(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3866761号
(P3866761)
(45)発行日　平成19年1月10日(2007.1.10)　(24)登録日　平成18年10月13日(2006.10.13)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 33/00	(2006.01)	B01J	33/00	A
B01J 27/047	(2006.01)	B01J	27/047	M
B01J 27/19	(2006.01)	B01J	27/19	M
B01J 29/16	(2006.01)	B01J	29/16	M
B01J 37/20	(2006.01)	B01J	37/20	

請求項の数 33　(全 25 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平6-524388
(86)(22)出願日　平成6年4月21日(1994.4.21)
(65)公表番号　特表平8-509656
(43)公表日　平成8年10月15日(1996.10.15)
(86)国際出願番号　PCT/US1994/004394
(87)国際公開番号　WO1994/025157
(87)国際公開日　平成6年11月10日(1994.11.10)
審査請求日　平成13年4月11日(2001.4.11)
(31)優先権主張番号　057,596
(32)優先日　平成5年5月4日(1993.5.4)
(33)優先権主張国　米国(US)
(31)優先権主張番号　219,163
(32)優先日　平成6年4月1日(1994.4.1)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者
シーアールアイ・インターナショナル・インコーポレーテッド
アメリカ合衆国テキサス州７７０６０，ヒューストン，ノースチェース・ドライブ　１６８２５，グリーンスポイント・プラザ　２，スイート　１０２０
(74)代理人
弁理士　社本　一夫
(74)代理人
弁理士　今井　庄亮
(74)代理人
弁理士　増井　忠弐
(74)代理人
弁理士　栗田　忠彦
最終頁に続く

(54)【発明の名称】自然燃焼性触媒を処理する方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
水添処理及び／又は水添分解あるいはテイルガス処理用触媒であって、多孔質担体上に担持されている予備硫黄化または硫化された触媒を含む組成物であって、触媒の少なくとも一部が、少なくとも１６個の炭素原子を有し、少なくとも６０のヨウ素価を有する少なくとも１種の酸素含有炭化水素で被覆及び／又は含浸されて、それによってその自己加熱性を低減されており、但し、該炭化水素が脂肪酸トリグリセライドである場合には、触媒は予備硫黄化又は硫化される前又はそれと同時には炭化水素によって被覆及び／又は含浸されず、且つ脂肪酸トリグリセライドで被覆及び／又は含浸された触媒は、添加水素の不存在下で少なくとも１７５℃の温度で加熱処理されていることを特徴とする組成物。
【請求項２】
酸素含有炭化水素が、酸、酸エステル、アルコール、ケトン、アルデヒドまたはエーテルである請求項１の組成物。
【請求項３】
酸エステルが、モノ－、ジ－、トリ－またはポリ－脂肪酸エステルである請求項２の組成物。
【請求項４】
脂肪酸エステルが１６～１００個の炭素原子を有するグリセライド脂肪酸エステルである請求項３の組成物。
【請求項５】

酸素含有炭化水素が１６～８０個の炭素原子を有する請求項１～４のいずれかの組成物。
【請求項６】
酸エステルが不飽和脂肪酸エステルである請求項３、４または５の組成物。
【請求項７】
エステルがパルミトレイン酸、オレイン酸、リノレイン酸、リノール酸、エレオステアリン酸、リシノール酸、エイコセン酸、ドコセン酸、エイコサテトラエン酸、エイコサペンタエン酸、ドコサペンタエン酸もしくはドキサヘキサエン酸またはこれらの混合物から誘導される請求項６の組成物。
【請求項８】
エステルが大豆油、アマニ油、サフラワー油、ヒマワリ油、コーン油、綿実油、オリーブ油、桐油、ヒマシ油、菜種油、トール油、落花生油、カンブラ油、えの油、植物かす、海生動物油またはこれらの混合物から誘導される請求項６または７の組成物。
【請求項９】
触媒が周期律表の第ＶＩＢまたはＶＩＩＩ族の金属のうちの少なくとも１種の金属、金属硫化物または金属酸化物を含む請求項１～８のいずれかの組成物。
【請求項１０】
触媒がアルミナ、シリカ、シリカ－アルミナ、ゼオライトまたはこれらの混合物に担持されている請求項９の組成物。
【請求項１１】
触媒が還元された触媒である請求項１～１０のいずれかの組成物。
【請求項１２】
触媒が水添分解触媒である請求項１～１０のいずれかの組成物。
【請求項１３】
触媒が水添処理触媒である請求項１～１０のいずれかの組成物。
【請求項１４】
空気または酸素の存在下に２００℃またはそれ以下の温度において自己加熱または燃焼する傾向を有し、多孔質担体上に担持された予備硫黄化または硫化された触媒の自己加熱性を低減させる方法であって、その触媒を少なくとも１６個の炭素原子を有し、少なくとも６０のヨウ素価を有する少なくとも１種の酸素含有炭化水素と接触させることを含み、但し、該炭化水素が脂肪酸トリグリセライドである場合には、触媒を予備硫黄化又は硫化する前又はそれと同時には炭化水素によって被覆及び／又は含浸しないことを特徴とする方法。
【請求項１５】
炭化水素が請求項２～８のいずれかに規定されたものである請求項１４の方法。
【請求項１６】
触媒が請求項９～１３のいずれかに規定されたものである請求項１４または１５の方法。
【請求項１７】
少なくとも１種の金属または金属酸化物を含む硫化され得る触媒の多孔質粒子を予備硫黄化することを含む請求項１４の方法であって、
（ａ）その触媒を元素状硫黄と、その硫黄の少なくとも一部が触媒の細孔に昇華及び／または溶融により入り込むような温度で、接触させ、
（ｂ）その工程（ａ）の前、同時に、またはその後に、その触媒粒子を該少なくとも１種の酸素含有炭化水素と接触させることを特徴とする方法。
【請求項１８】
該少なくとも１種の酸素含有炭化水素が少なくとも２０個の炭素原子を有し、かつ少なくとも１種の金属または金属酸化物を含む硫化され得る触媒の多孔質粒子を予備硫黄化することを含む請求項１４の方法であって、
（ａ）その触媒を少なくとも１種の硫黄化合物と、その硫黄化合物の少なくとも一部が触媒の細孔に含浸により入り込むような条件下で、接触させ、
（ｂ）その工程（ａ）の前、同時に、またはその後に、その触媒粒子を該少なくとも１種

の酸素含有炭化水素と接触させることを特徴とする方法。
【請求項１９】
炭化水素が請求項４、６～８のいずれかに規定されたものである請求項１７または１８の方法。
【請求項２０】
少なくとも１種の酸素含有炭化水素がグリセライド脂肪酸エステルであり、かつ少なくとも１種の金属または金属酸化物を含む硫化され得る触媒の多孔質粒子を予備硫黄化することを含む請求項１４の方法であって、
（ａ）その触媒を少なくとも１種の硫黄化合物と、その硫黄化合物の少なくとも一部が触媒の細孔に含浸により入り込むような条件下で、接触させ、
（ｂ）その工程（ａ）の前、同時に、またはその後に、その触媒粒子を該少なくとも１種の酸素含有炭化水素と接触させることを特徴とする方法。
【請求項２１】
炭化水素が請求項２又は５に規定のものである請求項１７～２０のいずれかの方法。
【請求項２２】
炭化水素流またはテイルガス処理硫黄含有ガスを水添処理及び／または水添分解するのに適当な触媒を製造する方法であって、請求項１に記載の予備硫黄化組成物を水素の存在下に２００℃ないし５００℃に加熱して金属硫化物を生成させることを含む上記方法。
【請求項２３】
該処理された予備硫黄化触媒を水素及び大気圧において少なくとも約３５℃の沸点を有する少なくとも１種の炭化水素の存在下に、２５℃ないし４３０℃の温度、３４５ＫＰａないし２０．７ＭＰａ（５０ｐｓｉｇないし３０００ｐｓｉｇ）の水素分圧及び０．１ないし２０hr^{-1}の液体毎時空間速度で加熱することによって、触媒を活性化させる請求項２２の方法。
【請求項２４】
炭化水素が４０℃ないし７００℃の沸点を有する請求項２３の方法。
【請求項２５】
炭化水素が８５℃ないし５００℃の沸点を有する請求項２３または２４の方法。
【請求項２６】
炭化水素がジェット燃料、ケロシン、ディーゼル油、ガソリン、ガス油、残油または炭化水素原料油である請求項２３～２５のいずれかの方法。
【請求項２７】
炭化水素流またはテイルガス処理硫黄含有ガス流を水添処理及び／または水添分解する方法であって、該流を水素の存在下に、請求項１２または１３の硫化触媒あるいは請求項２２の方法で作られた硫化触媒と接触させることを含む前記方法。
【請求項２８】
該流を１００℃～４５０℃の温度で水添触媒と接触させる請求項２７の方法。
【請求項２９】
空気または酸素の存在下に２００℃またはそれ以下の温度で自己加熱または自己燃焼する傾向を有し、そして多孔質担体に担持された予備硫黄化または硫化された触媒を輸送する方法であって、請求項１４の方法によって処理された触媒を容器に入れ、次いでその容器を輸送することを含む、上記輸送方法。
【請求項３０】
少なくとも１００ｋｇの触媒を容器に入れる請求項２９の方法。
【請求項３１】
少なくとも２５０ｋｇの触媒を容器に入れる請求項３０の方法。
【請求項３２】
空気または酸素の存在下に２００℃またはそれ以下の温度で自己加熱または自己燃焼する傾向を有し、そして多孔質担体に担持された予備硫黄化または硫化された触媒を運転中の反応器から排出する方法であって、反応器を停止させ、請求項１４の方法を行い、次いで

酸素含有炭化水素処理された触媒を反応器から取出すこと、を含む上記排出方法。
【請求項３３】
炭化水素が請求項２～８のいずれかに規定のものである請求項２７～３２のいずれかの方法。
【発明の詳細な説明】
本発明は、自然燃焼性触媒及びそのような触媒からもたらされる触媒組成物を処理する方法に関する。一態様において、本発明は、低減された自己加熱性をもつ触媒組成物を生じさせる触媒を製造する方法に関する。別の態様において、本発明は水添処理及び／または水添分解方法に関する。
自然燃焼性触媒は、２００℃またはそれ以下の温度において空気または酸素の存在下に自己加熱または燃焼する傾向を有する何れかの触媒組成物である。殊に、典型的には硫黄及び水素化触媒のような還元された触媒を含む、水添処理触媒、水添分解触媒及びテイルガス処理触媒のような多くの炭化水素処理触媒は、自然燃焼性触媒として分類される。炭化水素処理触媒のうちのいくつかも還元された触媒でありうる。
炭化水素処理触媒は炭化水素原料の水素化に触媒作用をなすために、そして最も特定的にはその原料の特定の成分、例えば硫黄、窒素及び金属を含む有機化合物及び不飽和物を水素化するために、使用される。水添分解触媒は、大きくかつ複雑な石油由来分子を分解して、それらの分子への水素の付随的添加を伴なってより小さい分子を得るために使用される。そのような水添分解触媒は、残油転化ユニットのために使用される触媒を包含する。
テイルガス触媒は、有害排出ガス流をより低害生成物へ転化する反応に触媒作用をなすために、そして最も特定的には硫黄の酸化物を、回収することが可能であり容易に元素状硫黄に転化されうる硫化水素へ転化するために、使用される。還元された触媒は、オレフィン水素添加触媒のように還元された状態で金属を含む何れかの触媒である。そのような金属は、典型的には、水素またはギ酸のような還元剤によって還元される。これらの還元された触媒上の金属は、完全に還元され、または部分的に還元されることがある。
水素添加触媒は周知であり、そしていくつかのものが商業的に入手しうる。典型的には、この触媒の活性相は、周期律表の第VIII、VIB、IVB、IIBまたはＩＢ族の少なくとも１種の金属、典型的には、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ｉｒ、Ｒｈ、Ｏｓ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｍｏ、Ｗ、Ｔｉ、Ｈｇ、ＡｇまたはＡｕに基づいており、普通はアルミナ、シリカ、シリカ－アルミナまたは炭素のような担体上に担持されている。そのような還元された触媒は自然燃焼性でありうる。
水添処理及び／または水添分解またはテイルガス処理のための触媒組成物は周知であり、そしていくつかのものは商業的に入手しうる。殊に、コバルト－モリブデン、ニッケル－タングステン及びニッケル－モリブデンを包含する金属酸化物触媒であり、普通はアルミナ、シリカ及び／または、シリカ－アルミナ、またゼオライト及びキャリヤー上に担持されている。その他の遷移金属触媒もこれらの目的のために使用されることがあり、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｒｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｍｏ、Ｗ、Ｒｈ、Ｒｕ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ａｇ、Ａｕ、Ｃｄ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｂｉ及びＴｅの少なくとも１種を含むものが包含される。
最高の効果のためには、金属酸化物触媒は、少なくとも一部が金属硫化物に転化される。金属酸化物触媒は、反応器中で硫化水素、または硫黄含有油または原料と高温で接触させることにより（現場で；in－situ）、硫化されうる。
しかしながら、使用者にとっては、硫黄を、元素または有機硫黄化合物の形で導入された金属酸化物触媒を供給されるのが有利である。このような予備硫黄化触媒は反応器中へ充填して、水素の存在下に反応条件にまでされて、その硫黄または硫黄化合物を水素及び金属酸化物と反応せしめ、それによって何らの追加のプロセス工程なしで硫化物に転化せしめる。これらの予備硫黄化触媒は経済的利点を与え、またプラント運転者が触媒を硫化するために硫化水素、液体硫黄、多硫化物及び／またはメルカプタンを使用するときには出会う発火性及び毒性のような危険の多くを回避する。
金属酸化物触媒を予備硫黄化するいくつかの方法は公知である。水添処理触媒は、例えば

有機多硫化物または元素状硫黄（この場合には、現場で元素状硫黄を硫化水素に転化するための還元剤として水素を使用する）を用いて、炭化水素原料を水添処理するに先立って、多孔質触媒中へ硫黄化合物を導入することにより予備硫黄化されてきた。米国特許Ａ－４，９４３，５４７号は触媒の細孔中へ元素状硫黄を昇華させ、次いで触媒を活性化させる水素の存在下にその硫黄－触媒混合物を硫黄の融点以上の温度に加熱することを開示している。ＷＯ－Ａ－９３／０２７９３は元素状硫黄を多孔質触媒に導入し、そしてそれと同時にまたはそれに続いて、触媒を液体オレフィン系炭化水素で処理する方法を開示している。

しかしながら、自然燃焼性であり、また自然性または自己加熱性である（これらの２つの群は自然燃焼性の程度の差である）これらの非現場（ex－situ）予備硫黄化触媒は、その使用者またはプラント操作者のところまで輸送されなければならない。自然性物質は少量であっても空気に触れると５分間以内に発火し、一方自己加熱性物質は多量のときのみ、そして長時間の後に空気中で発火する。自然性物質は、ＴＤＧオタワ「トランスポート・カナダ・フォ・クラス４，ディビション４．２」によって１９８７年４月に出版された「危険物スペシャル・ブリティン」に推奨されている試験法によれば、典型的には部門４．２包装グループＩとして分類され、また自己加熱性物質は包装グループIIまたは包装グループIIIのいずれかとして分類される。

これらの自然燃焼性物質は、国連指定２５０kg金属ドラムに包装されるか、または１００kgプラスチック繊維ドラムまたはそれよりも小さい小型パッケージでなければならない。これらの予備硫黄化触媒を、流動ビン（bin）またはスーパーサックにおけるような多量に輸送することは明らかに望ましいが、それらは自然燃焼性物質についての試験に合格しなければならない。

ＥＰ－Ａ－４４７，２１１はそのような触媒を用いる水添処理または水添分解反応器の始動時のストリッピングを最小化する水添処理または水添分解触媒を予備硫黄化する方法を開示している。

さらに、若干の担持金属酸化物触媒の先行技術非現場予備硫黄化方法は、炭化水素供給原料の存在下での水添処理反応器の始動時に硫黄の過度のストリッピングという難点があった。その結果として、触媒の活性または安定性の低減が見られ、そして装置の下流側の汚れが生じうる。

従って、本発明の一目的は自然燃焼性触媒をそれらの自己加熱性を抑制するように処理することである。

本発明は、少なくとも１２個の炭素原子を有する少なくとも１種の酸素含有炭化水素からなる物質でその少なくとも一部を被覆された自然燃焼性触媒からなる組成物を提供するものであり；これは触媒を酸素含有炭化水素を少なくとも０℃の温度において接触させることにより達成できる。そのような組成物は、被覆されていない自然燃焼性触媒と比較したときに低減された自然燃焼性を有する。

さらには、本発明は、硫化可能金属または金属酸化物含有触媒を予備硫黄化して、自己加熱性を抑制する改善された方法を提供するものであり、この方法は、

（ａ）その触媒を元素状硫黄、硫黄含有化合物またはそれらの混合物と、その硫黄または硫黄化合物の少なくとも一部が含浸、昇華及び／または溶融によって触媒の細孔に取り入れられるような温度で接触させ、そして

（ｂ）その前に、それと同時にまたはそれに続いて、その触媒粒子を少なくとも１２個の炭素原子を有する酸素含有炭化水素の存在下に接触させることからなる。

この方法は炭化水素流を水添分解するための水添処理及び／または水添分解またはテイルガス処理触媒に応用するのに殊に適している。

さらには、本発明は、反応器中の触媒を取り出す前に少なくとも１２個の炭素原子を有する酸素含有炭化水素と接触させる、反応器の運転の停止中に触媒を取り出す方法を提供する。

少なくとも１２個の炭素原子を有する酸素原子含有炭化水素との接触によって自然燃焼性触媒を処理することにより、得られる触媒が、一般的にはそれがもはや自然燃焼性物とし

て分類されない程度にまで抑制された自己加熱性を有することが見出された。従って、この方法は、そのようにしないと自然燃焼性である触媒を、例えば流動ビン、スーパーサックや吊りビンのような適宜な包装材で輸送または移送可能とする。
ここで使用する「自然燃焼性触媒」は、ＴＤＧオタワ「トランスポート・カナダ・フォ・クラス４、ディビジョン４．２により１９８７年４月に出版された危険物スペシャル・ブリティンに推奨されている試験方法に従って自然燃焼性物質として分類されうるか、または以下に記載される自己加熱ランプ（坂）テストにより測定として２００℃以下での発熱開始点を有するものであり、任意には、担体上に担持された、いずれかの不均一または固体の金属－金属酸化物－金属硫化物－またはその他の金属化合物－含有触媒である。ここに用語「金属－」、「金属酸化物－」及び「金属硫化物－」含有触媒は、さらなる処理または活性化の後に触媒として使用されうる前駆物質を包含する。さらに、用語「金属」は部分的に酸化された形の金属を包含する。用語「金属酸化物」は、部分的に還元された形の金属酸化物を包含する。用語「金属硫化物」は部分的に硫化された金属ならびに完全に硫化された金属である金属硫化物を包含する。
通常の触媒製造技術は金属酸化物を生成させるであろうが、触媒金属を、ゼロ価状態なような還元された形で生じさせる特殊な製造技術を用いることが可能である。ゼロ価状態の金属は、酸化物と同様に、硫化条件に付されたときに硫化されるであろうから、還元されたまたはゼロ価状態にあってもそのような硫化可能金属を含む触媒は、「硫化可能金属酸化物触媒」を考えられるであろう。また本発明の方法は、金属硫化物が酸化物に完全には転化されていない再生触媒に応用できる。
炭化物、ホウ化物、窒化物、オキシハロゲン化物、アルコキシド及びアルコレートのようなその他の成分も存在しうる。
本発明の一具体化において、自然燃焼性触媒は、少なくとも約０℃、好ましくは少なくとも１５℃から３５０℃、そしてさらに好ましくは２０～１５０℃の温度で少なくとも１種の酸素含有炭化水素と接触させられる。接触時に、酸素含有炭化水素は自然燃焼性触媒中へ含浸され、かくして触媒の表面はその酸素含有炭化水素で被覆される。定義の目的で、触媒の表面は、触媒の外部表面ならびに触媒の内部表面を包含する。「被覆」なる用語は、以下に定義されるような若干の反応を排除するものではない。
酸素含有炭化水素が自然燃焼性触媒の自己加熱性を抑制する機構は知られておらず、そして便宜のため「反応」または「反応する」という様に表わすことにする。抑制された自己加熱結果は、以下に示すように酸素含有炭化水素を用いそして用いずに異なる温度／時間処理に付された触媒の特異上昇温度についての発熱開始温度を測定することに、過渡の実験をせずに容易に決定できる。
硫黄含有触媒が処理されるときには、それらの硫黄保留または活性は実質的には損なわれない。硫化触媒は現場（in－situ）予備硫化方法、または非現場（ex－situ）予備硫化もしくは予備硫黄化方法により硫化された触媒でありうる。そのような触媒は、新鮮なものまたは酸化再生されたもの、例えばＵ．Ｓ．－Ａ－４，５３０，９１７；４，１７７，１３６；４，０８９，９３０；５，１５３，１６３；５，１３９，９８３；５，１６９，８１９；４，５３０，９１７または４，９４３，５４７、あるいはＷＯ－Ａ－９３／０２７９３に開示されているもの、あるいはＵ．Ｓ．特許第５，０３２，５６５号に開示されているような還元水素化触媒でありうる。
この処理は予備硫化可能な金属または金属酸化物触媒を予備硫黄化する前に、それと同時に、またはその後にも適用できる。好ましくは触媒は高温で元素状硫黄または硫黄化合物と接触させ、そして硫黄が触媒に固定するのに充分な時間の後に加熱される。そのような加熱工程は、酸素含有炭化水素での処理の前または後でありうる。
一般に本発明の触媒は、炭化水素供給原料の存在下での水添処理及び／または水添分解反応器内の始動時中の硫黄のストリッピングに対する強い抵抗をも有する。これが生じる機構は知られておらず、そして便宜のため「反応」もしくは「反応する」と称することとする。硫黄ストリッピング抵抗を決定するのに適当な方法は以下に記載されるが、その方法でトルエンストリッピング剤として使用する。

さらには、元素状硫黄導入触媒についての未知の理由のため、硫黄の保留率は、この処理によって、殊に若干の高細孔容積触媒について、一般的に改善される。
予備硫黄化プロセスを実施するには三つの一般的方法がある。
第１の方法では、多孔質触媒粒子を、元素状硫黄または硫黄化合物もしくはそれらの混合物と接触させて、その硫黄または硫黄化合物が、含浸により、昇華により、溶融により、またはそれらの組合せにより触媒の細孔中に導入させるようにして「硫黄導入触媒」を生じさせる。
硫黄導入触媒粒子は、それらの触媒粒子が抑制された自己加熱性を示すようにするのに充分な温度及び時間で酸素含有炭化水素と接触される。
元素状硫黄を使用するときには、触媒は、元素状硫黄が昇華及び／または溶融によって触媒の細孔中へ実質的に導入されるような温度で接触される。触媒粒子は溶融状態の硫黄と接触されうるが、まず触媒粒子を粉末の元素状硫黄と混合し、次いでその混合物を硫黄の昇華が生じる温度以上に加熱するのが好ましい。
一般的には、触媒粒子は、粉末元素状硫黄の存在下に約８０℃よりも高い温度に加熱される。典型的には、触媒及び粉末硫黄は振動または回転式ミキサー中に入れられ、導入のために充分な時間、典型的には０．１～１０時間もしくはそれ以上にわたって所望の温度に加熱される。
好ましくは、硫黄含浸工程は、９０℃～１３０℃あるいはそれよりも高い硫黄の沸点（約４４５℃）までにおいて実施される。下方の温度限界は、含浸の特定の条件下での硫黄の昇華／溶融特性によって固定されるが、上方の温度限界は、高い温度はより経費を必要としまたより作業が困難であるので、主として経済面から固定される。
硫黄導入触媒は、酸素含有炭化水素での処理の前または後に、約１５０℃より高い温度、好ましくは１７５℃～３５０℃、さらに好ましくは２００℃～３２５℃でさらに加熱されて、導入硫黄を触媒に固定させることもできる。
好ましい硫黄化合物は、例えば硫化アンモニウム、有機モノ－、ジ－及びポリサルファイド、ジアルキルスルホキシド及び硫化される金属酸化物の存在下での加熱または還元のときにこれらから誘導される化合物、ならびにそれらの混合物を包含する。有機サルファイドの例は、一般式Ｒ－Ｓ(n)－Ｒ′またはＨＯ－Ｒ－Ｓ(n)－ＲＯＨ（ｎは３～２０の整数であり、Ｒ及びＲ′は独立的に１～５０炭素原子の有機ラジカルである。）のジ－ｔ－ドデシルポリサルファイドのようなポリサルファイド、及びジエタノールジサルファイド；２－メルカプトエタノールのようなメルカプトアルコール；ｎ－ブチルメルカプタンのようなアルキルメルカプタン；ジチオプロピレングリコールのようなチオグリコール；ジ－ｎ－ブチルサルファイド及びジフェニルサルファイドのようなジアルキルまたはジアリールサルファイド；ジメチルスルホキシドのようなジアルキルスルホキシド；及びそれらの混合物を包含する。
使用前に、硫黄化合物は典型的には、例えばＵ．Ｓ．－Ａ－５，１５３，１６３；５，１３９，９８３；５，１６９，８１９；及び４，５３０，９１７に記載されているような、炭化水素、または軽質ガソリン、ヘキサンもしくはホワイトスピリットタイプのガソリンに均等な非炭化水素の如き有機溶液または水性溶液で含浸される。得られる触媒は典型的には水素またはギ酸、ギ酸メチル、ギ酸エチル、アセトアルデヒドもしくはメチルアルコールのようなその他の有機還元剤によって還元される。硫黄化合物導入触媒は還元工程の前及び／または後に、前記の元素状硫黄導入触媒のための条件下で酸素含有炭化水素で処理されうる。
第２の方法では、多孔質の硫化可能金属酸化物含有触媒は、粉末元素状硫黄及び／または硫黄化合物と酸素含有炭化水素との混合物と、好ましくは結果の混合物を約８０℃以上の温度に加熱しながら、接触させられる。
この具体化において、触媒粒子は、元素状硫黄、好ましくは粉末及び／または少なくとも１種の硫黄化合物、及び酸素含有炭化水素と同時に接触させられる。オレフィンのようなその他の炭化水素は、任意に同時に添加されうる。粉末元素状硫黄及び／または硫黄化合物と、酸素含有炭化水素との混合物が最初に作られる。元素状硫黄が用いられるときに、

炭化水素と硫黄の重量比は、典型的には１：２ないし３０：１、好ましくは１：１～６：１である。混合物は、殊にもしも炭化水素が周囲条件で液体でないならば、均質性を増すために加熱されてよく、あるいは混合物は懸濁物であってもよい。トルエンまたはその他の軽質炭化水素溶媒を添加して、混合物の粘度を低減させることができる。増大した熱は同じ効果を達成しよう。硫黄化合物が硫黄源として使用されるときに、炭化水素を硫黄化合物の重量比は典型的には１：２ないし３０：１である。次いで混合物は、予め秤量した触媒試料に添加され、混合される。元素状硫黄及び硫黄化合物の混合物が硫黄源として使用されるときに、炭化水素と合計硫黄の１：２ないし３０：１の重量比が適当である。

元素状硫黄が少なくとも一部分使用されるとき、その場合には混合物は約８０℃以上の温度で硫黄を導入するために加熱される。その時間及び温度は、第１の具体化におけるものと同じでありうる。硫黄化合物が使用される場合に、触媒は第１の具体化について上記したように還元されてよい。

第３の方法において、多孔質の硫化可能な金属酸化物含有触媒は、予備硫黄化工程の前にまず酸素含有炭化水素と接触させられる。得られる混合物は、固体または半固体炭化水素については、ほぼ室温（すなわち、約２５℃）以上の温度にまで任意に加熱されて、それが触媒へ含浸されるようにしうる。触媒及び／または酸素含有炭化水素は好ましくは、その炭化水素が液体または半液体になる温度以上にまで加熱される。炭化水素で処理された触媒は、次いで第１方法について記載したように、元素状硫黄及び／または硫黄化合物との接触によって予備硫黄化される。随意には、炭化水素処理され予備硫黄化された触媒を前の熱処理と関係なく硫黄化工程中、または硫黄化合物の含浸の前に、加熱してもよい。触媒は好ましくは、硫黄との接触後のある時点で約１５０℃以上の温度に加熱して硫黄を触媒上に固定するようにすべきである。

触媒は、好ましくはよりすぐれた自己加熱性抑制のために硫黄及び／または硫黄化合物の導入後に酸素含有化合物で処理されるべきである。もしも硫黄及び／または硫黄化合物と炭化水素が、金属または金属酸化物触媒に同時に接触されるのであれば、触媒が８０℃以上の温度で炭化水素と反応し、または炭化水素で被覆される前に、硫黄及び／または硫黄化合物が触媒の細孔中に導入または含浸されうるように触媒を接触させるのが好ましい。

上記の方法のいずれにおいても、硫黄または硫黄化合物の使用量は、触媒中に存在する触媒金属の量によって左右されよう。典型的には、使用量は触媒上の金属の全体を硫化物の形に転化するのに必要とされる。硫黄または硫黄化合物の理論量に基づいて決定される。例えばモリブデンを含有する触媒は、モリブデンの各１モルを二硫化モリブデンに転化するには２モルの硫黄またはモノ－硫黄化合物を必要とするであろう。再生触媒については、存在している硫黄の濃度は必要とされる元素状硫黄の量についての計算において補正されよう。

理論的に必要な量の約５０パーセント以上の量で予備硫黄化用硫黄を添加すると、向上した水添脱硝活性を有する触媒がもたらされることが見出された。それは水添処理及び第一段階水添分解触媒の重要な性質である。従って触媒中への導入のために使用される予備硫黄化用硫黄の量は、典型的には理論量の０．２～１．５倍、そして好ましくは約０．４～約１．２倍である。

第VIB及び／または第VIII族金属を含む水添処理／水添分解用及びテイルガス処理用触媒については、使用される予備硫黄化用硫黄の量は、仕込触媒の重量の典型的には２％～１５％そして最も好ましくは６％～１２％である。細孔が完全に充填される程に多量の硫黄または硫黄化合物を触媒に添加しないのが好ましい。残留細孔容積を残すことにより、酸素含有炭化水素がそれらの細孔に浸入し、その中で反応できる。

本発明におけるキイ工程は、触媒を少なくとも１６個の炭素原子を有する酸素含有炭化水素と、その炭化水素が触媒に含浸し（またそれと反応し）、そして自然燃焼性が低くそして硫黄化触媒については炭化水素と接触されたかったものよりも硫黄浸出により抵抗性である触媒を与えるのに充分な時間にわたって接触させることである。典型的には、接触温度は約０℃より高く、望ましくは１５℃～３５℃、好ましくは２０℃～約１５０℃である。接触温度は炭化水素の融点または昇華温度により変る。例えば酸素含有炭化水素がラー

ドのように固体または半固体であるときには、温度は、好ましくは少なくともその融点と同じ位高く、触媒が自由に流動でき（乾燥しているように見えて粘着したり団結したりしない）、すなわち流体または半流体で、炭化水素が触媒を被覆及び／または含浸しうるのに充分な時間である。例えばラードは好ましくは約８０℃の初期温度で接触される。このプロセス温度は、所与の圧力環境での固体または半固体の融点により、あるいは酸素含有炭化水素が流動するかどうかを目視でチェックすることにより容易に決定できる。接触時間は、酸素含有炭化水素の温度及び粘度に左右されるであろう。温度が高いほど短い時間を必要としまた粘度が高いほど長い時間を必要とする。一般に、時間は２分から２時間もしくはそれ以上であろう。

好ましくは、酸素含有炭化水素は触媒との充分な接触を与えるために充分に流動性または昇華性である。接触の高温において液体である炭化水素は、取扱いの容易のためにより好ましい。炭化水素は高級炭化水素であること、すなわち１２個より多い炭素原子、好ましくは１６個より多い炭素原子、さらに好ましくは２０個より多い炭素原子を有するものであるのが好ましい。炭素原子数の上限は、問題とする炭化水素の融点、固化点、または発煙点によって決定される。１００より多い炭素原子数を有する固体脂肪族酸素含有炭化水素は使用できるが、それらは液体に変えられるのにそのような高温度にまで加熱されなければならないので、不都合であるが、それらは溶媒を一緒に使用できる。１６～１００の炭素原子、好ましくは１６～８０の炭素原子をもつ炭化水素が最も有用であることが見出されている。

ここで使用されている用語「酸素含有炭化水素は、少なくとも１個の酸素原子を含む炭化水素分子を指称するものてあり、それは例えば酸、酸エステル、アルコール、アルデヒド、ケトン及びエーテルを包含する。酸エステルとアルコール、及び異なる酸エステルのような混合物も使用できる。それは、１級、２級もしくは３級、直鎖もしくは分岐鎖、環状、非環状もしくは芳香族、飽和もしくは不飽和でありうる。好ましくは、炭化水素部分は、水添処理、水添分解またはテイルガス処理用触媒としてのすぐれた活性のためには少なくとも若干の不飽和を含み典型的には不飽和脂肪酸エステルである。ここで使用の用語「不飽和」は、少なくとも１個の炭素－炭素二重結合を含む炭化水素、または若干の炭素－炭素二重結合を含む化合物を指称するものであり、これはアメリカン・オイル・ケミスト・ソサイエテイ（ＡＯＣＳ）公式方法Ｃｄ１－２５または１９８７年ブラックウエル・サイエンティフィック・パブリケーションズ発行の「インターナショナル・ユニオン・オブ・ピュア・アンド・アプライド・ケミストリィ」第７版に記載されたＩＵＰＡＣ方法２．２０５あるいは他のいずれかの標準的ヨウ素測定法のような標準的ヨウ素測定法で測定して少なくとも６０のヨウ素価を有するであろう。ここで使用の用語「飽和」は、炭素－炭素二重結合を含まない酸素含有炭化水素化合物または極少の炭素－炭素二重結合を含む化合物を指称し、ＡＯＣＳ公式方法Ｃｄ　１－２５、ＩＵＰＡＣ方法２．２０５または他のいずれかの標準的ヨウ素測定法で測定して６０より少ないヨウ素価を有するものを指称する。

好ましい炭化水素は少なくとも１６、好ましくは少なくとも２０個の炭素原子を有するものを包含し、例えばドデカノール、ヘキサデカノール、ファーネゾール、ヘキセストロール、オレイルアルコール、セチルアルコール、ヘキサコサノール、トリアコンタノール、コクセリールアルコール及びオクタコサノールのような高級アルコール；ジセチルエーテルのような高級エーテル；パルミトン、１０－ヒドロキシパルミトン及び３－オクタデカノンのような高級ケトン；パルミトアルデヒド及びオレアルデヒドのような高級アルデヒド；ラウリン酸、ミスチリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸及びドコサン酸のような飽和酸のような高級感、あるいはパルミトレイン酸、オレイン酸、リノレイン酸、エレオステアリン酸、リシノレイン酸、エイコセン酸、ドコセン酸、エイコサテトラエン酸、エイコサペンタエン酸、ドコサペンタエン酸及びドコサヘキサエン酸のような不飽和高級酸；上記の酸のアルキル及びアリールエステル（例えばベンジルオレート及びブチルオレート）及び上記の酸とモノグリセライド、ジグリセライド及びトリグリセライド及びそれらの混合物とのエステルを包含するモノ－、ジ－、トリ－及びポリ－脂肪酸エステルを包含す

る高級酸エステルがある。１６～１００、さらに好ましくは１８～９０、最も好ましくは２０～８０個の炭素原子を有するグリセライド脂肪酸エステルが好ましい。
市販のグリセライド脂肪酸エステルの例は、大豆油、あま油、サフラワー油、コーン油、ヒマワリ油、綿実油、オリーブ油、桐油、ヒマシ油、菜種油、タル油、落花生油、ココナツ油、ヤシ油、カンブラ油、えの油、ラード、牛脂、魚油脂（例えばニシン及びイワシ）のような海生動物油脂、植物かす、及びそれらの混合物を包含する。市販の高級アルコールの若干の例は、C_9，C_{10}及びC_{11}アルカノールの混合物（ＮＥＯＤＯＬ　９１）、C_{12}及びC_{13}アルカノールの混合物（ＮＥＯＤＥＬ　２３）、C_{12}、C_{13}、C_{14}及びC_{15}アルカノールの混合物（ＮＥＯＤＥＬ　２５）、及びC_{14}及びC_{15}アルカノールの混合物（ＮＥＯＤＥＬ　４５）を包含するＮＥＯＤＥＬアルコール類（シェル・ケミカル社）；C_{10}及びC_{12}アルカノールの混合物（ＡＬＦＯＬ　１０１２）、C_{12}及びC_{14}アルカノールの混合物（ＡＬＦＯＬ　１２１４）、C^{14}及びC_{18}アルカノールの混合物（ＡＬＦＯＬ　１４１８）及びC_{16}、C_{18}及びC_{20}アルカノールの混合物（ＡＬＦＯＬ１６２０）を包含するＡＬＦＯＬアルコール類（ビスタ・ケミカル社）；C_{10}及びC_{12}アルカノールの混合物（ＥＰＡＬ　１０１２）、C_{12}及びC_{14}アルカノールの混合物（ＥＰＡＬ　１２１４）及びC_{14}、C_{16}及びC_{18}アルカノールの混合物（ＥＰＡＬ　１４１８）を包含するＥＰＡＬアルコール類（エシィル・ケミカル社）；及びC_{12}、C_{13}、C_{14}及びC_{15}アルカノールの混合物（ＪＥＲＧＩＴＯＬ－Ｌ　１２５）を包含するＪＥＲＧＩＴＯＬ－Ｌアルコール類（ユニオン・カーバイド社から）のようなアルコール混合物を包含する。天然脂肪酸エステルの還元によって作られた市販の適当なアルコールは、たとえばプロクター・アンド・ギャンブル社のＣＯ及びＴＡ製品、及びアッシュランド・オイル社のＴＡアルコール類を包含する。アルキレングリコールのようなポリオールの高級オリゴマー及びポリマーも高級アルコールとして適当である。
随意には、酸素含有炭化水素処理した触媒は、その炭化処理にさらに加えて、またはそれと同時に、またはそれに先立って、オレフィンで処理されて、水添分解、水添処理またはテイルガス処理における触媒活性を増強することができる。ここで使用される用語「オレフィン」は少なくとも１個の炭素－炭素二重結合を包む炭化水素を指称する。オレフィンはモノオレフィン、ポリオレフィン、環状または非環式、線状または分岐でありうる。適当なモノオレフィンはデセン、ウンデセン、ドデセン、トリデセン、テトラデセン、ペンタデセン、ヘキサデセン、ヘプタデセン、オクタデセン、ノナデセン及びエイコセンを包含し、分岐、線状または環状であっても、アルファまたは中間オレフィンのいずれであってもよい。ジ－、トリ－及びポリオレフィンの形の類似の物質を使用しうる。多環式オレフィン及びポリオレフィンも使用しうる。ジシクロペンタジエンは有用であることが判明している。酸素含有炭化水素は、アルカンまたは芳香族溶媒のようなその他の炭化水素とも混合されてよい。
一般に、プラントにおける始動時の触媒のすぐれた活性のために、この方法において使用されるいずれかの炭化水素の不飽和化合物の重量パーセントは（不飽和酸素含有炭化水素及びオレフィンを含めて）、約５重量％以上、好ましくは約１０重量％以上、最も好ましくは約３０重量％以上であるべきである。一般に、不飽和化合物のより高い重量％、例えば約５０重量％以上が用いられ、最も都合良くは、不飽和炭化水素の重量パーセントは１００重量％である（不希釈状態、不飽和の酸素含有炭化水素及び／またはオレフィンのみ）。例えば、触媒がオレフィン及び酸素含有炭化水素で処理される場合に、不飽和は、飽和酸素含有炭化水素を用いるとオレフィンのみから提供され、またはオレフィンと若干の不飽和酸素含有炭化水素から提供される。もちろん、オレフィンなしで不飽和酸素含有炭化水素のみも使用されうる。酸素含有炭化水素は、低分子量酸（例えばC_{12}酸よりも低級）とグリセロールとの反応により高級トリグリセライド酸エステルを生成させる場合のように、反応温度に到達する前または到達したときに酸素含有炭化水素に添加される酸素含有炭化水素前駆物質として供給されてもよいことは、了解されるべきである。
使用される酸素含有炭化水素の最少量は、得られる触媒が自然燃焼性が低くなるようにすべきである。使用される酸素含有炭化水素の最大量は主として経済によって決定される。

好ましい具体例において、酸素含有炭化水素を含む物質または混合物の量は、含浸触媒の細孔容積を丁度満たす量、または細孔容積の約５０パーセント以上、好ましくは約７０パーセント以上のわずかに少ない量である。一般的な範囲は、５０～９５パーセント、さらに好ましくは７０～９０パーセントである。好ましい目標範囲は８０～９５パーセントであるが、１００％を越える炭化水素を使用しうる。このようにすると、処理された触媒は「乾燥」している（自由に流動する）であろうし、取扱うのが一層便利である。

上記の予備硫黄化方法によって得られる予備硫黄化触媒は、少なくとも約２００℃、好ましくは２００℃～４２５℃もしくは４５０℃の温度で例えば０．５時間から３日間までの間水素との接触によって硫化触媒に転化されうる。

好ましい操作において、予備硫黄化触媒は、水添処理及び／または水添分解反応管、またはテイルガス反応器中へ装填され、そして水素の流動が反応器へ向けて開始され、そして反応器は運転（水添処理及び／または水添分解あるいはテイルガス処理）条件にまで加熱されて触媒の活性化を生じさせ、金属酸化物及び水素は触媒細孔中に導入された実質上すべての硫黄と反応し、かくして硫化水素、水及び金属硫化物を生成させる。水添処理及び／または水添分解プロセスにおいて炭化水素供給原料流は、水素と同時にあるいはそれよりも後に開始されうる。

本発明の方法は、酸化再生された使用済触媒の硫黄化にもさらに応用しうる。従前の酸化再生プロセスの後に、酸化再生された触媒は上記に示した新鮮触媒のように予備硫黄化されうる。

本発明はまた、元素状硫黄を含む担持金属触媒、殊に第ＶＩＢ及び／または第VIII族金属触媒を、酸素含有炭化水素と、それが触媒を含浸し及び／または触媒と反応するのに充分な温度及び時間で、接触させることにより、触媒を安定化させる（自然燃焼性をより低くまたは自己加熱性を低くする）方法も提供する。

触媒に酸素含有炭化水素を適用するに際して、酸素含有炭化水素は、バッチで添加し、そして触媒を酸素含有炭化水素と共に噴霧することにより同時に混合または添加することができる。

本発明方法は、水添処理及び／または水添分解あるいはテイルガス処理触媒に応用するのに殊に適当である。これらの触媒は、典型的にはアルミナ、シリカ、シリカ－アルミナまたはゼオライトのような多孔質担体に担持された第ＶＩＢ及び／またはVIII族金属からなる。それらは、例えばＵ．Ｓ．－Ａ－４，５３０，９１１；４，５２０，１２８及び４，５８４，２８７に記載された技法によって製造されうる。好ましい水添処理及び／または水添分解あるいはテイルガス処理触媒は、アルミナに担持されたモリブデン、タングステン及びそれらの混合物から選択される第ＶＩＢ族金属及びニッケル、コバルト及びそれらの混合物から選択される第VIII族金属からなる。種々の反応器条件下で良好な活性を示す多能な水添処理及び／または水添分解触媒は、アルミナに担持されたニッケル－モリブデン及びコバルト－モリブデン触媒、及びゼオライトに担持されたニッケル－モリブデン及びニッケル－タングステン触媒である。リンはプロモーターとして場合により添加される。種々の反応器条件下で良好な活性を示す多能なテイルガス処理触媒はアルミナ担持コバルト－モリブデン触媒である。

上記のように予備硫黄化または予備硫化されたアルミナ担持ニッケル－モリブデン触媒のような、水添脱硝操作のために特別に設計された水添処理触媒は、酸素含有炭化水素処理なしの触媒と比較して、同等な活性、殊に水添脱硝活性を有する。前述のように予備硫黄化されたゼオライトまたはシリカ－アルミナ担体上のニッケル－モリブデンまたはニッケル－タングステンのような水添分解触媒は、酸素含有炭化水素処理なしの触媒よりも増加した液体収率を与える。従って、本発明は、水添処理及び／または水添分解条件において炭化水素供給原料及び水素を、前記のように予備硫黄化され、そして水素及び随意に炭化水素供給原料の存在下に水添処理及び／または水添分解温度に加熱された触媒と接触させることからなる改善された水添処理及び／または水添分解方法をも提供する。自然燃焼を回避する能力は予備硫黄化触媒に著しい商業的利点を与える。

本発明の非現場予備硫黄化方法は、水添処理、水添分解及び／またはテイルガス処理反応

器が、予備硫化工程を省いた現場操作と比較して一層迅速に始動されるようにする。さらには、本発明の予備硫黄化触媒は、従前の非現場予備硫黄化触媒よりも便宜に取り扱える。従って、本発明は前述のように予備硫黄化された触媒を反応器に装填し、そして水素及び随意に炭化水素供給原料の存在下に運転条件にまで反応器を加熱することによりその触媒を活性化させることからなる、水添処理及び／または水添分解反応器の始動方法をも提供する。さらには触媒を水素及び大気圧で少なくとも３５℃、好ましくは４０℃、さらに好ましくは８５℃から７００℃、好ましくは５００℃までの沸点を有する少なくとも１種の供給原料または炭化水素の存在下で加熱することにより活性化された触媒は、ガスで活性化された触媒と比較して増大した収率を与えることも判明した。そのような炭化水素は、例えば、ジエット燃料、ケロシン、ディーゼル燃料、ガソリン、ガスオイル、残ガスオイル及び炭化水素供給流（供給原料）を包含する。触媒は２５℃から５００℃、好ましくは４５０℃までの温度及び３４５ＫＰａ、好ましくは２．４ＭＰａから２０．７ＭＰａ（５０、好ましくは３５０から３０００ｐｓｉｇ）までの水素圧で適切に活性化される。炭化水素流量は、典型的には０．１、好ましくは０．２から約２０、好ましくは１５、さらに好ましくは１０ｈｒ$^{-1}$までの液体毎時空間速度（ＬＨＳＶ）を有するであろう。

水添処理条件は典型的には１００℃から４５０℃、好ましくは４２５℃までの温度及び４０気圧以上の圧力からなる。全圧は典型的には２．８～１７．２ＭＰａ（４００～２５００ｐｓｉｇ）の範囲である。水素分圧は典型的には１．４～１５．２ＭＰａ（２００～２２００ｐｓｉｇ）の範囲となろう。水素供給速度は典型的には１バレル当り２００～１００００標準立法フィート（ＳＣＦ／ＢＢＬ）の範囲となろう。供給原料速度は典型的には０．１～１５の液体毎時空間速度（ＬＨＳＶ）を有するであろう。

水添分解条件は、典型的には１００℃、好ましくは１５０℃、さらに好ましくは２００℃から５００℃、好ましくは４８５℃、さらに好ましくは４５０℃までの温度、及び４０気圧以上の圧力からなる。全圧は典型的には６８９ＫＰａ～２４．１ＭＰａ（１００～３５００ｐｓｉｇ）となろう。水素分圧は典型的には、６８９ＫＰａ、好ましくは２．１ＭＰａ、さらに好ましくは４．１ＭＰａから、２４．１ＭＰａ、好ましくは２０．７ＭＰａ（１００、好ましくは３００、さらに好ましくは６００ｐｓｉｇから、３５００、好ましくは３０００ｐｓｉｇ）までの圧力の範囲であろう。水素供給速度は典型的には１０００、さらに好ましくは２０００から１５，０００、さらに好ましくは１０，０００ＳＣＦ／ＢＢＬまでの範囲であろう。供給原料速度は、典型的には０．０５、好ましくは０．１から２０、好ましくは約１５、さらに好ましくは約１０までのＬＨＳＶを有するであろう。供給原料の可成りの水添処理を行なう第１段階水添分解器は水添処理器よりも高い温度でそして第２段階水添分解器よりも低い温度で稼働する。

テイルガス処理反応器は、典型的には１００℃、好ましくは２００℃から約４５０℃、好ましくは４００℃までの温度、及び大気圧で稼働する。典型的には、反応器へ供給されるテイルガスの０．５～５容量％は水素からなるであろう。反応器でのテイルガスの標準的な気体毎時空間速度は５００～１０，０００ｈｒ$^{-1}$の範囲であろう。クラウス装置供給またはテイルガスは触媒を始動させるのに使用できる。必要により、水素を生成させるために理論比以下で稼働するガスバーナーによって、補充水素を供給してもよい。

本発明のもう一つの態様において水添分解、水添処理、テイルガス処理、水素化、脱水素異性化及び脱ワックス化のような精製またはケミカルプラント反応器中の触媒は、反応器から排出される前に酸素含有炭化水素、及び随意には供給油及び／または融合環芳香族炭化水素のようなキャリヤー油で処理されることができ、典型的には運転が精製または化学反応の終了により、例えば供給の終了または低い温度により、中断され、停止され、途中停止されたときに、本発明方法は最小限の触媒の酸化及び劣化で触媒を安全に排出する方法を与える。酸素含有炭化水素を含む混合物（混合物は不稀釈の酸素含有炭化水素でありうる。）は、反応器の運転の中断（または停止）後の反応器中の温度において触媒の表面に浸入し、触媒の細孔中へ拡散し、そして触媒を膜で「被覆」する。

反応器塔内の温度は混合物が反応器中の触媒に加えられるときには、酸素含有炭化水素の発煙点または沸点（反応器の運転圧力における）よりも低いのが好ましい。従って反応器

の運転が停止された後に、供給物及び／または触媒を運転温度から、反応器を周囲温度と平衡化させ、あるいは供給物を冷却ユニットにリサイクルまたは通過させることにより、冷却することができる。反応器への供給は随意に遮断することができる。多くの酸素含有炭化水素について、反応器及び／または触媒の温度は、炭化水素が触媒と大気圧で接触されるときに、好ましくは約１７５℃以下、さらに好ましくは約１２５℃以下である。炭化水素が高い反応器圧力で触媒と接触されるときには、反応器及び／または触媒の温度は、より高くてもよい。接触温度は排出温度またはそれ以下のように低くてもよい。典型的には触媒はほぼ室温ないし約７０℃の温度で排出される。

酸素含有炭化水素混合物は反応器運転の中断後に反応器塔に導入されうる。その混合物は、触媒を含むバッチに対して、あるいはリサイクル流に対して加えることができる。随意には、反応器塔からの重質油またはいずれかの類似の原料は、炭化水素添加前に除去しておいてよい。触媒は、接触及び導入のときに炭化水素によって被覆され、かくして触媒を酸化から防御しそして触媒の自然燃焼性も低めることにより、排出作業の安全性を高める。

好ましくは混合物の１～１００重量％の量で酸素含有炭化水素を含む混合物は反応器中の触媒と、触媒を被覆し、そして触媒の自己加熱性を低減するのに有効な時間にわたり接触させる。好ましくはその混合物は触媒の表面を被覆するのに充分な量で使用されるべきである。

酸素含有炭化水素は、融合環芳香族炭化水素及び／またはキャリヤーオイルとの混合物で適用してよい。好ましい融合環芳香族炭化水素は、例えば、アルキルナフタレンのようなナフタレン類、アルキルアントラセンのようなアントラセン類及びアリルピレンのようなピレン類のような少なくとも２個の環、好ましくは２～４個の環を含むいずれかの融合環芳香族炭化水素を包含する。そのような融合環芳香族炭化水素は、例えばアルキルまたはアリール部分によって、置換されていても、置換されていなくてもよい。キャリヤーオイルは、精製操作で用いられるいずれかの炭化水素流、あるいは約３８℃以上の引火点を有するそのブレンドであってもよい。好ましくはキャリヤーオイルは、直留重質ガスオイル（ＨＧＯ）、真空ガスオイル（ＶＧＯ）、ディーゼル油等を包含する。

酸素含有炭化水素及び随意の融合環芳香族炭化水素及び／またはキャリヤーオイルは別々のラインを介して添加され、次いで混合されてよく、あるいは混合後に添加されてもよい。所望ならば、混合物は加熱炉、バンドヒーター、加熱コイルまたは熱交換器のような任意の加熱手段によって所望の温度にまで加熱されうる。

本発明をここで以下の限定的でない実施例により説明する。

実施例Ｉ

この実施例は、触媒をまず予備硫黄化し、次いで酸素含有炭化水素で処理する場合を示す。

部Ａ：硫黄含浸

以下表示の性質を有する市販水添処理触媒を用いた。

表１：触媒の性質

ニッケル	3.0重量％
モリブデン	１3.0重量％
リン	3.5重量％
担体	ガンマアルミナ
表面積　㎡／ｇ	１６２
水細孔容積　cc／ｇ	0.４７
寸法	１／16インチ三裂形

２５０グラムの上記試料を真空下に３７１℃で１時間乾燥させ、次いで周囲温まで冷却した。試料を次いでフラスコに入れ、粉末状の硫黄を８５℃で約１０重量％の硫黄濃度とするに足りる量加えた。硫黄に触媒を被覆させ、次いで遅い窒素パージを具備して加熱マントル中に置かれたフラスコをさらに１２０℃に３０分間加熱した。この時間中に、フラスコを連続的に振動させて硫黄と触媒とを混合させた。最終の硫黄濃度は、全触媒の約１０重量％であった。硫黄含浸触媒の水細孔容積は約０．３７cc／ｇであると測定された。

部Ｂ：酸素含有炭化水素反応及び比較例

部Ａからの硫黄含浸触媒を表２に挙げた種々の酸素含有炭化水素で含浸した。部Ａからの触媒を、比較例として、ディーゼル及びNeodene１４／１６／１８アルファオレフィンでも含浸した。含浸は下記式で計算して細孔容積の８０％を満たすのに充分であった：

（部Ａからの触媒の細孔容積）（８０％）（触媒の調整重量）（酸素含有炭化水素または比較化合物の密度）＝酸素含有炭化水素または比較化合物のグラム数。

触媒の細孔容積は、水で測定した（ml／ｇ）。「調製重量」は保留及び細孔容積分析後に残っている硫黄／触媒の量である。

ラード、植物かす及びココナツ油（室温で固体または半固体である）を、触媒に適用する前にほぼ８０℃に加熱した。その他のすべての炭化水素は室温で単に触媒に加えた。触媒を炭化水素と共に、触媒が乾燥しているよう見えそして自由流動性であるようになるまで、振とうした。これは１試料につい約１０分間かかった。炭化水素が吸収されたならば、触媒温度を室温にまで戻した。

１５０ｇの触媒を、熱電対を一つの首を通して備え加熱マントル中に置かれた１リットルの四口フラスコに仕込んだ。フラスコのもう一つの首は、空気の逆拡散（出口）を防止するためにシリコーン油充填容器に管で結ばれたコンデンサーを備えたもう一つのフラスコに管で結ばれていた。窒素流をフラスコ（入口）のもう一つの首を介してフラスコに対して２７３cc／分で導入した。残りの首には栓を付けた。フラスコを振動テーブルに取付け、下記の熱処理時間中に振動させた。

反応器を１０～１２分間にわたって２６０℃まで加熱し、典型的にはその温度に３０分間保持した。熱処理終了後、反応器内容物を窒素パージ下に室温にまで冷却した。試料を硫黄含量について分析し、そして試料の発熱開始温度を試験した。

部Ｃ：自己加熱ランプ（傾斜）試験

試験試料の約１２グラムの部分を直径３．１cm、高さ４．６cmの、２５０メッシュのステンレス鋼ネット製で３０メッシュのステンレス鋼ネットでカバーされた試料容器に入れた。その容器カバーは、正方形の底ネットを有してその四つの隅を折り曲げて四つの脚を形成し、試料容器をプラットホームから０．８cm持ち上げるようになっていた。

試料容器を不流動雰囲気をもつ周囲温度のプログラム可能炉中に入れた。熱電対を試料の中央に配置した。もう一つの熱電対を試料容器の近くに置いて炉温をモニターした。炉は０．４℃／分で４５０℃まで上昇させた。温度データは以下のように収集されそしてプロットされた。

時間－温度プロフィルをＹ軸に温度そしてＸ軸に時間として、触媒温度及び炉温度についてプロットした。

この温度プロフィル試験の発熱開始温度は、発熱の開始時点での試料の温度軌跡上に４５°接線を描くことにより決定された。その接線位置から、炉軌跡に向けて垂直線を描き、次いでその点からＹ軸へ向けて水平線を描き温度を読む。自己加熱ランプ試験の結果は下の表２に示されている。

表２：発熱開始温度

酸素含有炭化水素	発熱の開始（℃）
ラード[a)]	２６２
植物かす[b)]	２５０
蒸留メチルエステル[c)]	２０６
リノレイン酸[d)]	２４４
脂肪族アルコール[e)]	２１２
アマ油[f)]	２７３
大豆油[g)]	２３７
ココナツ油[h)]	２００
比　較	
ディーゼル[i)]	１５６
Neodene 14／16／18[j)]	１５８

ａ）アーマー・フーヅ社からのラード
ｂ）アリスタ・インダストリィースからの植物油かす、７９重量％C_{18}脂肪酸及び１７重量％C_{16}脂肪酸を含み、９５～１００のヨウ素価を有する、グリセライド、ポリグリセライド、ポリグリセロール、二量体酸、炭化水素及びアルコール類の混合物。
ｃ）アリスタ・インダストリィース社からの蒸留メチルエステル、ＣＡＳ登録No.６８９９０－５２－３の組成物１００重量％。
ｄ）アルドリッチ・ケミカルからの９９％純度のリノレイン酸
ｅ）ヘンケル・コーポレーションからのアルコール混合物、８７～９５重量％のオレイルアルコール及び２～１０重量％のセチルアルコール、９０～９５のヨウ素価を有する。
ｆ）アンラー・オイル社からの原料アマ油。
ｇ）ロウ・アナ・フーヅからのＲＢＤ大豆油。
ｈ）ハウス・オブ・スピーシーズによって販売されているLaxmiブランド。
ｉ）エクソン・リファイニング・アンド・マーケッティンク社からのセタン価４３をもつNo.２燃料油。
ｊ）シェル・ケミカル社で製造のオレフィン製品、９３．５重量％以上のアルファ・モノオレフィン；１５重量％C_{14}アルファ・モノオレフィン、５０重量％C_{16}アルファ・モノオレフィン及び３５重量％C_{18}アルファ・モノオレフィンからなる。

部Ｄ：硫黄浸出試験

触媒が硫黄浸出に耐える能力を測定するための抽出溶媒としてトルエンを用いた。一般に、試料を熱トルエン抽出に付し、次いで石油エーテルで洗浄し、乾燥して分析した。抽出の前及び後の硫黄分析値を用いて硫黄保留率を計算した。試料の完全な乾燥が、分析中の人為的に高い炭素及び硫黄の読み値を防ぐために必要である。
沸とう用フラスコ（５００ml）及びアリーンコンデンサーを備えたソレックスレー抽出器（２００ml）を用いた。抽出器の綿シンブルに、分析されるべき触媒約１０グラムを入れて、ソックスレー抽出器に仕込んだ。沸とう用フラスコにトルエンを約３／４まで（約３５０ml）満たした。トルエンを急激沸とう状態となし、シンブルの充満及び排出のサイクルが約７～９分毎に起こるようにした。触媒試料を最低４時間から最高１８時間抽出した。サイホン管中の抽出液が水のように透明になったときに、抽出を停止した。触媒を冷却し、ブフナー漏斗内のフィルター上に置き、５０mlの石油エーテルで洗浄してトルエンを

置換し、次いで１００℃の炉中で１時間乾燥した。永引く乾燥は試料からの硫黄の損減により結果の信頼性を落すことがある。別の乾燥方法は試料を窒素で２～３時間パージすることである。抽出された触媒は、ＬＥＣＯ社のＣＳ－２４４炭素－硫黄分析器によって炭素及び硫黄の含量（重量％）について分析される。抽出後に保留されている硫黄の百分率を下の表３に示す。この硫黄保留率は、部Ｄの抽出後の触媒上の硫黄の量（新鮮基準：後）を、部Ｂの酸素含有炭化水素処理後の触媒中の硫黄（新鮮基準：部）で割り、１００％を掛けることにより計算される。新鮮基準は下記の式を用いて計算された。

新鮮基準硫黄＝硫黄重量％／｛１００－（炭素重量％＋硫黄重量％）｝×１００％

表３：硫黄浸出結果

“反応剤”炭化水素抽出後の硫黄の量

酸素含有炭化水素	硫黄抽出性（％）
ラード[a)]	＞９５
植物かす[b)]	８５
蒸留メチルエステル[c)]	＞９５
リノレイン酸[d)]	８６
脂肪族アルコール[e)]	６６
アマ油[f)]	８５
大豆油[g)]	８８
ココナツ油[h)]	９６
比　較	
ディーゼル[i)]	７７
Neodene 14／16／18[j)]　（商標）	９５

ａ）～ｊ）　表２に記載の通り。

部Ｅ：硫黄保留試験

下に表示の性質を有する市販の水添処理触媒を用いて予備硫黄化触媒を作った。

表４：触媒の性質

ニッケル	2.2重量%
モリブデン	7.5重量%
リン	3.5重量%
担体	ガンマアルミナ
表面積　㎡／ｇ	３０９
水細孔容積　cc／ｇ	1
寸法	１／16インチ三裂形

５．９重量％の硫黄を用いて部Ａの方法に従って硫黄を含浸させ、そして大豆油及びNeodene 14／16／18を部Ｂの方法に従って含浸させた。触媒の炭素及び硫黄含量はＬＥＣＯ社

のＣＳ－２４４炭素－硫黄分析器を用いて分析した。新鮮基準硫黄は部Ｄに示した式を用いて計算した。理論硫黄百分率は（新鮮基準硫黄）を（添加硫黄の量）で割り、１００％を掛けることにより計算した。

表５：硫黄保留

試　料	炭素(wt%)	硫黄(wt%)	新鮮基準硫黄(wt%)	理論百分率
Neodene a）	２６.７	3.0	4.3	７３
大豆　b）	３３.５	3.5	5.6	９５

a）及びｂ）はそれぞれｊ）及びｇ）として表２に記載した通り。

この表から判るように、硫黄の保留率は、グリセライド脂肪酸エステルを用いることにより著しく改善される。

実施例II：

この実施例は予備硫化または予備硫黄化触媒が酸素含有炭化水素で被覆される場合の具体化を示す。

下記表示の性質を有する市販の硫黄化された水添処理触媒を用いた。

表６：触媒の性質

ニッケル	3.0重量%
モリブデン	１３.０重量%
リン	3.5重量%
硫黄	8　重量%
担体	ガンマアルミナ
寸法	１／16インチ三裂形

表７に挙げた酸素含有炭化水素を表に示した量で硫黄化触媒に添加した。炭化水素は周囲温度で触媒に加えて、細孔に吸収させた。処理触媒はそれが粘着性でなく自由に流動するように物質を吸収するのに若干の時間を要することがある。自己加熱ランプ試験は実施例Ｉの部Ｃと同様にして測定した。

表７：被　覆　後

酸素含有炭化水素	量（wt%）	発熱の開始（℃）
１：１重量比大豆：アマ	8	２８０
１：３重量比大豆：アマ	１０	２６０

実施例III：

予備硫黄化触媒を実施例Ｉと同様に製造して、これを水添処理プロセスにおいて使用した。７タイプの触媒（１つ比較）を用いた。これらは下記の通りであった。

１）ＣＯＭＰ触媒－下記のように水素及び硫化水素を用いる工業的に許容されている硫化方法によって硫化された表１に挙げられている市販の水添処理触媒。

２）Ａ触媒－１００％理論量硫黄でそして表２に記載のラードを用いて例示具体例Ｉに記載されるように製造された触媒。

３）Ｂ触媒－１００％理論量硫黄で、表２に記載の植物かすを用いて例示具体例Ｉに記載されるように製造された触媒。

４）Ｃ触媒－１００％理論量硫黄で、表２に記載ココナツ油を用いて例示具体例Ｉに記載されるように製造された触媒。

５）Ｄ触媒－１００％理論量硫黄で、表２に記載のメチルエステルを用いて例示具体例Ｉに記載されるように製造された触媒。
６）Ｅ触媒－１００％理論量硫黄で、表２に記載の植物油及び表２に記載のNeodene 14／16／18アルファ・オレフィンを１：１の重量比で用いて、例示具体例Ｉに記載されるように製造された触媒。
触媒を下記のように反応器に装填した：４８ＣＣの触媒（基本詰嵩密度）を三部分に分割した。第１の部分は４ＣＣの触媒を含み、そして１０～１４メッシュのアルミナで、１０：１のアルミナ：触媒の比に稀釈された。残りの二つの部分はそれぞれ２２ＣＣの触媒を含み、アルミナで１：１に稀釈された。これらの部分を反応器管に、稀薄物が頂部（入口端）になるように装填した。

活性試験

５０wt%真空ガスオイル、２５％軽質サイクル油及び２５wt%ＣＣ重質ガスオイル（ＶＧＯ／ＬＣＯ）のブレンドを下記の性質を有する供給原料として用いた。

%ｗｔ　硫黄	１．９３
ｐｐｍ　窒素	１４２０
屈折率	１．５３７７（２５℃）
ＡＰＩ比重	１７．８°

１）ＣＯＭＰ触媒活性化
触媒を空気中で１時間４００℃で乾燥し、デシケーター中で冷却し、そして反応器に装填した。それは、下記のスケジュールに従って９５容量%水素／５容量%硫化水素の６０Ｎｌ／ｈｒの流れの中で硫化された。
ａ．１時間で周囲温から２１８℃まで、
ｂ．２１８℃で１時間保持、
ｃ．２１８℃から３２９℃まで１時間で加熱、
ｄ．３２９℃から３４３℃まで１時間で加熱、
ｅ．３４３℃で１時間保持、
ｆ．反応器を冷却し２４６℃に保持。
２）ディーゼル活性化
この方法は、自動車及びトラック用の精製ディーゼルを用いて触媒を活性化するのに使用されたものであり、下記の通りであった。
ａ．装置を４．８ＭＰａ（７００ｐｓｉｇ）に加圧して、水素循環を１０００ＳＣＦ／ＢＢＬ（Ｎｌ／ｈｒ）で確立した。
ｂ．ディーゼル供給を１．５ＬＨＳＶ及び周囲温度において触媒床へ開始した。
ｃ．反応器温度を１時間で１２１℃まで上昇させ、次いで２７．８℃／分の速度で３４３℃まで上昇させた。温度は３４３℃に３０分間保持した。
ｄ．次いで反応器を２時間で２４６℃まで冷却した。
３．活性度試験
活性を試験するために、装置を４．８ＭＰａ（７００ｐｓｉｇ）まで加圧し、２２０ＳＣＦ／ｂｂｌ（１３．２Ｎｌ／ｈｒ）の水素ガス速度で２４６℃まで加熱した。ＶＧＯ／ＬＣＯ供給を１．５ＬＨＳＶ（６６ｇ／ｈｒ）で装置に対して開始した。供給物が床全体を湿潤した（そして生成物が分離器中に認められた）後、温度を２２．２℃／ｈｒで３２９℃まで上昇させた。
反応器が３２９℃になった後、１２時間の使いならし時間を開始した。この期間の生成物は分析しなかった。試験は、１２時間の追加重量期間で継続し、第３重量期間（３７～４８時間）の生成物も窒素及び硫黄について分析した。これらの価から、水添脱硝（ＨＤＮ）反応及び水添脱硫（ＨＤＳ）反応についての速度定数を計算した。これらは触媒がどの位い活性であるかの指標を与えるものであり、速度定数が高ければ高いほど、所与の空間速度（供給量）で硫黄及び窒素の転化量が高くなる。ＨＤＮについては、反応次数は１．０であり；ｋ値は下記式によって計算される。

$$k = (\text{空間速度}) \times \ell n \frac{\text{供給物中のNの濃度}}{\text{生成物中のNの濃度}}$$

ＨＤについては、反応は一次ではなく、多くの値が用いられるが、１．７が最も使用され、ここでは下記のように計算するのに使用される：

$$K = \left\{\frac{\text{空間速度}}{1.7-1}\right\}\left\{\frac{1}{(\text{生成物中のSの濃度})^{0.7}} - \frac{1}{(\text{供給物中のSの濃度})^{0.7}}\right\}$$

相対的速度定数は、ＣＯＭＰ触媒についての第３重量期間の値に対して平準化されて、表８に与えられている。

表８：活性度試験　重量期間

触媒	活性化	ＨＤＳ相対ｋ値	ＨＤＮ相対Ｋ値
ＣＯＭＰ	1)標　準	1.００	1.００
Ａ	2)ディーゼル	0.９４	0.８８
Ｂ	2)ディーゼル	1.０４	0.９４
Ｃ	2)ディーゼル	0.８７	0.８７
Ｄ	2)ディーゼル	0.９４	1.０２
Ｅ	2)ディーゼル	1.００	1.０１

明かなように、本発明の触媒は、伝統的な水添処理触媒に比肩しうる水添脱硝化活性（著しい活性の低下なく）を示す。さらには、不飽和炭化水素を含む触媒は水添脱硝化活性に関して、飽和炭水化物のみを含む触媒よりも利点を示す。

実施例IV

Ｚ－７５３Ｎｉ－Ｗ／超安定Ｙゼオライトに基く水添分解触媒（ゼオライト・インターナショナルの社製）を、実施例Ｉの概記の操作に従って予備硫黄化した。

硫黄は部Ａの方法に従って、５．５重量％の硫黄を用いて導入された。大豆油及びNeodeneは部Ｂの方法に従って含浸された。触媒の炭素及び硫黄含量はＬＥＣＯ社のＣＳ－２２４炭素－硫黄分析器を用いて分析された。新鮮基準硫黄は部Ｄに示した式を用いて計算された。理論硫黄百分率は、新鮮基準硫黄百分率を、酸化物状のニッケル及びタングステンを対応するNi_3S_2及びWS_2相に完全転化するのに計算された硫黄百分率で割ることによって計算された。

表１０：硫黄保留

試　料	炭素(wt%)	硫黄(wt%)	新鮮基準硫黄(wt%)	理論百分率
Neodene a）	１１.１	1.４	1.６	４３
大豆　ｂ）	２０.５	2.４	3.１	８４

ａ）　表２にｊ）として記載された通り。

ｂ）　表２にｇ）として記載された通り。

表１０から判るように、硫黄の保留は、大豆油のようなグリセライド脂肪酸エステルを用いることによって著しく改善される。

性能試験

７５容量％の水添処理分解された重質ガスオイル及び２５容量％の水添分解器底流のブレンドを、実施例IVから得られたゼオライト系水添分解触媒及び新鮮Ｚ－７５３（対照触媒

）の性能試験のための供給原料として使用した。供給原料の性質の若干を表１１に示す。ＤＭＤＳ及びｎ－アミラミンを供給原料に添加して所要水準のH_2S及びNH_3をそれぞれ発生せしめた。

表１１：性能試験用供給原料の性質

ｐｐｍ　硫　黄	１４
ｐｐｍ　窒　素	２５
ｗｔ％　炭　素	８７.３３４
ｗｔ％　水　素	１２.６９
ＡＰＩ　比　重	２６.１°
３３８＋　℃（wt%）	７１.４
ＤＭＤＳ（wt%）	0.１３３
ｎ－アミラニン（wt%）	0.０７９

供給原料の模擬蒸留

ＷＴ％	温度　℃
ＩＢＰ	１８１
５％	２４８
２５％	３３０
５０％	３８２
７５％	４３４
９０％	４８１
９８％	５３７
ＦＢＰ（最終沸点）	５７２

性能試験条件

上記ゼオライト系触媒の性能試験のために用いた条件は表１２に与えられている。

表１２：性能試験用条件

水素圧力（ｐｓｉｇ）	１８００
水素循環（ｓｃｆH_2/bbℓ供給物）	８９３５
ＬＨＳＶ（hr^{-1}）	1.５
転化率計算のためのカット温度（℃）	３３８°
転化率目標（単一パス、wt%）	８０.０

触媒活性化操作

１）ゼオライト対照触媒：気相活性化

新鮮Ｚ－７５３触媒を空気中で１時間４８２℃で乾燥させ、デシケーター中で冷却し、反

応器内に装填した。それは、下記の気相スケジュールに従って、１５００ｈｒ$^{-1}$のＧＨＳＶにおいて９５容量％水素／５容量％硫化水素の流れの中で硫化された。
ａ．周囲温度から１４９℃、１時間保持、
ａ．１４９℃から３７１℃まで６時間で、
ｂ．３７１℃で２時間保持、
ｃ．反応器を１４９℃に冷却して、保持、
ｄ．純粋水素流に切り換える。
１ｂ）ゼオライト対照触媒：液相活性化
ゼオライト触媒を活性化するために、それを乾燥状態で装填後、反応器を純粋水素１２．４ＭＰａ（１８００ｐｓｉｇ）となし、８９３５ｓｃｆ水素／ｂｂｌ供給物の循環速度とした。使用した活性化供給原料は、気相中に２．５容量％のH_2Sを生成させるのに充分なジメチルジスルフィド（ＤＭＤＳ）及び１５０ｐｐｍのNH_3を生成させるのに充分なｎ－アミラニンをそれぞれ含む性能試験用供給原料からなるものであった。活性化のための操作は下記の通りであった。
ａ．反応器を運転圧力及び水素流量とした
ｂ．活性化供給原料を１４９℃で導入した。
ｃ．３時間で１４９℃から２３２℃へ。
ｄ．１８時間で２３２℃から３０２℃へ。
ｅ．８時間で３０２℃から３１５℃へ。
ｆ．８時間３１５℃保持。
ｇ．活性度試験用供給原料切り換え、そして温度を原料の８０重量％の転化を維持するように調節。
工程ｃ～ｆの間、H_2S及びｉ－ブタンが反応器の出口ガス流中で継続してモニターされた。温度は、H_2Sが２０００ｐｐｍ（容）以上にとどまり、そしてイソブタン濃度が０．４％（容）以下にとどまっている限り上昇させた。さもなければ、上昇はこれらの水準が認められるまで中断された。
２）ゼオライト触媒
５．０容量％H_2Sでの気相活性化
実施例IVからのゼオライト系水添分解触媒を空気中で１時間４８２℃で乾燥させ、デシケーター中で冷却し、反応器に装填した。それはこの実施例のケース１）における触媒と同じ方式で活性化された。
２ａ）ゼオライト系触媒
０．５容量％のH_2Sでの気相活性化
実施例IVからのゼオライト系水添分解触媒２５ｃｃを反応器に装填し、圧力試験をした後、下記の操作を再循環ガス中の０．５％H_2Sを模擬する気相活性化のために使用した。
ａ．反応器を純粋H_2で３．１ＭＰａ（４５０ｐｓｉｇ）に加圧して３２０ｈｒ$^{-1}$のＧＨＳＶを確立、
ｂ．１４℃／ｈｒで温度を１２０℃まで上昇させ、各０．５時間毎にH_2Sについて反応器排出ガスの試料採取を開始、
ｃ．０．５％H_2S／９５．５％H_2混合物へ切り換え、
ｄ．２０５℃から１４°／ｈｒで温度を上昇、
ｅ．２０５℃で圧力を１０．３ＭＰａ（１５００ｐｓｉｇ）まで増大し、８５０ｈｒ$^{-1}$のＧＨＳＶを確立、
ｆ．温度１４℃／ｈｒで３７０℃まで上昇し、もし反応器排出ガス中のH_2Sが２０００ｐｐｍ（容）以下に降下したならばその温度上昇を中断させ、
ｇ．３７０℃で４時間保持、
ｈ．１４９℃に冷却
ｉ．純粋H_2に切り替え、圧力及び流量を性能試験用に設定する。
２ｂ）ゼオライト系触媒：液体供給物活性化
対照触媒液体活性化のためのものと同じ方法を用いて実施例IVからのゼオライト系触媒を

活性化した。同じ活性度試験用供給原料を、気相において２０００ｐｐｍH_2S及び１５０ｐｐｍNH_3を生じさせるのに充分なジメチルジスルフィド（ＤＭＤＳ）及びｎ－アミラニンをそれぞれ加えて使用した。ＤＭＤＳは、商業的装置のガス循環ループにおける活性化中に許容できるH_2Sの最小水準を模擬するために供給物を添加された。

全気相活性化触媒（１），（２），（２ａ）：

硫化水素／水素混合物での活性化後に、反応器を１４９℃に冷却し、下記の始動操作を実行した：

ａ．活性度試験用供給物を１４９℃で導入

ｂ．５時間で１４９℃から２６０℃へ。

ｃ．２２℃／日で４日間、

ｄ．５．５℃／日で５日間、

ｅ．反応器温度を供給物中３３８＋℃の８０wt％の転化率を維持するように調整。

転化率（wt％）は下記のように定義される：

$$100\times\frac{(\text{供給物中のwt\%３３８＋℃}-\text{生成物中のwt\%３３８＋℃})}{\text{供給物中のwt\%３３８＋℃}}$$

この転化率の定義において、気状生成物が包含されている。

性能試験結果

液体及び気体生成物流の両者を分析し、供給油及び水素に基く質量バランス収率を計算した。三つのゼオライト触媒の試験からの代表的な重量期間の結果が表１３に見られる。生成物カットについての値は供給物に基く質量バランスwt％として報告されている。

表１３：ゼオライト系水添分解触媒ａについての代表的性能測定値。報告されている値は８０％転化率について計算されている。

		生成物カット（℃）					
触媒[b]	温　度	C_1-C_4	C_5-82°	82-190°	190-288°	288-338°	338° ＋
1	３７８	15.0	23.0	37.8	9.1	2.7	14.5
1ｂ	３８１	17.1	23.5	35.4	8.0	3.3	14.5
2	３７８	12.1	18.5	40.6	12.3	3.6	14.5
2ａ	３８１	14.4	19.3	39.7	11.5	3.7	14.5
2ｂ	３７７	11.8	19.1	42.0	10.9	3.2	14.5

触媒[b]	温　度	C_1-C_4	C_5-82	82-190	190-288	288-338	338+
1	３８４	17.7	25.4	34.9	7.3	2.3	14.6
2ａ	３８７	17.3	22.9	35.1	8.8	3.3	14.5
2ｂ	３８１	13.2	19.9	40.9	10.4	2.9	14.5

ａ）触媒指示番号の次に文字が不存在であることは、５％H_2S／９５％H_2での気相活性化を示し、触媒指示番号の次の「ａ」は０．５％H_2S／９９．５％H_2での気相活性化を示し、そして触媒指示番号の次の「ｂ」は液相活性化を示す。

ｂ）報告の値は供給物での１４００時間にわたる。

表１３から明らかなように、本発明のゼオライト系触媒（２，２ａ，２ｂ）は、対照触媒（１，及び１ｂ）と比較して液体収率において著しい改善を示す。この改善は対照触媒が

液相で活性化されようが気相で活性化されようが関係なく生じるが、二つの液相活性化のより適切な比較は、本発明触媒についてのより大きな利点を明かにする。この場合に、触媒は、８０wt%転化率で３℃低い温度要件によって活性における利点も示す。

表１４：対照及び本発明触媒についての選定されたカットに関する収率安定性データ

	C_1-C_4 収率			82－190℃収率		
時間 →	500	1000	1600	500	1000	1600
触媒						
1	13.8	16.6	18.3	38.6	36.4	34.5
1b	15.4	19.5	—	37.3	32.8	—
2	11.1	14.2	—	41.4	39.0	—
2a	11.6	14.8	16.8	40.6	37.8	35.5
2b	10.1	12.7	13.2	43.0	41.0	40.7

表１４は、実施例IVによって作られた触媒の液相活性化のプロセスに関連する収率安定性のさらなる利点を示している。気相活性化対照触媒（１）及び液相活性化本発明触媒（２ｂ）の両者は、５．６wt%／１０００時間の初期Ｃ１～Ｃ４収率低減率を有する。しかしながら、（２ｂ）の場合には、供給物についての１０００～１６００時間の収率低減率は０．８wt%／１０００時間まで降下したが、（１）のそれは２．８wt%／１０００時間である。これはナフサ範囲（８２～１９０℃）液体収率を検討するときに、このことはより一層著しい。１０００～１６００時間の液体収率低減率は、（１）について３．２wt%／１０００時間であるが（２ｂ）のそれはわずかに０．５wt%／１０００時間である。この収率安定性は、精製業者にとって価値のある生成物の産出の著しい改善と同時に価値の低いＣ１～Ｃ４流の生成の減少と解釈することができる。

実施例Ｖ

この実施例では、自然燃焼性または自己加熱性触媒が酸素含有炭化水素での処理後に反応器から排出される。

下に示した高度に自己加熱性の使用済の水添処理触媒（水添処理反応器から得られた）を、キャリヤーオイル（原料流）中の１．５wt%大豆油で処理し、そして同じものの第２の試料を１００%大豆油で処理した。その場合を窒素下で１４０℃に１時間加熱し、次いで冷却し、液を分離した。このものを、４９ＣＦＲ１７３の付録Ｅ（連邦規則コード中のクラス４、ディビジョン４．２物質のための試験）に従って自己加熱性について試験した。この試験は２．５cm立方の大きさの試料及び１０cm立方の大きさの試料を必要としている。

試料は、ＤＳＣ２７ＨＰ　ＤＳＣ測定セルを用い示差熱走査熱量計であるメッテラーのＴＡ４００により発熱開示について分析された。この試験の目的のために、開始及び第１のピークまでの軌跡に沿った距離の半分は開始温度及び曲線の勾配を計算するために採り入れられた。試料は３０℃から５００℃まで毎分１０℃で加熱された。試験中５００cc／分の空気がＤＳＣ測定をパージする。

触媒の性質

活性化アルミナ上のコバルト／モリブデン

寸法	１／20インチ
形	四裂体
形態	使用済
炭素	１２.９wt%
硫黄	7.９wt%

大豆油（１．５及び１００％で）により処理された両方の試料は４９ＣＦＲ１７３の付録Ｅに記載されているラージ・バスケット・テストに合格した。未処理試料はラージ・バスケット・テストに合格しなかった。

ＤＳＣによって測定した試料の発熱開始温度は下記の通りである。

表　１５

試　料	開始温度（℃）	積分（Ｊ／ｇ）＊
未処理試料	１４０	２８５７.６
1.５wt%大豆油	２３８	３９２.２
１００wt%大豆油	２３２	２６１.０

＊開始から５００℃まで積分した試料

大豆油で処理された試料は低減した自己加熱性を有する。１００％大豆油で処理された試料は、各試料について積分値によって示されるように、１．５wt%処理試料よりも小さい全発熱量を有する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI
C10G 49/02	***(2006.01)***	C10G 49/02
C10G 49/08	***(2006.01)***	C10G 49/08

(74)代理人
弁理士 小林 泰
(74)代理人
弁理士 狩野 剛志
(72)発明者 シーマンズ, ジェームズ・ダラス
アメリカ合衆国テキサス州７７３８１, ザ・ウッドランズ, ウエスト・ロック・ウィング・プレイス ３４
(72)発明者 パーティン, ジョン・アレグザンダー
アメリカ合衆国テキサス州７７３８１, ザ・ウッドランズ, インバーミアー ２０３５
(72)発明者 サモンテ, エドワード・ロイ
アメリカ合衆国ルイジアナ州７０５０８, ラファエット, アメリカン・ブールバード １００
(72)発明者 ロックメイヤー, ジョン・ロバート
アメリカ合衆国テキサス州７７４７９, シュガー・ランド, ストーニー・ミスト・ドライブ ３４０３

審査官 安齋 美佐子

(56)参考文献 特開平０６－０３９２９９（ＪＰ, Ａ）
米国特許第５０６３１８９（ＵＳ, Ａ）
仏国特許出願公開第１５５５０１５（ＦＲ, Ａ１）
英国特許出願公開第２２４６０８３（ＧＢ, Ａ）
特開昭６２－２９８４５７（ＪＰ, Ａ）
特開昭６３－１８２０３１（ＪＰ, Ａ）
特開平０２－０９０９４８（ＪＰ, Ａ）
特開平０３－２１７２３５（ＪＰ, Ａ）
特開平０４－０５７８８７（ＪＰ, Ａ）
特開平０４－２６５１５８（ＪＰ, Ａ）
特開平０５－３０５２３５（ＪＰ, Ａ）
特表平０６－５０９７２８（ＪＰ, Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
B01J 21/00 - 38/74
C10G 49/02
C10G 49/08
WPI
EUROPAT(QUESTEL)