(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2007 年11 月22 日 (22.11.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/132843 A1

(51) 国際特許分類:
C11C 3/12 (2006.01)
B01J 27/19 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
C07C 67/60 (2006.01)
C07C 69/30 (2006.01)
C07C 69/58 (2006.01)
C07C 69/602 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/059948

(22) 国際出願日: 2007 年5 月15 日 (15.05.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2006-138292 2006 年5 月17 日 (17.05.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本石油株式会社 (NIPPON OIL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058412 東京都港区西新橋一丁目３番１２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): 壱岐 英 (IKI, Hideshi) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町８番地新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP). 廣瀬 正典 (HIROSE, Masanori) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町８番地新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP). 小山 成 (KOYAMA, Akira) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町８番地新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP). 井口 靖敏 (IGUCHI, Yasutoshi) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町８番地新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA, Yoshiki et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座一丁目１０番６号銀座ファーストビル 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** HYDROREFINING PROCESS

(54) 発明の名称: 水素化精製方法

(57) **Abstract:** Disclosed is a hydrorefining process which is characterized in that an oil to be processed which contains an oxygen-containing hydrocarbon compound and a sulfur-containing hydrocarbon compound is brought into contact, in the presence of hydrogen, with a catalyst which contains a porous inorganic oxide containing two or more elements selected from aluminum, silicon, zirconium, boron, titanium and magnesium, and one or more metals selected from group 6A and group 8 elements of the periodic table and loaded on the porous inorganic oxide, at a hydrogen pressure of 2-13 MPa, at a liquid hourly space velocity of 0.1-3.0 h^{-1}, at a hydrogen/oil ratio of 150-1500 NL/L, and at a reaction temperature of 180-380°C.

(57) 要約: 本発明の水素化精製方法は、水素の存在下、含酸素炭化水素化合物及び含硫黄炭化水素化合物を含有する被処理油と、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、ホウ素、チタン及びマグネシウムから選ばれる２種以上の元素を含んで構成される多孔性無機酸化物並びに該多孔性無機酸化物に担持された周期律表第６Ａ族及び第８族の元素から選ばれる１種以上の金属を含有する触媒とを、水素圧力２～１３ＭＰａ、液空間速度０．１～３．０h^{-1}、水素油比１５０～１５００ＮＬ／Ｌ、反応温度１８０～３８０℃の条件下で接触させることを特徴とする。

WO 2007/132843 A1

明 細 書

水素化精製方法

技術分野

[0001] 本発明は、水素化精製方法に関し、より詳しくは、動植物油由来の油脂成分を含む被処理油の水素化精製方法に関する。

背景技術

[0002] 地球温暖化の防止対策として、バイオマスエネルギーの有効利用に注目が集まっている。バイオマスエネルギーの中でも植物由来のバイオマスエネルギーは、植物の成長過程で光合成により二酸化炭素から変換された炭化水素を有効利用できるため、ライフサイクルの観点からすると大気中の二酸化炭素の増加につながらない、いわゆる、カーボンニュートラルという性質を持つ。

[0003] このようなバイオマスエネルギーの利用は、輸送用燃料の分野においても種々検討がなされている。例えば、ディーゼル燃料として動植物油由来の燃料を使用できれば、ディーゼルエンジンの高いエネルギー効率との相乗効果により二酸化炭素の排出量削減において有効な役割を果たすと期待されている。動植物油を利用したディーゼル燃料としては、脂肪酸メチルエステル油(Fatty Acid Methyl Ester)が知られている。脂肪酸メチルエステル油は、動植物油の一般的な構造であるトリグリセリド構造に対し、アルカリ等によってメタノールとのエステル交換を行うことで製造されている。しかしながら、脂肪酸メチルエステル油を製造するプロセスにおいては、以下の特許文献1に記載されている通り、副生するグリセリンの処理が必要であったり、生成油の洗浄などにコストやエネルギーがかかったりすることが指摘されている。

特許文献1:特開2005－154647号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 動植物油由来の油脂成分やこれを原料として製造される燃料を使用するには、上記のような問題に加え、以下のような問題がある。すなわち、動植物油由来の油脂成分は、一般に分子中に酸素原子を有しているため、酸素分がエンジン材質に与える

悪影響が懸念されること、並びに、当該酸素分を極低濃度まで除去することが困難であることなどである。また、動植物油由来の油脂成分と石油系炭化水素留分とを混合して使用する場合には、従来の技術では、当該油脂成分中の酸素分及び石油系炭化水素留分中の硫黄分の両方を十分に低減化することできない。

[0005] そこで、本発明は、含酸素炭化水素化合物及び含硫黄炭化水素化合物を含有する被処理油を用いた場合に、酸素分及び硫黄分の両方が十分に低減された水素化精製油を得ることが可能な水素化精製方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するために、本発明は、水素の存在下、含酸素炭化水素化合物及び含硫黄炭化水素化合物を含有する被処理油と、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、ホウ素、チタン及びマグネシウムから選ばれる2種以上の元素を含んで構成される多孔性無機酸化物並びに該多孔性無機酸化物に担持された周期律表第6A族及び第8族の元素から選ばれる1種以上の金属を含有する触媒とを、水素圧力2～13MPa、液空間速度0．1～3．0h^{-1}、水素油比150～1500NL／L、反応温度180～380℃の条件下で接触させることを特徴とする水素化精製方法を提供する。

[0007] 本発明の水素化精製方法によれば、含酸素炭化水素化合物及び含硫黄炭化水素化合物を含有する被処理油と上記特定の触媒とを上記特定の条件下で接触させることによって、酸素分及び硫黄分が十分に低減された水素化精製油を経済的に極めて有効に得ることができる。

[0008] 本発明の水素化精製方法においては、被処理油の全量を基準として、酸素分の含有量が0．1～15質量％であり、硫黄分の含有量が1質量ppm～2質量％であることが好ましい。被処理油の酸素分及び硫黄分がそれぞれ上記の範囲内であると、安定した脱酸素活性を長期にわたって維持することができる。

[0009] また、本発明の水素化精製方法においては、バイオマスエネルギーの有効利用の点から、含酸素炭化水素化合物が動植物油に由来する油脂成分であることが好ましい。

[0010] また、原材料の加工に必要なエネルギーを低減できることから、含酸素炭化水素化合物に占めるトリグリセライド構造を有する化合物の割合は90モル％以上であること

が好ましい。

[0011] また、本発明の水素化精製方法に用いられる触媒は、窒素吸着BET法による細孔容積が0．30～0．85ml／gであり、平均細孔直径が5～11nmであり、全細孔容積に占める細孔直径3nm以下の細孔に由来する細孔容積の割合が35容量%以下であることが好ましい。

[0012] さらに、触媒を構成する多孔性無機酸化物はリン元素を含有することが好ましい。リンを含有する多孔性無機酸化物を用いることで、触媒の脱酸素活性を一層向上させることができる。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、含酸素炭化水素化合物及び含硫黄炭化水素化合物を含有する被処理油を用いた場合に、酸素分及び硫黄分の両方が十分に低減された水素化精製油を経済的に極めて有効に得ることが可能な水素化精製方法が提供される。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

[0015] 本発明においては、含酸素炭化水素化合物及び含硫黄炭化水素化合物を含有する被処理油が用いられる。含酸素炭化水素化合物としては、動植物油由来の油脂成分が好適である。ここで、本発明における油脂成分には、天然もしくは人工的に生産、製造される動植物油脂及び動植物油成分及び／又はこれらの油脂を由来して生産、製造される成分及びこれらの油脂製品の性能を維持、向上させる目的で添加される成分が包含される。

[0016] 動植物油に由来する油脂成分としては、例えば、牛脂、菜種油、大豆油、パーム油などが挙げられる。本発明においては動植物油に由来する油脂成分として、いかなる油脂を用いてもよく、これら油脂を使用した後の廃油でもよい。ただし、カーボンニュートラルの観点からは植物油脂が好ましく、脂肪酸アルキル鎖炭素数及びその反応性の観点から、菜種油、大豆油及びパーム油がより好ましい。なお、上記の油脂は1種を単独で又は2種以上を混合して用いてもよい。

[0017] 動植物油に由来する油脂成分は、一般に脂肪酸トリグリセリド構造を有しているが、その他の脂肪酸や脂肪酸メチルエステルなどのエステル体に加工されている油脂成

分を含んでいてもよい。ただし、植物油脂から脂肪酸や脂肪酸エステルを製造する際には二酸化炭素が発生するため、二酸化炭素の排出量を低減化する観点から、植物油脂としてトリグリセリド構造を有した成分が主体であることが好ましい。本発明においては、被処理油に含まれる含酸素炭化水素化合物に占めるトリグリセリド構造を有する化合物の割合が90モル%以上であることが好ましく、92モル%以上であることがより好ましく、95モル%以上であることが更に好ましい。

[0018] なお、被処理油は、含酸素炭化水素化合物として、上記の動植物油由来の油脂成分の他、プラスチックや溶剤等の化学品由来の化合物を含んでいてもよく、一酸化炭素と水素とからなる合成ガスを原料としたフィッシャートロプシュ反応を経由して得られる合成油を含んでいてもよい。

[0019] 被処理油に含まれる酸素分は、被処理油全量を基準として、好ましくは0．1～15質量%であり、より好ましくは1～15質量%、更に好ましくは3～14質量%、特に好ましくは5～13質量%である。酸素分の含有量が0．1質量%未満であると、脱酸素活性及び脱硫活性を安定的に維持することが困難となる傾向にある。他方、酸素分の含有量が15質量%を超えると、副生する水の処理に要する設備が必要となることや、水と触媒担体との相互作用が過度となり活性低下したり触媒強度が低下したりする。なお、酸素分の含有量は、一般的な元素分析装置で測定することができ、例えば、試料を白金炭素上で一酸化炭素に変換し、もしくは更に二酸化炭素に変換した後に熱伝導度検出器を用いて測定することができる。

[0020] また、被処理油に含まれる含硫黄炭化水素化合物は特に制限されないが、具体的には、スルフィド、ジスルフィド、ポリスルフィド、チオール、チオフェン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン及びこれらの誘導体などが挙げられる。被処理油に含まれる含硫黄炭化水素化合物は単一の化合物であってもよく、あるいは2種以上の混合物であってもよい。さらに、硫黄分を含有する石油系炭化水素留分を被処理油に混合してもよい。

[0021] 石油系炭化水素留分としては、一般的な石油精製工程で得られる留分を用いることができる。例えば、常圧蒸留装置や減圧蒸留装置から得られる所定の沸点範囲に相当する留分、あるいは、水素化脱硫装置、水素化分解装置、残油直接脱硫装置、

流動接触分解装置などから得られる、所定の沸点範囲に相当する留分を使用してもよい。なお、上記の各装置から得られる留分は1種を単独で又は2種以上を混合して用いてもよい。

[0022] 被処理油に含まれる硫黄分は、被処理油全量を基準として、好ましくは1質量ppm～1質量%であり、より好ましくは15質量ppm～0．5質量%、更に好ましくは30質量ppm～0．1質量%である。硫黄分の含有量が1質量ppm未満であると、脱酸素活性を安定的に維持することが困難となる傾向にある。他方、硫黄分の含有量が1質量%を超えると、水素化精製油に含まれる硫黄分含有量が増加する傾向にあり、ディーゼルエンジン等の燃料として用いる場合にエンジン排ガス浄化装置への悪影響が懸念される。なお、本発明における硫黄分は、JIS K 2541「硫黄分試験方法」又はASTM－5453に記載の方法に準拠して測定される硫黄分の質量含有量を意味する。

[0023] 含硫黄炭化水素化合物は、被処理油と予め混合してその混合物を水素化精製装置の反応器に導入してもよく、あるいは被処理油を反応器に導入する際に、反応器の前段において供給してもよい。

[0024] 本発明で用いられる被処理油は、沸点300℃以上の留分を含有することが好ましく、また、沸点700℃を超える重質な留分を含んでいないことが好ましい。沸点300℃以上の留分を含有しない被処理油を用いると、過度の分解によって十分な収率を得ることが困難となる傾向にある。他方、被処理油が沸点700℃を超える重質な留分を含む場合は、重質成分によって触媒における炭素の析出が促進され、活性が低下する傾向にある。なお、本発明における沸点は、JIS K 2254「蒸留試験方法」又はASTM－D86に記載の方法に準拠して測定される値である。

[0025] 本発明の水素化精製方法においては、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、ホウ素、チタン及びマグネシウムから選ばれる2種以上の元素を含んで構成される多孔性無機酸化物並びに該多孔性無機酸化物に担持された周期律表第6A族及び第8族の元素から選ばれる1種以上の金属を含有する触媒が用いられる。

[0026] 本発明で用いられる触媒の担体としては、上述のようにアルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、ホウ素、チタン及びマグネシウムから選ばれる2種以上を含んで構成される多孔性無機酸化物が用いられる。かかる多孔性無機酸化物としては、脱酸素活性及

び脱硫活性を一層向上できる点から、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、ホウ素、チタン及びマグネシウムから選ばれる2種以上であることが好ましく、アルミニウムと他の元素とを含む無機酸化物（酸化アルミニウムと他の酸化物との複合酸化物）が更に好ましい。

[0027] 多孔性無機酸化物が構成元素としてアルミニウムを含有する場合、アルミニウムの含有量は、多孔性無機酸化物全量を基準として、アルミナ換算で、好ましくは1～97質量%、より好ましくは10～97質量%、更に好ましくは20～95質量%である。アルミニウムの含有量がアルミナ換算で1質量%未満であると、担体酸性質などの物性が好適でなく、十分な脱酸素活性及び脱硫活性が発揮されない傾向にある。他方、アルミニウムの含有量がアルミナ換算で97質量%を超えると、触媒表面積が不十分となり、活性が低下する傾向にある。

[0028] アルミニウム以外の担体構成元素である、ケイ素、ジルコニウム、ホウ素、チタン及びマグネシウムを担体に導入する方法は特に制限されず、これらの元素を含有する溶液などを原料として用いればよい。例えば、ケイ素については、ケイ素、水ガラス、シリカゾルなど、ホウ素についてはホウ酸など、リンについては、リン酸やリン酸のアルカリ金属塩など、チタンについては硫化チタン、四塩化チタンや各種アルコキサイド塩など、ジルコニウムについては硫酸ジルコニウムや各種アルコキサイド塩などを用いることができる。

[0029] さらに、多孔性無機酸化物は、構成元素としてリンを含有することが好ましい。リンの含有量は、多孔性無機酸化物全量を基準として、好ましくは0．1～10質量%、より好ましくは0．5～7質量%、更に好ましくは2～6質量%である。リンの含有量が0．1質量%未満の場合には十分な脱酸素活性及び脱硫活性が発揮されない傾向にあり、また、10質量%を超えると過度の分解が進行して水素化精製油の収率が低下する恐れがある。

[0030] 上記の酸化アルミニウム以外の担体構成成分の原料は、担体の焼成より前の工程において添加することが好ましい。例えば、アルミニウム水溶液に予め上記原料を添加した後、これらの構成成分を含む水酸化アルミニウムゲルを調製してもよく、調合した水酸化アルミニウムゲルに対して上記原料を添加してもよい。あるいは、市販の酸

化アルミニウム中間体やベーマイトパウダーに水もしくは酸性水溶液を添加して混練する工程において上記原料を添加してもよいが、水酸化アルミニウムゲルを調合する段階で共存させることがより好ましい。酸化アルミニウム以外の担体構成成分の効果発現機構は必ずしも解明されたわけではないが、アルミニウムと複合的な酸化物状態を形成していると推察され、このことが担体表面積の増加や活性金属との相互作用を生じることにより、活性に影響を及ぼしていると考えられる。

[0031] 担体としての上記多孔性無機酸化物には、周期律表第6A族及び第8族の元素から選ばれる1種以上の金属が担持される。これらの金属の中でも、コバルト、モリブデン、ニッケル及びタングステンから選ばれる2種以上の金属を組み合わせて用いることが好ましい。好適な組み合せとしては、例えば、コバルトーモリブデン、ニッケルーモリブデン、ニッケルーコバルトーモリブデン、ニッケルータングステンが挙げられる。これらのうち、ニッケルーモリブデン、ニッケルーコバルトーモリブデン及びニッケルータングステンの組み合せがより好ましい。水素化精製に際しては、これらの金属を硫化物の状態に転換して使用する。

[0032] 触媒質量を基準とする活性金属の含有量としては、タングステン及びモリブデンの合計担持量の範囲は、酸化物換算で12～35質量%が好ましく、15～30質量がより好ましい。タングステン及びモリブデンの合計担持量が12質量%未満であると、活性点が少なくなり、十分な活性が得られなくなる傾向がある。他方、35質量%を越えると、金属が効果的に分散せず、十分な活性が得られなくなる傾向がある。コバルト及びニッケルの合計担持量の範囲は、酸化物換算で1．0～15質量%が好ましく、1．5～12質量がより好ましい。コバルト及びニッケルの合計担持量が1．0質量%未満であると、十分な助触媒効果が得られず、活性が低下する傾向がある。他方、15質量%を越えると、金属が効果的に分散せず、十分な活性が得られなくなる傾向がある。

[0033] これらの活性金属を触媒に含有させる方法は特に限定されず、通常の脱硫触媒を製造する際に適用される公知の方法を用いることができる。通常、活性金属の塩を含む溶液を触媒担体に含浸する方法が好ましく採用される。また、平衡吸着法、Pore－filling法、Incipient－wetness法なども好ましく採用される。例えば、Pore－filling法は、担体の細孔容積を予め測定しておき、これと同じ容積の金属塩溶液を含浸

する方法である。なお、含浸方法は特に限定されるものではなく、金属担持量や触媒担体の物性に応じて適当な方法で含浸することができる。

[0034] 本発明において、使用する水素化精製触媒の種類数は特に限定されない。例えば、一種類の触媒を単独で使用してもよく、活性金属種や担体構成成分の異なる触媒を複数使用してもよい。異なる触媒を複数使用する場合の好適な組み合せとしては、例えば、ニッケルーモリブデンを含有する触媒の後段にコバルトーモリブデンを含有する触媒、ニッケルーモリブデンを含有する触媒の後段にニッケルーコバルトーモリブデンを含有する触媒、ニッケルータングステンを含有する触媒の後段にニッケルーコバルトーモリブデンを含有する触媒、ニッケルーコバルトーモリブデンを含有する触媒の後段にコバルトーモリブデンを含有する触媒を用いることが挙げられる。これらの組み合せの前段及び／又は後段にニッケルーモリブデン触媒を更に組み合せてもよい。

[0035] 担体成分が異なる複数の触媒を組み合せる場合には、例えば、担体の総質量を基準として酸化アルミニウムの含有量が30質量%以上であり且つ80質量%未満の触媒の後段に、酸化アルミニウムの含有量が80～99質量%の範囲にある触媒を用いればよい。

[0036] さらに、水素化精製触媒以外に、必要に応じて被処理油に随伴して流入するスケール分をトラップしたり触媒床の区切り部分で水素化精製触媒を支持したりする目的でガード触媒、脱金属触媒、不活性充填物を用いてもよい。なお、これらは単独又は組み合せて用いることができる。

[0037] 本発明で用いられる上記触媒の窒素吸着BET法による細孔容積は、0．30～0．85ml／gであることが好ましく、0．45～0．80ml／gであることがより好ましい。当該細孔容積が0．30ml／gに満たない場合は担持される金属の分散性が不十分となり、活性点が検証する懸念がある。また、当該細孔容積が0．85ml／gを超えると、触媒強度が不十分となり、使用中に触媒が粉化、破砕するおそれがある。

[0038] また、上記測定方法によって求められる触媒の平均細孔直径は、5～11nmであることが好ましく、6～9nmであることがより好ましい。平均細孔直径が5nm未満であると、反応基質が細孔内に十分に拡散せず、反応性が低下するおそれがある。また、

平均細孔直径が11nmを超えると、細孔表面積が低下し、活性が不十分となるおそれがある。

[0039] さらに、上記触媒においては、有効な触媒細孔を維持し、十分な活性を発揮させるために、全細孔容積に占める細孔直径3nm以下の細孔に由来する細孔容積の割合が35容量%以下であることが好ましい。

[0040] 本発明においては、上記触媒のうちの1種類を単独で使用してもよく、活性金属種や担体構成成分の異なる触媒を複数組み合わせて使用してもよい。複数種の触媒を使用する場合の好適な組み合せとしては、例えば、ニッケルーモリブデンを含有する触媒の後段にコバルトーモリブデンを含有する触媒、ニッケルーモリブデンを含有する触媒の後段にニッケルーコバルトーモリブデンを含有する触媒、ニッケルータングステンを含有する触媒の後段にニッケルーコバルトーモリブデンを含有する触媒、ニッケルーコバルトーモリブデンを含有する触媒の後段にコバルトーモリブデンを含有する触媒を用いることが挙げられる。これらの組み合せの前段及び／又は後段にニッケルーモリブデン触媒を更に組み合せてもよい。

[0041] さらに、上記の触媒（水素化精製触媒）以外に、必要に応じて被処理油に随伴して流入するスケール分をトラップしたり触媒床の区切り部分で水素化精製触媒を支持したりする目的でガード触媒、脱金属触媒、不活性充填物を用いてもよい。なお、これらは単独又は組み合せて用いることができる。

[0042] 水素の存在下で上記の被処理油と触媒とを接触させる際の条件は、水素圧力2～13MPa、液空間速度（LHSV）0．1～3．0h^{-1}、水素油比（水素／油比）150～1500NL／Lであり、好ましくは、水素圧力4．5～12MPa、液空間速度0．3～1．5h^{-1}、水素油比380～1200NL／Lであることがより好ましく、水素圧力6～15MPa、空間速度0．3～1．5h^{-1}、水素油比350～1000NL／Lであることが更に好ましい。これらの条件はいずれも反応活性を左右する因子であり、例えば水素圧力及び水素油比が上記の下限値に満たない場合には、反応性が低下したり活性が急速に低下したりする傾向がある。他方、水素圧力及び水素油比が上記の上限値を超える場合には、圧縮機等の過大な設備投資が必要となる傾向がある。また、液空間速度は低いほど反応に有利な傾向にあるが、上記の下限値未満の場合は、極めて大きな内容積

の反応器が必要となり過大な設備投資が必要となる傾向があり、他方、液空間速度が上記の上限値を超える場合は、反応が十分に進行しなくなる傾向がある。

[0043] 反応器の形式としては、固定床方式を採用することができる。すなわち、水素は被処理油に対して向流又は並流のいずれの形式を採用することができる。また、複数の反応器を用いて、向流、並流を組み合せた形式としてもよい。一般的な形式としては、ダウンフローであり、気液双並流形式を採用することができる。また、反応器は単独又は複数を組み合せてもよく、一つの反応器内部を複数の触媒床に区分した構造を採用してもよい。

[0044] 反応器内で水素化精製された水素化精製油は気液分離工程や精留工程等を経て所定の留分を含有する水素化精製油に分画される。例えば、軽油留分や残さ留分に分画される。さらに必要に応じてガス、ナフサ留分、灯油留分を分画することもある。生成するこのような軽質炭化水素留分の一部を水蒸気改質装置において改質することにより水素を製造することができる。このようにして製造された水素は、水蒸気改質に用いた原料がバイオマス由来炭化水素であることから、カーボンニュートラルという特徴を有しており、環境への負荷を低減することができる。なお、被処理油に含まれている酸素分や硫黄分の反応に伴って水、一酸化炭素、二酸化炭素、硫化水素などが発生する可能性があるが、複数の反応器の間や生成物回収工程に気液分離設備やその他の副生ガス除去装置を設置してもよい。

[0045] 水素ガスは加熱炉を通過前もしくは通過後の被処理油に随伴させて最初の反応器の入口から導入することが一般的であるが、これとは別に、反応器内の温度を制御するとともに、反応器内全体にわたって水素圧力を維持する目的で触媒床の間や複数の反応器の間から水素ガスを導入してもよい。このようにして導入される水素を一般にクエンチ水素と呼ぶ。被処理油に随伴して導入する水素ガスに対するクエンチ水素の割合は、10～60容量%であることが好ましく、15～50容量%であることがより好ましい。クエンチ水素の割合が10容量未満であると後段の反応部位での反応が十分に進行しない傾向があり、クエンチ水素の割合が60容積%を超えると反応器入口付近での反応が十分に進行しない傾向がある。

[0046] 本発明によって製造される水素化精製油を軽油留分基材として用いる場合は、少

なくとも260～300℃の沸点を有する留分を含有し、硫黄分の含有量が15質量ppm以下であり且つ酸素分の含有量0．5質量％以下であることが好ましく、硫黄分の含有量が12質量ppm以下であり且つ酸素分の含有量0．3質量％以下であることがより好ましい。硫黄分及び酸素分が上記の上限値を超える場合、ディーゼルエンジンの排出ガス処理装置で使用されるフィルターや触媒、さらにエンジンその他の材質に影響を及ぼす恐れがある。

[0047] 本発明によって製造される水素化精製油は、特にディーゼル軽油や重油基材として好適に用いることができる。水素化精製油は単独でディーゼル軽油や重油基材として用いてもよいが、他の基材などの成分を混合したディーゼル軽油又は重質基材として用いることができる。他の基材としては、一般的な石油精製工程で得られる軽油留分及び／又は灯油留分、本発明の水素化精製方法で得られる残さ留分を混合することもできる。さらに、水素と一酸化炭素から構成される、いわゆる合成ガスを原料とし、フィッシャートロプシュ反応などを経由して得られる合成軽油もしくは合成灯油を混合することができる。これらの合成軽油や合成灯油は芳香族分をほとんど含有せず、飽和炭化水素を主成分とし、セタン価が高いことが特徴である。なお、合成ガスの製造方法としては公知の方法を用いることができ、特に限定されるものではない。

[0048] 本発明の水素化精製方法で得られる残さ留分は、硫黄分の含有量が0．1質量％以下であり、酸素分の含有量が1質量％以下であり、低硫黄重質基材として使用することができる。また、当該残さ留分は、接触分解用原料油として好適である。このように低硫黄レベルの残さ留分を接触分解装置に供することにより、硫黄分の少ないガソリン基材やその他燃料油基材を製造することができる。さらに、当該残さ留分は、水素化分解用原料油として用いることもできる。このような残さ留分を水素化分解装置に供することにより、分解活性の向上や生成油各留分性状の高品質化を達成することができる。

実施例

[0049] 以下、実施例及び比較例に基づき本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

[0050] (触媒の調製)

＜触媒A＞

濃度5質量%のアルミン酸ナトリウム水溶液3000gに水ガラス3号18．0gを加え、65℃に保温した容器に入れた。他方、65℃に保温した別の容器において濃度2．5質量%の硫酸アルミニウム水溶液3000gにリン酸(濃度85%)6．0gを加えた溶液を調製し、これに前述のアルミン酸ナトリウムを含む水溶液を滴下した。混合溶液のpHが7．0になる時点を終点とし、得られたスラリー状の生成物をフィルターに通して濾取し、ケーキ状のスラリーを得た。

[0051] ケーキ状のスラリーを還流冷却器を取り付けた容器に移し、蒸留水150mlと27%アンモニア水溶液10gを加え、75℃で20時間加熱攪拌した。該スラリーを混練装置に入れ、80℃以上に加熱し水分を除去しながら混練し、粘土状の混練物を得た。得られた混練物を押出し成形機によって直径1．5mmシリンダーの形状に押し出し、110℃で1時間乾燥した後、550℃で焼成し、成形担体を得た。

[0052] 得られた成形担体50gをナス型フラスコに入れ、ロータリーエバポレーターで脱気しながら三酸化モリブデン17．3g、硝酸ニッケル(II)6水和物13．2g、リン酸(濃度85%)3．9g及びリンゴ酸4．0gを含む含浸溶液をフラスコ内に注入した。含浸した試料は120℃で1時間乾燥した後、550℃で焼成し、触媒Aを得た。調製した触媒Aの物性を表1に示す。

[0053] ＜触媒B＞

濃度5質量%のアルミン酸ナトリウム水溶液3000gを65℃に保温した容器に入れた。他方、65℃に保温した別の容器において濃度2．5質量%の硫酸アルミニウム水溶液3000gを調製し、これに前述のアルミン酸ナトリウム水溶液を滴下した。混合溶液のpHが7．0になる時点を終点とし、得られたスラリー状生成物をフィルターに通して濾取し、ケーキ状のスラリーを得た。

[0054] ケーキ状スラリーを還流冷却器を取り付けた容器に移し、蒸留水150mlと27%アンモニア水溶液10gを加え、75℃で10時間加熱撹拌した。該スラリーを混練装置に入れ、80℃以上に加熱し水分を除去しながら混練し、粘土状の混練物を得た。得られた混練物を押出し成形機によって直径1．5mmシリンダーの形状に押し出し、110℃

で1時間乾燥した後、550℃で焼成し、成形担体を得た。

[0055] 得られた成形担体50gをナス型フラスコに入れ、ロータリーエバポレーターで脱気しながら三酸化モリブデン17．3g、硝酸ニッケル(II)6水和物13．2g、リン酸(濃度85％)3．9g及びリンゴ酸4．0gを含む含浸溶液をフラスコ内に注入した。含浸した試料は120℃で1時間乾燥した後、550℃で焼成し、触媒Bを得た。調製した触媒Bの物性を表1に示す。

[0056] [表1]

	触媒A	触媒B
Al_2O_3含有量(質量%,担体質量基準)	91.2	100
SiO_2含有量(質量%,担体質量基準)	4.8	-
P_2O_5含有量(質量%,担体質量基準)	4.0	-
MoO_3含有量(質量%,触媒質量基準)	24.0	24.0
NiO 含有量(質量%,触媒質量基準)	2.6	2.5
P_2O_5含有量(質量%,触媒質量基準)	4.0	4.0
細孔容積(ml/g)	0.75	0.47
平均細孔直径(nm)	7.0	5.2
全細孔容積に占める細孔直径 3nm 以下の細孔に由来する細孔容積の割合(容量%)	22	39

[0057] (実施例1)

触媒A(50ml)を充填した第一反応管(内径20mm)と、同じく触媒A(50ml)を充填した第二反応管(内径20mm)を直列に固定床流通式反応装置に取り付けた。その後、ジメチルジサルファイドを加えた直留軽油(硫黄分3質量%)を用いて触媒層平均温度300℃、水素分圧6MPa、液空間速度$1h^{-1}$、水素／油比200NL／Lの条件下で、4時間触媒の予備硫化を行った。

[0058] 予備硫化後、パーム油にジメチルサルファイドを添加して被処理油中の硫黄分含有量を51質量ppmに調製した被処理油を用いて、水素化精製を行った。被処理油の15℃密度は0．916g／ml、酸素分含有量は11．4質量%であった。また、水素化精製の条件は、第一及び第二反応管の反応温度を280℃、圧力を10MPa、液空間速度を0．$6h^{-1}$とした。なお、第一反応管と第二反応管の間で導入する水素ガスの容量比率(クエンチ水素比率)は全導入水素の20容量%とし、導入した全水素によって求めた水素／油比を500NL／Lとした。得られた結果を表2に示す。

[0059] （比較例1）

触媒Aの代わりに触媒Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして水素化精製を行った。得られた結果を表2に示す。

[0060] （比較例2）

水素化精製の際に第一及び第二反応管の反応温度を160℃としたこと以外は実施例1と同様にして水素化精製を行った。得られた結果を表2に示す。

[0061] 水素化精製の際に第一及び第二反応管の反応温度を410℃としたこと以外は実施例1と同様にして水素化精製を行った。得られた結果を表2に示す。

[0062] [表2]

		実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
触媒		触媒 A	触媒 B	触媒 A	触媒 A
酸素分（質量%、水素化精製油全量基準）		<0.2	0.8	1.6	<0.2
硫黄分（質量 ppm、水素化精製油全量基準）		<1	<1	8	6
収率（質量%、原料油基準）	C1-C4（沸点 80℃以下の留分）	2.2	1.9	1.7	3.0
	ナフサ（沸点 80～135℃の留分）	0.0	0.0	0.0	7.5
	灯油（沸点 135～250℃の留分）	0.0	0.0	0.0	9.0
	軽油（沸点 250～350℃の留分）	82.6	80.2	79.2	65.3

請求の範囲

[1] 水素の存在下、

含酸素炭化水素化合物及び含硫黄炭化水素化合物を含有する被処理油と、

アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、ホウ素、チタン及びマグネシウムから選ばれる2種以上の元素を含んで構成される多孔性無機酸化物並びに該多孔性無機酸化物に担持された周期律表第6A族及び第8族の元素から選ばれる1種以上の金属を含有する触媒とを、

水素圧力2～13MPa、液空間速度0．1～3．0h^{-1}、水素油比150～1500NL／L、反応温度180～380℃の条件下で接触させることを特徴とする水素化精製方法。

[2] 前記被処理油の全量を基準として、酸素分の含有量が0．1～15質量％であり、硫黄分の含有量が1質量ppm～1質量％であることを特徴とする、請求項1に記載の水素化精製方法。

[3] 前記含酸素炭化水素化合物が動植物油に由来する油脂成分であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の水素化精製方法。

[4] 前記含酸素炭化水素化合物に占めるトリグリセライド構造を有する化合物の割合が90モル％以上であることを特徴とする、請求項1～3のうちのいずれか1項に記載の水素化精製方法。

[5] 前記触媒において、窒素吸着BET法による細孔容積が0．30～0．85ml／gであり、平均細孔直径が5～11nmであり、全細孔容積に占める細孔直径3nm以下の細孔に由来する細孔容積の割合が35容量％以下であることを特徴とする、請求項1～4のうちのいずれか1項に記載の水素化精製方法。

[6] 前記多孔性無機酸化物がリン元素を含有することを特徴とする、請求項1～5のうちのいずれか1項に記載の水素化精製方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/059948

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C11C3/12(2006.01)i, *B01J27/19*(2006.01)i, *B01J35/10*(2006.01)i, *C07C67/60*(2006.01)i, *C07C69/30*(2006.01)i, *C07C69/58*(2006.01)i, *C07C69/602*(2006.01)i
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)
C11C3/12, B01J27/19, B01J35/10, C07C67/60, C07C69/30, C07C69/58, C07C69/602

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JST7580(JDream2), JSTPlus(JDream2)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-57286 A (Kao Corp.), 01 March, 1994 (01.03.94), Claims; Par. No. [0015]; Par. No. [0022], table 1; Par. No. [0024] & US 5254705 A	1-4
A	BALDAUF et al.PROCESSING OF RAPE OIL IN MINERAL OIL REFINERIES, BIOMASS FOR ENERGY,INDUSTRY AND ENVIRONMENT,1992,p.831-835	1-6
A	ABRAHAM et al.Removal of Sulfur Compounds from Canola Oil,Journal of the American Oil Chemists' Society,1988,65(3),p.392-395	1-6

☐ 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 application or patent 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	Date of mailing of the international search report
09 July, 2007 (09.07.07)	17 July, 2007 (17.07.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０５９９４８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C11C3/12(2006.01)i, B01J27/19(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, C07C67/60(2006.01)i, C07C69/30(2006.01)i, C07C69/58(2006.01)i, C07C69/602(2006.01)i

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））

Int.Cl.　C11C3/12, B01J27/19, B01J35/10, C07C67/60, C07C69/30, C07C69/58, C07C69/602

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７年

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）

JST7580(JDream2), JSTPlus(JDream2)

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 6-57286 A(花王株式会社) 1994.03.01,特許請求の範囲,【0015】段落,【0022】段落【表１】,【0024】段落&US 5254705 A	1-4
A	BALDAUF et al.PROCESSING OF RAPE OIL IN MINERAL OIL REFINERIES, BIOMASS FOR ENERGY,INDUSTRY AND ENVIRONMENT,1992,p.831-835	1-6
A	ABRAHAM et al.Removal of Sulfur Compounds from Canola Oil,Journal of the American Oil Chemists' Society,1988,65(3),p.392-395	1-6

☐　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	国際調査報告の発送日
０９．０７．２００７	１７．０７．２００７

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）		
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	近藤　政克	４Ｖ	９７３４
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３		