(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2004 年3 月4 日 (04.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/018097 A1

(51) 国際特許分類[7]: B01J 31/34, 37/08, 37/34, C01G 45/08

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010457

(22) 国際出願日: 2003 年8 月19 日 (19.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-239745 2002 年8 月20 日 (20.08.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都 千代田区 霞ヶ関１丁目３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 葭村 雄二 (YOSHIMURA,Yuji) [JP/JP]; 〒305-8565 茨城県 つくば市 東１－１－１ 中央第５ 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 鳥羽 誠 (TOBA,Makoto) [JP/JP]; 〒305-8565 茨城県 つくば市 東１－１－１ 中央第５ 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 佐藤 利夫 (SATO,Toshio) [JP/JP]; 〒305-8565 茨城県 つくば市 東１－１－１ 中央第５ 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領 の際には再公開される。

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

WO 2004/018097 A1

(54) Title: CATALYST FOR HYDRODESULFURIZATION OF HYDROCARBON

(54) 発明の名称: 炭化水素の水素化脱硫触媒

(57) Abstract: An impregnant solution for hydrocarbon hydrodesulfurization catalysts which comprises at least one Group 6 metal of the Periodic Table, at least one Group 8 metal of the Periodic Table, and/or a phosphorus compound, and a sugar derivative; and a catalyst for the hydrodesulfurization of hydrocarbons which is obtained by impregnating a support with the impregnant solution and then drying the impregnation. The impregnant solution is stable over a wide pH range. The hydrodesulfurization catalyst has excellent hydrodesulfurization performance, especially in the desulfurization of compounds difficult to desulfurize. It is inhibited from functioning to hydrogenate unsaturated hydrocarbons and does not cause the isomerization/decomposition attributable to the function of solid acids. The catalyst is hence extremely useful as a catalyst for the superdeep hydrodesulfurization of gas-oil fractions, etc.

[続葉有]

(57) 要約:

本発明は、周期表第６族金属の少なくとも１種、周期表第８族金属の少なくとも１種、及び／又はリン化合物、及び糖誘導体からなる炭化水素の水素化脱硫触媒用含浸溶液と、その含浸溶液を担体に含浸させた後、乾燥することにより得られる炭化水素の水素化脱硫触媒である。

本発明の含浸溶液は広いｐＨ範囲に亘って安定である。また、本発明の水素化脱硫触媒は、水素化脱硫性能、特に難脱硫化合物の脱硫性能に優れ、かつ不飽和炭化水素の水素化機能が抑制され、固体酸機能による異性化・分解を生じないので、軽油留分などの超深度脱硫レベルの水素化脱硫に用いる触媒として極めて有用なものである。

明細書

# 炭化水素の水素化脱硫触媒

## 技術分野

本発明は、軽油などの炭化水素を水素化脱硫処理しこれに含まれる硫黄を低減させるために用いられる炭化水素の水素化脱硫触媒に関し、更に詳しくは、高い脱硫活性を有する水素化脱硫触媒の調製に好適に使用される該触媒用含浸溶液及びこのものから得られる炭化水素の水素化脱硫触媒に関する。

## 背景技術

従来、ディーゼルエンジンは、良燃費、耐久性や信頼性、低$CO_2$排出の理由から商用車に多く用いられてきた。しかし、ディーゼル排ガスの都市部や道路沿岸域の大気汚染に及ぼす影響は益々深刻になっている。排ガス中の粒子状物質(パティキュレート　マター（PM））等の汚染物質を低減する方策としてエンジンの改良や排ガスの後処理技術が鋭意検討されているが、ディーゼル排ガスのPM低減にはディーゼル排ガス微粒子除去装置（ディーゼルパティキュレートフィルター（DPF））の装着が有効とされている。しかし、DPFに用いられている貴金属触媒の硫黄被毒を抑制するためには、軽油中の硫黄量の大幅な低減が必要とされている。このため、軽油中の硫黄分の低減を可能にする高性能触媒の開発は重要な課題となってきている。

ところで、水素化処理を行う炭化水素が軽油である場合、硫黄分を５００ｐｐｍレベルとする従来の深度脱硫であれば、現在の脱硫技術での達成は比較的容易であるが、５０ｐｐｍ以下の超深度脱硫レベルでは、４，６－ジメチルジベンゾチオフェンをはじめとする従来の水素化脱硫触媒では脱硫が困難な化合物(以下、「難脱硫化合物」ともいう）の効率的な脱硫が求められる。しかし、これらの難脱硫化合物の脱硫はアルキル置換基による立体障害が大きく、従来の脱硫触媒では対応が困難であることから、特にこれらの難脱硫化合物の脱硫に優れた性能を有する触媒が求められる。

このような問題点を解消するための炭化水素の水素化脱硫触媒については、従来、アルミナ、シリカ、ゼオライトなどの多孔性金属酸化物に、モリブデン、

タングステンといった周期表第６族金属、コバルト、ニッケルといった周期表第８族金属、及び／又はリン化合物からなる含浸溶液を調製し、これを酸化物形態で担持した後、予備硫化処理して活性化した硫化物触媒が多く用いられている。

しかし、前記金属塩を溶解した含浸溶液またはアンモニア等でｐＨを調整した金属塩含有の含浸溶液は短時間の放置で沈殿が析出しやすく、活性成分が担体上に均一に含浸担持できないという問題点があった。

これらの問題点を改善するために、含浸溶液の安定化剤として、クエン酸（例えば特開昭５９－６９１４７）、リンゴ酸（例えば特開昭５９－１０２４４２）、エチレンジアミン四酢酸（例えば特開平１０－５００８９１，ＥＰ０１８１０３５Ｂ１）、ニトリロ三酢酸（例えば特開平７－３２８４４９，ＥＰ０１８１０３５Ｂ１）などのキレート剤を用いた硫化物触媒の使用が検討されている。

しかし、このようなキレート剤を用いた含浸溶液は、酸性領域においては良好な安定性を示すものの、中性あるいはアルカリ条件下になるとその安定性が悪くなり、沈殿を生じるケースが多くなり、広い範囲のｐＨ領域に亘って必ずしも安定な溶液を形成しないという問題がある。このため、金属塩を多孔性無機酸化物に担持した後、ヒドロキシカルボン酸のみを錯化剤として添加する方法（特開平４－１５６９４８）も開示されている。

また、硫化物触媒は脱硫性能とともに通常水素化性能をも有するため、脱硫反応に必要な水素に加えて原料油中に含まれる芳香族化合物等の不飽和炭化水素の水素化反応にも水素が消費されるので、芳香族の水素化が必要ない場合、水素化を抑え、水素消費量を低減する必要があるが、上記キレート化剤を用いた触媒はこの水素化抑制効果が不十分であった。

さらに、硫化物触媒では、モリブデンやタングステンの硫化物層のエッジ部位で反応が起こるため、担体上の硫化物層の積層度が増す程、しかもモリブデンやタングステンの硫化物層のシートサイズが小さく高分散する程、難脱硫性硫黄化合物のアルキル置換基による立体障害をうけにくくなり、活性が高くなるとされているが、脱硫性能の更なる向上が求められていた。

発明の開示

本発明の目的は、このような従来技術の問題点を克服するためになされたものであって、水素化脱硫されにくい難脱硫化合物の脱硫性能に優れ、かつ芳香族化合物等の不飽和炭化水素の水素化機能が抑制された炭化水素の水素化脱硫触媒の調製に好適であり、かつ広いｐＨ範囲に亘って安定な含浸溶液およびこのものから得られる上記のような触媒活性に優れた炭化水素の水素化脱硫触媒を提供することにある。

本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意研究した結果、周期表第６族金属の少なくとも１種の金属化合物、周期表第８族金属の少なくとも１種の金属化合物、及び／又はリン化合物を糖誘導体の存在下に溶解した含浸溶液が、難脱硫化合物の脱硫性能に優れ、かつ不飽和炭化水素の水素化機能が抑制された水素化脱硫触媒を与えることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によれば、以下の発明が提供される。

（１）周期表第６族金属の少なくとも一種の金属化合物、周期表第８族金属の少なくとも一種の金属化合物及び糖誘導体を含有する炭化水素の水素化脱硫触媒用含浸溶液。

（２）更にリン化合物を含有することを特徴とする上記（１）に記載の水素化脱硫触媒用含浸溶液。

（３）上記（１）又は（２）に記載の含浸溶液を担体に含浸させた後、乾燥することにより得られる炭化水素の水素化脱硫触媒。

（４）乾燥後更に加熱焼成することにより得られる上記（３）に記載の炭化水素の水素化脱硫触媒。

（５）担体が多孔性金属酸化物であることを特徴とする上記（３）又は（４）に記載の炭化水素の水素化脱硫触媒。

（６）乾燥がマイクロ波の照射下で行われることを特徴とする上記（３）乃至（５）何れかに記載の炭化水素の水素化脱硫触媒。

（７）マイクロ波の周波数が２．４５ＧＨｚであることを特徴とする上記（６）に記載の炭化水素の水素化脱硫触媒。

（８）炭化水素が軽油であることを特徴とする上記（３）乃至（７）何れかに記

載の炭化水素の水素化脱硫触媒。

（９）不飽和炭化水素の水素化を抑制し、選択的に脱硫を行うことができる上記（３）乃至（８）何れかに記載の炭化水素の水素化脱硫触媒。

発明を実施するための最良の形態

本発明の炭化水素の水素化脱硫触媒用含浸溶液は、周期表第６族金属の少なくとも一種の金属化合物、周期表第８族金属の少なくとも一種の金属化合物及び／又はリン化合物及び糖誘導体を含有することを特徴としている。

周期表第６族金属としては、クロム、モリブデン、タングステンなどが１種又は複数種で用いられる。担持溶液に導入する化合物の形態としては、たとえば酸化クロム、酸化モリブデン、酸化タングステンなどの金属酸化物の他に、ハロゲン化物、硫酸塩、有機酸塩などの金属塩を使用することができるが、不要成分の触媒中への残留や後の焼成処理工程での排出ガスを考慮すると金属酸化物又は有機酸塩を用いるのが特に好ましい。

周期表第６族金属の合計含有量は、触媒重量に対し、酸化物として５～３５重量％、特には１０～３０重量％が好ましい。５重量％以下ではモリブデンやタングステン硫化物層の積層化がほとんど行われないため十分な脱硫活性が得られず、また３５重量％を越えると担体表面における金属の分散性が飽和して活性な硫化物層のエッジ部分の露出量がむしろ減少するため、これ以上の触媒活性向上が得られない。

周期表第８族金属としては、鉄、コバルト、ニッケルなどが１種又は複数種で用いられる。担持溶液に導入する化合物の形態としては、たとえば硝酸塩、ハロゲン化物、硫酸塩、炭酸塩、水酸化物、有機酸塩などの金属塩を使用することができるが、不要成分の触媒中への残留や後の焼成処理工程での排出ガスを考慮すると金属酸化物、水酸化物又は有機酸塩を用いるのが特に好ましい。

周期表第８族金属の合計含有量は、触媒重量に対し、酸化物として０．５～１２重量％、特には１～１０重量％が好ましく、周期表第６族金属に対する含有量が金属モル比で２５～７５モル％であることが特に好ましい。

リン化合物としては、リン酸二水素アンモニウム（結合手数＝１）、リン酸水

素二アンモニウム（結合手数＝２）、トリメタリン酸（結合手数＝３）、ピロリン酸（結合手数＝４）、トリポリリン酸（結合手数＝５）を用いることができるが、後述の有機酸との安定な錯体形成の面からリン酸二水素アンモニウムの利用が特に好ましい。リンの量は触媒重量に対し、金属基準で０．５～１０重量％、特には１～５重量％が特に好ましく、周期表第６族金属に対する含有量が金属モル比で３０～２００モル％であることが特に好ましい。

本発明においては、これらの金属成分を均一に安定に溶解させるために、金属成分に容易に配位して安定な複合錯体を形成する、多座配位子である糖誘導体を用いる。

本発明でいう、糖誘導体とは、糖類を酸化、還元、エステル化などの官能基化した化合物をさし、化合物中に配位子として作用するカルボキシル基を1個以上、かつアルコール基（アルコール性水酸基）を3個以上含有するものを意味する。

このような糖誘導体としては、たとえばグルコン酸やマンノン酸などのアルドン酸類（カルボキシル基が1個、アルコール基が5個）や糖酸、マンノ糖酸、粘液酸などの糖酸類（カルボキシル基が2個、アルコール基が4個）及びグルクウロン酸、ガラクトウロン酸などのウロン酸類（カルボキシル基が1個、アルコール基が4個)など分子内に多価アルコールとカルボキシル基をともに有する構造のものなどを挙げることができる。

糖誘導体は単独でも２種以上併用してもよい。このような特定の多座配位子を用いることにより安定かつ高い均一性を有する担持溶液を得ることができる。

本発明に用いる担持溶液中の糖誘導体の濃度は、使用する金属化合物の種類やそれらの使用量により異なるので一概に規定できないが、糖誘導体の量が周期表第８族金属量に対しモル比で３０～２００モル％、特には５０～１５０モル％が好ましい。

本発明で使用する担体は特に制約されないが、アルミナ、シリカ、ボリア、チタニア、ジルコニア、ゼオライトといった多孔性金属酸化物の少なくとも１種を主なる成分として含有し、好ましくは１種の金属酸化物が３０重量％以上、特には５０重量％以上含まれているものが好ましい。

担体としては、例えば、アルミナにはα-アルミナ、β-アルミナ、γ-アルミナ、

δ-アルミナ、η-アルミナなどの結晶形態を有するアルミナの他に、非晶質（アモルファス）のアルミナを挙げることができる。

担体の比表面積、細孔容積、及び平均細孔半径は特に制限されないが、比表面積は１０～６００$m^2$／ｇが好ましく、特に好ましくは５０～５００$m^2$／ｇのものが用いられる。１０$m^2$／ｇ未満のものは他金属成分の分散性に乏しく、好適な脱硫性能が得られない。また、６００$m^2$／ｇを越えるものは、孔径の微小化を伴い反応物の拡散性が劣るために好ましくない。細孔容積は０．２ｃｃ／ｇ以上が好ましく、特に０．３～１．０ｃｃ／ｇのものが好ましい。細孔半径は処理の対象とする油種により好ましいものを選択することができる。例えば軽油留分の水素化脱硫処理では、平均細孔直径が６０～１２０Åにあるものが好ましい。

本発明に係る水素化脱硫触媒は、上記担持溶液を前記担体に含浸することによって所定の金属成分を導入した後、乾燥し、必要に応じ加熱焼成することによって製造することができる。

この場合、担持溶液と担体を含浸する操作は担持溶液と担体を接触させる方法であれば操作の方式及び条件を問わない。たとえば、公知の含浸方法、たとえば含浸法、湿式吸着法、湿式混練法、スプレー法、塗布法、浸漬法など、あるいはこれらの組み合わせ法などが利用できる。

乾燥方法も特に限定されるものではないが、前記担体に担持溶液を含浸して得られた物（以下、含浸品ということがある）にマイクロ波を照射して水分を蒸発させて乾燥することが好ましい。

マイクロ波としては、通常、周波数にして１ＧＨｚ～１０００ＧＨｚの範囲であるが、好ましくは１ＧＨｚ～１０ＧＨｚである。特に、２．４５ＧＨｚの周波数は、家庭で使用されている電子レンジのマイクロ波と同じで水分子が共振して加熱されるので特に好適である。

また、マイクロ波の照射は、含浸品の水分量が照射前の水分量よりも２０ｗｔ％以上、好ましくは４０ｗｔ％以上、更に好ましくは５０～１００ｗｔ％減少するようにマイクロ波の強さおよび照射時間を調節するのが望ましい。

従来の乾燥方法は、前記の含浸品に熱を加えて乾燥するため、含浸品の表面が最初に加熱され内部よりも表面部の方が最初は温度が高くなる。そのため、含浸

品の内部から外表面へ水の移動が起こり、水の移動に伴って水素化活性成分が外表面に移動するため、水素化活性成分の分散状態が不均一になり、必ずしも十分な触媒性能が発揮されない場合も多い。

これに対して、前記の含浸品にマイクロ波を照射すると含浸品に含まれる水分子がマイクロ波により高速回転し、摩擦熱が生じ含浸品全体の温度が上昇するため、内部と表面部で温度差を生じない。このため、含浸品の内部から外表面への水の移動が少なく、水素化活性成分が均一に分散した状態で担持される。

また、本発明においては、前記の含浸品にマイクロ波を照射した後、所望により、更に通常の方法で加熱乾燥して触媒を調製することもできる。このようにマイクロ波を照射し水分が減少された含浸品は焼成工程を経ずにそのまま水素化脱硫触媒として用いることができる。

更に、本発明においては前記乾燥後、通常の加熱焼成方法、例えば２００～６００℃の温度で０．１～１０時間焼成して水素化脱硫触媒を得ることもできる。

本発明で得られる水素化脱硫触媒は、そのまま所定の触媒又は触媒成分の一部として利用することができるが、必要に応じて成形、粉砕等の処理を施すこともできる。また必要に応じて、種々の前処理を行ってから用いることもできる。この前処理は公知の方法、たとえば水素などの還元剤を用いた還元処理や硫化水素などの硫化剤を用いた予備硫化処理などが挙げられる。

本発明に係る水素化脱硫触媒の形状は特に限定されるものではなく、粉末状、円柱状、球状、葉状、ハニカム状など、使用目的や使用条件に応じて適宜選択することができるが、固定床反応装置では円柱状、球状、葉状、ハニカム状といった定形で用いられるのが好ましい。

本発明の触媒が適用される水素化脱硫処理の対象油は、特に制限されるものではないが、直留軽油、脱硫処理後軽油、水素化処理軽油、接触分解軽油、熱分解軽油、減圧蒸留軽油などの、沸点範囲が１５０～４５０℃、含有硫黄分が２重量％以下の軽油留分が最も適している。

本発明で得られる水素化脱硫触媒は、特に、軽油留分の超深度脱硫、具体的には５％留出温度が２００℃以上、９５％留出温度が４００℃以下の軽油留分を硫黄分５０ｐｐｍ以下に水素化脱硫する触媒としては好ましく用いられる。

実施例

以下に実施例を示し本発明を説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

実施例１（触媒の調製）

（１）担体の調製

触媒の調製に当たり担体として、多孔性無機酸化物であるγ-アルミナ〔触媒化成工業（株）製〕を用いた。該担体の表面積は１９５$m^2$／ｇ及び細孔容積は０．８０ｃ$m^3$／ｇである。

（２）含浸溶液の調製

１リットルビーカーに水８００ｍＬ、三酸化モリブデン６４．０ｇを加え、９６℃で１０時間攪拌した。次いで塩基性炭酸ニッケル２７．８ｇ加え、９３℃で５時間攪拌した。この混合物を７５℃まで冷却し、５０％濃度のグルコン酸水溶液１０２．６ｇ（グルコン酸／ニッケル＝１．２／１（ｍｏｌ／ｍｏｌ））を加えて同温で５時間攪拌した。得られた溶液を１５０ｍＬまで濃縮して含浸溶液とした。

（３）含浸

（１）のγ-アルミナに、（２）で調製したＮｉ－Ｍｏ－グルコン酸混合物水溶液を含浸法により担持させた。即ち、前記含浸水溶液１６ｍＬに純水０．８ｍＬを加えて調製したＮｉ－Ｍｏ－グルコン酸混合水溶液をγ-アルミナ２０ｇに含浸させた。次いで、この含浸品を２．４５ＧＨｚの周波数を持つマイクロ波を１０分間照射し、水分の９８重量％を蒸発させて乾燥させた。乾燥後、粉砕して粒径を３００～７１０ミクロンに揃えて触媒Ａを調製した。

実施例２

実施例１の方法により調製したマイクロ波乾燥品を、更に４７０℃で３時間、空気中で焼成し、粉砕して粒径を３００～７１０ミクロンに揃えて触媒Ｂを調製した。

比較例１

実施例１のγ-アルミナを用い、含浸溶液の調製にクエン酸を用いたほかは、同様の操作により触媒を調製した。即ち、１リットルビーカーに水８００ｍＬ、三酸化モリブデン６４．０ｇを加え、９６℃で１０時間攪拌した。次いで塩基性炭酸

ニッケル２７．８ｇ加え、９３℃で５時間攪拌した。この混合物を７５℃まで冷却し、クエン酸５４ｇ（クエン酸／ニッケル＝１．２／１（ｍｏｌ／ｍｏｌ））を加えて同温で５時間攪拌した。得られた溶液を１５０ｍＬまで濃縮して含浸溶液とした。前記含浸溶液１６ｍＬに更に純水０．８ｍＬを加えて調製したＮｉ－Ｍｏ－クエン酸混合水溶液をγ-アルミナ２０ｇに含浸させた。次いで、この含浸品を２．４５ＧＨｚの周波数を持つマイクロ波を１０分間照射し、水分の９８重量％を蒸発させて乾燥させた。乾燥後、粉砕して粒径を３００～７１０ミクロンに揃えて触媒Ｃを調製した。

実施例３

実施例１に従い得られた含浸液水溶液１６ｍＬに、更に純水０．８ｍＬとリン酸二水素アンモニウム１．３６ｇを加えて溶解させ調製したＮｉ－Ｍｏ－Ｐ－グルコン酸混合水溶液をγ-アルミナ２０ｇに含浸させた。次いで、この含浸品を２．４５ＧＨｚの周波数を持つマイクロ波を１０分間照射し、水分の９８重量％を蒸発させて乾燥させた。乾燥後、粉砕して粒径を３００～７１０ミクロンに揃えて触媒Ｄを調製した。

比較例２

比較例１に従い得られた含浸液水溶液１６ｍＬに、更に純水０．８ｍＬとリン酸二水素アンモニウム１．３６ｇを加えて溶解させ調製したＮｉ－Ｍｏ－Ｐ－クエン酸混合水溶液をγ-アルミナ２０ｇに含浸させた。次いで、この含浸品を２．４５ＧＨｚの周波数を持つマイクロ波を１０分間照射し、水分の９８重量％を蒸発させて乾燥させた。乾燥後、粉砕して粒径を３００～７１０ミクロンに揃えて触媒Ｅを調製した。

（触媒の評価）

実施例１、２及び比較例１で調製した触媒Ａ、Ｂ、Ｃを用いて硫黄及び窒素化合物を含む芳香族炭化水素油の水素化脱硫活性と水素化活性を評価した。触媒は反応管に充填した後、５％硫化水素／９５％水素混合気流中、３６０℃で３時間予備還元硫化処理を行い反応に用いた。水素化脱硫活性と水素化活性の評価のための反応は、４，６－ジメチルジベンゾチオフェン（硫黄として300ppm）／n-ブチルアミン（窒素として20ppm）／テトラリン（芳香族成分；３０％）／n-ヘキサデ

カン（約７０％）混合油を用い、反応温度３２０℃、反応圧３．９ＭＰａ、ＷＨＳＶ＝１６$h^{-1}$、水素／油＝５００Ｎリットル（０℃，１気圧換算の標準状態基準）／リットルの条件で行った。４，６－ジメチルジベンゾチオフェンの脱硫活性は硫黄の元素分析による濃度測定により、テトラリンの水素化活性及び生成物であるデカリン及びその異性化生成物はガスクロマトグラフィーによりそれぞれ分析定量した。

反応開始５０時間後の反応結果を表１に示す。表１に示すように、本発明の実施例である触媒Ａは、実施例２の触媒Ｂに比べ高い脱硫性能を示しており、しかも芳香族であるテトラリンの水素化活性も約半分となっており、従来用いている焼成工程を回避することにより、高い脱硫選択性が得られることがわかった。一方、触媒Ａでは実施例２の触媒Ｂで見られたデカリン異性体の生成がなく、触媒の固体酸性が発現していないことが特徴的である。触媒Ａは、比較例１のクエン酸を錯化剤として用い、マイクロ波を利用して乾燥した触媒Ｃに比べ、脱硫活性及び芳香族であるテトラリンの水素化活性も高く、高活性であることがわかる。脱硫機能に加え、芳香族の水素化や異性化・分解機能の賦与が望まれる場合は、実施例２で示したように、マイクロ波乾燥品を焼成することが望ましい。

表１

| | 実施例１（触媒Ａ） | 実施例２（触媒Ｂ） | 比較例１（触媒Ｃ） |
|---|---|---|---|
| 触媒種 | $NiMo/Al_2O_3$触媒 | $NiMo/Al_2O_3$触媒 | $NiMo/Al_2O_3$触媒 |
| 錯化剤 | グルコン酸 | グルコン酸 | クエン酸 |
| 乾燥・焼成 | マイクロ波乾燥 | マイクロ波乾燥＋空気焼成 | マイクロ波乾燥 |
| 脱硫率（％） | 78.0 | 67.0 | 73.0 |
| テトラリンの転化率（％） | 7.0 | 15.0 | 7.0 |
| デカリン異性体収率（％） | 0 | ＜1 | 0 |

実施例１及び比較例１で調製した触媒Ａ、Ｃを用いて石油系直留軽油の水素化脱硫活性を評価した。触媒は反応管に充填した後、５％硫化水素／９５％水素混

合気流中、３６０℃で３時間予備硫化処理を行い反応に用いた。水素化脱硫活性評価に用いた石油系直留軽油の性状を表2に示す。

表2

| 性　　状 | 直留軽油 |
|---|---|
| 密度 (g/cm$^3$ at 15℃) | 0.8506 |
| 硫黄量 (%) | 1.11 |
| 窒素量 (ppm) | 105 |
| 沸点分布 (℃) | |
| IBP (初留温度) | 218 |
| 10%留出温度 | 269 |
| 50%留出温度 | 302 |
| 90%留出温度 | 349 |
| END (終点温度) | 379 |
| 芳香族 (wt%) | |
| 単環 | 19.2 |
| ２環 | 11.3 |
| ３環以上 | 2.5 |
| 全芳香族 | 33.0 |

水素化処理の反応温度は３４０℃、反応圧＝４．９ＭＰａ、ＬＨＳＶ＝１．５$h^{-1}$、水素／油供給比＝２５０Ｎリットル（０℃，１気圧換算の標準状態基準）／リットルの条件で行った。石油系直留軽油及び生成油中の硫黄量は元素分析（酸化分解-紫外蛍光法）により定量し、脱硫活性を求めた。

反応開始５０時間後の反応結果を表３に示す。

表3

| | 実施例1（触媒Ａ） | 比較例１（触媒Ｃ） |
|---|---|---|
| 触媒種 | $NiMo/Al_2O_3$触媒 | $NiMo/Al_2O_3$触媒 |
| 錯化剤 | グルコン酸 | クエン酸 |
| 乾燥・焼成 | マイクロ波乾燥 | マイクロ波乾燥 |
| 反応温度（℃） | 340 | 340 |
| 生成油中の硫黄量（ppm） | 39 | 61 |
| 脱硫率（％） | 99.65 | 99.45 |

表３から、触媒Ａは、比較例１のクエン酸を錯化剤として用い、マイクロ波を利用して乾燥した触媒Ｃに比べ、表1に示したモデル炭化水素油を用いた実験結果と同様に、高い脱硫活性を有していることがわかる。

（担持溶液の安定性）

実施例１及び比較例１で得られた含浸溶液のｐＨ（アンモニア水溶液を添加してｐＨを調整）に対する安定度を表4に示す。実施例１の担持溶液は、比較例１の担持溶液に比べて安定なｐＨの範囲が広く、安定な含浸液が得られることがわかる。

表4

| pH | 実施例１（グルコン酸） | 比較例１（クエン酸） |
|---|---|---|
| 2 | 黒緑色透明溶液 | 緑色透明溶液 |
| 3 | 黒緑色透明溶液 | 緑色透明溶液 |
| 4 | 緑色透明溶液 | 緑色透明溶液 |
| 5 | 緑色透明溶液 | 緑色透明溶液 |
| 6 | 茶色透明溶液 | 緑色透明溶液 |
| 8 | 茶色透明溶液 | 沈殿あり |
| 9 | こげ茶色透明溶液 | ― |
| 10 | こげ茶色透明溶液 | ― |

（触媒の評価）

実施例３及び比較例２で調製したリン化合物を添加した触媒Ｄ、Ｅを用いて硫黄及び窒素化合物を含む芳香族炭化水素油の水素化脱硫活性と水素化活性を評価した。触媒は反応管に充填した後、５％硫化水素／９５％水素混合気流中、３６０℃で３時間予備還元硫化処理を行い反応に用いた。水素化脱硫活性と水素化活性の評価のための反応は、４，６－ジメチルジベンゾチオフェン（硫黄として300ppm）／n-ブチルアミン（窒素として20ppm）／テトラリン（芳香族成分；３０％）／n-ヘキサデカン（約７０％）混合油を用い、反応温度３２０℃、反応圧３．９ＭＰａ、ＷＨＳＶ＝１６$h^{-1}$、水素／油＝５００Ｎリットル（０℃，１気圧換算の標準状態基準）／リットルの条件で行った。４，６－ジメチルジベンゾチオフェンの脱硫活性は硫黄の元素分析による濃度測定により、テトラリンの水素化活性及び生成物であるデカリン及びその異性化生成物はガスクロマトグラフィーによりそれぞれ分析定量した。

反応開始５０時間後の反応結果を表5に示す。表5に示すように、本発明の実施例３で示した触媒Ｄは、クエン酸を錯化剤として用いた比較例２の触媒Ｅよりも高い脱硫活性を有している。また、表１との比較によりリンの添加により脱

硫活性が向上するのに対し、芳香族化合物であるテトラリンの水素化活性は逆に低下しており、脱硫選択性が向上することがわかる。

表5

| | 実施例３（触媒Ｄ） | 比較例２（触媒Ｅ） |
|---|---|---|
| 触媒種 | $NiMoP/Al_2O_3$触媒 | $NiMoP/Al_2O_3$触媒 |
| 錯化剤 | グルコン酸 | クエン酸 |
| 乾燥・焼成 | マイクロ波乾燥 | マイクロ波乾燥 |
| 脱硫率（％） | 83.0 | 78.0 |
| テトラリンの転化率（％） | 6.0 | 6.0 |
| デカリン異性体収率（％） | 0 | 0 |

実施例３及び比較例２で調製したリン化合物を添加した触媒Ｄ、Ｅを用いて石油系直留軽油の水素化脱硫活性を評価した。触媒は反応管に充填した後、５％硫化水素／９５％水素混合気流中、３６０℃で３時間予備硫化処理を行い反応に用いた。水素化脱硫活性評価には、触媒Ａ、Ｂ及びＣの評価に用いた原料と同一の石油系直留軽油（表2）を用いた。

水素化処理の反応温度は３２０℃及び３４０℃、反応圧＝４．９ＭＰａ、ＬＨＳＶ＝１．５$h^{-1}$、水素／油供給比＝２５０Ｎリットル（０℃，１気圧換算の標準状態基準）／リットルの条件で行った。石油系直留軽油及び生成油中の硫黄量は元素分析（酸化分解-紫外蛍光法）により定量し、脱硫活性を求めた。反応開始５０時間後の反応結果を表6に示す。

表6

| | 実施例３（触媒Ｄ） | | 比較例２（触媒Ｅ） | |
|---|---|---|---|---|
| 触媒種 | $NiMoP/Al_2O_3$触媒 | | $NiMoP/Al_2O_3$触媒 | |
| 錯化剤 | グルコン酸 | | クエン酸 | |
| 乾燥・焼成 | マイクロ波乾燥 | | マイクロ波乾燥 | |
| 反応温度（℃） | 320 | 340 | 320 | 340 |
| 生成油中の硫黄量（ppm） | 21 | 6 | 98 | 29 |
| 脱硫率（％） | 99.81 | 99.95 | 99.12 | 99.74 |

表6に示すように、本発明の実施例３で示した触媒Ｄは、クエン酸を錯化剤として用いた比較例２の触媒Ｅよりも極めて高い脱硫活性を有しており、反応温度＝320℃で軽油中の硫黄量を50ppm以下に低減可能であり、反応温度＝340℃で硫黄量が10ppm以下の超低硫黄軽油（サルファーフリー軽油）の製造が可能である。

（担持溶液の安定性）

実施例３及び比較例２で得られた含浸溶液のｐＨ（アンモニア水溶液を添加してｐＨを調整）に対する安定度を表７に示す。実施例３の担持溶液は、比較例２の担持溶液に比べて安定なｐＨの範囲が広く、安定な含浸液が得られることがわかる。

表7

| | 実施例3（グルコン酸） | 比較例2（クエン酸） |
|---|---|---|
| pH | NiMoP溶液 | NiMoP溶液 |
| 2 | 濃紺色透明溶液 | 濃紺色透明溶液 |
| 3 | 濃紺色透明溶液 | 濃紺色透明溶液 |
| 4 | 濃紺色透明溶液 | 濃紺色透明溶液 |
| 5 | 濃紺色透明溶液 | 濃紺色透明溶液 |
| 6 | 濃紺色透明溶液 | 濃紺色透明溶液 |
| 7 | 濃紺色透明溶液 | 沈殿あり |
| 8 | 濃紺色透明溶液 | － |

産業上の利用可能性

本発明の炭化水素の水素化脱硫触媒用含浸溶液は、周期表第6族金属の少なくとも1種、周期表第8族金属の少なくとも1種、及び／又はリン化合物を含有し、更に糖誘導体から構成されているので、水素化脱硫されにくい難脱硫化合物の脱硫性能に優れ、かつ芳香族化合物等の不飽和炭化水素の水素化機能が抑制された炭化水素の水素化脱硫触媒の調製に好適であり、かつ広いｐＨ範囲に亘って安定な溶液を形成する。したがって、この含浸溶液から調製された水素化脱硫触媒は、水素化脱硫性能、特に難脱硫化合物の脱硫性能に優れ、かつ不飽和炭化水素の水素化機能が抑制され、固体酸機能による異性化・分解を生じない。したがって、軽油留分などの超深度脱硫レベルの水素化脱硫に用いる触媒の性能に極めて有用なものである。

請求の範囲

１．周期表第６族金属の少なくとも一種の金属化合物、周期表第８族金属の少なくとも一種の金属化合物及び糖誘導体を含有する炭化水素の水素化脱硫触媒用含浸溶液。

２．更にリン化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第１項に記載の含浸溶液。

３．請求の範囲第１項又は第２項に記載の含浸溶液を担体に含浸させた後、乾燥することにより得られる炭化水素の水素化脱硫触媒。

４．乾燥後更に加熱焼成することにより得られる請求の範囲第３項に記載の炭化水素の水素化脱硫触媒。

５．担体が多孔性金属酸化物であることを特徴とする請求の範囲第３項又は第４項に記載の炭化水素の水素化脱硫触媒。

６．乾燥がマイクロ波の照射下で行われることを特徴とする請求の範囲第３項乃至第５項何れかに記載の炭化水素の水素化脱硫触媒。

７．マイクロ波の周波数が２．４５ＧＨｚであることを特徴とする請求の範囲第６項に記載の炭化水素の水素化脱硫触媒。

８．炭化水素が軽油であることを特徴とする請求の範囲第３項乃至第７項何れかに記載の炭化水素の水素化脱硫触媒。

９．不飽和炭化水素の水素化を抑制し、選択的に脱硫を行うことができる請求の範囲第３項乃至第８項何れかに記載の炭化水素の水素化脱硫触媒。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10457

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] B01J31/34, 37/08, 37/34, C01G45/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] B01J21/00-38/74, C01G1/00-75/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---|---|---|---|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2003 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2003 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2003 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>Y<br>A | EP 0482818 A1 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.),<br>29 April, 1992 (29.04.92),<br>Claims 1, 2, 5, 8; page 2, lines 34 to 41, 46 to 47<br>& US 5200381 A & JP 04-156949 A | 1-3,5,8-9<br>6-7<br>4 |
| Y | JP 63-240947 A (Nissan Motor Co., Ltd.),<br>06 October, 1988 (06.10.88),<br>Page 3, lower left column, lines 14 to 17<br>(Family: none) | 6-7 |
| Y | JP 09-187662 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.),<br>22 July, 1997 (22.07.97),<br>Par. No. [0028]<br>(Family: none) | 6-7 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 12 December, 2003 (12.12.03) | 24 December, 2003 (24.12.03) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office<br><br>Facsimile No. | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10457

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| E,X<br>E,A | JP 2003-284958 A (Cosmo Sekiyu Kabushiki Kaisha),<br>07 October, 2003 (07.10.03),<br>Claim 5; Par. No. [0019]<br>(Family: none) | 1-3,5,9<br>4,6-8 |
| A | EP 0482817 A1 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.),<br>29 April, 1992 (29.04.92),<br>& US 5232888 A & JP 04-156948 A | 1-9 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／１０４５７

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｂ０１Ｊ３１／３４，３７／０８，３７／３４，Ｃ０１Ｇ４５／０８

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｂ０１Ｊ２１／００－３８／７４，Ｃ０１Ｇ１／００－７５／０４

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２００３年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２００３年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２００３年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

ＣＡＳ　ＯＮＬＩＮＥ

C.　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| X<br>Y<br>A | EP 0482818 A1 (SUMITOMO METAL MINING COMPANY LIMITED) 1992.04.29<br>請求項1,2,5,8,第2頁第34－41行,同頁第46－47行<br>& US 5200381 A & JP 04-156949 A | 1-3,5,8-9<br>6-7<br>4 |
| Y | JP 63-240947 A（日産自動車株式会社）1988.10.06<br>第3頁左上欄第14－17行（ファミリーなし） | 6-7 |
| Y | JP 09-187662 A（松下電器産業株式会社）1997.07.22<br>[0028]段落（ファミリーなし） | 6-7 |

☒ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

| | |
|---|---|
| 国際調査を完了した日<br>１２．１２．０３ | 国際調査報告の発送日<br>24.12.03 |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）<br>郵便番号１００－８９１５<br>東京都千代田区霞が関三丁目４番３号 | 特許庁審査官（権限のある職員）<br>横山　敏志　印　４Ｇ　３３４３<br>電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６ |

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| ＥＸ | JP 2003-284958 A（コスモ石油株式会社）2003.10.07<br>［請求項5］，［0019］段落（ファミリーなし） | 1-3,5,9 |
| ＥＡ | | 4,6-8 |
| Ａ | EP 0482817 A1 (SUMITOMO METAL MINING COMPANY LIMITED)<br>1992.04.29 & US 5232888 A & JP 04-156948 A | 1-9 |