

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4213959号
(P4213959)

(45) 発行日 平成21年1月28日(2009.1.28)

(24) 登録日 平成20年11月7日(2008.11.7)

(51) Int.Cl.	F 1
CO 1 F 7/02 (2006.01)	CO 1 F 7/02 Z
BO 1 J 21/12 (2006.01)	BO 1 J 21/12 M
BO 1 J 23/88 (2006.01)	BO 1 J 23/88 M
BO 1 J 27/19 (2006.01)	BO 1 J 27/19 M
BO 1 J 32/00 (2006.01)	BO 1 J 32/00

請求項の数 43 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2002-544353 (P2002-544353)
(86) (22) 出願日	平成13年11月19日 (2001.11.19)
(65) 公表番号	特表2004-525049 (P2004-525049A)
(43) 公表日	平成16年8月19日 (2004.8.19)
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/043922
(87) 国際公開番号	W02002/042210
(87) 国際公開日	平成14年5月30日 (2002.5.30)
審査請求日	平成16年10月25日 (2004.10.25)
(31) 優先権主張番号	09/717,753
(32) 優先日	平成12年11月21日 (2000.11.21)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	590002105 シエル・インターナショナル・リサーチ・ マートスハツペイ・ペー・ヴエー オランダ国、ザ・ハーフ・2596・ハー ・エル、カレル・ファン・ビュラントラ ーン・30
(74) 代理人	100062007 弁理士 川口 義雄
(74) 代理人	100113332 弁理士 一入 章夫
(74) 代理人	100114188 弁理士 小野 誠
(74) 代理人	100103920 弁理士 大崎 勝真

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】新規な三水酸化アルミニウム相およびそれから製造される触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銅 K 照射を使用した X 線回折において、 $2\text{ }= 18.15^\circ \sim 2\text{ }= 18.50^\circ$ 、
 $2\text{ }= 36.1^\circ \sim 2\text{ }= 36.85^\circ$ 、 $2\text{ }= 39.45^\circ \sim 2\text{ }= 40.30^\circ$ 、お
 よび $2\text{ }= 51.48^\circ \sim 2\text{ }= 52.59^\circ$ に測定可能な X 線回折線を有し、 $2\text{ }= 2$
 $0.15^\circ \sim 2\text{ }= 20.65^\circ$ に測定可能な X 線回折線を有していない三水酸化アルミ
 ニウム相を含む組成物。

【請求項 2】

三水酸化アルミニウム相がさらに、 $2\text{ }= 27.35^\circ \sim 2\text{ }= 27.90^\circ$ 、 $2\text{ }=$
 $34.75^\circ \sim 2\text{ }= 35.48^\circ$ 、および $2\text{ }= 62.40^\circ \sim 2\text{ }= 63.80^\circ$ に
 測定可能な X 線回折線を有することを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。 10

【請求項 3】

三水酸化アルミニウム相がさらに、 $2\text{ }= 20.15^\circ \sim 2\text{ }= 20.65^\circ$ および $2\text{ }=$
 $37.35^\circ \sim 2\text{ }= 37.75^\circ$ に測定可能な X 線回折線を有していないことを特
 徴とする請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

三水酸化アルミニウム相がさらに、 $2\text{ }= 18.70^\circ \sim 2\text{ }= 18.90^\circ$ 、 $2\text{ }=$
 $20.30^\circ \sim 2\text{ }= 20.50^\circ$ 、および $2\text{ }= 40.30^\circ \sim 2\text{ }= 40.70^\circ$ に
 測定可能な X 線回折線を有していないことを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 つに
 記載の組成物。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれか 1 つに記載の組成物を含む触媒前駆体。

【請求項 6】

(a) 4 ~ 8 重量 % のシリカを含み、アルミナの少なくとも 20 重量 % が非晶質である、シリカでコーティングした非晶質アルミナを含む出発物質を、キャリヤー液体中の出発物質 g 当たり 0 . 0 1 ~ 1 . 0 g である量 のキレート化剤、および金属化合物と接触させることによって湿潤させること、

(b) そのように湿潤させた出発物質を、濡れている間に熟成すること、

(c) 100 ~ 230 の温度およびキャリヤー液体を蒸発させる条件下で、そのように熟成した出発物質を乾燥すること、および

(d) そのように乾燥させた材料を焼成すること

を含む請求項 1 から 4 のいずれか 1 つに記載の組成物の製造方法。

【請求項 7】

(a) 4 ~ 8 重量 % のシリカを含み、アルミナの少なくとも 20 重量 % が非晶質である、シリカでコーティングした非晶質アルミナを含む出発物質を、キャリヤー液体中の出発物質 g 当たり 0 . 0 1 ~ 1 . 0 g である量 のキレート化剤、および金属化合物と接触させることによって湿潤させること、

(b) そのように湿潤させた出発物質を、濡れている間に熟成すること、

(c) 100 ~ 230 の温度およびキャリヤー液体を蒸発させる条件下で、そのように熟成した出発物質を乾燥すること、および

(d) そのように乾燥させた材料を焼成すること

を含む請求項 5 に記載の触媒前駆体の製造方法。

【請求項 8】

出発物質が 8 重量 % 未満のシリカを含み、かつアルミナの少なくとも 30 重量 % が非晶質である請求項 6 又は 7 に記載の方法。

【請求項 9】

出発物質が 5 重量 % ~ 7 重量 % のシリカを含み、かつアルミナの 20 ~ 50 重量 % が非晶質である請求項 6 から 8 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 10】

キレート化剤が、エチレンジアミン四酢酸 (E D T A) 、 N - ヒドロキシエチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸ジアンモニウム塩、トリス - (2 - アミノエチル) アミン、トリエチレンテトラミン、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、エチレングリコール - ビス - (- アミノエチルエーテル) - N , N ' - 四酢酸、またはテトラエチレンペントミンからなる群から選択される請求項 6 から 9 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 11】

そのように湿潤した出発物質を、濡れている間に、室温で少なくとも 30 日間熟成させる請求項 6 から 10 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 12】

そのように湿潤した出発物質を、濡れている間に、80 で少なくとも 2 日間熟成させる請求項 6 から 10 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 13】

請求項 1 から 4 のいずれか 1 つに記載の組成物、または請求項 5 に記載の触媒前駆体から製造される担体と、触媒として活性な量の 1 種もしくは複数の金属、金属化合物またはそれらの組み合わせとを含む炭化水素処理用触媒。

【請求項 14】

1 種もしくは複数の金属、金属化合物、またはそれらの組み合わせが、触媒として活性な周期律表の V I B 族および V I I I 族の遷移金属、その化合物ならびにそうした金属および化合物の組み合わせから選択される請求項 13 に記載の触媒。

【請求項 15】

10

20

30

40

50

さらに助触媒を含む請求項1_3に記載の触媒。

【請求項 1_6】

助触媒が、リン、リン化合物およびそれらの組み合わせから選択される請求項1_5に記載の触媒。

【請求項 1_7】

1種もしくは複数の金属、金属化合物、またはそれらの組み合わせが、ニッケル、コバルト、モリブデン、タンゲステン、それらの化合物ならびにそうした金属および化合物の組み合わせから選択される請求項1_3から1_6のいずれか1つに記載の触媒。

【請求項 1_8】

1種もしくは複数の金属、金属化合物、またはそれらの組み合わせが、全触媒重量ベースで、 MnO_3 換算で最大35重量%の量のモリブデンまたはモリブデン化合物と、 CoO 換算で最大9重量%の量のコバルトまたはコバルト化合物とを含む請求項1_7に記載の触媒。 10

【請求項 1_9】

1種もしくは複数の金属、金属化合物、またはそれらの組み合わせが、全触媒重量ベースで、 MnO_3 換算で最大35重量%の量のモリブデンまたはモリブデン化合物と、 NiO 換算で最大7重量%の量のニッケルまたはニッケル化合物とを含む請求項1_7に記載の触媒。

【請求項 2_0】

1種もしくは複数の金属、金属化合物、またはそれらの組み合わせが、全触媒重量ベースで、 MnO_3 換算で最大20重量%の量のモリブデンまたはモリブデン化合物と、 NiO および/または CoO 換算で最大5重量%の量のニッケルおよび/またはコバルトならびにその化合物とを含む請求項1_7に記載の触媒。 20

【請求項 2_1】

さらに、全触媒重量ベースで、 P_2O_5 換算で最大10重量%の量のリン、リン化合物およびそれらの組み合わせを含む請求項1_8から2_0のいずれか1つに記載の触媒。

【請求項 2_2】

1種もしくは複数の金属、金属化合物、またはそれらの組み合わせが、全触媒重量ベースで、 MnO_3 換算で最大20重量%の量のモリブデンまたはモリブデン化合物と、 NiO および/または CoO 換算で最大5重量%の量のニッケルおよび/またはコバルトならびにその化合物とを含む請求項1_7に記載の触媒。 30

【請求項 2_3】

さらに、全触媒重量ベースで、 P_2O_5 換算で最大6重量%の量のリン、リン化合物およびそれらの組み合わせを含む請求項2_2に記載の触媒。

【請求項 2_4】

1種または複数の金属が、全触媒重量ベースで最大2重量%の量の1種または複数の貴金属である請求項1_4に記載の触媒。

【請求項 2_5】

貴金属がPt、あるいはPtおよびRhの組み合わせである請求項2_2に記載の触媒。

【請求項 2_6】

炭化水素質材料を請求項1_3に記載の触媒と接触させることを含む炭化水素質材料の処理方法。 40

【請求項 2_7】

炭化水素含有供給物を水素化脱硫条件下で請求項1_8に記載の触媒と接触させることを含む、炭化水素含有供給物の接触水素化脱硫方法。

【請求項 2_8】

炭化水素含有供給物を水素化脱窒条件下で請求項1_9に記載の触媒と接触させることを含む、炭化水素含有供給物の接触水素化脱窒方法。

【請求項 2_9】

炭化水素含有供給物を水素化金属除去条件下で請求項2_0に記載の触媒と接触させるこ 50

とを含む、炭化水素含有供給物の接触水素化金属除去方法。

【請求項 3 0】

炭化水素含有供給物を水素化分解条件下で請求項2 0に記載の触媒と接触させることを含む、炭化水素含有供給物の接触水素化分解方法。

【請求項 3 1】

炭化水素含有供給物を水素化転化条件下で請求項2 1に記載の触媒と接触させることを含む、炭化水素含有供給物の接触水素化転化方法。

【請求項 3 2】

炭化水素含有供給物を改質条件下で請求項2 2に記載の触媒と接触させることを含む、炭化水素含有供給物の接触改質方法。 10

【請求項 3 3】

炭化水素含有供給物を水素化 - 脱水素化条件下で請求項2 3に記載の触媒と接触させることを含む、炭化水素含有供給物の接触水素化 - 脱水素化方法。

【請求項 3 4】

炭化水素含有供給物を異性化条件下で請求項2 2に記載の触媒と接触させることを含む、炭化水素含有供給物の接触異性化方法。

【請求項 3 5】

(a) 4 ~ 8 重量 % のシリカを含み、アルミナの少なくとも 2 0 重量 % が非晶質である、シリカでコーティングした非晶質アルミナを含む出発物質をある形に成形すること、 20

(b) 出発物質を、キャリヤー液体中の出発物質 g 当たり 0 . 0 1 ~ 1 . 0 g である量のキレート化剤、および触媒として活性な量の 1 種もしくは複数の金属、金属化合物またはそれらの組み合わせと接触させることによって湿潤させること、

(c) そのように湿潤させた出発物質を濡れている間に熟成すること、

(d) 1 0 0 ~ 2 3 0 の温度およびキャリヤー液体を蒸発させる条件下で、そのように熟成した出発物質を乾燥すること、および

(e) そのように乾燥させた材料を焼成すること
を含む請求項1 3に記載の触媒の製造方法。

【請求項 3 6】

出発物質が8 重量 % 未満のシリカを含み、かつアルミナの少なくとも 3 0 重量 % が非晶質である請求項 3 5 に記載の方法。 30

【請求項 3 7】

出発物質が5 ~ 7 重量 % のシリカを含み、かつアルミナの2 0 ~ 5 0 重量 % が非晶質である請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 3 8】

キレート化剤が、エチレンジアミン四酢酸 (E D T A) 、 N - ヒドロキシエチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸ジアンモニウム塩、トリス - (2 - アミノエチル) アミン、トリエチレンテトラミン、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、エチレングリコール - ビス - (- アミノエチルエーテル) - N , N ' - 四酢酸、またはテトラエチレンペنتアミンからなる群から選択される請求項3 5 から 3 7 のいづれか 1 つに記載の方法。 40

【請求項 3 9】

そのように湿潤させた出発物質を、濡れている間に、室温で少なくとも約 3 0 日間熟成させる請求項3 5 から 3 8 のいづれか 1 つに記載の方法。

【請求項 4 0】

そのように湿潤させた出発物質を、濡れている間に、少なくとも 8 0 の温度で少なくとも 2 日間熟成させる請求項3 5 から 3 9 のいづれか 1 つに記載の方法。

【請求項 4 1】

(a) 触媒をキャリヤー液体中のキレート化剤と接触させることによって湿潤させること、

(b) そのように湿潤させた触媒を濡れている間に熟成すること、 50

(c) 100 ~ 230 の温度およびキャリヤー液体を蒸発させる条件下で、そのように熟成した触媒を乾燥すること、および

(d) そのように乾燥させた触媒を焼成すること、該そのように乾燥させた触媒は請求項1から4のいずれか1つに記載の組成物および金属または金属化合物を含むこと、
を含む、4 ~ 8重量%のシリカ、および金属または金属化合物を含み、アルミナの少なくとも20重量%が非晶質である、シリカ - アルミナ担持触媒の触媒活性の向上方法。

【請求項42】

(a) その以前の使用中に触媒上に沈着した材料を除去すること、
(b) 前記触媒をキャリヤー液体中のキレート化剤と接触させることによって湿潤されること、

10

(c) そのように湿潤させた触媒を濡れている間に熟成すること、
(d) 100 ~ 230 の温度およびキャリヤー液体を蒸発させる条件下で、そのように熟成した触媒を乾燥すること、および
(e) そのように乾燥させた触媒を焼成すること、該そのように乾燥させた触媒は請求項1から4のいずれか1つに記載の組成物および金属または金属化合物を含むこと、
を含む、4 ~ 8重量%のシリカおよび金属または金属化合物を含み、アルミナの少なくとも20重量%が非晶質である、使用済みシリカ - アルミナ担持触媒の再生方法。

【請求項43】

(a) 炭化水素質材料中の窒素含有化合物濃度を測定すること、
(b) 4 ~ 8重量%のシリカを含む、シリカでコーティングした非晶質のアルミナを含む出発物質であって、前記アルミナの少なくとも20重量%が非晶質であり、前記アルミナが、適切な時間、適切な湿潤 - 熟成温度で湿潤 - 熟成を施されたとき、触媒前駆体を形成するように適切なシリカ濃度を有し、前記触媒前駆体が、2 = 18.15 ° ~ 2 = 18.50 °、2 = 36.1 ° ~ 2 = 36.85 °、2 = 39.45 ° ~ 2 = 40.30 °、および2 = 51.48 ° ~ 2 = 52.59 °に測定可能なX線回折線を有し、2 = 20.15 ° ~ 2 = 20.65 °に測定可能なX線回折線を有していない三水酸化アルミニウム相を含む十分な濃度の組成物を含み、触媒前駆体から製造された触媒が前記炭化水素質材料の処理において有効であり、

20

かつ、前記の適切なシリカ濃度、温度、前記の適切な時間および前記の適切な湿潤 - 熟成が、前記窒素含有化合物の濃度に比例して選択される、出発物質を選択すること、

30

(c) 前記出発物質を担体形状に成形すること、
(d) キャリヤー液体中のキレート化剤およびある量の金属化合物と接触させることによつて前記出発物質を湿潤させること、
(e) そのように湿潤させた出発物質を濡れている間に、(b)で選択される温度で(b)で選択される時間熟成すること、
(f) 100 ~ 230 の温度およびキャリヤー液体を蒸発させる条件下で、そのように熟成した出発物質を乾燥すること、および

(g) そのように乾燥させた触媒を焼成すること、該そのように乾燥させた触媒は請求項1から4のいずれか1つに記載の組成物および金属または金属化合物を含むこと、
を含む炭化水素質材料の処理に適合させた触媒の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

技術分野

本発明は、新たに見出した三水酸化アルミニウム相に関する。本発明はさらに、この新規な三水酸化アルミニウム相から製造される触媒に関する。この触媒に特別な処方をして、多くの炭化水素処理操作の性能特性を向上させることができる。本発明は、この新規な三水酸化アルミニウム相およびそれから製造される触媒の製造方法ならびにシリカ - アルミナ担持を有する触媒の活性の向上にも関する。

【0002】

背景技術

50

アルミナ含有担体、触媒活性をもつ金属、金属化合物および／または助触媒のその担体への含浸、およびその含浸担体の触媒としての様々な使用に関する技術については、広範にかつ比較的十分に開発がなされている。これらの分野に関する多くの例示的な開示のいくつかとして、以下の米国特許を挙げることができる。その全体を参照により本明細書に組み込む。あらゆる目的のために、全て記載すると、米国特許第2 838 444号、同2 935 463号、同2 973 329号、同3 032 514号、同3 058 907号、同3 124 418号、同3 152 865号、同3 232 887号、同3 287 280号、同3 297 588号、同3 328 122号、同3 493 493号、同3 623 837号、同3 749 664号、同3 778 365号、同3 897 365号、同3 909 453号、同3 983 197号、同4 090 874号、同4 090 982号、同4 154 812号、同4 179 408号、同4 255 282号、同4 328 130号、同4 357 263号、同4 402 865号、同4 444 905号、同4 447 556号、同4 460 707号、同4 530 911号、同4 588 706号、同4 591 429号、同4 595 672号、同4 652 545号、同4 673 664号、同4 677 085号、同4 732 886号、同4 797 196号、同4 861 746号、同5 002 919号、同5 186 818号、同5 232 888号、同5 246 569号、同5 248 412号および同6015 485号である。

【0003】

10

従来技術では、こうした触媒の触媒活性を向上させるための、絶え間ない改変や改良が示されており、またある場合は非常に望ましい活性が実際に得られているが、依然としてより高活性の触媒が当業界で引き続き求められており、本発明はそのような触媒を提供する。

【0004】

より高活性の触媒を開発する努力の多くは、担体に被着させた金属の触媒活性を高める担体の開発に向けられてきた。出願の圧倒的多数では、担体用に選択されている材料は、アルミナ、最も多くは - アルミナであるが、シリカ - アルミナ複合体、ゼオライトならびに様々な他の無機酸化物とその複合体が担体材料として使用されてきており、現在も使用されている。

30

【0005】

アルミナの場合、様々な研究者達は、水素化脱硫、水素化金属除去、水素化分解、改質、異性化などのどれを目的とする反応であっても、適切な金属を使用した場合、特定の原料で所望の反応の触媒として特に適している、種々の表面積、細孔容積および細孔径分布を有する担体を調製する方法を開発してきた。

【0006】

ほとんどの場合、 - アルミナ担体は、擬似ベーマイト (AlOOH) 出発物質の活性化(通常は焼成)によって製造される。まれに、担体は、従来知られている三水酸化アルミニウム (Al(OH)₃)、ギブサイト、バイヤライトまたはノルドストラントダイトのうちの1つから生成してきた。バイヤライトまたはノルドストラントダイトを出発物質として使用する場合、得られる脱水アルミナは、より一般的な - アルミナとは異なる構造を有し、 - アルミナと称する。ギブサイトの場合、生成アルミナは - アルミナであることがある。これらの遷移アルミナはそれぞれ、より一般的な - アルミナとは異なった組織(多孔度および表面積)を有する。しかし、これらは一般に、 - アルミナより熱安定性が劣る。特定の脱水および焼成手順では、これらのアルミナでの表面積のロスは、 - アルミナの場合より大幅に大きい。米国特許第6 015 485号には、 - アルミナベース担体上にその場で結晶質アルミナを合成することによって、 - アルミナ担体の触媒組織を向上させる方法が教示されている。その教示によって、より高活性の触媒が製造してきた。

40

【0007】

50

より高活性の触媒が必要な例として、より高活性な一次水素化分解触媒の必要性を挙げることができる。典型的な水素化分解プロセスでは、より高分子量の炭化水素を、水素化分解触媒（通常は貴金属を含浸したシリカ・アルミナ／ゼオライト）の存在下で、より低分子量の画分に転化させる。現況技術の水素化分解触媒は、非常に高い活性を有していて、高い容積処理量の分解が可能である。しかし、こうした触媒は、イオウ、金属、窒素化合物などの汚染物質の影響を非常に受けやすく、したがって、水素化分解の前に、炭化水素流れからこれを除去しなければならない。これは水素化脱室、水素化脱硫、水素化金属除去などの一次水素化分解プロセスで実施される。このようなプロセスで使用される水素処理触媒は、一般にVIB族とVIII族の金属の組み合わせを含浸させたアルミナ基体である。しかし、現況技術の水素処理触媒は、活性が不十分であり、水素化分解触媒によって処理できる処理量と同様の高い処理をすることはできない。したがって、一次水素化分解プロセスが、水素化分解プロセス全体のボトルネックを形成する。これを、例えば、水素化分解装置に比例して、水素処理装置を大きくすることで補償しなければならない。

【0008】

発明の開示

本発明によれば、一つの態様では、新規に見出した三水酸化アルミニウム相が提供される。これは、酸性の水性環境下で非晶質高アルミナのシリカ・アルミナ粉末から製造し、成形し焼成したシリカ・アルミナ担体を、高温熟成することによって製造する。この新規に見出した三水酸化アルミニウム相（本明細書では「カメネトサイト」と称する）は、X線回折分析法で、従来から知られているギブサイト、バイヤライトおよびノルドストラントサイトの3つの相と区別することができる。乾燥および焼成にかけると、カメネトサイトは組織的および構造的に他の担体とは異なる材料を形成する。この材料から製造される触媒は、多くの水素処理反応および非水素処理反応で、並外れて高い触媒活性を示す。カメネトサイト製造の際の熟成条件を調節することによって、実際は、触媒の最終的な組織を特定の触媒の用途に適合させて調製することができる。同じ活性金属および同じ活性金属充填量を含む触媒でも、ある種の石油原料では、異なるカメネトサイト含有担体前駆体から製造された結晶質アルミナ粒子の大きさおよび濃度に応じて、性能が異なる証拠がある。

【0009】

本発明では、非晶質高アルミナ・シリカ・アルミナ粉末からのカメネトサイトの製造方法も提供される。この方法は、上記特許（米国特許第6 015 485号）に教示されるものと同様の処理ステップを使用する。しかし、本発明では、出発物質が、米国特許第6 015 485号で使用されるものとは異なり、またこのプロセスの生成物を、生成した結晶質アルミナ粒子の大きさおよび濃度、および生成した担体から製造された触媒の性能によって区別することができる。

【0010】

本発明は、他の態様では、カメネトサイトをベースとした担体を含み、周期律表のVIB族およびVIII族からの1種または複数の金属を含浸させた、高活性触媒を提供する。

【0011】

上記触媒に加えて本発明はまた、

シリカ・アルミナおよび非晶質アルミナを含有する粒状多孔性担体を含む触媒組成物であつて、

- (1)触媒組成物を、キャリヤー液体中のキレート化剤と接触させて湿潤させる工程と、
- (2)そのように湿潤させた基体を湿潤している間に熟成させる工程と、
- (3)ある温度およびキャリヤー液体を実質的に蒸発させる条件下で、そのように熟成させた基体を乾燥する工程と、
- (4)そのように乾燥させた基体を焼成する工程

とによって、触媒として活性な1種または複数の金属を含浸させた触媒組成物の活性を向上させるための方法を提供する。

【0012】

この方法は、シリカ・アルミナおよび非晶質アルミナを含有する粒状多孔性担体を含む既

10

20

30

40

50

存の触媒に容易に適用でき、あるいは、シリカ - アルミナおよび非晶質アルミナを含有する担体を、1種または複数の触媒として活性な金属および/またはその化合物で含浸させることと同時におよび/またはそれに引き続いて、触媒製造プロセスで使用することができる。さらにこの方法は、再生の際に、シリカ - アルミナおよび非晶質アルミナを含有する粒状多孔性担体を含む使用済み触媒の活性を向上させるために使用することができる。この使用済み触媒は、炭素質沈着物を除去した後、工程(1)のように湿潤させて、工程(2)、(3)および(4)の処理を施す。

【0013】

これらの工程を指定の順番で実施することにより、少なくともシリカ - アルミナ、非晶質アルミナ、キレート化剤および水性の酸の間で相互作用が起こり、それを熟成工程の温度および時間の条件にかけると、その結果カーメネトサイトが出現すると考えられる(特定の理論に拘泥するものではない)。この反応の生成物を乾燥し焼成すると、結晶質アルミナ粒子の大きさと濃度によって、米国特許第6 015 485号での生成物と区別できるアルミナの結晶相が生成する。結晶表面の結晶子径は、透過型電子顕微鏡を用いたよく知られた技術により測定できる。

10

【0014】

この結晶相の出現とともに、触媒表面積の増大も達成される。さらに、好ましい実施形態では、脱着等温線を用いた窒素多孔度測定法で測定して、第1領域の細孔径40以下、およびより好ましくは20~40の範囲に細孔ピークを有する構造が生じる。

20

【0015】

得られる高活性触媒は、前に引用した多くの文献に詳しく述べられているような広い分野での使用が見られる。好ましい具体的な用途は、水素化脱窒、水素化脱硫および水素化金属除去における一次水素化分解触媒である。

【0016】

本発明の上記その他の特徴および利点は、以下の詳細な記述を読めば、当分野の技術者によってより容易に理解されるだろう。

【0017】

図面の簡単な説明

図1は90で1日間および25日間熟成した本発明の三水酸化アルミニウムのFTIRスペクトル、および25日間熟成材料のスペクトルから1日間熟成した材料のスペクトルを差し引いたFTIRスペクトルを示す図である。

30

【0018】

図2はベーマイト、バイヤライト、ギブサイトおよびノルドストラントサイトのFTIRスペクトルを示す図である。

【0019】

図3は90で25日間熟成したサンプルの、22時間走査X線回折パターンを示す図である。標示した線はカーメネトサイトに関するものである。5Åのd-面間隔以下にある数個の標示のない線は、オーブン乾燥した試料中にある有機種に起因するものである。-アルミナ担体および活性酸化金属に起因するブロードな回折線もある。

【0020】

40

発明の詳細な説明

A. 新規な三水酸化アルミニウム相(カーメネトサイト)

出発物質

カーメネトサイトを製造するための好ましい出発物質は、かなりの割合の非晶質アルミナを含むシリカ - アルミナ粉末である。シリカが4重量%しかなく、残分がアルミナで、少なくとも約20重量%が非晶質アルミナである粉末、およびシリカが8重量%もあり、残分がアルミナで、その少なくとも約30重量%が非晶質アルミナである粉末から、測定可能な濃度のカーメネトサイトを製造することができる。出発物質は、約5~約7重量%のシリカ、および残分が、その約20~約50重量%が非晶質であるアルミナを含むことが好ましい。

50

【0021】

製造方法

本発明の新規な水酸化アルミニウム相は、

(1) 出発物質を、キャリヤー液体中のキレート化剤および金属化合物の酸性溶液と接触させることによって湿潤させ、

(2) そのように湿潤させた出発物質を、濡れている間に所望量のカーメネトサイトを製造する条件(すなわち、温度および熟成期間の組み合わせ)、好ましくは50より高い温度で1~10日間かけて熟成し、

(3) ある温度およびキャリヤー液体を実質的に蒸発させる条件下で、そのように熟成させた出発物質を乾燥し、10

(4) そのように乾燥させた材料を焼成して
調製することができる。

【0022】

この方法での使用に適しているキレート化剤には、遷移金属およびアルミニウムとより安定な錯体を形成し、その結果、それが高い安定性定数を有することが知られているものが含まれる。本発明での使用に特に好ましいものは、例えば、N-ヒドロキシエチレンジアミン四酢酸およびエチレンジアミン四酢酸ジアンモニウム塩を含む、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)およびその誘導体である。トリス-(2-アミノエチル)アミンおよびトリエチレンテトラミンも適している。他の候補には、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、エチレングリコール-ビス-(2-アミノエチルエーテル)-N,N'-四酢酸、テトラエチレンペントミンなどが含まれる。当分野の技術者は、他のキレート化剤が適しているかどうかを、出発物質試料を、本発明に従って処理し、次いで試料を乾燥および焼成して、適当な結晶子径のカーメネトサイトが生成しているかどうか、透過型電子顕微鏡またはX線回折で判定することによって、容易に決定することができる。20

【0023】

使用するキレート化剤の量は、カーメネトサイトの製造にはクリティカルではないが、製造量には影響を及ぼす。キャリヤー液体中の安定性、触媒担体の種類、それに含浸している金属または含浸させる金属などのいくつかの因子に応じて、キレート化剤を広い範囲で使用することができる。一般に、出発物質は、0.01~1.0g(キレート化剤/g出発物質)の範囲でキレート化剤を含有するキャリヤー液体で湿潤すべきである。30

【0024】

材料は浸漬または噴霧などの通常のどのような方法で湿潤させてもよい。キレート化剤を確実に湿潤させるためには、浸漬し次いである時間浸しておくことが好ましい。好ましいキャリヤー液体は、水または水/アンモニア溶液である。

【0025】

湿潤した出発物質の熟成に必要な時間は、熟成時の温度の関数である。室温では、湿潤した基体を少なくとも30日間、より好ましくは少なくとも60日間熟成することが好ましい。温度が上昇するほど、必要な熟成期間は短縮される。80では、湿潤した材料を少なくとも2日間、より好ましくは少なくとも3日間熟成することが好ましい。熟成は20~90の温度範囲で行うことが好ましい。40

【0026】

続いて、熟成した材料を乾燥して、キャリヤー液体を実質的に除去する。乾燥は、最初はゆっくりと、次いで100~250の高い温度範囲で急速に行なうことが好ましい。強制空気乾燥機を使用して、1時間未満の好ましい時間に乾燥を速めることが好ましい。

【0027】

次いで、よく乾燥した材料を、当分野の技術者によく知られた条件下で焼成する。ただし、焼成は二段階とし、より低い温度の第一段階では、残留キレート化剤を揮散または分解させるには十分高いが、キレート化剤が燃焼し炭素質沈着物を生成させるほどには高くなない温度で焼成を行うことが好ましい。個々のキレート化剤によって異なるが第一段階の温50

度は、一般に、250～350 の範囲の温度で十分なはずである。残留キレート化剤が実質的に除去された後、一般に用いられる通常の高い温度で焼成することができる。

【0028】

B. 触媒

カメネトサイト含有触媒の製造方法

上記したカメネトサイトの製造手順を、最終触媒の製造に適合するようにすることができる。まず出発物質を、当技術分野の技術者に知られた方法で所望の担体形状に成形することができる。次いで、成形した焼成担体を、触媒活性をもつ適切な金属を担体に含浸させる前、と同時に、および／またはさせた後にキレート化剤／キャリヤー液体で湿潤させることができる。次いで、上記の工程(2)～(4)の処理を施す。含浸担体がキレート化剤用のキャリヤー液体および含浸金属の酸性溶液で濡れている間に、熟成工程が確実に行われるようになるとだけが重要である。

10

【0029】

触媒として活性な金属

本発明は、例えば引用した多数の文献に例示されるような、当分野の技術者によく知られた、1種または複数の触媒的に活性をもつ様々な金属を含浸した触媒に適用することができる。本発明の文脈において、「触媒として活性な金属」には、金属自体ならびに金属化合物も含む。触媒として活性な金属に加えて、触媒に1種または複数の、リン、スズ、シリカ、チタン(その化合物も含む)などのよく知られた助触媒を含浸させてもよい。

20

【0030】

一般に、触媒として活性な金属は、VIB族の金属、VII族の金属およびその組み合わせから選択される遷移金属である。金属(類)、助触媒(類)および充填剤の具体的な選択は、当然、触媒の所望の最終用途に依存し、当分野の技術者は、これらの可変要素を最終用途に基づいて容易に調節することができる。

その具体的な例を以下に挙げる(全触媒重量ベースの重量%)。

【0031】

水素処理操作

- 水素化脱窒

NiOおよび／またはCoO換算で、Niおよび／またはCo、好ましくはNiを最大7重量%の量

30

MoO₃および／またはWO₃換算で、Moおよび／またはW、好ましくはMoを、最大35重量%の量

場合によってはPを、好ましくはPを含み、P₂O₅換算で最大10重量%の量

- 水素化脱硫

NiOおよび／またはCoO換算で、Niおよび／またはCo、好ましくはCoを最大9重量%の量

MoO₃および／またはWO₃換算で、Moおよび／またはW、好ましくはMoを、最大35重量%の量

場合によってはPを、好ましくはPを含んで、P₂O₅換算で最大10重量%の量

- 水素化金属除去

場合によってはNiおよび／またはCoを、好ましくはNiおよび／またはCoを含んで、NiOおよび／またはCoO換算で最大5重量%の量

40

MoO₃および／またはWO₃換算で、Moおよび／またはW、好ましくはMoを、最大20重量%の量

場合によってはPを、好ましくはPを含んで、P₂O₅換算で最大10重量%の量

- 水素化転化

NiOおよび／またはCoO換算で、Niおよび／またはCo、好ましくはNiを最大5重量%の量

MoO₃および／またはWO₃換算で、Moおよび／またはW、好ましくはMoを、最大20重量%の量

50

場合によってはPを、好ましくはPを含んで、P₂O₅換算で最大6重量%の量

- 水素化分解

NiOおよび/またはCoO換算で、Niおよび/またはCo、好ましくはNiを最大5重量%の量

MoO₃および/またはWO₃換算で、Moおよび/またはW、好ましくはMoを、最大20重量%の量

場合によってはPを、好ましくはPを含んで、P₂O₅換算で最大10重量%の量

水素化/脱水素

貴金属、好ましくはPt、またはRhと組み合わせたPtを元素ベースで最大2重量%の量

10

- 改質

貴金属、好ましくはPt、あるいはReおよび/またはIr、および/またはSnなどの他の貴金属と組み合わせたPtを元素ベースで計算して、最大2重量%の量

非水素処理操作

- 異性化

貴金属、好ましくはPt、あるいは他の貴金属と組み合わせたPtを元素ベースで計算して、最大2重量%の量

- クラウスプロセス

NiOおよび/またはCoO換算で、Niおよび/またはCo、好ましくはNiを最大5重量%の量

20

MoO₃および/またはWO₃換算で、Moおよび/またはW、好ましくはMoを、最大20重量%の量

場合によってはPを、好ましくはPを含んで、P₂O₅換算で最大6重量%の量

【0032】

こうした触媒を、適切な成分を担体に含浸させ、続いて、該当する最終使用の必要に応じて、乾燥、スル供給物化および/または焼成の様々な工程にかけて調製する。そのような触媒調製は、先に引用した多くの文献に例示されているように、一般に関連する分野の技術者によく知られており、これらの文献または本課題に関する他の多くの利用できる一般参考文献を参照して、詳細をさらに得ることができる。

【0033】

30

触媒の再生

上に示したように本発明による方法は、あらかじめ成形した触媒にも、再生した触媒にも同様に適用できる。具体的には、よく知られた手順によって使用済み触媒から炭素質沈着物を除去した後で、その触媒を上記の工程(1)~(4)と同じ方法で処理する。

【0034】

特定の操作に合わせて作製した触媒

熟成工程の際の温度と時間を慎重に選択することによって、カーネットサイトの濃度および結晶子径ならびに最終的な細孔構造を変えることができる。その場合、変更した触媒は、例えば、2種の軽油の水素化脱硫に対して、異なる応答を示す。本発明の触媒を適合させるための1つの手段を以下の実施例9で考察する。実施例9は、本発明から生じる可能性を例示しようとするものであって、決して制限を目的とするものではない。当技術分野の技術者は、他のこうした格好の状況を認めることができるものである。

40

【0035】

C. カーネットサイトの特性評価

新規に見出した三水酸化アルミニウム相の結晶の、銅K α 照射を使用したX線回折分析は、この材料が、従来知られている三水酸化アルミニウムの3つの相とは異なっていることを裏付けている。以下の表1に示すように、カーネットサイトは $2\theta = 18.33^\circ$ で非常に強いピークを示し、これは、ギブサイトでの主ピークと同一角度であり、ノルドストランダイトおよびバイヤライトの主ピークに相当近接している。しかし、回折パターンの残りの部分を通して、カーネットサイトは、他の相がピークを示していない回折角度でかなり

50

のピークを示し、他の相がピークを示している回折角度でピークを示していない。ここでは、カメネトサイトの回折線の位置は、相対精度が 1 % (95 % の信頼性指標) 、および相対精度に対する相対強度が 10 % (95 % C.I.) をいう。

【0036】

【表1】

表 1

回折線 約 20°	相対強度			
	カメネトサイト(1)	ギブサイト(2)	ノルドストラン ダイト(2)	バイヤライト(2)
18.33	100	100	----	----
18.50	----	----	100	----
18.80	----	----	----	100
20.25-20.55	----	36	30	70
27.63	3	----	----	----
35.12	5	----	----	----
36.47	25	----	----	----
37.55	----	----	30	----
39.76	----	----	30	----
39.87	38	----	----	----
40.50	----	----	----	100
52.09	33	----	----	----
63.12	6	----	----	----

(1) 熟成とともに大きくなる（新規な相の濃度の増大を示す）すべての回折線を示す。

(2) ギブサイト、ノルドストランダおよびバイヤライトでは主回折線のみ示す。

【0037】

30

表2に示すように、熟成温度および熟成期間が増すにつれて、カメネトサイトの結晶子径および $2\theta = 18.33^\circ$ でのX線回折線の積分強度はどちらも増大する。

【0038】

【表2】

表 2

熟成温度、°C	熟成期間、日	結晶子径、A	2θ=18.33°での 線の積分強度、 カウント
90	1	35	1972
	2	48	2354
	3	55	3086
	5	61	3510
	7	64	4039
80	10	72	4438
	1	23	2165
	3	24	1246

40

50

【 0 0 3 9 】

高温に加熱したカーメネトサイト含有物質の熱重量分析（TGA）およびX線回折は、約250で $2 = 18.33^\circ$ の主ピークが消失していることを示す。250は、三水酸化アルミニウムの遷移アルミナへの転移点であることが知られているので、これらのデータは、新規材料が別の新規な三水酸化アルミニウム相であることを裏付けている。

【 0 0 4 0 】

さらに、90で1日および25日間熟成した低温乾燥生成物について、フーリエ変換赤外（FTIR）分光分析を実施した。これらのスペクトルを図1に示す。図1の下部に「差異」スペクトルとして示すように、25日間熟成した材料のスペクトルから、1日熟成した材料のスペクトルを差し引くと、25日間熟成した材料中のカーメネトサイトの存在が増大していることが明らかに見られる。「差」スペクトル中の波数3512、989および521でのFTIRバンドが、Al(OH)₃の存在を裏付けている。比較のために、ペーマイト、バイヤライト、ギブサイトおよびノルドストラントサイトのFTIRスペクトルを図2に示す。

10

【 0 0 4 1 】

出発物質にシリカを含めず製造した材料との比較

出発物質が約4重量%未満のシリカを含む場合は、本発明の方法で製造された材料中に、カーメネトサイトが現れるかは簡単にはわからない。しかし、本発明の方法の生成物中に含まれるカーメネトサイトの量を、間接的に測定できる相関関係を見出した。この相関関係は、生成物中のカーメネトサイトの量と、窒素吸着法で測った細孔率で決定したその組織とを関係づける。この相関関係の外挿に基づいて、出発物質としてシリカを含まないアルミナを使用して製造した材料中に、少量のカーメネトサイトがおそらく存在すると結論付けることが可能である。そうしたシリカを含まないアルミナから製造した材料中のカーメネトサイトでのこれらの外挿値を示すデータを、実施例DおよびEに示す。

20

【 0 0 4 2 】**実施例**

上記の本発明を、以下の具体的な実施例によってさらに例示する。これらは限定ではなく、例として提供するものである。

【 0 0 4 3 】**試験条件**

30

本発明の触媒の性能を米国特許第6015485号のものと比較するために使用した試験条件、および標準精製触媒は以下の通りである。

【 0 0 4 4 】**【表3】**

試験のタイプA

供給原料: 北米精製業者向け直留軽油。

硫黄重量%	1.25	
全窒素 ppm	65	
密度 g/cc	0.848	
芳香族重量%	8.63	
2環芳香族重量%	2.63	
蒸留、°C:		10
初期	114.5	
50%	286.7	
95%	368.9	

試験条件:

温度 °C	343	
圧力 kPa (psig)	4,169 (590)	
ガス流速 m ³ /m ³ (SCF/B)	178.1 (1000)	
液体の時間当たり空間速度 (LHSV) 時間 ⁻¹	2	20

試験のタイプ°B

供給原料: 欧州精製業者向け直留ライトアラビアン軽油。

硫黄重量%	1.77
-------	------

全窒素 ppm	183
---------	-----

密度 g/cc	0.863
---------	-------

芳香族重量%	12.94
--------	-------

2環芳香族重量%	4.46
----------	------

蒸留、°C:	10
--------	----

初期	175
----	-----

50%	290.6
-----	-------

95%	366.7
-----	-------

試験条件:

温度 °C	360
-------	-----

圧力 kPa (psig)	4,155 (588)
---------------	-------------

ガス流速 m ³ /m ³ (SCF/B)	178.1 (1000)
---	--------------

液体の時間当たり空間速度 (LHSV) 時間 ⁻¹	1.2および3
--------------------------------------	---------

20

試験のタイプ°C₁、C₂、C₃

供給原料: 軽油ブレンド

硫黄重量%	1.637
-------	-------

全窒素 ppm	401
---------	-----

密度 g/cc	0.887
---------	-------

試験条件:

温度°C	C ₁ =343、C ₂ =357、
------	--

	C ₃ =371
--	---------------------

30

圧力 kPa (psig)	4,755 (675)
---------------	-------------

ガス流速 m ³ /m ³ (SCF/B)	213.7 (1200)
---	--------------

液体の時間当たり空間速度 (LHSV) 時間 ⁻¹	2.7
--------------------------------------	-----

試験のタイプD

供給原料: 直留/ライトサイクル軽油ブレンド

硫黄重量%	0.8
全窒素 ppm	196
密度 g/cc	0.889

試験条件:

温度 °C	349	
圧力 kPa (psig)	4,100 (580)	10
ガス流速 m ³ /m ³ (SCF/B)	178.1 (1000)	
液体の時間当たり空間速度 (LHSV) 時間 ⁻¹	2.0	

試験のタイプE₁、E₂

供給原料: 直留/ライトサイクル軽油ブレンド

硫黄重量%	0.508	
全窒素 ppm	760	20
密度 g/cc	0.859	

試験条件:

温度 °C	E ₁ =343、E ₂ =385	
圧力 kPa (psig)	4,928 (700)	
ガス流速 m ³ /m ³ (SCF/B)	178.1 (1000)	
液体の時間当たり空間速度 (LHSV) 時間 ⁻¹	2.4	

試験のタイプF

供給原料: 直留ライトアラビアン軽油

硫黄重量%	1.005	
全窒素 ppm	251	
密度 g/cc	0.864	

試験条件:

温度 °C	363	
圧力 kPa (psig)	4,100 (580)	
ガス流速 m ³ /m ³ (SCF/B)	178.1 (1000)	40
液体の時間当たり空間速度 (LHSV) 時間 ⁻¹	3.0	

【0045】

実施例 1

この実施例では、本発明の触媒試料の調製について述べる。

【0046】

6重量%のシリカでコーティングしたアルミナ粒子を含む粉末を、通常の手段で混練し三葉状に押出し、乾燥し焼成した。6重量%シリカ - アルミナ粉末の詳細は、公開文献 (M cMillan M., Brinen, J. S., Carruthers, J. D. およ

30

40

50

び Haller, G. L., の「非晶質シリカ - アルミナ担持の構造の²⁹Si NMR 研究 (A²⁹Si NMR Investigation of the Structure of Amorphous Silica-Alumina Supports)」Colloids and Surfaces, 第38巻(1989年)133~148頁)に記載されている。本明細書で使用した粉末は、上記出版物に記載される細孔率安定性の基準に適合した。

〔 0 0 4 7 〕

シリカ - アルミナ担体 95.6 g を溶液「A」100 ml で含浸させ初期湿潤をもたらした。本明細書で溶液「A」と称する溶液は、Dow Versene、エチレンジアミン四酢酸テトラアンモニウム塩溶液 (EDTAとして 38.0%) 65.3 g に水酸化アンモニウム溶液 (28重量%) 11.3 g を加えて調製した溶液「C」と、溶液「D」との2種の溶液の混合物からなる。溶液「D」は水酸化アンモニウム溶液 (28重量%) 4.37 g を溶液「E」41.0 g に加えて調製した。本明細書で溶液「E」と称する溶液は、炭酸コバルト固体 137 g を希薄リン酸溶液 (86.0重量% H₃PO₄ 23.0 g) と脱塩水 475 g) 500 g に加え混合物を 55 に加熱し、次いで、300 g の ClimaX MoO₃ を加えて調製した。次いで、混合物を攪拌しながら 1.5 時間で 98 に加熱し、その時点で、硝酸溶液 (70重量%) 100 g を加え混合物を完溶させた。次いで、コバルトおよびモリブデン化合物を Co/Mo 重量比で 0.258 含有し pH が約 0.6 である、本明細書で溶液「E」と称するこのリン酸の溶液を室温に冷却し、その溶液 41.0 g を本明細書で溶液「D」と称する溶液を調製するために使用した。

10

[0 0 4 8]

湿った丸剤（p i l l）を2時間放置し、次いでオープン中で浅い層にして230、1時間で乾燥した。次いで乾燥生成物122.6gを溶液「E」の容器中に浸漬し、この溶液のうちの360gを循環させて丸剤を洗浄した。遠心分離によって湿った丸剤を過剰の溶液から分離し、ビンに入れシールして、設定75のオープン中で、その温度に3日間保持した。次いで、その材料を230、20分間で急速乾燥してキャリヤー液体を蒸発させ、LOIを30～32重量%にし、続いて、空气中で500、1時間で焼成し、本明細書で触媒C-2と称する本発明の触媒を作製した。触媒C-2は、5.97重量%のCo、19.7重量%のMoおよび0.77重量%のPを含有し、 $305\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積および3344カウントの推定カメネトサイト強度を有していた。

20

(0 0 4 9)

担体の第2の100g部分を、Dow Verseneエチレンジアミン四酢酸ジアンモニウム塩溶液(EDTAとして40.0重量%)62.5gおよび本明細書で溶液「F」と称する溶液77.59gを含む溶液で湿らせ初期湿潤をもたらした。MoO₃ 329g、Co(OH)₂ 100.0gおよびクエン酸一水和物282.6gを、脱塩水695gに加えて溶液「F」を調製し、室温から80へ加熱した。次いでこの溶液を、すべての成分が完全に溶解するまで約1時間沸騰させ、次いで室温に冷却した。溶液「F」は、コバルトおよびモリブデン化合物をCo/Mo重量比0.292で含有し、pHが約0.6であった。湿った丸剤を1時間浸し、次いでオープン中に浅い層にして、230、1時間で乾燥した。

30

〔 0 0 5 0 〕

次いで、乾燥した丸剤を、溶液「F」300gに浸漬させ、溶液を丸剤上で1時間循環させた。遠心分離によって湿った丸剤を過剰の溶液から分離し、BINに入れシールして、設定75°のオープン中に、その温度で3日間保持した。次いで、その材料を230°、1時間で急速乾燥してキャリヤー液体を蒸発させ、LOIを30~32重量%にし、続いて、500°、1時間で焼成し、本明細書で触媒D-2と称する本発明の触媒を作製した。触媒D-2は、4.11重量%のCoおよび16.3重量%のMoを含有し、 $347\text{m}^2/\text{g}$ の表面積および4320カウントの推定カメネトサイト強度を有していた。

40

【 0 0 5 1 】

担体の第3の100g部分を、Dow Verseneエチレンジアミン四酢酸ジアンモ

50

ニウム塩溶液（EDTAとして40.0重量%）64.7gおよび本明細書で溶液「G」と称する溶液82.3gを含む溶液で湿らせ初期湿潤をもたらした。溶液「G」を、脱塩水575gにMoO₃300gおよびCoCO₃137.5gを加えて調製し、攪拌しながら70~80℃に加熱し、次いで、クエン酸一水和物225.0gを徐々に加えた。次いでこの溶液を沸騰して30分間で溶解を完結させ、次いで放置して冷却させた。コバルトおよびモリブデン化合物をCo/Mo重量比0.321で含有する溶液「G」は、pHが約2.0であった。湿った丸剤を1時間放置し、次いでオープン中で浅い層にして230℃、1時間で乾燥した。

【0052】

次いで、乾燥した丸剤を、溶液「G」300gに浸漬させ、溶液を丸剤上で1時間循環させた。遠心分離によって湿った丸剤を過剰の溶液から分離し、ビンに入れシールして、設定75℃のオープン中に3日間置いた。次いで、その材料を230℃、1時間で急速乾燥してキャリヤー液体を蒸発させ、LOIを30~32重量%にし、次いで、500℃、1時間で焼成し、本明細書で触媒E-2と称する本発明の触媒を作製した。触媒E-2は、4.53重量%のCoおよび14.6重量%のMoを含有し、310m²/gの表面積および1082カウントの推定カメネトサイト強度を有していた。

【0053】

実施例2

比較例

この実施例では、米国特許第6025485号の触媒試料の調製について述べる。

【0054】

出発物質がシリカを含まないこと以外は、実施例1と同じ手順を使用して担体を作製した。

【0055】

この担体の一部を触媒C-2と同様に処理して、触媒C-1を得た。触媒C-1は、4.67重量%のCo、18.1重量%のMoおよび0.61重量%のPを含有し、280m²/gの表面積および195カウントの推定カメネトサイト強度を有していた。

【0056】

この担体の第2の部分を触媒D-2と同様に処理して、触媒D-1を得た。触媒D-1は、4.08重量%のCoおよび14.7重量%のMoを含有し、230m²/gの表面積および100カウント未満の推定カメネトサイト強度を有していた。

【0057】

実施例3

比較例

この実施例では、出発物質中に、本発明の触媒を作製するのに不十分なシリカと、ぎりぎり足りるシリカを用いて本発明の方法によって調製した、2つの触媒の調製について述べる。

【0058】

出発物質が2重量%のシリカを含むこと以外は、実施例1と同じ手順を用いて担体を作製した。この担体を触媒E-2と同様に処理して、触媒E-1を得た。触媒E-1は、5.91重量%のCoおよび19.7重量%のMoを含有し、215m²/gの表面積および300カウントの推定カメネトサイト強度を有していた。

【0059】

出発物質がシリカを、好ましい量（6重量%）より少ないが触媒-Eに使用する2重量%より多い3.7重量%含むこと以外は、実施例1と同じ手順を用いて担体を作製した。この担体を触媒D-2と同様に処理して、触媒D-3を得た。触媒D-3は、4.08重量%のCoおよび15.7重量%のMoを含有し、245m²/gの表面積および1880カウントの推定カメネトサイト強度を有していた。

【0060】

実施例4

10

20

30

40

50

この実施例は、触媒 C - 2 の性能を、触媒 C - 1 および通常の手段で製造した精製用標準触媒（「標準」）の性能と比較する。

【 0 0 6 1 】

各触媒を試験タイプ A にかけた。結果を表 3 に示す。

【 0 0 6 2 】

【表 4】

表 3

触 媒	S _{生成物} 、wppm	RVA (1)
標準	330	100
C-1	175	143
C-2	91	202

- (1) 相対容積活性 (RVA) は、生成物中のイオウ濃度によって決まる触媒の速度定数比率である。

【 0 0 6 3 】

この試験は、本発明の触媒である触媒 C - 2 は、イオウの除去において、他のどちらの触媒より有効であることを示している。

【 0 0 6 4 】

実施例 5

この実施例は、触媒 D - 2 の性能を触媒 D - 1 および通常の手段で製造した精製用標準触媒（「標準」）の性能と比較する。

【 0 0 6 5 】

各触媒を試験タイプ B にかけた。結果を表 4 に示す。

【 0 0 6 6 】

【表 5】

表 4

触 媒	S _{生成物} 、wppm	RVA (1)
標準	350	100
D-1	350	117
D-2	350	143

- (1) 相対容積活性 (RVA) は、生成物中に 350 wppm のイオウをもたらすのに必要な LHSV の比率である。

【 0 0 6 7 】

この試験は、本発明の触媒 D - 2 が、他の 2 つの触媒のどちらよりも少ない量で、生成物中に所望のイオウ濃度をもたらすことを示している。

【 0 0 6 8 】

実施例 6

この実施例では、触媒 E - 2 の性能を触媒 E - 1 および通常の手段で製造した精製用標準触媒（「標準」）の性能と比較する。

【 0 0 6 9 】

各触媒を試験タイプ B にかけた。結果を表 5 に示す。

【 0 0 7 0 】

【表 6】

10

20

30

40

表 5

触媒	S _{生成物} 、wppm	RVA(1)
標準	350	100
E-1	350	102
E-2	350	124

(1) 相対容積活性 (RVA) は、生成物中に 350 wppm のイオウをもたらすのに必要な LHSV の比率である。

10

【0071】

この試験は、本発明の触媒 E - 2 が、他の 2 つの触媒のどちらよりも少ない量で、生成物中に所望のイオウ濃度をもたらすことを示している。この試験は、本発明の触媒調製手順において、シリカを十分に含まない出発物質を使用すると、精製用標準触媒と同様に有効でない触媒、すなわち、触媒 E - 1 が生成することも示している。

【0072】

実施例 7

この実施例では、最終触媒中に Ni および Co の両方を含み、その調製物を著しく異なる熟成条件にかける、本発明の触媒試料の調製について述べる。

【0073】

実施例 1 で述べたシリカ - アルミナ担体 100 g を溶液「K」152.4 g で含浸させ初期湿潤をもたらした。本明細書で溶液「K」と称する溶液は、Dow Versene、エチレンジアミン四酢酸テトラアンモニウム塩溶液 (EDTA として 40%) 99.54 g に固体酢酸ニッケル (23.58 重量% 金属ニッケル) 6.66 g を加えて調製した溶液「L」68.0 g と、上記実施例の溶液「F」84.4 gとの 2 種の溶液の混合物からなる。

20

【0074】

上述したように湿った丸剤を 2 時間放置し、次いでオープン中で浅い層にして 230、1 時間で乾燥した。次いで乾燥生成物 143.8 g を溶液「F」の容器中に浸漬し、この溶液のうちの 317 g を循環させて丸剤を洗浄した。遠心分離によって湿った丸剤を過剰の溶液から分離し、ビンに入れシールして、設定 75 のオープン中に、その温度で 3 日間保持した。次いで、その材料を 230、20 分間で急速乾燥してキャリヤー液体を蒸発させ、LOI を 30 ~ 32 重量% にし、続いて、空気中で 500、1 時間で焼成し、本明細書で触媒 A と称する本発明の触媒を作製した。触媒 A は、4.3 重量% の Co、17.0 重量% の Mo および 0.68 重量% の Ni を含有し、347 m² / g の表面積および 2670 カウントの推定カーメネトサイト強度を有していた。

30

【0075】

第 2 の調製は、75 で 3 日間の代わりに、90 で 7 日間熟成したこと以外は、触媒 A と同じスキームで行った。この触媒を本明細書では触媒 B と称する。触媒 B は、4.24 重量% の Co、16.8 重量% の Mo および 0.68 重量% の Ni を含有し、340 m² / g の表面積および 6138 カウントの推定カーメネトサイト強度を有していた。

40

【0076】

実施例 8

この実施例は、精製用標準触媒と比較して、操作条件が厳しくなるほど、本発明の触媒活性が向上することを実証する。

【0077】

触媒 A および通常の手段で製造した精製用標準触媒（「標準」）を、それぞれ、C₁ から C₃ へと操作温度を高くしたこと以外は同じである、試験タイプ C₁、C₂ および C₃ にかけた。試験結果を表 6 に示す。

【0078】

50

【表7】

表 6

触媒	試験タイプ					
	C ₁		C ₂		C ₃	
	RVA-HDS (1)	S _{生成物}	RVA-HDS (1)	S _{生成物}	RVA-HDS (1)	S _{生成物}
標準	100	797	100	420	100	209
A	132	584	144	261	159	112

10

- (1) 相対容積活性 (RVA) は、生成物中のイオウ濃度によって決まる触媒の速度定数比率である。

【0079】

操作温度を 343 から、357、371 と高くするほど、相対容積活性が増大していることに注目されたい。これらのデータは、精製用標準触媒と比較して、操作条件が厳しくなるほど本発明の触媒活性が向上することを示している。

【0080】

実施例 9

この実施例は、本発明の触媒を予想される操作条件に適合させることができることを示す。

20

【0081】

触媒 A、触媒 B および通常の手段で製造した精製用標準触媒（「標準」）を、それぞれ、試験タイプ D、E₁ および E₂ にかけた。試験タイプ D の原料はあまり高くなかった窒素を (196 wppm) を含有していたが、試験タイプ E₁ および E₂ の原料は高い窒素含有量を有していた (760 wppm)。

【0082】

この実施例は、本発明の触媒 A の性能を、より高い濃度のカーメネトサイトを有する前駆材料で調製した触媒 B の性能と対比する。このカーメネトサイトの増大は、熟成ステップの際の温度と濃度をともに増大させることによって、もたらされた。このように熟成を強化すると、カーメネトサイトの濃度が高くなり結晶子径が大きくなつた。カーメネトサイトの変化について、最終触媒の細孔構造は著しい変化を受けた。その場合、改変した触媒は、ただ 1 種の軽油の水素化脱硫時の温度増大に対して、全く異なる応答を示した。このことを、表 7 に示す以下の試験結果にみることができる。

30

【0083】

【表8】

表 7

触媒	試験タイプ					
	D		E ₁		E ₂	
	RVA-HDS (1)	S _{生成物}	RVA-HDS (1)	S _{生成物}	RVA-HDS (1)	S _{生成物}
標準	100	224	100	313	100	51
A	123	159	121	234	100	55
B	130	143	128	213	131	34

40

- (1) 相対容積活性 (RVA) は、生成物中のイオウ濃度によって決まる触媒の速度定数比率である。

【0084】

50

この表には、3つの触媒を、最小限の記載量で列挙する。工業標準比較触媒と、前駆材料中のカーネットサイト濃度がかなり低くなるように調製した触媒である触媒Aと、前駆材料中に高濃度のカーネットサイトを示す触媒である触媒Bである。この場合、試験タイプDおよびEに記したように、各触媒を残りの触媒と一緒に、一定の温度および圧力で、直留/ライトサイクルの2種の軽油ブレンドを使用して試験した。G₁およびG₂。

【0085】

試験タイプDでは、本発明の両触媒は標準触媒より活性が高く、カーネットサイトの多い方の触媒は、他方の少ない触媒よりわずかに活性が良好である(130対123 RVA)。同様の結果が試験タイプE₁でも得られる。しかし、試験タイプE₂では、3つの触媒に対する処理条件が変わると、カーネットサイトが高濃度のものは性能の高さを保っているが、低濃度のものは性能が劣ることに注目すべきである。

10

【0086】

特別の理論に拘泥するものではないが、カーネットサイトの多い材料で調製した触媒は、通常どおり調製した触媒より、触媒の単位容積当たりの活性部位をより多く有すると考えられる。上記の実施例では、本発明の2つの触媒は、試験タイプE₂の際の温度増大に対して、異なる応答を示した。試験タイプEの供給原料は、主に窒素含有分子の濃度が、試験タイプDの軽油とは異なっていた。

【0087】

圧力が低く水素処理速度が低いこれらの試験条件下では、窒素含有分子の除去は全く不完全である。さらに未転化の窒素含有分子は、軽油の部分的(不完全)水素化脱窒の際に水素化された(塩基性)窒素分子となる。こうした分子は、触媒上のより酸性の部位に吸着することによって、脱硫触媒の活性を低下させることが知られている。したがって、窒素含有分子(触媒B)をより多く除去し、利用可能なHDS部位をより多く有する触媒が、残留する窒素含有分子の「動的汚染効果」を弱め、それによって、触媒中でより高い水素化脱硫活性を維持することになることを提案するのが妥当である。従ってこれらのデータは、本発明の触媒が、供給原料中の窒素含有分子の様々な濃度に応じて、最適の性能になるよう合わせられることを示している。

20

【0088】

実施例10

この実施例は、シリカ-アルミナ中に「十分」なシリカ濃度で調製した触媒と、シリカ-アルミナ担持中に「ぎりぎり足りる」シリカ濃度で調製した触媒の性能を比較する。触媒D-2を、触媒D-3および通常の手段で製造した精製用標準触媒(「標準」)と、標準試験の試験タイプFで比較する。

30

【0089】

【表9】

表 8

触媒	S _{生成物} 、wppm	RVA (1)
標準	212	100
D-2	117	140
D-3	161	117

40

(1) 相対容積活性(RVA)は、生成物中のイオウ濃度によって決まる触媒の速度定数比率である。

【0090】

この試験は、ぎりぎり足りるシリカを含む出発物質を、本発明の触媒調製手順で使用すると、標準精製触媒より効果的であるが、シリカ-アルミナ担体中に十分なシリカを有する触媒である触媒D-2ほどは活性でない触媒、すなわち、触媒D-3ができる事を示している。

50

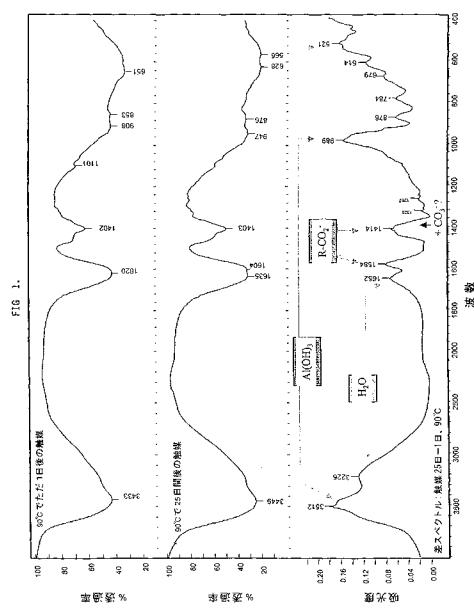
【図面の簡単な説明】

【図1】 90℃で1日間および25日間熟成した本発明の三水酸化アルミニウムのFTIRスペクトル、および25日間熟成材料のスペクトルから1日間熟成した材料のスペクトルを差し引いたFTIRスペクトルを示す図である。

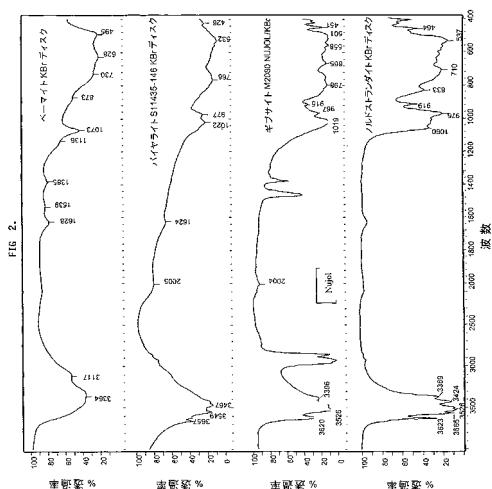
【図2】 ベーマイト、バイヤライト、ギブサイトおよびノルドストランダイトのFTIRスペクトルを示す図である。

【図3】 90℃で25日間熟成したサンプルの、22時間走査X線回折パターンを示す図である。

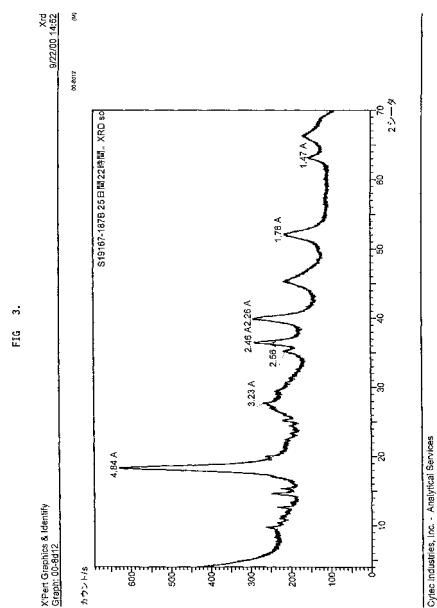
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(74)代理人 100124855

弁理士 坪倉 道明

(72)発明者 カルザース , ジエイムズ・ドナルド

アメリカ合衆国、コネチカット・06430、フェアフィールド、オークウッド・ドライブ・32
1

(72)発明者 カメネツキー , エドワルド・アルベルト

アメリカ合衆国、コネチカット・06906、スタンフォード、フェアモント・アベニュー・38

(72)発明者 アコーン , ピーター・ジョン

アメリカ合衆国、コネチカット・06430、フェアフィールド、サスコ・ヒル・テラス・112

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 米国特許第05435986(US, A)

国際公開第95/031280(WO, A1)

特開平04-227847(JP, A)

米国特許第05877106(US, A)

特開平07-315832(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01F1/00-17/00

B01D53/86-53/96

B01J21/00-38/74

Science Direct

JSTPlus(JDreamII)