



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 B01J 23/85 // C10G 45/08, 49/04	A1	(11) 国際公開番号 WO99/19061 (43) 国際公開日 1999年4月22日(22.04.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04638 (22) 国際出願日 1998年10月14日(14.10.98) (30) 優先権データ 特願平9/295008 1997年10月14日(14.10.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 ジャパンエナジー (JAPAN ENERGY CORPORATION)[JP/JP] 〒105-0001 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 松下康一(MATSUSHITA, Koichi)[JP/JP] 〒335-8502 埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 株式会社 ジャパンエナジー内 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 川北喜十郎, 外(KAWAKITA, Kijuro et al.) 〒160-0022 東京都新宿区新宿五丁目1番15号 新宿MMビル Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CA, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: HYDROTREATING CATALYST FOR HEAVY OIL, CARRIER FOR THE CATALYST, AND PROCESS FOR THE PREPARATION OF THE CATALYST (54)発明の名称 重質油の水素化処理用触媒及び触媒担体並びに触媒の製造方法 (57) Abstract A hydrotreating catalyst for heavy oil, comprising an alumina carrier and both a Group 6 metal component and a Group 9 or 10 metal component supported on the carrier. The alumina carrier contains 0.5 to 20 wt.%(based on the catalyst) of silica, which is dispersed therein in the form of silica particles having a mean particle diameter of 0.05 to 1 µm. The catalyst has a pore diameter distribution of pore diameters of 600 Å or below and a median pore diameter of 70 Å to less than 150 Å. The catalyst exerts excellent desulfurization and denitrification characteristics for a long period when used in hydrotreating hydrometallized heavy oil.		

(57)要約

重質油の水素化処理用触媒は、アルミナ担体と、第6族金属成分と第9族または第10族金属成分とを担体に担持して含む。アルミナ担体は、触媒重量に対して0.5～20重量%のシリカを含む。シリカは担体中に平均粒径0.05～1 μm のシリカ部分として分散している。触媒は、直径が600 $\text{\AA}$ 以下の細孔の中央細孔径が70 $\text{\AA}$ 以上150 $\text{\AA}$ 未満である細孔径分布を持つ。水素化脱金属された重質油を水素化処理すると優れた脱硫特性及び脱窒素特性を長期間に渡って示す。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シエラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサウ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	ML マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MR モーリタニア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	MX メキシコ	VN ヴィエトナム
CH スイス	IN インド	NE ニジェール	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノルウェー	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CZ チェッコ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KR 韓国	RU ロシア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SD スーダン	
EE エストニア	LC セントルシア	SE スウェーデン	

明細書

重質油の水素化処理用触媒及び触媒担体並びに触媒の製造方法

技術分野

本発明は、重質油の水素化処理用触媒に関し、さらに詳細には、重質油を水素化処理して硫黄含有率および窒素含有率の低い生成油を効率的に得ることができ、しかもコークの生成による装置故障や活性劣化を低減することができる、重質油の水素化処理用触媒及びその製造触媒に関する。

背景技術

従来、重質油の水素化処理を行なう場合、高脱硫率、高脱金属率、高脱窒素率及び高分解率で重質油を精製することが望まれており、そのような場合は、比較的高い反応温度で処理することが効果的であることが知られている。ところが、高い反応温度で水素化処理を行なった場合には、スラッジが生成し、これがコークとして触媒上に付着するため、活性の低下をもたらすことになる。そのため、精製装置の長期安定的な運転ができなくなり、生産性が低下するという問題があった。これまで、重質油の水素化処理で生じるスラッジの生成を抑制する技術に関しては、数多く提案されているが、その効果が不十分であったり、重質油の処理量が低下したり、費用が増大する等の欠点があった。

一方、減圧軽油の水素化処理用触媒として、例えば、特公平4-46619号公報において、アルミナ水和物に平均粒径が10nm未満のシリカゾルを加えて混練してシリカ含有アルミナ担体を調製し、これに活性金属を担持した触媒が提案されている。特に、この公報によると、平均粒径が15nmのシリカゾルを用いた場合（比較例2）には、平均粒径が7nmのシリカゾル（実施例1及び2）を用いた場合並びに平均粒径が4nmのシリカゾル（実施例3）を用いた場合に比

べて脱硫活性が低いことが示されている。

ところで、シリカはアルミナに比べて酸性が強いのでシリカを含む触媒を、分子量の大きい重質油等の水素化処理用触媒に用いた場合には、重質油の分解性が高く、コークの生成が著しいために、触媒の急激な活性劣化が起こり、それにより触媒寿命が短くなると考えられていた。それゆえに、本発明者の知る限りにおいては、従来、シリカ含有アルミナ担体に活性成分を担持した触媒を、重質油の水素化処理に適用して長期間安定運転した例は存在しない。

本発明の目的は、高い脱硫活性と脱窒素活性を有することにより、硫黄含有率および窒素含有率の低い生成油を効率的に得ることができ、しかもコークの生成による装置故障や活性劣化を低減して運転時間の延長を可能とする水素化処理用触媒及び触媒担体並びにその触媒の製造方法を提供することにある。

本発明のさらなる目的は、重質油、特に50%留出温度が450℃以上の重質油の水素化処理において、長期間に渡って良好な脱硫活性と脱窒素活性を維持することができる新規な触媒担体及び触媒並びにその製造方法を提供することにある。

発明の開示

本発明の第1の態様に従えば、触媒担体に活性成分を担持させた触媒であって、下記a)～d)の特徴を備えた重質油の水素化処理用触媒が提供される。

- a) 触媒担体が、触媒重量に対して0.5～20重量%のシリカを含み；
- b) 該シリカが担体中に平均粒径0.05～1 μm のシリカ部分として分散されており；
- c) 前記活性成分が、第6族金属成分と、第9族または第10族金属成分とを

含み；

d) 窒素脱離法で測定した細孔分布において、直径が600 Å以下の細孔の中央細孔径が70 Å以上150 Å未満である。

前述のように減圧軽油の水素化処理用触媒の担体として、シリカを混合した担体が知られているものの、重質油の水素化処理にはシリカを混合したアルミナ担体は不適と考えられていた。しかしながら、本発明者の研究によると、担体中に平均粒径0.01～1 μmのシリカ部分を分散させることで、重質油の水素化処理用触媒の触媒寿命を延長することができ、特に、水素化脱金属された重質油を水素化処理すると優れた脱硫特性及び脱窒素特性を示すとともにそれらの特性を比較的長期間に渡って維持することができることが分かった。この理由については明確ではないが、発明者は以下のように考えている。一般に、重質油の分解反応によって生じたコークは触媒の細孔表面に堆積して活性成分の触媒機能を阻害する傾向がある。しかしながら、本発明の触媒では、シリカを所定の粒径で担体中に分散させたので細孔内でのコークの堆積が抑制されるのであろうと考えられる。

本発明の重質油の水素化処理用触媒において、前記シリカ部分の平均粒径が、0.1～0.8 μmであることが好ましい。また、前記細孔分布において、直径が600 Å以下の細孔の平均直径が80 Å以上100 Å未満であることが好ましい。本発明の触媒の水素化処理の対象は、特に、50%留出温度が450℃以上である重質油が好ましい。

本発明の第2の態様に従えば、水素化処理用触媒担体において、

前記担体の重量に対して0.5～25重量%のシリカを含み、該シリカが担体中に平均粒径0.05～1 μmのシリカ部分として分散されていることを特徴とする水素化処理用触媒担体が提供される。この触媒担体は、重質油の水素化処

理用触媒の担体として極めて好適である。

本発明の第3の態様に従えば、水素化処理用触媒の製造方法において、下記a)～d)の特徴を有する方法が提供される。

- a) アルミニウム水和酸化物および/またはアルミニウム水酸化物からなるアルミナ前駆体と、触媒重量に対して0.5～20重量%の平均粒径1 μ m以下のシリカとを混合し；
- b) 該アルミナ前駆体とシリカの混合物を、窒素脱離法で測定した細孔分布において、直径が600 Å以下の細孔の中央細孔径が70 Å以上150 Å未満となるような条件で混練及び焼成して担体を得；
- c) 得られた担体に第9族金属成分または第10族金属成分と、第6族金属成分とを担持する。

本発明の製造方法で製造された触媒は、重質油の水素化処理を行っても、コークが堆積しにくく、長期間に渡って良好な脱硫特性及び脱窒素特性を維持することができる。本発明の製造方法において、前記シリカの平均粒径が10～50 nmであることが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

本発明の触媒担体を構成するアルミナ前駆体は、アルミニウム水和酸化物および/またはアルミニウム水酸化物を用いることができる。水素化精製触媒に使用される擬ペーマイトなどのペーマイト構造を有するアルミニウム水和酸化物（アルミナ水和物）を主成分とするものが好適である。これらは、公知の硫酸アルミ法、塩化アルミ法、アルコール法等により作製でき、さらには市販品として容易に入手できる。アルミニウム水和酸化物の平均粒径は5 nm～1000 nm、特に、5 nm～200 nmであると、目的とする細孔分布が得やすい。

シリカは、市販のシリカを用いることができるが、平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下のものを用いなければ、分散性が十分でなく、添加効果が発現されない。平均粒径 $5\ \text{nm}$ ～ $200\ \text{nm}$ のシリカが好ましく、一層好ましくは平均粒径 $10\ \text{nm}$ ～ $50\ \text{nm}$ である。なお、このシリカは、アルミナ前駆体と混合するに当たっては、シリカゾルの形態で用いることが好ましく、酸性シリカや塩基性シリカを用いることができる。

本発明のシリカ部分の分散した担体は、アルミナ前駆体とシリカとを混合し、混練・焼成して調製することができる。具体例としては、アルミナ水和酸化物にシリカの所定量を配合し、十分に混練した後、成形し、常温～ 150°C で、好ましくは $100\sim 130^\circ\text{C}$ で乾燥した後、 $350\sim 800^\circ\text{C}$ で 0.5 時間以上、好ましくは、 $450\sim 600^\circ\text{C}$ で $0.5\sim 5$ 時間焼成することにより担体を調製できる。この場合、担体中のシリカ含量を 1 重量%以下とすると十分に高い水素化活性が得られず、一方、 25 重量%以上とすると、所望の触媒細孔構造が得られず、場合によっては成形さえ不可能となるとともに触媒強度も低下する。担体中のシリカ含量の一層好ましい範囲は、 $1\sim 20$ 重量%である。なお、触媒全体の重量を基準としたシリカ含量は、 $0.5\sim 20$ 重量%、特に、 $5\sim 15$ 重量%であることが好ましい。

本発明の触媒に用いられる活性金属は、周期律表第 6 族金属元素の少なくとも一種、特に好ましくはモリブデンまたはタングステンと、第 9 族または 10 族金属元素の少なくとも一種、特に好ましくはニッケルまたはコバルトのいずれかあるいはこの両元素とを含む。

これらの金属を担体に担持させるには、一般に行われている方法、すなわち上記担体に上記金属元素を含有する水溶液を含浸させることにより行うことができ、

次いで常温～150℃で、好ましくは100～130℃で乾燥した後、350～800℃にて0.5時間以上、好ましくは450～600℃で1～5時間焼成することにより調製できる。なお、この場合、第6族金属元素は、パラモリブデン酸アンモニウム、パラモリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、リンモリブデン酸、タングステン酸アンモニウム、タングステン酸、無水タングステン酸、リントングステン酸などの化合物の水溶液の形態で用いるとよい。また、第9族または10族金属元素は、ニッケルあるいはコバルトの硝酸塩、硫酸塩、塩化物、フッ化物、臭化物、酢酸塩、炭酸塩、リン酸塩などの水溶液の形態で用いられる。これらの金属元素の担持量は、脱硫及び脱窒素等の水素化精製活性の観点から、最終触媒組成物に対し、第6族金属元素は、その合計量として金属換算で3～15重量%、特に5～15重量%、第9族または10族金属元素は、その合計量として金属換算で0.5～5重量%、特に1～3重量%とすることが好ましい。なお、金属の担持は、アルミナ前駆体とシリカとを混合し、混練する過程で金属成分を添加して行うこともできる。

本発明の触媒物性としては、細孔分布を窒素脱離法で測定した場合、直径が600Å以下の細孔の中央細孔径が70Å以上150Å未満、より好ましくは、80Å以上100Å未満を有するもので、特に、中央細孔径の±20%内の細孔の容積が、直径が600Å以下の細孔容積の60%以上有するものが好ましい。中央細孔径が70Å未満のものは脱硫及び脱金属活性が低く、また150Å以上のものは脱硫活性及び脱窒素活性が低く、かつコークや原料油中のメタルの付着により触媒の劣化が速くなるためである。中央細孔径が80Å以上100Å未満であり、かつ、中央細孔径の±20%内の直径の細孔の容積が、直径が600Å以下の全細孔容積の60%以上を有するものであることが、高い脱硫活性が得られるので好ましい。なお、本発明の触媒は、窒素脱離法での測定が難しい直径600Åを超える細孔を持っていてもよい。

本発明の担体中には、平均粒径0.01～1μmのシリカ部分が分散している。

このシリカ部分は、担体断面をE P M Aなどにより組成分析することにより、金属成分として実質的にシリコンのみを含む領域として検出できる。粒径は、その分散した領域の代表的な長さとして測定できる。たとえば、分散した領域を円形に近似すれば、その直径から粒径を特定できる。0.05～1 μm の平均粒径が好ましく、特に好ましくは0.1～0.8 μm である。大きい粒径のシリカ部分が存在していないことが好ましく、具体的には、5 μm 以上の粒径部分に含まれるシリカ分が触媒全体の5重量%以下、特に1重量%以下であることが好ましい。また、本発明の担体は、通常、0.5～5 mm程度の円筒形、球状などに成形されて用いられる。

本発明の触媒は、50%留出温度が450℃以上である重質油、すなわち、原油、タールサンド、シェールオイルあるいは石炭液化油等を常圧蒸留または減圧蒸留することにより得られる各種の重質留分や残渣油、あるいはこれらの分解、異性化、改質、溶剤抽出等の処理を行った重質油等に広く適用される。特に、減圧残渣油、常圧残渣油などを脱金属触媒を用いて水素化脱金属した後の脱金属重質油に好適である。なお、この場合の脱金属触媒としては、アルミナ又はアルミナ-シリカ等からなる多孔質無機酸化物担体に周期律表第6族金属元素の少なくとも一種、特に好ましくはモリブデンを金属換算で1～8重量%担持させたものの、または第6族金属元素の少なくとも一種と第9族または10族金属元素の少なくとも一種、特に好ましくはモリブデンを金属換算で3～15重量%とニッケルおよび/またはコバルトを金属換算で1～5重量%担持させたものを用いると良い。

本発明の触媒を用いて重質油を水素化処理する場合の好ましい条件は、反応温度：300～450℃、水素分圧：約30～200 kg/cm^2 、液空間速度：約0.1～10 hr^{-1} 、水素対重質油の比：約100～4000 L/L 、より好ましくは、反応温度：350～420℃、水素分圧：約70～180 kg/cm^2 、液空間速度：約0.2～1.0 hr^{-1} 、水素対重質油の比：

約 500～1000L/L である。尚、一般に、この触媒は、炭化水素類を処理するに先立ち、硫化水素、二硫化炭素のような硫黄化合物を含有した炭化水素類で予備硫化した後に用いるとよい。

実施例

以下の実施例は本発明を具体的に説明するためのものであって、本発明の範囲を制限するものではない。

[触媒 A の調製]

アルミナ水和物（含水量 25 重量％）2.0 kg に 4.0 重量％濃度の硝酸水溶液 1 L とイオン交換水 250 ml を添加し、シリカ（日本化学社製；シリカドール 30 A、平均粒子径：17 nm）の 52 g（すなわち担体中のシリカ換算では 1 重量％）を添加し、混練物の含水量が成形可能な量になるようにイオン交換水を適時添加しながら混練を 120 分間行った。ここでアルミナ水和物は、擬ベーマイト粉を用い、原料粉体の粒径は BET 法により求めた比表面積から算出した。

次に押し出し成形機にて径 1/32 インチ（約 0.79 mm）の円柱状に成形した。成形されたペレットは 130℃で乾燥し、更に 600℃で 1 時間焼成して担体を得た。

上記担体に、モリブデン酸アンモニウムの水溶液及び硝酸ニッケルの水溶液を含浸した後、130℃で乾燥し、更に 550℃で 30 分間焼成して触媒 A を得た。含浸においては最終的に触媒が、モリブデン及びニッケルを金属重量でそれぞれ 8 重量％及び 2.2 重量％含有するように調整した。

[触媒 B の調製]

担体調製の混練工程において、1.9 kg のアルミナ水和物と 530 g のシリカ

(すなわち担体中のシリカ換算では 10 重量%) を用い、硝酸水溶液の濃度を 4.25 重量%とした以外は、上記触媒 A と同様の方法により触媒 B を調製した。

[触媒 C の調製]

担体調製の混練工程において、1.75 kg のアルミナ水和物と 1100 g のシリカ (すなわち担体中のシリカ換算では 20 重量%) を用い、硝酸水溶液の濃度を 4.5 重量%とした以外は、上記触媒 A と同様の方法により触媒 C を調製した。

[触媒 D の調製]

担体調製の混練工程において、2.0 kg のアルミナ水和物のみ用い、シリカを使用せず、硝酸水溶液の濃度を 3.75 重量%とした以外は、上記触媒 B と同様の方法により触媒 D を調製した。

[触媒 E の調製]

担体調製の混練工程において、1.9 kg のアルミナ水和物と 170 g のシリカ (日本シリカ工業社製; Nipsil LP、平均粒子径: $1.3\ \mu\text{m}$ 、すなわち担体中のシリカ換算では 10 重量%) を用い、硝酸水溶液の濃度を 4.25 重量%とした以外は、上記触媒 A と同様の方法により触媒 E を調製した。なお、触媒 A ~ D の調製に用いたシリカはシリカゾルを用いたのに対して触媒 E ではシリカゲルを用いた。

[触媒細孔構造の測定]

上記のように調製した触媒 A ~ E の細孔構造分布を窒素脱離法で測定した。結果を表 1 に示す。

表 1

触媒	A	B	C	D	E	F
担体中の SiO_2 (wt%)	1	10	20	0	10	—
原料 SiO_2 の 平均粒子径 (μm)	0.017	0.02	0.02	—	13	—
触媒中の SiO_2 の 平均粒子径 (μm)	0.5	0.5	0.8	—	5	—
平均細孔径 ($\text{\AA}$)	87	91	89	90	88	170
$\text{D } 50 \pm 20 \text{\AA}$ 細孔容積 (%)	7.8	7.4	7.4	7.5	7.4	—

[担体中のシリカ部分の測定]

上記触媒 A、B、C、E の断面の組成分析を EPMA で分析した。検出されたシリコン領域から求めたシリカ部分の平均粒径は触媒 A、B、C 及び E において、それぞれ $0.5 \mu\text{m}$ 、 $0.5 \mu\text{m}$ 、 $0.8 \mu\text{m}$ 、及び $5 \mu\text{m}$ であった。また、触媒 A、B 及び C において、粒径 $5 \mu\text{m}$ 以上のシリコン領域は観測されなかった。

[水素化脱硫の活性評価試験]

触媒 A、触媒 B 及び触媒 C (実施例 1) 及び触媒 D 及び触媒 E (比較例 1) について、中東系常圧残渣油を原料油に使用し水素化脱硫の活性評価を行なった。評価試験には固定床反応器を用い、水素化精製油の残留硫黄分 (重量%) を測定し、これらの値から求めた反応速度定数により触媒の相対活性評価を行なった。

原料油の性状を表 2 に、水素化精製反応の試験条件を表 3 の条件 1 にそれぞれ示す。また、触媒 A～E の 20 時間後及び 200 時間後の生成油中の硫黄分並びに脱硫の相対活性評価結果を表 4 に示す。なお、表 4 中、触媒 A、触媒 B 及び触媒 C を実施例 1 として表し、触媒 D 及び触媒 E 比較例 1 として表した。さらに、表 4 には、200 時間後のコークの堆積量を示した。コークの堆積量は、200

時間経過後にトルエンで触媒を洗浄した後の触媒重量から試験前の触媒重量を差し引くことにより求めた。

表 2

原料油	中東系常圧残渣油	中東系減圧残渣油
S p . G r . (15°C)	0 . 9 6 1	1 . 0 3 0
S (w t %)	3 . 3 3	5 . 7 1
N (w t %)	0 . 1 9	0 . 3 6
V (w t p p m)	3 2	1 1 7
N i (w t p p m)	9	5 1

表 3

	条件 1	条件 2
反応圧力 (k g / c m ²)	1 2 0	1 4 0
水素 / 原料油比 (L / L)	1 0 0 0	6 7 0
液空間速度 (h r ⁻¹)	1 . 0	0 . 3
反応温度 (°C)	3 8 0	3 8 0

表4

	実施例 1					
	触媒 A		触媒 B		触媒 C	
	20時間 後	200時間 後	20時間 後	200時間 後	20時間 後	200時間 後
残留硫黄分 (wt%) 相対脱硫活性	0.39 93	0.76 42	0.39 94	0.71 46	0.4 91	0.75 43
200時間後の コーク残量 (初期触媒 100g当り)	15.1g		15.4g		14.8g	

	比較例 1			
	触媒 D		触媒 E	
	20時間 後	200時間 後	20時間 後	200時間 後
残留硫黄分 (wt%) 相対脱硫活性	0.37 100	0.81 39	0.37 98	0.81 39
200時間後の コーク残量 (初期触媒 100g当り)	16.0g		16.4g	

表 4 の結果より、触媒 A～C は、触媒 D 及び E に比べて、200 時間後のコークの堆積が少ないことがわかる。また、触媒 A～C は、触媒 D 及び E に比べて、初期脱硫活性はわずかに低いものの、触媒活性の劣化が少ないことがわかる。

[脱金属触媒 F の調製]

アルミナ水和物（含水量 25 重量％）2 kg に 1 重量％濃度のアンモニア水溶液 1 l とイオン交換水 800 ml を添加し、混練物の含水量が成形可能な量になるようにイオン交換水を適時添加しながら、60 分混練を行った。

次に押し出し成形機にて径 1 / 20 インチ（1.27 mm）の円柱状に成形し、130℃で乾燥した後、600℃で 1 時間焼成して担体を得た。

上記担体にモリブデン酸アンモニウムの水溶液を含浸した後、130℃で乾燥し、更に 550℃で 30 分間焼成して触媒 F を得た。含浸においては最終的に触媒が、モリブデンを金属重量で 2.7 重量％含有するように調製した。

[水素化精製評価試験]

前段及び後段の固定床を備える固定床反応器を用意し、前段の触媒として触媒 F を用い、その後段の触媒として触媒 B（実施例）及び触媒 D（比較例）を用い、中東系減圧残渣油を原料油に使用して水素化精製評価を行なった。評価内容として、20 時間後及び 500 時間後の水素化精製油の残留硫黄分（重量％）及び残留窒素分（重量％）を測定し、これらの値から求めた反応速度定数により触媒の相対活性評価を行なった。また、生成油の性状分析として、比重（g/ml）、100℃における動粘度（cSt）及び残留炭素分（重量％）を測定した。

原料油の性状を表 2 に、水素化精製反応の試験条件を表 3 の条件 2 にそれぞれ示す。また、20 時間後及び 500 時間後の生成油中の残留硫黄分、残留窒素分

並びに残留金属分（V + Ni）、脱硫・脱窒素・脱金属の相対活性の評価結果及び生成油の比重、動粘度、残留炭素分並びに脱残炭率を表 5 に示す。また、表 5 に、20 時間後及び 500 時間後の 360℃以上の留分の分解率を併せて示す。

表 5

	実施例 3 (触媒 F + 触媒 B)		比較例 3 (触媒 F + 触媒 D)	
	20 時間後	500 時間後	20 時間後	500 時間後
残留硫黄分 (wt%)	0.75	1.13	0.81	1.29
相体脱硫活性	112	65	100	52
残留窒素分 (wt%)	0.21	0.24	0.21	0.31
相体脱窒素活性	100	80	100	25
残留金属分 (wtppm)	42	49	41	49
相体脱金属活性	99	90	100	88
比重 (15℃) (g/ml)	0.946	0.957	0.950	0.962
動粘度 (cSt)	45	58	40	54
CCR (wt%)	8.4	10.2	8.1	11.3
脱残炭率 (%)	60	51	61	46
360℃+ 留分分解率 (%)	8.05	7.85	7.24	6.94

表 5 の結果から、水素化脱金属処理工程を経た重質油に対して、シリカ含量が 10 重量%の担体を用いた触媒が、アルミナ 100 重量%の担体を用いた触媒と比較して、脱硫活性及び脱窒素活性がいずれも高く、しかも 500 時間後の触媒活性の劣化が少ないことがわかる。また、脱金属活性についても、実施例の触媒は比較例の従来型触媒よりも活性劣化が少ない。それゆえ、本発明の触媒を用いれば良質な性状の重質油を安定的に製造することができることがわかる。

さらに、実施例の触媒は360℃以上の重質留分の分解率が従来型の触媒よりも高いことにも注目すべきである。すなわち、本発明の触媒は、重質留分を比較的高い分解率で分解しつつも、分解したコークの堆積が少ないために良好な脱硫及び脱窒素特性を長期間に渡って維持できる。このことからすれば、本発明の触媒は、重質油の水素化処理において付加価値の高い中間留分をも副生することができるという利点もある。

以上の結果から、水素化脱金属処理を施した後、所定の粒径のシリカを10重量%含む担体に、周期律表第6族金属元素、第9族及び第10族金属元素を担持した触媒組成物は、重質油用の水素化精製触媒組成物として極めて優れており、特に長期にわたり安定的に性状の優れた精製された重質油を製造できることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明の触媒は高い水素化精製活性を有するため、重質油を効率よく水素化精製することができ、且つコークの生成が抑制されるため、触媒の寿命を長くでき、装置の運転時間を延長できるという格別の効果を奏する。また、本発明の触媒担体は、重質油の水素化処理用触媒の担体として極めて有用である。

請求の範囲

1. 触媒担体に活性成分を担持させた、重質油の水素化処理用触媒において、
前記担体が、触媒重量に対して0.5～20重量%のシリカを含み、該シリカが担体中に平均粒径0.05～1 μm のシリカ部分として分散されており、
前記活性成分が、第6族金属成分と、第9族または第10族金属成分とを含み、
窒素脱離法で測定した細孔分布において、直径が600 Å以下の細孔の中央細孔径が70 Å以上150 Å未満であることを特徴とする重質油の水素化処理用触媒。
2. 前記シリカ部分の平均粒径が、0.1～0.8 μm であることを特徴とする請求項1に記載の重質油の水素化処理用触媒。
3. 前記細孔分布において、直径が600 Å以下の細孔の平均直径が80 Å以上100 Å未満であることを特徴とする請求項1に記載の重質油の水素化処理用触媒。
4. 前記重質油の50%留出温度が450℃以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の重質油の水素化処理用触媒。
5. 前記重質油が予め脱金属処理されていることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の重質油の水素化処理用触媒。
6. 水素化処理用触媒担体において、
前記担体の重量に対して0.5～25重量%のシリカを含み、該シリカが担体中に平均粒径0.05～1 μm のシリカ部分として分散されていることを特徴とする水素化処理用触媒担体。

7. 前記シリカ部分の平均粒径が、 $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項6に記載の水素化処理用触媒担体。

8. 水素化処理用触媒の製造方法において、

アルミニウム水和酸化物および/またはアルミニウム水酸化物からなるアルミナ前駆体と、触媒重量に対して $0.5 \sim 20$ 重量%の平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下のシリカとを混合する工程と、

該アルミナ前駆体とシリカの混合物を、窒素脱離法で測定した細孔分布において、直径が $600 \text{ \AA}$ 以下の細孔の中央細孔径が $70 \text{ \AA}$ 以上 $150 \text{ \AA}$ 未満となるような条件で混練及び焼成して担体を得る工程と、

前記担体に第9族金属成分または第10族金属成分と、第6族金属成分とを担持する工程とを含むことを特徴とする水素化処理用触媒の製造方法。

9. 前記シリカの平均粒径が、 $10 \sim 50 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項8に記載の水素化処理用触媒の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04638

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ B01J23/85 // C10G45/08, C10G49/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ B01J23/85, C10G45/08, C10G49/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 4-46619, B (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 30 July, 1992 (30. 07. 92), Full text & JP, 60-187337, A	1-9
X	JP, 59-64571, A (Chiyoda Corp.), 12 April, 1984 (12. 04. 84), Claims ; page 4, upper left column, line 9 to upper right column, line 12 ; page 5, upper right column, line 10 to page 6, upper left column, line 9 & JP, 2-48509, B	1-9
A	JP, 49-27270, B (Universal Oil Products Co.), 16 July, 1974 (16. 07. 74), Claims & US, 3471399, A & CA, 874431, A & GB, 1220847, A & NL, 162570, B	1-9
A	JP, 53-17599, A (UOP Inc.), 17 February, 1978 (17. 02. 78), Claims & US, 3986978, A & DE, 2632948, A & FR, 2359641, A & GB, 1584366, A	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

*

Special categories of cited documents:

"A"

document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance

"E"

earlier document but published on or after the international filing date

"L"

document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)

"O"

document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means

"P"

document published prior to the international filing date but later than
the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority
date and not in conflict with the application but cited to understand
the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive step
when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such combination
being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 January, 1999 (12. 01. 99)Date of mailing of the international search report
26 January, 1999 (26. 01. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04638

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-180109, A (Cosmo Research Institute), 7 July, 1998 (07. 07. 98), Claims (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/04638

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

IntCl⁶ B 01 J 23/85, // C 10 G 45/08, C 10 G 49/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

IntCl⁶ B 01 J 23/85, C 10 G 45/08, C 10 G 49/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-1998

日本国登録実用新案公報 1994-1998

日本国実用新案掲載公報 1996-1998

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 4-46619, B(触媒化成工業株式会社)30.7月.1992(30.07.92)公報 全文&JP, 60-187337, A	1-9
X	JP, 59-64571, A(千代田化工建設株式会社)12.4月.1984(12.04.84)特 許請求の範囲、第4頁左上欄第9行-同頁右上欄第12行、第5頁右上欄 第10行-第6頁左上欄第9行&JP, 2-48509, B	1-9
A	JP, 49-27270, B(ユニバーサル・オイル・プロダクツ・カンパニー)16.7月.1974(16.07.7 4)特許請求の範囲&US, 3471399, A&CA, 874431, A&GB, 1220847, A&N L, 162570, B	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.01.99

国際調査報告の発送日

26.01.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 泰三

印

4D

9040

電話番号 03-3581-1101 内線 3422

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 53-17599, A(ユーオーピー・インコーポレーテッド) 17. 2月. 1978(17. 02. 78) 特許 請求の範囲 & US, 3986978, A & DE, 2632948, A & FR, 2359641, A & GB1584 366, A	1 - 9
A	JP, 10-180109, A(株式会社コスモ総合研究所) 7. 7月. 1998(07. 07. 98) 特 許請求の範囲 & ファミリーなし	1 - 9