニウムアルコレートを加水分解する方法などから得られるアルミナ中間体を経由することにより得ることができる。また、市販のアルミナ中間体、ベーマイトパウダーを使用しても良い。

【００１５】

一方、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｍｇ、ＣａおよびＢから選ばれる元素の酸化物といったアルミナ以外の任意の担体構成成分についての担体調製方法についても特に限定されない。例えば、アルミナを調合するいずれかの段階で、これらの元素の酸化物、水酸化物、硝酸塩、硫酸塩あるいはその他の塩化合物を、固体あるいは溶液の状態で添加する方法が挙げられる。あるいは、アルミナのみを一旦焼成したのち、溶液の状態で含浸担持してもよい。好ましくはアルミナを焼成する前のいずれかの段階で添加することが好ましい。

【００１６】

本発明において、活性金属としては、周期律表第８族金属から選ばれた少なくとも１種類の金属と周期律表第６Ａ族金属から選ばれた少なくとも１種類の金属が用いられる。第８族金属としてはＣｏ、Ｎｉが挙げられ、第６Ａ族金属としてはＭｏ、Ｗが挙げられる。組み合わせとしてＣｏ－Ｍｏ、Ｎｉ－Ｍｏ、Ｃｏ－Ｗ、Ｎｉ－Ｗ、Ｃｏ－Ｎｉ－Ｍｏ、Ｃｏ－Ｎｉ－Ｗが好ましく、Ｃｏ－ＭｏあるいはＮｉ－Ｍｏの組み合わせがさらに好ましく、Ｃｏ－Ｍｏが最も好ましい。第６Ａ族金属の含有量は酸化物換算で触媒重量の２０～

３０質量％の範囲であることが好ましく、より好ましくは２１～２６質量％の範囲であり、さらにより好ましくは２２～２５質量％の範囲である。２０質量％より少ない場合には、活性点が少なく、充分な脱硫活性を発揮できない。３０質量％より多い場合には、金属の凝集が生じ、かえって脱硫活性が低下する恐れがある。

【００１７】

第８族金属と第６Ａ族金属の担持比率は、［第８族金属酸化物］／［第６Ａ族金属酸化物］のモル比で０．１０５～０．１５９の範囲であることが必要である。好ましくは０．１１０～０．１５９であり、より好ましくは０．１１５～０．１５９、さらにより好ましくは０．１２０～０．１５９である。モル比が０．１０５より小さい場合には第８族金属の助触媒効果が十分発揮できず脱硫活性が低下してしまう。また、モル比が０．１５９より大きい場合には充分な水素化活性や炭素－硫黄開裂活性を発揮することができないものと思われ、脱硫活性が低下してしまう。

【００１８】

第８族金属および第６Ａ族金属の合計含有量は、酸化物換算で触媒重量に対して２２質量％以上が好ましく、より好ましくは２３質量％以上、さらに好ましくは２５質量％以上である。２２質量％より少ない場合には活性金属が少ないため充分な脱硫活性を発揮できない懸念がある。

【００１９】

またリンが担持されていることが好ましい。担体に担持されるリンの担持量は、［五酸化リン］／［第６Ａ族金属酸化物］のモル比で０．１０５～０．２５５の範囲であり、好ましくは０．１２０～０．２４０、より好ましくは０．１３０～０．２０５である。モル比が０．１０５より小さい場合には、リンの効果が十分発揮できず、０．２５５より大きい場合には触媒の酸性質が強くなり分解反応が起きてしまう可能性がある。

【００２０】

活性金属成分である第８族金属および第６Ａ族金属を担体に担持させる方法は特に限定されず、通常の水素化脱硫触媒を製造する際に適用される公知の方法を用いることができる。例えば、活性金属の塩を含む溶液を担体に含浸する方法が好ましく採用される。また平衡吸着法、Ｐｏｒｅ－ｆｉｌｌｉｎｇ法、Ｉｎｃｉｐｉｅｎｔ－ｗｅｔｎｅｓｓ法なども好ましく採用される。例えば、Ｐｏｒｅ－ｆｉｌｌｉｎｇ法は、担体の細孔容積を予め測定しておき、これと同じ容積の金属塩溶液を含浸する方法であるが、含浸方法は特に限定されるものではなく、金属担持量や担体の物性に応じて適当な方法で含浸することができる。

【００２１】

リンを担体に担持させる方法は特に限定されず、前述の第８族金属および第６Ａ族金属を含む水溶液に共存させて担持してもよく、金属を担持する前、あるいは担持した後に逐次的に担持してもよい。また、担持する手法についても平衡吸着法などの前述の手法が好ましく採用される。

【００２２】

本発明の水素化脱硫触媒は、窒素によるＢＥＴ法で求められる触媒の平均細孔半径が３０～４５Åの範囲であることが好ましく、より好ましくは３２～４０Åの範囲である。３０Åより小さい場合には反応分子の細孔内拡散が充分でなく活性が低くなってしまうので好ましくない。また、４５Åより大きい場合には、触媒の表面積が小さくなり充分な脱硫活性を発揮できないため好ましくない。また、触媒の細孔半径３０Å以下の占める細孔容積は全細孔容積の１３～３３％の範囲であるのが好ましく、より好ましくは１５～３０％の範囲であり、さらにより好ましくは２５～３０％の範囲である。細孔半径３０Å以下の細孔における反応分子の拡散しやすさは、これより大きい細孔より劣るものの脱硫反応への寄与は無視できず、１３％より小さい場合には有効な触媒表面積が減少し、活性が低下してしまう懸念がある。一方、３３％より大きい場合には拡散の影響によりかえって活性が低下してしまう懸念がある。また、触媒の細孔半径４５Å以上の占める細孔容積は５～２０％の範囲であるのが好ましく、より好ましくは８～１５％の範囲であり、さらにより

好ましくは１２～１５％の範囲である。この領域の細孔は反応分子の反応活性点への到達度合いを左右する重要な細孔と思われ、５％より少ない場合には反応分子の拡散が充分でなく活性が低下してしまう懸念がある。しかしながら、２０％より多い場合には触媒の表面積そのものが減少してしまい活性が低下する懸念がある。

【００２３】

本発明の触媒は、チオフェン類、ベンゾチオフェン類、ジベンゾチオフェン類といった構造を有する硫黄分子からの脱硫に適しており、これらの化合物が含まれる留分としては、沸点２３０～３８０℃の留分を８０容量％以上含む石油系炭化水素油を原料油として好適に使用することができる。なお、ここに示す蒸留性状の値は、ＪＩＳ　Ｋ　２２５４「石油製品－蒸発試験方法」に記載の方法に準拠して測定される値である。

【００２４】

このような留分の石油系炭化水素油の性状としては、一般的には全芳香族分２０～３０容量％、硫黄分濃度０．８～２質量％、窒素分が１００～５００質量ｐｐｍが含まれている。本発明では、このような石油系炭化水素油を本発明の特定の触媒を用いて水素化脱硫処理することにより、硫黄分濃度を１０質量ｐｐｍ以下、好ましくは７質量ｐｐｍ以下に低減することができる。

【００２５】

また、本発明の触媒を用いて水素化脱硫処理することにより、窒素分濃度を３質量ｐｐｍ以下、好ましくは１質量ｐｐｍ以下に低減することができる。

【００２６】

水素化脱硫において、窒素分は触媒被毒物質であることが知られている。このため、窒素分が水素化脱硫工程において効率よく除去できれば水素化脱硫反応の運転条件をマイルドにし、運転コストの低減にも寄与することができる。本発明では生成油窒素分濃度が３質量ｐｐｍ以下とすることができるため極めて効果的な脱硫反応が進行していることが言える。換言すれば、３質量ｐｐｍより多い場合には、水素化脱硫反応が進行している反応塔内において窒素分による反応阻害が大きく効率的な反応進行が妨げられ、より高い温度、あるいは高い水素分圧や触媒と油との長い接触時間を必要としてしまう。

【００２７】

なお、本発明において硫黄分濃度（硫黄分含有量）とは、ＪＩＳ　Ｋ　２５４１「硫黄分試験方法」またはＡＳＴＭ－Ｄ５４５３に記載の方法に準拠して測定される石油系炭化水素全量を基準とした硫黄分の質量含有量を意味する。また窒素分含有量とは、ＪＩＳ　Ｋ２６０９「窒素分試験方法」またはＡＳＴＭ－Ｄ４６２９、Ｄ－５７６２に記載の方法に準拠して測定される石油系炭化水素全量を基準とした窒素分の質量含有量を意味する。

【００２８】

また、原料油となる石油系炭化水素油が、沸点２３０～３８０℃の留分を８０容量％以上含む場合において、本発明の触媒を用いて水素化脱硫処理をすることにより、生成油に含まれる全芳香族分含有量についても１８容量％以下、好ましくは１６容量％以下に低減することができる。芳香族分はディーゼルエンジンの排ガスに含まれるパティキュレートの原因の一つと言われており、全芳香族分含有量が１８容量％を超える場合には、パティキュレート生成が増加する傾向にある。

【００２９】

なお、本発明における全芳香族分含有量とは、社団法人石油学会により発行されている石油学会誌ＪＰＩ－５Ｓ－４９－９７「炭化水素タイプ試験法－高速液体クロマトグラフ法」に記載の方法に準拠して測定される各芳香族分含有量の容量百分率（容量％）の合計を意味する。

【００３０】

さらに、原料油となる石油系炭化水素油が、沸点２３０～３８０℃の留分を８０容量％以上含む場合において、本発明の触媒を用いて水素化脱硫処理をすることにより、生成油の色相をＡＳＴＭ色で１．０以下とすることができる。１．０を越える場合には、軽油としての色相が黄色あるいは褐色に近い色合いになってしまい、商品価値が低下してしまう

。水素化脱硫処理における着色は、その脱硫反応温度と関係があることが指摘されているが、本発明によれば、このような高い反応温度やその外シビアな運転条件を採用することがないため安定して無色で商品価値の高い軽油を製造することができる。

【００３１】

なお、本発明においてＡＳＴＭ色は、ＪＩＳ　Ｋ２５８０「色試験方法」に記載の方法に準拠して測定される色相のことを意味する。

【００３２】

なお、原料油である石油系炭化水素油としては、原油を常圧蒸留装置によって適当な沸点範囲に分留した、いわゆる直留系のほか、水素化分解装置、流動接触分解装置、コーカーなどの熱分解装置あるいは他の水素化脱硫装置から得られる留分を混合したものも処理することができる。

【００３３】

本発明は、前記した触媒を用いて、石油系炭化水素油の水素化脱硫処理を行う。

本発明における水素化脱硫反応条件として、ＬＨＳＶは０．３～２．０h^{-1}が好ましく、より好ましくは０．３５～１．７h^{-1}、さらに好ましくは０．４～１．２h^{-1}である。ＬＨＳＶが０．３h^{-1}より低い場合には、ある通油量を得るための反応塔容積が極めて大きくなるため反応塔の設置など莫大な設備投資が必要となる可能性がある。また、ＬＨＳＶが２．０h^{-1}より大きい場合には、触媒と油との接触時間が短くなるため脱硫反応の進行が充分でなく、脱硫や脱芳香族の効果が発揮できない恐れがある。

【００３４】

水素分圧は３～８ＭＰａが好ましく、より好ましくは３．５～７ＭＰａ、さらに好ましくは４～６．５ＭＰａである。水素分圧が３ＭＰａより低い場合には、脱硫や脱芳香族の効果が発揮できない懸念があり、８ＭＰａより大きい場合には、圧縮機や装置強度の見直しなど、大きな設備投資が必要となる可能性があり好ましくない。

【００３５】

反応温度は３００～３８０℃が好ましい。反応温度が３００℃より低い場合には、充分な脱硫反応速度、あるいは芳香族水素化反応速度を得ることができない恐れがあり好ましくない。また、３８０℃より高い場合には、生成油の色相の悪化や分解による目的留分収率の低下を招く可能性があるため好ましくない。

【００３６】

水素／油比は１００～５００ＮＬ/Ｌが好ましい。水素／油比は原料油流量に対する水素ガス流量の比を示すものであり、多いほど系内への水素供給が充分になるだけでなく、硫化水素などの触媒活性点を被毒する物質をすばやく系外に除去できるため、反応性が向上する傾向がある。しかしながら５００ＮＬ/Ｌを超える場合には、反応性は向上するが、効果としては徐々に小さくなる。また圧縮機など大きな設備投資が必要となる恐れがある。一方、１００ＮＬ/Ｌより少ない場合には、反応性が低下し、脱硫・脱芳香族反応の進行が充分でない可能性がある。

【発明の効果】

【００３７】

本発明の触媒は、極めて高い脱硫活性を有し、硫黄分１０質量ｐｐｍ以下という極めて高い脱硫深度を達成し得る。また、脱硫反応の阻害物質である窒素化合物についても高い脱窒素活性を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【００３８】

本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。

【００３９】

（実施例１）

濃度５質量％のアルミン酸ナトリウム水溶液１ｋｇに水ガラス３号を加え７０℃に保温した容器に入れた。濃度２．５質量％の硫酸アルミニウム水溶液１ｋｇに硫酸チタン（IV

）水溶液（TiO_2含有量として２４質量％）を加えた溶液を、７０℃に保温した別の容器において調製し、前述のアルミン酸ナトリウムを含む水溶液に１５分間で滴下した。水ガラスおよび硫酸チタン水溶液の量は所定のシリカ、チタニアの含有量となるよう調整した。混合溶液のｐＨが６．９～７．５になる時点を終点とし、得られたスラリー状生成物をフィルターに通して濾取し、ケーキ状のスラリーを得た。ケーキ状スラリーを還流冷却器を取り付けた容器に移し、蒸留水３００ｍｌと２７％アンモニア水溶液３ｇを加え、７０℃で２４時間加熱攪拌した。該スラリーを混練装置に入れ、８０℃以上に加熱し水分を除去ながら混練し、粘土状の混練物を得た。得られた混練物を押出し成形機によって直径１．５ｍｍシリンダーの形状に押出し、１１０℃で１時間乾燥した後、５５０℃で焼成し、成形担体を得た。得られた成形担体３００ｇを取り、蒸留水１５０ｍｌに三酸化モリブデン、硝酸コバルト（II）６水和物、リン酸（濃度８５％）を加え、溶解するまでリンゴ酸を加えて調製した含浸溶液をスプレーしながら含浸した。使用する三酸化モリブデン、硝酸コバルト（II）６水和物およびリン酸の量は、所定の担持量となるよう調整した。含浸した試料を１１０℃で１時間乾燥した後、５５０℃で焼成し、触媒Ａを得た。調製した触媒の物性を表１にまとめた。

【００４０】

（実施例２）

実施例１において、硝酸コバルト（II）６水和物および三酸化モリブデンの量を所定の値となるよう調整し、実施例１と同様の操作により触媒Ｂを得た。調製した触媒の物性を表１にまとめた。

【００４１】

（実施例３）

濃度５質量％のアルミン酸ナトリウム水溶液１ｋｇに水ガラス３号を加え７０℃に保温した容器に入れた。濃度２．５質量％の硫酸アルミニウム水溶液１ｋｇを７０℃に保温した別の容器に入れ、前述のアルミン酸ナトリウムを含む水溶液に１５分間で滴下した。水ガラスの量は所定のシリカ含有量となるよう調整した。混合溶液のｐＨが６．９～７．５になる時点を終点とし、得られたスラリー状生成物をフィルターに通して濾取し、ケーキ状のスラリーを得た。ケーキ状スラリーを還流冷却器を取り付けた容器に移し、蒸留水３００ｍｌと２７％アンモニア水溶液３ｇを加え、７０℃で２４時間加熱攪拌した。該スラリーを混練装置に入れ、８０℃以上に加熱し水分を除去ながら混練し、粘土状の混練物を得た。得られた混練物を押出し成形機によって直径１．５ｍｍシリンダーの形状に押出し、１１０℃で１時間乾燥した後、５５０℃で焼成し、成形担体を得た。得られた成形担体３００ｇを取り、蒸留水１５０ｍｌに三酸化モリブデン、硝酸コバルト（II）６水和物、リン酸（濃度８５％）を加え、溶解するまでリンゴ酸を加えて調製した含浸溶液をスプレーしながら含浸した。使用する三酸化モリブデン、硝酸コバルト（II）６水和物およびリン酸の量は、所定の担持量となるよう調整した。含浸した試料を１１０℃で１時間乾燥した後、５５０℃で焼成し、触媒Ｃを得た。調製した触媒の物性を表１にまとめた。

【００４２】

（実施例４）

実施例３において使用した硝酸コバルト（II）６水和物の代わりに硝酸ニッケル６水和物を用いて、実施例３と同様の操作により触媒Ｄを得た。使用する硝酸ニッケル６水和物の量は所定の担持量となるよう調整した。

【００４３】

（実施例５）

内径２５ｍｍの反応管に触媒Ａ～Ｄのいずれかを１００ｍｌ充填し、硫黄分濃度が３質量％となるようにジメチルジサルファィドを加えた直留軽油（硫黄分３質量％）を用いて触媒層平均温度３００℃、水素分圧６ＭＰａ、ＬＨＳＶ１h^{-1}、水素／油比２００ＮＬ／Ｌの条件下で、４時間触媒の予備硫化を行った。予備硫化後、中東系の直留軽油（１０％留出点２４０℃、９０％留出点３４０℃、硫黄分１．２８質量％、窒素分２１０質量ｐｐｍ）を反応温度３５０℃、圧力５ＭＰａ、ＬＨＳＶ１h^{-1}、水素／油比２００ＮＬ／Ｌの

条件で通油して水素化脱硫を行った。各触媒の反応試験結果を表２にまとめた。

【００４４】

（比較例１）

実施例３で得られる成形担体３００ｇを取り、蒸留水１５０ｍｌに三酸化モリブデン、硝酸コバルト（II）６水和物、リン酸（濃度８５％）を加え、溶解するまでリンゴ酸を加えて調製した含浸溶液をスプレーしながら含浸した。使用する三酸化モリブデン、硝酸コバルト（II）６水和物およびリン酸の量は、所定の担持量となるよう調整した。含浸した試料を１１０℃で１時間乾燥した後、５５０℃で焼成し、触媒Ｅを得た。調製した触媒の物性を表１にまとめた。

【００４５】

（比較例２）

内径２５ｍｍの反応管に触媒Ｅを１００ｍｌ充填し、実施例５に示す条件で予備硫化した後に、実施例５と同様の条件で水素化脱硫を行った。各触媒の反応試験結果を表２にまとめた。

【００４６】

【表１】

	参考例１	実施例２	参考例３	参考例４	比較例１
	触媒Ａ	触媒Ｂ	触媒Ｃ	触媒Ｄ	触媒Ｅ
SiO_2含有量(質量%)	1.9	1.9	2.0	2.0	2.0
TiO_2含有量(質量%)	2.0	2.0	-	-	-
MoO_3担持量(質量%)	22.9	24.2	22.9	22.9	23.5
CoO 担持量(質量%)	2.5	2.0	2.5	-	3.5
NiO 担持量(質量%)	-	-	-	2.6	-
P_2O_5担持量(質量%)	4.0	4.1	4.1	4.0	2.0
［第８族金属酸化物］／［第６Ａ族金属酸化物］(mol/mol)	0.210	0.159	0.210	0.219	0.286
［五酸化リン］／［第６Ａ族金属酸化物］(mol/mol)	0.177	0.172	0.182	0.177	0.086
平均細孔半径(Å)	35	35	35	35	38
平均細孔半径 30Å以下の細孔容積割合(%)	28	28	29	29	21
平均細孔半径 45Å以上の細孔容積割合(%)	14	14	13	13	19

【表２】

	実施例５				比較例２
触媒	触媒Ａ	触媒Ｂ	触媒Ｃ	触媒Ｄ	触媒Ｅ
生成油硫黄分(質量 ppm)	4.3	3.9	5.5	6.1	15.8
生成油窒素分(質量 ppm)	<1	<1	<1	<1	6
ASTM 色	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L1.0

フロントページの続き

審査官　岡田　隆介

(56)参考文献　特開平０８－１７６５６０（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１５００５９（ＪＰ，Ａ）
特表２００２－５０４００９（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－０１４７４５（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１９４９８４（ＪＰ，Ａ）

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