

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4233154号  
(P4233154)

(45) 発行日 平成21年3月4日(2009.3.4)

(24) 登録日 平成20年12月19日(2008.12.19)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C 1 O G 65/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 O G 65/04	
<b>B O 1 J 23/88</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J 23/88	M
<b>C 1 O G 45/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 O G 45/06	Z
<b>C 1 O G 45/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 O G 45/08	Z

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平10-282894	(73) 特許権者	000004444
(22) 出願日	平成10年10月5日(1998.10.5)		新日本石油株式会社
(65) 公開番号	特開2000-109854(P2000-109854A)		東京都港区西新橋1丁目3番12号
(43) 公開日	平成12年4月18日(2000.4.18)	(74) 代理人	100077517
審査請求日	平成16年3月10日(2004.3.10)		弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康
		(74) 代理人	100088269
			弁理士 戸田 利雄
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也
		(74) 代理人	100081330
			弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 軽油の水素化脱硫方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

固定床反応器の入り口から第一水素化域、第二水素化域、第三水素化域とし、第一水素化域にはアルミナを主成分とする多孔質担体にコバルトとモリブデンを担持した触媒を全触媒量に対して20～60容量%充填し、第二水素化域にはアルミナ85～99重量%とゼオライト1～15重量%とを含む多孔質担体にニッケルとモリブデンを担持した触媒を全触媒量に対して20～60容量%充填し、第三水素化域にはアルミナを主成分とする多孔質担体にコバルト及び/又はニッケルと、モリブデンを担持した触媒を全触媒量に対して5～20容量%充填して、硫黄を含有する軽油を通油して水素化脱硫する、硫黄分を含有する軽油の水素化脱硫方法。

【請求項2】

固定床反応器の入り口から第一水素化域、第二水素化域、第三水素化域とし、第一水素化域にはアルミナを主成分とする多孔質担体にコバルトとモリブデンを担持した触媒を全触媒量に対して20～60容量%充填し、第二水素化域にはアルミナ85～99重量%とゼオライト1～15重量%とを含む多孔質担体にニッケルとモリブデンを担持した触媒を全触媒量に対して20～60容量%充填し、第三水素化域にはアルミナを主成分とする多孔質担体にコバルト及び/又はニッケルと、モリブデンを担持した触媒を全触媒量に対して5～20容量%充填し、温度320～370、圧力3～15MPa、LHSV0.5～3h<sup>-1</sup>、水素/油比1000～5000scfbの条件下で、第一水素化域、第二水素化域、第三水素化域の順で、硫黄を含有する石油系炭化水素の軽油留分を通油して水素化

10

20

脱硫する、硫黄分を含有する軽油の水素化脱硫方法。

【請求項 3】

0.1 ~ 5 重量%のカリウムを含有するアルミナを主成分とする多孔質担体に、コバルト及び/又はニッケルとモリブデンを、 $\text{MoO}_3/\text{CoO}$ 、 $\text{MoO}_3/\text{NiO}$ 又は $\text{MoO}_3/(\text{CoO} + \text{NiO})$ の重量比が2.5 ~ 4.5となるように担持した触媒を第三水素化域の触媒として使用する請求項 1 又は 2 に記載の硫黄分を含有する軽油の水素化脱硫方法。

【請求項 4】

温度320 ~ 370、圧力10 ~ 15 MPa、LHSV 0.5 ~ 2 h<sup>-1</sup>、水素/油比1000 ~ 5000 scfbの条件下で、第一水素化域、第二水素化域、第三水素化域の順で、硫黄を含有する石油系炭化水素の軽油留分を通油して水素化脱硫し、生成物の硫黄含有量が0.05重量%以下でかつ色相がセイボルトカラー + 20以上である請求項 1 ~ 3 記載の軽油の水素化脱硫方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硫黄分を含有する石油系炭化水素の軽油留分を水素化脱硫する際に特定の工程を組合せ、又特定の触媒を特定の割合で使用し、特定の反応条件で軽油を深度脱硫する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

原油の蒸留によって得られる直留軽油や重油の分解によって得られる分解軽油は硫黄化合物を含んでおり、その量は硫黄として1 ~ 3重量%である。硫黄化合物を含む軽油をディーゼル燃料として使用するとSO<sub>x</sub>として大気中に排出され環境を汚染する。そのため通常これら軽油は水素化脱硫処理され硫黄化合物を除去した後に燃料として使用される。ディーゼル燃料に含まれる硫黄分の量はJIS規格でその許容値が0.05重量%以下と定められており、この値を達成するために大型の脱硫装置が建設され使用されている。さらに今後、排気ガス中のNO<sub>x</sub>を還元処理する浄化触媒をディーゼル車に搭載したり、排気ガスの一部を循環してディーゼル燃料に混合して再使用(EGR)することを可能とするにはさらに硫黄分の量を低下させる必要があるといわれている。

【0003】

従来、軽油の脱硫にはアルミナ担体にコバルトあるいはニッケルとモリブデンを担持した触媒が使用されてきた。しかしながら、この従来触媒では4-メチルジベンゾチオフェンや4,6-ジメチルジベンゾチオフェンが脱硫され難く、脱硫された製品の硫黄含有量が0.05重量%あるいはそれ以下のレベルまで脱硫するためには反応温度や圧力を非常に高くしなければならず、装置の建設コストや運転コストが極めて大きくなるという問題点がある。

これら難脱硫性の硫黄化合物に対して脱硫活性を高める方法として、触媒の担体にリンやホウ素を含有させた触媒(特開昭52-13503号)やゼオライトを担体に加えた触媒(特開平7-197039)などが報告されている。これらの触媒にはブレンシュテッド酸点が存在し、(ジ)メチルジベンゾチオフェンのメチル基を異性化したりフェニル基を水素化する能力が高く、4-メチルジベンゾチオフェンや4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの脱硫に対して高い活性を示す。

【0004】

しかしながら、上記の担体にリンやホウ素あるいはゼオライトを加えた触媒は、アルキルベンゾチオフェン類や4-あるいは6-位置にアルキル置換基を持たないジベンゾチオフェン類、例えばジベンゾチオフェン、1-、2-または3-メチルベンゾチオフェン等に対する脱硫活性が、従来から使用されてきたアルミナ担体にコバルトとモリブデンを担持した触媒より劣る欠点がある(F. van Looijら, Applied Catalysis A: General 170, 1-12 (1998))。又、ブレンシュテッド酸点が存在するため、製品が着色しやすく、オレフィンを含む原料を使用する場合や350以上の高温で反応に用いた場合はチオールやス

10

20

30

40

50

ルフィドが生成して脱硫率が低下する欠点もある。さらにブレンシュテッド酸点でオレフィン成分が重合してコーク析出し、触媒の失活が速いという大きな問題点もある。上記触媒を用いた場合は特に、原料油にオレフィンが含まれていない場合でも、硫黄化合物が脱硫される場合にはオレフィンを生成するのでコークの析出の原因となる。このことは、チオフェンを通油した場合のコーキング速度がオレフィンや芳香族を通油した場合のコーキング速度の10倍にも達することから理解できる(Catalysis Review, 24, (3), 343 (1982))。

このようにこれら技術にも問題点が多く、軽油の深度脱硫に使用して硫黄分の低い良質の軽油の効率的製造が困難であった。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、前記従来の問題点を解決し、硫黄分の極めて少ない、色相の良い、優れた性能を有する軽油を、温度、圧力などの処理条件を厳しく設定することなく、又特殊な装置を必要とすることなく、簡便な工程により、コーク析出を抑制すると共に、触媒活性の長期化を図り、効率的に軽油を深度脱硫する方法を提供することにある。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは前記の課題を解決するため、鋭意研究した結果、特定の工程の組合せ、特定の触媒を特定の割合で使用し、加えて特定の水素化脱硫条件で軽油を深度脱硫する方法を見出し本発明を完成するに至った。

本発明は、軽油の水素化域を上流側から第一水素化域、第二水素化域、第三水素化域とし、第一水素化域では、ジベンゾチオフェン、1-、2-又は3-メチルベンゾチオフェンを主たる対象として水素化脱硫し、第二水素化域では4-メチルジベンゾチオフェン、4,6-ジメチルジベンゾチオフェンを主たる対象として水素化脱硫し、第三水素化域チオール、スルフィドなどを主たる対象として水素化脱硫する、硫黄分を含有する軽油の水素化脱硫方法である。

又、本発明は、固定床反応器の入り口から第一水素化域、第二水素化域、第三水素化域とし、第一水素化域にはアルミナを主成分とする多孔質担体にコバルトとモリブデンを担持した触媒を全触媒量に対して20～60容量%充填し、第二水素化域にはアルミナ85～99重量%とゼオライト1～15重量%とを含む多孔質担体にニッケルとモリブデンを担持した触媒を全触媒量に対して20～60容量%充填し、第三水素化域にはアルミナを主成分とする多孔質担体にコバルト及び/又はニッケルと、モリブデンを担持した触媒を全触媒量に対して5～20容量%充填して、硫黄を含有する軽油を通油して水素化脱硫する、硫黄分を含有する軽油の水素化脱硫方法である。

更に、本発明は、固定床反応器の入り口から第一水素化域、第二水素化域、第三水素化域とし、第一水素化域にはアルミナを主成分とする多孔質担体にコバルトとモリブデンを担持した触媒を全触媒量に対して20～60容量%充填し、第二水素化域にはアルミナ85～99重量%とゼオライト1～15重量%とを含む多孔質担体にニッケルとモリブデンを担持した触媒を全触媒量に対して20～60容量%充填し、第三水素化域にはアルミナを主成分とする多孔質担体にコバルト及び/又はニッケルと、モリブデンを担持した触媒を全触媒量に対して5～20容量%充填し、温度320～370、圧力3～15MPa、LHSV0.5～3h<sup>-1</sup>、水素/油比1000～5000scfbの条件下で、第一水素化域、第二水素化域、第三水素化域の順で、硫黄を含有する石油系炭化水素の軽油留分を通油して水素化脱硫する、硫黄分を含有する軽油の水素化脱硫方法である。

更に本発明は、0.1～5重量%のカリウムを含有するアルミナを主成分とする多孔質担体に、コバルトとモリブデンをMoO<sub>3</sub>/CoO、MoO<sub>3</sub>/NiO又はMoO<sub>3</sub>/(CoO+NiO)の重量比が2.5～4.5となるように担持した触媒を第三水素化域の触媒として使用する請求項2又は3に記載の硫黄分を含有する軽油の水素化脱硫方法である。

更に本発明は、上記各発明において、温度320～370、圧力10～15MPa、LHSV0.5～2h<sup>-1</sup>、水素/油比1000～5000scfbの条件下で、第一水素

10

20

30

40

50

化域、第二水素化域、第三水素化域の順で、硫黄を含有する石油系炭化水素の軽油留分を通油して水素化脱硫し、生成物として硫黄含有量0.005重量%以下でかつ色相がセイボルトカラー+20以上である軽油の水素化脱硫方法である。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態とその作用について説明する。まず、本発明者は、従来の技術の問題点を詳細に検討し、様々な方法、構成要素などを試験・研究した結果、軽油の水素化域を上流側から第一水素化域、第二水素化域、第三水素化域とし、第一水素化域では、ジベンゾチオフェン、1-、2-又は3-メチルベンゾチオフェンを主たる対象として水素化脱硫し、第二水素化域では4-メチルジベンゾチオフェン、4,6-ジメチルジベンゾチオフェンを主たる対象として水素化脱硫し、第三水素化域ではチオール、スルフィドなどを主たる対象として水素化脱硫すること、即ち、各水素化域に適した成分の水素化を、特定の順序で行うことが、効率的に硫黄分を含有する軽油の水素化脱硫を実施でき、硫黄分の極めて少ない、又着色の少ない優れた軽油を得ることができることを究明できたのである。更に、特定の触媒を特定の割合で使用し、特定の水素化脱硫条件で軽油を深度脱硫することにより、硫黄分含有量を0.05重量%以下でかつ色相がセイボルトカラー+20~+30の優れた性状の軽油を効率的に得ることができるのである。

特に、全ての工程に先立ち、まず、原料軽油中に含まれる硫黄化合物の内、アルキルベンゾチオフェン類と4-あるいは6-位置にアルキル置換基を持たないジベンゾチオフェン類の脱硫をほぼ完全に達成することが、その後の工程で、高価な特殊な触媒を用いたり、又厳しい水素化脱硫条件を設定したりすることなく、前記優れた性状の軽油を効率的に得るための最も重要な第一のキーポイントであることを究明した。

【0008】

又、第一の水素化域で硫黄分が0.05重量%以下になるように脱硫すると、アルキルベンゾチオフェン類と4-あるいは6-位置にアルキル置換基を持たないジベンゾチオフェン類の脱硫率は99重量%以上となり、本発明の効果を最大限に発揮することができる。触媒としては、シリカ、アルミナ、マグネシア、チタニア、シリカ-アルミナ、アルミナ-ジルコニア、アルミナ-チタニア、アリミナ-ボリア、アルミナ-クロミア、シリカ-アルミナ-マグネシア、シリカ-アルミナ-ジルコニアなどを担体として、VII族の金属(コバルト、ニッケル、鉄、ロジウム、パラジウム、白金など)と、VI族の金属(モリブデン、タングステン、クロムなど)とを組合せて担持させたものが使用できるが、高価で特殊な触媒を用いることなく、通常の水素化脱硫触媒、すなわち多孔質担体にコバルト及び/又はニッケルと、モリブデンを担持した触媒が有効に使用できる。好ましくは、アルミナを主成分とする(アルミナ95重量%~100重量%で、その他の成分、リン、カルシウム、マグネシウムを0~5重量%)多孔質担体にコバルトとモリブデンを担持した触媒を使用すると、アルキルベンゾチオフェン類と4-あるいは6-位置にアルキル置換基を持たないジベンゾチオフェン類、即ち軽油中のジベンゾチオフェン、1-、2-、又は3-ジメチルベンゾチオフェンに対し高い活性を示し、それらの脱硫を他の触媒に比べて効率的になし得る。加えて、この触媒は、4-メチルジベンゾチオフェンや4,6-ジメチルジベンゾチオフェンに対する脱硫活性は、格別には高くないが、これら難脱硫性の硫黄化合物もその90重量%以上を脱硫することができるので、最も優れている。第一水素化域で使用する脱硫触媒としては、アルミナを主成分とする多孔質担体にコバルトとモリブデンを担持した触媒を全触媒量に対して20~60容量%充填したものが最適である。

【0009】

第一水素化域で脱硫された軽油は、第二水素化域では4-メチルジベンゾチオフェン、4,6-ジメチルジベンゾチオフェンを主たる対象として水素化脱硫する。第二水素化域にはアルミナ85~99重量%とゼオライト1~15重量%とを含む多孔質担体にニッケルとモリブデンを担持した触媒を全触媒量に対して20~60容量%充填する。第一流域及び第二流域で主要な含硫化合物の水素化脱硫がほぼ行われた後、第三水素化域でチオー

10

20

30

40

50

ル、スルフィドなどを主たる対象として水素化脱硫する。第三水素化域にはアルミナを主成分とする多孔質担体にコバルト及び/又はニッケルと、モリブデンを担持した触媒を全触媒量に対して5～20容量%充填する。各水素化域の水素化脱硫条件は、温度320～370、圧力3～15MPa、LHSV0.5～3h<sup>-1</sup>、水素/油比1000～5000scfbの条件下で行うことができる。上記のごとく、第一水素化域、第二水素化域、第三水素化域の順で、各区域で特定の含硫化合物を対象に水素化脱硫するので、硫黄を含有する石油系炭化水素の軽油留分の脱硫が、特殊の触媒を用いなくても、又特別に厳しい水素化脱硫条件や装置を使用することなく、効率的に、硫黄分の少なく、着色の少ない軽油を得ることができる。

【0010】

各水素化域における触媒の役割は次の通りである。まず、第一水素化域にはアルミナを主成分とする多孔質担体にコバルトとモリブデンを担持した触媒を全触媒量に対して20～60容量%用いる。この触媒は、4-メチルジベンゾチオフェンや4,6-ジメチルジベンゾチオフェン以外の硫黄化合物、すなわち軽油中のジベンゾチオフェン、1-、2-または3-メチルベンゾチオフェン等に対しては高い脱硫活性を示す。本触媒の充填割合は、第一水素化域にて4-メチルジベンゾチオフェンや4,6-ジメチルジベンゾチオフェン以外の硫黄化合物のうち70～95モル%が脱硫されるように設定するのが好ましい。第一水素化域の触媒割合が小さいと脱硫効率が悪くなるばかりでなく、第二水素化域の触媒のコーキングによる劣化速度が大きくなり好ましくない。第一水素化域の触媒割合が大きすぎると第二水素化域で用いるアルミナ85～99重量%とゼオライト1～15重量%とを含む多孔質担体にニッケルとモリブデンを担持した触媒の割合が小さくなり、4-メチルジベンゾチオフェンや4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの脱硫が進まず深度脱硫ができなくなる。

【0011】

第二水素化域にはアルミナ85～99重量%とゼオライト1～15重量%とを含む多孔質担体にニッケルとモリブデンを担持した触媒を全触媒量に対して20～60容量%用いる。アルミナとゼオライトとの割合は、さらに好ましくはアルミナが90～97重量%、ゼオライトが3～10重量%である。ゼオライトを全く含まない場合でも、本発明の長所のある程度は発揮でき、従来技術よりは高い脱硫率を得ることが可能である。この触媒は、第一水素化域では脱硫され難い4-メチルジベンゾチオフェンや4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの脱硫に高活性を示す。第二水素化域では副反応としてチオールやスルフィドが生成する。また反応条件によっては製品が若干着色する場合もある。

【0012】

第三水素化域にはアルミナを主成分とする多孔質担体にコバルト及び/又はニッケルと、モリブデンを担持した触媒を全触媒量に対して5～20容量%用いる。第三水素化域では、第二水素化域で副生したチオールやスルフィドの脱硫と着色物質の処理を行う。第三水素化域の全触媒量に対する触媒割合は、チオールやスルフィドの脱硫と着色物質の処理に十分な量の触媒を充填すればよい。また、0.1～5重量%のカリウムを含有するアルミナを主成分とする多孔質担体に、コバルトとモリブデンを $\text{MoO}_3/\text{CoO}$ 、 $\text{MoO}_3/\text{NiO}$ 又は $\text{MoO}_3/(\text{CoO}+\text{NiO})$ の重量比が2.5～4.5となるように担持した触媒を第三水素化域の触媒として使用するとチオールやスルフィドの脱硫にさらに効果がある。さらに好ましいカリウムの含有量は0.5～2.0重量%であり、さらに好ましいコバルトとモリブデンを $\text{MoO}_3/\text{CoO}$ 、 $\text{MoO}_3/\text{NiO}$ 又は $\text{MoO}_3/(\text{CoO}+\text{NiO})$ の重量比は3.0～4.0である。これは、カリウムの添加によって触媒担体上のブレンシュテッド酸点が大幅に減少し、第三水素化域の触媒上でのチオールやスルフィドの生成が抑制され、チオールやスルフィドの水素化脱硫速度が最大になるためである。高圧の水素化雰囲気でもチオールやスルフィドが副生し、一般的には、これらの脱硫が脱硫率向上のため不可欠であること自体は、知られている(D.P.Satchellら、Oil and Gas Journal, 123, Dec. 1, (1975))。

【0013】

10

20

30

40

50

このように水素化域ごとに目的に応じた最適な触媒を配置し、高い脱硫率を得る方法は、本発明者が脱硫のメカニズムの研究を重ね、かつ触媒の特徴を詳細に検討した上で見出されたものであり、全く新規な考え方に基づく発明である。さらに、カリウムの添加によってチオールやスルフィドの生成が抑制されること、また  $\text{MoO}_3/\text{CoO}$ 、 $\text{MoO}_3/\text{NiO}$  又は  $\text{MoO}_3/(\text{CoO} + \text{NiO})$  の重量比が 2.5 ~ 4.5 とすることによりチオールやスルフィドの水素化脱硫速度が最大になることは、本発明者らが全く新規に見出したものであり、本知見を第三水素化域の触媒に適用することにより脱硫率を最大ならしめることができる。

#### 【0014】

なお、各水素化域に対する触媒の充填割合は、原料油に含まれる硫黄化合物の組成や目的とする製品の硫黄分濃度を勘案して、本特許の設定範囲の中で決めることができる。その範囲は、全触媒量に対して、第一水素化域の触媒が 20 ~ 60 容量%、第二水素化域の触媒が 20 ~ 60 容量%、第三水素化域の触媒が 5 ~ 20 容量% である。さらに好ましくは、第一水素化域の触媒が 30 ~ 50 容量%、第二水素化域の触媒が 40 ~ 60 容量%、第三水素化域の触媒が 5 ~ 15 容量% である。

#### 【0015】

本発明に使用する触媒に担持する活性金属量は、通常の軽油の脱硫触媒に採用されている量を採用することができる。すなわち担体の重量を 100 重量部として（ゼオライトまたはカリウムを含めた重量）、Co あるいは Ni は酸化物換算で 1 ~ 10 重量部、好ましくは 3 ~ 6 重量部であり、Mo は酸化物換算で 10 ~ 30 重量部、好ましくは 15 ~ 25 重量部である。金属量は少ないと活性が不足し、また触媒の失活速度が大きくなる。一方、多すぎても活性が飽和してしまい不経済である。Co あるいは Ni と Mo の比は最大脱硫活性が得られる比を採用すれば良いが、第三水素化域の触媒の、 $\text{MoO}_3/\text{CoO}$ 、 $\text{MoO}_3/\text{NiO}$  又は  $\text{MoO}_3/(\text{CoO} + \text{NiO})$  の重量比を 2.5 ~ 4.5、さらに好ましくは 3.0 ~ 4.0 とすることによりチオールやスルフィドの水素化脱硫速度が最大になり、脱硫率を高めるのに有効である。

#### 【0016】

本発明の第二水素化域にはアルミナ 85 ~ 99 重量% とゼオライト 1 ~ 15 重量% とを含む多孔質担体を使用する特徴があるが、ゼオライトとしては A 型ゼオライト、X 型ゼオライト、Y 型ゼオライト、L 型ゼオライト、MFI 型ゼオライト、モルデナイト等が使用できる。中でも、Y 型ゼオライトを脱アルミニウムして熱安定を高めた USY 型ゼオライトが最も好ましい。これらゼオライトはイオン交換してブレンシュテッド酸点を発現させるが、プロトン、アルカリ土類金属、希土類金属等でイオン交換することができる。ゼオライトはアルミナのゲルに混合して成形して焼成してもよいし、成形したアルミナ担体にバインダーを用いて付着させてもよい。

#### 【0017】

各水素化域の触媒として、脱硫活性等を改善するために少量の各種改質成分を加えた触媒を使用してもさしつかえない。たとえば、燐を加えると金属の分散が良くなるとともにブレンシュテッド酸点が増加するため、難脱硫性の 4 - メチルジベンゾチオフエンや 4, 6 - ジメチルジベンゾチオフエンの脱硫活性が向上するので、第二水素化域の触媒に加えると効果がある場合がある。しかしながら、リンを添加する場合には、製品の着色やコーキングの析出への対応を併せて配慮することが良質の製品を効率的に得るために必要となる。一方、マグネシウムの添加はブレンシュテッド酸点を減少させチオールやスルフィドの生成を抑制するので、第三水素化域の触媒に加えると効果がある場合がある。

#### 【0018】

本発明が適用できる軽油は、直留軽油、接触分解軽油、熱分解軽油等の沸点範囲 200 ~ 380 の留分であり、これら原料油を一度他の装置で水素化処理した軽油を本発明により深脱処理することもできる。本発明は沸点のさらに高い減圧軽油の脱硫にも有効であるが、重質成分を多量に含む常圧残油の脱硫に対しては第二水素化域の触媒の失活が顕著であり適用が難しい。

10

20

30

40

50

原料油に含まれる硫黄分の量は特に限定されないが、通常の直留軽油の場合は1～2重量%程度である。生成油の硫黄分の量は必要に応じて任意に定めることができ、反応温度、圧力、液空間速度等の反応条件を最適化することにより必要とされる脱硫率を達成できる。

本発明で脱硫された軽油は、軽油自動車用レギュラーあるいはプレミアムディーゼル燃料として使用できる。必要に応じて潤滑性向上剤、セタン価向上剤、清浄剤を配合できるのは当然のことである。また、A重油等に混合して使用することもできる。

#### 【0019】

本発明の反応条件としては、通常の軽油の脱硫条件を採用することができる。すなわち、温度320～370、圧力3～15MPa、LHSV0.5～3h<sup>-1</sup>、水素/油比1000～5000scfbの条件の中から目標とする脱硫率により設定できる。通常の脱硫条件を採用しながら高い脱硫率が達成できるのは本発明の大きな特徴である。

10

#### 【0020】

さらに本発明は高圧の条件下でその性能がいかに発揮されるので、圧力10～15MPaの高圧下、温度320～370、LHSV0.5～2h<sup>-1</sup>、水素/油比1000～5000scfbの条件下で、第一水素化域、第二水素化域、第三水素化域の順で、硫黄を含有する石油系炭化水素の軽油留分を通油して水素化脱硫すると、生成物として硫黄含有量0.005重量%以下でかつ色相がセイボルトカラー+20以上の極めて性状の優れた低公害軽油が製造できる。従来技術の圧力範囲は3～7MPa程度であり、本発明は高圧下でも優れた性能を示すので、圧力条件の10～15MPaという圧力下では、従来技術よりも低温で反応を進めることができ、原料軽油留分中に含まれている芳香族炭化水素の水素化反応を熱力学的平衡上有利に進行させることができる。そのため、本発明で得られる製品中の芳香族炭化水素の含有率は従来技術よりも極めて低く、ディーゼル燃料として使用する際に黒煙の排出の少ない良質の製品を製造することができる。このように、高圧下でも実施可能な本発明は従来技術と全く異なるものであり、それは得られる製品が従来技術では硫黄分0.05重量%程度であったものが、本発明では硫黄分0.005重量%かつ色相もセイボルトカラーで+20以上と優れていることから明らかである。

20

#### 【0021】

本発明に使用する反応器は、従来から知られているいかなる様式の反応器、例えば固定床、移動床いずれでも良く、ダウンフロー式、アップフロー式いずれでもよい。これらの中で最も適しているのは、固定床ダウンフロー式反応器である。これは従来から軽油の脱硫に用いられている反応器様式であるため、従来装置をそのまま使用することができる。各水素化域ごとに触媒の充填ベットを分ける必要は特にない。反応器は通常1反応器を複数の触媒ベットに分けたものが使用できるが、必要に応じて複数の反応器を使用することもできる。深脱条件では液体と気体が共存するいわゆるトリクルベットであるため、各触媒ベットの上には液体を均一に分散させるディストリビュータを設置することが望ましい。また発熱状況により、クウェンチ水素を最適な場所で導入して発熱を制御してもよい。水素は硫化水素をアミン溶液で吸収除去した後にリサイクルして使用することができる。実際の装置には、押し出し成形した触媒が使用され、触媒は従来の方法によって反応器にソック充填またはデンス充填される。触媒を予備硫化した後、水素とともに加熱した原料油を触媒を充填した反応器に通油する。使用済の触媒は通常の焼成再生処理によって繰り返し使用しても差し支えない。

30

40

#### 【0022】

##### 【実施例】

##### 〔実施例1〕

内径1インチの反応管の上から第一水素化域、第二水素化域、第三水素化域とし、第一水素化域には - アルミナ担体100重量部に対してコバルト5重量部(CoO換算)とモリブデン20重量部(MoO<sub>3</sub>換算)を担持した触媒を80ml充填し、第二水素化域には - アルミナ97重量%とプロトン交換USY型ゼオライト3重量%とを含む担体にニッケル3重量部(NiO換算)とモリブデン20重量部(MoO<sub>3</sub>換算)を担持した触媒

50

を100ml充填し、第三水素化域には - アルミナ担体にコバルト5重量部(CoO換算)とモリブデン20重量部(MoO<sub>3</sub>換算)を担持した触媒を20ml充填した。この触媒をジメチルジスルフィドを含む直留灯油(硫黄分3重量%)を用いて300、5MPa、LHSV1h<sup>-1</sup>、水素/油比1000scfbの条件下で、4時間、予備硫化した後、中東系の直留軽油(沸点224~368、硫黄分1.41重量%)を温度340、圧力5MPa、LHSV1h<sup>-1</sup>、水素/油比1000scfbの条件で通油して脱硫した。生成油の硫黄分は0.035重量%であり、色はセイボルトカラー(JISK-2580)で+18であった。

【0023】

〔実施例2〕

実施例1で使用した反応管に、第一水素化域および第二水素化域には実施例1と同じ触媒を同量充填し、第三水素化域にはニッケル4.0重量部(NiO換算)とモリブデン20重量部(MoO<sub>3</sub>換算)を担持した触媒を20ml充填した。この触媒を実施例1と同様に予備硫化し、実施例1の原料軽油を用いて同一条件で脱硫した。生成油の硫黄分は0.037重量%であり、色はセイボルトカラーで+18であった。

【0024】

〔実施例3〕

実施例1で使用した反応管に、第一水素化域および第二水素化域には実施例1と同じ触媒を同量充填し、第三水素化域には1重量%のカリウムを含有する - アルミナ担体にコバルト4.5重量部(CoO換算)とモリブデン20重量部(MoO<sub>3</sub>換算)を担持した触媒を20ml充填した。この触媒を実施例1と同様に予備硫化し、実施例1の原料軽油を用いて同一条件で脱硫した。生成油の硫黄分は0.033重量%であり、色はセイボルトカラーで+20であった。

【0025】

〔実施例4〕

実施例1と同じ触媒を同量充填し、この触媒を実施例1と同様に予備硫化し、実施例1の原料軽油を温度360、圧力12MPa、LHSV1h<sup>-1</sup>、水素/油比2000scfbの条件で通油して脱硫した。生成油の硫黄分は0.004重量%であり、色はセイボルトカラーで+22であった。

【0026】

〔実施例5〕

中東系の直留軽油(沸点224~368、硫黄分1.41重量%)80容量%と、接触分解軽油(沸点212~345、硫黄分0.23重量%)10容量%と、直脱分解軽油(沸点181~346、硫黄分0.08重量%)10容量%とを混合した。この混合軽油を実施例1の触媒に、温度350、圧力3MPa、LHSV1h<sup>-1</sup>、水素/油比1000scfbの条件で通油して脱硫した。生成油の硫黄分は0.058重量%であり、色はセイボルトカラーで+9であった。なお本実験を30日間継続した後の生成油の硫黄分は0.067重量%であり、色はセイボルトカラーで+15であった。

【0027】

〔比較例1〕

実施例1で使用した反応管に、 - アルミナ97重量%とプロトン交換USY型ゼオライト3重量%とを含む担体にニッケル3重量部(NiO換算)とモリブデン20重量部(MoO<sub>3</sub>換算)を担持した触媒を200ml充填した。この触媒を実施例1と同様に予備硫化し、実施例1の原料軽油を用いて同一条件で脱硫した。生成油の硫黄分は0.041重量%であり、色はセイボルトカラーで-5であった。

【0028】

〔比較例2〕

実施例1で使用した反応管に、 - アルミナ担体100重量部に対してコバルト5重量部(CoO換算)とモリブデン20重量部(MoO<sub>3</sub>換算)を担持した触媒を200ml充填した。この触媒を実施例1と同様に予備硫化し、実施例1の原料軽油を用いて同一条件

10

20

30

40

50



で脱硫した。生成油の硫黄分は0.044重量%であり、色はセイボルトカラーで+18であった。

【0029】

〔比較例3〕

比較例1の触媒に実施例5の混合軽油を通油して脱硫した。反応条件は実施例3と同じである。生成油の硫黄分は0.061重量%であり、色はセイボルトカラーで-8であった。なお本実験を30日間継続した後の生成油の硫黄分は0.088重量%であり、色はセイボルトカラーで-10であった。

【0030】

【発明の効果】

硫黄を含有する石油系炭化水素の軽油留分の水素化脱硫を行う際に、本発明を採用することにより高い脱硫率が得られるばかりでなく、コークの生成が抑制できるため長期安定した触媒活性が得られる。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 畑中 重人  
神奈川県横浜市旭区今宿東町 8 3 2 - 1 サニーヒル今宿 2 6 - 1 0 2
- (72)発明者 定兼 修  
東京都大田区中央 8 - 3 5 - 1 1
- (72)発明者 壺岐 英  
神奈川県横浜市鶴見区北寺尾 6 - 6 - B 3 0 6

審査官 山田 泰之

- (56)参考文献 特表平 0 4 - 5 0 5 1 7 9 ( J P , A )  
特開平 0 8 - 1 7 6 5 6 0 ( J P , A )  
特開平 0 3 - 2 8 1 5 9 6 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C10G 65/04  
B01J 23/88  
C10G 45/06  
C10G 45/08