

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-139617

(P2012-139617A)

(43) 公開日 平成24年7月26日(2012.7.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 23/88 (2006.01)	B O 1 J 23/88 M	4 G 1 6 9
C 1 O G 45/08 (2006.01)	C 1 O G 45/08 Z	4 H 1 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2010-292425 (P2010-292425)	(71) 出願人	000190024
(22) 出願日	平成22年12月28日 (2010.12.28)		日揮触媒化成株式会社
			神奈川県川崎市幸区堀川町580番地
		(74) 代理人	100116481
			弁理士 岡本 利郎
		(72) 発明者	堀江 隆久
			福岡県北九州市若松区北湊町13-2 日
			揮触媒化成株式会社北九州事業所内
		(72) 発明者	吉澤 尚幸
			福岡県北九州市若松区北湊町13-2 日
			揮触媒化成株式会社北九州事業所内

最終頁に続く

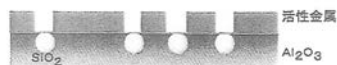
(54) 【発明の名称】炭化水素油の水素化処理触媒及びそれを用いた水素化処理方法

(57) 【要約】

【課題】活性金属を平面的に担持する従来の水素化処理触媒に変えて、担持する活性金属を立体化させて接触の場（反応の場）を広くすることにより水素化精製の反応を効率良く進行させることができる高能率水素化処理方法を提供する。

【解決手段】アルミナを主成分とする担体に周期表の第VIB族金属、第VIIB族金属から選ばれるモリブデン、ニッケル、コバルト等の水素化活性金属に親和性が低いヒュームシリカ、ホワイトカーボン、 α -アルミナ、粘土鉱物等の物質からなる粉体を5～80質量%と水素化活性金属に親和性の大きい α -アルミナを除くアルミナ、シリカーアルミナ、シリカーチタニア、シリカージルコニア等の物質を混合したものを担体とし、この担体に活性金属を含浸することで活性金属を親和性のある物質の近辺により多く集積させて密にするとともに親和性の少ない物質の近辺には活性金属を疎にして担体における活性金属を立体化する。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

担体に水素化活性金属成分を担持してなる水素化処理触媒において、前記担体が、活性金属に対する親和性が低い物質の粉体と、活性金属に対して親和性が高い物質とからなり、しかも、前記粉体が（触媒基準）5～80質量%の範囲で含有されていることを特徴とする炭化水素油の水素化処理触媒。

【請求項 2】

前記粉体は、シリカ、 α -アルミナ、粘土鉱物よりなる群の1種以上の物質であることを特徴とする請求項1記載の炭化水素油の水素化処理触媒。

【請求項 3】

前記粉体の平均粒子径が1mm以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の炭化水素油の水素化処理触媒。

【請求項 4】

前記活性金属に対する親和性が高い物質として、 α -アルミナを除くアルミナ、シリカ-アルミナ、シリカ-チタニア、シリカ-ジルコニアよりなる群の1種以上の多孔性無機酸化物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炭化水素油の水素化処理触媒。

【請求項 5】

水素化活性金属成分が周期表の第VIB族金属、第VII族金属から選ばれた少なくとも1種の金属成分を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の炭化水素油の水素化処理触媒。

【請求項 6】

触媒として請求項1～5のいずれかに記載の炭化水素油の水素化処理触媒を使用することを特徴とする水素化処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、脱メタル活性に優れた炭化水素油の水素化処理触媒及びそれを用いた水素化処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、炭化水素油の水素化処理触媒組成物としては、例えば、アルミナ担体に周期表第VIA族（IUPAC 6族）及び第VII族（IUPAC 8～10族）から選ばれた水素化活性金属成分（以下、単に「活性金属成分」ともいう）を担持した触媒組成物が広く使用されており、炭化水素油の精製において、実装置では、反応塔の前段に脱メタル活性の高い脱メタル触媒を充填し、後段に脱硫活性の高い脱硫触媒を充填して水素化処理する方法が行われている。

一般的に脱メタル触媒としては、バナジウムやニッケルなどを含む分子量の大きいアスファルテンなどを分解するために細孔径の大きい触媒が好適に使用され、脱硫触媒としては細孔直径が90～500Å（9～50nm）程度の細孔の容積が大きい高脱硫活性を示す触媒が使用されている。しかしながら、従来の脱メタル触媒は、触媒の細孔分布の調整によって行われているため脱メタル活性が十分でないという問題がある。また、触媒の寿命が短いために実装置で工業的に使用した場合、後段の脱硫触媒で「バナジウムやニッケルなどを含むアスファルテンなどを多く含む炭化水素油」を水素化処理せねばならず、脱硫触媒は細孔が閉塞されて失活を起こして長期間運転ができないという問題もある。更には、炭化水素油の水素化処理装置の下流に接触分解装置（FCC装置）を有する製油所では、水素化処理生成油を接触分解するので水素化処理装置での脱メタルが十分でない水素化処理生成油中に含まれるバナジウムやニッケル等の金属物質が接触分解触媒（FCC触媒）を被毒して失活させ、接触分解触媒の使用量を増やすことになるので経済的に好ましくない。

10

20

30

40

50

この様な種々の問題を解決するために、最近では炭化水素油の水素化処理触媒を担持する担体の組成や細孔分布をコントロールするについての検討（特許文献1及び2）、或いは、担体に担持される活性金属を担体上に如何に広く効率的に高分散させるか、という観点から、担体と活性金属による活性点の数を多く確保出来るようにすることについても注力されてきている（特許文献3）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2002-186857号公報

【特許文献2】特開平6-134312号公報

【特許文献3】特開2004-344725号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、従来の炭化水素油の水素化処理触媒は、担体に活性金属成分が平面的に担持されているため希望する十分な活性を得ることができなかった。本発明はかかる事情に鑑みてなされたもので、炭化水素油の水素化処理に好適な新規な炭化水素油の水素化処理触媒及びそれを用いた水素化処理方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は上記の課題を解決するものとして、第1の発明によれば、担体に水素化活性金属成分を担持してなる水素化処理触媒において、前記担体が、前記活性金属に対する親和性が低い（親和性がないものも含む）物質の粉体と、前記活性金属に対して親和性が高い物質とからなり、しかも、前記粉体が触媒基準で5～80質量%の範囲で含有されていることを特徴とする炭化水素油の水素化処理触媒を提供する。

第2の発明によれば、前記粉体は、シリカ（例えば、ヒュームシリカ、ホワイトカーボン等）、 α -アルミナ、粘土鉱物（例えば、カオリン等）よりなる群の1種以上の物質であることを特徴とする請求項1記載の炭化水素油の水素化処理触媒を提供する。

第3の発明によれば、前記粉体の平均粒子径が1mm以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の炭化水素油の水素化処理触媒を提供する。

第4の発明によれば、前記活性金属に対する親和性が高い物質として、 α -アルミナを除くアルミナ、シリカーアルミナ、シリカーチタニア、シリカージルコニアよりなる群の1種以上の多孔性無機酸化物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炭化水素油の水素化処理触媒を提供する。

第5の発明によれば、水素化活性金属成分が周期表の第VIB族金属、第VII族金属から選ばれた少なくとも1種の金属成分を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の炭化水素油の水素化処理触媒を提供する。

第6の発明によれば、触媒として請求項1～5のいずれかに記載の炭化水素油の水素化処理触媒を使用することを特徴とする水素化処理方法を提供する。

【発明の効果】

【0006】

本発明は担持する活性金属の分布を局在化（粗密化）させることで活性点と原料油との接触の場（反応の場）を立体的になるため水素化精製の反応を効率良く進行させて高い脱硫及び脱メタル反応を実現できるものである。特に、本発明は一般に活性金属量が少ない触媒系、いわゆる脱メタル触媒や重質な高分子炭化水素や重金属を含有する低品質な原料油を処理する触媒系に有効であるとともに、従来法の水素化処理触媒に比べて脱硫活性は略同等でありながら脱メタル活性が大きく改善されている。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】活性金属がアルミナに均一に担持された従来例のイメージ図である。

10

20

30

40

50

【図 2】本発明の活性金属が立体的に設けられた担体を示すイメージ図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

従来の炭化水素油の水素化処理触媒は図 1 に示されているように触媒成分である活性金属を局在させることなく、担体上に均一に分散させた方が触媒として高活性になると考えられていた。これに対して、本発明は炭化水素油の水素化処理触媒を作製するに際し、担体上に含浸等により担持される活性金属を均一に分散して担体の断面を平面的にするのではなく、図 2 に示されているように活性金属を粗密に分布させて水素化処理触媒上に担持された活性金属を立体的にすることにより水素化精製の反応を効率良く進行させることを要旨とするものである。

10

【0009】

本発明の炭化水素油の水素化処理触媒は、(1) 周期表の第 V I B 族金属、第 V I I I 族金属から選ばれるモリブデン、ニッケル、コバルト等の水素化活性金属との親和性が低いヒュームシリカ、ホワイトカーボン、 α -アルミナ、粘土鉱物等の物質からなる粉体（以下、単に「粉体」ともいう）を 5～80 質量%（触媒基準）と、(2) 水素化活性金属との親和性が高い α -アルミナを除くアルミナ、シリカーアルミナ、シリカーチタニア、シリカジルコニア等の物質とを混合したものを担体とし、この担体に活性金属を含浸することで活性金属を親和性が高い物質の近辺により多く集積させて密にするとともに、活性金属に対して親和性の低い物質の近辺に活性金属を疎にして担体における活性金属の分布を局在化（粗密化）させて立体化するものである。すなわち、本発明の担体は活性金属の集積密度が部分的に異なるように制御して、図 2 に示されているような断面がノコギリの歯状（凹凸状）の形態で活性金属層を担持するようにしたものである。

20

本発明の炭化水素油の水素化処理触媒は、このように立体化されていることにより、水素化精製の反応が効率よく進行し、高い脱硫及び脱メタル反応が実現できるものである。

【0010】

本発明の水素化処理触媒は、図 2 に示すように、シリカ等の活性金属に対する親和性が低い物質を担体中に散在させることで活性金属の担持状態を変化させるものであるが、本発明の効果は今までの知見とは全く異なるものとなった。この担持状態の違いは E D X（透過型電子顕微鏡）のライン分析（図示せず）でも観察されており、A l、S i、等の分布は設計思想どおりであることが確認されている。また、活性金属の高層化は硫化処理した触媒を T E M（走査型電子顕微鏡）像（図示せず）での比較観察でも確認されている。この様に本発明の水素化処理触媒の方が活性金属担持量は同じでありながら、従来の水素化処理触媒よりも高活性となる結果を得られている。

30

【0011】

本発明の水素化処理触媒は、アルミナ等の活性金属に対する親和性の高い物質に、シリカ等の親和性の低い物質の粉体を混合した後、これを成形して担体化したものに、活性金属を担持することにより製造することができる。ここで、例えば、調合→洗浄→熟成→濃縮→捏和→成形→乾燥、焼成→担体→活性金属含浸→乾燥、焼成→触媒といった触媒製造工程において、前記親和性が低い物質の粉体の投入箇所は、成形工程までであればよく、それを複数に分けても問題はない。投入時の状態も「粉体のまま」、「粉体が凝集して塊状或いはケーキ状になったもの（ただし、ほぐれるもの）」、「粉体を水やスラリーに懸濁したもの」のいずれでも良い。また、設備としては通常使用される定量性のある投入装置でよい。

40

【0012】

アルミナ等の活性金属に対する親和性の高い物質に、活性金属に対する親和性が低い物質の粉体を混合した後、成形して担体化するため、その成形性、粉体の分散性、触媒強度の面から以下の条件を設定することが好ましい。活性金属に対する親和性が低い物質の粉体の含有量が、触媒基準で 5～80 質量%の範囲である。ここで、前記粉体が触媒基準で、5 質量%未満であると、活性金属の担持状態がノコギリの歯状に局在し難く、立体的な反応の場が得られず、望むべく性能が得られない傾向にあり、80 質量%を超えると活性

50

金属の担持状態が過度に局在化して望むべく性能が得られない傾向にある。また、活性金属に対する親和性が低い物質の粉体の平均粒子径は1 mm以下が好ましく、平均粒子径が0.1 μm~0.5 mmであるのがより好ましい。ここで、前記粉体の平均粒子径が1 mmを超えると、ペレット径に対して粉体粒子の占める割合が大きくなり、接点強度が低下するため、成形性が悪くなり、成形不良や強度が低下する傾向にある。

【実施例】

【0013】

以下に実施例1~15及び比較例1~6を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。

【0014】

[実施例1]

Al₂O₃として濃度22質量%のアルミン酸ナトリウム水溶液に、濃度26.8質量%のグルコン酸ナトリウム水溶液0.560 kgと水を加えて攪拌混合した後、水溶液の温度を30℃に調整し、アルミナ濃度として2質量%のアルミン酸ナトリウムを含む混合溶液を調製した。次いで、得られた混合溶液を攪拌しながら、アルミナ濃度として1質量%の硫酸アルミニウム水溶液を常温でpH 8.0になるまで5分間で添加し、アルミナ濃度として1.4質量%の種子アルミナ水和物スラリーを調製した。添加した硫酸アルミニウム水溶液は54.6 kgであり、全アルミナ量に対するグルコン酸ナトリウムの量は10質量%であった。次に、得られた種子アルミナ水和物スラリー21.0 kg（アルミナとして0.3 kg含む）に、純水59.4 kgを攪拌しながら加えて希釈した後、市販の再水和性触媒粉体1.64 kg（アルミナとして1.5 kg含む）を添加した。

なお、再水和性触媒粉体は市販のものを使用した（UOP社、VERSALTM）。再水和性を有するρ-及び／又はx-アルミナからなる（以下、これをパーサルアルミナという）。次に市販のシリカ粉体1.3 kg（シリカとして1.2 kg）を添加し、該スラリーを60℃まで昇温した後、60℃で90分間保持してシリカ入りのアルミナ水和物を調合した。シリカ粉体は、市販されている平均粒子径が2.3 μmのホワイトカーボン（WC）を使用した（株式会社トクヤマ、トクシールUSA）。該（アルミナ+シリカ）水和物スラリーを濾過洗浄して、アルカリや硫酸根等の副生塩が除去された（アルミナ+シリカ）水和物ケーキを得た。

この（アルミナ+シリカ）水和物ケーキの少量を採取して110℃で乾燥した試料は、X線回折の結果、アルミナは、バイヤライト、ジブサイト等の結晶性アルミナ水和物を含まない擬ベーマイトアルミナ水和物であり、シリカはアモルファスであった。前記（アルミナ+シリカ）水和物ケーキに純水を加えて（アルミナ+シリカ）として15質量%のスラリーを調整し、アンモニア水にてスラリーをpH 10.5に調製した後、還流器のついた熟成タンクにて95℃で10時間攪拌熟成した。

熟成終了後、スラリー20 kg（アルミナとシリカの合計として3 kg）を濾過器にて濃度23質量%まで脱水濃縮した後、スチームジャケット付き双腕型ニーダーにより蒸発濃縮しながら捏和し、可塑性のある捏和物とした。（アルミナ+シリカ）捏和物をオーガー式押し出し機で、1.8 mmの四つ葉型の柱状に押し出し成形した。得られた（アルミナ+シリカ）成形品は、110℃で16時間乾燥した後、更に、680℃で2時間焼成して（アルミナ+シリカ）担体を得た。

該担体にモリブデンとニッケルを酸化物として触媒基準で8.5質量%、2.3質量%となるように三酸化モリブデンと炭酸ニッケルのカルボン酸水溶液を周知の方法で含浸した後、回転式乾燥機を用いて室温から250℃まで昇温乾燥した。更に、この乾燥品は、550℃で1時間空気中にて焼成して触媒Aを調製した。

【0015】

[実施例2]

実施例1記載と同様の処方調製して得られた種子アルミナ水和物スラリー21.0 kg（アルミナとして0.3 kg）に攪拌しながら純水59.4 kgを加えて希釈した後、パーサルアルミナ粉体2.94 kg（アルミナとして2.7 kg）を添加した。

次いで、該スラリーを60℃まで昇温した後60℃で90分間保持してバーサルアルミナを再水和した。該再水和スラリーを濾過洗浄してアルカリや硫酸根等の副生塩を除去したアルミナ水和物ケーキを得た。このアルミナ水和物ケーキの内、アルミナとして1.8kg分のアルミナ水和物ケーキに純水と市販のホワイトカーボン粉体1.3kg（シリカとして1.2kg）を加えて（アルミナ+シリカ）として15質量%のスラリーを調整し、アンモニア水にてスラリーをpH10.5に調製した後、還流器のついた熟成タンクにて95℃で10時間攪拌熟成した。

熟成終了後、このスラリー20kg（アルミナとシリカの合計として3kg）を濾過器にて濃度23質量%まで脱水濃縮した後、スチームジャケット付き双腕型ニーダーにより蒸発濃縮しながら捏和し可塑性のある捏和物とした。この（アルミナ+シリカ）捏和物をオーガー式押し出し機で、1.8mmの四つ葉型の柱状に押し出し成形した。そして、得られた（アルミナ+シリカ）成形品を110℃で16時間乾燥した後、更に、680℃で2時間焼成して（アルミナ+シリカ）担体を得た。

該担体にモリブデンとニッケルを酸化物として触媒基準で8.5質量%、2.3質量%となるように三酸化モリブデンと炭酸ニッケルのカルボン酸水溶液を周知の方法で含浸した後、回転式乾燥機を用いて室温から250℃まで昇温乾燥した。更に、この乾燥品を550℃で1時間空気中にて焼成して触媒Bを調製した。

【0016】

[実施例3]

実施例1記載と同様の処方調製して得られた種子アルミナ水和物スラリー21.0kg（アルミナとして0.3kg）に攪拌しながら純水59.4kgを加えて希釈した後、バーサルアルミナ粉体2.94kg（アルミナとして2.7kg）を添加した。

次いで、該スラリーを60℃まで昇温した後60℃で90分間保持してバーサルアルミナを再水和した。該再水和スラリーを濾過洗浄してアルカリや硫酸根等の副生塩を除去したアルミナ水和物ケーキを得た。このアルミナ水和物ケーキに純水を加えてアルミナとして15質量%のスラリーを調整し、アンモニア水にてスラリーをpH10.5に調製した後、還流器のついた熟成タンクにて95℃で10時間攪拌熟成した。

熟成終了後、このスラリーの内12kg（アルミナとして1.8kg）を濾過器にて濃度23質量%まで脱水濃縮した後、スチームジャケット付き双腕型ニーダーにより蒸発濃縮しながら捏和し、可塑性のある捏和物とした。

この捏和物に市販のホワイトカーボン粉体1.3kg（シリカとして1.2kg）を加えて、双腕型ニーダーにて20分間練った。この（アルミナ+シリカ）捏和物をオーガー式押し出し機で、1.8mmの四つ葉型の柱状に押し出し成形した。得られた（アルミナ+シリカ）成形品は、110℃で16時間乾燥した後、更に、680℃で2時間焼成して（アルミナ+シリカ）担体を得た。

該担体にモリブデンとニッケルを酸化物として触媒基準で8.5質量%、2.3質量%となるように三酸化モリブデンと炭酸ニッケルのカルボン酸水溶液を周知の方法で含浸した後、回転式乾燥機を用いて室温から250℃まで昇温乾燥した。更に、この乾燥品は、550℃で1時間空気中にて焼成して触媒Cを調製した。

【0017】

[実施例4]

実施例1記載と同様の処方調製して得られた種子アルミナ水和物スラリー21.0kg（アルミナとして0.3kg）に攪拌しながら純水59.4kgを加えて希釈した後、バーサルアルミナ粉体2.94kg（アルミナとして2.7kg）を添加した。

次いで、該スラリーを60℃まで昇温した後60℃で90分間保持してバーサルアルミナを再水和した。該再水和スラリーを濾過洗浄してアルカリや硫酸根等の副生塩を除去したアルミナ水和物ケーキを得た。このアルミナ水和物ケーキに純水を加えてアルミナとして15質量%のスラリーを調整し、アンモニア水にてスラリーをpH10.5に調製した後、還流器のついた熟成タンクにて95℃で10時間攪拌熟成した。

熟成終了後、このスラリーの内19kg（アルミナとして2.85kg）を濾過器にて

10

20

30

40

50

濃度 2.3 質量%まで脱水濃縮した後、スチームジャケット付き双腕型ニーダーにより蒸発濃縮しながら捏和し、可塑性のある捏和物とした。

この捏和物に市販のホワイトカーボン粉体 0.17 kg (シリカとして 0.15 kg) を加えて、双腕型ニーダーにて 20 分間練った。この (アルミナ+シリカ) 捏和物をオーガー式押し出し機で、1.8 mm の四つ葉型の柱状に押し出し成形した。得られた (アルミナ+シリカ) 成形品は、110℃で 16 時間乾燥した後、更に、680℃で 2 時間焼成して (アルミナ+シリカ) 担体を得た。

該担体にモリブデンとニッケルを酸化物として触媒基準で 8.5 質量%、2.3 質量%となるように三酸化モリブデンと炭酸ニッケルのカルボン酸水溶液を周知の方法で含浸した後、回転式乾燥機を用いて室温から 250℃まで昇温乾燥した。更に、この乾燥品は、550℃で 1 時間空気中にて焼成して触媒 D を調製した。

10

【0018】

[実施例 5]

実施例 1 記載と同様の処方で調製して得られた種子アルミナ水和物スラリー 21.0 kg (アルミナとして 0.3 kg) に攪拌しながら純水 59.4 kg を加えて希釈した後、バーサルアルミナ粉体 2.94 kg (アルミナとして 2.7 kg) を添加した。

次いで、該スラリーを 60℃まで昇温した後 60℃で 90 分間保持してバーサルアルミナを再水和した。該再水和スラリーを濾過洗浄してアルカリや硫酸根等の副生塩を除去したアルミナ水和物ケーキを得た。このアルミナ水和物ケーキに純水を加えてアルミナとして 1.5 質量%のスラリーを調整し、アンモニア水にてスラリーを pH 10.5 に調製した後、還流器のついた熟成タンクにて 95℃で 10 時間攪拌熟成した。

20

熟成終了後、このスラリーの内 4 kg (アルミナとして 0.6 kg) を濾過器にて濃度 2.3 質量%まで脱水濃縮した後、スチームジャケット付き双腕型ニーダーにより蒸発濃縮しながら捏和し、可塑性のある捏和物とした。

この捏和物に市販のホワイトカーボン粉体 2.7 kg (シリカとして 2.4 kg) を加えて、双腕型ニーダーにて 20 分間練った。この (アルミナ+シリカ) 捏和物をオーガー式押し出し機で、1.8 mm の四つ葉型の柱状に押し出し成形した。得られた (アルミナ+シリカ) 成形品は、110℃で 16 時間乾燥した後、更に、680℃で 2 時間焼成して (アルミナ+シリカ) 担体を得た。

該担体にモリブデンとニッケルを酸化物として触媒基準で 8.5 質量%、2.3 質量%となるように三酸化モリブデンと炭酸ニッケルのカルボン酸水溶液を周知の方法で含浸した後、回転式乾燥機を用いて室温から 250℃まで昇温乾燥した。更に、この乾燥品は、550℃で 1 時間空気中にて焼成して触媒 E を調製した。

30

【0019】

[実施例 6]

実施例 1 記載と同様の処方で調製して得られた種子アルミナ水和物スラリー 21.0 kg (アルミナとして 0.3 kg) に攪拌しながら純水 59.4 kg を加えて希釈した後、バーサルアルミナ粉体 2.94 kg (アルミナとして 2.7 kg) を添加した。

次いで、該スラリーを 60℃まで昇温した後 60℃で 90 分間保持してバーサルアルミナを再水和した。該再水和スラリーを濾過洗浄してアルカリや硫酸根等の副生塩を除去したアルミナ水和物ケーキを得た。このアルミナ水和物ケーキに純水を加えてアルミナとして 1.5 質量%のスラリーを調整し、アンモニア水にてスラリーを pH 10.5 に調製した後、還流器のついた熟成タンクにて 95℃で 10 時間攪拌熟成した。

40

熟成終了後、このスラリーの内 1.2 kg (アルミナとして 1.8 kg) を濾過器にて濃度 2.3 質量%まで脱水濃縮した後、スチームジャケット付き双腕型ニーダーにより蒸発濃縮しながら捏和し、可塑性のある捏和物とした。

この捏和物にヒュームシリカ粉体 1.2 kg (シリカとして 1.2 kg) を加えて、双腕型ニーダーにて 20 分間練った。使用したヒュームシリカ粉体は、平均粒子径が 1.0 μm の溶融シリカである。この (アルミナ+シリカ) 捏和物をオーガー式押し出し機で、1.8 mm の四つ葉型の柱状に押し出し成形した。

50

得られた（アルミナ＋シリカ）成形品は、110℃で16時間乾燥した後、更に、680℃で2時間焼成して（アルミナ＋シリカ）担体を得た。

該担体にモリブデンとニッケルを酸化物として触媒基準で8.5質量%、2.3質量%となるように三酸化モリブデンと炭酸ニッケルのカルボン酸水溶液を周知の方法で含浸した後、回転式乾燥機を用いて室温から250℃まで昇温乾燥した。更に、この乾燥品は、550℃で1時間空気中にて焼成して触媒Fを調製した。

【0020】

〔実施例7〕

実施例1記載と同様の処方で調製して得られた種子アルミナ水和物スラリー21.0kg（アルミナとして0.3kg）に攪拌しながら純水59.4kgを加えて希釈した後、
10 パーサルアルミナ粉体2.94kg（アルミナとして2.7kg）を添加した。

次いで、該スラリーを60℃まで昇温した後60℃で90分間保持してパーサルアルミナを再水和した。該再水和スラリーを濾過洗浄してアルカリや硫酸根等の副生塩を除去したアルミナ水和物ケーキを得た。このアルミナ水和物ケーキに純水を加えてアルミナとして15質量%のスラリーを調整し、アンモニア水にてスラリーをpH10.5に調製した後、還流器のついた熟成タンクにて95℃で10時間攪拌熟成した。

熟成終了後、このスラリーの内12kg（アルミナとして1.8kg）を濾過器にて濃度23質量%まで脱水濃縮した後、スチームジャケット付き双腕型ニーダーにより蒸発濃縮しながら捏和し、可塑性のある捏和物とした。この捏和物にセラミック粉体1.2kg
20 （アルミナとして1.2kg）を加えて、双腕型ニーダーにて20分間練った。

ここで使用したセラミック粉体は、上記と同様の処方で調製した捏和物を乾燥し、1300℃で焼成処理したものを粉砕したもので、X線回折の結果、アルミナは、 α -アルミナであり、その平均粒子径は、2.8 μ mであった。この（アルミナ＋セラミック）捏和物をオーガー式押し出し機で、1.8mmの四つ葉型の柱状に押し出し成形した。得られた（アルミナ＋セラミック）成形品は、110℃で16時間乾燥した後、更に、680℃で2時間焼成して（アルミナ＋セラミック）担体を得た。

該担体にモリブデンとニッケルを酸化物として触媒基準で8.5質量%、2.3質量%となるように三酸化モリブデンと炭酸ニッケルのカルボン酸水溶液を周知の方法で含浸した後、回転式乾燥機を用いて室温から250℃まで昇温乾燥した。更に、この乾燥品は、
30 550℃で1時間空気中にて焼成して触媒Gを調製した。

【0021】

〔実施例8〕

実施例1記載と同様の処方で調製して得られた種子アルミナ水和物スラリー21.0kg（アルミナとして0.3kg）に攪拌しながら純水59.4kgを加えて希釈した後、
40 パーサルアルミナ粉体2.94kg（アルミナとして2.7kg）を添加した。

次いで、該スラリーを60℃まで昇温した後60℃で90分間保持してパーサルアルミナを再水和した。該再水和スラリーを濾過洗浄してアルカリや硫酸根等の副生塩を除去したアルミナ水和物ケーキを得た。このアルミナ水和物ケーキに純水を加えてアルミナとして15質量%のスラリーを調整し、アンモニア水にてスラリーをpH10.5に調製した後、還流器のついた熟成タンクにて95℃で10時間攪拌熟成した。
40

熟成終了後、このスラリーの内12kg（アルミナとして1.8kg）を濾過器にて濃度23質量%まで脱水濃縮した後、スチームジャケット付き双腕型ニーダーにより蒸発濃縮しながら捏和し、可塑性のある捏和物とした。

この捏和物にセラミック粉体1.2kg（アルミナとして1.2kg）を加えて、双腕型ニーダーにて20分間練った。

ここで使用したセラミック粉体は、上記と同様の処方で調製した捏和物を乾燥し、1300℃で焼成処理したものを粉砕したもので、X線回折の結果、アルミナは、 α -アルミナであり、その平均粒子径は、465 μ mであった。この（アルミナ＋セラミック）捏和物をオーガー式押し出し機で、1.8mmの四つ葉型の柱状に押し出し成形した。得られた（アルミナ＋セラミック）成形品は、110℃で16時間乾燥した後、更に、680℃
50

で2時間焼成して（アルミナ＋セラミック）担体を得た。

該担体にモリブデンとニッケルを酸化物として触媒基準で8.5質量%、2.3質量%となるように三酸化モリブデンと炭酸ニッケルのカルボン酸水溶液を周知の方法で含浸した後、回転式乾燥機を用いて室温から250℃まで昇温乾燥した。更に、この乾燥品は、550℃で1時間空気中にて焼成して触媒Hを調製した。

【0022】

[実施例9]

実施例1記載と同様の処方で調製して得られた種子アルミナ水和物スラリー21.0kg（アルミナとして0.3kg）に攪拌しながら純水59.4kgを加えて希釈した後、バーサルアルミナ粉体2.94kg（アルミナとして2.7kg）を添加した。

次いで、該スラリーを60℃まで昇温した後60℃で90分間保持してバーサルアルミナを再水和した。該再水和スラリーを濾過洗浄してアルカリや硫酸根等の副生塩を除去したアルミナ水和物ケーキを得た。このアルミナ水和物ケーキに純水を加えてアルミナとして15質量%のスラリーを調整し、アンモニア水にてスラリーをpH10.5に調製した後、還流器のついた熟成タンクにて95℃で10時間攪拌熟成した。

熟成終了後、このスラリーの内12kg（アルミナとして1.8kg）を濾過器にて濃度23質量%まで脱水濃縮した後、スチームジャケット付き双腕型ニーダーにより蒸発濃縮しながら捏和し、可塑性のある捏和物とした。

この捏和物にセラミック粉体1.2kg（アルミナとして1.2kg）を加えて、双腕型ニーダーにて20分間練った。

ここで使用したセラミック粉体は、上記と同様の処方で調製した捏和物を乾燥し、1300℃で焼成処理したものを粉砕したもので、X線回折の結果、アルミナは、 α -アルミナであり、その平均粒子径は、892 μm であった。この（アルミナ＋セラミック）捏和物をオーガー式押し出し機で、1.8mmの四つ葉型の柱状に押し出し成形した。得られた（アルミナ＋セラミック）成形品は、110℃で16時間乾燥した後、更に、680℃で2時間焼成して（アルミナ＋セラミック）担体を得た。

該担体にモリブデンとニッケルを酸化物として触媒基準で8.5質量%、2.3質量%となるように三酸化モリブデンと炭酸ニッケルのカルボン酸水溶液を周知の方法で含浸した後、回転式乾燥機を用いて室温から250℃まで昇温乾燥した。更に、この乾燥品は、550℃で1時間空気中にて焼成して触媒Iを調製した。

【0023】

[実施例10]

実施例1記載と同様の処方で調製して得られた種子アルミナ水和物スラリー21.0kg（アルミナとして0.3kg）に攪拌しながら純水59.4kgを加えて希釈した後、バーサルアルミナ粉体2.94kg（アルミナとして2.7kg）を添加した。

次いで、該スラリーを60℃まで昇温した後60℃で90分間保持してバーサルアルミナを再水和した。該再水和スラリーを濾過洗浄してアルカリや硫酸根等の副生塩を除去したアルミナ水和物ケーキを得た。このアルミナ水和物ケーキに純水を加えてアルミナとして15質量%のスラリーを調整し、アンモニア水にてスラリーをpH10.5に調製した後、還流器のついた熟成タンクにて95℃で10時間攪拌熟成した。

熟成終了後、このスラリーの内12kg（アルミナとして1.8kg）を濾過器にて濃度23質量%まで脱水濃縮した後、スチームジャケット付き双腕型ニーダーにより蒸発濃縮しながら捏和し、可塑性のある捏和物とした。

この捏和物にセラミック粉体1.2kg（アルミナとして1.2kg）を加えて、双腕型ニーダーにて20分間練った。

ここで使用したセラミック粉体は、上記と同様の処方で調製した捏和物を乾燥し、1300℃で焼成処理したものを粉砕したもので、X線回折の結果、アルミナは、 α -アルミナであり、その平均粒子径は、1100 μm であった。この（アルミナ＋セラミック）捏和物をオーガー式押し出し機で、1.8mmの四つ葉型の柱状に押し出し成形した。得られた（アルミナ＋セラミック）成形品は、110℃で16時間乾燥した後、更に、680

℃で2時間焼成して（アルミナ＋セラミック）担体を得た。

該担体にモリブデンとニッケルを酸化物として触媒基準で8.5質量%、2.3質量%となるように三酸化モリブデンと炭酸ニッケルのカルボン酸水溶液を周知の方法で含浸した後、回転式乾燥機を用いて室温から250℃まで昇温乾燥した。更に、この乾燥品は、550℃で1時間空気中にて焼成して触媒Jを調製した。

【0024】

[実施例11]

実施例1記載と同様の処方調製して得られた種子アルミナ水和物スラリー21.0kg（アルミナとして0.3kg）に攪拌しながら純水59.4kgを加えて希釈した後、バーサルアルミナ粉体2.94kg（アルミナとして2.7kg）を添加した。

次いで、該スラリーを60℃まで昇温した後60℃で90分間保持してバーサルアルミナを再水和した。該再水和スラリーを濾過洗浄してアルカリや硫酸根等の副生塩を除去したアルミナ水和物ケーキを得た。このアルミナ水和物ケーキに純水を加えてアルミナとして15質量%のスラリーを調整し、アンモニア水にてスラリーをpH10.5に調製した後、還流器のついた熟成タンクにて95℃で10時間攪拌熟成した。

熟成終了後、このスラリーの内12kg（アルミナとして1.8kg）を濾過器にて濃度23質量%まで脱水濃縮した後、スチームジャケット付き双腕型ニーダーにより蒸発濃縮しながら捏和し、可塑性のある捏和物とした。

この捏和物に粘土鉱物1.5kg（乾燥物基準として1.2kg）を加えて、双腕型ニーダーにて20分間練った。

ここで使用した粘土鉱物は、一般にカオリンもしくはカオリナイトとよばれるもので、シリカとアルミナを主成分とする天然鉱物である。その平均粒子径は、0.6μmであった。この（アルミナ＋粘土鉱物）捏和物をオーガー式押し出し機で1.8mmの四つ葉型の柱状に押し出し成形した。得られた（アルミナ＋粘土鉱物）成形品は、110℃で16時間乾燥した後、更に、680℃で2時間焼成して（アルミナ＋粘土鉱物）担体を得た。

該担体にモリブデンとニッケルを酸化物として触媒基準で8.5質量%、2.3質量%となるように三酸化モリブデンと炭酸ニッケルのカルボン酸水溶液を周知の方法で含浸した後、回転式乾燥機を用いて室温から250℃まで昇温乾燥した。更に、この乾燥品は、550℃で1時間空気中にて焼成して触媒Kを調製した。

【0025】

[実施例12]

水硝子に硫酸を加えて調製したシリカヒドロゲルを熟成した後、これにアルミン酸ナトリウム水溶液と硫酸アルミニウム溶液を加えて、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 質量比が70/30のシリカアルミナ水和物を調製した。このシリカアルミナ水和物を洗浄してナトリウム及び硫酸根を除去したシリカアルミナ水和物スラリーを得た。このシリカアルミナ水和物スラリーの内18kg（シリカアルミナとして1.8kg）をスチームジャケット付き双腕型ニーダーにより蒸発濃縮しながら捏和し、可塑性のある捏和物とした。

この捏和物に市販のホワイトカーボン粉体1.3kg（シリカとして1.2kg）を加えて、双腕型ニーダーにて20分間練った。この（シリカアルミナ＋シリカ）捏和物をオーガー式押し出し機で、1.8mmの四つ葉型の柱状に押し出し成形した。

得られた（シリカアルミナ＋シリカ）成形品は、110℃で16時間乾燥した後、更に、680℃で2時間焼成して（シリカアルミナ＋シリカ）担体を得た。

該担体にモリブデンとニッケルを酸化物として触媒基準で8.5質量%、2.3質量%となるように三酸化モリブデンと炭酸ニッケルのカルボン酸水溶液を周知の方法で含浸した後、回転式乾燥機を用いて室温から250℃まで昇温乾燥した。更に、この乾燥品は、550℃で1時間空気中にて焼成して触媒Lを調製した。

【0026】

[実施例13]

水硝子に硫酸を加えて調製したシリカヒドロゲルを熟成した後、これにアルミン酸ナトリウム水溶液と硫酸アルミニウム溶液を加えて、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 質量比が70/3

0 のシリカアルミナ水和物を調製した。このシリカアルミナ水和物を洗浄してナトリウム及び硫酸根を除去したシリカアルミナ水和物スラリーを得た。このシリカアルミナ水和物スラリーの内 18 kg (シリカアルミナとして 1.8 kg) をスチームジャケット付き双腕型ニーダーにより蒸発濃縮しながら捏和し、可塑性のある捏和物とした。

この捏和物に市販のヒュームシリカ粉体 1.2 kg (シリカとして 1.2 kg) を加えて、双腕型ニーダーにて 20 分間練った。

ここで使用したヒュームシリカ粉体は、平均粒子径が 1.0 μm の熔融シリカである。この (シリカアルミナ+シリカ) 捏和物をオーガー式押し出し機で、1.8 mm の四つ葉型の柱状に押し出し成形した。

得られた (シリカアルミナ+シリカ) 成形品は、110℃で16時間乾燥した後、更に、680℃で2時間焼成して (シリカアルミナ+シリカ) 担体を得た。該担体にモリブデンとニッケルを酸化物として触媒基準で 8.5 質量%、2.3 質量% となるように三酸化モリブデンと炭酸ニッケルのカルボン酸水溶液を周知の方法で含浸した後、回転式乾燥機を用いて室温から 250℃まで昇温乾燥した。更に、この乾燥品は、550℃で1時間空気中にて焼成して触媒 M を調製した。

【0027】

〔実施例 14〕

水硝子に硫酸を加えて調製したシリカヒドロゲルを熟成した後、これに硫酸チタン溶液を加えて $\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$ 質量比が 90/10 のシリカチタニア水和物を調製した。このシリカチタニア水和物を洗浄してナトリウム及び硫酸根を除去したシリカチタニア水和物スラリーを得た。このシリカチタニア水和物スラリーの内 18 kg (シリカチタニアとして 1.8 kg) をスチームジャケット付き双腕型ニーダーにより蒸発濃縮しながら捏和し、可塑性のある捏和物とした。

この捏和物に市販のホワイトカーボン粉体 1.3 kg (シリカとして 1.2 kg) を加えて、双腕型ニーダーにて 20 分間練った。この (シリカチタニア+シリカ) 捏和物をオーガー式押し出し機で、1.8 mm の四つ葉型の柱状に押し出し成形した。得られた (シリカチタニア+シリカ) 成形品は、110℃で16時間乾燥した後、更に、680℃で2時間焼成して (シリカチタニア+シリカ) 担体を得た。

該担体にモリブデンとニッケルを酸化物として触媒基準で 8.5 質量%、2.3 質量% となるように三酸化モリブデンと炭酸ニッケルのカルボン酸水溶液を周知の方法で含浸した後、回転式乾燥機を用いて室温から 250℃まで昇温乾燥した。更に、この乾燥品は、550℃で1時間空気中にて焼成して触媒 N を調製した。

【0028】

〔実施例 15〕

水硝子に硫酸を加えて調製したシリカヒドロゲルを熟成した後、これに硫酸ジルコニウム溶液を加えて $\text{SiO}_2 / \text{ZrO}_2$ 質量比が 80/20 のシリカジルコニア水和物を調製した。このシリカジルコニア水和物を洗浄してナトリウム及び硫酸根を除去したシリカジルコニア水和物スラリーを得た。このシリカジルコニア水和物スラリーの内 18 kg (シリカジルコニアとして 1.8 kg) をスチームジャケット付き双腕型ニーダーにより蒸発濃縮しながら捏和し、可塑性のある捏和物とした。

この捏和物に市販のホワイトカーボン粉体 1.3 kg (シリカとして 1.2 kg) を加えて、双腕型ニーダーにて 20 分間練った。この (シリカジルコニア+シリカ) 捏和物をオーガー式押し出し機で、1.8 mm の四つ葉型の柱状に押し出し成形した。得られた (シリカジルコニア+シリカ) 成形品は、110℃で16時間乾燥した後、更に、680℃で2時間焼成して (シリカジルコニア+シリカ) 担体を得た。

該担体にモリブデンとニッケルを酸化物として触媒基準で 8.5 質量%、2.3 質量% となるように三酸化モリブデンと炭酸ニッケルのカルボン酸水溶液を周知の方法で含浸した後、回転式乾燥機を用いて室温から 250℃まで昇温乾燥した。更に、この乾燥品は、550℃で1時間空気中にて焼成して触媒 O を調製した。

【0029】

〔比較例 1〕

アルミン酸ナトリウム水溶液 (Al_2O_3 として濃度 22 質量%) に濃度 26.8 質量% グルコン酸ナトリウム水溶液 0.560 kg と水を加えて攪拌混合し、水溶液の温度を 30℃ に調整し、アルミナ濃度として 2 質量% に相当する濃度のアルミン酸ナトリウム水溶液を調製した。次いで、該水溶液を攪拌しながら、アルミナ濃度として 1 質量% の硫酸アルミニウム水溶液を常温で pH 8.0 になるまで 5 分間で添加し、アルミナ濃度として 1.4 質量% に相当する濃度の種子アルミナ水和物スラリーを調製した。使用した硫酸アルミニウム水溶液の添加量は 54.6 kg で、全アルミナ量に対するグルコン酸ナトリウムの量は 10 質量% であった。

前記の種子アルミナ水和物スラリー 21.0 kg (アルミナとして 0.3 kg) に攪拌しながら純水 59.4 kg を加えて希釈した後、市販の再水和性触媒パウダー 2.94 kg (アルミナとして 2.7 kg) を添加した。

ここで使用した市販の再水和性触媒パウダーは、UOP 社の商品名 VERSALTM (以下、これを「バーサルアルミナ」という) であり、再水和性を有する。

次いで、該スラリーを 60℃ まで昇温した後 60℃ で 90 分間保持してバーサルアルミナを再水和した。該再水和スラリーを濾過洗浄してアルカリや硫酸根等の副生塩を除去したアルミナ水和物ケーキを得た。このアルミナ水和物ケーキの少量を採取して 110℃ で乾燥した試料は、X 線回折の結果、バイヤライト、ジブサイト等の結晶性アルミナ水和物を含まない擬ベーマイトアルミナ水和物であった。

前記アルミナ水和物ケーキに純水を加えてアルミナとして 15 質量% のスラリーを調整し、アンモニア水にてスラリーを pH 10.5 に調製した後、還流器のついた熟成タンクにて 95℃ で 10 時間攪拌熟成した。

熟成終了後、このスラリー 20 kg (アルミナとして 3 kg) を濾過器にて濃度 23 質量% まで脱水濃縮した後、スチームジャケット付き双腕型ニーダーにより蒸発濃縮しながら捏和し、可塑性のある捏和物とした。アルミナ捏和物をオーガー式押し出し機で、1.8 mm の四つ葉型の柱状に押し出し成形した。得られたアルミナ成形品は、110℃ で 16 時間乾燥した後、更に、680℃ で 2 時間焼成してアルミナ担体を得た。

該担体にモリブデンとニッケルを酸化物として触媒基準で 8.5 質量%、2.3 質量% となるように三酸化モリブデンと炭酸ニッケルのカルボン酸水溶液を周知の方法で含浸した後、回転式乾燥機を用いて室温から 250℃ まで昇温乾燥した。更に、この乾燥品は、550℃ で 1 時間空気中にて焼成して触媒 P を調製した。

【0030】

〔比較例 2〕

実施例 1 記載と同様の処方調製して得られた種子アルミナ水和物スラリー 21.0 kg (アルミナとして 0.3 kg) に攪拌しながら純水 59.4 kg を加えて希釈した後、バーサルアルミナ粉体 2.94 kg (アルミナとして 2.7 kg) を添加した。

次いで、該スラリーを 60℃ まで昇温した後 60℃ で 90 分間保持してバーサルアルミナを再水和した。該再水和スラリーを濾過洗浄してアルカリや硫酸根等の副生塩を除去したアルミナ水和物ケーキを得た。このアルミナ水和物ケーキに純水を加えてアルミナとして 15 質量% のスラリーを調整し、アンモニア水にてスラリーを pH 10.5 に調製した後、還流器のついた熟成タンクにて 95℃ で 10 時間攪拌熟成した。

熟成終了後、このスラリーの内 19.6 kg (アルミナとして 2.94 kg) を濾過器にて濃度 23 質量% まで脱水濃縮した後、スチームジャケット付き双腕型ニーダーにより蒸発濃縮しながら捏和し、可塑性のある捏和物とした。

この捏和物に市販のホワイトカーボン粉体 0.07 kg (シリカとして 0.06 kg) を加えて、双腕型ニーダーにて 20 分間練った。この (アルミナ+シリカ) 捏和物をオーガー式押し出し機で、1.8 mm の四つ葉型の柱状に押し出し成形した。得られた (アルミナ+シリカ) 成形品は、110℃ で 16 時間乾燥した後、更に、680℃ で 2 時間焼成して (アルミナ+シリカ) 担体を得た。

該担体にモリブデンとニッケルを酸化物として触媒基準で 8.5 質量%、2.3 質量%

となるように三酸化モリブデンと炭酸ニッケルのカルボン酸水溶液を周知の方法で含浸した後、回転式乾燥機を用いて室温から250℃まで昇温乾燥した。更に、この乾燥品は、550℃で1時間空気中にて焼成して触媒Qを調製した。

【0031】

[比較例3]

実施例1記載と同様の処方調製して得られた種子アルミナ水和物スラリー21.0kg（アルミナとして0.3kg）に攪拌しながら純水59.4kgを加えて希釈した後、バーサルアルミナ粉体2.94kg（アルミナとして2.7kg）を添加した。

次いで、該スラリーを60℃まで昇温した後60℃で90分間保持してバーサルアルミナを再水和した。該再水和スラリーを濾過洗浄してアルカリや硫酸根等の副生塩を除去したアルミナ水和物ケーキを得た。このアルミナ水和物ケーキに純水を加えてアルミナとして15質量%のスラリーを調整し、アンモニア水にてスラリーをpH10.5に調製した後、還流器のついた熟成タンクにて95℃で10時間攪拌熟成した。

熟成終了後、このスラリー20kg（アルミナとして3kg）を濾過器にて濃度23質量%まで脱水濃縮した後、スチームジャケット付き双腕型ニーダーにより蒸発濃縮しながら捏和し、可塑性のある捏和物とした。

この捏和物の内2kg（アルミナとして0.3kg）と市販のホワイトカーボン粉体3.0kg（シリカとして2.7kg）を加えて、双腕型ニーダーにて20分間練った。この（アルミナ+シリカ）捏和物をオーガー式押し出し機で、1.8mmの四つ葉型の柱状に押し出し成形した。得られた（アルミナ+シリカ）成形品は、110℃で16時間乾燥した後、更に、680℃で2時間焼成して（アルミナ+シリカ）担体を得た。

該担体にモリブデンとニッケルを酸化物として触媒基準で8.5質量%、2.3質量%となるように三酸化モリブデンと炭酸ニッケルのカルボン酸水溶液を周知の方法で含浸した後、回転式乾燥機を用いて室温から250℃まで昇温乾燥した。更に、この乾燥品は、550℃で1時間空気中にて焼成して触媒Rを調製した。

【0032】

[比較例4]

水硝子に硫酸を加えて調製したシリカヒドロゲルを熟成した後、これにアルミン酸ナトリウム水溶液と硫酸アルミニウム溶液を加えて、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 質量比が70/30のシリカアルミナ水和物を調製した。このシリカアルミナ水和物を洗浄してナトリウム及び硫酸根を除去したシリカアルミナ水和物スラリーを得た。

このシリカアルミナ水和物スラリー30kg（シリカアルミナとして3kg）をスチームジャケット付き双腕型ニーダーにより蒸発濃縮しながら捏和し、可塑性のある捏和物とした。シリカアルミナ捏和物をオーガー式押し出し機で、1.8mmの四つ葉型の柱状に押し出し成形した。得られたシリカアルミナ成形品は、110℃で16時間乾燥した後、更に、680℃で2時間焼成してシリカアルミナ担体を得た。

該担体にモリブデンとニッケルを酸化物として触媒基準で8.5質量%、2.3質量%となるように三酸化モリブデンと炭酸ニッケルのカルボン酸水溶液を周知の方法で含浸した後、回転式乾燥機を用いて室温から250℃まで昇温乾燥した。更に、この乾燥品は、550℃で1時間空気中にて焼成して触媒Sを調製した。

【0033】

[比較例5]

水硝子に硫酸を加えて調製したシリカヒドロゲルを熟成した後、これに硫酸チタン溶液を加えて $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 質量比が90/10のシリカチタニア水和物を調製した。このシリカチタニア水和物を洗浄してナトリウム及び硫酸根を除去したシリカチタニア水和物スラリーを得た。このシリカチタニア水和物スラリー30kg（シリカチタニアとして3kg）をスチームジャケット付き双腕型ニーダーにより蒸発濃縮しながら捏和し、可塑性のある捏和物とした。

シリカチタニア捏和物をオーガー式押し出し機で、1.8mmの四つ葉型の柱状に押し出し成形した。得られたシリカチタニア成形品は、110℃で16時間乾燥した後、更に

、680℃で2時間焼成してシリカチタニア担体を得た。

該担体にモリブデンとニッケルを酸化物として触媒基準で8.5質量%、2.3質量%となるように三酸化モリブデンと炭酸ニッケルのカルボン酸水溶液を周知の方法で含浸した後、回転式乾燥機を用いて室温から250℃まで昇温乾燥した。更に、この乾燥品は、550℃で1時間空気中にて焼成して触媒Tを調製した。

【0034】

〔比較例6〕

水硝子に硫酸を加えて調製したシリカヒドロゲルを熟成した後、これに硫酸ジルコニウム溶液を加えてSiO₂/ZrO₂質量比が80/20のシリカジルコニア水和物を調製した。このシリカジルコニア水和物を洗浄してナトリウム及び硫酸根を除去したシリカジルコニア水和物スラリーを得た。このシリカジルコニア水和物スラリーの30kg（シリカジルコニアとして3kg）をスチームジャケット付き双腕型ニーダーにより蒸発濃縮しながら捏和し、可塑性のある捏和物とした。

シリカジルコニア捏和物をオーガー式押し出し機で、1.8mmの四つ葉型の柱状に押し出し成形した。得られたシリカジルコニア成形品は、110℃で16時間乾燥した後、更に、680℃で2時間焼成してシリカジルコニア担体を得た。

該担体にモリブデンとニッケルを酸化物として触媒基準で8.5質量%、2.3質量%となるように三酸化モリブデンと炭酸ニッケルのカルボン酸水溶液を周知の方法で含浸した後、回転式乾燥機を用いて室温から250℃まで昇温乾燥した。更に、この乾燥品は、550℃で1時間空気中にて焼成して触媒Uを調製した。

【0035】

〔実験例1〕

実施例1～15及び比較例1～6の各触媒A～Uについて、固定床式のマイクロリアクターを用いて、次に示す条件で反応温度を変えて水素化脱メタル活性を調べた。

反応条件；	触媒充填量	300	ml
	反応圧力（水素分圧）	13.5	MPa
	液空間速度（LHSV）	0.27	hr ⁻¹
	水素／油比（H ₂ ／HC）	800	Nm ³ ／kl
	反応温度	350℃、365℃、380℃	

また、原料油には下記性状の常圧残渣油を使用した。

原料油性状；	比重（15／4℃）	0.9836	g／cm ³
	残炭	11.9	%
	アスファルテン分	6.5	%
	硫黄分	4.196	%
	窒素分	2200	ppm
	メタル（Ni＋V）量	100	ppm

反応温度がそれぞれ350℃、365℃、380℃での反応により得られた精製油中の硫黄分及びニッケル、バナジウムの量を測定し、水素化脱硫活性を脱硫率及び水素化脱メタル活性を脱メタル率として表し、活性を比較した。

その結果を表1及び表2に示す。表1及び表2の結果から、本発明における実施例1～11の触媒A～Kは、触媒中に活性金属に対する親和性の少ない物質の粉体を含有し、かつ、担体の母体成分としてアルミナを含有している触媒であり、これらの触媒は該粉体を含有していない比較例1の触媒Pよりも脱硫率及び脱メタル率の値が大きく、脱硫活性及び脱メタル活性に優れていることが判る。

同様に、本発明における実施例12の触媒Lと実施例13の触媒Mは、触媒中に活性金属に対する親和性の少ない物質の粉体を含有している触媒であり、これらの触媒に対応する表2に示す該粉体を含有せず、かつ、同じ担体の母体成分として、シリカーアルミナを含有する比較例4の触媒Sに比べて、各々脱硫率及び脱メタル率の値が大きく脱硫活性及び脱メタル活性に優れていることが判る。また、実施例14の触媒Nは、触媒中に活性金属に対する親和性の少ない物質の粉体を含有している触媒であり、これらの触媒に対応す

る表 2 に示す該粉体を含有せず、かつ、同じ担体の母体成分として、シリカーチタニアを含有する比較例 5 の触媒 T に比べて、脱硫率及び脱メタル率の値が大きく脱硫活性及び脱メタル活性に優れていることが判る。更に、実施例 15 の触媒 O は、触媒中に活性金属に対する親和性の少ない物質の粉体を含有している触媒であり、これらの触媒に対応する表 2 に示す該粉体を含有せず、かつ、同じ担体の母体成分として、シリカージルコニアを含有する比較例 6 の触媒 U に比べて、各々脱硫率及び脱メタル率の値が大きく脱硫活性及び脱メタル活性に優れていることが判る。

比較例 2 の触媒 Q は、触媒中の該粉体の含有率が低く、活性金属の局在化が起こりにくいために脱硫活性及び脱メタル活性の向上は見られない。また、比較例 3 の触媒 R は触媒中の該粉体が過剰に存在しているため、脱硫活性が低下しているばかりか、触媒を構成する成分の接点強度が低下するために圧壊強度や磨耗強度が低下している。

10

なお、脱硫率及び脱メタル率は次式により求めた。

$$\text{脱硫率} = \frac{(\text{原料油中の硫黄濃度} - \text{水素化処理精製油中の硫黄濃度})}{\text{原料油中の硫黄濃度} \times 100}$$

$$\text{脱メタル率} = \frac{(\text{原料油中のメタル濃度} - \text{水素化処理精製油中のメタル濃度})}{\text{原料油中のメタル濃度} \times 100}$$

【0036】

【表 1】

実施例No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
触媒名	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
担体 母体成分	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	シリカ- アルミナ	シリカ- アルミナ	シリカ- チタニア	シリカ- シリコニ ア
粉体添加 の工程	調査	熟成	捏和	捏和	捏和	捏和	捏和	捏和	捏和	捏和	捏和	捏和	捏和	捏和	捏和
添加粉体 の種類	ホワイト カーボン	ホワイト カーボン	ホワイト カーボン	ホワイト カーボン	ホワイト カーボン	ヒューム シリカ	α- アルミナ	α- アルミナ	α- アルミナ	α- アルミナ	カオリン	ホワイト カーボン	ヒューム シリカ	ホワイト カーボン	ホワイト カーボン
添加粉体の 粒度 (μm)	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	1.0	2.8	465	892	1100	0.6	2.3	1.0	2.3	2.3
担体中の 添加粉体の 割合 (%)	40	40	40	5	80	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
脱メタル率 (%)	90.9	90.3	93.5	85.7	95.0	90.9	93.2	92.7	93.0	93.1	88.9	92.5	92.0	86.8	88.5
脱硫率 (%)	81.3	81.5	78.9	86.5	78.1	79.3	79.0	78.3	79.0	78.5	86.7	80.0	80.4	80.1	78.3
圧壊強度 (N/mm)	20	19	12	16	10	15	15	13	10	3	22	12	15	14	14
磨耗強度 (ASTM) 粉化率 (%)	0.2	0.2	0.5	0.3	1.0	0.5	0.4	0.6	1.0	10.7	0.2	0.6	0.6	0.5	0.5

【表 2】

比較例No.	1	2	3	4	5	6
触媒名	P	Q	R	S	T	U
担体 母体成分	アルミナ	アルミナ	アルミナ	シリカ- アルミナ	シリカ- チタニア	シリカ- ジルコニア
粉体添加 の工程	—	捏和	捏和	—	—	—
添加粉体 の種類	—	ホワイトカ- ーボン	ホワイトカ- ーボン	—	—	—
添加粉体の 粒度 (μm)	—	2.3	2.3	—	—	—
担体中の 添加粉体の 割合 (%)	0	2	90	0	0	0
脱メタル率 (%)	82.7	82.5	85.0	82.5	77.8	78.1
脱硫率 (%)	77.5	77.2	48.2	78.0	76.9	75.5
圧壊強度 (N/mm)	14	15	4	14	16	16
磨耗強度 (ASTM) 粉化率 (%)	0.5	0.4	2.5	0.5	0.4	0.4

10

20

【0038】

表1及び表2において、圧壊強度は、前処理として、試料を500℃で1時間焼成したものを室温までデシケーターにて冷却したものから長さ4mm以上の試料40個以上を木屋式硬度計（圧縮子3.18mm）を用いて圧縮し、破碎された時の荷重を求めて次式により算出した。

$$\text{圧壊強度 (N/mm)} = S \times 9.807 / L \times n$$

ここで、Sは加圧荷重の総和（kg）、Lは圧縮子の径（3.18mm）、nは測定個数を表す。また、磨耗強度粉化率は、ASTM法D 4058-96に基づいて求めた。具体的には、前処理として、850μmの篩で静かに篩い分けた篩上の試料を500℃で1時間焼成した後室温までデシケーターにて冷却し、この中から試料を100g秤量し、ASTM法D 4058-96に定められたドラム内に入れ、60±5R.P.M.の速度で30分間回転させた。この試料を全量回収し、850μmの篩で静かに篩い分け、その篩上の試料を500℃で1時間焼成した後室温までデシケーターにて冷却し、これを秤量して次式により求めた。

30

$$\text{磨耗強度粉化率 (\%)} = (W0 - W) / W0 \times 100$$

ここで、W0は試料質量（g）、Wは測定後の850μm篩上焼成試料の質量（g）を表す。

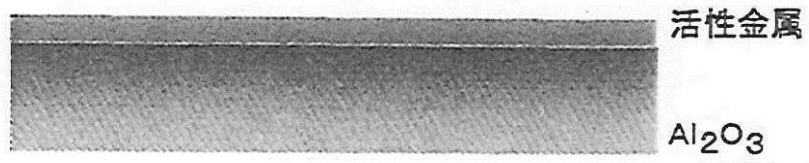
【産業上の利用可能性】

40

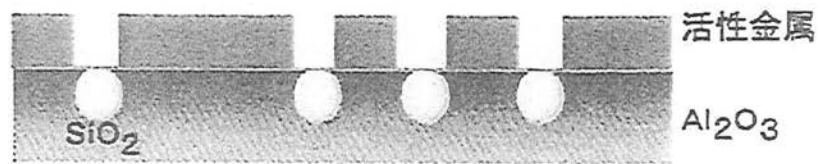
【0039】

本発明の水素化処理触媒の使用は通常の水素化処理条件が採用され、また、水素化処理の対象油は、特に制限されるものではなく、原油、常圧残渣油、減圧残渣油等の重質油、直留軽油、減圧蒸留軽油などの留出油などの水素化処理に使用可能である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G169 AA01 AA03 AA08 BA01A BA01B BA02A BA02B BA03A BA03B BA04A
BA04B BA05A BA05B BA08B BA10A BA10B BB04B BB06A BB06B BC57A
BC59B BC65A BC68B CC02 EB18X EB18Y ED03 FA02 FB10 FB14
4H129 AA02 CA01 CA07 CA08 CA09 CA10 DA14 KA05 KB03 KC03X
KC03Y KC04X KC04Y KC09X KC09Y KC10X KC10Y KC28X KC28Y KC32Y
KD13X KD15Y KD18X KD21X KD23X KD24Y KD44Y NA05 NA37