

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5016918号
(P5016918)

(45) 発行日 平成24年9月5日(2012.9.5)

(24) 登録日 平成24年6月15日(2012.6.15)

(51) Int. Cl.	F I				
BO1J 33/00	(2006.01)	BO1J	33/00	A	
BO1J 23/88	(2006.01)	BO1J	23/88	M	
C1OG 45/04	(2006.01)	C1OG	45/04	B	

請求項の数 11 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2006-502133 (P2006-502133)	(73) 特許権者	504427329
(86) (22) 出願日	平成16年2月6日(2004.2.6)		ウールカ エス アー ウーロベエンヌ
(65) 公表番号	特表2006-517467 (P2006-517467A)		ド ルトレトマン ド カタリズール
(43) 公表日	平成18年7月27日(2006.7.27)		フランス国 ラ ヴールト シュール ロ
(86) 国際出願番号	PCT/FR2004/000272		ーマ ケ ジャン ジョーレ (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02004/071655	(74) 代理人	100083149
(87) 国際公開日	平成16年8月26日(2004.8.26)		弁理士 日比 紀彦
審査請求日	平成19年2月2日(2007.2.2)	(74) 代理人	100060874
(31) 優先権主張番号	03/01634		弁理士 岸本 瑛之助
(32) 優先日	平成15年2月11日(2003.2.11)	(74) 代理人	100079038
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 渡邊 彰
		(74) 代理人	100069338
			弁理士 清末 康子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫化された水素化転化触媒の不動態化

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エクサイチューでの触媒硫化の後にエクサイチューで炭化水素の水素化転化触媒を酸化性不動態化するための方法であって、前記の硫化された触媒を少なくとも2種の処理、すなわち、第1工程においてこれを少なくとも1種の酸化性ガス流れと接触させる処理、ついで第2工程において同触媒に初留点が120よりも高い少なくとも1種の有機液体(この有機液体が前記触媒の細孔を少なくとも部分的に充滿する)を常温で含浸させる処理、を実施し、前記有機液体は、灯油、ガスオイル、減圧蒸留留出物および潤滑油からなる群より選択される、方法。

【請求項 2】

前記ガス流れとの接触を、酸素の分圧が8 kPa未満の第1段と、酸素の分圧が前記第1段よりは高いが最大で21.3 kPaの第2段との、2段で実施する、請求項1項に記載の方法。

【請求項 3】

前記第2段を、空気の存在下で実施する、請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

前記ガス流れとの接触を、いずれもその酸素の分圧が8 kPaを超える1種または複数種のガス流れを用いて1段または多段で実施する、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

前記1種または複数種のガス流れが空気である、請求項4に記載の方法。

【請求項 6】

前記触媒が少なくとも第 1 工程において移動している、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記触媒が移動床中にある、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

回転炉、流動床炉、帯状炉、重力床反応炉または上昇床装置の中で実施する、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記有機液体が、酸素、硫黄および窒素から選択される少なくとも 1 個のヘテロ原子を含む有機化合物である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 10】

前記有機化合物が、アルコール、アルデヒド、ケトン、エステル、アミン、アミド、メルカプタン、スルフィドおよびスルホンから選択される、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記有機化合物が、好ましくは動物油または植物油および部分的に不飽和な脂肪酸トリグリセリドエステルから選択されるエステルである、請求項 10 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、炭化水素の水素化転化触媒をエクサイチュー(ex situ)ですなわち「その場以外で」不動態化するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

水素化処理触媒には一般に、非晶質または結晶質の酸化物担体たとえば、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、またはゼオライトが含まれ、その上に周期律表第 V I I I 族および第 V I 族からの少なくとも 1 種の元素、またはそれら同じ族からの複数の元素の組合せを担持させた、たとえば、 $CoMo / Al_2O_3$ 、 $NiMo / Al_2O_3$ または NiW / Al_2O_3 と称される固体が含まれる。それらは、炭化水素の水素化転化反応、具体的には水素化処理(たとえば、水素化脱硫、水素化脱窒素、水素化脱金属)およびある種の水素化反応のための触媒性能を付与するためには、あらかじめ硫化しておく必要がある。触媒工程に先だって実施されるこの硫化工程は、2 つの異なった方法で実施することが可能である。

30

【0003】

その第 1 はインサイチュー(in situ)硫化すなわちその場での硫化であって、その特徴は、酸化物の形態の触媒を炭化水素転化反応器の中にまず仕込んで、その内部で硫化させる点にある。その第 2 はエクサイチューでの予備硫化(pre-sulphurization)であって、本願出願人による各種の特許(特許文献 1、2 および 3)に記載されているようなものであるが、上記の方法と異なっているのは、その触媒の硫化または予備硫化を、具体的には触媒を実際に使用する場所からは離れたところにある、炭化水素転化反応器とは別な特定の装置の中で実施する点にある。

40

【0004】

後者のエクサイチューでの硫化方法においては、形成されるそのスルフィド相は、周辺空気に対して非常に高い反応性を有しているために、それに続く、それらの反応性を限定する目的の相補的な処理におけるハンドリングを不可能としている。酸化性雰囲気に対するこのような反応性は、国連勧告(United Nations standard)に記載されており、その挙動によって 2 つのクラスが定義されている。それらはすなわち、「自然発火性(pyrophoric)」と呼ばれる挙動と、「自己発熱性(self-heating)」と呼ばれる挙動である。

【0005】

化合物が「自然発火性」を有するということは、酸化性雰囲気に接触させた時に、自発

50

的に燃焼が起きることが特徴である。「自己発熱性」の特徴は、その物質を、温度140
までのある種の条件下で加熱したときに、急速な酸化が起きてその結果温度が著しく上
昇するということにある。

【特許文献1】米国特許第A4 719 195号明細書

【特許文献2】米国特許第A5 397 756号明細書

【特許文献3】欧州特許第A0 785 022号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そのような予備硫化法で得られるスルフィド相は、自己発熱性であることが判明した。
その欠点を克服し、そのような相を不動態化するために、先行技術には、そのスルフィド
相の上にある程度の量の酸素を吸収させることからなる方法が述べられている。それら
の方法はある程度の効果はあるものの、場合によっては十分というわけではない。それによ
って、自己発熱性がますます低下した相を存在させることになる。それらの先行技術の方
法を用いることで、場合によっては空气中でスルフィド相をハンドリングすることが可能
となることには間違いない。対照的に、空気存在下でその触媒を反応器に充填すると、
触媒が大量に存在するために触媒の温度が上昇して危険な状態となる可能性がある。し
たがって、空气中で触媒を反応器の中へ仕込むことは推奨できるのではなく（それに固執
するユーザーもあるが）、窒素雰囲気の方が安全である。本明細書に記載する方法を使用
すれば、空气中でスルフィド相を有する触媒を反応器に安全に充填することが可能となる
。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、加熱処理により不動態化するための改良された方法に関し、その方法は、酸
素の分圧を含むガス流れ中での処理（酸化性不動態化）と有機液体（通常は炭化水素）を
組み合わせることによる処理とを組み合わせ、そのため前記方法は国連勧告で定義され
る非自己発熱性挙動を前記触媒に付与する。

【0008】

したがって本発明は、エキサイチューでの触媒硫化の後で、2種の処理を使用する不動態
化方法の実施に関する。

【0009】

より詳しくは本発明は、エキサイチューでの触媒硫化の後にエキサイチューで炭化水素
の水素化転化触媒を酸化性不動態化するための方法に関し、前記の硫化された触媒を少な
くとも2種の処理、すなわち少なくとも1種の酸化性ガス流れと接触させる処理、および
初留点が120 よりも高い少なくとも1種の有機液体と接触させる処理を実施し、前記
有機液体は前記触媒の細孔を少なくとも部分的に充満する。

【0010】

この不動態化方法は、管式反応器中の固定床中に配置した触媒仕込み原料や、移動床装
置の中で移動している触媒仕込み原料に対して実施することも可能であり、そのような移
動床装置としては、回転炉、流動床炉、帯状炉、重力床反応炉(gravity bed reactor ove
n)、あるいは上昇床装置(rising bed device)などがある。予備硫化された触媒の（国連
勧告で定義されたような）自己発熱性挙動を抑制して空气中での、特に水素化処理装置中
への充填の際のハンドリングを容易とするために、前記触媒を、酸素の分圧が最大で21
.3 kPa（すなわち空気）の、乾燥または湿潤ガス流れ中で、温度をかけて処理する。

【0011】

本発明については、実施態様を用いてさらに詳しく説明する。

【0012】

1つの実施態様においては、第1工程において、硫化された触媒を少なくとも1種の酸
化性ガス流れと接触させ、そして第2工程において、それを前記有機液体と接触させる。

【0013】

10

20

30

40

50

前記第1工程は、(たとえば、乾燥または湿潤空気を利用した)酸素を含むガス(またはガス流れ)の存在下での処理であって、これは常温で好適に実施することができる。触媒の上への酸素吸着の反応によって発熱作用が起きる。この作用を、この物質の温度が50未満に維持されるように調節するのが好ましい。1つの可能な方法として、触媒に接触する酸素の分圧を調節する方法がある。その場合、本発明を実施する好ましい方法では、第1段で酸素の分圧が8kPa未満のガスを用いて触媒を処理し、次いで第2段で酸素の分圧が8kPaを超えるガスを用いて触媒を処理する。この第2段は、発熱作用がほとんど消滅したときに(すなわち、固体の温度がもはや上昇しないかまたはその上昇がわずかになったときに)開始するのが好ましいが、その温度上昇を抑制する手段が備わっている場合には、その第2段をもっと早くから開始することも可能である。この酸化性不動態化方法を、酸素の分圧が8kPaより高い1種または複数種のガス流れを用いて直接実施することも可能である。適切な熱除去の手段が備えられているならば、これは空気であってもよい。触媒仕込み原料が移動床中にある場合、特に移動床が、たとえば回転炉、流動床炉、帯状炉、重力床反応炉、あるいは上昇床装置などのような場合には、このことは特にあてはまる。

【0014】

この第1の気相不動態化工程は、固定床(たとえば管式反応器)の中に配置された触媒仕込み原料にも実施することができる。

【0015】

第2工程は、前記触媒の細孔の中に、少なくとも1種の有機液体(炭化水素または有機化合物)を含浸させるための処理である。この有機液体(または留分)は、初留点が120を超える、好ましくは180を超える、より好ましくは240を超えるものである。その液体は、ホワイトスピリット、灯油、ガスオイル、減圧蒸留留出物、潤滑油、ワックスまたはパラフィンからなる群より選択される液状炭化水素であってよい。別な炭化水素試剤も使用することはできるが、ただし、その試剤が、反応器中で触媒を使用する初期の段階で除去されて、それにより、処理すべき供給原料の分子がその触媒の活性点へ到達することが妨害されるようなことが全くない、という必要がある。有機液体化合物は、炭素および水素、場合によってはヘテロ原子たとえば酸素、硫黄または窒素を含む有機化合物であるのが好ましく、例を挙げれば、アルコール、アルデヒド、ケトン、エステル、アミン、アミド、メルカプタン、スルフィドまたはスルホンなどである。特に好適なエステルは、植物油または動物油、特に不飽和脂肪酸トリグリセリドである。

【0016】

この物質は常温で使用することも可能であるし、あるいはたとえば、常温では固体または高粘度であるような物質を使用しやすくするために、それを50を超える、さらには80もの温度に加熱することも可能である。これは、パラフィンタイプの材料、石油ワックスまたはポリエチレンワックスの場合にあてはまる。

【0017】

さらなる実施態様においては、上述の実施態様とは工程の順序を逆転させて、すなわち、第1工程において、前記の硫化された触媒を前記有機液体と接触させ、第2工程において、少なくとも1種の酸化性ガス流れと接触させる。

【0018】

上述の実施態様の処理をすべて上記逆転の場合に適用することができる。

【0019】

工業規模の実施態様で好ましいのは、前記ガス流れとの接触を、1種または複数種のいずれもその酸素の分圧が8kPaを超えるガス流れを用いて、1段または多段で実施することである。

【0020】

その1種または複数種のガス流れが空気であれば、特に好ましい。

【0021】

したがって、酸化性ガス流れ(たとえば空気)との接触は、前記の酸素の分圧の高い流

10

20

30

40

50

れを直接、硫化された触媒または、含浸させた硫化された触媒の上に接触させることによって、単一段で実施するのが好ましい。

【0022】

上述の実施態様のその他の処理をすべて適用することができる。

【0023】

実施例で見られるように、本発明の方法の第1工程を2段で実施できれば好都合で、その第1段では好ましくは8 kPa以下の酸素分圧を用い、そして、発熱作用が収まった後で開始する第2段では、第1段よりは高い、最大21.3 kPaまでの酸素の分圧を使用する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

実施例1：参照触媒の調製：エクサイチューでの硫化で不動態化処理無し

比表面積が高い(220 m²/g)アルミナ担体の上に担持させた18.9重量%の酸化モリブデンおよび4.2重量%の酸化コバルトを含む水素化処理触媒を、60容量%の硫化水素(H₂S)および40容量%の水素(H₂)の組成を持つ混合物を使用して、大気圧力下で硫化させた。触媒の硫化は2段で実施し、第1段は調節しながら温度を上昇させる(5 /分)工程であり、第2段は、最終の硫化温度300 で1.5時間かける工程である。硫化をさせた後で、その触媒を窒素気流中で常温にまで冷却する。この物質の一部を窒素雰囲気の中に移して、硫化度の分析を行った。残りの部分を窒素中で単離して、自己発熱性挙動の特性把握およびガスオイル水素化脱硫活性の測定に用いた。

【0025】

硫化度は下記の表に示す。硫化度は、モル比S/(Co+Mo)の実験値と、モル比S/(Co+Mo)の理論値の比、を100倍したものと定義する。酸化モリブデンMoO₃と酸化コバルトCoOがそれぞれ、スルフィドのMoS₂とCo₉S₈に全部添加するものに相当し次式で表される：

$$[S/(Co+Mo)]_{理論} = 1.67。$$

【表1】

参照	S/(Co+Mo)	硫化度 (%)	O ₂ (重量%)	炭化水素量 (g/100g触媒)
触媒S	1.59	95	0	0

【0026】

自己発熱性試験は国連勧告によって定義されたもので、危険物をクラス4.2に分類する。特性測定した物質の不安定さについてさらなる情報を得るために、改良した試験法も用いた。

【0027】

国連勧告試験：焼成した中空の立方体の中に触媒を入れ、その立方体の中心部に熱電対を挿入して、立方体の中心の触媒の温度上昇を記録した。この立方体と熱電対のセットを、あらかじめ140 に加熱しておいた空気換気炉中に入れた。炉と触媒立方体の温度を24時間記録した。試験24時間後の温度が200 を超えるようならば、その触媒は自己発熱性と呼ばれる。すると、そのものは危険物クラス4.2または固体グループ3190に属することになる。

【0028】

改良試験も同様の操作手順に従うが、ただし、触媒立方体の内部温度が200 を超えるまで、炉の温度を140 から10 刻みで上げていった。それぞれの温度で、新しい触媒を用いて試験する。臨界自己発熱温度(critical self-heating temperature)(SHT)の概念は、触媒の自己発熱性挙動が始まる直前の最低の炉温度と定義される。

【0029】

自己発熱性試験と共に、触媒を窒素雰囲気下で、ガスオイル水素化脱硫試験装置の反応

器の中に充填した。その触媒を、常温から350℃まで温度を徐々に上げることによってラインアップさせたが、その際の条件は、触媒1リットル1時間あたり2リットルのガスオイルを流し、水素圧が3MPa、水素の流量が、水素対オイルの比で表して、400L/Lであった。これらの条件下で8時間安定化させてから、温度を330℃にまで下げた。24時間かけて安定化させてから、15時間にわたって液状流出物を集め、残存硫黄量を蛍光X線法により測定して、入口のガスオイルと比較した。活性モデルには、反応次数に1.5を用いた数学的表現を用いた。相対重量活性(relative weight activity, RWA)は、試験触媒の活性と、液体供給原料にDMS(ジメチルジスルフィド)を添加することにより、インサイチューモードで硫化させた同一の酸化触媒の活性と、の間の比として表す。

10

【0030】

実施例2：比較例：乾燥した酸化性流れの中での加熱処理による、硫化された触媒の不動態化

実施例1で使用したのと同じ触媒を、(実施例1と同じ条件で)硫化させ、常温で窒素でパージしてから、常温(30℃未満)で酸化性不動態化方法を用いて、不動態化させた。その処理は、2段で実施した。その第1段は、酸素の分圧が7.6kPaの乾燥したガス流れの中での処理からなる。その触媒を、スルフィド相の上への酸素の化学吸着にもなう発熱作用が消滅するまで、その酸素の分圧で維持した。その第2段は、希釈ガス(窒素)の供給を停止して、酸素の分圧を乾燥空気の分圧(21.3kPa)と同じにすることにより実施した。触媒は、酸素とスルフィド相との間の相互作用に伴う発熱作用が消滅するまで、この空気流れの中にとどめた。この不動態化処理の後には、触媒は窒素雰囲気下で保存した。次いでその試料の一部を窒素雰囲気下に取り出し、硫化度と不動態化処理の間に固定された酸素の量とを測定した。それらの残りを同じ雰囲気下で分離して、その自己発熱性挙動の特性解析と、そのガスオイル水素化脱硫活性の測定を行った。

20

【0031】

硫化度および不動態化処理の際に化学吸着された酸素の量は、下の表に示す。化学吸着された酸素の量は、不動態化された触媒について測定した実験灼熱減量(マッフル炉で空気中500℃、4時間処理)と、同一の硫化度から求められる理論灼熱減量との間の差から求めた。

【表2】

30

参照	S / (Co+Mo)	硫化度 (%)	O ₂ (重量%)	炭化水素量 (g / 100g触媒)
触媒SP2	1.59	95	1.6	0

【0032】

この触媒、SP2についての自己発熱性試験および活性試験には、実施例1に記載したのと同じ試験手順を用いた。

【0033】

実施例3：比較例：直接オイルを組み入れることによる、硫化された触媒の不動態化

40

実施例1で使用したのと同じ触媒を、実施例1に記載したのと同じ条件を使用して硫化させた。硫化処理が終了したら、その触媒を常温で窒素中でパージしてから、同じ雰囲気下に、窒素雰囲気下に維持した回転ドラムの中に移し替えた。オイルを徐々に添加して、前記触媒の細孔の中へのオイルの組み入れが極力均一になるように、流動状態とした触媒の中に含浸させた。使用したオイルの量は、硫化された触媒100gあたり、オイル10gであった。使用したオイル(150ニュートラル・ソルベント(Neutral Solvent))は、1群のミネラルベースストックから選択したもので、その主な特性は、40℃での粘度が16センチポアズ、密度が0.86g/cm³であった。

【0034】

触媒中に実際に組み入れたオイルの量は、含浸させた触媒についての測定値と、同一の

50

硫化度から求められる理論灼熱減量との間での、灼熱減量（マッフル炉で空气中500、4時間処理）における変化から定義される。

【0035】

得られた触媒SP3について、先行する実施例と同じ方法を用いてその特性を測定した。

【表3】

参照	S / (Co+Mo)	硫化度 (%)	O ₂ (重量%)	炭化水素量 (g / 100g 触媒)
触媒SP3	1.59	95	0	9.9

10

【0036】

実施例4：比較例：より大量にオイルを直接組み入れることによる、硫化された触媒の不動態化

この実施例は上の実施例3に類似したものであるが、ただし、使用するオイルの量を増やして、硫化された触媒100gあたり、10～20gとした。

【0037】

得られた触媒SP4について、先行する実施例と同じ方法を用いて特性を測定した。

【表4】

参照	S / (Co+Mo)	硫化度 (%)	O ₂ (重量%)	炭化水素量 (g / 100g 触媒)
触媒SP4	1.61	96	0	19.8

20

【0038】

実施例5：酸化性流れ中での処理に続けてオイルを組み入れることによる、硫化された触媒の不動態化

実施例1で使用した触媒と同じ触媒を、実施例2で使用した操作手順（硫化の後で、2段で酸化性不動態化）を用いて調製した。得られた触媒の特性解析をして、実施例2において記述したのと同じ方法を用いて、その硫化度と、スルフィド相によって化学吸着された酸素の量とを求めた。

30

【0039】

このような、硫化と不動態化の連続処理をした後で、100グラムの前記触媒を、常温に保ち空気雰囲気中の回転含浸機の中に導入し、実施例3において使用した手順を用いてオイルを組み入れた。そのオイルの性質と品質は、触媒SP3を調製する際に使用したものと同一であって、すなわち、硫化および不動態化された触媒100gあたり、150ニュートラル・ソルベント(Neutral Solvent)が10gであった。

【0040】

触媒中に実際に組み入れたオイルの量は、含浸させた触媒についての測定値と、含浸させる前の測定値の間での、灼熱減量（マッフル炉で空气中500、4時間処理）における変化から定義される。

40

【0041】

得られた触媒SP5の特性を、以下の表に示す。

【表5】

参照	S / (Co+Mo)	硫化度 (%)	O ₂ (重量%)	炭化水素量 (g / 100g 触媒)
触媒SP5	1.59	95	1.6	9.7

【0042】

50

実施例 6：酸化性流れ中での処理に続けて植物油を組み入れることによる、硫化された触媒の不動態化

この実施例は上の実施例 5 に類似（気相硫化、乾燥ガス流れ中での酸化性不動態化およびオイル組み入れ）したものであるが、ただし、オイルとして植物由来の油（精製アブラナ油）を使用した。この精製アブラナ油の主な特性値を記せば、密度が 0.92 g/cm^3 、ヨウ素化 114 である。含浸の際に使用した植物油の量は、実施例 3 に記載の硫化された不動態化触媒 100 g あたり 10 g に保った。

【0043】

この触媒 S P 6 について、先行する実施例と同じ方法を用いて特性を測定した。

【表 6】

参照	S / (C o + M o)	硫化度 (%)	O ₂ (重量%)	植物油量 (g / 100 g 触媒)
触媒 S P 6	1.60	96	1.7	9.7

【0044】

実施例 7：湿潤酸化性流れ中での処理に続けてオイルを組み入れることによる、硫化された触媒の不動態化

この実施例においては、実施例 2 において使用したのと同じ酸化性不動態化手順（酸化性流れ中での 2 段の工程で、常温で、酸素の分圧を 7.6 kPa 、次いで 21.3 kPa として処理）に従って硫化された触媒を不動態化させたが、ただし、使用した酸化性流れは水で温度 25 で飽和させてから、スルフィド相と接触させた。この水による飽和を得るためには、乾燥した酸化性流れを常温の液状の水を含む飽和器の中にバブリングさせた。その条件下では、水の分圧は 3 kPa であった。それらの硫化および湿潤不動態化処理の終了後、オイルを組み入れる前に、灼熱減量を測定することによって、その湿潤酸化性不動態化処理の間に触媒に吸着された水分量を測定することが可能であり、触媒 S P 2 に対して行った場合と比較した。硫化および湿潤酸化処理に続けて、触媒を回転含浸機に移し替えて、実施例 5 で使用したのと同じ操作手順を用いて、オイルの組み入れ工程を実施した。オイルの性質と量は、実施例 5 で使用したのものと同じであって、すなわち、硫化された不動態化触媒 100 g あたり 150 ニュートラル・ソルベント (Neutral Solvent) を 10 g とした。

【0045】

この触媒 S P 7 の特性を、以下の表に示す。

【表 7】

参照	S / (C o + M o)	硫化度 (%)	O ₂ (重量%)	H ₂ O (重量%)	炭化水素量 (g / 100 g 触媒)
触媒 S P 7	1.61	96	1.5	2.1	10.0

【0046】

実施例 8：酸化性流れ中での処理に続けて大量のオイルを組み入れることによる、硫化された触媒の不動態化

この実施例は、硫化、不動態化およびオイルの組み入れの手順に関しては、上記の実施例 5 に類似しているが、ただし、最後の工程で使用するオイルを増やして、硫化された不動態化触媒 100 g あたり、150 ニュートラル・ソルベント (Neutral Solvent) を 10 g から 20 g にした。

【0047】

この触媒 S P 8 について、先行する実施例で既に用いたと同じ方法を用いて特性を測定した。

10

20

30

40

【表 8】

参照	S / (C o + M o)	硫化度 (%)	O ₂ (重量%)	炭化水素量 (g / 100 g 触媒)
触媒 S P 8	1.61	96	1.5	19.5

【0048】

実施例 9：酸化性流れ中での処理に続けてオイルを組み入れることによる、硫化された触媒の部分不動態化

実施例 1 で使用したのと同じの触媒を、実施例 1 に記載したのと同じの手順を使用して硫化させた。その硫化工程の終了後、常温で窒素中で触媒をパージした。この硫化処理が終わってから、触媒を、実施例 2 で用いたのとは異なる酸化性不動態化手順を用い、すなわち単一の工程で、単一の酸素の分圧を用いて不動態化させた。その分圧は 7.6 kPa 一定とした。スルフィド相への酸素の化学吸着に伴う発熱作用が収まってから、触媒を窒素雰囲気下で移送して、窒素雰囲気中に保った回転含浸機中に入れ、それに、実施例 5 および 7 と同じ量の鉱物油 (150 ニュートラル・ソルベント (Neutral Solvent))、すなわち硫化された不動態化触媒 100 g あたり 10 g の 150 N を加えた。

10

【0049】

オイルの組み入れ工程の前に、触媒の試料を抜き取って、触媒によって化学吸着された酸素の量を測定した。

20

【0050】

この触媒 S P 9 の特性を、以下の表に示す。

【表 9】

参照	S / (C o + M o)	硫化度 (%)	O ₂ (重量%)	炭化水素量 (g / 100 g 触媒)
触媒 S P 9	1.62	97	0.5	9.8

【0051】

実施例 10：硫化された触媒中に直接オイルを組み入れ、それに続けて酸化性流れ中で不動態化処理

30

この実施例は、実施例 3 に類似しているが、硫化の後にその触媒を、硫化された触媒 100 g あたり 10 g の 150 ニュートラル・ソルベント (Neutral Solvent) オイルの中に直接含浸させた。これらの硫化およびオイル組み入れ処理をしてから、その触媒に対して常温 (30 未満) で、実施例 2 に記載した手順に従って酸化性不動態化処理をしたが、少し変更して、触媒を未希釈の乾燥空気、すなわち酸素の分圧 21.3 kPa で直接処理した。実際のところ、おそらくオイルでコーティングした効果のために、酸素吸着の発熱作用が抑制された。この処理の終了時には、触媒粒子は特に好ましい、乾燥した外観を有していた。

【0052】

40

酸化性不動態化処理にかける前に、硫化された含浸触媒の試料を抜き取って、実際に含浸されたオイルの量を正確に調べた。硫化、含浸そして不動態化された触媒 (S P 10 と呼ぶ) についてのその他の特性測定を行った。それらの特性測定の結果を以下に示す。

【表 10】

参照	S / (C o + M o)	硫化度 (%)	炭化水素量 (g / 100 g 触媒)	O ₂ (重量%)
触媒 S P 10	1.59	95	10.1	1.3

【0053】

50

実施例 11 : 特性測定結果と結論

【表 11】

ガスオイル水素化脱硫活性(相対重量活性として表現)および自己発熱臨界温度(SHCT)

参照	硫化処理	不動態化処理			RWA (%)	SHCT (°C)
—	イクサイチュ-	—	—	—	100	/
触媒 S	イクサイチュ-	—	—	—	98	< 25
触媒 SP2	イクサイチュ-	P ₀₂ =7.6 kPa	P ₀₂ =21.3 kPa	—	103	75
触媒 SP3	イクサイチュ-	含浸 150NS 9.9 g/100 g	—	—	104	115
触媒 SP4	イクサイチュ-	含浸 150NS 19.8 g/100 g	—	—	102	145
触媒 SP5	イクサイチュ-	P ₀₂ =7.6 kPa	P ₀₂ =21.3 kPa	含浸 150NS 9.7 g/100 g	101	150
触媒 SP6	イクサイチュ-	P ₀₂ =7.6 kPa	P ₀₂ =21.3 kPa	含浸 77' 灯油 9.7 g/100 g	99	155
触媒 SP7	イクサイチュ-	P ₀₂ =7.4 kPa + P _{H2O} = 2.9 kPa	P ₀₂ =20.7 kPa + P _{H2O} = 2.9 kPa	含浸 150NS 10.0 g/100 g	100	165
触媒 SP8	イクサイチュ-	P ₀₂ =7.6 kPa	P ₀₂ =21.3 kPa	含浸 150NS 19.5 g/100 g	102	175
触媒 SP9	イクサイチュ-	P ₀₂ =7.6 kPa	—	含浸 150NS 9.8 g/100 g	98	125
触媒 SP10	イクサイチュ-	含浸 150NS 10.1 g/100 g	P ₀₂ =21.3 kPa	—	102	150

【0054】

結論としては、不動態化されていない硫化された触媒は、空気中でハンドリングすることが不可能であることが判った。常温において酸化性不動態化工程にかけるだけで、それらの自己発熱性挙動が改善されて、この物質を空気中である程度まではハンドリングすることが可能となることが認められた。しかしながら、この物質は依然として不安定であるために、大規模な水素化処理装置の中に空気を導入することを許可するのは無謀と言えよう。それに続けての処理を必ず実施すれば、この自己発熱性を十分に抑制するために有用であることが判った。許容されると考えられる数値は、SHCTが100以上である。前記触媒の細孔の中にある程度の量の炭化水素を組み入れることによって、簡単かつ安価な方法で、その特性を、単純な酸化性不動態化で達成可能なレベルよりも高いものに改良することが可能である。対照的に、空気中における予備不動態化は、オイルによる不動態化に比較して実質的に2つの利点を有している：すなわちそれは、湿潤状態での不動態化方法をかなり簡略化することが可能で、その触媒を空気中でハンドリングすることが可能なために、完全に空気雰囲気中の装置の中でこの操作を実施することができるが、そのようなことは、直接硫化された触媒の場合には、空気中で自発的に発熱してしまうために、不可能である。さらに、酸化性の予備処理によってオイル量が節約できるので、手頃な量のオイルを使用するだけで、SHCT(自己発熱臨界温度)から判るように、自己発熱作用の抑制に関する性能が優れている。その上、この新規な酸化性不動態化方法に続けて鉱物性の原料で前記触媒の細孔を部分的に充満させても、水素化処理反応における硫化相の触媒的性能を全く変化させることがないというのも、特に注目に値する。

フロントページの続き

- (72)発明者 デュフレン ピエール
フランス国 ヴァランス リュ フロリャン 26
- (72)発明者 ラブリュイエール フラランク
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10-057812(JP,A)
特開平11-104499(JP,A)
特開平08-173824(JP,A)
特許第4538667(JP,B2)
特公平06-024638(JP,B2)
特許第3557534(JP,B2)
特許第3906369(JP,B2)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00 - 38/74