(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3553429号

(P3553429)

(45)発行日　平成16年8月11日(2004.8.11)　(24)登録日　平成16年5月14日(2004.5.14)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
B01J 29/16	B01J	29/16	M
B01J 27/19	B01J	27/19	M
B01J 29/70	B01J	29/70	M
B01J 29/78	B01J	29/78	M
C10G 45/12	C10G	45/12	A

請求項の数 4　(全 19 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平11-243192
(22)出願日　平成11年8月30日(1999.8.30)
(65)公開番号　特開2000-342976(P2000-342976A)
(43)公開日　平成12年12月12日(2000.12.12)
審査請求日　平成12年11月14日(2000.11.14)
(31)優先権主張番号　特願平11-85936
(32)優先日　平成11年3月29日(1999.3.29)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000130189
株式会社コスモ総合研究所
東京都港区芝浦四丁目９番２５号
(73)特許権者　000105567
コスモ石油株式会社
東京都港区芝浦１丁目１番１号
(74)代理人　100095485
弁理士　久保田　千賀志
(74)代理人　100094488
弁理士　平石　利子
(72)発明者　藤川　貴志
埼玉県幸手市権現堂１１３４－２　株式会社コスモ総合研究所　研究開発センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】軽油の水素化処理触媒及び軽油の水素化処理方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

８０質量％より多く９９．５質量％以下のアルミナと、０．５質量％以上２０質量％未満のゼオライト、ボリア、シリカ、及びジルコニアから選ばれる一種以上とを有する複合酸化物担体に、コバルト、モリブデン、及びリンを含む水溶液を含浸して得られる触媒であって、

触媒基準、酸化物換算で、３～６質量％のコバルト、１６～２４質量％のモリブデン、及び０．８～４．５質量％のリンを含み、

コバルトとモリブデンの質量比が、〔酸化コバルト〕／〔酸化コバルト＋三酸化モリブデン〕の値で、０．１２～０．２、

モリブデンとリンの質量比が、〔五酸化二リン〕／〔三酸化モリブデン〕の値で、０．０５～０．２５、

窒素吸着法で測定した比表面積が２２０～３００m^2／ｇ、

水銀圧入法で測定した細孔容積が０．４～０．６ｍｌ／ｇ、

水銀圧入法で測定した細孔分布での平均細孔直径８０～９５Å、平均細孔直径±１５Åの範囲の細孔容積が全細孔容積の少なくとも７５％、

硫化処理後の触媒中のモリブデン金属への硫黄の配位数が、ＸＡＦＳ測定で、５～６であることを特徴とする軽油の水素化処理触媒。

【請求項２】

アンモニア－ＴＰＤで測定した複合酸化物担体の酸量が０．５～０．８ｍｍｏｌ／ｇであ

ることを特徴とする請求項１記載の軽油の水素化処理触媒。
【請求項３】
ゼオライトの特性が、
▲１▼平均粒子径が２．５～６μｍ、
▲２▼粒子径６μｍ以下のものがゼオライト全粒子の７０～９８％、
であることを特徴とする請求項１又は２記載の軽油の水素化処理触媒。
【請求項４】
請求項１～３のいずれかに記載の触媒の存在下、水素分圧３～８ＭＰａ、３００～４２０℃、液空間速度０．３～５ｈｒ$^{-1}$で、硫黄分を含む軽油留分の接触反応を行うことを特徴とする軽油の水素化処理方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、軽油の水素化処理触媒と、この触媒を用いた軽油の水素化処理方法とに関し、詳しくは、軽油を水素化処理する際に、軽油中の硫黄分を従来のこの種の触媒を使用する場合よりも大幅に低減することができる優れた活性を有する触媒と、この触媒を用いる方法とに関する。
【０００２】
【技術背景】
原油の蒸留や分解によって得られる各油留分は、一般に、硫黄化合物を含み、これらの油を燃料として使用する場合には、この硫黄化合物に起因する硫黄酸化物等の大気汚染物質が大気中に放出される。
特に、ディーゼル機関からの排ガスによる大気汚染が深刻化しており、その燃料面からの対策として、軽油中の硫黄分の低減が強く要望されている。
実際に、ディーゼル車排ガス中のＮＯｘと粒子状物質の排出規制に対応して、日本では、１９９７年１０月から軽油中の硫黄分の規制値が５００ｐｐｍ以下に改定され、ヨーロッパでは、軽油中の硫黄分を２０００年までに３５０ｐｐｍ以下、２００５年までに５０ｐｐｍ以下とすることが決定している。
【０００３】
このような状況下で、軽油中の硫黄分を大幅に除去する超深度脱硫技術の開発が重要視されつつある。
軽油中の硫黄分の低減化技術として、通常、水素化脱硫の運転条件、例えば、反応温度、液空間速度等を過酷にすることが行われている。
しかし、反応温度を上げると、触媒上に炭素質が析出して触媒の活性が急速に低下し、また液空間速度を下げると、脱硫能は向上するものの、精製処理能力が低下するため設備の規模を拡張する必要が生じる。しかも、このような過酷な運転条件は、色相や貯蔵安定性等の性状面への悪影響もある。
従って、運転条件を過酷にしないで、軽油の超深度脱硫を達成し得る最も良い方法は、格段に優れた脱硫活性を有する触媒を開発することである。
【０００４】
従来の脱硫レベル（生成油硫黄分０．２～０．０５質量％）程度であれば、現在の脱硫技術で、容易に達成することができるが、超深度脱硫領域（生成油硫黄分０．０４質量％以下）は、急激に困難になる。
これは、４－メチルジベンゾチオフェン（４－ＭＤＢＴ）や４，６－ジメチルジベンゾチオフェン（４，６－ＤＭＤＢＴ）のような、アルキル置換基の位置が硫黄原子の近傍にあるため触媒の脱硫活性点と接触する際に立体障害を起こす硫黄化合物が、脱硫を極めて困難にしているからである。
【０００５】
そこで、深度脱硫領域で効率的に脱硫反応を行わせるには、これら脱硫活性点への立体障害を有する物質の脱硫反応を効率的に進行させるように、

１）触媒の活性点数を増やすこと、
２）活性金属量当たりの脱硫活性を上げること、
３）難脱硫性物質を易脱硫性物質に変化させること、
４）難脱硫性物質の細孔内拡散を容易にすること、
が可能な精密化学的触媒調製の技術が必要となる。

【０００６】

現在、工業的に用いられている脱硫触媒は、基本的には、$CoO-MoO_3/Al_2O_3$触媒と、$NiO-MoO_3/Al_2O_3$触媒である。
軽油の水素化処理条件下では、$CoO-MoO_3/Al_2O_3$触媒が、$NiO-MoO_3/Al_2O_3$触媒よりも高い脱硫活性を示すため、軽油用の脱硫触媒として多く使用されている。

【０００７】

【発明の目的】

本発明は、上記１）～４）の全てを満たす高脱硫活性の$CoO-MoO_3/Al_2O_3$触媒を提供し、かつこの触媒を使用した軽油の水素化処理方法を提供することを目的とする。

【０００８】

【発明の概要】

本発明者らは、上記目的を達成するために、$CoO-MoO_3/Al_2O_3$触媒において、
α）難脱硫性物質の細孔内拡散を容易にするために、Al_2O_3担体に、特定の成分を特定の量で複合化させて、細孔直径を精密に制御し、
β）難脱硫性物質を易脱硫性物質に変化させるために、上記特定の成分を、難脱硫性物質のアルキル基の異性化やベンゼン環の水素化を生起させるブレンステッド酸点やルイス酸点を付与する成分、具体的には、ゼオライト、シリカ、ボリア、ジルコニアのうちの少なくとも１つとし、
γ）触媒の活性点数を増やすために、$CoO-MoO_3$の含有比率を最適化し、
δ）活性金属量当たりの脱硫活性を向上させるために、活性点の質的向上を図る成分として、最適量のP_2O_5を加えたところ、高活性なＣｏ－Ｍｏ－Ｓ相（脱硫活性点）を精密に創製することができ、
これらの結果として、脱硫反応が効率的に進行し、反応条件を過酷にせずに、超深度脱硫領域を容易に達成することができる高性能脱硫触媒を得ることができるとの知見を得た。

【０００９】

本発明の触媒は、上記の知見に基づくもので、アルミナに、ゼオライト、ボリア、シリカ、及びジルコニアから選ばれる一種以上を複合化させた複合酸化物担体に、活性金属としてのコバルト及びモリブデン、活性点の質的向上を図るための成分としてのリンを含む水溶液を含浸して得られる触媒であって、
複合酸化物担体において、アルミナが８０質量％より多く９９．５質量％以下で、ゼオライト、ボリア、シリカ、及びジルコニアから選ばれる一種以上が０．５質量％以上２０質量％未満であり、
この担体に含有させる各成分が、触媒基準、酸化物換算で、コバルト３～６質量％、モリブデン１６～２４質量％、リン０．８～４．５質量％であり、
触媒の活性点数を増やすために、コバルトとモリブデンの質量比が、〔酸化コバルト〕／〔酸化コバルト＋三酸化モリブデン〕の値で、０．１２～０．２であり、
活性金属量当たりの脱硫活性を向上させる（活性点の質的向上を図る）ために、モリブデンとリンの質量比が、〔五酸化二リン〕／〔三酸化モリブデン〕の値で、０．０５～０．２５であり、
窒素吸着法で測定した比表面積が２２０～３００m^2／ｇ、
水銀圧入法で測定した細孔容積が０．４～０．６ｍｌ／ｇ、
水銀圧入法で測定した細孔分布での平均細孔直径８０～９５Å、平均細孔直径±１５Åの

範囲の細孔容積が全細孔容積の少なくとも７５％、
硫化処理後の触媒中のモリブデン金属への硫黄の配位数が、ＸＡＦＳ測定で、５～６であることを特徴とする。
このとき、アンモニア－ＴＰＤで測定した複合酸化物担体の酸量が０．５～０．８ｍｍｏｌ／ｇであること、またアルミナ担体に複合化させる成分のうちゼオライトは、▲１▼平均粒子径が２．５～６μｍ、▲２▼粒子径６μｍ以下のものがゼオライト全粒子の７０～９８％の特性を有することが好ましい。

【００１０】

また、本発明の水素化処理方法は、上記の触媒の存在下、水素分圧３～８ＭＰａ、３００～４２０℃、液空間速度０．３～５hr^{-1}で、硫黄分を含む軽油留分の接触反応を行うことを特徴とする。

【００１１】

本発明の対象油は、例えば、直留軽油、接触分解軽油、熱分解軽油、水素化処理軽油、脱硫処理軽油、減圧蒸留軽油（ＶＧＯ）等の軽油留分が適している。
これら原料油の代表的な性状例として、沸点範囲が１５０～４５０℃、硫黄分が５質量％以下のものが挙げられる。

【００１２】

本発明の触媒の担体であるアルミナは、α－アルミナ、β－アルミナ、γ－アルミナ、δ－アルミナ等の種々のアルミナを使用することができるが、多孔質で高比表面積であるアルミナが好ましく、中でもγ－アルミナが適している。
アルミナの純度は、約９８質量％以上、好ましくは約９９質量％以上のものが適している。
アルミナ中の不純物としては、SO_4^{2-}、Cl^-、Fe_2O_3、Na_2O等が挙げられるが、これらの不純物はできるだけ少ないことが望ましく、不純物全量で２質量％以下、好ましくは１質量％以下で、成分毎ではSO_4^{2-}＜１．５質量％、Cl^-，Fe_2O_3，Na_2O＜０．１質量％であることが好ましい。

【００１３】

アルミナに複合化させる成分は、ゼオライト、ボリア、シリカ、及びジルコニアから選ばれる一種以上である。
このうちゼオライトは、電子顕微鏡写真での測定による平均粒子径が約２．５～６μｍ、好ましくは約３～５μｍ、より好ましくは約３～４μｍのものである。
また、このゼオライトは、粒子径６μｍ以下のものがゼオライト全粒子に対して占める割合が、約７０～９８％、好ましくは約７５～９８％、より好ましくは約８０～９８％のものである。
ゼオライトのこのような特性は、上記α）の難脱硫性物質の細孔内拡散を容易にするために細孔直径を精密に制御する上で必須であり、例えば、平均粒子径が大きすぎたり、大きな粒子径の含有量が多かったりすると、複合酸化物担体を調製する過程で、アルミナとゼオライトの吸着水量や結晶性の違いから、加熱焼成時のアルミナとゼオライトの収縮率が異なり、複合酸化物担体の細孔として比較的大きなメゾあるいはマクロポアーが生じる。
また、これらの大きな細孔は、表面積を低下させるばかりでなく、残油を処理するような場合には触媒毒となるメタル成分の内部拡散を容易ならしめ、延いては脱硫、脱窒素及び分解活性を低下させることとなる。

【００１４】

本発明では、ゼオライトとしては、フォージャサイトＸ型ゼオライト、フォージャサイトＹ型ゼオライト、βゼオライト、モルデナイト型ゼオライト、ＺＳＭ系ゼオライト（ＺＳＭ－４、５、８、１１、１２、２０、２１、２３、３４、３５、３８、４６等がある）、ＭＣＭ－４１、ＭＣＭ－２２、ＭＣＭ－４８、ＳＳＺ－３３、ＵＴＤ－１、ＣＩＴ－５、ＶＰＩ－５、ＴＳ－１、ＴＳ－２等が使用でき、特にＹ型ゼオライト、安定化Ｙゼオライト、βゼオライトが好ましい。また、ゼオライトは、プロトン型が好ましい。
上記のボリア、シリカ、ジルコニアは、一般に、この種触媒の担体成分として使用される

ものを使用することができる。

【００１５】

上記のゼオライト、ボリア、シリカ、及びジルコニアは、それぞれ単独で、あるいは二種以上を組合せて使用することができる。

これらの成分の配合量は、複合酸化物担体中、アルミナが約８０質量％より多く９９．５質量％以下に対し、約０．５質量％以上２０質量％未満であり、好ましくはアルミナが約８５～９９．５質量％に対し、約０．５～１０質量％であり、より好ましくはアルミナが約９０～９９．５質量％に対し、約０．５～１０質量％である。

これらの成分は、少なすぎても多すぎても上記α）の細孔直径の制御は不十分となり、また少なすぎるとβ）のブレンステッド酸点やルイス酸点の付与が不十分となり、多すぎるとＭｏが高分散化できなくなる。

【００１６】

複合酸化物担体の比表面積、細孔容積、及び平均細孔直径は、特に制限されないが、軽油に対する水素化脱硫活性の高い触媒にするためには、比表面積が約２４０～５００m^2／ｇ、好ましくは約３００～４５０m^2／ｇ、細孔容積が約０．５５～０．９ｍｌ／ｇ、好ましくは約０．６５～０．８ｍｌ／ｇ、平均細孔径が約６０～１２０Å、好ましくは約６５～９０Åのものが適している。

【００１７】

比表面積が約２４０m^2／ｇ未満では、活性金属の分散性が悪くなるため、低脱硫活性の触媒となる。

比表面積が約５００m^2／ｇより大きいと、細孔直径が極端に小さくなるため、触媒の細孔直径も小さくなる。触媒の細孔直径が小さいと、硫黄化合物の触媒細孔内への拡散が不十分となり、脱硫活性が低下する。

【００１８】

細孔容積が約０．５５ｍｌ／ｇ未満では、通常の含浸法で触媒を調製する場合、細孔容積内に入り込む溶媒が少量となる。溶媒が少量であると、活性金属化合物の溶解性が悪くなり、金属の分散性が低下し、低活性の触媒となる。活性金属化合物の溶解性を上げるためには、硝酸等の酸を多量に加える方法があるが、余り加えすぎると担体の低表面積化が起こり、脱硫性能低下の主原因となる。

細孔容積が約０．９ｍｌ／ｇより大きいと、比表面積が極端に小さくなって、活性金属の分散性が悪くなり、脱硫活性の低い触媒となる。

【００１９】

細孔直径が約６０Å未満では、活性金属を担持した触媒の細孔直径も小さくなる。触媒の細孔直径が小さいと、硫黄化合物の触媒細孔内への拡散が不十分となり、脱硫活性が低下する。

細孔直径が約１２０Åより大きいと、比表面積が小さくなる。比表面積が小さいと、活性金属の分散性が悪くなり、脱硫活性の低い触媒となる。

【００２０】

複合酸化物担体のアンモニア－ＴＰＤ法で測定される酸量は、約０．５～０．８ｍｍｏｌ／ｇが好ましい。

約０．５ｍｍｏｌ／ｇ未満では、水酸基量が少なくなりすぎて、Ｍｏが高分散化できず、脱硫活性の低い触媒となることがあり、約０．８ｍｍｏｌ／ｇより大きいと、酸点上で軽油留分が急激に過分解し、活性劣化の主原因となる炭素析出を招くことになる。

【００２１】

以上の複合酸化物担体に担持させるＣｏ、Ｍｏ、リン成分のうち、Ｃｏ化合物としては、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、塩化物が挙げられ、好ましくは炭酸塩、酢酸塩、より好ましくは炭酸塩である。

Ｍｏ化合物としては、三酸化モリブデン、モリブドリン酸、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸等が挙げられ、好ましくはモリブドリン酸、三酸化モリブデンである。

リンは、上記の活性成分の化合物として、モリブドリン酸等のリンを含む化合物を使用す

る場合には、これらの化合物に由来するものであってもよいし、リン化合物以外の化合物を使用する場合や、リン化合物に由来するリンのみでは不足する場合には、この化合物と共に他のリン源を使用する。他のリン源としては、種々のリン酸が挙げられ、具体的には、オルトリン酸、メタリン酸、ピロリン酸、三リン酸、四リン酸、ポリリン酸等が挙げられ、特にオルトリン酸が好ましい。

【００２２】

これらの活性成分のうち、Ｃｏの含有量は、触媒基準、酸化物換算で、約３～６質量％、好ましくは約３．５～６質量％とする。

Ｃｏが約３質量％未満では、Ｃｏに帰属する活性点が十分に得られず、約６質量％を超えると、Ｃｏ化合物の凝集によって活性金属の分散性が悪くなるばかりか、不活性な前駆体であるCo_3O_4種（触媒硫化後や水素化処理中はCo_9S_8種として存在する）や、担体の格子内に取り込まれたＣｏスピネル種を生成するため、触媒活性の向上がみられない上、逆に触媒活性が低下する。

【００２３】

Ｍｏの含有量は、触媒基準、酸化物換算で、約１６～２４質量％、好ましくは約１８～２２質量％とする。

Ｍｏが約１６質量％未満では、Ｍｏに起因する効果を発現させるには不十分であり、約２４質量％を超えると、Ｍｏの凝集によって活性金属の分散性が悪くなるばかりか、効率的に分散する活性金属含有量の限度を超えたり、触媒表面積が大幅に低下する等により、触媒活性の向上がみられない。

【００２４】

リンの含有量は、触媒基準、酸化物換算で、約０．８～４．５質量％、好ましくは約１．０～４質量％とする。

リンは、上記δ）の活性金属量当たりの脱硫活性を向上させるために活性点の質的向上を図る成分として加えられものであり、高活性なＣｏ－Ｍｏ－Ｓ相（脱硫活性点）を精密に創製する役割をなす。

すなわち、リンは、触媒の酸性質を向上させる作用をなし、触媒が好適な酸性質の値を示す場合には、活性成分の分散性が向上し、担体上の酸点の量が最適値を示して、硫黄化合物の吸着を促進し、硫黄化合物の水素化脱硫活性を向上させる。

なお、リンが多すぎると、触媒の表面積や細孔容積の減少が起こり、脱硫活性が低下する。

リンが約０．８質量％未満では、上記作用（役割）が十分に発現せず、軽油留分中の硫黄分を効率的に除去することができず、約４．５質量％を超えても、この作用（役割）は飽和し、不経済となる。

【００２５】

Ｃｏ、Ｍｏ、リン各成分の上記した含有量において、活性金属であるＣｏとＭｏの最適質量比は、〔ＣｏＯ〕／〔$CoO+MoO_3$〕の値で、約０．１２～０．２であり、活性金属であるＭｏと触媒の酸性質向上成分であるリンの最適質量比は、〔P_2O_5〕／〔MoO_3〕の値で、約０．０５～０．２５である。

ＣｏとＭｏの質量比が上記の値で約０．１２未満では、脱硫の活性点と考えられるＣｏ－Ｍｏ－Ｓ相が十分に生成できず、脱硫活性が向上しない。約０．２より大きいと、活性に関与しない無駄なＣｏ種（Co_9S_8種や、担体の格子内に取り込まれたＣｏスピネル種）が生成し、触媒活性が低下する。

Ｍｏとリンの質量比が上記の値で約０．０５未満では、ＣｏとＭｏの渾然一体化が図れず、最終的に脱硫の活性点であるＣｏ－Ｍｏ－Ｓ相が得られ難く、活性の低い触媒となる。約０．２５より大きいと、触媒の表面積及び細孔容積の減少を招き、触媒の活性が低下するのみならず、酸量が増えることとなり、炭素析出を招いて活性劣化を引き起こし易くなる。

【００２６】

また、本発明の触媒は、硫化処理後において、Ｍｏ金属への硫黄の配位数が、ＸＡＦＳ（

Ｘ－ｒａｙ Ａｂｓｏｒｐｔｉｏｎ Ｆｉｎｅ Ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ《X線吸収微細構造》）測定で、約５～６である。
硫黄の配位数が約５未満（即ち、Ｍｏの硫化度が低い触媒）では、十分な脱硫活性が得られない。なお、Ｍｏへの硫黄の配位数の理論的上限は約６である。
【００２７】
更に、本発明の触媒は、硫化処理後に、ＮＯを吸着させ、拡散反射法ＦＴ－ＩＲで観察した際に、Ｃｏに吸着したＮＯスペクトル（約１８６０ｃｍ$^{-1}$）の強度をＩＣｏ、Ｍｏに吸着したＮＯスペクトル（約１６９０ｃｍ$^{-1}$）の強度をＩＭｏとした場合、ＩＣｏ／（ＩＣｏ＋ＩＭｏ）の値が、約０．３～０．５５の範囲内にあることが好ましい。
約０．３未満では、脱硫の活性点であると考えられるＣｏ－Ｍｏ－Ｓ相が十分に生成しておらず、脱硫活性が向上しない。約０．５５より大きいと、活性に関与しない無駄なＣｏ種（Co_9S_8種や、担体の格子内に取り込まれたＣｏスピネル種）が生成し、触媒活性が低下する。
【００２８】
本発明の触媒は、先ず、アルミナに、ゼオライト、ボリア、シリカ、及びジルコニアから選ばれる一種以上を複合化させ、この複合酸化物担体に、水、酸等の溶媒に上記各成分の化合物を溶解させて調製した溶液を含浸させて調製することができる。
アルミナと、ゼオライト、ボリア、シリカ、及びジルコニアから選ばれる一種以上とを複合化させる方法は、共沈法、混練法等が挙げられる。
【００２９】
この複合酸化物担体に、Ｃｏ、Ｍｏ、リンの各成分を含浸させる方法は、これら各成分を同時に含浸させる一段含浸法が好ましい。一段含浸法は、脱硫活性点数、酸性質、細孔等の触媒の特性の面、あるいは操作性の面から、有利と考えられるからである。即ち、一段含浸法によれば、ＣｏとＭｏが渾然一体化して担体に取り込まれることとなるため、最終的に脱硫の活性点であるＣｏ－Ｍｏ－Ｓ相を大幅に増加させることができる。このとき、リン成分が含浸溶液に存在していると、ＣｏとＭｏの渾然一体化が促進される。
これに対し、ＣｏとＭｏを二段含浸させる方法では、ＣｏとＭｏは十分に渾然一体化せず、最終的に脱硫の活性点であるＣｏ－Ｍｏ－Ｓ相の形成が困難になると考えられる。例えば、Ｃｏは、前述した不活性な前駆体であるCo_3O_4種や、担体の格子内に取り込まれた活性に関与しないＣｏスピネル種となることがある。
【００３０】
ＣｏとＭｏを担体に担持させる具体的方法は、次の通りである。
Ｃｏ、Ｍｏ、リンの各化合物（Ｍｏ化合物にリンが含まれている場合はリン化合物を加えないか、適当量のリン化合物を添加する）を含む溶液を調製する。調製時、これらの化合物の溶解を促進するために、加温（約３０～１００℃）や、酸（硝酸、有機酸《クエン酸、酢酸、リンゴ酸、酒石酸等》）の添加を行ってもよい。
調製した溶液を、担体に、均一になるよう徐々に添加して含浸する。含浸時間は約１分～５時間、好ましくは約５分～３時間、温度は約５～１００℃、好ましくは約１０～８０℃、雰囲気は特に限定しないが、大気中、窒素中、真空中が適している。
【００３１】
含浸担持後、常温～約８０℃、窒素気流中、空気気流中、あるいは真空中で、水分をある程度（ＬＯＩ《Ｌｏｓｓ ｏｎ ｉｇｎｉｔｉｏｎ》約５０％以下となるように）除去し、乾燥炉、空気気流中、約８０～１５０℃で、約１０分～１０時間乾燥する。次いで、焼成炉、空気気流中、約３００～７００℃で、約１０分～１０時間焼成を行う。
【００３２】
以上のようにして調製される本発明の触媒は、軽油留分に対する水素化活性及び脱硫活性を高めるために、その比表面積、細孔容積及び平均細孔径が、以下の値に制限される。
窒素吸着法（ＢＥＴ法）で測定した比表面積は、約２２０～３００m^2／ｇ、好ましくは約２３０～２７０m^2／ｇとする。約２２０m^2／ｇ未満では、活性金属の分散性が悪くなって低脱硫活性の触媒となり、約３００m^2／ｇより大きいと、細孔直径が極端に小さ

くなるため、触媒の細孔直径も小さくなって、水素化処理の際、硫黄化合物の触媒細孔内への拡散が不十分となり、脱硫活性が低下する。

【００３３】

水銀圧入法で測定した細孔容積は、約０．４～０．６ｍｌ／ｇ、好ましくは約０．４５～０．５５ｍｌ／ｇとする。約０．４ｍｌ／ｇ未満では、水素化処理の際、硫黄化合物の触媒細孔内での拡散が不十分となって脱硫活性が不十分となり、約０．６ｍｌ／ｇより大きいと、触媒の比表面積が極端に小さくなって、活性金属の分散性が低下し、低脱硫活性の触媒となる。

【００３４】

水銀圧入法で測定した細孔分布での平均細孔直径は、約８０～９５Å、好ましくは約８２～９０Åとする。約８０Å未満では、反応物質が細孔内に拡散し難くなるため、脱硫反応が効率的に進行せず、約９５Åより大きいと、細孔内の拡散性は良いものの、細孔内表面積が減少するため、触媒の有効比表面積が減少し、活性が低くなる。

また、上記の細孔条件を満たす細孔の有効数を多くするために、触媒の細孔径分布、即ち平均細孔径±約１５Åの細孔径を有する細孔の割合は、約７５％以上、好ましくは約８０％以上とする。

しかも、細孔分布は、モノモーダルであることが好ましい。触媒の細孔径分布がシャープなものでないと、活性に関与しない細孔が増大し、脱硫活性が減少する。

【００３５】

触媒形状は、特に限定されず、通常、この種の触媒に用いられている種々の形状、例えば、円柱状、三葉型、四葉型等を採用することができる。

触媒の大きさは、通常、直径が約１～２ｍｍ、長さ約２～５ｍｍが好ましい。触媒の機械的強度は、側面破壊強度（ＳＣＳ《Ｓｉｄｅ　ｃｒｕｓｈ　ｓｔｒｅｎｇｔｈ》）で約２ｌｂｓ／ｍｍ以上が好ましい。ＳＣＳが、これより小さいと、反応装置に充填した触媒が破壊され、反応装置内で差圧が発生し、水素化処理運転の続行が不可能となる。

触媒の最密充填かさ密度（ＣＢＤ：Ｃｏｍｐａｃｔｅｄ　Ｂｕｌｋ　Ｄｅｎｓｉｔｙ）は、約０．６～１．２が好ましい。

【００３６】

触媒中の活性金属の分布状態は、触媒中で活性金属が均一に分布しているユニフォーム型が好ましい。

【００３７】

本発明の水素化処理方法は、水素分圧約３～８ＭＰａ、約３００～４２０℃、及び液空間速度約０．３～５ｈｒ$^{-1}$の条件で、以上の触媒と硫黄化合物を含む軽油留分とを接触させて脱硫を行い、軽油留分中の難脱硫性硫黄化合物を含む硫黄化合物を減少する方法である。

本発明の方法で得られる生成油の硫黄分含有量は、５００ｐｐｍ以下、より具体的には２０～３００ｐｐｍ程度であり、従来技術によるよりも硫黄分を少なくすることができる。

【００３８】

本発明の水素化処理方法を商業規模で行うには、本発明の触媒の固定床、移動床、あるいは流動床式の触媒層を反応装置内に形成し、この反応装置内に原料油を導入し、上記の条件下で水素化反応を行えばよい。

最も一般的には、固定床式触媒層を反応装置内に形成し、原料油を反応装置の上部に導入し、固定床を上から下に通過させ、反応装置の下部から生成物を流出させるものか、反対に原料油を反応装置の下部に導入し、固定床を下から上に通過させ、反応装置の上部から生成物を流出させるものである。

【００３９】

本発明の水素化処理方法は、本発明の触媒を、単独の反応装置に充填して行う一段の水素化処理方法であってもよいし、幾つかの反応装置に充填して行う多段連続水素化処理方法であってもよい。

【００４０】

なお、本発明の触媒は、使用前に（即ち、本発明の水素化処理方法を行うのに先立って）、反応装置中で硫化処理して活性化する。この硫化処理は、約２００～４００℃、好ましくは約２５０～３５０℃、常圧あるいはそれ以上の水素分圧の水素雰囲気下で、硫黄化合物を含む石油蒸留物、それにジメチルジスルファイドや二硫化炭素等の硫化剤を加えたもの、あるいは硫化水素を用いて行う。

【００４１】

【実施例】

実施例１

SiO_2／Al_2O_3モル比６のＳＨＹゼオライト粉末（平均粒子径３．５μｍ、粒子径６μｍ以下のものがゼオライト全粒子の８７％）と、アルミナ水和物を混練し、押出成形後、６００℃で２時間焼成して直径１／１６インチの柱状成形物のゼオライト－アルミナ複合担体（ゼオライト／アルミナ質量比＝２／９８、酸量０．５６ｍｍｏｌ／ｇ、細孔容積０．７１ｍｌ／ｇ、比表面積３６５m^2／ｇ、平均細孔直径６９Å）を得た。

【００４２】

一方、イオン交換水４０．０ｇに、炭酸コバルト５．５１ｇと、モリブドリン酸１９．０２ｇと、オルトリン酸１．９５ｇを溶解させた含浸用の溶液を調製した。

【００４３】

ナス型フラスコ中に、上記のゼオライト－アルミナ複合担体５０．０ｇを投入し、そこへ上記の含浸用溶液の全量をピペットで添加し、約２５℃で１時間浸漬した。

この後、窒素気流中で風乾し、マッフル炉中１２０℃で約１時間乾燥させ、５００℃で４時間焼成し、触媒Ａを得た。

【００４４】

実施例２

実施例１と同じゼオライトとアルミナを使用し、実施例１と同様にして、実施例１と同一形状のゼオライト－アルミナ複合担体（ゼオライト／アルミナ質量比＝５／９５、酸量０．６０ｍｍｏｌ／ｇ、細孔容積０．６９ｍｌ／ｇ、比表面積３７４m^2／ｇ、平均細孔直径６７Å）を得た。

このゼオライト－アルミナ複合担体５０．０ｇをナス型フラスコ中に投入し、そこへ実施例１と同じ含浸用溶液の全量を実施例１と同様にして添加浸漬後、実施例１と同様にして風乾、乾燥、焼成を行い、触媒Ｂを得た。

【００４５】

実施例３

シリカとアルミナ水和物とを混練し、押出成形後、６００℃で２時間焼成して直径１／１６インチの柱状成形物のシリカ－アルミナ複合担体（シリカ／アルミナ質量比＝１／９９、酸量０．６０ｍｍｏｌ／ｇ、細孔容積０．７０ｍｌ／ｇ、比表面積３５９m^2／ｇ、平均細孔直径７０Å）を得た。

このシリカ－アルミナ複合担体５０．０ｇをナス型フラスコ中に投入し、そこへ実施例１と同じ含浸用溶液の全量を実施例１と同様にして添加浸漬後、実施例１と同様にして風乾、乾燥、焼成を行い、触媒Ｃを得た。

【００４６】

実施例４

ホウ酸水溶液とアルミナ水和物とを混練し、押出成形後、６００℃で２時間焼成して直径１／１６インチの柱状成形物のボリア－アルミナ複合担体（ボリア／アルミナ質量比＝２／９８、酸量０．６６ｍｍｏｌ／ｇ、細孔容積０．７１ｍｌ／ｇ、比表面積３６３m^2／ｇ、平均細孔直径７２Å）を得た。

このボリア－アルミナ複合担体５０．０ｇをナス型フラスコ中に投入し、そこへ実施例１と同じ含浸用溶液の全量を実施例１と同様にして添加浸漬後、実施例１と同様にして風乾、乾燥、焼成を行い、触媒Ｄを得た。

【００４７】

実施例５

ジルコニアとアルミナ水和物とを混練し、押出成形後、６００℃で２時間焼成して直径１／１６インチの柱状成形物のジルコニア－アルミナ複合担体（ジルコニア／アルミナ質量比＝２／９８、酸量０．５４ｍｍｏｌ／ｇ、細孔容積０．６９ｍｌ／ｇ、比表面積３４８m^2／ｇ、平均細孔直径７０Å）を得た。
このジルコニア－アルミナ複合担体５０．０ｇをナス型フラスコ中に投入し、そこへ実施例１と同じ含浸用溶液の全量を実施例１と同様にして添加浸漬後、実施例１と同様にして風乾、乾燥、焼成を行い、触媒Ｅを得た。

【００４８】

実施例６

実施例１と同じゼオライトとアルミナ水和物を使用し、実施例１と同様にして、実施例１と同一形状のゼオライト－アルミナ複合担体（ゼオライト／アルミナ質量比＝１８／８２、酸量０．７９ｍｍｏｌ／ｇ、細孔容積０．６０ｍｌ／ｇ、比表面積４２２m^2／ｇ、平均細孔直径６７Å）を得た。
このゼオライト－アルミナ複合担体５０．０ｇをナス型フラスコ中に投入し、そこへ実施例１と同じ含浸用溶液の全量を実施例１と同様にして添加浸浸後、実施例１と同様にして風乾、乾燥、焼成を行い、触媒Ｆを得た。

【００４９】

実施例７

SiO_2／Al_2O_3モル比３０のＺＳＭ－５粉末（平均粒子径３．４μｍ、粒子径６μｍ以下のものがＺＳＭ－５全粒子の９１％）とアルミナ水和物を使用し、実施例１と同様にして、実施例１と同一形状のＺＳＭ－５－アルミナ複合担体（ＺＳＭ－５／アルミナ質量比＝７／９３、酸量０．６１ｍｍｏｌ／ｇ、細孔容積０．６０ｍｌ／ｇ、比表面積４２２m^2／ｇ、平均細孔直径６７Å）を得た。
このゼオライト－アルミナ複合担体５０．０ｇをナス型フラスコ中に投入し、そこへ実施例１と同じ含浸用溶液の全量を実施例１と同様にして添加浸浸後、実施例１と同様にして風乾、乾燥、焼成を行い、触媒Ｇを得た。

【００５０】

実施例８

SiO_2／Al_2O_3モル比６００のゼオライトベータ粉末（平均粒子径３．７μｍ、粒子径６μｍ以下のものがゼオライトベータ全粒子の８３％）とアルミナ水和物を使用し、実施例１と同様にして、実施例１と同一形状のゼオライトベーターアルミナ複合担体（ゼオライトベータ／アルミナ質量比＝７／９３、酸量０．７９ｍｍｏｌ／ｇ、細孔容積０．６１ｍｌ／ｇ、比表面積４２２m^2／ｇ、平均細孔直径６７Å）を得た。
このゼオライトベーターアルミナ複合担体５０．０ｇをナス型フラスコ中に投入し、そこへ実施例１と同じ含浸用溶液の全量を実施例１と同様にして添加浸浸後、実施例１と同様にして風乾、乾燥、焼成を行い、触媒Ｈを得た。

【００５１】

比較例１

ナス型フラスコ中に、細孔容積０．７０ｍｌ／ｇ、比表面積３４８m^2／ｇ、平均細孔直径７０Å、酸量０．４９ｍｍｏｌ／ｇ、直径１／１６インチの柱状成形物のアルミナ担体５０．０ｇを投入し、そこへ実施例１と同じ含浸用溶液の全量を実施例１と同様にして添加浸漬後、実施例１と同様にして風乾、乾燥、焼成を行い、触媒ａを得た。

【００５２】

比較例２

ゼオライト／アルミナ質量比を２０／８０とする以外は、実施例１と同様にして、実施例１と同一形状のゼオライト－アルミナ複合担体（細孔容積０．６０ｍｌ／ｇ、比表面積４２２m^2／ｇ、平均細孔直径６７Å、酸量０．８３ｍｍｏｌ／ｇ）を得た。
このゼオライト－アルミナ複合担体５０．０ｇをナス型フラスコ中に投入し、そこへ実施例１と同じ含浸用溶液の全量を実施例１と同様にして添加浸漬後、実施例１と同様にして風乾、乾燥、焼成を行い、触媒ｂを得た。

【００５３】
以上の実施例及び比較例で得た触媒の元素分析値を表１に示し、物性値を表２に示す。
なお、触媒の分析に用いた方法及び分析機器を以下に示す。
【００５４】
〔１〕物理性状の分析
ａ）測定方法及び使用機器：
・比表面積は、窒素吸着によるＢＥＴ法により測定した。
窒素吸着装置は、日本ベル（株）製の表面積測定装置（ベルソープ２８）を使用した。
・細孔容積、平均細孔直径、及び細孔分布は、水銀圧入法により測定した。
水銀圧入装置は、ポロシメーター（ＭＩＣＲＯＭＥＲＩＴＩＣＳ　ＡＵＴＯ－ＰＯＲＥ９２００：島津製作所製）を使用した。
【００５５】
ｂ）測定原理：
・水銀圧入法は、毛細管現象の法則に基づく。水銀と円筒細孔の場合には、この法則は次式で表される。
Ｄ＝－（１／Ｐ）４γｃｏｓθ
式中、Ｄは細孔直径、Ｐは掛けた圧力、γは表面張力、θは接触角である。掛けた圧力Ｐの関数としての細孔への進入水銀体積を測定する。
なお、触媒の細孔水銀の表面張力は４８４ｄｙｎｅ／ｃｍとし、接触角は１３０度とした。
・細孔容積は、細孔へ進入した触媒グラム当たりの全水銀体積量である。平均細孔直径は、Ｐの関数として算出されたＤの平均値である。
・細孔分布は、Ｐを関数として算出されたＤの分布である。
【００５６】
ｃ）測定手順：
▲１▼真空加熱脱気装置の電源を入れ、温度４００℃、真空度5×10^{-2}Ｔｏｒｒ以下になることを確認する。
▲２▼サンプルビュレットを空のまま真空加熱脱気装置に掛ける。
▲３▼真空度が5×10^{-2}Ｔｏｒｒ以下となったなら、サンプルビュレットを、そのコックを閉じて真空加熱脱気装置から取外し、冷却後、重量を測定する。
▲４▼サンプルビュレットに試料（触媒）を入れる。
▲５▼試料入りサンプルビュレットを真空加熱脱気装置に掛け、真空度が5×10^{-2}Ｔｏｒｒ以下になってから１時間以上保持する。
▲６▼試料入りサンプルビュレットを真空加熱脱気装置から取外し、冷却後、重量を測定し、試料重量を求める。
▲７▼ＡＵＴＯ－ＰＯＲＥ　９２００用セルに試料を入れる。
▲８▼ＡＵＴＯ－ＰＯＲＥ　９２００により測定する。
【００５７】
〔２〕化学組成の分析
ａ）分析方法及び使用機器：
・触媒中の金属分析は、誘導結合プラズマ発光分析（ＩＣＰＳ－２０００：島津製作所製）を用いて行った。
・金属の定量は、絶対検量線法にて行った。
【００５８】
ｂ）測定手順：
▲１▼ユニシールに、触媒０．０５ｇ、塩酸（５０％）１ｍｌ、フッ酸一滴、及び純水１ｃｃを投入し、加熱して溶解する。
▲２▼溶解後、ポリプロピレン製メスフラスコ（５０ｍｌ）に移し換え、純水を加えて、５０ｍｌに秤量する。
▲３▼この溶液をＩＣＰＳ－２０００により測定する。

【００５９】
〔３〕モリブデン金属への硫黄の配位数の測定
硫化処理後の触媒中のモリブデン金属への硫黄の配位数をＸＡＦＳ測定により調べた。
ａ）触媒の前処理と測定用ディスクの作成：
触媒の前処理は、触媒を流通式反応管に詰め、室温で窒素気流中５分処理し、雰囲気ガスをH_2S（５％）／H_2に切り換え、速度５℃／ｍｉｎで昇温し、４００℃に達した後、４時間保持した。その後、同雰囲気下で２００℃まで降温し、雰囲気ガスを窒素に切り換え、常温まで降温し、前処理（硫化処理）を終了した。
測定用ディスクは、上記の前処理後、反応管に窒素ガスを通気したまま出口、入口の順でバルブを閉めた反応管をそのまま、窒素置換したグローブバッグ中に移し、グローブバッグ内で、反応管内の触媒をメノウ乳鉢に移して粉砕し、直径１３ｍｍのＩＲ用ディスク成型器で、１８０ｋｇ／ｃｍ^{2}の圧力で成型した。
成型したディスクは、ＸＡＦＳ測定を行うまで窒素置換したグローブボックス中で保存した。
【００６０】
ｂ）測定：
高エネルギー物理学研究所の高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設（ＫＥＫ－ＰＦ）の硬Ｘ線ビームラインを使用し、ＸＡＦＳ測定装置ＢＬ－１０Ｂを用いて、上記のディスクを測定した。
【００６１】
ｃ）解析：
標準試料として二硫化モリブデン結晶（MoS_2）のＸＡＦＳ測定を行い、触媒上のモリブデン硫化物でのＭｏ－Ｓのピーク強度をモリブデン金属への硫黄の配位原子数に対応するものとして、各触媒のＸＡＦＳ動径分布関数からモリブデンへの硫黄の平均配位原子数を算出した。
【００６２】
具体的には、以下の式より算出した。
先ず、結晶構造の明確な標準試料（二硫化モリブデン結晶）のＸＡＦＳ測定を行い、（１）、（２）式により、ΔＲ、Ｋを求める。
$\Delta R = Rr - Robs,r$　　（１）
$Nr = K \cdot hr \cdot Rr^2$　　（２）
式中、Ｒｒ　　：結晶学的データによる原子間距離（Å）
Ｒｏｂｓ，ｒ：動径分布関数における原子間距離（Å）
Ｎｒ　　：結晶学的データによる配位数
ｈｒ　　：動径分布関数におけるピーク強度
Ｋ　　：定数
【００６３】
次に、（３）、（４）式にΔＲ及びＫを代入し、原子間距離（Ｒ）を求め、各触媒の平均配位原子数（Ｎ）を求める。
$Rr = Robs,s + \Delta R$　　（３）
$Nr = K \cdot hs \cdot R^2$　　（４）
式中、Ｒｏｂｓ，ｓ：各触媒の動径分布関数における原子間距離（Å）
ｈｓ　　：各触媒の動径分布関数におけるピーク強度
【００６４】
〔４〕ＮＯ吸着ＦＴ－ＩＲ（フーリエ変換赤外分光光度）測定
前処理後の触媒中の活性金属（Ｃｏ、Ｍｏ）へのＮＯガス吸着量を調べるために、前処理後の触媒にＮＯを吸着させ、拡散反射法ＦＴＩＲ（ＦＴＩＲ－８１００Ｍ、島津製作所製）で観察した。このときの加熱真空型拡散反射用セル（ＫＢｒ窓板）は、スペクトラテック社製を使用した。
【００６５】

ａ）触媒の前処理（硫化処理）：
触媒は、粉砕後拡散反射用セルに入れ、Ｈｅ気流中で昇温し、４００℃に達した後、３０分保持し、次いでH_2Ｓ（５％）／H_2ガスに切り替え、２時間保持し、続いてＨｅガスに切り替え、３０分フラッシュイングした後、同気流中で常温まで降温し、前処理を終了した。

【００６６】
ｂ）ＦＴ－ＩＲ測定：
常温で、ＮＯガス気流中で３０分保持した後、Ｈｅガスに切り替え、３０分排気処理後、ＦＴ－ＩＲ測定を行った。

測定条件；波長範囲：４６００～４００ｃｍ$^{-1}$
分解能　：４ｃｍ$^{-1}$

【００６７】
ｃ）測定結果の解析：
Ｃｏに吸着したＮＯスペクトル（１８６０ｃｍ$^{-1}$）、及びＭｏに吸着したＮＯスペクトル（１６９０ｃｍ$^{-1}$）のそれぞれの強度を調べ、以下の式で示す値で、各触媒を比較した。

ＩＣｏＭｏＳ＝ＩＣｏ／（ＩＣｏ＋ＩＭｏ）
式中、ＩＣｏ：コバルトに吸着したＮＯスペクトルの強度
ＩＭｏ：モリブデンに吸着したＮＯスペクトルの強度

【００６８】
表２中の略語は、次の通りを意味する。
ＳＡ　：比表面積
ＰＶ　：細孔容積
ＭＰＤ：平均細孔直径
ＰＳＤ：細孔分布
ＣＢＤ：最密充填嵩密度
ＭｏＳ配位数：ＸＡＦＳで測定したＭｏに対する硫黄の配位数
ＩＣｏＭｏＳ：ＩＲ測定による相対的ＮＯ吸着量

【００６９】
【表１】

触媒	CoO	MoO_3	P_2O_5	Co／Mo	P／Mo
A	4．9	20．2	3．3	0．20	0．16
B	5．2	21．8	2．6	0．19	0．12
C	5．2	21．0	3．0	0．20	0．14
D	4．7	19．8	3．5	0．19	0．18
E	5．1	20．3	3．0	0．20	0．15
F	5．1	20．5	2．9	0．20	0．14
G	4．8	20．2	3．0	0．19	0．15
H	5．0	20．1	2．9	0．20	0．14
a	5．0	20．5	3．2	0．20	0．16
b	4．8	21．1	2．8	0．19	0．13

【００７０】
【表２】

触媒	ＳＡ	ＰＶ	ＭＰＤ	ＰＳＤ	ＣＢＤ
Ａ	２５８	０．４９	８７	７９	０．８２
Ｂ	２６３	０．４８	８５	７７	０．８１
Ｃ	２５３	０．５	８５	８１	０．８３
Ｄ	２４９	０．４７	８６	７９	０．８４
Ｅ	２３７	０．４７	８７	７８	０．８８
Ｆ	２８８	０．４６	８０	７７	０．９２
Ｇ	２４２	０．４６	８４	８１	０．９２
Ｈ	２３９	０．４６	８５	８２	０．９２
ａ	２３８	０．５０	８７	７２	０．８５
ｂ	２９４	０．４７	７７	８２	０．８６

触媒	Ｍｏ位数	ＩＣｏＭｏＳ
Ａ	５．１	０．４９
Ｂ	５．３	
Ｃ	５．２	０．５１
Ｄ	５．１	
Ｅ	５．２	
Ｆ	５．１	０．５１
Ｇ	５．２	０．４８
Ｈ	５．２	０．４９
ａ	５．０	０．４８
ｂ	４．８	

【００７１】

〔直留軽油の水素化処理反応１〕

上記の実施例及び比較例で調製した触媒Ａ～Ｈ、ａ～ｂを用い、以下の要領にて、下記性状の直留軽油の水素化処理を行った。

先ず、触媒を高圧流通式反応装置に充填して固定床式触媒層を形成し、下記の条件で前処理した。

次に、反応温度に加熱した原料油と水素含有ガスとの混合流体を、反応装置の上部より導入して、下記の条件で水素化反応を進行させ、生成油とガスの混合流体を、反応装置の下部より流出させ、気液分離器で生成油を分離した。

【００７２】
触媒の前処理条件：
圧力　；常圧
雰囲気；硫化水素（５％）／水素ガス流通下
温度　；１５０℃にて０．５ｈｒ維持、次いで３５０℃にて１ｈｒ維持のステップ昇温
【００７３】
水素化反応条件：
反応温度　　；３４０℃
圧力（水素分圧）；４．９ＭＰａ
液空間速度　　；１．５hr^{-1}
水素／オイル比　；５６０m^3／m^3
【００７４】
原料油の性状：

油種	**；中東系直留軽油**
比重（１５／４℃）	**；０．８５６７**
蒸留性状	**；初留点が２０３．０℃、５０％点が３１５．５℃、９０％点が３７１．０℃、終点が３８９．０℃**
硫黄成分	**；１．３６４質量％**
窒素成分	**；１５０ｐｐｍ**
動粘度（@３０℃）	**；６．６０８ｃＳｔ**
流動点	**；５．０℃**
くもり点	**；６．０℃**
セタン指数	**；５７．１**
セイボルトカラー	**；－１０**
ＡＳＴＭ色	**；０．５**
アニリン点	**；７４．３℃**

【００７５】
反応結果については、以下の方法で解析した。
３４０℃で反応装置を運転し、６日経過した時点で生成油を採取し、その性状を分析した。
〔１〕脱硫率（ＨＤＳ）（％）：
原料中の硫黄分を脱硫反応によって硫化水素に転換することにより、原料油から消失した硫黄分の割合を脱硫率と定義し、原料油及び生成油の硫黄分析値から以下の式により算出した。
〔２〕脱硫反応速度定数（Ｋｓ）：
生成油の硫黄分（Ｓｐ）の減少量に対して、１．５次の反応次数を得る反応速度式の定数を脱硫反応速度定数（Ｋｓ）とする。
なお、反応速度定数が高い程、触媒活性が優れていることを示している。
これらの結果は、表３の通りであった。
【００７６】
【数１】
脱硫率（％）＝〔（Ｓｆ－Ｓｐ）／Ｓｆ〕×１００
脱硫反応速度定数＝〔１／√（Ｓｐ）－１／√（Ｓｆ）〕×（ＬＨＳＶ）

式中、Ｓｆ：原料油中の硫黄分（質量％）
Ｓｐ：反応生成油中の硫黄分（質量％）
ＬＨＳＶ：液空間速度（hr^{-1}）
比活性（％）＝各脱硫反応速度定数／比較触媒ａの脱硫反応速度定数×１００
【００７７】
【表３】

触媒	生成油硫黄分（質量％）	脱硫率（％）	速度定数	比活性	セイボルトカラー
Ａ	０．０１８	９８．７	１９．８	１６６	＋２６
Ｂ	０．０２０	９８．５	１８．６	１５６	＋２５
Ｃ	０．０１７	９８．７	２０．２	１７０	＋２８
Ｄ	０．０２１	９８．５	１８．１	１５２	
Ｅ	０．０２５	９８．２	１６．４	１３８	
Ｆ	０．０３２６	９７．６	１４．０	１１８	＋２７
Ｇ	０．０２３５	９８．３	１７．０	１４３	＋２７
Ｈ	０．０２２７	９８．３	１７．３	１４５	＋２８
ａ	０．０４３	９６．８	１１．９	１００	＋２７
ｂ	０．０４７	９６．６	１１．２	９４	

【００７８】
表３から判るように、従来の脱硫領域（硫黄分０．２～０．０５質量％）であれば、既存の触媒（比較触媒ａ）や、ゼオライトとアルミナとの比率が本発明の範囲外の触媒（比較触媒ｂ）でも容易に脱硫することができるが、深度脱硫領域（硫黄分０．０５質量％よりも更に低硫黄分）では、４，６－ジメチルジベンゾチオフェンや４－メチルジベンゾチオフェン等の難脱硫性硫黄化合物の存在により、桁違いに脱硫が困難となる。
これに対し、本発明の触媒Ａ～Ｈを用いれば、０．０５質量％の１／２以下もの超深度脱硫領域を容易にクリアーできることがわかる。
【００７９】
〔直留軽油の水素化処理反応２〕
表３中、活性が最も高い触媒Ｃを用い、水素化反応条件の反応温度を３５５℃とする以外は、〔直留軽油の水素化処理反応１〕と同様にして直留軽油の水素化処理を行った。この結果は、表４の通りであった。
【００８０】
【表４】

触媒	生成油硫黄分（質量%）	脱硫率（%）	速度定数	セイボルトカラー
C	0．0029	99．8	53．1	＋23

【００８１】
以上の結果から明らかなように、本発明の触媒は、従来の軽油水素化処理の場合とほぼ同じ水素分圧や反応温度等の条件下で、超深度脱硫領域での軽油の脱硫反応に対して、極めて優れた活性を有することが判る。
【００８２】
【発明の効果】
以上詳述したように、本発明によれば、次のような効果を奏することができる。
（１）高い脱硫活性を有するため、軽油中の硫黄分の含有率を、大幅に低減させることができる。
（２）反応条件を従来の水素化処理の際の反応条件とほぼ同じとすることができるため、従来の装置を大幅改造することなく転用できる。
（３）硫黄含有量の少ない軽油基材を、容易に供給することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]　　ＦＩ
　Ｃ１０Ｇ　47/20　　Ｃ１０Ｇ　47/20

(72)発明者　神戸　英樹
　　埼玉県幸手市権現堂１１３４－２　株式会社コスモ総合研究所　研究開発センター内
(72)発明者　水口　博史
　　埼玉県幸手市権現堂１１３４－２　株式会社コスモ総合研究所　研究開発センター内
(72)発明者　出井　一夫
　　埼玉県幸手市権現堂１１３４－２　株式会社コスモ総合研究所　研究開発センター内

審査官　繁田　えい子

(56)参考文献　特開平０７－１９７０３８（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０３－２８４３５４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
　　B01J 21/00-37/36