

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4482839号  
(P4482839)

(45) 発行日 平成22年6月16日(2010.6.16)

(24) 登録日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>B O 1 J 37/20</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J 37/20	
<b>B O 1 J 27/04</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J 27/04	M
<b>B O 1 J 27/043</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J 27/043	M
<b>C 1 O G 45/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 O G 45/04	B

請求項の数 13 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平11-179149	(73) 特許権者	591007826
(22) 出願日	平成11年6月25日(1999.6.25)		イエフベ
(65) 公開番号	特開2000-93802(P2000-93802A)		フランス国 92852 リュエイユ マ
(43) 公開日	平成12年4月4日(2000.4.4)		ルメゾン セデックス アヴニユ ド
審査請求日	平成18年6月22日(2006.6.22)		ワーブレオ 1エ4
(31) 優先権主張番号	9808047	(74) 代理人	100060874
(32) 優先日	平成10年6月25日(1998.6.25)		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】 炭素および元素状硫黄の存在下での触媒の硫化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ランタノイドおよびアクチノイドが含まれる第IIIB族、および第VB族よりなる群の中から選ばれる少なくとも1つの元素を含む担持触媒の硫化方法において、前記触媒を、自生または不活性雰囲気下に少なくとも1つの元素状硫黄源と、固体炭素、グラファイト、非晶質炭素、カーボンブラック、および水素/炭素原子比2未満を伴って植物化合物または動物化合物またはさらには炭化水素の部分燃焼または分解により得られる炭素よりなる群の中から選ばれた少なくとも1つの炭素源とを含む混合物により硫化することを特徴とする方法。

【請求項2】

硫黄源が、硫黄華、水性媒質中での懸濁状硫黄または有機媒質中での懸濁状硫黄の形態下に元素状硫黄である、請求項1記載の方法。

【請求項3】

さらに触媒が、第VIB族および第VIII族の金属よりなる群の中から選ばれる少なくとも1つの金属を含む、請求項1または2記載の方法。

【請求項4】

さらに触媒が、少なくとも1つのゼオライト性または非ゼオライト性モレキュラーシーブを含む、請求項1～3のうちのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】

さらに触媒が、P、BおよびSiよりなる群の中から選ばれる少なくとも1つの元素を

含む、請求項 1 ~ 4 のうちのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

さらに触媒が、第VIIA族の少なくとも1つのアニオン源を含む、請求項 1 ~ 5 のうちのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

( a ) 第IIIB族、および第VB族よりなる群の中から選ばれる少なくとも1つの元素と、場合によっては第VIII族の少なくとも1つの元素と、場合によっては第VIB族の少なくとも1つの元素と、少なくとも1つの細孔質マトリックスと、場合によっては少なくとも1つのゼオライト性または非ゼオライト性モレキュラーシーブと、場合によってはP、BおよびSiよりなる群の中から選ばれる少なくとも1つの元素源と、場合によっては第VIIA族の少なくとも1つのアニオン源と、少なくとも1つの元素状硫黄源と、固体炭素、グラファイト、非晶質炭素、カーボンブラック、および水素/炭素原子比2未満を伴って植物化合物または動物化合物またはさらには炭化水素の部分燃焼または分解により得られる炭素よりなる群の中から選ばれた少なくとも1つの炭素源とを含む粉体または粉体混合物を含む反応混合物を1回または数回で形成すること、および

( b ) 工程 ( a ) の後に得られる反応混合物を、反応器内で0.01MPaを越える圧力下に40 を越える加熱温度で維持すること  
を特徴とする、請求項 1 ~ 6 のうちのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

反応混合物の硫化を、自生的圧力下に温度60 ~ 700 で行なう、請求項 1 ~ 7 のうちのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

反応帯域が、還元反応および硫化反応により生成されるガスの自生圧力を用いる閉鎖反応器である、請求項 1 ~ 8 のうちのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

反応帯域が、不活性ガス雰囲気下に充填される、閉鎖反応器である、請求項 1 ~ 8 のうちのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

自生圧力が、反応物質、CO、CO<sub>2</sub> およびH<sub>2</sub>Oの生成により産出される、請求項 9 記載の方法。

【請求項 12】

触媒の調製が、前記触媒の使用に対して現場外で行なわれる、請求項 1 ~ 11 のうちのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 13】

マトリックスを、遷移金属または希土類金属の塩、場合によってはP、BおよびSiよりなる群の中から選ばれる元素を含む塩、および場合によっては第VIIA族のアニオンにより予め含浸し、触媒の中間乾燥工程を、温度60 ~ 250 で各含浸の間に行なう、請求項 1 ~ 12 のうちのいずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、一般に非晶質または不完全結晶化酸化物型の少なくとも1つの細孔質マトリックスに組み合わされる、ランタノイドおよびアクチノイドが含まれる第IIIB族、および第VB族（元素周期律表の新規記号表記による第3族、第4族および第5族：ハンドブック・オブ・ケミストリ・アンド・フィジックス、第76版、1995 ~ 1996年、表紙の内側第1ページ）よりなる群の中から選ばれる少なくとも1つの元素と、場合によっては第VIB族の少なくとも1つの金属に組み合わされる、場合によってはゼオライト性または非ゼオライト性モレキュラーシーブと、場合によっては第VIII族（元素周期律表の新規記号表記による第8、9および10族）の少なくとも1つの元素と、場合によってはP、BおよびSiよりなる群の中から選ばれる少なくとも1つの元素と、場合によっては第VIIA

10

20

30

40

50

族（同第17族）の少なくとも1つの元素とを含む担持水素化精製または水素化転換触媒の硫化方法に関する。本発明は、触媒が、自生および/または不活性雰囲気下に少なくとも1つの元素状硫黄源と、少なくとも1つの炭素源とを含む混合物により硫化されることを特徴とする。

【0002】

さらに本発明は、本発明の硫化方法により得られる硫化触媒にも関する。

【0003】

さらに本発明は、炭化水素仕込原料の水素化精製および水素化クラッキングにおける触媒としての硫化触媒の使用法にも関する。これら炭化水素仕込原料は、少なくとも1つの芳香族型化合物、および/またはオレフィン化合物、および/またはナフテン化合物、および/またはパラフィン化合物を含む。前記仕込原料は、場合によっては金属および/または窒素および/または酸素および/または硫黄を含む。

10

【0004】

遷移金属および希土類金属の硫化物も、潤滑剤、顔料、電気バッテリー用電極、硫黄探知器用物質、特別な光学特性を有する物質、ルミネセンス（蛍光）物質用添加剤、および硫黄含有雰囲気下での耐腐食コーティング（被覆）として適用される。

【0005】

硫化物の合成は、当業者に公知の多数の方法により実施されてよい。

【0006】

【従来の技術】

従来、遷移金属型または希土類金属型元素と元素状硫黄との高温での反応による結晶化遷移金属または希土類金属の硫化物の合成は、固体の化学において当業者に公知の方法であるが、特に工業的適用においてコスト高である。

20

【0007】

遷移金属または希土類金属の混合酸化物の形態下の適当な前駆体の液相での硫黄化合物で含浸される反応に次ぐ通過床反応器内での水素化処理による硫化物の合成は、当業者に公知である。

【0008】

さらに水素下に塊状であるか、または細孔質マトリックス上に担持される酸化物前駆体と、硫黄含有炭化水素仕込原料、特に硫黄含有石油留分、例えばガソリン、ケロシンおよびガスオイルであり、場合によってはこれらに硫黄化合物、例えばジメチル二硫化物が添加される硫黄含有石油留分との処理による細孔質マトリックス上での硫化触媒の合成も、当業者に公知である。

30

【0009】

さらに塊状硫化物の合成は、2つのカチオンを含む溶液状での硫黄含有錯体の塩基性媒質中での共沈澱技術により行なわれてよい。この方法は、調節されるpHで実施されてよく、硫化物の均質沈澱と呼ばれる。この方法は、コバルトおよびモリブデンの混合硫化物を調製するために使用されている（G.Hagenbach, P.Courty, B.Delmon, ジャーナル・オブ・カタリシス、1973年、第31巻、264頁）。

【0010】

さらに水素/硫化水素または窒素/硫化水素混合物下での塊状または細孔質マトリックス上に担持される酸化物前駆体の処理による、塊状または細孔質マトリックス上に担持される硫化触媒の合成も、当業者に公知である。

40

【0011】

米国特許US - A - 4,491,639には、V、MoおよびWの塩の元素状硫黄、特に場合によってはCoまたはNiと組み合わせられる一連のC、Si、B、Ce、Th、Nb、Zr、TaおよびUの元素のうちの少なくとも1つの元素を含むV、MoおよびWの硫化物との反応による硫化化合物の調製が記載されている。

【0012】

他の方法が、単純硫化物の合成に関して提案されている。例えば、米国特許US - A -

50

3, 748, 095 およびフランス特許FR2, 100, 551に記載されている結晶化希土類単純硫化物の合成は、1000 を越える温度での硫化水素または硫化炭素と、希土類の非晶質酸化物または希土類の非晶質オキシ炭酸塩との反応により行なわれる。

【0013】

ヨーロッパ特許EP-0440, 516A1および米国特許US-A-5, 279, 801には、それらについては、遷移金属化合物または希土類金属化合物と、ガス状態の硫黄の炭素化合物との閉鎖反応器内での適温350~600 での反応による遷移金属または希土類金属の単純硫黄化合物の合成方法が記載されている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、いくつかの元素、例えばランタノイドおよびアクチノイドが含まれる第IIIB族、および第VB族の元素は、硫化を行なうのが非常に困難であることは公知である。従って、当業者に公知でありかつ工業的にまた研究室において一般に使用される硫化方法、例えば水素/硫化水素のガス混合物下の硫化、あるいは炭化水素仕込原料とジメチル二硫化物のような硫黄含有化合物との混合による水素圧力下の液相での硫化は、そのような固体を硫化するのに効力のないものであるという問題があった。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明においては、マトリックスに組み合わされる、単独または混合物状の、第IIIB族、および第VB族の元素、並びに元素周期律表の多数の他の元素の硫化物をベースとする硫化触媒の調製に関する本出願人により行なわれた多大な研究業績により、予期しないことではあるが、元素状硫黄と炭素とを、自生または不活性雰囲気下に閉鎖または開蓋反応器において、ランタノイドおよびアクチノイドが含まれる第IIIB族、および第VB族よりなる群の中から選ばれる少なくとも1つの元素と、場合によっては第VIB族の少なくとも1つの元素と、場合によっては第VIII族の少なくとも1つの元素とを含む粉体に同時に反応させることにより、非晶質または結晶化硫化化合物が得られることが見出されるに至った。何ら理論に関連付けられることを望まないで、硫化は、ランタノイドおよびアクチノイドが含まれる第IIIB族、および第VB族よりなる群の中から選ばれる1つまたは複数の元素と、場合によっては第VIB族の少なくとも1つの元素と、場合によっては第VIII族の少なくとも1つの元素とを含む前駆体化合物の炭素による還元により、同時に還元された元素の硫黄による硫化を伴って得られるように思われる。これは、ランタノイドおよびアクチノイドが含まれる第IIIB族、および第VB族よりなる群の中から選ばれる1つまたは複数の元素と、場合によっては第VIB族の少なくとも1つの元素と、場合によっては第VIII族の少なくとも1つの元素とを含む前駆体を使い尽くすまで行なわれる。

【0016】

本発明による硫化方法は、つぎの工程を含む。すなわち、

(a) ランタノイドおよびアクチノイドが含まれる第IIIB族、および第VB族よりなる群の中から選ばれる少なくとも1つの元素と、場合によってはゼオライト性または非ゼオライト性モレキュラーシーブに組み合わされる一般に非晶質または不完全結晶化酸化物型の少なくとも1つの細孔質マトリックスと、場合によっては第VIB族の少なくとも1つの元素と、場合によっては第VIII族の少なくとも1つの元素と、場合によってはP、BおよびSiよりなる群の中から選ばれる少なくとも1つの元素源と、場合によっては第VIIA族の少なくとも1つのアニオン源と、少なくとも1つの元素状硫黄源と、少なくとも1つの炭素源とを含む粉体または粉体混合物を含む反応混合物を1回または数回で形成する工程、および

(b) 工程(a)の後に得られる反応混合物を、反応器内で0.01MPaを越える圧力下に40 を越える加熱温度で維持する工程。

【0017】

【発明の実施の形態】

つぎに、本発明の実施の形態を説明する。

## 【0018】

本発明の方法において、反応器は、閉鎖反応器であってよい。この場合、充填は、自由空気で行なわれる。

## 【0019】

閉鎖および反応後、使用される圧力は、還元反応および硫化反応により生成されるガスの自生圧力である。さらに反応器は、不活性ガス雰囲気下に充填されてよい。

## 【0020】

反応器は、場合によっては通過床、例えば固定床、移動床、沸騰床および流動床を有する反応器であってよい。この場合、使用される圧力は、不活性ガスの圧力である。

## 【0021】

好ましくは閉鎖反応器が、使用される。

10

## 【0022】

さらに触媒の硫化は、現場外、例えば触媒の使用帯域の外側帯域で行なわれてよい。

## 【0023】

硫黄源は、硫黄華、水性媒質中での懸濁状硫黄または有機媒質中での懸濁状硫黄である、これら種々の形態の元素状硫黄である。

## 【0024】

炭素源は、当業者に公知のあらゆる形態、グラファイト、石油のコークス、油のコークス、非晶質炭素、カーボンブラック、および植物化合物または動物化合物またはさらには炭化水素の部分燃焼により、または分解により、またはさらには脱水素化により得られる活性炭の形態で現れる。炭素源は、一般に水素を含む。これらの特徴のうちの1つは、そのH/C原子比である。H/C比2未満、好ましくはH/C比1.7未満、より好ましくはH/C比1.4未満を有する炭素源が、好ましくは使用される。

20

## 【0025】

反応は、自生圧力下に、または不活性ガスの圧力下に行なわれる。自生圧力は、反応物質、CO、CO<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>Oの生成により生産される。不活性ガスは、つぎの化合物、すなわち窒素、稀ガス、例えばヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンまたはラドン、過熱水あるいはさらにはこれら化合物の少なくとも2つの組み合わせ、のうちの少なくとも1つの化合物を含むものである。

## 【0026】

さらに本発明は、一般に触媒の全体重量に対して重量%でつぎの族よりなる群の中から選ばれる少なくとも1つの金属を、つぎの含有量で含む、本発明による方法により得られる硫化触媒にも関する。

30

## 【0027】

すなわち、本発明による方法により得られる硫化触媒は、第IIIB族、および第VB族の元素よりなる群の中から選ばれる少なくとも1つの金属0.01~40%、好ましくは0.01~35%、より好ましくは0.01~30%と、非晶質マトリックスおよび不完全結晶化マトリックスよりなる群の中から選ばれる少なくとも1つの担体0.1~99%、好ましくは1~98%と、硫黄0.001~30%、好ましくは0.01~55%と、第VIB族および第VIII族の元素よりなる群の中から選ばれる少なくとも1つの金属0~30%、好ましくは0.01~25%と、ゼオライト0~90%、好ましくは0.1~85%、より好ましくは0.1~80%と、ホウ素、ケイ素およびリンよりなる群の中から選ばれた少なくとも1つの元素0~40%、好ましくは0.1~30%、より好ましくは0.1~20%と、第VIIA族よりなる群の中から選ばれる少なくとも1つの元素0~20%、好ましくは0.1~15%、より好ましくは0.1~10%とを含むものである。

40

## 【0028】

第VB族の元素は、バナジウム、ニオブおよびタンタルよりなる群の中から選ばれる。第IIIB族の元素は、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジミウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、アクチニウム、トリウムおよびウラ

50

ニウムよりなる群の中から選ばれる。第VIII族の元素は、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムおよび白金よりなる群の中から選ばれ、好ましくは鉄、コバルトおよびニッケルよりなる群の中から選ばれる。第VIB族の元素は、クロム、モリブデンおよびタングステンよりなる群の中から選ばれる。

ランタノイドおよびアクチノイドを含む第IIIB族、および第VB族の元素からなる全体に含まれる原子番号を有する少なくとも1つの元素を含む化合物として、酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、酸、ポリオキソメタレート、アルコキシド、オキサレート、アンモニウム塩、硝酸塩、炭酸塩、ヒドロキシ炭酸塩、カルボキシレート、ハロゲン化物、オキシハロゲン化物、リン酸塩および特にアンモニウムのチオセルが使用されてよい。好ましくは酸化物、遷移金属塩、ランタノイドおよびアクチノイドが使用される。

10

## 【0029】

好ましいリン源は、リン酸 $H_3PO_4$ である。しかしながら、さらにその塩、およびエステル、例えばアルカリ・リン酸塩、リン酸アンモニウムも適する。リンは、例えばリン酸と、アンモニアのような窒素、第1および第2アミン、環式アミン、ピリジン族の化合物、キノレイン族の化合物およびピロール族の化合物を含む塩基性有機化合物との混合物形態で導入されてよい。

## 【0030】

多数のケイ素源が使用されてよい。従って、ヒドロゲル、エーロゲルまたは酸化ケイ素のコロイド懸濁液、沈澱酸化物、オルトシリケート・エチル $Si(OEt)_4$ のようなエステルの加水分解から来る酸化物、シランおよびポリシラン、シロキサンおよびポリシロキサン、ケイ酸ハロゲン化物、例えばフルオロシリケート・アンモニウム $(NH_4)_2SiF_6$ またはフルオロシリケート・ナトリウム $Na_2SiF_6$ を使用してよい。ケイ素は、例えばアルコール中の溶液状シリケート・エチルの含浸により添加されてよい。

20

## 【0031】

ホウ素源は、非晶質ホウ酸塩、例えば二ホウ酸アンモニウムまたは五ホウ酸アンモニウム、ホウ酸アルミニウムであってよい。ホウ素は、例えばアルコール中のホウ酸溶液により導入されてよい。

## 【0032】

使用されることもある第VIIA族の元素源は、当業者に公知である。例えばフッ化アニオンは、フッ化水素酸またはその塩形態で導入されてよい。この塩は、アルカリ金属、アンモニウムまたは有機化合物と共に生成される。有機化合物の場合、塩は、有利には有機化合物とフッ化水素酸との反応による反応混合物中に形成される。さらに水中にフッ化アニオンを放出しうる加水分解可能な化合物、例えばフルオロシリケート・アンモニウム $(NH_4)_2SiF_6$ 、テトラフッ化ケイ素 $SiF_4$ またはフルオロシリケート・ナトリウム $Na_2SiF_6$ を使用することも可能である。フッ素は、例えばフッ化水素酸またはフッ化アンモニウムの水溶液の含浸により導入されてよい。

30

## 【0033】

塩化アニオンは、塩酸またはその塩形態で導入されてよい。この塩は、アルカリ金属、アンモニウムまたは有機化合物と共に生成される。有機化合物の場合、塩は、有利には有機化合物と塩酸との反応による反応混合物中に形成される。

40

## 【0034】

通常非晶質または不完全結晶化無機細孔質マトリックスは、通常アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ、または前述された酸化物のうちの少なくとも2つの酸化物の混合物よりなる群の中から選ばれる。アルミナ、例えばガンマ・アルミナを含む当業者に公知のあらゆる形態のマトリックスを使用するのが好ましい。

## 【0035】

さらに触媒は、結晶化アルミノシリケート型モレキュラーシーブあるいは合成または天然ゼオライト、例えばゼオライトY、ゼオライトX、ゼオライトL、ゼオライト・ベータ、モルデナイト、ゼオライト・オメガ、ゼオライトNU-10、ゼオライトTON、ゼオライトZSM-22およびゼオライトZSM-5の族よりなる群の中から選ばれる少なく

50

とも1つの化合物も含んでよい。

【0036】

本発明による硫化方法の第1工程は、元素状硫黄源および炭素源、並びにランタノイドおよびアクチノイドが含まれる第IIIB族、および第VB族よりなる群の中から選ばれる少なくとも1つの元素と、細孔質マトリックスと、場合によっては第VIB族の少なくとも1つの元素と、場合によっては第VIII族の少なくとも1つの元素と、場合によってはP、BおよびSiよりなる群の中から選ばれる元素源と、場合によっては第VIIA族のアニオン源とを含む1つまたは複数の化合物を含む粉体の混合物を作成することからなる。この第1工程は、数回行なわれてよい。

【0037】

マトリックスは、予め成形されてよくかつ混合物中に導入される前に焼成されてよい。成形は、例えば押し出し、ペレット化、油滴（オールドロップ）方法、回転板造粒あるいは当業者に公知の他のあらゆる方法により実施されてよい。この場合、予め成形されたマトリックスは、通常温度少なくとも100、一般に約200～1000で空気下に通常焼成される。

【0038】

マトリックスは、遷移金属または希土類金属の塩、あるいはP、BおよびSiよりなる群の中から選ばれる元素または第VIIA族のアニオンを含む塩により予め含浸されてよい。例えば、モリブデンMoの含浸は、溶液中にリン酸を添加することにより促進されてよい。このことにより、リンも導入して触媒活性を促進させるようにすることが可能になる。リンの他の化合物は、当業者に公知のように使用されてよい。

【0039】

マトリックスの含浸は、好ましくは当業者に公知の「乾式」と呼ばれる含浸方法により行なわれる。

【0040】

含浸は、最終触媒の構成要素全体を含む溶液による単一工程において行なわれてよい。

【0041】

ランタノイドおよびアクチノイドが含まれる第IIIB族、第VB族、第VIB族および第VIII族よりなる群の中から選ばれる元素、同じくP、BおよびSiよりなる群の中から選ばれる1つまたは複数の元素、並びに第VIIA族のアニオンよりなる群の中から選ばれる1つまたは複数の元素は、遷移金属または希土類金属の少なくとも1つの前駆体塩を含む溶液を用いて1つまたは複数のイオン交換操作により、選ばれたマトリックス上に導入されてよい。

【0042】

金属が、対応する前駆体塩のいくつかの含浸により導入される場合には、触媒の中間乾燥工程は、温度60～250で行なわれねばならない。

【0043】

成分の全部または一部を含む粉体混合物は、例えば押し出し、ペレット化、油滴（オールドロップ）方法、回転板造粒あるいは当業者に公知の他のあらゆる方法により成形されてよい。

【0044】

第2工程は、硫化化合物を得るために第1工程において形成される混合物の反応からなる。反応を行なうための第1方法は、粉体混合物を自生圧力下に温度40～1000、好ましくは60～700で加熱することからなる。好ましくは硫黄の化合物による腐食に耐える鋼製オートクレーブが使用される。硫化に必要な反応混合物の加熱期間は、反応混合物の組成と反応温度とに依存する。

【0045】

本発明により得られる硫化触媒は、芳香族化合物、および/またはオレフィン系化合物、および/またはナフテン系化合物、および/またはパラフィン系化合物を含む炭化水素仕込原料の水素化、水素化脱窒、水素化脱酸素、水素化脱芳香族、水素化脱硫、水素化脱

10

20

30

40

50

金属、水素化異性化および水素化クラッキングにおいて触媒として使用される。前記仕込原料は、場合によっては金属、および/または窒素、および/または酸素、および/または硫黄を含む。これらの使用において、本発明により得られる触媒は、先行技術に比して改善された活性を示す。

#### 【0046】

水素化処理および水素化クラッキング方法において使用される仕込原料は、ガソリン、ケロシン、ガスオイル、減圧ガスオイル、脱アスファルト残さまたは非脱アスファルト残さ、パラフィン油、(パラフィン) 蠟およびパラフィン類である。これら仕込原料は、ヘテロ原子、例えば硫黄、酸素、窒素および金属を含むものである。反応温度は、一般に200を超え、多くの場合280~480である。圧力は、0.1MPaを越え、一般に5MPaを越える。水素の再循環率は、仕込原料1リットル当たり最小限に水素80リットル、多くの場合水素200~4000リットルである。毎時空間速度は、一般に0.1~20h<sup>-1</sup>である。

10

#### 【0047】

精油業者に重んじられる結果は、HDS、HDNおよび転換における活性である。一定の目的が、節約指向の現実と両立できる条件下に実施されねばならない。従って、精油業者は、温度、圧力および水素の再循環率を低減することに努めており、かつ毎時空間速度を最大化することに努めるものである。活性は、温度の上昇により増加されうるが、これは、多くの場合触媒の安定性を犠牲にすることは公知である。安定性または寿命期間は、圧力または水素の再循環率の上昇を伴って改善されるが、このことは、方法の節約性を犠牲にして行なわれる。

20

#### 【0048】

##### 【実施例】

つぎの実施例は本発明を例証するが、何らその範囲を限定するものではない。

#### 【0049】

##### 実施例1：触媒の組成に含まれるアルミナ担体の調製

アルミナをベースとする担体を製造して、成形担体から後述される触媒を調製することを可能にするようにした。これを行なうために、極薄板状ペーナイトまたは商品名SB3でコンデア・ケミー有限会社により市販されているアルミナ・ゲルから構成されるマトリックスを使用した。このゲルを、66%の硝酸(乾燥ゲル1グラム当たり酸7重量%)を含む水溶液と混合し、ついで15分間混練した。この混練の終了時に、得られたペーストを、直径1.3mmの円筒状開口部を有するダイスに通して通過させた。ついで押し物を、120で一晩乾燥させ、ついで水7.5容積%を含む湿潤空気下に550で2時間焼成した。このようにして直径1.2mmの円筒状押し物を得た。この押し物は、比表面積243m<sup>2</sup>/gと、細孔容積0.61cm<sup>3</sup>/gと、10nmに集中される単一モードの細孔サイズ分布とを有した。X線回折によるマトリックスの分析により、このマトリックスが、専ら低い結晶度の立方型ガンマ・アルミナから構成されることが明らかになった。

30

#### 【0050】

##### 実施例2：Nb/アルミナ水素化処理触媒の調製

40

実施例1の押しアルミナ担体上にエタノール中の五酸化ニオブNb(OEt)<sub>5</sub>溶液の乾式含浸によりニオブを添加した。乾式含浸後、押し物を、80で一晩乾燥させた。得られたNb/アルミナ触媒を、五酸化ニオブの最終含有量13.1重量%を伴って調製した。

#### 【0051】

##### 実施例3：CoNb/アルミナ水素化処理触媒の調製

実施例2のNb/アルミナ触媒上に硝酸コバルト溶液Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>Oの乾式含浸によりコバルトを添加して、酸化コバルトCoOの最終含有量2.9重量%を得るようにした。乾式含浸後、押し物を、80で一晩乾燥させた。得られたCoNb/アルミナ触媒は、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の12.7重量%と、CoOの2.8重量%とを含んだ。

50

## 【0052】

## 実施例4：Ce/アルミナ水素化処理触媒の調製

実施例1の押出アルミナ担体上に硝酸セリウム溶液  $Ce(NO_3)_4 \cdot xH_2O$  の乾式含浸によりセリウムを添加した。乾式含浸後、押し出し物を、80 で一晚乾燥させ、ついで乾燥空気下に350 で2時間焼成した。得られたCe/アルミナ触媒を、 $CeO_2$  の最終含有量5.1重量%を伴って調製した。

## 【0053】

## 実施例5：CoCe/アルミナ水素化処理触媒の調製

実施例4の触媒を、硝酸コバルト水溶液  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  により乾式含浸した。水で飽和された雰囲気下に室温での熟成後、含浸押し出し物を、80 で一晚乾燥させ、ついで乾燥空気下に350 で2時間焼成した。酸化セリウムの最終含有量は、14.5重量%であった。酸化コバルト  $CoO$  の最終含有量は、2.0重量%であった。

## 【0054】

## 実施例6：触媒の硫化S1（本発明に合致する）

新たに焼成した触媒50gを、オートクレーブ内に導入して、反応の理論化学量論の120%に一致する元素状硫黄（AUROSの元で昇華された硫黄、参照番号2012546）の粉体量と、実施例2～実施例5の触媒の型による各々  $CoO$ 、 $Nb_2O_5$  および  $CeO_2$  からの  $CoS$ 、 $NbS_2$  および  $Ce_2S_4$  の生成に基づく理論化学量論の110%に一致する炭素（AUROSの元での炭素NORIT、211、660  $m^2/g$ 、参照番号4040250）の粉体量とを添加した。

## 【0055】

ついでオートクレーブを閉鎖して、400 で10時間加熱した。冷却後、オートクレーブに含まれるガスをポンピングして、該オートクレーブを減圧した。オートクレーブを再び閉鎖した。生成物を空気の酸素による酸化反応から保護するために、該オートクレーブを不活性雰囲気下にグローブ・ボックス内に移行した。開蓋後、黒色押し出し物を回収した。この押し出し物を、密封フラスコにおける不活性ガス下に保持した。

## 【0056】

実施例2～実施例5の各触媒50gの硫化S1において使用される元素状硫黄量と炭素粉体量とを、表1に記載した。さらに硫化された触媒上の固定硫黄量と残留炭素量とを表1にまとめた。この表において、硫化方法S1により、第VB族の金属であるニオブおよびランタノイド族の金属であるセリウムが、アルミナ上に担持される場合、これら金属の非常に十分な硫化率を得ることが可能になるのが証明された。

## 【0057】

## 【表1】

触 媒	硫黄含有量 (g/触媒50g)	炭素含有量 (g/触媒50g)	硫化後の 硫黄含有量 (重量%)	硫化後の 炭素含有量 (重量%)	硫化率 (%)
Nb	3.78	0.98	5.90	1.7	100
CoNb	4.39	1.19	6.65	1.3	98
Ce	1.14	0.2	1.76	0.1	95
CoCe	1.63	0.37	2.47	0.3	94

## 【0058】

## 実施例7：触媒の硫化S2（本発明に合致しない）

新たに焼成した触媒50gを、常圧で水素中に  $H_2S$  の15容積%を含むガス流により

掃気した触媒の固定床反応器に導入した。固体50gについて、毎時ガス混合物2リットルを通過させた。触媒を、400で10時間加熱した。S2と命名されたこの硫化は、一般に研究室で使用され、さらには時として今日では工業分野において使用される。

【0059】

この方法S2により硫化された実施例2～実施例5の触媒上の固定硫黄量と残留炭素量とを表1にまとめた。この表において、硫化方法S2により、第VB族の金属であるニオブ、あるいはランタノイド族の金属であるセリウムを含む触媒の非常に低い硫化率を得ることが可能になるのが証明された。このことにより、これらの金属が、アルミナ上に担持されておりかつ該アルミナと強力な相互作用のあることが認められた。

【0060】

【表2】

触 媒	硫化後の 硫黄含有量 (重量%)	硫化後の 炭素含有量 (重量%)	硫化率 (%)
Nb	0.85	<0.05	14
CoNb	1.06	<0.05	16
Ce	0.2	<0.05	10
CoCe	0.7	<0.05	26

【0061】

実施例8：触媒の硫化S3（本発明に合致する）

新たに焼成した触媒50gを、トルエン中元素状硫黄の懸濁液23mlにより含浸した。前記溶液は、反応の理論化学量論の120%に一致する元素状硫黄（AUROSの元で昇華された硫黄、参照番号2012546）の粉体量と、実施例2～実施例5の触媒の型による各々CoO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>およびCeO<sub>2</sub>からのCoS、NbS<sub>2</sub>およびCe<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の生成に基づく理論化学量論の110%に一致する炭素（AUROSの元での炭素NORIT、211、660m<sup>2</sup>/g、参照番号4040250）の粉体量とを含んだ。

【0062】

ついでオートクレーブを閉鎖して、400で10時間加熱した。冷却後、オートクレーブに含まれるガスをポンピングして、該オートクレーブを減圧した。オートクレーブを再び閉鎖した。生成物を空気の酸素による酸化反応から保護するために、該オートクレーブを不活性雰囲気下にグローブ・ボックス内に移行した。開蓋後、黒色押し物を回収した。この押し物を、密封フラスコにおける不活性ガス下に保持した。この硫化をS3と命名した。

【0063】

実施例2～実施例5の各触媒50gの硫化S3において使用される元素状硫黄量と炭素粉体量とを、表3に記載した。さらに硫化された触媒上の固定硫黄量と残留炭素量とを表3にまとめた。この表において、硫化方法S3により、第VB族の金属であるニオブの非常に十分な硫化率と、ランタノイド族の金属であるセリウムを含む実施例5の触媒における平均的な硫化率とを得ることが可能になるのが証明された。さらに芳香族化合物溶媒であるトルエンの使用により、硫化された触媒上に、より大量の炭素量が生じることに留意された。

【0064】

【表3】

触 媒	硫黄含有量 (g/触媒50g)	炭素含有量 (g/触媒50g)	硫化後の 硫黄含有量 (重量%)	硫化後の 炭素含有量 (重量%)	硫化率 (%)
Nb	3.78	0.98	5.90	3.7	100
CoNb	4.39	1.42	6.75	3.5	100
Ce	1.14	0.2	1.2	4.2	65
CoCe	1.63	0.66	1.9	3.3	72

10

## 【0065】

実施例9：ガスオイルのHDSにおける触媒のテスト

実施例2～実施例5の触媒を、実施例6、実施例7および実施例8の3つの方法S1、S2およびS3に従って硫化しかつガスオイルの水素化脱硫テストにおいて比較した。

## 【0066】

ガスオイルの主な特徴を、つぎの表に記載した。

## 【0067】

15	での密度	:	0.856	
20	での屈折指数	:	1.4564	
50	での粘度	:	3.72 cSt	
	硫黄	:	1.57 重量%	
	シミュレーション蒸留			
	初留点	:	153	
	5%	:	222	
	50%	:	315	
	95%	:	415	
	終留点	:	448	

20

ガスオイルのHDSテストを、つぎの操作条件下に行なった。

30

## 【0068】

	全体圧力	:	3 MPa
	触媒容積	:	40 cm <sup>3</sup>
	温度	:	340
	水素流量	:	20 リットル/時
	仕込原料流量	:	80 cm <sup>3</sup> /時

これらのテストについて、方法S1、S2およびS3に従って既に硫化された触媒を、接触反応器内に充填し、ついで温度150で仕込原料により湿らせた。ついで装置の温度を、340の温度まで上昇させた。

## 【0069】

40

参照テストを、各触媒について触媒テスト装置内に触媒を充填することにより、また上記で定義されたテスト仕込原料を通過させながら硫化工程を行なうことにより実施した。テスト仕込原料には、350である温度に関すること以外は上記表のテスト条件下にジメチル二硫化物(DMDS)2重量%が添加されている。前記温度を10時間維持した。この工程後、温度をテスト温度すなわち340に低下させた。純粋仕込原料を注入した。この硫化方法を、S0と命名した。

## 【0070】

テストされた触媒の触媒性能を、つぎの表4および表5に記載した。これら性能を、1.5程度の活性度で表示した。活性度と転換率(HDS%)とを関係付ける式は、この場合、つぎの通りであった。

50

## 【0071】

$$\text{活性度} = [100 / (100 - \text{HDS}\%)] 0.5 - 1$$

表4において、Nb触媒の活性度を比較するために、方法S0により硫化した単一金属触媒Nb/アルミナの活性度は1であると定めた。

## 【0072】

## 【表4】

ガスオイルの水素化脱硫における  
Nb/アルミナ触媒の活性度

硫化	触媒の相対的活性	
	Nb	CoNb
S0	1	1.5
S1	3.25	8
S2	1.05	1.5
S3	2.72	7.2

10

20

## 【0073】

Ce触媒の活性度を比較するために、表5において、方法S0により硫化した単一金属触媒Ce/アルミナの活性度は1であると定めた。

## 【0074】

## 【表5】

ガスオイルの水素化脱硫における  
Ce/アルミナ触媒の活性度

硫化	触媒の相対的活性	
	Ce	CoCe
S0	1	1.3
S1	2.25	4.15
S2	0.95	1.05
S3	1.93	2.86

30

## 【0075】

表4および表5において、元素状硫黄の粉体と、炭素の粉体S1との混合物により硫化された触媒の性能により、ガスオイルとDMDSの混合物により硫化された(S0)、あるいはガス相でのH<sub>2</sub>Sにより硫化された(S2)触媒よりも活性度における優れた結果を提供することが証明された。さらに方法S3により硫化された触媒により、すなわちトルエン中元素状硫黄の懸濁液を用いて硫化された触媒により、方法S0または方法S2よりも優れた性能が提供された。この効果は、硫化の開始からの炭素粉体の存在により形成された硫化相の優れた分布によるものである。この炭素粉体は、硫化方法S0および硫化方法S2におけるものとして通常使用される水素に比べれば温和な還元剤の役割を果たす。従って、本発明の硫化方法により、改善された触媒特性を有する硫化触媒を得ることが可能になった。さらに金属触媒により、第VIII族の元素の存在による改善された活性度が

40

50

見られることが認められた。従って、さらに本発明の硫化方法により、改善された触媒特性を有するアルミナ上に担持される多金属硫化相を得ることが可能になった。

【0076】

【発明の効果】

本発明による触媒の硫化方法は、上述のように、ランタノイドおよびアクチノイドが含まれる第IIIB族、および第VB族よりなる群の中から選ばれる少なくとも1つの元素を含む担持触媒の硫化方法において、前記触媒を、自生または不活性雰囲気下に少なくとも1つの元素状硫黄源と、固体炭素、グラファイト、非晶質炭素、カーボンブラック、および水素/炭素原子比2未満を伴って植物化合物または動物化合物またはさらには炭化水素の部分燃焼または分解により得られる炭素よりなる群の中から選ばれた少なくとも1つの炭素源とを含む混合物により硫化することを特徴とするもので、本発明の触媒の硫化方法によれば、元素状硫黄の粉体と、炭素の粉体との混合物により硫化された触媒の性能により、活性度が優れているとともに、優れた性能を有しており、さらに、硫化の開始からの炭素粉体の存在により形成された硫化相の優れた分布によるものである。この炭素粉体は、通常使用される水素に比べれば温和な還元剤の役割を果たす。従って、本発明の硫化方法により、改善された触媒特性を有する硫化触媒を得ることが可能である。さらに金属触媒により、第VIII族の元素の存在による改善された活性度が見られることが認められた。従って、さらに本発明の硫化方法により、改善された触媒特性を有するアルミナ上に担持される多金属硫化相を得ることが可能になった。

---

フロントページの続き

(72)発明者 スラヴィク カズトゥラン  
フランス国 リイル マルメゾン リュ クノー 27

審査官 牟田 博一

(56)参考文献 特開平07-096192(JP,A)  
特開平05-154394(JP,A)  
特表平06-509278(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B01J 21/00~38/74  
C10G 45/04