

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4209469号
(P4209469)

(45) 発行日 平成21年1月14日(2009.1.14)

(24) 登録日 平成20年10月31日(2008.10.31)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 37/20 (2006.01)

B O 1 J 37/20

B O 1 J 27/051 (2006.01)

B O 1 J 27/051

M

C 1 O G 45/04 (2006.01)

C 1 O G 45/04

B

請求項の数 19 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平10-533855
 (86) (22) 出願日 平成10年1月19日(1998.1.19)
 (65) 公表番号 特表2001-508699(P2001-508699A)
 (43) 公表日 平成13年7月3日(2001.7.3)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR1998/000092
 (87) 国際公開番号 WO1998/031464
 (87) 国際公開日 平成10年7月23日(1998.7.23)
 審査請求日 平成17年1月18日(2005.1.18)
 (31) 優先権主張番号 97/00568
 (32) 優先日 平成9年1月21日(1997.1.21)
 (33) 優先権主張国 フランス(FR)

(73) 特許権者

エルフ・アキテーヌ・エクスプロレーション
 ・プロデュクシオン・フランス
 フランス国、エフー92400・クールブ
 ヴォワ、ラ・デフアンス・6、プラス・ド
 ウ・ラ・クポール、2、ツール・エルフ

(74) 代理人

弁理士 川口 義雄

(74) 代理人

弁理士 伏見 直哉

(74) 代理人

弁理士 田中 夏夫

(72) 発明者

アレツ、エンマニユエル
 フランス国、エフー64000・ポー、リ
 ュ・ドウ・カーニユ、2

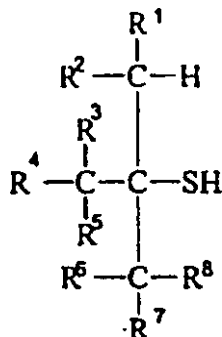
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒を予備硫化する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属酸化物を基体とする触媒を予備硫化する方法において、硫化剤が次の一般式：



(式中、記号 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、同一であるか、または異なり、そしてそれぞれが、水素原子、直鎖若しくは分岐アルキル基またはアリール、アルキルアリールまたはアラルキル基であって、これらの基は1個または複数個のヘテロ原子を含んでいてもよい) で表される少なくとも1つの第3級メルカプタンで構成されているか、または少なくとも一つの第3級メルカプタンを含むことを特徴とする、前記方法。

【請求項 2】

第3級メルカプタンは、4～16個の炭素原子を含み実験式 $C_n H_{2n+1} - SH$ に合致することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

第 3 級メルカプタンは、tert - ブチルメルカプタン、tert - ノニルメルカプタンまたは tert - ドデシルメルカプタンであることを特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

第 3 級メルカプタンは、少なくとも 1 つの別の硫黄供与体化合物と連携していることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

第 3 級メルカプタンとは別の硫黄供与体化合物は、硫化水素、二硫化炭素、第 1 級または第 2 級メルカプタン、有機スルフィドおよびポリスルフィド、チオフェンとその誘導体、スルホキシド、スルホンおよびスルホランから選択されることを特徴とする、請求項 4 に記載の方法。

10

【請求項 6】

第 3 級メルカプタンの割合は、触媒の予備硫化に必要な全硫黄の重量の少なくとも 1 % に相当することを特徴とする、請求項 4 または 5 に記載の方法。

【請求項 7】

予備硫化は、in - situ 法で行われることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

第 3 級メルカプタンは、二硫化炭素、軽質メルカプタン、ジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィド、ジ - tert - ノニルポリスルフィド、ジ - tert - ブチルポリスルフィドおよび硫黄とオレフィンから得られるポリスルフィドから選択される少なくとも 1 つの別の硫黄供与体化合物と連携 (associated) していることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

20

【請求項 9】

予備硫化は、ex - situ 法によって行われることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

第 3 級メルカプタンおよび、任意に選ばれる別の硫黄供与体化合物が、150 より高い沸点を持っていることを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

30

【請求項 11】

第 3 級メルカプタンは、tert - ノニルメルカプタンまたは tert - ドデシルメルカプタン単独か、または硫黄と少なくとも 1 つのメルカプタン、または少なくとも 1 つのオレフィンとの反応によって得られる有機ポリスルフィドと連携していることを特徴とする、請求項 9 または 10 に記載の方法。

【請求項 12】

第 3 級メルカプタンは、一般式 $R - S_n - R$ において、 $n \geq 2$ であり、R は 1 個 ~ 20 個の炭素原子を含む炭化水素基であるポリスルフィドと結合しているか、硫黄を含むオレフィンと連携していることを特徴とする、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

触媒は、元素周期表の第 VIB 族および VII 族の少なくとも 1 つの金属を基本とする触媒であることを特徴とする、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 14】

触媒は、多孔体無機担体に担持させた Co - Mo、Ni - Mo または Ni - W 会合体 (association) であることを特徴とする、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

触媒は、Co - Mo / アルミナ触媒であることを特徴とする、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

炭化水素供給原料を水素化処理するための請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の予備硫化触媒の使用。

50

【請求項 17】

第3級メルカプタンの割合は、触媒の予備硫化に必要な全硫黄の重量の少なくとも10%に相当することを特徴とする、請求項6に記載の方法。

【請求項 18】

第3級メルカプタンおよび、任意に選ばれる別の硫黄供与体化合物が、180より高い沸点を持っていることを特徴とする、請求項10に記載の方法。

【請求項 19】

触媒は、モリブデン、タングステン、ニッケルおよび/またはコバルトを基本とする触媒であることを特徴とする、請求項13に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

発明の説明

本発明は、主として炭化水素の処理および油の精製に使用される触媒の予備硫化に関する。

本発明が関係する触媒を使用する工程は、特に、水素化脱硫操作(HDS)によって有機硫黄化合物を硫化水素に転換し、また、水素化脱窒素操作(HDN)によって有機窒素化合物をアンモニアに転換するために、高温と高圧の水素下に適切な触媒の存在下で炭化水素供給原料を水素処理するものである。

これらの触媒は、一般に、たとえばモリブデン、タングステン、ニッケルおよびコバルトといった元素周期表の第VIB族および第VII族の金属をベースにしている。最も広く使用されている水素化処理触媒は、アルミナ、シリカ、シリコアルミナといった無機多孔性担体に担持させたコバルト-モリブデン触媒(Co-Mo)、ニッケル-モリブデン触媒(Ni-Mo)およびニッケル-タングステン触媒(Ni-W)である。これらの触媒は、商業的に極めて大量に製造され、酸化物の形態(たとえば、アルミナ担持酸化コバルト-酸化モリブデン触媒があり、Co-Mo/アルミナと表記されている)で供給されている。しかし、これらの触媒は、水素化処理においては金属硫化物の形でのみ活性であるため、使用前に予備硫化しなければならない。

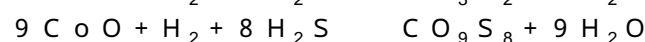
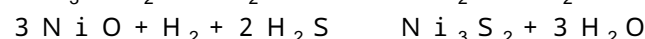
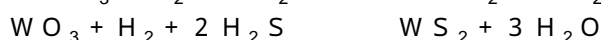
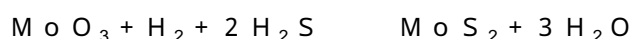
20

水素処理触媒の予備硫化は、これらの触媒を活性化してHDSおよびHDNに対して性能を最大にするための重要な工程である。「Hydrotreating Catalysis(水素処理触媒作用)(J. A. Anderson, M. Boudart 編集、Catalysis、第11巻、1996年、25頁)」の著者が指摘しているように、触媒の活性と安定性が、硫化の方法によって、大きな影響を受ける可能性があることが、実際の体験を通して明らかにされており、そのため、多大な努力が硫化法の改善に向けられている。

30

従来の硫化法は、酸化物の形の触媒を水素の存在下、指定された温度条件の下に硫黄化合物で処理することにある。使用する操作条件と水素存在下で、硫黄化合物は、硫化水素を発生し、その硫化水素が金属酸化物を硫化物に転換する。第VIB族および第VII族の関係金属の場合、水素の存在下におけるこの転換は、還元状態への変化の形で反映される。それゆえ、たとえば、酸化物では Mo^{6+} 状態にあるモリブデンは、 Mo^{4+} 状態の硫化物の形に還元される。モリブデン、タングステン、ニッケルおよびコバルトのような金属を含む水素化処理触媒の場合、その化学反応は、金属酸化物を還元的に硫化物に転換する硫化水素および水素を含み、次式によって表される：

40



水素を混合した硫化水素による触媒の予備硫化は、最も直接的な方法であり、次にあげるいくつかの特許の主題になっている：米国特許第3 016 347号、米国特許第3 140 994号、英国特許第1 309 457号、米国特許第3 732 155号、米国特許第4 098 682号、米国特許第4 132 632号、米国特許第4 172 027号、米国特許第4 176 087号、米国特許4 334 982第号

50

およびフランス特許第 2 4 7 6 1 1 8 号。これらの方法は、一般に実験室レベルで実施され、硫化水素を使用するために大きな困難を伴い、工場現場での使用を除外する。触媒を硫化する工業的な方法は、一般に、水素圧の下で、硫黄化合物を含む液体供給原料を硫化剤として行われる。

過去に精製工場で主として使用された方法は、硫黄を含有する油供給原料で触媒を予備硫化することにある。この技術には、硫黄化合物を硫化水素に転換するのが難しいという大きな欠点があった。触媒が水素で還元されるのを避けるため、予備硫化は、低温で開始し、ゆっくり進めながら加熱温度で、触媒を完全に硫化しなければならなかった。

触媒の予備硫化を改善するために硫黄含有添加物が提案されている。この方法は、ナフサや V G O (真空ガスオイル) といった特殊な留分、または L G O (ライトガスオイル) といった供給原料の中に硫黄化合物 (スパイク剤 (spiking agent)) を加えることにある。二硫化炭素、チオフェン、メルカプタン、ジアルキルジスルフィドおよびジアリールジスルフィドなど、環境温度で液体である各種化合物の使用を特許請求した最初の例は、米国特許第 3 1 4 0 9 9 4 号であった。有機スルフィド、とりわけ、ジメチルスルフィドが、やはり特許請求の主題になっている。ジメチルスルフィド (DMS) が、触媒の予備硫化に推奨され、欧州特許第 6 4 4 2 9 号では、ジメチルスルフィドを用いる効果的な硫化法が特許請求されている。

H. Hallie (Oil and Gas Journal、1982 年 12 月 20 日号、69 - 74 頁) は、直接、水素化処理反応器内で実施される、水素下でのこれらの硫化方法について総説している。「in situ (その場で)」と呼ばれている、触媒を予備硫化するこれら各種の技術が比較され、低温分解性の硫化剤を添加した液体供給原料 (スパイクされた供給原料) による予備硫化が最も優れた硫化技術であることを明らかにしている。硫化剤を添加しない技術 (スパイクされていない供給原料) で得られる硫黄含有触媒は活性が低い。供給原料に添加される硫化剤としてはジメチルスルフィドが好ましい。

触媒を予備硫化する硫化剤として、有機ポリスルフィドも特許請求されている。米国特許第 4 7 2 5 5 6 9 号には、環境温度で触媒にポリスルフィドを含浸させ、溶媒を除去し、最後に、水素処理反応器に充填し、水素下で触媒を硫化することにある RS_xR' タイプ (ここで、R と R' は同じであってもよいし、違っていてもよく、そして x は 3 以上である) の有機ポリスルフィドが記載されている。欧州特許第 2 9 8 1 1 1 号では、液体供給原料で希釈した触媒を水素存在下で予備硫化する過程で RS_nR' タイプのポリスルフィドが注入される。欧州特許第 2 8 9 2 1 1 号には、触媒の予備硫化用として、メルカプトカルボン酸またはそのエステル、ジチオール、アミノメルカプタン、ヒドロキシメルカプタンおよびチオカルボン酸またはそのエステルなどの官能性メルカプタンの使用についても記載されている。

より最近、触媒を予備硫化する新しい技術が開発されている。これらの方法は、2 段階に分けられる。第 1 段階は、「ex situ」の名で知られ、硫化剤を含浸したあと、精製工場の外で水素存在下に触媒を予備活性化する。触媒の完全な硫化は、水素処理反応器の中で水素の存在下に行われる。予備硫化が ex situ で行われるため、精製工場では、水素存在下に触媒を硫化する過程で硫化剤を注入する手間から解放される。現在開発されている ex situ 法では、硫黄含有物質として有機ポリスルフィドまたは硫黄が使用されている。

触媒を ex situ 法で予備硫化する技術を初めて工業化した E u r e c a t 社の方法は、 RS_nR' タイプ (R および R' は同じでもよいし、違っていてもよく、n は 3 以上である) のポリスルフィドを使用することに基づいており、欧州特許第 1 3 0 8 5 0 号の主題を構成している。このプロセスは、E l f A t o c h e m 社から市販されている T P S 3 7 または T N P S (tert - ノニルポリスルフィド) といった有機ポリスルフィドをホワイトスピリットタイプの炭化水素で希釈した溶液を酸化物の形の触媒に含浸させることにある。触媒に特定の種類の硫黄化合物を加えるこの予備段階は、150 を超えない温度で水素の不在下に触媒を熱処理することで補足される。この操作は、有機溶

10

20

30

40

50

媒を除去する効果と、有機ポリスルフィドによって触媒への硫黄の結合を確実にする効果がある。予備硫化のこの段階では、触媒は空気に安定であって、取扱い上、特別な注意を必要としない。触媒を水素処理反応器に仕込んだ後、水素存在下で触媒の硫化を完結させ、金属を金属硫化物にまで完全に転換させることができるユーザーにはこの段階で触媒が供給される。

*ex situ*法で触媒を予備硫化する技術に対して、さまざまな構造の有機ポリスルフィドが特許請求されている。フランス特許第2 627 104号および欧州特許第3 29 499号に記載されている製品は、一般式 $R' (S_y - R - S_x - R - S_y) R'$ に一致し、オレフィンと塩化硫黄から、有機モノハロゲン化合物との反応と、それに続く多硫化物アルカリ金属塩との反応を含む一連の逐次的な工程によって得られる。欧州特許第3 38 897号で特許請求されている製品は、メルカプタンのアルカリ金属塩またはポリスルフィドメルカプテートアルカリ金属塩との追加反応を伴うオレフィンと塩化硫黄との反応によって合成される。

10

油に懸濁させた硫黄を使用する触媒の予備硫化技術も開発され始めている（米国特許第4 943 547号）。この技術の工業的な応用には、解決すべき問題があり、硫黄および高沸点のオレフィンと触媒を接触させることにあり、硫黄による硫化の新しいプロセスの開発が必要である（国際特許出願第93/02793号）。このようにして含浸させた触媒は、次に、150°より高い温度で熱処理し、それから水素の存在下に200°より高い温度で触媒の硫化を完結させる。

本発明は、触媒の予備硫化に関する。その目的は、とりわけ、炭化水素供給原料を水素処理するための触媒の予備硫化を改善することと触媒の活性を高めることにある。

20

この目的は、触媒の予備硫化に第3級メルカプタンを使用することで達成され、このメルカプタンは、単独で使用することもできるし、触媒を硫化するのに普通に使用されるさまざまな種類の硫黄化合物と混合して使うこともできる。

従って、本発明の大きな主題は、硫化剤が、少なくとも第3級メルカプタンからなるか、または含むことを特徴とする金属酸化物をベースとする触媒を予備硫化する方法である。本発明は、*in situ*で使用される触媒、および*ex situ*で使用される触媒を予備硫化するさまざまな技術に適合する。

*in situ*で予備硫化する場合、硫黄化合物は、水素存在下に金属酸化物を金属硫化物に転換するために触媒を処理する過程で添加される。本発明に従えば、第3級メルカプタンは、水素存在下に触媒を硫黄化合物で処理する前に、触媒に単独に添加してもよいし、水素存在下に金属酸化物を金属硫化物に転換するための硫化水素を発生させるために一般的に使用されている硫黄化合物と同時に添加してもよい。本発明による第3級メルカプタンは、触媒の活性を高める効果がある。さらに、*in situ*での予備硫化時間を短縮することもできる。事実、第3級メルカプタンは、本発明の条件下、*in situ*で予備硫化するのに使用されているいかなる他の硫黄化合物よりもはるかに低い温度で、また、温度を速く上げ、温度のプラトー（高原）期間を短くすることで触媒の硫化工程の加速を可能にする吸熱条件下で、硫化水素を放出することが認められている。たとえば、*tert*-ドデシルメルカプタンで操作する時、通常の水素処理触媒（*Co-Mo*、*Ni-Mo*および*Ni-W*、アルミナ担持）を使用した場合、すでに100°で硫化水素が発生し始める。ゼオライトのような担体を使用すれば、硫化水素は100°より低い温度で発生する。

30

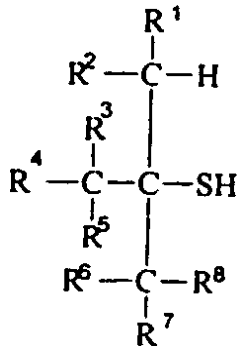
40

*ex-situ*で予備硫化する場合、硫黄化合物は、金属酸化物を金属硫化物に転換するために触媒を処理するより前に、触媒に添加される。本発明に従えば、一般に、第3級メルカプタンは、単独で触媒に加えるか、各種の硫黄化合物との混合物の形で添加されるが、硫黄化合物を加える前に導入することもできるし、加えた後で導入することもできる。本発明による第3級メルカプタンを使用すれば、触媒の活性が高まる。また、予備硫化で発熱を伴わないよう、低い温度の吸熱条件下で硫化水素を放出することにより、*ex-situ*での触媒の予備硫化を改善することも可能となる。このように、普通の水素処理触媒（*Co-Mo*、*Ni-Mo*および*Ni-W*、アルミナ担持）を使用した場合でも、すで

50

に 100 で硫化水素が発生し始め、金属酸化物の転換が起きる。ゼオライトのような担体を使えば、硫化水素の発生は 100 より低い温度で起こりうる。

本発明に係る第 3 級メルカプタンは、次式に相当する：



10

上式で、記号 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、水素または、直鎖もしくは分岐アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアラルキル基を表し、同一でも異なってもよい。そして、これらの基には、酸素または硫黄、または酸素および硫黄のようなヘテロ原子が 1 つ以上含まれていてもよい。

本発明の好ましいメルカプタンは、4 ~ 16 個の炭素原子を含む実験式 $C_n H_{2n+1} - SH$ で表される第 3 級メルカプタンである。このようなメルカプタンは、特に、米国特許第 4102931 号、欧州特許第 101356 号および欧州特許第 329521 号に記載されているように、硫化水素とオレフィンから接触法によって工業的に製造されている。このようにして、tert-ブチルメルカプタン (TBM) はイソブテンから、tert-ノニルメルカプタン (TNM) は、トリイソプロピレンから、そして tert-ドデシルメルカプタン (TDM) は、テトラプロピレンまたはトリイソブチレンから製造されている。

20

異なる種類の硫黄化合物と混合して使用することができる第 3 級メルカプタンの割合は、触媒の予備硫化に必要な硫黄の全重量の 1 % ~ 99 % である。第 3 級メルカプタンによって導入されるこの硫黄は、特に鋭敏な効果を有し、その効果は、触媒の予備硫化に必要な硫黄の全重量の 10 % から始まる。

1. in-situ で予備硫化する場合

in-situ で予備硫化する場合、硫化剤は、水素を流しながら行われる触媒の硫化工程の操作中に、連続的かつ漸進的に導入される。硫化剤として使用される硫黄化合物の種類はさまざまであり、二硫化炭素、軽質メルカプタン (エチルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン)、ジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィドおよび、任意にジ-tert-ノニルポリスルフィドまたはジ-tert-ブチルポリスルフィドなどのポリスルフィドが使用される。硫黄とオレフィンから得られるポリスルフィドも使用することができる。

30

触媒を予備硫化するための本発明による第 3 級メルカプタンの添加は、普通に使用されている硫化剤の導入前、または導入中に行うことができる。

通常の硫化剤より前に第 3 級メルカプタンを添加する場合、その操作は、触媒を予備硫化反応器に加える前に行ったもよいし、直接予備硫化反応器の中で行ってもよい。

40

通常の硫化剤を導入している途中で第 3 級メルカプタンを添加する場合、第 3 級メルカプタンの追加注入は、連続的に行ってもよいし、触媒の硫化操作の最初の部分で行ってもよいし、決められた注入サイクルに従ってもよい。

2. ex-situ で予備硫化する場合

ex-situ で予備硫化に使用される硫化剤は、不揮発性でなければならないし、沸点が十分高く、水素処理反応器に装填する前の含浸操作中および熱処理時に、触媒の孔に保持されていなければならない。

有機ポリスルフィドタイプの硫黄化合物は、その物理的性質のために、特に好適である。ジメチルスルホキシド、メチルエチルスルホキシドおよびジエチルスルホキシドといったいくつかのスルホキシドならびに対応するスルホンおよびスルホランも、ex-situ

50

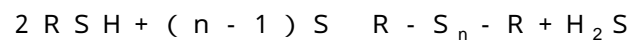
での予備硫化に使用することができる。硫黄が、触媒に直接導入される硫黄化合物である場合は、その硫黄と一緒に使用されるオレフィン、高沸点オレフィンである。

これらのさまざまな硫黄化合物と一緒に、また、任意に、混合物の形態で触媒に導入される第3級メルカプタンは、触媒を150、またはそれを超える可能性のある温度にさらさなければならない各種の操作の間に、飛沫同伴されないよう、その沸点は十分高くなければならない。従って、第3級メルカプタンの沸点は150、そして好ましくは180より高くなければならない。

第3級メルカプタンとしては、tert-ノニルメルカプタン ($b_{760} = 189 - 210$) および tert-ドデシルメルカプタン ($b_{760} = 228 - 246$) が好適である。

本発明に係るポリスルフィドは、一般に、少なくとも2個の硫黄原子を含み、文献記載の既知の合成経路によって得られる化合物である。

ポリスルフィドは、メルカプタン (RSH) と硫黄を塩基触媒の存在下に反応させることにより得ることができる。これらのポリスルフィドは、一般式 $R-S_n-R$ (n は2以上) で表される。従って、生成反応は次式のように表わすことができる：



メルカプタン RSH は、メチルまたはエチルのような炭化水素基か、または3~20個の炭素原子を含む直鎖状または分岐した炭化水素基からなり、炭化水素基には、ヒドロキシル基、エーテル、カルボン酸またはエステル官能基などの形で1個以上の酸素を含んでいてもよいし、スルフィド官能基の形で1個以上の硫黄原子を含んでいてもよい。

異なる2種類のメルカプタン (RSH および $R'SH$) を使用して操作すれば、 $R-S_n-R'$ タイプの非対称なメルカプタンを得ることが可能である。しかし、最終生成物は、対称なポリスルフィドと非対称なポリスルフィドの混合物からなる。

硫黄に直接結合した炭素原子が3級炭素原子である炭化水素基 R を持つ $R-S_n-R$ 構造のポリスルフィドは、イソブテンおよびジイソブチレンのようなオレフィンから、硫化水素および硫黄との直接反応によって得ることができる。

触媒の存在下または無触媒で硫黄とオレフィンを反応させることにより、さまざまな組成と構造を持ったポリスルフィドを得ることができる。分岐状または直鎖状の炭化水素オレフィン (たとえば、 α -オレフィン) および植物資源からの不飽和酸およびエステルに、150より高い温度で硫黄を反応させると、いくつかのオレフィン分子と硫黄が結合し、 $R-S_n-R$ タイプのポリスルフィドより複雑な構造を持ったポリスルフィド化合物が生成する。このような硫化したオレフィンの合成法や使用できるさまざまな触媒が、多くの特許文献に記載されている。

オレフィンからポリスルフィド化合物を作る別の方法では、塩化硫黄を1次反応物として使用している。得られるスルホクロル化生成物は、さらに硫化または多硫化アルカリ金属塩、またはメルカプタンアルカリ金属塩またはポリスルフィドメルカプテートで処理され、硫黄含有量が高くなると同時に塩素原子が除去される。このタイプのポリスルフィドの欠点は、残留塩素が含まれることである。

説明に続いて、以下に記載する実験の部によって、本発明はさらによく理解できよう。これから紹介する実施例の目的は、市販の工業用 $Co-Mo$ / アルミナ触媒を、本発明に合致する条件で、さまざまなタイプの *in-situ* での予備硫化と *ex-situ* での予備脱硫とにかけ、試験反応として選んだチオフエンの水素化処理および水素化脱硫反応 (HDS) において得ることができる、触媒活性における利得を明らかにするである。

実験の部

$Co-Mo$ / アルミナ触媒の特性

$Akzo\ Nobell$ 社で製造され、 $Ketjenfine\ 742-1.3\ Q$ の名称で呼ばれるこの触媒は、アルミナに担持されたコバルト酸化物とモリブデン酸化物の形で供給されている。その特性は次のようであった：

MoO_3 : 15.0 重量%

CoO : 4.4 重量%

10

20

30

40

50

比表面積：264 m²/g

孔体積：0.55 ml/g

I. 硫化水素で予備硫化したCo-Mo/アルミナの比較基準触媒 (Reference Catalyst)

この試験は、チオフェンからC4炭化水素への転化速度を測定する実験室試験法で、硫化水素で予備硫化した触媒の、チオフェンの水素化脱硫(HDS)反応に対する活性を決定することができる。

HDS反応は、触媒を水素中で希釈した硫化水素でin-situで予備硫化しながら、大気圧で実施される。

I. 1 装置

ガラス製管状反応器の下部に作られた直径10 mmの反応室にガラスシンターを溶融接合し、その上に、粉碎後ふるい分けした粒子サイズ、0.2~0.5 mmの触媒を装填する。触媒の温度は、ガラス製のさやに挿入した熱電対によって制御することができる。

電気炉は、IDP(積分微分プログラミング)動作する温度プログラム調整器で制御され、その中に反応器を垂直に設置する。

反応器の下部(反応物質の入り口)をガス供給システムに接続し、ボンベから硫化水素と水素を供給する。このシステムは、アルゴンラインに接続された分配バルブとBrooks式流量調節器で構成され、ユニットを不活性雰囲気下に置くことができる。この装置によって、触媒を予備硫化するためのH₂S-H₂混合ガスを作ることができる。さらに、水素供給用のバイパスを備えた温度調節式飽和器に液体チオフェンを入れ、水素の流れに注入して同伴させる。チオフェンの分圧は、飽和器の温度を変えることによって調節することができる。飽和器より下流のラインは加熱テープで60℃に加熱され、チオフェンが凝縮しないようにしてある。飽和器から出たH₂-チオフェン混合物は、触媒反応器に入る前にH₂Sと混合される。

反応器上部(流入物の出口)は、温度調節式6方ガス注入バルブを通してガスクロマトグラフに接続され、反応器の出口部分には、反応器を出て連続的に注入バルブ内を通過するガス状流出物の流速を測定するための体積流量計が取り付けられている。クロマトグラフには長さが3 mのカラム(OV1固定相、100%メチル化樹脂を20質量%含浸させた担体を充填)とサーミスター式カサロメーター(Gow-Mac)が装着され、信号は積分演算器によって積分される。

I. 2 H₂S-H₂による触媒の予備硫化

比較試験に使用する触媒装填量は25 mgとする。触媒には、Co-Mo/アルミナ触媒KF742-1.3 Q試料を使用し、乾燥、粉碎、ふるい分けしたもの(0.2-0.5 mm)を使用した。酸化触媒の硫化は、硫化水素(15体積%)と水素の混合物を1.8 l/hの流速で酸化触媒に流しながら、環境温度から400℃まで、3℃/分の速度で昇温することにより行い、温度を、同流速で400℃に2時間維持する。

I. 3 チオフェンの水素化脱硫試験

触媒の予備硫化に引き続いて行われるチオフェンの水素化分解の操作条件は次の通りである：

反応器の温度を400℃に保持し、H₂S-H₂混合物中のH₂S含量を2体積%まで下げ、H₂S+H₂のガス流量を5.4 l/hに調節する。水素は硫化水素と混合する前に飽和器へ送られる。飽和器には液体チオフェンが入れてあり、反応器へ入るガス中のチオフェンの分圧は、60 Torr(8 kPa)となるよう一定温度に保持されている。

これらの反応条件は、チオフェンの転換率を微分条件で動的に測定し、低いチオフェン転換率を得るのに適している。

反応器を出たガス状流出物は、クロマトグラフによって分析し、未反応チオフェンと生成したC4炭化水素を定量する。

ガス状流出物を定期的に分析しながら反応を3 h追跡する。

I. 4 チオフェンのHDSに対する触媒活性の評価

反応流出物をクロマトグラフ分析してチオフェンの転換率を計算する。

これらの条件でチオフェンが消失する速度を決定することにより、水素化脱硫試験反応に対する触媒の活性を評価する。

この比較試験では、硫化水素（水素で希釈）で予備硫化した Co-Mo / アルミナ KF 742-1.3 Q 触媒を使用し、1時間当たり、試験終了後に計った触媒 1 g 当たりのミリモル数を実験的に測定し、チオフェンの消失速度を得る。Co-Mo / アルミナ KF 742-1.3 Q 触媒について得られた値をチオフェンの転化速度で表すと、1 h 当たり、触媒 1 kg 当たり、転換されたチオフェンは 4.48 kg である。

この比較試験では、本発明の範囲内で得られるチオフェンの転化速度の利得を実証するために行った、各種試験の結果を比較しやすくするため、相対活性度を RWA（相対重量活性）の形で表してある：

$$RWA = 100$$

II. メルカプタンで予備処理し、硫化水素で予備硫化した Co-Mo / アルミナ 触媒の試験

このシリーズの試験の目的は、Ketjefine 742-1.3 Q Co-Mo / アルミナ 触媒を第3級メルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン（TDM）で予備処理し、それから H₂S で予備硫化して得ることができる、チオフェンの HDS に対する活性度の利得を決定することにある。TDM の含有量を変えて予備処理した触媒試料を水素存在下に硫化水素で完全に予備硫化させ、それから上に述べた手順（第I部）によってチオフェンの水素化脱硫試験反応を行う。

同一の試験を第1級メルカプタン、n-オクチルメルカプタン（NOM）で行った。

これらの比較試験から、n-オクチルメルカプタン C₈H₁₇SH のような第1級構造のメルカプタンは、tert-ドデシルメルカプタンに見られるような顕著な促進効果を持たないことが分かる。この結果を確認するため、n-ドデシルメルカプタン（NDM）を使用し、同一条件下で追加試験を行った。

使用した tert-ドデシルメルカプタンは、プロピレンオリゴマーのテトラプロピレンから製造されている。

II. 1 tert-ドデシルメルカプタンで予備処理し、硫化水素で予備硫化した Co-Mo / アルミナ 触媒の試験

II. 1. 1 TDM による触媒の予備処理

環境温度で触媒の孔に含浸させることによって TDM を触媒に導入する。TDM は、触媒の孔体積を考慮して、除去しやすい溶媒で希釈する。この含浸工程が終わったら、溶媒を減圧除去する。続いて、TDM を含浸させた触媒を窒素気流下で 135 °C に加熱する。この予備処理の目的は、TDM を介して予備硫化に必要な硫黄の一部を触媒に結合させることにある。

II. 1. 1. 1 触媒への TDM の含浸

好適な溶媒は、イソオクタン（b₇₆₀ = 99 °C）である。

TDM の平均分子量は 202 g/mol であり、硫黄含量は 15.8 % である。

TDM の形で触媒に導入される硫黄含量の効果を研究するため、次に述べる条件で、3種類の KF 742-1.3 Q 触媒試料に TDM を含浸させた：

- 触媒 30 g の最初の試料に、TDM を 19 重量% 含有するイソオクタン溶液（硫黄を 3 重量% 含有する溶液）18 ml を含浸させた。2時間接触させたのち、ロータリエバポレーターでイソオクタンを 20 Torr（2.67 kPa）の減圧下に 50 °C で蒸発させて触媒から除く。TDM を含浸させた触媒は窒素雰囲気中で貯蔵した。

- 触媒 30 g の第2の試料に、TDM を 57 重量% 含有するイソオクタン溶液（硫黄を 9 重量% 含有する溶液）18 ml を含浸させた。2時間接触させたのち、ロータリエバポレーターでイソオクタンを 20 Torr（2.67 kPa）の減圧下に 50 °C で蒸発させて触媒から除く。TDM を含浸させた触媒は窒素雰囲気中で貯蔵した。

- 触媒 30 g の第3の試料に、TDM 18 ml（硫黄を 15.8 重量%）を含浸させ、それから窒素雰囲気中で貯蔵した。

II. 1. 1. 2 TDM を含浸させた触媒の加熱活性化

下部にガラスシンター（この上に処理すべき触媒試料を置く）を溶接し、中央部に触媒の温度を測定する熱電対を装着したガラス製のさやを取り付けたジャケット付きガラス製管状反応器で装置を構成する。恒温槽から外部ループとジャケットを通して油が循環する反応器の上部には窒素供給部を、そして下部には、熱活性化の過程で生成し、窒素の流れによって同伴される化合物を回収するための冷却受器を接続する。

熱活性化は次のような条件で行った：触媒試料（10 g）を反応器に入れ、窒素雰囲気中、恒温装置を使って120 に加熱し、1.5 l/hの流速で窒素を流しながら90分間この温度に保持し、それから135 に昇温し、同じ流速で2時間窒素を流し続ける。窒素気流中で触媒を冷却したのち、試料を窒素雰囲気中で保存する。

II. 1. 2 TDMで予備処理した触媒の $H_2S - H_2$ による予備硫化

上に記載した比較試験と同じ条件、操作手順および装置を使用し（第I部）、アルゴン下で粉碎し、0.2 - 0.5 mmにふるい分けし、TDMで予備処理したCo - Mo / アルミナKF742 - 1.3 Q触媒を $H_2S - H_2$ 混合物（ H_2S ：15体積%）で完全に硫化させた。

予備硫化に使用される触媒の装填量は、比較試験の場合とHDS活性試験（比較試験で説明される操作手順）におけるチオフェンの転化率が同じになるよう調節した。

II. 1. 3 TDMを含浸させ、 $H_2S - H_2$ で硫化した触媒の、チオフェンのHDSに対する活性試験

$H_2S - H_2$ で硫化した後、あらかじめTDMで予備処理した触媒KF742 - 1.3 Qの3種類の試料を、比較試験の場合と同じチオフェンのHDS試験にかけた。

3種類の触媒試料（No. 1、No. 2、No. 3）のそれぞれについて得られた結果を下表に示す。表には、チオフェンの転化速度が、触媒1 kg当たりのチオフェンの転化速度kg/hの形で示してある。

これらの値は、比較試験における比較基準触媒のRWA値を100とする相対重量活性度（RWA）に換算してある（第I部）。

触媒 試料	予備処理	硫化	チオフェンのHDS	
	TDM (溶液:%S)	H_2S	転化速度 kg/h kg	RWA
比較標準試料	行わない	行う	4.48	100
No.1	3	行う	4.56	101.8
No.2	9	行う	5.59	124.7
No.3	15	行う	6.19	138.1

II. 2 第1級メルカプタンで予備処理し硫化水素で予備硫化したCo - Mo / アルミナ触媒の試験

n - オクチルメルカプタン（NOM）の場合、上で述べたTDMと同じ条件で、それぞれ、硫黄を3%、9%および15%含むNOMのイソオクタン溶液をKF742 - 1.3 Q触媒に含浸させ、3種類の試料を調製した。

n - ドデシルメルカプタン（NDM）の場合、硫黄を9%含むイソオクタン溶液をKF742 - 1.3 Q触媒に含浸させた。

異なるこれらの含浸触媒試料は、上で述べたTDMの場合と同じ手順に従って熱活性化し

、 $H_2S - H_2$ によって予備硫化した。

第1級メルカプタンNODおよびNDMで最初に予備処理したこれらの触媒試料について、チオフェンに対するHDS活性試験を行い、得られた結果を下表に示す。これらの結果は、チオフェンの転化速度（触媒1kg当たりのkg/h）の形で示してあり、さらに、比較試験における比較基準触媒のRWA値を100とする相対重量活性度（RWA）に換算してある（第I部）。

	予備処理	硫化	チオフェンのHDS	
触媒試料	第1級 (溶液:%)	H_2S	転化速度 kg/h kg	RWA
比較標準試料	行わない	行う	4.48	100
No.4	NOM(3%)	行う	4.18	93.3
No.5	NOM(9%)	行う	4.80	107.2
No.6	NOM(15%)	行う	4.76	106.4
No.7	NOM(9%)	行う	4.93	110.2

10

以上の結果より、市販のCo-Mo/アルミナ触媒、ここではKF 742-1.3 Qを硫化水素（水素で希釈）で予備硫化する場合に、tert-ドデシルメルカプタンなどの第3級メルカプタンを使用すると、チオフェンのHDS活性に対して大きな促進効果が得られることが確認される。それに対して、第1級メルカプタンを使用した場合、触媒活性における利得はわずかである。

20

III. ジメチルジスルフィドで予備硫化したCo-Mo/アルミナ触媒の試験

ジメチルジスルフィドによるKetjenfine 742-1.3 Q Co-Mo/アルミナ触媒の予備硫化は、通常のin-situ法に従って、DMDSを含む液体供給原料を使用し、水素圧下で行った。

不活性雰囲気下で回収した硫化触媒の孔の中には、硫化に使用した大量の液体供給原料が入るため、触媒の活性度を測定するためのチオフェンHDS試験にそのまま使用することはできない。そこで、触媒を軽質溶媒で抽出する乾燥処理にかけ、それから、アルゴン気流下に加熱してコンディショニングしなければならない。

30

触媒をアルゴン下で粉碎し、それから0.2-0.5mmにふるい分けし、そして同一条件下で触媒活性を測定するため、比較試験のために確立した手順（第I部）に従って試験を行う。

III. 1 DMDS- H_2 によるCo-Mo/アルミナ触媒の予備硫化

III. 1. 1 装置

ステンレス製管状反応器から成る予備硫化装置を円筒形の電気炉の中心部に設置する。電気炉は3つの独立した加熱ゾーンからなり、それぞれ温度調節器と温度プログラマーで制御されている。反応器の上端にはガス供給管（水素または窒素）と大気圧下で貯蔵容器に貯蔵された液体供給原料用の配管が接続され、ガス供給管の中を流れるガスの流量は熱量計によって制御され、液体供給原料の注入は流量を調節しながらポンプで行われる。反応器の下端には空気圧バルブが接続され、その出口は流出物を大気圧で受けるための受器と、ガス状流出物をフレアに排出するための排気ラインに接続されている。

40

長さが72cm、直径が24mmの管状反応器の中心部には、直径が6mmの温度計のさやが取り付けられ、その中には動かすことのできる熱電対が装着され、触媒に沿った温度を測定できるようになっている。

III. 1. 2 触媒の予備硫化条件

40ml（28g）の触媒を装填し、窒素を流しながら大気圧下において150℃で8時間処理する。次に、反応器に水素を15barまで圧入し、150℃において、ジメチル

50

ジスルフィドを添加した n -ヘキサデカンからなる液体供給原料（ヘキサデカン 100 g 当たり DMD S 2 g の割合で調製）を 150 ml の流速で、また水素を大気圧下で測定して 30 l / h の流速で注入する。触媒の温度は、温度プログラムに従い、最初、220 までは 20 / h の速さで昇温し、それから 220 に 1 時間保持し、続いて 300 まで 30 / h の速さで昇温し、最後に 300 に 2 時間保持する。予備硫化の全操作は 15 bar の圧力で行われる。

窒素を流しながら触媒を冷却した後、アルゴン雰囲気下に触媒を回収し、溶媒で処理する。

III. 1. 3 硫化した触媒の乾燥

反応器から取り出した触媒は、まだヘキサデカンを含んだままの状態である。そこで、触媒をソクスレー抽出器に移し、アルゴン下で還流させながらイソオクタンで処理する。5 時間抽出した後、分析によりチェックした結果、触媒試料にはもはやヘキサデカンが含まれていないことが確認される。

触媒をジャケット付きガラス製管状反応器に移し、アルゴン気流下で 120 に 3 時間加熱して、溶媒を除去する。このようにして乾燥した触媒は、試験の準備が完了する。

III. 2 DMD S で予備硫化した Co - Mo / アルミナ触媒のチオフェン HDS 活性試験

HDS 活性を測定するため、DMD S で予備硫化した触媒を比較試験の操作手順（第 I 部）にかけた：

- アルゴン下で粉碎し、0.2 - 0.5 mm にふるい分けする。
- 比較試験（KF 742 - 1.3 Q Co - Mo / アルミナ触媒を H_2S で硫化）の場合と同じチオフェン転化率になるよう、ふるい分けした触媒を適当量、実験反応器に装填する。
- 比較試験の手順（第 I 部）に従って、15 % の H_2S を含む H_2S - H_2 混合物で触媒を処理する。
- 比較試験の手順（第 I 部）に従って、チオフェン HDS 試験を行う。

試験から触媒 1 kg 当たり 5.88 kg / h のチオフェン消失速度が得られる。この値は、相対重量活性度 $RWA = 131.3$ に相当する（比較試験における比較基準触媒の RWA 値を 100 とする）。

IV. tert - ドデシルメルカプタンで予備処理し DMD S で予備硫化した Co - Mo / アルミナ触媒の試験

このシリーズの試験の目的は、前に述べた試験と同様に、KF 742 - 1.3 Q Co - Mo / アルミナ触媒を tert - ドデシルメルカプタン（TDM）で予備処理し、それから DMD S で予備硫化した KF 742 - 1.3 Q Co - Mo / アルミナ触媒で得ることができるチオフェンの HDS に対する活性度を決定することにある。

IV. 1 TDM による Co - Mo / アルミナ触媒の予備処理

KF 742 - 1.3 Q Co - Mo / アルミナ触媒の 2 つの試料を、第 II 部で用いたのと同じ条件で、TDM で予備処理した。

最初の試料（30 g）には、硫黄を 3 % 含む溶液（イソオクタンに 19 重量 % の TDM を含む溶液）18 ml を含浸させた。第 2 の試料（30 g）には、硫黄を 9 % 含む溶液（イソオクタンに 57 重量 % の TDM を含む溶液）18 ml を含浸させた。含浸後、イソオクタンを除去し、それから第 II 部に記載した手順に従って 2 つの試料を熱処理し、窒素雰囲気中に貯蔵した。

IV. 2 TDM で予備処理した触媒の DMD S による予備硫化

TDM で予備処理した KF 742 - 1.3 Q Co - Mo / アルミナ触媒の 2 つの試料を、DMD S を添加した同量のヘキサデカンと共に前記の装置に移し、水素圧下、DMD S によって完全に硫化した。

触媒試料（40 ml）を窒素雰囲気下で反応器に装填し、100 まで急速に加熱した。この温度で水素を 15 bar まで圧入する。液体供給原料（ n -ヘキサデカン 100 g 当たり DMD S 2 g）を 150 ml / h の流速で、また水素を大気圧下で測定して 30 l /

10

20

30

40

50

hの流速で注入する。触媒の温度は、温度プログラムに従い、最初、100 に1時間保持した後、150 までは25 / hの速さで昇温し、それから150 に1時間保ち、続いて220 まで20 / hの速さで昇温し、その後、220 に1時間保持し、最後に300 まで30 / hの速さで昇温し、それから300 に2時間保持する。DMD Sによる硫化の全操作は15 barの圧力で行われる。

硫化により回収されたこの2つの試料は、ソクスレー抽出器に移し、アルゴン下で還流させながらイソオクタンで処理され、アルゴン流下で120 で乾燥された。

IV. 3 TDMで予備処理しDMD Sで予備硫化した触媒のチオフェンHDS活性試験DMD Sで硫化した後、HDS活性を測定するため、前にTDMで予備処理した2つの試料を比較試験の操作手順（第I部）にかけた：

- アルゴン下で粉碎し、0.2 - 0.5 mmにふるい分けする。
- 比較試験（KF742 - 1.3 Q Co - Mo / アルミナ触媒をH₂Sで硫化）の場合と同じチオフェン転化率になるよう、ふるい分けした触媒を適当量、実験反応器に装填する。
- 比較試験の手順（第I部）に従って、15%のH₂Sを含むH₂S - H₂混合物で触媒を処理する。
- 比較試験の手順（第I部）に従って、チオフェンHDS試験を行う。

2つの触媒試料（No. 8およびNo. 9）のそれぞれについてHDS活性試験で得られた結果を下表に示す。表には、チオフェンの転化速度が、触媒1 kg当たりのチオフェンの転化速度kg / hの形で示してある。さらにこれらの値は、比較試験における比較基準触媒のRWA値を100とする相対重量活性度（RWA）に換算してある（第I部）。比較基準試料（DMD S）の場合、これはDMD Sで予備硫化した触媒試料である（第II部）。

触媒試料	予備処理	硫化	チオフェンのHDS	
	TDM (溶液:%S)	DMD S	転化速度 kg/h kg	RWA
比較標準試料 (DMD S)	行わない	行う	5.88	131.3
No.8	3	行う	6.36	142.1
No.9	9	行う	6.72	150.1

V. DMD Sおよびtert - ドデシルメルカプタンで予備硫化したCo - Mo / アルミナ触媒の試験

このシリーズの試験の目的は、DMD Sとtert - ドデシルメルカプタンの混合物で、またはtert - ドデシルメルカプタン単独でin situで予備硫化したKF742 - 1.3 Q Co - Mo / アルミナ触媒で得ることができるチオフェンHDS活性における利得を決定することにある。

V. 1 Co - Mo / アルミナ触媒のin - situでの予備硫化

- 触媒装填量：KF742 - 1.3 Q Co - Mo / アルミナ触媒40 ml (28 g)
- 予備硫化：これらの試験に使用されるさまざまな予備硫化装填物の硫黄含量は、DMD S - ヘキサデカン比較装填物（reference charge）のそれと同じ1.33重量%にしてある。

試験No. 10：ヘキサデカン中にDMD S（硫黄の75%）とTDM（硫黄の25%）の混合物を含む装填物。

試験No. 11：ヘキサデカン中にDMD S（硫黄の50%）とTDM（硫黄の50%）の混合物を含む装填物。

試験No. 12：ヘキサデカン中に希釈されたTDMのみを含む装填物。

- 予備硫化条件：前に述べたin - situで予備硫化を行う反応器に装填した後、触媒

を、窒素気流中、大気圧下、130 で16時間乾燥した。続いて、反応器に水素を15 barまで圧入し、大気圧で測定して30 l/hの流速で水素を注入する。同時に、液体供給原料を、最初の30分間は300 ml/hの流速で、その後は150 ml/hの流速で注入する。最初、130 に1時間保持してから、220 まで45 /hの速度で昇温し、220 に1時間保持し、再び300 まで40 /hの速度で昇温し、最後に300 に2時間保持する。これらの硫化操作は15 barの圧力で行う。

各硫化操作の後で回収した3つの試料は、アルゴン下、イソオクタンと還流してソックスレー抽出し、それからアルゴン気流下、120 で乾燥した。

V. 2 予備硫化触媒のチオフェンHDS活性試験

in-situで予備硫化後、HDS活性を測定するため、3つの試料(No. 10、No. 11、No. 12)を比較試験の操作手順にかけた(第I部)：

- アルゴン下で粉碎し、0.2 - 0.5 mmにふるい分けする。
- 比較試験(KF742-1.3 Q Co-Mo/アルミナ触媒をH₂Sで硫化)の場合と同じチオフェン転化率になるように決められた触媒量を実験反応器に装填する。
- 比較試験の手順(第I部)に従って、15%のH₂Sを含むH₂S-H₂混合物で触媒を処理する。
- 比較試験の手順(第I部)に従って、チオフェンに対するHDS試験を行う。

3つの触媒試料(No. 10、No. 11、No. 12)のそれぞれについてHDS活性試験で得られた結果を下表に示す。表には、チオフェンの転化速度が、触媒1 kg当たりのチオフェンの転化速度kg/hの形で示してある。さらに、これらの値は、比較試験における比較基準触媒のRWA値を100とする相対重量活性度(RWA)に換算してある(第I部)。

比較基準試料(DMDS)の場合、これはDMDSで予備硫化した触媒試料である(第II部)。

触媒試料	in-situでの 予備硫化		チオフェンのHDS	
	DMDS (溶液:%S)	TDM (溶液:%S)	転化速度 kg/h kg	RWA
比較標準試料 (DMDS)	100	0	5.88	131.3
No.10	75	25	6.32	141.0
No.11	50	50	6.20	138.3
No.12	0	100	6.52	145.6

VI. EX SITU法によりポリスルフィドで予備硫化したCo-Mo/アルミナ触媒の試験

これらの試験の目的は、触媒に標題ポリスルフィドを含浸させ、不活性ガス中で熱活性化し、それから水素下で硫化させることからなるいわゆるex-situ法によって、RS_nRタイプのポリスルフィドで予備硫化したKF742-1.3 Q Co-Mo/アルミナ触媒を試験することにある。

ex-situでの予備硫化工程は第II部で使用された手順に従って行った：すなわち、触媒にポリスルフィド溶液を含浸させ、それから溶媒を除去し、続いて反応器中、窒素雰囲気下で熱活性化する。

最後に行われる水素下での硫化とチオフェンHDS試験は、この装置を使用する比較試験の操作手順に従って、前に記したと同じように行った(第I部に記載した説明を参照)。

VI. 1 ポリスルフィドRS_nRによるCo-Mo/アルミナ触媒のex-situ予備硫化

これらの試験に使用したポリスルフィドは、以下の通りである：

- 一般式： $C_{12}H_{25}-S_5-C_{12}H_{25}$ （Elf Atochem社からTPS 32の商品名で市販されている）で表されるジ-tert-ドデシルペンタスルフィド
- 一般式： $C_9H_{19}-S_5-C_9H_{19}$ （Elf Atochem社からTPS 37の商品名で市販されている）で表されるジ-tert-ノニルペンタスルフィド
- ジ-n-オクチルポリスルフィド

欧州特許第337 837号に記載されている方法に従って、n-オクチルメルカプタンと硫黄から実験室で合成した。このポリスルフィドの一般式は、 $n-C_8H_{17}-S_n-n-C_8H_{17}$ で与えられ、NOPSと呼ばれる。

これらのポリスルフィドの分析値は次表の通りである：

生成物	略称	硫黄含量 S(重量%)
ジ-tert-ドデシル ペンタスルフィド	TPS 32	31.3
ジ-tert-ノニル ペンタスルフィド	TPS 37	36.7
ジ-n-オクチル ポリスルフィド	NOPS	39.4

VI. 1. 1 触媒へのポリスルフィド RS_nR の含浸

触媒の硫化に必要な量の硫黄は、最初ポリスルフィドの形で、溶媒に溶かしたポリスルフィドの溶液を触媒に含浸させることによって行った。

含浸条件は以下の通りである：

- イソオクタンで希釈したポリスルフィドの適当量からなる、硫黄を20重量%含む溶液
 - 触媒1g当たり0.55mlと見積もられたKF 742-1.3 Q触媒の孔の体積を考慮して、含浸溶液の体積は、触媒30g当たり18mlとする。
- たとえば、NOPSの場合、このポリスルフィド51gとイソオクタン49gから溶液100gを調製する。

平底のバイアル瓶に触媒試料を30gずつ入れ、当該のポリスルフィド溶液18mlと接触させる。室温で2時間接触させた後、ロータリーエバポレーターでイソオクタンを50で20 Torr (2.67 kPa) の減圧下に真空蒸発させて、触媒から除去する。触媒は、窒素雰囲気下で貯蔵する。

VI. 1. 2 ポリスルフィドを含浸させた触媒の熱活性化

操作は、II. 1. 1. 2に記載したのと同じ装置および同じ条件で行った。

各試料(10g)を窒素雰囲気中で120℃まで加熱し、1.5 l/hの流速で窒素を流しながらこの温度に90分間保持し、それから同じ窒素流速で135℃に2時間加熱する。触媒が冷却したら、試料を窒素雰囲気中で貯蔵する。

VI. 2 ポリスルフィドによりex situで予備硫化した触媒のチオフエンHDS活性試験

TPS 32、TPS 37およびNOPSにより、それぞれex situで予備硫化した3つの試料を窒素下で熱活性化した後、比較試験の手順(第I部)に従ってHDS試験を行った。この手順は触媒活性の各測定に適用され、以下にあげる同じ条件で行われる：

- アルゴン下で粉碎し、0.2 - 0.5 mmにふるい分けする。
- 比較試験の場合と同じチオフエン転化率になるように決定された量の触媒を装填する。
- 比較試験の手順(第I部)に従って、15%の H_2S を混合した水素下で触媒を最終硫化する。
- 比較試験の手順(第I部)に従って、チオフエンHDS試験を行う。

3つの触媒試料(No. 13、No. 14、No. 15)のそれぞれについてHDS活性試験で得られた結果を次の表に示す。表には、チオフエンの転化速度が、触媒1kg当た

りのチオフェンの転化速度 kg/h の形で示してある。

これらの値は、比較試験における比較基準触媒の RWA 値を 100 とする相対重量活性度 (RWA) に換算してある (第 I 部)。

触媒試料	予備硫化 ex-situ	チオフェンの HDS	
	ポリスルフィド RS_nR (硫黄を 20%含む溶液)	転化速度 kg/h kg	RWA
No.13	TPS 32	4.93	110.2
No.14	TPS 37	4.56	101.9
No.15	NOPS	4.85	108.3

10

VII. ポリスルフィド RS_nR と *tert*-ドデシルメルカプタンとの混合物により *ex-situ* 法で予備硫化した Co-Mo/アルミナ触媒の試験

TDM のような第 3 級メルカプタンとポリスルフィド RS_nR とを組み合わせることによって比較基準触媒、KF 742-1.3 Q Co-Mo/アルミナ触媒のチオフェン HDS 活性が向上することを検証するため、ポリスルフィド-*tert*-ドデシルメルカプタン混合物を使用した *ex-situ* での予備硫化による比較試験を行った。

ポリスルフィド $\text{R-S}_n\text{-R}$ による *ex-situ* での予備硫化の試験 (第 VI 部) と同じ手順で行った。

20

VII. 1 ポリスルフィドと *tert*-ドデシルメルカプタンの混合物による Co-Mo/アルミナ触媒の *ex-situ* での予備硫化

ポリスルフィドとして、ジ-*tert*-ドデシルペンタスルフィド (TPS 32) とジ-n-オクチルポリスルフィド (NOPS) が使用された。

VII. 1. 1 触媒へのポリスルフィド+*tert*-ドデシルメルカプタン混合物の含浸

ポリスルフィドと TDM の混合物から硫黄を 20 重量%含む含浸用の溶液を調製した：

第 1 混合物

- ポリスルフィド：溶液中の全硫黄の 75 重量%

- TDM：溶液中の全硫黄の 25 重量%

イソオクタンを加えて 100% とする。

30

第 2 混合物

- ポリスルフィド：溶液中の全硫黄の 41 重量%

- TDM：溶液中の全硫黄の 59 重量%

たとえば、ポリスルフィドが NOPS の場合、NOPS が全硫黄の 75% を占め、TDM が全硫黄の 25% を占め、硫黄含量が 20% の溶液 100 g は：

NOPS : 38.1 g

TDM : 31.6 g

イソオクタン : 30.3 g

合計 : 100 g

40

からなる。

含浸は同じ条件で行った：すなわち、KF 742-1.3 Q 触媒 30 g を含浸溶液 18 ml と接触させる。室温で 2 時間接触させた後、ロータリーエバポレーターにより、溶媒 (イソオクタン) を 50 で 20 Torr (2.67 kPa) の減圧下に真空蒸発させて除去する。

触媒試料は、窒素雰囲気下で貯蔵した。

VII. 1. 2 ポリスルフィド+*tert*-ドデシルメルカプタン混合物を含浸させた触媒の熱活性化

熱活性化は、上述の試験に使用した手順に従い、同じやり方で行った。

50

すなわち、各試料（10 g）を窒素雰囲気中で120 に加熱し、そのまま、窒素を1.5 l/hの流速で流しながら同温度に90分間保持し、それから同じ流速で窒素を流しながら135 に2時間加熱した。触媒を冷却した後、試料を窒素雰囲気中に貯蔵した。

VII. 2 ポリスルフィドとtert-ドデシルメルカプタンの混合物によりex situで予備硫化した触媒のチオフェンHDS活性試験

熱活性化した触媒試料は、比較試験のために確立され、触媒の活性を測定するためにすべての触媒に適用される手順に従って、HDS試験にかけられた（第I部）：

- アルゴン下で粉碎し、0.2 - 0.5 mmにふるい分けする。
- 比較試験の場合と同じチオフェン転化率になるように決定された量の触媒を装填する。
- 比較試験の手順（第I部）に従って、15%のH₂Sを混合した水素下で触媒を最終硫化する。
- 比較試験の手順（第I部）に従って、チオフェンHDS試験を行う。

さまざまな触媒試料についてHDS活性試験で得られた結果を次の表に示す。表には、チオフェンの転化速度が、触媒1 kg当たりのチオフェンの転化速度kg/hの形で示してある。

これらの値は、比較試験における比較基準触媒のRWA値を100とする相対重量活性度（RWA）に換算してある（第I部）。

	予備硫化 ex-situ		チオフェンのHDS	
触媒試料	混合物 (硫黄を20%含む溶液)		転化速度 kg/h kg	RWA
	TPS 32	TDM		
比較標準試料 (No.13)	100(%)	-	4.93	110.2
No.16	75(%)	25(%)	50.8	113.4
No.17	41(%)	59(%)	5.96	133.0

	予備硫化 ex-situ		チオフェンのHDS	
触媒試料	混合物 (硫黄を20%含む溶液)		転化速度 kg/h kg	RWA
	NOPS	TDM		
比較標準試料 (No.15)	100(%)	-	4.85	108.3
No.18	75(%)	25(%)	5.16	115.2
No.19	41(%)	59(%)	5.77	128.9

VII. 硫黄含有オレフィンによりex-situ法で予備硫化したCo-Mo/アルミナ触媒、およびtert-ドデシルメルカプタンによりex-situ法で予備硫化したCo-Mo/アルミナ触媒の試験

これらの試験は、硫黄とオレフィン化合物から得られる硫黄含有オレフィンは、先行技術で特許請求され、ex-situでの予備硫化に対して工業的に使用されているR-S_n-Rタイプのポリスルフィドと同じ条件で、ex-situ法による予備硫化剤として使用できること、また、TMDなどの第3級メルカプタンと硫黄含有オレフィンを組み合わ

せることにより、KF 742-1.3 Q Co-Mo / アルミナ触媒のチオフェンHDS試験における活性の向上に効果的であることを明らかにしている。

ex-situ法による予備硫化剤として、ここに紹介する例に使用されている硫黄含有オレフィン、硫黄とテトラプロピレンの熱反応によって得られる。

ex-situ法による予備硫化剤として、この硫黄含有オレフィンとtert-ドデシルメルカプタンの混合物を用いて比較試験を行った。

試験の手順は、上に述べた、ポリスルフィドR-S_n-Rによるex-situでの予備硫化の試験(第V I部)およびポリスルフィドR-S_n-Rとtert-ドデシルメルカプタンの混合物によるex-situでの予備硫化の試験(第V I I部)で使用したものと同一手順を使用した。

10

V I I I . 1 硫黄とテトラプロピレンから含硫オレフィンの合成

高温槽で加熱した油を循環させるジャケットの付いたガラス反応器に攪拌機、温度計、ブローおよび冷却器を取り付け、窒素雰囲気下に、硫黄微粉末60gとテトラプロピレン(平均分子式がC₁₂H₂₄のプロピレンオリゴマー留分)300gを仕込んだ。攪拌しながら反応混合物を170℃に加熱し、同温度に4時間保持する。冷却後、均一な反応生成物(固体硫黄の沈殿は認められない)をロータリーエバポレーターに移し、油浴で100-105℃に加熱しながら20torrの減圧下に蒸留する。回収される82.5gの留出物は、クロマトグラフ分析により、テトラプロピレンに一致する。

フラスコ(boiler)に残留する暗色粗製物は、約23重量%の硫黄を含むオレフィンである。

20

V I I I . 2 硫黄含有オレフィンおよび硫黄含有オレフィンとtert-ドデシルメルカプタンとの混合物によるCo-Mo / アルミナ触媒のex-situでの予備硫化

V I I I . 2 . 1 Co-Mo / アルミナ触媒の含浸

硫黄含有オレフィンとの含浸

溶媒イソオクタンに硫黄を20重量%含む含浸溶液

硫黄含有オレフィン+tert-ドデシルメルカプタン混合物の含浸

第1混合物：硫黄を20重量%含む溶液

硫黄を含有するオレフィン：溶液中に全硫黄の75重量%の硫黄を含む。

TDM：溶液中に全硫黄の25重量%の硫黄を含む。

100への残量はイソオクタンからなる。

30

第2混合物：硫黄を19重量%含む溶液

硫黄を含有するオレフィン：溶液中に全硫黄の52重量%の硫黄を含む。

TDM：溶液中に全硫黄の48重量%の硫黄を含む。

含浸は同じ条件で行った：すなわち、KF 742-1.3 Q触媒30gを含浸溶液18mlと接触させる。室温で2時間接触させた後、ロータリーエバポレーターにより、溶媒を50℃で20torr(2.67kPa)の減圧下に真空蒸発させて除去する。触媒試料は、窒素雰囲気下で貯蔵した。

V I I I . 2 . 2 含浸させた触媒の熱活性化

熱活性化は、上述の試験に使用した手順に従い、同じやり方で行った。

すなわち、各試料(10g)を窒素雰囲気中で120℃に加熱し、そのまま、窒素を1.5l/hの流速で流しながら同温度に90分間保持し、それから同じ流速で窒素を流しながら135℃に2時間加熱した。触媒を冷却した後、試料を窒素雰囲気中に貯蔵した。

40

V I I I . 3 硫黄含有オレフィンによりex-situで予備硫化したCo-Mo / アルミナ触媒、および硫黄含有オレフィンとtert-ドデシルメルカプタンとの混合物によりex-situ法で予備硫化したCo-Mo / アルミナ触媒のチオフェンHDS活性試験

熱活性化した触媒試料は、比較試験のために確立され、触媒の活性を測定するためにすべての触媒に適用される手順に従って、HDS試験にかけられた(第I部)：

- アルゴン下で粉碎し、0.2-0.5mmにふるい分けする。

- 比較試験の場合と同じチオフェン転化率になるように決定された量の触媒を装填し、

50

- 比較試験の手順（第Ⅰ部）に従って、15%の H_2S を混合した水素下で触媒を最終硫化し、

- 比較試験の手順（第Ⅰ部）に従って、チオフェンHDS試験を行う。

さまざまな触媒試料についてHDS活性試験で得られた結果を次の表に示す。表には、チオフェンの転化速度が、触媒1kg当たりのチオフェンの転化速度kg/hの形で示してある。これらの値は、比較試験における比較基準触媒のRWA値を100とする相対重量活性度（RWA）に換算してある（第Ⅰ部）。

触媒試料	予備硫化 ex-situ		チオフェンのHDS	
	硫黄を含む オレフィン	TDM	転化速度 kg/h kg	RWA
No.20	100	-	4.67	104.3
No.21	75(%S)	25(%S)	4.98	111.3
No.22	52(%S)	48(%S)	5.47	122.2

10

20

フロントページの続き

審査官 西山 義之

(56)参考文献 米国特許第03840474(US,A)
欧州特許出願公開第00289211(EP,A1)

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