

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4491677号
(P4491677)

(45) 発行日 平成22年6月30日 (2010. 6. 30)

(24) 登録日 平成22年4月16日 (2010. 4. 16)

(51) Int. Cl.	F I
B O 1 J 31/34 (2006. 01)	B O 1 J 31/34 Z
C 1 O G 45/08 (2006. 01)	C 1 O G 45/08 Z
C 1 O G 45/50 (2006. 01)	C 1 O G 45/50

請求項の数 17 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2003-270637 (P2003-270637)	(73) 特許権者	591007826
(22) 出願日	平成15年7月3日 (2003. 7. 3)		イエフベ
(65) 公開番号	特開2004-34028 (P2004-34028A)		フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ マ
(43) 公開日	平成16年2月5日 (2004. 2. 5)		ルメゾン セデックス アヴニユ ド ボ
審査請求日	平成18年6月30日 (2006. 6. 30)		ワーブレオ 1 エ 4
(31) 優先権主張番号	0208343	(74) 代理人	100083149
(32) 優先日	平成14年7月3日 (2002. 7. 3)		弁理士 日比 紀彦
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100060874
			弁理士 岸本 瑛之助
		(74) 代理人	100079038
			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】 窒素有機化合物を含む水素化処理触媒及びその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔質担体に担持された周期表の V I A 及び V I I I 族の少なくとも 1 つの元素を含む水素化処理触媒であって、2 (2-アミノエチルアミノ) エタノール が添加剤として加えられていることを特徴とする触媒。

【請求項 2】

リン及び／又はケイ素を含む、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3】

触媒中の前記有機化合物の量は、担体に担持された V I A 族及び／又は V I I I 族の金属 1 モル当たり 0. 0 5 から 2. 5 モルであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の触媒。

【請求項 4】

触媒中の前記有機化合物の量は、担体に担持された V I A 族及び／又は V I I I 族の金属 1 モル当たり 0. 1 から 1 モルであることを特徴とする請求項 3 に記載の触媒。

【請求項 5】

前記多孔質担体は、少なくとも 4 0 重量% のアルミナを含むことを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の触媒。

【請求項 6】

前記多孔質担体は、本質的にアルミナ又はシリカアルミナからなることを特徴とする請求項 5 に記載の触媒。

【請求項 7】

焼成によって請求項 1 から 6 のいずれかに記載の触媒から得られる触媒。

【請求項 8】

硫化によって請求項 1 から 7 のいずれかに記載の触媒から得られる触媒。

【請求項 9】

V I A 族及び／又は V I I I 族の金属による多孔質担体の含浸、及び前記有機化合物の前記担体への担持を含むことを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれかに記載の触媒の調製法。

【請求項 10】

- － V I A 族及び／又は V I I I 族の金属による多孔質担体の含浸ステップ； 10
- － 乾燥ステップ；
- － 前記有機化合物の担持ステップを含むことを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

乾燥ステップの次に焼成ステップが続くことを特徴とする請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

- － V I A 族及び／又は V I I I 族の金属及び前記有機化合物の同時含浸ステップ；及び
- － 乾燥ステップを含むことを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 13】

乾燥ステップの次に焼成ステップが続くことを特徴とする請求項 12 に記載の方法。 20

【請求項 14】

- － 前記有機化合物の担持ステップ；
- － 乾燥ステップ；及び
- － V I A 族及び／又は V I I I 族の金属による多孔質担体の含浸ステップを含むことを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 15】

硫化ステップを更に含むことを特徴とする請求項 9 から 14 のいずれかに記載の方法。

【請求項 16】

有機化合物は、硫化仕込原料中に存在し、かつ硫化ステップ中に担持されることを特徴とする請求項 15 に記載の方法。 30

【請求項 17】

石油留分の水素化脱硫、水素化脱窒素、水素化脱金属、水素化又は水素化変換方法における請求項 1 から 8 のいずれかに記載の、又は請求項 9 から 16 のいずれかにより調製された触媒の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素化処理の分野に関する。

【0002】

本発明は、石油留分の水素化処理方法、特に水素化脱硫、水素化脱窒素、水素化脱金属、水素化及び水素化変換方法で使用可能な触媒を主に対象とする。 40

【0003】

本発明は、かかる触媒の調製も同様に対象とする。

【背景技術】

【0004】

通常、特定の用途（自動車燃料、ガソリン又はガス油、家庭用燃料油、ジェット燃料）に関して例えば石油生成物を必要な規格項目（硫黄含有量、芳香族化合物含有量等）で評価するために、炭化水素留分の水素化処理触媒は、それに含まれる硫黄又は窒素化合物を除去することを目的とする。同様に、この仕込原料の物理化学特性を変更する種々の変換方法（リフォーミング、真空での留出物の水素化分解、大気中又は真空での残滓の水素化 50

変換)を受けさせる前に不純物を取り除くために、この仕込原料を前処理することも問題であり得る。水素化処理触媒の組成及び使用は、非特許文献1中に特に良く記載されている。

【0005】

欧州共同体のhorizon 2005で自動車公害基準を厳しくしたこと(非特許文献2参照)は、ガス油及びガソリン中の硫黄含有量を極度に減少させることを精油業者に強いることになる(2000年1月1日の350ppmに対して、2005年1月1日には最大50重量百万分率(ppm)のガス油中の硫黄)。これらの強制は、新規な精製ユニットの必要性又は水素化処理触媒の定容活性の著しい増加という形で現れることになる。触媒活性を増加させるために有効な方法の一つは、(通常、ニッケル又はコバルトによって促進され、かつアルミナ、シリカ、シリカアルミナ等のタイプの多孔質担体によって担持される、硫化モリブデン(又はタングステン)の)活性相の量を増加させることである。しかしながら、(通常乾式含浸によって)担持され得る活性相の最大量は、担体の組織特性、並びに特にその比表面積及びその細孔容積によって限定される。より最近、文献に言及されたもう一つの解決策は、活性を改良することを可能にする有機添加剤の触媒への添加である。例えば、水素化処理触媒が、炭素原子2~10の長さの炭素鎖からなるポリオールを含む溶液によって含浸される特許文献1には、これが当てはまる。かかる「添加剤を加えた」触媒の使用は、添加剤を加えない触媒に対して+108%に及ぶ比率で、直接蒸留のガス油の水素化脱硫の触媒活性を向上させる。特許文献2において、出願人は、添加剤が乾式含浸液中に組み込まれる時に活性の実質的な向上を確認している。添加剤は、この場合において同様に、2~10の炭素原子の炭素鎖を有するポリオール又は多糖類、及びそのエーテル誘導体からなる。

【0006】

これらの調製法の短所は、例えば昨今、人間に対する毒性が証明されているグリコールエーテル類を使用することである。その上、ポリオールタイプの化合物(例えば溶解ショ糖、ポリエチレングリコール)は、高くなり得、かつ乾式含浸と相容れない粘度を有する。かかる調製法において、含浸溶液が予め形成された担体の多孔性中で容易に拡散し得ることは、特に球状物又は押出物が問題である時、必要不可欠であるからである。最後に、高温で、かつ場合により加圧した水素及び硫化水素の存在下で、硫化雰囲気下でこれら化合物を分解する際に、ポリオールの不完全分解から生じたコークスの形成は、活性部位の被毒による非活性化(コークス化)の原因であり得る。その場合、活性損失は、例えば最大硫黄含有量に関する規格項目が、次第に厳しくなり、そのことが作業条件の分野で高度な強制をもたらす限りにおいて、かかる方法の競争力に著しく損害を与える。

【非特許文献1】Catalysis Science and Technology、11巻(1996)、Springer-Verlagの著作に由来するB.S.Clausen、H.T.Topsøe及びF.E.Massothの論文。

【非特許文献2】Off.J.Eur.Comm.,L 350、1998年12月28日、58ページ。

【特許文献1】住友金属鉱山株式会社の国際出願公開WO-A-96/41848。

【特許文献2】住友金属鉱山株式会社の欧州特許出願公開EP-A-0601722。

【発明の開示】

【0007】

本発明は、周期表のVIA族及び／又はVII族の少なくとも1つの元素と、場合により含まれるリン及び／又はケイ素と、添加剤として、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノールを含む新規な水素化処理触媒を提供する。

【0011】

本発明の触媒において、上記に定義したような有機化合物の量は、担体に担持されたVIA族及び／又はVII族の金属1モル当たり0.05から2.5モル、好ましくは、1モル当たり0.1から1モルであり得る。

【0012】

本発明の触媒の調製法は、以下に記載される。この方法は、概略的に、アルミナ又はシリカアルミナを主成分とする多孔質担体への周期表のVIA族及びVII族の少なくとも

1つの金属の担持、及び有機化合物による前記担体の含浸からなる。

【0013】

本発明の触媒は、当業者に良く知られたあらゆる方法によって大部分は調製され得る。

【0014】

一般的に使用されるマトリックスは、アルミナを主成分とし（一般的に少なくとも40重量%のアルミナ）、好ましくは本質的にアルミナ又はシリカアルミナからなる。

【0015】

（周期表のV I A及び／又はV I I I族の）水素化－脱水素化元素は、マトリックスの成形に役立つ混合の際に、又は好ましくは、この成形後に少なくとも部分的に導入され得る。

10

【0016】

成形は焼成ステップが後に続き、焼成ステップは250～650℃で終わる。本発明における好ましい方法の1つは、アルミナの湿潤ゲル（アルミニウムオキシヒドロキシド水和物）を練り、次に好ましくは直径0.4～4mmの押出物を形成するために、このようにして得られたペーストを成形型に通すことからなる。

【0017】

更に触媒は、水素化機能を含む。水素化－脱水素化機能は、周期表V I A族の金属、モリブデン及び／又はタングステン及び／又は同様にV I I I族の金属、コバルト及び／又はニッケルによって確実に与えられる。それは、種々の調製レベルで、かつ種々の方法で触媒中に導入され得る。高い水素化脱硫活性が所望される場合、水素化－脱水素化機能の金属は、コバルト及びモリブデンの結合からなる。高い水素化脱窒素活性が望まれる場合、モリブデン又はタングステンとのニッケルの結合が好ましい。それは、マトリックスとして選択された酸化物のゲルとの練り合わせの時に、部分的に又は全体的に導入されて良く、水素化元素の残りの部分は、その場合練った後に、より一般的には予め形成された担体の焼成後に導入される。

20

【0018】

好ましくは、導入方法がどのようなものであれ、V I A族の金属は、V I I I族の金属と同時又はその直後に導入される。それは、好ましくは焼成した担体での1つ又は幾つかのイオン交換作業によって、又は更に好ましくは、金属の前駆塩を含む溶液を用いて担体の乾式含浸によって行われ得る。

30

【0019】

それは、V I A族の金属酸化物の前駆物質が、担体を練る際に予め導入された時には、V I I I族の金属酸化物の前駆物質の溶液によって成形及び焼成される担体の1つ又は幾つかの含浸作業によって行われ得る。

【0020】

元素が対応する前駆塩の幾つかの含浸に導入される場合、触媒の中間焼成ステップは、一般に250～500℃の温度で行われる。リン又はケイ素のような触媒の活性促進剤も同様に存在しても良い。このようにして、リン又はケイ素が、調製のいかなる時点でも導入される。それは、単独又はV I A族及び／又はV I I I族の金属との混合で導入され得る。それは、例えばアルミナの前駆物質アルミニウムオキシヒドロキシド（ペーマイト）のペプチゼーションの直前又は直後に導入され得る。それは、例えば中間焼成有り又は無しで、アルミナ押出物に対しても導入され得る。それは、中間焼成有り又は無しで、押し出された形状のアルミナに対して全体的又は部分的にV I A族の金属又はV I I I族の金属との混合でも導入され得る。それは、最後に単独でも導入され得る。ともかく、この列記は参考でしかないことに注意しよう。なぜなら非常に多数の応用例が実施され得るのであるから。

40

【0021】

先に示したように、本発明に関する調製法は、有機化合物の存在下での触媒の活性化段階を含む。通常、水素化精製触媒は、予め形成された担体の含浸によって調製され、次に金属塩の溶剤（通常、水）は、乾燥によって除去され、かつ最後に、非金属反対イオン（

50

硝酸塩、シュウ酸塩、アンモニウム等）を除去するために、高温（350から500℃）の空気下で触媒を焼成することが必要であることが明らかになる。

【0022】

使用前に、活性種（V I I I 族の金属によって促進される V I A 族の金属硫化物）を形成するために、金属が酸化物の形状である触媒を、硫化触媒に変えることが多くの場合必要である。この活性化段階は、水素及び硫化水素の存在下で還元仕込原料で行われる。本発明の触媒調製法において、この活性化段階が有機添加剤の存在下で展開されることが特に好適である。

【0023】

有機化合物は、水素化処理触媒での乾式含浸によって導入されるか、又は V I A 及び V I I I 族の金属と同時に共に含浸されるか、又は触媒硫化ステップの際に担持されるように硫化仕込原料中に存在しても良い。それは例えば、硫化仕込原料の硫黄含有量を増加させるために通常使用される硫黄化合物（ジメチルジスルフィド、ジメチルスルフィド、n-ブチルメルカプタン、第3ノニルポリスルフィドタイプの多硫化化合物（例えば A T O F I N A 社によって市販される T P S - 37 又は T P S - 54））に加えられ得る。

【0024】

本発明により得られる触媒は、石油留分、天然ガスから生成された炭化水素又は炭（石炭）から生じた留分のような炭化水素仕込原料の水素化精製及び水素化変換、並びに特に、芳香族及び／又はオレフィン及び／又はナフテン及び／又はパラフィン化合物を含む炭化水素仕込原料の水素化、水素化脱窒素、水素化脱酸素、水素化脱芳香族、水素化脱硫、水素化脱金属及び水素化変換に使用され、前記仕込原料は、場合により金属及び／又は窒素及び／又は酸素及び／又は硫黄を含む。この使用において、本発明により得られる触媒は、先行技術に対して改良された活性を有する。

【0025】

特には、この方法で用いられる仕込原料は、ガソリン、ガス油、真空ガス油、常圧蒸留残滓、真空蒸留残滓、常圧留出物、真空留出物、重油、油、蠟及びパラフィン、使用済み油、脱歴原油又は残滓、熱又は触媒変換方法に由来する仕込原料、及びその混合物である。それらは、一般的に硫黄、酸素及び窒素のようなヘテロ原子及び／又は少なくとも1つの金属を含む。

【0026】

先に記載したように、本発明中に記載された態様により添加剤を加えた触媒は、非常に多数の水素化精製又は水素化変換用途に使用され得る。これらの方法に適用され得る作業条件は、通常：180から450℃（好ましくは250～440℃）の温度、0.5から30MPa（好ましくは、1～18MPa）の圧力、0.1から20h⁻¹（好ましくは0.2～5h⁻¹）の1時間体積速度、一般的に50リットル／リットルから2000リットル／リットルの、液体仕込原料の体積当りの、正常な温度及び圧力条件で測定された水素体積で表わされる水素／仕込原料の比である。

【0027】

本発明の触媒は、好適には、接触分解の仕込原料の前処理の際、及び水素化分解又はスイート水素化変換の第1ステップでも使用され得る。該触媒はその場合、第2処理ステップに関して酸性、ゼオライト系又は非ゼオライト系触媒と組み合わせて普通に用いられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

以下に続く実施例は、本発明を明確にするが、しかしながらその範囲を限定することはない。本発明の触媒を調製する全ての実施例に関して、アルミナが担体として使用された。

【0029】

実施例1：（本発明によらない）C o M o P タイプの触媒 C 1 の調製

10

20

30

40

50

Condea Chemie GmbH社によってS B 3という名称で市販されているアルミナゲル又は超微粒板状ペーマイトからなるマトリックスを使用した。このゲルは、66%で硝酸（1グラムの乾式ゲル当たり7重量%の酸）を含む水溶液に混合され、次に15分間練られた。この混練が終わった時、得られたペーストを、直径1.3mmの円筒形穴を有する成型型に通す。次に押出物を、120℃で1晩中乾燥させ、次に7.5体積%の水を含む湿潤空気下で2時間、550℃で焼成する。このようにして、 $255\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積、 $0.60\text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔容積及び 100 Å に中心が置かれる単一山モードの孔の寸法の分布を有する直径1.2mmの円筒形押出物が得られる。X線回折によりマトリックスを分析すると、マトリックスは、結晶性の低い立方ガンマアルミナから専らなることが示される。

【0030】

先に記載した、かつ「押出物」の形状を呈するアルミナ担体上に、コバルト、モリブデン及びリンを加えた。これら3つの元素の塩は、担体の乾式含浸によって同時に導入される。使用されるコバルト塩は、水酸化コバルトであり、モリブデンの前駆物質は、酸化モリブデン MoO_3 であり、かつリンは、リン酸 H_3PO_4 の形状で導入される。含浸液は、アルミナの孔の容積に等しい溶液の体積を得るように、水中で希釈されたリン酸溶液中への酸化モリブデンの、90℃での溶解によって調製される。乾式含浸後、押出物を12時間、水の飽和雰囲気中で熟成させ、次に120℃で1晩乾燥させ、かつ最後に乾燥空気下で2時間500℃で焼成する。金属酸化物の最終含有量及び（当業者に非常に良く知られたBET法により測定された）触媒の比表面積は、その場合次の通りである：

- MoO_3 : 18.2 (重量%)
- CoO : 4.1 (重量%)
- P_2O_5 : 5 (重量%)
- 比表面積 : $180\text{ (m}^2/\text{g)}$

(S_{BET})

実施例2：（本発明による）2（2-アミノエチルアミノ）エタノールによる添加剤を加え、かつ単に乾燥させたCoMoPタイプの触媒C2の調製

触媒C2は、添加剤の量が、触媒C1に存在するMoの0.75モル／モルになるように水+2（2-アミノエチルアミノ）エタノール溶液によって触媒C1の乾式再含浸によって調製される。含浸後、押出物を12時間、水の飽和雰囲気中で熟成させ、次に2時間120℃で乾燥させる。

【0031】

実施例3：（本発明による）2（2-アミノエチルアミノ）エタノールによる添加剤を加え、かつ500℃で焼成したCoMoPタイプの触媒C3の調製

触媒C3は、触媒C2と同一の方法で調製されるが、空気下での500℃の焼成ステップを加える。燃焼法による元素分析は、触媒C3が焼成後に炭素をもはや有さないことを示す。

【0032】

実施例4：（本発明による）乾燥させ、かつ2（2-アミノエチルアミノ）エタノールにより添加剤を加えたCoMoPタイプの触媒C4の調製

触媒C4は、水+2（2-アミノエチルアミノ）エタノール溶液による乾燥させた触媒C2の再含浸によって得られ、該溶液は、この第2の含浸時に導入される添加剤の量が、触媒に存在するMoの0.75モル／モルになるように導かれる。12時間の熟成後、押出物を2時間120℃で乾燥させる。従って触媒C4は、120℃の単純な乾燥によって互いに分離された（活性相の、次に有機化合物の）相次ぐ2つの含浸によって調製される。

【0033】

実施例5：硫化水素の存在下での加圧シクロヘキサン中のトルエンの水素化での触媒C1、C2、C3及びC4の比較テスト

詳細なテスト条件の記載は、実施例9に掲載する。

【0034】

約 3 から 4 時間の安定化後に測定された相対体積水素化活性を、以下の表に転記する。
添加剤を加えない触媒 C 1 は、（活性 100 % の割合の）基準として選択された。

【表 1】

表 1：触媒 C 1 から C 4 の相対水素化活性

触 媒	C 1 と比較した A_{HYD}
C 1	1 0 0
C 2	1 4 2
C 3	1 1 5
C 4	1 3 1

10

【0035】

驚くべきことに、本発明により調製された触媒 C 2、C 3 及び C 4 は、添加剤を加えない（かつ本発明によらない）基準触媒 C 1 に対して大きな活性利得を有することが確認された。

【0036】

実施例 6：（本発明によらない）NiMoP タイプの触媒 C 5 の調製

モリブデン及びニッケル塩、並びにリン酸 H_3PO_4 を含有する水溶液によってアルミナ担体を乾燥状態で含浸した。

20

【0037】

モリブデン塩は、式 $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 \cdot 4H_2O$ のヘプタモリブデン酸アンモニウム水和物であり、かつニッケル塩は、式 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ の硝酸ニッケル水和物である。水の飽和雰囲気中、室温での熟成後、含浸押出物を、120℃で1晩中乾燥させ、かつ乾燥空気下で2時間500℃で焼成する。三酸化モリブデンの最終含有量は、16重量%である。酸化ニッケル NiO の最終含有量は、3.0%である。リンの最終含有量は、 P_2O_5 で表わされる6%である。

【0038】

実施例 7：（本発明による）2（2-アミノエチルアミノ）エタノールにより添加剤を加え、かつ単に乾燥させた NiMoP タイプの触媒 C 6 の調製

30

触媒 C 6 は、添加剤の量が、触媒 C 5 に存在する Mo の 0.75 モル／モルであるように導かれる水+2（2-アミノエチルアミノ）エタノール溶液によって触媒 C 5 の乾式再含浸によって調製される。含浸後、押出物を12時間、水の飽和雰囲気中で熟成させ、次に2時間120℃で乾燥させる。

【0039】

実施例 8：（本発明による）2（2-アミノエチルアミノ）エタノールにより添加剤を加え、かつ500℃で焼成した NiMoP タイプの触媒 C 7 の調製

触媒 C 7 は、触媒 C 6 と同一の方法で調製されるが、空気下での500℃の焼成ステップを加える。燃焼法による元素分析は、触媒 C 7 が炭素をもはや有さないことを示す。

40

【0040】

実施例 9：触媒 C 5、C 6 及び C 7 のトルエン水素化テスト

先に記載した触媒 C 5、C 6 及び C 7 は、Catatest（登録商標）タイプのパイロットユニットの横断固定層を有する管状反応装置（製作者：Geomecanique社）中に動的に現場で硫化され、流体は、上から下に循環する。水素化活性化の測定は、触媒を硫化することに役立った炭化水素仕込原料により、空気に当てずに加圧硫化の直後に行われる。

【0041】

硫化及びテストの仕込原料は、5.8%のジメチルジスルフィド（DMDS）、20%のトルエン及び74.2%のシクロヘキサン（重量）からなる。このようにしてトルエンの水素化反応において触媒 C 5、C 6 及び C 7 の等しい体積の安定化された触媒活性を測

50

定する。

【0042】

活性測定条件は、次の通りである：

- － 全圧：6.0 MPa
- － トルエン圧力：0.38 MPa
- － シクロヘキサン圧力：1.55 MPa
- － 水素圧力：3.64 MPa
- － H₂S 圧力：0.22 MPa
- － 触媒体積：40 cm³
- － 仕込原料流量：80 cm³/h
- － 1時間空間速度：2リットル/リットル/h⁻¹
- － 水素流量：36リットル/h
- － 硫化及びテスト温度：350℃（3℃/分）

10

流出液の採取見本は、気相クロマトグラフィーにより分析される。非変換トルエン（T）のモル濃度及び水素化生成物：メチルシクロヘキサン（MCC6）、エチルシクロペンタン（EtCC5）及びジメチルシクロペンタン（DMCC5）の濃度の測定は：

【数1】

$$X_{HYD} (\%) = 100 \times \frac{(MCCC6 + EtCC5 + DMCC5)}{(T + MCC6 + EtCC5 + DMCC5)}$$

20

【0043】

によって定義されるトルエンの水素化率 X_{HYD} を計算することを可能にする。

【0044】

トルエンの水素化反応が利用されるテスト条件において約1（ordre 1）であり、かつ反応装置が理想的なピストン反応装置として機能するなら、式：

$$A_i = \ln(100 / (100 - X_{HYD}))$$

を適用して触媒の水素化活性 A_{HYD} が計算される。

【0045】

30

表2は、基準として用いられた触媒C5の活性（活性100%）に対する検討された触媒の活性比に等しい、相対水素化活性を比較する。

【表2】

表2：触媒C5からC7の相対水素化活性

触媒	C5と比較した A_{HYD}
C5	100
C6	150
C7	115

40

【0046】

驚くべきことに、表2は、添加剤を加えない基準触媒に対して本発明により調製された触媒に関して得られた大きな活性利得を示している。

【0047】

実施例10：ガス油の水素化脱硫テスト

先に記載した触媒C5、C6及びC7は、主要な特性を下記に示すガス油の水素化脱硫テストで同様に比較された：

- － 15℃の密度：0.8522
- － 硫黄：1.44重量%

50

— 擬似蒸留：

- ・ P I：1 5 5 °C
- ・ 1 0 %：2 4 7 °C
- ・ 5 0 %：3 1 5 °C
- ・ 9 0 %：3 9 2 °C
- ・ P F：4 4 4 °C

テストは、横断固定層を有する等温パイロット反応装置中で行われ、流体は、下から上に循環する。2重量%のジメチルスルジスルフィドが加えられたテストのガス油により、加圧ユニット中で350°Cで現場での硫化後、水素化脱硫テストは、次の作業条件で行われた：

10

- 全圧：7 M P a
- 触媒体積：3 0 c m ³
- 温度：3 4 0 °C
- 水素流量：2 4 リットル／h
- 仕込原料流量：6 0 c m ³／h

テストした触媒の触媒性能を次の表に示す。それらは、触媒C5の活性が100%に等しいと仮定して、かつそれらが約1.5であると考えて、相対活性で表わされる。活性及び水素化脱硫変換を結ぶ関係（HDS%）は、次の通りである：

【数2】

20

$$A_{HDS} = \left[\frac{100}{(100 - \%HDS)} \right]^{0.5} - 1$$

【表3】

表3：ガス油水素化脱硫の触媒活性

触 媒	C 5 と比較した A_{HDS}
C 5	1 0 0
C 6	1 7 0
C 7	1 3 0

30

【0048】

驚くべきことに、表3は、添加剤を加えない基準触媒に対して本発明により調製された触媒に関して得られた大きな活性利得を示している。

【0049】

実施例11：真空留出物の水素化処理テスト

先に記載した触媒C5、C6及びC7は、主要な特性を下記に示す真空留出物の水素化処理テストで同様に比較された：

40

- 20°Cの密度：0.9365
- 硫黄：2.92重量%
- 全窒素：1400重量ppm
- 擬似蒸留：
 - ・ P I：361°C
 - ・ 10%：430°C
 - ・ 50%：492°C
 - ・ 90%：567°C
 - ・ P F：598°C

50

テストは、横断固定層を有する等温パイロット反応装置中で行われ、流体は、下から上に循環する。2重量%のジメチルスルジスルフィドが加えられた直接蒸留のガス油により、加圧ユニット中で350℃で現場での硫化後、水素化処理テストは、次の作業条件で行われた：

- － 全圧：12MPa
- － 触媒体積：40cm³
- － 温度：380℃
- － 水素流量：40リットル/h
- － 仕込原料流量：40cm³/h

テストした触媒の触媒性能を次の表4に示す。それらは、触媒C5の活性が100%に等しいと仮定して、かつそれらが約1.5であると考えて、相対活性で表わされる。活性及び水素化脱硫変換を結ぶ関係（HDS%）は、次の通りである：

【数3】

$$A_{HDS} = \left[\frac{100}{(100 - \%HDS)} \right]^{0.5 - 1}$$

【0050】

同一の関係が、水素化脱窒素に適用される（HDN%及びA_{HDN}）。

【0051】

その上、各触媒に関して得られた380℃未満の沸点を有するフラクションへの粗転化率（conversion brute）を同様に評価する。それは、関係：

転化率 = (380 + 仕込原料% - 380 - 流出液%) / 380 + 仕込原料%

による擬似蒸留（ASTM D86法）の結果から表わされる。

【表4】

表4：真空留出物の水素化処理の触媒活性

触媒	C5に関する A _{HDS}	C5に関する A _{HDN}	380℃-の 転化率（%）
C5	100	100	25
C6	145	150	30
C7	115	120	27

【0052】

驚くべきことに、表4は、添加剤を加えない基準触媒に対して本発明により調製された触媒に関して得られた大きな活性利得を示している。

【0053】

実施例12：（本発明によらない）CoMoタイプの触媒C8の調製

押出物の形状を呈するアルミナ担体にコバルト及びモリブデンを加えた。これら2つの元素は、担体の乾式含浸により同時に導入される。使用されるコバルト塩は、硝酸コバルトであり、モリブデンの前駆物質は、ヘプタモリブデン酸アンモニウム四水和物である。含浸液は、ヘプタモリブデン酸アンモニウムの水中への溶解によって、次に硝酸コバルトを加えることによって調製される。乾式含浸後、押出物を12時間、水の飽和雰囲気中で熟成させ、次に120℃で1晩乾燥させ、かつ最後に乾燥空気中で2時間500℃で焼成する。

【0054】

金属酸化物の最終含有量及び（当業者に非常に良く知られたBET法により測定された）触媒の比表面積は、その場合次の通りである：

- － MoO₃：17.0重量%

- － CoO ：6.3重量%
- － 比表面積： $205\text{ m}^2/\text{g}$
(S_{BET})

実施例13：（本発明による）乾燥させ、かつ2（2－アミノエチルアミノ）エタノールにより添加剤を加えた CoMo タイプの触媒C9の調製

触媒C9は、添加剤の量が、触媒に存在する Mo の0.75モル／モルになるように導かれる水+2（2－アミノエチルアミノ）エタノール溶液による焼成した触媒C8の再含浸によって得られる。12時間の熟成後、押出物を2時間 120°C で乾燥させる。

【0055】

実施例14：FCCのガソリントタイプのモデル仕込原料の選択的水素化脱硫の比較テスト

先に記載した触媒C8及びC9は、FCCのガソリントタイプのモデル仕込原料の選択的脱硫反応でテストされた。テストは、一定に維持された水素の3.5MPaの圧力下、 200°C で（バッチ）グリニャールタイプ反応装置で行われる。モデル仕込原料は、 n －ヘプタン中の10重量%の2，3－ジメチル－2－ブテン及び1000ppmの3－メチルチオフェンからなる。溶液の体積は、冷却状態で 210 cm^3 であり、テストされる触媒の質量は、4グラムである（硫化前）。テスト前に、触媒は、2時間、 500°C で（ $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の勾配）、 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ （4リットル／h、15体積%の H_2S ）混合物で予め硫化ベンチで硫化され、次に2時間、 200°C 、純粋な H_2 で還元される。触媒は、次に空気を避けてグリニャール反応装置中に移される。

【0056】

（触媒のgによって標準化される）速度定数は、脱硫反応（ k_{HDS} ）に関して約1を、かつ水素化反応（ k_{HDO} ）に関して約0を考えて計算される。触媒の選択性をその速度定数の比 $k_{\text{HDS}}/k_{\text{HDO}}$ によって決定する。触媒C8及びC9の相対速度定数並びにその選択性を、以下の表5に転記する。

【表5】

表5：触媒C8及びC9の相対速度定数及び選択性

触媒	k_{HDS}	k_{HDO}	$k_{\text{HDS}}/k_{\text{HDO}}$
C8	1.0	2.32	0.43
C9	1.5	2.72	0.55

【0057】

驚くべきことに、触媒C9は、（よらない）触媒C8よりも同時に脱硫で活性であり、かつ選択的であることが明らかになる。

10

20

30

フロントページの続き

- (72)発明者 ファブリス ディエール
フランス国 リイル マルメゾン ブールヴァール マルセル プルトゥ 7
- (72)発明者 クリストフ ブシィ
フランス国 リイル マルメゾン バ 1 スクワール ロンサール 17
- (72)発明者 チヴァダール クズリ
フランス国 クルブヴォア テラス デ ルフレ 5
- (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 レモン クノー 27

審査官 廣野 知子

- (56)参考文献 特開昭60-255143 (JP, A)
特開平06-039296 (JP, A)
特開平06-182208 (JP, A)
特開2000-325797 (JP, A)
特開平01-236943 (JP, A)

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