(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3855090号
(P3855090)
(45)発行日　平成18年12月6日(2006.12.6)　(24)登録日　平成18年9月22日(2006.9.22)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 37/20	(2006.01)	B01J	37/20	
B01J 23/88	(2006.01)	B01J	23/88	M

請求項の数 9　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平7-260388
(22)出願日　平成7年10月6日(1995.10.6)
(65)公開番号　特開平8-173824
(43)公開日　平成8年7月9日(1996.7.9)
審査請求日　平成14年10月4日(2002.10.4)
(31)優先権主張番号　9412096
(32)優先日　平成6年10月7日(1994.10.7)
(33)優先権主張国　フランス(FR)

(73)特許権者　591054990
ウールカ，ウーロペエンヌ・ド・ルトレトマン・ド・カタリズール
フランス国ラ・ヴールト・シュール・ローヌ（０７８００）・ケ・ジャン・ジョーレ・ベー・ペー・４５（無番地）
(74)代理人　100060874
弁理士　岸本　瑛之助
(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】炭化水素処理用触媒の現場外での予備処理方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
アルミナまたは活性化されたアルミナをベースとする担体と、コバルト、モリブデン、ニッケルおよびタングステンから構成される群から選ばれる少なくとも１つの金属とを含む触媒の現場外での予備処理方法であって、
該方法は、
・少なくとも一つの溶媒および／またはオレフィン型の炭素結合を含む少なくとも一つの成分の存在下、少なくとも１つの硫化剤を触媒中に現場外で組込むこと、
・硫化剤を組込んだ触媒を温度２５０～６００℃で純粋または希釈水素で現場外で処理すること、
・触媒を不動態化すること
からなり、
該方法は、触媒中に組込まれた硫黄の量が、触媒の活性元素を予備硫化してMoS_2、Co_9S_8、WS_2およびNi_3S_2から構成される群から選ばれる少なくとも１つの硫化物を得るのに必要な化学理論量の８０～１１０％に相当すること、硫化剤を組込んだ触媒を純粋水素または希釈水素で処理すること、および、水素処理された触媒を空気または酸素含有気体で掃気することによって同触媒を不動態化すること
を特徴とする触媒の現場外での予備処理方法。
【請求項２】
硫化剤の組込みの際の温度が０～２００℃である請求項１による方法。

【請求項３】
ａ．少なくとも一つの溶媒および／またはオレフィン型の炭素結合を含む少なくとも一つの成分の存在下、少なくとも一つの硫化剤を触媒中に現場外で３０～２００℃で組込む、
ｂ．水素の不在下、触媒の熱処理を現場外で行なう、
ｃ．純粋または希釈水素の存在下、１５０～７００℃で触媒を現場外で処理する、ｄ．常温まで触媒を冷却し、ついで該触媒を不活性ガス流下に放置する、
ｅ．まず（酸素容積で表示される）濃度１０％より低い希釈酸素、ついで空気による触媒の掃気を現場外で行なう、
請求項１または２による方法。
【請求項４】
硫化剤および水素による処理の最初の二工程が同時に行なわれる、請求項１による方法。
【請求項５】
硫化剤は、硫黄元素、有機多硫化物、硫化水素、メルカプタン、二硫化炭素、スルフィド、ジスルフィドおよびチオフェン化合物からなる群から選ばれる、請求項１～４のいずれか１項による方法。
【請求項６】
硫化剤は、硫黄元素、有機多硫化物、ジメチルスルフィドおよびジメチルジスルフィドからなる群から選ばれる、請求項５による方法。
【請求項７】
溶媒はホワイトスピリットである、請求項２～６のいずれか１項による方法。
【請求項８】
成分はオレフィン系炭化水素である、請求項２～６のいずれか１項による方法。
【請求項９】
請求項１～８のいずれか１項によって処理された触媒の水素化処理での使用。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、最初に触媒の現場外での予備硫化を含む、炭化水素水素化転換用触媒の予備処理方法または活性化方法に関する。しかしながら、触媒は、炭化水素転換用反応器内で水素下、直接的に活性化される代わりに、水素の存在下で現場外(ex situ) で活性化され、ついで搬送される前に常に現場外で空気に再び付されて、ついで炭化水素転換用反応器内に充填される。
【０００２】
従って、本発明は、現場外で下記を含む方法によって触媒の予備処理を行なうことにある：すなわち、
・硫化剤を触媒中に組込むこと、
・１５０～７００℃で水素によって触媒を処理すること、
・触媒を空気に付すこと。
【０００３】
本発明による触媒は、例えば、アルミナ型または（フッ素、塩素、臭素およびケイ素で）活性化されたアルミナ担体あるいは少なくとも一つの金属酸化物または酸化メタロイド（酸化マグネシウム、シリカ、シリカ－アルミナ、シリカ－酸化マグネシウム、粘土、木炭もしくはこれらの成分の混合物）をベースとする別の担体から構成されてよく、これらの担体は、少なくとも一部が非晶質形態または結晶質形態（ゼオライト）を示してよく、さらに触媒は第VIおよびVIII族の少なくとも一つの活性金属０．２～４０％または例えばコバルト、モリブデン、ニッケルおよびタングステンから構成される族から選ばれる他の金属を含む。一般には、これらの金属の二種で構成される組合わせ、例えばコバルト－モリブデン、ニッケル－モリブデンおよびニッケル－タングステンの組合わせのうちの一つが

使用される。従って、場合によっては、白金族である第VIII族の貴金属、すなわち白金、パラジウム等が使用されうる。

【０００４】

【従来の技術】

従って、使用される前に、新品または再生触媒は、従来技術では一般には、水素化処理用反応器内で実施される硫化（予備硫化）に付される。この硫化によって、（存在する金属に応じて）式Co_9S_8、MoS_2、WS_2およびNi_3S_2の硫化物量について計算された化学理論量の例えば約５０～１１０％の硫黄を触媒中に含むことが可能になる。これらの新品または再生触媒は酸化物を含んでいるのに、該触媒の活性相は確かに混合硫化物である。

【０００５】

従来技術においては、この硫化（予備硫化）は、水素化脱硫、水素化分解および水素化反応について選択される反応温度に近い温度、またはより高温（従って、１８０℃より高温、より特別には２５０℃以上の温度）で、数時間、水素中で一般には希釈された硫黄化合物の混合物を用いて実施される。

【０００６】

現在、触媒の再生は、時として工業装置から離れた、触媒再生の専門業者の元でしだいに行なわれている。ところで、使用の準備ができた製品を製油業者の元に返却することを考えるのは合理的であると思われる。このことは、本出願人のヨーロッパ特許EP-B-130 850およびEP-B-181 254の効果的な方法によって可能になり、そこでは、硫黄化合物は触媒中に組込まれ、該硫黄化合物は、後に、反応帯域（仕込原料の処理帯域）または反応帯域のすぐ近辺で触媒が水素と接触する場合には、触媒の硫化または予備硫化を引き起こす。当然、前記硫黄化合物の組込みは、所望に応じて、工業装置の近辺またはさらには触媒の処理場所で実施されてよい。同じく、前記硫黄化合物の組込み方法は、触媒が工業装置内で使用される前に、現場外で該新品または再生触媒に対して実施されてよい。

【０００７】

ついで製油業者または他のすべての利用者は、硫黄と含有された金属とを反応させるために、かつ処理用仕込原料の注入によって炭化水素の精製または転換反応をすぐに開始させるために、炭化水素転換用反応器内で水素の存在下、（例えば脱硫用触媒に対しては）例えば２５０～３５０℃の温度でこの触媒を活性化させる。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の本方法は、触媒の活性化を改善することを可能にし、かつ水素の存在下、現場外での触媒の処理と、続いて、触媒の酸化不動態化を行なうために触媒を空気下に付すこととによって特徴づけられる。ついで、この段階で、触媒は精油業者の元に搬送される。この硫化処理は、新品または再生触媒について実施される。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

従って、本発明は下記の工程からなる方法に関する：すなわち、

アルミナまたは活性化されたアルミナをベースとする担体と、コバルト、モリブデン、ニッケルおよびタングステンから構成される群から選ばれる少なくとも１つの金属とを含む触媒の現場外での予備処理方法であって、

該方法は、

・少なくとも一つの溶媒および／またはオレフィン型の炭素結合を含む少なくとも一つの成分の存在下、少なくとも１つの硫化剤を触媒中に現場外で組込むこと、・硫化剤を組込んだ触媒を温度２５０～６００℃で純粋または希釈水素で現場外で処理すること、

・触媒を不動態化すること

からなり、

該方法は、触媒中に組込まれた硫黄の量が、触媒の活性元素を予備硫化してMoS_2、Co_9S_8、WS_2およびNi_3S_2から構成される群から選ばれる少なくとも１つの硫

化物を得るのに必要な化学理論量の８０～１１０％に相当すること、硫化剤を組込んだ触媒を純粋水素または希釈水素で処理して同触媒を還元すること、および、還元された触媒を空気または酸素含有気体で掃気することによって同触媒を不動態化すること
を特徴とする。

本発明は、ａ．触媒中に、例えばその多孔質中に、少なくとも一つの硫化剤を現場外で組込むことにあり、該剤は硫黄元素、(EP-B 130 850 および181 254 に記載された）有機多硫化物、硫化水素（H_2S）、メルカプタン、二硫化炭素（CS_2）、スルフィド、ジスルフィド、チオフェン化合物または硫黄を含む他のすべての分子からなる群から選ばれる硫黄化合物であり、該硫黄を含む分子は、水素の作用下で分解可能であり、特に硫化水素を生成する（好ましくは、硫黄、有機多硫化物、ジメチルスルフィド（ＤＭＳ）およびジメチルジスルフィド（ＤＭＤＳ）が選ばれる）。少なくとも一つの溶媒、例えばホワイトスピリットあるいは（EP-B-130 850および181 254 に記載されているような）脱芳香族化ガソリンもしくは脱芳香族化されていないガソリンおよび／または少なくとも一つの他のすべての適当な溶媒、特別には、オレフィン型の炭素結合を含む少なくとも一つの成分、例えばEP-A-564 317に記載されているような成分を使用してよい。例として、ホワイトスピリット０．１～９９．９重量％もしくは等価の溶媒およびオレフィン型の化合物もしくは成分９９．９～０．１重量％、好ましくはホワイトスピリット２～９８重量％もしくは等価の溶媒およびオレフィン型の少なくとも一つの前記化合物もしくは成分２～９８重量％を含む混合物を用いてよい。一般には、単独または混合で用いられる前記成分は、炭化水素あるいは二重結合を含みうる任意の炭化水素留分であってよい。これはオレフィン（モノオレフィン、ジオレフィンまたはポリオレフィン）あるいはとりわけビスブレーキング、コーキングおよびスチームクラッキングのような、いくつかの石油精製方法から生じる留分のような、オレフィンを含有しうる石油留分である。好ましくは、この成分も植物油のような不飽和脂肪酸のトリグリセリド型である。

【００１０】

前記化合物または成分が、植物油の成分から選ばれる場合には、該化合物または成分は、とりわけ脂肪酸のトリグリセリド族に属する。油として、とりわけ、エチレン酸、例えばミリストレイン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、エライジン酸（オレイン酸の幾何異性体）、ガドレイン酸、エルカ酸、ポリエチレン酸（油のポリエチレン酸、例えばリノール酸およびリノレン酸）のような不飽和脂肪酸に由来する油が挙げられる。これらの油もまた、例えば酪酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸およびアラキン酸のような飽和脂肪酸を含みうる。従って、混合物（混合物－溶媒）の配合に入る成分は、炭素原子数６～２４を有し、かつオレフィン型の結合を１個、２個または３個有する脂肪酸エステルをベースとしうるか、あるいは菜種油、落花生油、大豆油、コーン油、ひまわり油、紅花油、パーム油、亜麻仁油、あるいは獣脂またはラードである動物脂肪油をベースとする。上述したように、好ましい油は、菜種油、落花生油、大豆油、コーン油、ひまわり油、紅花油、パーム油および亜麻仁油である。

【００１１】

硫化剤の導入は、例えば０～２００℃の温度範囲内で行なわれる。（さらには３０～２００℃。）

従って、硫化剤は、上記の選ばれた温度に応じて、融解および／または昇華によって、あるいは溶解によって、あるいはさらには懸濁液の形態で、あるいは気相で硫化剤を通過させることによって、あるいは一部は上記の技術の一つに従って、また一部は上記の技術の別の一つに従って、触媒中に導入される。該硫化剤は、溶媒または他の添加剤の不在下に導入されてよい。

【００１２】

ｂ．場合によっては、水素の不在下、現場外で触媒の熱処理を一般には１００℃より高温で、好ましくは１２０℃より高温で行なうことからなる。この処理は、ある場合には、とりわけ触媒と、硫化剤と、場合によってはホワイトスピリット型の溶媒または同族溶媒お

よびオレフィン型化合物を含む液体とを接触させる場合には勧められる。従って、得られた混合物は、一方においては、溶媒を除去するために、他方においては、とりわけ硫黄とオレフィン化合物の二重結合との結合反応を引き起こすために熱処理に付される。熱処理は、１００℃より高温で、好ましくは１２０℃より高温で行なわれる。従って、硫化剤が硫黄元素である場合には、該硫化剤は、部分的にまたは全体的に多硫化物の形態で結合する。この反応は、他のすべての技術分野で公知である、加硫作用と称する、タイヤ工業の技術分野での反応と類似している。この加硫作用は、天然ゴムの機械的性質を改善するために用いられており、天然ゴムに硫黄元素を加えて、次に熱処理を行なう。硫黄は、炭素鎖間にモノまたは多硫化物の架橋結合を形成するポリイソプレンである天然ゴムの二重結合と反応する。

【００１３】

ｃ．純粋または希釈（水素１～５０％、さらには２～２０％の希釈）水素下、現場外で１５０～７００℃、好ましくは２５０～６００℃で触媒の処理を行なうことからなる（一般には、大気圧下、数時間（例えば１～１０時間）の間作用する）。この工程では、操作条件の選択レベルにおいて大きな柔軟性が用いられる。該操作条件の選択とは、すなわち温度の選択、気体の選択、その希釈度の選択、触媒床の性質（固定床、回転(tournant)床、移動床、膨脹(expanse) 床、沸騰　(bouillonnant)床および流動床）の選択であり、該操作条件の選択によって、ここでは触媒床内での硫化剤の分配における良好な均一性が、さらに床の粒子全体に対する完全な一定温度と共に可能になる。この工程(c) は、工程(a) および　(b) の後に行なってよい。該工程(c) は、工程(a) と同時に行なってもよく、すなわち、硫化剤の導入と水素下での処理とを同時に行なう。この場合、工程　(b) は存在しない。

【００１４】

ｄ．場合によっては、例えば不活性ガス流下で現場外で触媒の冷却を（一般には、常温まで）行なうことからなり、ついで該触媒を不活性ガス（例えば、窒素）の覆い下に放置することからなる。

【００１５】

ｅ．現場外で不動態化を行なうことからなる。この不動態化は、例としては、酸化不動態化であり、好ましくは希釈酸素（３０％未満、さらには１０％未満、さらには５％未満の容積濃度）によって、および／または空気の掃気（大気に付すこと）によって、触媒の掃気を行なうことにある。一つまたは複数の工程の間中、触媒中に組込まれた金属硫化物の一部再酸化が行なわれる（酸化不動態化）。この工程の間中、触媒による酸素の吸着が存在する。この工程によって、先行技術の方法に従って硫化剤が導入されていた他の触媒で観測された活性度よりも高い活性度が触媒に与えられる。触媒と希釈酸素（または酸素を含むすべての気体、例えば酸素分子）との接触は、例証として例えば１％、ついで５％と酸素濃度を徐々に増加させると共に、素早く、あるいは少しの間行なわれうる。

【００１６】

本発明は、特に、水素化処理用触媒中に硫化剤を組込むのに適し、それは、該水素化処理用触媒が水素化処理用帯域内の反応器内に充填され、ついで該水素化処理用帯域内で水素下に再び付される場合である。

【００１７】

本方法の他の利点は、特に次の通りである：処理を終えた触媒は、使用の準備ができている。該触媒は、簡単な開始方法の後に精製または石油化学において使用可能である。この開始は、処理用仕込原料を低温で、さらには室温で硫黄の浸出の危険を全く伴わないで、直接に注入することにある。触媒の分析によって識別できる化学的に基本的な相違が存在する。すなわち、水素処理の終了時には、一つまたは複数の硫化物相が存在する。つまり、例えば触媒の活性元素が一つまたは複数の硫化物のモリブデン、またはタングステン、またはコバルト、またはニッケルである場合には、MoS_2（従って、ここでは、Mo^{4+}は一つの硫化物に相当する）、Co_9S_8、WS_2およびNi_3S_2型の相が存在する。

【００１８】

本発明、および調製のこの段階において、すなわちH_2での処理後に形成される処理済触媒中の「硫化物」相は、明らかに同定され、かつＸ線光電子分光法（ＳＰＸ）によって同定されうる。該方法によって、例えば、モリブデンまたはタングステンが、新品または再生触媒では酸化数が完全に６（MoO_3、WO_3）であり、さらに先行技術の方法による予備硫化された触媒では酸化数が大半（＞５０％）が６であり、後者の触媒はオキシ硫化物型の相を含んでいるのに対して、モリブデンまたはタングステンは、主として（一般には７０％以上）酸化数が４（MoS_2およびWS_2型）であることが証明されうる。

【００１９】

本発明と先行技術の方法との間の非常に大きい概念的な相違は、次の通りである。すなわち、以前には、利用者は、金属を含む水素化処理用触媒を反応器に充填した。該金属は、化学的には酸化物状態またはオキシ硫化物状態である。該金属は、触媒的にはまだ活性ではなかったし、硫化物が製造されたのは、反応器内のみである。この困難な工程は、活性相の生成工程であって、完全に制御することは不可能であったし、かつ何よりも調整可能ではなく、また特徴付けられるものではなかった。本発明の目的は、すでに活性な触媒を利用者に直接供給することであり、該触媒の触媒活性は、反応器に充填する前に特徴付けが可能なものである。本発明によって、反応器内で触媒活性を最良でないものにするあらゆる危険性が取り除かれる。

【００２０】

工程(a)の間に触媒中に組込まれた硫黄の量は、一般的に触媒の活性元素の予備硫化に対して必要な化学理論量の５０～１５０％に相当するものであり、好ましくは該化学理論量の８０～１１０％、より特別には９０～１０５％に相当する。

【００２１】

他方では、例えば酸化による不動態化によって、これらの硫化相の自然発火傾向を除去することも同様に可能になり、従って、金属性ドラム缶または他の型のコンテナー内での固体の容易な移送が可能になる。

【００２２】

他方では、酸化不動態化は触媒活性に確実な効果をもたらす。

【００２３】

【発明の実施の形態】

次の実施例は本発明を例証する。すなわち、比較例は、炭化水素転換用反応器内の現場内で水素下、触媒の活性化を伴って、先行技術のいくつかの予備硫化方法を例証する。本発明による実施例は、先行技術と同じ予備硫化方法を例証するが、本発明に従って、水素下、現場外での触媒の活性化を伴い、ついで、炭化水素転換用反応器内に該触媒を搬送する前に、常に現場外で、希釈酸素ついで空気による触媒の掃気を伴う予備硫化方法を例証する。

【００２４】

【実施例】

［実施例１］　（比較例）

MoO_3　１９．０重量％およびCoO４．３重量％を含む、直径１．２ｍｍの粒子状ＣｏＭｏ型水素化脱硫用触媒を使用した。次に続く様々な実施例では、該触媒を、触媒(A)と称して、硫化物MoS_2および硫化物Co_9S_8の化学量論的理論値に相当する硫黄含有量を伴って予備硫化または硫化した。化学理論量１００％は、熱損失(perte au feu)を補正した乾燥値で表示される硫黄の１０．２５重量％に相当した。

【００２５】

この触媒(A)(1000g)と、硫黄３７重量％を含む tert-ノニル多硫化物と、ホワイトスピリット型溶媒とを混合して、細孔容積(550ml)を満たした。含浸した触媒を、低温回転タンク内で１時間、ついで１５０℃で２時間放置して、炭化水素を気化して、有機多硫化物の硫黄を固定した。このようにして、触媒(B)を得た。該触媒(B)の特性を表に記載した。

【００２６】

［実施例２］　（比較例）

触媒(A)(1000g)を、硫黄元素(S) １０５ｇの懸濁液と、菜種油２２ｇと、ホワイトスピリット３３０ｍｌとで含浸して、ついで低温で１時間放置して、１８０℃で２時間加熱した。このようにして、触媒(C) を得た。

【００２７】

［実施例３］　（比較例）

触媒(A)(1000g)を、硫黄元素(S) １０５ｇの懸濁液と、ホワイトスピリット５５ｍｌとで含浸して、ついで低温で１時間放置して、１８０℃で２時間加熱した。このようにして、触媒(D) を得た。

【００２８】

［実施例４］

先行実施例の記載に従って調製した触媒(B)(C)(D) を、次の条件で円筒形回転炉内で水素下で活性化した。すなわち、温度：４００℃、時間：６時間、気体：水素／窒素の比が５／９５の混合物、圧力：常圧。活性化期間の終了時に、装置を冷却して、ついで窒素下、４時間パージして、ついで窒素中酸素１％の混合物で２時間、ついで窒素中酸素５％の混合物で２時間、ついで空気で２時間掃気した。触媒(E)(F)(G) を、各々、触媒(B)(C)(D) から調製した。

【００２９】

［実施例５］

活性化工程の終了後に窒素でパージを行なうが、酸化不動態化を実施しないこと以外は、触媒(B) を実施例４のように処理した。該触媒を、空気を避けて直接、ホワイトスピリットで満たしたフラスコ内に入れた。このようにして、触媒　(H) を得た。

【００３０】

［実施例６］

硫化された触媒(A) ～(H) を様々な方法によって特徴付けた。すなわち、炭素含有量の測定、硫黄含有量の測定、５００℃での熱損失の測定、水素１バール下、５℃／分の温度上昇速度下での示差熱分析（あるいは、示差走査熱量計　(Differential Scanning Calorimetry-DSC) ）、Ｘ線光電子分光法による分析、ガスオイルの水素化脱硫(HDS) の触媒テスト。

【００３１】

このテストにおける条件は次の通りである：

仕込原料：初留点～終留点が、各々、２２０～３７０℃である常圧ガスオイル、硫黄(S) 含有量：０．８重量％および窒素(N) 含有量：１２０重量ｐｐｍ。圧力：４０バール。触媒量：７０ｍｌ。仕込原料流量：１４０ｍｌ／時間。温度：３４０℃。開始方法は、１００℃／時間の速度で３２０℃への上昇と、１００℃でテスト用液体仕込原料の注入と、３２０℃で２時間の段階と、３４０℃への上昇とを含む。

【００３２】

特徴付けられた結果を下記の要約一覧表に示し、かつ注釈をつけた。

【００３３】

触媒(B) および(C) は、本発明に合致しないので、米国特許USP 4530917 、 USP 4719195 およびフランス特許出願92/04051において特許請求された予備硫化方法に類似する予備硫化方法を用いた。触媒を「予備硫化」して、オキシ硫化物型の金属相を形成した。その結果、これらの触媒の色は、青色から濃灰色に変化した。他方では、実質的な変化が新品触媒のスペクトルに対して認められるとしても、モリブデンの酸化数は依然として主として＋６であることがＳＰＸスペクトルによって証明された。触媒(B) および(C) の触媒活性は類似していた。

【００３４】

触媒(D) は、単に硫黄で硫化されており、青色のままであった。該触媒は、水素下、ＤＳＣでの重要な等温線の根拠になり、かつ弱い触媒活性を示した。

【００３５】

触媒(E) 、(F) および(G) は、本発明に合致しており、黒色であり、水素下、ＤＳＣでの

発熱信号を全く示さなかった（このことは、該触媒は、本発明の方法によって水素下ですでに活性化していたので論理にかなうものである）。該触媒は、酸化数＋４のMoS_2の特徴であるＳＰＸスペクトルを示した。触媒活性は、先行技術の方法によって調製した触媒について測定したものよりも著しく上昇した。

【００３６】

触媒(H)は、触媒(E)の同族体であるが、酸化不動態化を受けなかったものであり、明らかに黒色であり、かつMo^{4+}の特徴を有した。それにもかかわらず、該触媒の触媒活性は、同族体(H)の活性よりも僅かに弱いものであり、中間にある不動態化手段の重要性を証明した。

【００３７】

［表］

	A	B	C	D	E	F	G	H
硫黄（重量%）	／	8．49	8．41	9．31	7．7	8．0	7．9	7．0
熱損失（重量%）	／	18．0	20．3	9．2	17．8	19．1	12．6	27．1
化学量論（%）	／	101	103	100	92	96	88	94
炭素（重量%）	／	8．2	12．0	0．1	5．8	7．9	0．1	／
色	青色	濃灰色	濃灰色	青色	黒色	黒色	黒色	黒色
DSC*	／	＋	＋	＋	－	－	－	／
SPX**	Mo^{6+}	Mo^{6+}>50%			Mo^{4+}	Mo^{4+}		Mo^{4+}
HDS（%）***	／	100	105	71	115	112	107	104

＊DSC：＋は、発熱のピークが温度２００～３００℃で観測されることを意味する。

－は、この帯域でも、他においても５０～３５０℃の範囲全体では、ピークが全く検出されないことを意味する。

＊＊SPX：Mo^{6+}は、モリブデンが本質的には酸化数＋６であることを意味する。

Mo^{6+}＞５０%は、モリブデンが５０%以上において酸化数＋６であることを意味する。

Mo^{4+}は、モリブデンが本質的には酸化数＋４であることを意味する。

＊＊＊HDS：触媒(C) ～(H) の水素化脱硫での活性度は、触媒(B) の活性度（活性度＝3．66、HDS＝95．4%）を参照して計算された。

フロントページの続き

(72)発明者　ピエール　デュレン
フランス国　ヴァランス　リュ　フロリャン　２６

審査官　繁田　えい子

(56)参考文献　仏国特許出願公開第０１３４９０２２（ＦＲ，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B01J 21/00-37/36