

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4538667号
(P4538667)

(45) 発行日 平成22年9月8日(2010.9.8)

(24) 登録日 平成22年7月2日(2010.7.2)

(51) Int. Cl.		F I	
B O 1 J 37/20	(2006.01)	B O 1 J 37/20	
B O 1 J 33/00	(2006.01)	B O 1 J 33/00	B
B O 1 J 35/10	(2006.01)	B O 1 J 35/10	3 O 1 A
C 1 O G 45/04	(2006.01)	C 1 O G 45/04	Z

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平11-289496	(73) 特許権者	591054990
(22) 出願日	平成11年10月12日(1999.10.12)		ウールカ、ウーロペエンヌ・ド・ルトレト
(65) 公開番号	特開2000-117121(P2000-117121A)		マン・ド・カタリズール
(43) 公開日	平成12年4月25日(2000.4.25)		フランス国ラ・ヴールト・シュール・ローヌ(07800)・ケ・ジャン・ジョーレ
審査請求日	平成18年10月10日(2006.10.10)		・ペー・ペー・45(無番地)
(31) 優先権主張番号	9812739	(74) 代理人	100060874
(32) 優先日	平成10年10月12日(1998.10.12)		弁理士 岸本 瑛之助
(33) 優先権主張国	フランス(FR)	(74) 代理人	100024418
			弁理士 岸本 守一
		(74) 代理人	100079038
			弁理士 渡邊 彰
		(74) 代理人	100083149
			弁理士 日比 紀彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】炭化水素分子の存在下での現場外の予備硫化

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸化物担体上に担持された元素周期律表の第VIII族または第VI族の少なくとも1つの元素を含む炭化水素の水素化転換触媒の現場外での予備硫化方法であって、前記予備硫化方法は水素および硫黄化合物の存在下で実施され、前記硫黄化合物が硫化水素である方法において、

前記予備硫化処理の前に前記触媒の細孔容積の少なくとも一部が含浸により炭化水素化合物の少なくとも一部で満たされ、前記炭化水素化合物が、液体炭化水素、基油、ガスオイルおよびホワイト・スピリットからなる群から選ばれ、前記予備硫化が200～500の範囲で加熱される回転装置内で常圧で水素/硫化水素のガス混合物で行われることを特徴とする方法。

【請求項2】

前記含浸が、予備硫化処理の前および予備硫化処理の間に行われる、請求項1または2記載の方法。

【請求項3】

前記細孔容積の10～100%が前記炭化水素化合物で満たされる、請求項1記載の方法。

【請求項4】

前記細孔容積の30～100%が前記炭化水素化合物で満たされる、請求項1記載の方法。

【請求項5】

請求項1～4のうちのいずれか1つに記載の方法により処理された触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水素および少なくとも1つの硫黄化合物の存在下での炭化水素の水素化転換触媒の現場外(ex-situ)での予備硫化方法に関する。

【0002】

【従来技術および解決すべき課題】

炭化水素の水素化転換触媒、特に石油留分の水素化処理触媒には、一般に元素周期律表の第VIII族または第VI族の少なくとも1つの元素、あるいは非晶質、例えばゼオライト性酸化物担体、例えば指定される固体CoMo/Al₂O₃、NiMo/Al₂O₃またはNiW/Al₂O₃上に担持される、これら同じ群から選ばれるいくつかの元素の組み合わせが含まれる。種々の水素化処理反応、すなわち水素化脱硫、水素化脱窒、デメタレーション(demetallation)または脱金属化(demetallization)およびいくつかの型の水素化において触媒が活性であることを可能にするためには、混合硫化物型の活性相を創出する目的において金属の硫化を行うことが望ましい。この前処理工程は、物質が後に使用される際の将来の活性を決定するので最も十分な管理の元に行われねばならない。この前処理工程は、2つの異なる様式に従って行われてよい。現場(in-situ)での硫化と呼ばれる従来の技術は、炭化水素転換反応器において触媒の充填後にこの予備処理を行うことからなる。

【0003】

この型の触媒を活性化させる別の方法は、現場外、すなわち本出願人の種々の特許、例えば米国特許USP4719195、USP5139983、USP5397756およびEP-A-785022に記載されているように水素化処理反応器の外で硫化を行うことである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、水素と、硫化水素または硫黄を含むあらゆる他の化合物であってよい少なくとも1つの硫黄化合物との存在下に触媒の現場外での予備硫化を行うことである。本発明は、硫化または予備硫化を改善するために、触媒を少なくとも1つの炭化水素化合物に接触させることを特徴とする。この炭化水素化合物は、好ましくは予備硫化工程の前の工程に添加されるか、あるいはさらには前記予備硫化工程の前および前記予備硫化工程の間に添加される。

【0005】

従って、好ましくは触媒と炭化水素化合物とを接触させることは、予備硫化工程前の工程において行われる。この場合、炭化水素化合物は、あらゆる手段を用いて、例えば炭化水素化合物による触媒の乾式含浸手段を用いて担持されてよい。この含浸は、冷間すなわち通常温度で行われる。ほとんどの場合、炭化水素化合物を、触媒の細孔中に少なくとも表面的に導入するだけでよい。「細孔容積」に至る必要はない。従って、触媒の細孔容積の全部または少なくとも一部が満たされる。好ましくは、この処理中に、前記炭化水素化合物により触媒の総細孔容積の例えば10～100%、より詳しくは30～100%が含浸される。

【0006】

前記炭化水素化合物は、液体炭化水素からなる群から選ばれるが、より詳しくは酸素を含む化合物、特にアルコール、酸、ケトン、アルデヒドおよび酸素を含む他の化合物である。さらに植物油、窒素含有化合物、硫黄含有化合物、(特に有機)多硫化物、さらにより詳しくは、例えば150ニュートラル(Neutral)(150N)型基油または潤滑基油、ガスオイル(ディーゼル油)および場合によってはホワイト・スピリットも使用されてよい。ホワイト・スピリットは、触媒の先行予備硫化方法において既に使用されていたが、これらホワイト・スピリットは、硫黄化合物のベクター溶媒(すなわち媒介)として使用さ

10

20

30

40

50

れていたものである。本明細書において、触媒は、予めその細孔中にこれらホワイト・スピリットで含浸されるのに、触媒は、硫黄化合物（特に有機多硫化物）を用いて予備硫化されていたものである。

【0007】

硫化段階は、約200～500 で加熱される回転装置において常圧で行われる。水素/硫化水素のガス混合物の場合、硫化水素の分圧は、0.05～0.7の範囲で変化してよい。反応体の導入は、当初固体の注入箇所においてか、あるいは最終固体の排出箇所において行われてよい。この場合、硫化は、各々並流での硫化あるいは向流での硫化と呼ばれる。

【0008】

炭素含有化合物の存在下に硫化によりもたらされる利点の考えられる説明は、熱作用からなる。これら酸化物相の硫化物相への変換反応は、非常に発熱的である。この熱生産が十分に調節されないと、この熱生産により触媒床から大量の熱が生じるおそれがある。このことは、プロセスの安全性に重大な問題を引き起こして、十分に分散されない硫化物相の形成をもたらす。この活性相のフリット化は、中庸（並）の触媒特性をもたらす。硫化の際の温度調節を改善する手段のうちの1つは、好ましくは硫化工程の前に、酸化物触媒を炭化水素化合物で含浸することからなる。この追加工程は、発熱的硫化工程の間に熱貯蔵の役目を果たし、かつ特に粒子の中心の温度上昇をかなり低下させることを可能にする。この炭化水素化合物の選択は、官能基を含むか、あるいは官能基を含まない有機化合物の広範囲に亘って行われる。

【0009】

この発明によりもたらされる利点の別の考えられる説明は、次の通りである：アルミナ上に担持される酸化物混合物 MoO_3 / CoO または NiO のような酸化物相の硫化メカニズムは、結果として完全な再構成と、担体の表面への種の移動とをもたらす。当初相と最終相との構造は、文献に十分に記載されている。酸化物相は、アルミナの表面において十分に分散される種から構成される。種は例えば酸化コバルトまたは酸化ニッケルに結合されるポリモリブデン酸またはタングステン酸である。活性相は、この酸化物相とは構造的に非常に異なる。この活性相は、従来調製においては一般に1～5の少数で積み重ねられる、硫化モリブデンまたは硫化タングステンの多角形状シート形態である。促進剤（助触媒）と呼ばれるコバルトまたはニッケルの原子は、これらシートの周辺部に位置する。触媒活性は、この混合相の微細構造に依存しており、かつより正確にはこの触媒活性が、多くの場合六角形であるこれらシートの稜(edge)または角部(corner)に位置していても、これら縁部の原子の局在化に依存していることが仮定される。種の必要な移動が、固体の表面における炭化水素種の存在または不存在により影響されうるものであり、従って混合相の構造を僅かに改質するものであることを想定することが可能である。別の仮説では、炭素は、それ自体活性相の一部をなし、故にこのように触媒特性を直接改質できることが提案されうる。この炭素の役割は、物質の使用サイクルの間にコークスが堆積し触媒の性能価値の漸進的な低下を引き起こす公知の炭素の役割とは明らかに異なるものである。

【0010】

【発明の実施の形態】

[実施例1（比較例）]： この実施例において、予備硫化前または予備硫化の間に、触媒と炭化水素化合物とを接触させることが存在しない。

【0011】

MoO_3 18.9%および CoO 4.2%を含む酸化物触媒とアルミナ担体とを、回転炉に導入する。この炉に、水素と硫化水素との硫化・還元ガス混合物を、各々分圧0.8および0.2バールで供給する。ガスおよび固体は、向流で流通する。固体の硫化物を、回転管の内部に固体を移動する際に、最大温度330 まで温度を漸進的に上昇させることにより得る。炉の内部での滞留時間は、約4時間である。反応雰囲気下での固体の冷却および窒素下でのページ後に、この固体を、窒素により希釈された空気と接触させて、温度が45 未満に留まるようにする。次いでこの硫化触媒を、空気下に作用させて、硫

10

20

30

40

50

黄および炭素の含有量に関して特徴付ける（商標 L E C O の装置）。硫化率を、500 での強熱減量の修正後に乾燥塩基に対して表示される、測定される硫黄含有量と、硫化相 MoS_2 および硫化相 Co_9S_8 に対応する理論含有量（すなわち硫黄 10.02%）との比として定義する。

【0012】

さらに石油留分の水素化脱硫(HDS)における触媒の評価を行う。触媒テスト装置に、LCO（接触クラッキングのガスオイル）と直接蒸留のガスオイルとを等量で混合して得られる、密度 0.902 および硫黄含有量 1.70 重量%の合成仕込原料を供給する。水素圧力は、3 MPa（30 パール）であり、毎時空間速度 V V H は、 $1 h^{-1}$ であり、温度は、330 である。液体流出物を、安定化条件で 40 時間回収する。硫黄含有量を、蛍光 X 線により測定する。次いで 1.5 程度の活性度を計算して、参照物のテストの際に得られる活性度と比較する。開始期間に、ジメチルジスルフィド(DMDS) 7 重量%を添加した直接蒸留のガスオイル仕込原料の存在下での硫化工程が含まれる場合を除いて、参照物のテストを、同じ条件下に酸化物触媒について行う。結果は、次の通りである。

10

【0013】

【表 1】

	処理	硫化操作条件	テスト前の 硫化率 (%)	テスト後の 硫化率 (%)	HDS転化率 (%)	HDS活性度	相対活性度 (%)
実施例 1	現場外 気相 H_2S-H_2	$T=330^{\circ}C$	95.2	99.6	97.00	4.28	102
	現場 液相 $DMS-H_2$	$T=330^{\circ}C$	-	100.8	96.90	4.20	100

10

20

30

40

【0014】

[実施例 2 (本発明に合致する)]

同じ触媒 $CoMo/Al_2O_3$ を、密度 0.837、初留点および終留点各々 250 および 350 の直接蒸留のガスオイル(ディーゼル油)型炭化水素留分により常温で含浸する。含浸量は、酸化物の重量に対して 39.0 重量%である。このことは、使用できる

50

細孔容積の90%に相当する。含浸後、固体を、実施例1と同じ条件下に回転炉内で処理する。すなわち330、4時間および H_2 / H_2S 混合物による処理である。次いで反応雰囲気下での冷却、窒素下でのパージおよび酸化性不動態化を行う。こうして得られたこの触媒の硫化率は、98.4%である。酸化物塩基に対して表示される残留炭素の割合は、3.9重量%である。含浸炭素量と残留炭素量との差は、硫化段階の間に気化した炭化水素量を表す。

【0015】

テストの操作を、実施例1に記載したように行う。この型の調製において生じた活性は、後述されるように改善される。

【0016】

【表2】

	処理	硫化操作条件	テスト前の 硫化率 (%)	テスト後の 硫化率 (%)	HDS転化率 (%)	HDS活性度	相対活性度 (%)
実施例2	現場外 ガスオイル H ₂ S-H ₂	T=330°C	98.4	99.6	97.27	4.54	108

10

20

30

40

【0017】

[実施例3]

炭化水素源が、粘度 $119 \text{ mm}^2 / \text{秒}$ 、比重 $0.89 \text{ g} / \text{cm}^3$ の 150 Neutral 型の無機基油であり、また酸化物塩基に対する含浸油量が 12.0 重量%（使用できる細孔容積の約 90% に相当する）である場合を除いて、この実施例は、実施例 2 に類似している。

50

この触媒について行われた分析により、この処理の終了時に、固体が完全に硫化されることが、また残留炭素量が酸化物塩基に対して5.2重量%であることが証明される。

【0018】

さらに水素化脱硫への活性化レベルは、実施例1の参照物に比して僅かに改善される。

【0019】

【表3】

	処理	硫化操作条件	テスト前の 硫化率 (%)	テスト後の 硫化率 (%)	HDS転化率 (%)	HDS活性度	相対活性度 (%)
実施例3	現場外 ガスオイル H ₂ S-H ₂	T=330°C	101.4	102.0	97.18	4.45	106

10

20

30

40

【0020】

[実施例4]

同じ触媒CoMo/Al₂O₃を、密度0.70、初留点および終留点各々180および220のホワイト・スピリット型炭化水素留分により常温で含浸する。含浸量は、酸化物の重量に対して8.1重量%である。これは、使用できる細孔容積の20%に相当す

50

る。含浸後、固体を、実施例 1 と同じ条件下に回転炉内で処理する。すなわち 330℃、4 時間および H₂ / H₂S 混合物による処理である。次いで反応雰囲気下での冷却、窒素下でのパージおよび酸化性不動態化を行う。こうして得られたこの触媒の硫化率は、95.6% である。酸化物塩基に対して表示される残留炭素の割合は、0.6 重量% である。含浸炭素量と残留炭素量との差は、硫化段階の間に気化した炭化水素量を表す。

【0021】

テストの操作を、実施例 1 に記載したように行う。この型の調製において生じた活性を、下記に示す。

【0022】

【表 4】

	処理	硫化操作条件	テスト前の 硫化率 (%)	テスト後の 硫化率 (%)	HDS転化率 (%)	HDS活性度	相対活性度 (%)
実施例 4	現場外 ガスオイル H ₂ S-H ₂	T=330°C	95.6	100.1	97.09	4.36	104

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 ピエール デュフレン

フランス国 ヴァランス リュ フロリャン 26

(72)発明者 フラーク ラリュイエール

フランス国 サン ジョルジュ レバン ル ヴィラージュ (番地なし)

審査官 後藤 政博

(56)参考文献 特開平09-192505(JP,A)

特開平08-173824(JP,A)

特開平06-039299(JP,A)

特開平10-057812(JP,A)

特開平04-057887(JP,A)

特開平02-090948(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74

C10G 45/04