

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7182004号
(P7182004)

(45)発行日 令和4年12月1日(2022.12.1)

(24)登録日 令和4年11月22日(2022.11.22)

(51)国際特許分類	F I
B 0 1 J 29/80 (2006.01)	B 0 1 J 29/80 M
B 0 1 J 37/08 (2006.01)	B 0 1 J 37/08
B 0 1 J 35/10 (2006.01)	B 0 1 J 35/10 3 0 1 A
C 1 0 G 47/20 (2006.01)	C 1 0 G 47/20

請求項の数 26 (全15頁)

(21)出願番号	特願2021-533597(P2021-533597)	(73)特許権者	503191287 中国石油化工股 ぶん 有限公司 中華人民共和国 1 0 0 7 2 8 北京市朝陽 区朝陽門北大街 2 2 號
(86)(22)出願日	令和1年12月12日(2019.12.12)	(73)特許権者	518405289 中国石油化工股 ぶん 有限公司大連石 油化工研究院 中華人民共和国遼寧省大連市旅順口区南 開街 9 6 号
(65)公表番号	特表2022-512419(P2022-512419 A)	(74)代理人	110000338 特許業務法人HARAKENZO WO RLD PATENT & TRADEM ARK
(43)公表日	令和4年2月3日(2022.2.3)	(72)発明者	唐兆吉 中華人民共和国 1 1 6 0 4 5 遼寧省大連 最終頁に続く
(86)国際出願番号	PCT/CN2019/124803		
(87)国際公開番号	WO2020/119754		
(87)国際公開日	令和2年6月18日(2020.6.18)		
審査請求日	令和3年8月4日(2021.8.4)		
(31)優先権主張番号	201811521961.1		
(32)優先日	平成30年12月13日(2018.12.13)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	中国(CN)		
(31)優先権主張番号	201811522285.X		
(32)優先日	平成30年12月13日(2018.12.13)		

(54)【発明の名称】 水素化分解触媒、その製造方法及び使用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

担体と、担体上に担持されたシリカ及び活性成分とを含み、
前記担体は、Y分子篩とSAPO-34分子篩とを含有し、担体重量を基準として、Y分子篩の含有量は2wt%～35wt%であり、SAPO-34分子篩の含有量は2wt%～25wt%であり、

前記活性成分は、第VIB族金属元素及び/又は第VII族金属元素を含み、触媒の重量を基準として、担体上に担持されたシリカ含有量は0.5wt%～5wt%であり、第VIB族金属の酸化物換算の含有量は10wt%～25wt%であり、第VII族金属の酸化物換算の含有量は4wt%～10wt%である、水素化分解触媒。

【請求項 2】

前記第VIB族金属元素はモリブデン及び/又はタングステンであり、第VII族金属元素はコバルト及び/又はニッケルである、請求項1に記載の触媒。

【請求項 3】

担体重量を基準として、Y分子篩の含有量は8wt%～25wt%であり、SAPO-34分子篩の含有量は2wt%～8wt%であり、触媒の重量を基準として、担体上に担持されたシリカ含有量は1wt%～4wt%であり、第VIB族金属の酸化物換算の含有量は15wt%～20wt%であり、第VII族金属の酸化物換算の含有量は5wt%～8wt%である、請求項1又は2に記載の触媒。

【請求項 4】

担体重量を基準として、Y分子篩の含有量は10wt%～20wt%であり、SAPO-34分子篩の含有量は2.5wt%～6wt%であり、触媒の重量を基準として、担体上に担持されたシリカ含有量は1.5wt%～3wt%である、請求項3に記載の触媒。

【請求項5】

前記シリカ及び活性成分は前記担体の外面と細孔の内面とに同時に分布している、請求項1～4のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項6】

前記Y分子篩の性質は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比25～150、比表面積 $550\text{m}^2/\text{g} \sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 、総細孔容積 $0.3\text{mL}/\text{g} \sim 0.6\text{mL}/\text{g}$ である、請求項1～5のいずれか1項に記載の触媒。

10

【請求項7】

前記SAPO-34分子篩は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比0.05～0.5、比表面積 $200\text{m}^2/\text{g} \sim 800\text{m}^2/\text{g}$ 、総細孔容積 $0.3\text{mL}/\text{g} \sim 0.6\text{mL}/\text{g}$ である、請求項1～6のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項8】

前記担体はバインダーをさらに含有し、担体重量を基準として、担体中のバインダーの含有量は15wt%～85wt%である、請求項1～7のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項9】

前記バインダーは、アルミナ、アモルファスシリカアルミナ及びシリカのうちの1種又は複数種である、請求項8に記載の触媒。

20

【請求項10】

該触媒は、比表面積が $120 \sim 500\text{m}^2/\text{g}$ であり、細孔容積が $0.30 \sim 0.65\text{mL}/\text{g}$ であり、孔径 $4 \sim 10\text{nm}$ の細孔容積が総細孔容積の65%～95%を占める、請求項1～9のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項11】

該触媒は、比表面積が $170 \sim 300\text{m}^2/\text{g}$ であり、細孔容積が $0.35 \sim 0.60\text{mL}/\text{g}$ であり、孔径 $4 \sim 10\text{nm}$ の細孔容積が総細孔容積の70%～90%を占める、請求項10に記載の触媒。

【請求項12】

(1) Y分子篩とSAPO-34分子篩とを含有する材料に対して、成形、乾燥及び焙焼を行い、担体を得るステップと、

30

(2) ステップ(1)で製造された担体にシランと、第VIB族及び/又は第VII族金属である活性成分とを導入した後、乾燥及び焙焼を行うステップとを含む、ことを特徴とする水素化分解触媒の製造方法。

【請求項13】

ステップ(1)では、前記材料中にバインダー又はその前駆体が含有され、又は成形過程においてバインダー又はその前駆体が添加され、前記バインダーはアルミナ、アモルファスシリカアルミナ及びシリカのうちの1種又は複数種である、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

ステップ(1)では、前記材料中に微結晶性セルロースが含有され、材料中の微結晶性セルロースの含有量は0.2wt%～6wt%である、請求項12又は13に記載の方法。

40

【請求項15】

ステップ(1)では、乾燥条件は、温度 $60 \sim 180$ 、時間 $0.5\text{h} \sim 20\text{h}$ であることを含み、焙焼条件は、温度 $350 \sim 750$ 、焙焼時間 $0.5\text{h} \sim 20\text{h}$ であることを含み、請求項12～14のいずれか1項に記載の方法。

【請求項16】

ステップ(1)では、乾燥条件は、温度 $90 \sim 120$ 、時間 $3\text{h} \sim 6\text{h}$ であることを含み、焙焼条件は、温度 $500 \sim 650$ 、焙焼時間 $3\text{h} \sim 6\text{h}$ であることを含み、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

50

前記 Y 分子篩の性質は、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 25 ~ 150、比表面積 $550 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、総細孔容積 $0.3 \text{ mL} / \text{g} \sim 0.6 \text{ mL} / \text{g}$ であり、前記 SAPO-34 分子篩は、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 0.05 ~ 0.5、比表面積 $200 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 800 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、総細孔容積 $0.3 \text{ mL} / \text{g} \sim 0.6 \text{ mL} / \text{g}$ である、請求項 12 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 18】

ステップ (2) では、前記シランは、アミノシラン、アルキルシラン、及び硫黄含有シランのうちの 1 種又は複数種である、請求項 12 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 19】

前記アミノシラン化合物は、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-アミノエチル-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(-アミノエチル) - -アミノプロピルトリメトキシシラン、 -ジエチレントリアミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-アミノエチル-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランのうちの 1 種又は複数種であり、前記アルキルシラン化合物は、ジフェニルジメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、セチルトリメトキシシランのうちの 1 種又は複数種であり、前記硫黄含有シラン化合物はビス-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-テトラスルフィド、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシランのうちの 1 種又は複数種である、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

ステップ (2) では、シラン及び活性成分は浸漬法により同時又はバッチ式で担体上に導入され、浸漬液中のシランと第 V I B 族金属とのモル比は $0.01 : 1 \sim 10 : 1$ である、請求項 12 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 21】

前記浸漬液中の溶媒は水であり、浸漬液中にグリセロール、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、ジメチルスルホキシド、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、クエン酸アンモニウムの中の 1 種又は複数種がさらに含有され、前記グリセロール、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、ジメチルスルホキシド、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、クエン酸アンモニウムの中の 1 種又は複数種と第 V I I I 族金属元素とのモル比は $0.01 : 1 \sim 8 : 1$ である、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

ステップ (2) では、乾燥温度は $60 \sim 200$ であり、乾燥時間は $0.5 \text{ h} \sim 20 \text{ h}$ であり、焙焼温度は $300 \sim 500$ であり、焙焼時間は $0.5 \text{ h} \sim 20 \text{ h}$ である、請求項 12 ~ 21 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 23】

ステップ (2) では、乾燥温度は $90 \sim 130$ であり、乾燥時間は $1 \text{ h} \sim 6 \text{ h}$ であり、焙焼温度は $380 \sim 450$ であり、焙焼時間は $1 \text{ h} \sim 6 \text{ h}$ である、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

水素化分解条件下、重質原料油と請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の水素化分解触媒とを接触させるステップを含む、ジェット燃料の生産方法。

【請求項 25】

前記水素化分解条件は、反応温度が $340 \sim 430$ であり、水素分圧が $5 \sim 20 \text{ MPa}$ であり、水素と油の体積比が $500 \sim 2000 : 1$ であり、液空間速度が $0.5 \sim 1.8 \text{ h}^{-1}$ であることを含む、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 26】

前記水素化分解条件は、反応温度が $355 \sim 385$ であり、水素分圧が $8 \sim 15 \text{ MPa}$ であり、水素と油の体積比が $750 \sim 1500 : 1$ であり、液空間速度が $0.7 \sim 1.1$

10

20

30

40

50

5 h⁻¹であることを含む、請求項 2 5 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素化分解触媒、その製造方法及び使用に関し、具体的には、ジェット燃料の収率を向上させ得る水素化分解触媒、その製造方法及び使用に関する。

【背景技術】

【0002】

国際石油市場で中間留分油の需要量が絶えずに増えるに伴い、重質留分油からより多く
 の中間留分油、特に航空用灯油を得る必要があり、水素化分解過程は重質油の軽質化のた
 めの重要な手段の1つである。水素化分解は、原料に対する適応性が高く、製品の質量が
 高く、調整柔軟性が高く、中間留分の収率が高く、製品の構造が柔軟であるなどの特徴
 を有し、それにより、水素化分解技術がますます重要になり、特に、石油資源不足、ま
 すます厳格になる環境保全要件、市場の需要に対応できい石油製品の構造など、中国が現在
 直面する問題に対しては、水素化分解技術の使用は、石油製品の品質を向上させ、環境汚
 染を低減させ、市場の対応能力を高めるのに有効な対策の1つであり、現代化の製油所の
 最も重要なプロセスとなっている。これらの要素からこそ、高中油選択性の水素化分解技
 術が大きく発展し、水素化分解触媒はこの該技術を発展させるためのキーである。

10

【0003】

水素化分解触媒は、担体と活性成分との2つの部分を含み、担体は主に、金属活性成分
 を分散させる場所として機能し、また、担体自体が触媒反応過程を適切な酸性を提供し、
 活性成分とともに反応全体を実施する。水素化分解触媒は二重機能触媒であり、酸性成分
 と水素添加成分の両方を同時に含み、水素添加成分が周期表の第ⅤⅠⅠⅠ族及び第ⅤⅠⅠⅠ
 族から選ばれる金属酸化物であり、酸性成分が主に分子篩及び無機酸化物である。現在、
 水素化分解触媒の担体は分子篩、アモルファスシリカアルミナ及びアルミナからなる。
 触媒の活性成分の分散性が高く、活性金属と担体との間に弱いファンデルワールス力、及
 び使用性能に優れた分子篩を担体として、触媒反応活性及び目的とする製品の収率を効果
 的に向上させることができる。高活性、高安定性、良好な選択性、低コスト、製造過程に
 おける無汚染化は、従来から本分野の触媒の研究において突破しようとするボトルネック
 であり、上記特徴を有する触媒が工業的に使用されると、目的とする製品をより多く生産
 できるとともに、反応を穏やかな条件で行うことを可能とし、運行周期を延ばし、生産コ
 ストを削減させる。

20

30

【0004】

CN200810012212.6は、水素化分解触媒担体及びその製造方法を開示し
 ている。この担体では、変性Y分子篩は、結晶度が高く、シリカ-アルミナ比が大きく、
 総酸量及び酸分布が適切であり、アモルファスシリカ-アルミナとともに酸性成分として
 機能し、特に水素化分解触媒担体として好適である。該担体を用いて製造された触媒は、
 窒素耐性が高まる反面、触媒の活性が悪く、ある程度では工業的要件を満足できない。

【0005】

CN201410603837.5は、水素化分解触媒の製造方法を開示し、変性Y分
 子篩、アモルファスシリカアルミナ及び/又はアルミナを一定の配合比で均一に混合し、
 希硝酸を加えてスラリーとした後、押出成形、乾燥、焙焼を行い、変性Y分子篩含有のシ
 リカ-アルミナ担体を得た後、活性成分を浸漬させて、乾燥、焙焼を行い、水素化分解触
 媒を得ることを含む。

40

【0006】

CN85109634Aは、水素の存在下で原油原料を加工する方法を開示し、プロセ
 スの有効な操作条件で原油原料と水素とを、少なくとも1種の水素添加触媒と少なくとも
 1種の米国特許4440871号のアルミノシリコホスフェート(SAPO)を有効量で
 含む転化触媒と接触させることを含み、該アルミノシリコホスフェートは、焼成の形態で
 は分圧100トル、温度-186で少なくとも4%(重量)の酸素を吸着させることを

50

特徴とする。前記方法は、特定のアルミノシリコホスフェート（SAPO）を用いることにより、ガソリン留分であるイソパラフィンとノルマルパラフィンとの比を明らかに向上できる。

【0007】

従来の水素化分解触媒は、水素化分解反応に用いると、反応活性、中間留分油の選択性の一致性、高品質の製品の産量、特に水素化分解産物中のジェット燃料の収率を向上させる必要がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従来技術に存在する問題に対して、本発明は、水素化分解触媒、その製造方法及び使用を提供する。該触媒を水素化分解反応に用いると、ジェット燃料の収率が大幅に向上する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の一態様は水素化分解触媒を提供し、前記触媒は、担体と、担体上に担持されたシリカ及び活性成分とを含み、前記担体は、Y分子篩とSAPO-34分子篩とを含有し、担体重量を基準として、Y分子篩の含有量は2wt%～35wt%、好ましくは8wt%～25wt%、さらに好ましくは10wt%～20wt%であり、SAPO-34分子篩の含有量は2wt%～25wt%、好ましくは2wt%～8wt%、さらに好ましくは2.5wt%～6wt%であり、前記活性成分は第VIB族金属及び/又は第VII族金属を含み、第VIB族金属はモリブデン及び/又はタングステンであり、第VII族金属はコバルト及び/又はニッケルであり、触媒の重量を基準として、担体上に担持されたシリカの含有量は0.5wt%～5wt%、好ましくは1wt%～4wt%、さらに好ましくは1.5wt%～3wt%であり、第VIB族金属の酸化物換算の含有量は10wt%～25wt%、好ましくは15wt%～20wt%であり、第VII族金属の酸化物換算の含有量は4wt%～10wt%、好ましくは5wt%～8wt%である。

【0010】

本発明の別の態様は、水素化分解触媒の製造方法を提供し、該方法は、

(1) Y分子篩とSAPO-34分子篩とを含有する材料に対して、成形、乾燥及び焙焼を行い、担体を得るステップと、

(2) ステップ(1)で製造された担体に、第VIB族及び/又は第VII族金属である活性成分とシランとを導入した後、乾燥及び焙焼を行うステップとを含む。

【発明の効果】

【0011】

本発明の水素化分解触媒担体中にY分子篩とSAPO-34分子篩が含有され、担体にシランを焙焼して形成したシリカが導入されており、このように、Y分子篩とSAPO-34分子篩が酸性及び孔構造の点において互いに協力し、それぞれの性能の特性を生かすとともに、2種類の分子篩は優れた相乗触媒作用を果たし、それにより、本発明の水素化分解担体で製造された触媒は、ジェット燃料の収率を大幅に向上させ、一般的な30程度から40%程度に上げ、また、高品質の水素化分解テールオイルを生産できる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本明細書で開示された範囲の端点及びいずれかの値はこの正確な範囲又は値に制限されず、これらの範囲又は値はこれらの範囲又は値に近い値を含むものとして理解すべきである。数値の範囲の場合、各範囲の端点の値同士、各範囲の端点値と単独の点値、及び単独の点値同士は互いに組み合わせられて1つ又は複数の新しい数値の範囲としてもよく、これらの数値の範囲は本明細書において具体的に開示されたものとみなすべきである。

【0013】

本発明によれば、前記触媒の担体はY分子篩とSAPO-34分子篩とを含有し、前記シリカは担体上に浸漬されたシランを焙焼した後原位置で生成され、担体上に担持され、

且つ前記シリカ及び活性成分は前記担体の外面と細孔の内面とに同時に分布している。

【0014】

好ましくは、上記触媒では、前記Y分子篩の性質は、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比25～150、比表面積 $550 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、総細孔容積 $0.30 \text{ mL} / \text{g} \sim 0.60 \text{ mL} / \text{g}$ である。

【0015】

本発明の好ましい実施形態によれば、上記触媒では、前記SAPO-34分子篩は、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比0.05～0.5、比表面積 $200 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 800 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、総細孔容積 $0.30 \text{ mL} / \text{g} \sim 0.60 \text{ mL} / \text{g}$ である。

【0016】

本発明の好ましい実施形態によれば、前記触媒では、Pをさらに含有し、触媒の総量を基準として、酸化物換算で、Pの含有量は1.2～1.6重量%である。それによって、水素化分解の効果をさらに向上させ、ジェット燃料の収率を向上させることができる。その原因としては、Pの存在、特に浸漬液中にPを導入することにより、浸漬液が安定的なリンモリブデンヘテロポリ酸系となり、活性成分が担体の表面に均一に分散しており、より多くの反応活性中心が形成されることが考えられる。

【0017】

本発明の好ましい実施形態によれば、成形触媒では、前記担体はバインダーをさらに含有し、前記バインダーは、例えばアルミナ、アモルファスシリカアルミナ、及び酸化ケイ素のうち1種又は複数種であり、担体重量を基準として、担体中のバインダーの含有量は15wt%～85wt%、好ましくは25wt%～80wt%、さらに好ましくは30wt%～50wt%である。

【0018】

本発明の好ましい実施形態によれば、上記触媒では、水素化分解触媒の性質は、比表面積が $120 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $170 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、さらに好ましくは $180 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、細孔容積が $0.30 \sim 0.65 \text{ mL} / \text{g}$ 、好ましくは $0.35 \sim 0.60 \text{ mL} / \text{g}$ 、さらに好ましくは $0.35 \sim 0.4 \text{ mL} / \text{g}$ であり、孔径4～10nmの細孔容積が総細孔容積の65%～95%、好ましくは70%～90%、好ましくは75%～85%を占める。

【0019】

本発明において、特に断らない限り、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は化学分析法によって、日本理学社製のZSX100eのXRF装置を用いて測定される。

【0020】

比表面積、細孔容積、細孔分布は、低温液体窒素物理吸着法GB/T-19587-2004によって、米国のマイクロメリテックス社製のASAP2420型の低温窒素吸着装置を用いて測定される。

【0021】

本発明において、触媒の組成は投入量から算出される。

【0022】

本発明による水素化分解触媒の製造方法によれば、該方法は、
(1) Y分子篩とSAPO-34分子篩とを含有する材料に対して、成形、乾燥及び焙焼を行い、担体を得るステップと、
(2) ステップ(1)で製造された担体に、第VIB族及び/又は第VII族金属である活性成分とシランとを導入した後、乾燥及び焙焼を行うステップとを含む。

【0023】

好ましい場合、ステップ(1)では、前記材料中にバインダー又はその前駆体がさらに含有され、又は成形過程にバインダー又はその前駆体が添加される。

【0024】

本発明の好ましい実施形態によれば、上記方法ステップ(1)では、前記材料中に微結晶性セルロースが含有される。好ましくは、材料中の微結晶性セルロースの含有量は0.

10

20

30

40

50

2 wt % ~ 6 wt %、好ましくは0.5 wt % ~ 4 wt %である。微結晶性セルロースを含有することにより、担体の孔構造を改善し、該担体を含有する触媒がジェット燃料の収率をさらに向上できるようにする。本発明では、微結晶性セルロースの物性について特に制限がなく、市販された各種の規格の微結晶性セルロースは本発明に利用できる。

【0025】

本発明の好ましい実施形態によれば、上記方法ステップ(1)では、乾燥条件は、60 ~ 180、好ましくは90 ~ 120、時間0.5 h ~ 20.0 h、好ましくは3.0 h ~ 6.0 hであり、焙焼条件は、350 ~ 750、好ましくは500 ~ 650で0.5 h ~ 20.0 h、好ましくは3.0 h ~ 6.0 h焙焼することである。担体の形状は、必要に応じて、例えば歯状球形、三葉のクローバー形、四つ葉のクローバー形や円柱ストリップ形など、適切な形状に成形してもよい。焙焼は酸素含有雰囲気にて行われ、酸素ガス濃度について特に制限がなく、純粋な酸素の雰囲気であってもよいし、空気雰囲気などであってもよい。乾燥は空気雰囲気にて行われてもよく、不活性ガス、例えば窒素ガス雰囲気などにて行われてもよい。

10

【0026】

本発明では、前記シランは、後で焙焼されてシリカとなり、担体の外面と細孔の内面とに付着するものであり、このため、上記の条件を満たせるシリコン化合物であればよい。好ましくは、上記方法ステップ(2)では、前記シランはアミノシラン、アルキルシラン、硫黄含有シラン、シロキサンのうちの1種又は複数種である。前記アミノシランはアミノ基とケイ素原子を分子中に同時に含有し、且つN、H、Si、O及びCの5種類の元素だけを含む有機化合物であり、前記アミノは、第一級アミン基、第二級アミン基及び第三級アミン基のうちの1種又は複数種であり、前記アミノの数は1つ又は複数であってもよく、好ましくは前記アミノシランの炭素原子数が9以下又は分子量が230以下であり、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-アミノエチル-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(-アミノエチル) - -アミノプロピルトリメトキシシラン、 -ジエチレントリアミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-アミノエチル-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランのうちの1種又は複数種の組み合わせであってもよい。前記アルキルシランは、H、Si、O及びCの4種類の元素だけを分子中に含有する有機化合物であり、好ましくは前記アルキルシランの炭素原子数は19以下であり、例えば、ジフェニルジメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、セチルトリメトキシシランのうちの1種又は複数種の組み合わせであってもよい。前記硫黄含有シランは、S、H、Si、O及びCの5種類の元素だけを分子中に含有する有機化合物であり、好ましくは前記硫黄含有シランの炭素原子数は18以下であり、例えば、ビス-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-テトラスルフィド、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシランのうちの1種又は複数種の組み合わせであってもよい。前記シロキサンは、主鎖がSi-O-Si、繰り返し単位がR₂SiOのポリマーであり、ここでRは様々な炭素原子数1~4のアルキルであってもよい。

20

30

【0027】

上記方法のステップ(2)では、シラン又は活性成分は浸漬法によって担体上に導入され、等体積浸漬であってもよく、過量浸漬であってもよいし、段階的浸漬であってもよく、共浸漬であってもよく、好ましくは等体積浸漬である。浸漬方法は当業者が公知するものである。

40

【0028】

前記活性成分は、好ましくは、各活性成分の水溶性塩、例えば塩化物及び/又は硝酸塩を用いる。

【0029】

本発明の好ましい実施形態によれば、該方法は、ステップ(1)で得られた担体上にPを担持するステップをさらに含む。前記Pは、活性成分及びシランと同時に、又は段階的

50

に担体上に浸漬してもよく、好ましくは同時に浸漬する。好ましくはリン酸は P を提供するために使用される。

【 0 0 3 0 】

シラン又は活性成分を含有する溶液で担体を浸漬した後、乾燥及び焙焼を行い、最終的な触媒を得る。前記乾燥条件は全て一般的なものであり、乾燥温度は 6 0 ~ 2 0 0 、好ましくは 9 0 ~ 1 3 0 であり、乾燥時間は 0 . 5 h ~ 2 0 h 、好ましくは 1 h ~ 6 h である。焙焼温度は 3 0 0 ~ 5 0 0 、好ましくは 3 8 0 ~ 4 5 0 であり、焙焼時間は 0 . 5 h ~ 2 0 h 、好ましくは 1 h ~ 6 h である。

【 0 0 3 1 】

上記方法のステップ (2) では、活性成分及びシランは同時に導入してもよく、バッチ式で導入してもよく、好ましくは同時に導入し、同時に導入する場合、浸漬液中のシランと第 V I B 族金属とのモル比は 0 . 0 1 : 1 ~ 1 0 : 1 、好ましくは 0 . 0 1 : 1 ~ 5 : 1 である。

10

【 0 0 3 2 】

本発明の方法は、活性成分と類似の担持方式によって、シランを担体上に浸漬し、次に焙焼し、シリカを原位置で生成して担体上に担持させ、且つ、前記シリカ及び活性成分は前記担体の外面と細孔の内面とに同時に分布しており、それにより、水素化分解産物中のジェット燃料の収率を大幅に向上できる。

【 0 0 3 3 】

前記浸漬液中の溶媒は好ましくは水であり、さらに好ましくは浸漬液中に、グリセロール、N,N - ジメチルホルムアミド、アセトン、ジメチルスルホキシド、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、クエン酸アンモニウムの中の 1 種又は複数種が含有され、前記グリセロール、N,N - ジメチルホルムアミド、アセトン、ジメチルスルホキシド、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、クエン酸アンモニウムの中の 1 種又は複数種と第 V I I I 族金属とのモル比は、好ましくは 0 . 0 1 : 1 ~ 8 : 1 、好ましくは 0 . 0 1 : 1 ~ 4 : 1 である。

20

【 0 0 3 4 】

本発明の水素化分解触媒は、ジェット燃料を生産する水素化分解プロセスに適用でき、操作条件は、反応温度が 3 4 0 ~ 4 3 0 、好ましくは 3 5 5 ~ 3 8 5 であり、水素分圧が 5 ~ 2 0 M P a 、好ましくは 8 ~ 1 5 M P a であり、水素と油の体積比が 5 0 0 ~ 2 0 0 0 : 1 、好ましくは 7 5 0 ~ 1 5 0 0 : 1 であり、液空間速度が 0 . 5 ~ 1 . 8 h⁻¹、好ましくは 0 . 7 ~ 1 . 5 h⁻¹ である。

30

【 0 0 3 5 】

本発明の水素化分解触媒は、減圧留分油、コークス化軽油、接触分解軽油、接触分解循環油などのうちの 1 種又は複数種の組み合わせを含む重質原料油の処理に適用できる。好ましくは、重質原料油は沸点 3 0 0 ~ 6 0 0 の炭化水素類であり、窒素含有量が一般には 5 0 ~ 2 8 0 0 m g / g である。

【 0 0 3 6 】

本発明をよりよく説明するために、以下、実施例及び比較例を参照して本発明の作用及び効果をさらに説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に制限されない。以下の実施例及び比較例では、特に断らない限り、% はすべて質量百分率であり、アルミナは全てアルミナである。S i O₂ / A l₂ O₃ モル比は化学分析法によって、日本理学社製の Z S X 1 0 0 e の X R F 装置を用いて測定され、比表面積、細孔容積、細孔分布は低温液体窒素物理吸着法 G B / T - 1 9 5 8 7 - 2 0 0 4 によって、米国のマイクロメリティクス社製の A S A P 2 4 2 0 型の低温窒素吸着装置を用いて測定される。触媒組成は投入量から算出される。

40

【 0 0 3 7 】

〔実施例 1〕

(1) 水素化分解触媒の製造

Y 分子篩 (S i O₂ / A l₂ O₃ モル比 8 5 、比表面積 7 5 6 m² / g 、総細孔容積 0 .

50

38 mL/g) 20 g、SAPO-34分子篩(SiO₂/Al₂O₃モル比0.25、比表面積728 m²/g、総細孔容積0.32 mL/g) 8 g、アルミナ80 g、微結晶性セルロース4.2 gを圧砕機に加えて圧砕し、5分間ドライミックスした後、硝酸3.85 gを含有する水溶液85 gを加えて、20分間圧砕して糊状とし、押し出して、押し出したストランドを120 の条件で3 h乾燥させ、500 で3 h焙焼して、担体Z1を得た。

【0038】

(2) 触媒の製造

ビス-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-テトラスルフィドと最終触媒のMo含有量とのモル比が0.05:1、N,N-ジメチルホルムアミドと最終触媒のNi含有量とのモル比が0.04:1となるように、Mo、Ni、P、ビス-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-テトラスルフィド(CAS#:40372-72-3)、N,N-ジメチルホルムアミド、及び水を含有する浸漬液で担体Z1を等体積浸漬し、120 で3 h乾燥させ、390 で2 h焙焼して、最終的に得られた触媒をC-1とし、触媒性質を表1に示す。

10

【0039】

〔実施例2〕

(1) 水素化分解触媒担体の製造

Y分子篩(SiO₂/Al₂O₃モル比65、比表面積750 m²/g、総細孔容積0.48 mL/g) 25 g、SAPO-34分子篩(SiO₂/Al₂O₃モル比0.05、比表面積550 m²/g、総細孔容積0.35 mL/g) 6 g、酸化ケイ素70 g、微結晶性セルロース2.8 gを圧砕機に加えて圧砕し、6分間ドライミックスした後、硝酸3.54 gを含有する水溶液80 gを加えて、25分間圧砕して、材料を糊状とし、押し出して、押し出したストランドを120 の条件で3 h乾燥させ、550 で3 h焙焼して、担体Z2を得た。

20

【0040】

(2) 触媒の製造

N-アミノエチル-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランと最終触媒のMo含有量とのモル比が0.08:1、グリセロールと最終触媒のNi含有量とのモル比が0.08:1となるように、Mo、Ni、P、N-アミノエチル-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン(CAS#:3069-29-2)、グリセロール及び水を含有する浸漬液で担体Z2を等体積浸漬し、120 で3 h乾燥させ、410 で2 h焙焼し、最終的に得られた触媒をC-2とし、触媒性質を表1に示す。

30

【0041】

〔実施例3〕

(1) 水素化分解触媒担体の製造

Y分子篩(SiO₂/Al₂O₃モル比150、比表面積1000 m²/g、総細孔容積0.6 mL/g) 25 g、SAPO-34分子篩(SiO₂/Al₂O₃モル比0.5、比表面積500 m²/g、総細孔容積0.55 mL/g) 7 g、アモルファスシリカアルミナ(比表面積425 m²/g、細孔容積1.2 mL/g) 75 g、微結晶性セルロース2.0 gを圧砕機に加えて圧砕し、5分間ドライミックスした後、酢酸9.5 gを含有する水溶液88 gを加えて、30分間圧砕して、材料を糊状とし、押し出して、押し出したストランドを120 の条件で3 h乾燥させ、560 で3 h焙焼して、担体Z3を得た。

40

【0042】

(2) 触媒の製造

メチルトリアセトキシシランと最終触媒のMo含有量とのモル比が0.08:1、ジメチルスルホキシドと最終触媒のNi含有量とのモル比が0.1:1となるように、Mo、Ni、P、メチルトリアセトキシシラン(CAS#:4253-34-3)、ジメチルスルホキシド及び水を含有する浸漬液で担体Z3を等体積浸漬し、120 で3 h乾燥させ、380 で2 h焙焼し、最終的に得られた触媒をC-3とした。触媒性質を表1に示す。

50

【 0 0 4 3 】

〔 実施例 4 〕

(1) 水素化分解触媒担体の製造

Y分子篩 ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 6 0、比表面積 $750 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、総細孔容積 $0.52 \text{ mL} / \text{g}$) 2 6 g、SAPO - 3 4 分子篩 ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 0 . 0 8、比表面積 $685 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、総細孔容積 $0.38 \text{ mL} / \text{g}$) 8 g、アルミナ 7 5 g、微結晶性セルロース 4 . 0 g を圧砕機に加えて圧砕し、5 分間ドライミックスした後、酢酸 (濃度 3 6 重量 %) 1 0 g を含有する水溶液 8 0 g を加えて、1 8 分間圧砕して、材料を糊状とし、押し出して、押し出したストランドを 1 1 0 の条件で 3 h 乾燥させ、5 8 0 で 4 h 焙焼して、担体 Z 4 を得た。

10

【 0 0 4 4 】

(2) 触媒の製造

メルカプトプロピルトリメトキシシランと最終触媒の Mo 含有量とのモル比が 0 . 1 : 1、シュウ酸と最終触媒の Ni 含有量とのモル比が 0 . 1 2 : 1 となるように、Mo、Ni、P、メルカプトプロピルトリメトキシシラン (CAS # : 4 4 2 0 - 7 4 - 0)、シュウ酸及び水を含有する浸漬液で担体 Z 4 を等体積浸漬し、1 2 0 で 3 h 乾燥させ、4 4 0 で 2 h 焙焼し、最終的に得られた触媒を C - 4 とし、触媒性質を表 1 に示す。

【 0 0 4 5 】

〔 実施例 5 〕

(1) 水素化分解触媒担体の製造

Y分子篩 ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 6 2、比表面積 $746 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、総細孔容積 $0.53 \text{ mL} / \text{g}$) 2 5 g、SAPO - 3 4 分子篩 ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 0 . 0 7、比表面積 $722 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、総細孔容積 $0.51 \text{ mL} / \text{g}$) 9 g、アルミナ 8 6 g、微結晶性セルロース 4 g を圧砕機に加えて圧砕し、6 分間ドライミックスした後、酢酸 5 g と硝酸 1 . 5 4 g を含有する水溶液 7 8 g を加えて、2 0 分間圧砕して、材料を糊状とし、押し出して、押し出したストランドを 1 0 0 の条件で 6 h 乾燥させ、6 0 0 で 3 h 焙焼して、担体 Z 5 を得た。

20

【 0 0 4 6 】

(2) 触媒の製造

ドデシルトリエトキシシランと最終触媒の Mo 含有量とのモル比が 0 . 2 : 1、ジエタノールアミンと最終触媒の Ni 含有量とのモル比が 0 . 2 : 1 となるように、Mo、Ni、P、ドデシルトリエトキシシラン (CAS # : 3 0 6 9 - 2 1 - 4)、ジエタノールアミン及び水を含有する浸漬液で担体 Z 5 を等体積浸漬し、1 2 0 で 3 h 乾燥させ、4 0 0 で 2 時間焙焼し、最終的に得られた触媒を C - 5 とした。触媒性質を表 1 に示す。

30

【 0 0 4 7 】

〔 実施例 6 〕

(1) 水素化分解触媒担体の製造

微結晶性セルロースを加えない以外、実施例 5 のステップ (1) の方法によって行って、担体 Z 6 を得た。

【 0 0 4 8 】

(2) 触媒の製造

担体 Z 5 を上記担体 Z 6 に変更した以外、実施例 5 のステップ (2) の方法によって行って、最終的に得られた触媒を C - 6 とした。触媒性質を表 1 に示す。

40

【 0 0 4 9 】

〔 実施例 7 〕

(1) 水素化分解触媒担体の製造

担体の製造方法は実施例 5 と同様であった。

【 0 0 5 0 】

(2) 触媒の製造

浸漬液中にジエタノールアミンが含有されない以外、実施例 5 のステップ (2) の方法

50

によって行って、最終的に得られた触媒を C - 7 とし、触媒性質を表 1 に示す。

【 0 0 5 1 】

〔 比較例 1 〕

(1) 水素化分解触媒担体の製造

微結晶性セルロースを加えない以外、実施例 5 のステップ (1) の方法によって行って、担体 D Z 1 を得た。

【 0 0 5 2 】

(2) 触媒の製造

担体 Z 5 を上記担体 D Z 1 に変更し、且つ浸漬液中にジエタノールアミンとドデシルトリエトキシシランが含有されない以外、実施例 5 のステップ (2) の方法によって行って、最終的に得られた触媒を D C - 1 とし、触媒性質を表 1 に示す。

10

【 0 0 5 3 】

〔 比較例 2 〕

(1) 水素化分解触媒担体の製造

微結晶性セルロースを加えず、且つ、S A P O - 3 4 分子篩を同重量の Y 分子篩に変更し、即ち Y 分子篩の添加量が 3 4 g であった以外、実施例 5 のステップ (1) の方法によって行って、担体 D Z 2 を得た。

【 0 0 5 4 】

(2) 触媒の製造

担体 Z 5 を上記担体 D Z 2 に変更した以外、実施例 5 のステップ (2) の方法によって行って、最終的に得られた触媒を D C - 2 とし、触媒性質を表 1 に示す。

20

【 0 0 5 5 】

〔 比較例 3 〕

(1) 水素化分解触媒担体の製造

微結晶性セルロースを加えず、且つ Y 分子篩を同重量の S A P O - 3 4 分子篩に変更し、即ち S A P O - 3 4 分子篩の添加量が 3 4 g であった以外、実施例 5 のステップ (1) の方法によって行って、担体 D Z 3 を得た。

【 0 0 5 6 】

(2) 触媒の製造

担体 Z 5 を上記担体 D Z 3 に変更した以外、実施例 5 のステップ (2) の方法によって行って、最終的に得られた触媒を D C - 3 とし、触媒性質を表 1 に示す。

30

【 0 0 5 7 】

〔 比較例 4 〕

(1) 水素化分解触媒担体の製造

微結晶性セルロースを加えず、且つ S A P O - 3 4 分子篩を、同重量の S A P O - 1 1 (S i O ₂ / A l ₂ O ₃ モル比 0 . 3、比表面積 7 3 5 m² / g、総細孔容積 0 . 5 2 m L / g) 分子篩に変更した以外、実施例 5 のステップ (1) の方法によって行って、担体 D Z 4 を得た。

【 0 0 5 8 】

(2) 触媒の製造

担体 Z 5 を上記担体 D Z 4 に変更した以外、実施例 5 のステップ (2) の方法によって行って、最終的に得られた触媒を D C - 4 とし、触媒性質を表 1 に示す。

40

【 0 0 5 9 】

〔 実施例 8 〕

(1) 水素化分解触媒担体の製造

前記 Y 分子篩 1 . 7 - 1 0 n m の二次孔が占める細孔容積が総細孔容積の 5 0 % であった以外、実施例 5 のステップ (1) の方法によって行って、担体 Z 8 を得た。

【 0 0 6 0 】

(2) 触媒の製造

担体 Z 5 を上記担体 Z 8 に変更した以外、実施例 5 のステップ (2) の方法によって行

50

って、最終的に得られた触媒を C - 8 とした。触媒性質を表 1 に示す。

【 0 0 6 1 】

【表 1】

表 1 触媒の物理的及び化学的性質

項目	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	DC-1	DC-2	DC-3
Y 分子篩、wt%	19	25	24	24.3	21.7	19	28	-
SAPO-34、wt%	7	6	6.8	7.4	7.8	7.7	-	7.0
SiO ₂ 、%	1.8	2.2	2.5	1.6	2.8	-	-	
MoO ₃ 、wt%	21.2	20.0	21.1	21.5	21.0	21.1	21.6	21.3
NiO、wt%	5.9	6.0	6.1	6.0	6.1	6.2	6.0	6.1
P、wt%	1.35	1.42	1.38	1.36	1.43	1.41	1.40	1.35
比表面積、m ² /g	186	184	193	185	190	182	181	192
細孔容積、ml/g	0.37	0.39	0.38	0.36	0.37	0.32	0.31	0.34
細孔分布、4-10 nm	85	83	81	79	83	75	77	70

10

表 1 の続き 触媒の物理的及び化学的性質

項目	C-5	C-6	C-7	C-8	DC-4
Y 分子篩含有量、wt%	21.7	21.7	24.3	21.7	21.7
SAPO-34 含有量、wt%	7.8	7.8	7.4	7.8	0
SiO ₂ 含有量、%	2.8	2.8	1.6	2.8	2.8
MoO ₃ 、wt%	21.0	21.2	21.8	22.0	21.6
NiO、wt%	6.1	6.1	6.0	6.1	6.1
P、wt%	1.43	1.38	1.37	1.43	1.43
比表面積、m ² /g	190	189	185	188	185
細孔容積、ml/g	0.37	0.37	0.36	0.38	0.38
細孔分布、4-10 nm	83	C-6	C-7	85	84

20

30

注：表 1 において、SiO₂ 含有量は担体に担持されたシリカの量であり、シラン投入量から算出される。

【 0 0 6 2 】

上記実施例及び比較例で製造された触媒について活性評価試験を行った。実験は 200 ml 小規模試験装置にて、タンデムプロセス（即ち、水素添加精製と水素化分解をタンデムにしたプロセス）を用いて行われ、水素添加精製触媒の組成として、MoO₃ 含有量は 23.3 重量%、NiO 含有量は 3.7 重量%、P 含有量は 1.38 重量%、残量はアルミナ担体である。使用した原料油の性質を表 2 に示し、操作条件として、反応器の入口圧力は 14.7 MPa であり、反応器の入口での水素と油の体積比は 1200 : 1 であり、精製セクションでは、液体毎時容積空間速度は 1.0 h⁻¹ であり、平均反応温度は 375 であり、分解セクションでは、液体毎時容積空間速度は 1.4 h⁻¹ であり、平均反応温度は 383 であり、触媒活性の結果を表 3 に示す。

40

【 0 0 6 3 】

50

【表 2】

表 2 原料油の性質

原料油	イラン産VGO
密度	0.893
蒸留温度範囲、℃	310-552
凝固点、℃	29
芳香族炭化水素、wt%	38.2
BMC I 値	45.7

10

【0064】

【表 3】

表 3 触媒の評価結果

触媒番号	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	DC-1	DC-2	DC-3
重質ナフサ (82-132℃) 収率、%	8.5	9.1	9.6	8.8	8.7	8.1	7.6	5.2
潜在的な芳香族含有量、wt%	61.5	61.6	62.5	61.8	65.3	62.5	59.2	43.6
ジェット燃料(132~282℃)収率、%	40.2	40.3	39.8	38.9	39.2	32.7	30.5	20.2
発煙点、mm	26	25	25	25	27	23	21	19
ディーゼルオイル (282-370℃) 収率、%	18.5	17.6	17.9	18.3	18.1	20.3	21.5	15.3
セタン価	78.2	76.5	73.2	70.9	73.5	74.1	58.6	49.8
テールオイル (>370℃) 収率、%	30.8	30.9	31.7	32.2	31.9	35.8	36.5	58.5
BMC I 値	11.5	11.2	11.7	11.1	11.5	12.8	13.6	26.8

20

30

表 3 の続き 触媒の評価結果

触媒番号	C-5	C-6	C-7	C-8	DC-4
重質ナフサ (82~132℃) 収率、%	8.7	8.3	9.1	8.5	6.5
潜在的な芳香族含有量、wt%	65.3	61.4	62.1	62.6	58.6
ジェット燃料(132~282℃)収率、%	39.2	37.5	35.8	33.8	30.2
発煙点、mm	27	25	24	25	23
ディーゼルオイル (282~370℃) 収率、%	18.1	17.3	18.2	17.9	16.2
セタン価	73.5	70.5	71.2	72.1	55.8
テールオイル (>370℃) 収率、%	31.9	33.5	32.6	30.5	45.2
BMC I 値	11.5	11.8	11.7	11.6	13.5

40

【0065】

表 3 の評価結果から分かるように、本発明の触媒は、ジェット燃料の収率が高く、製品

50

の性質に優れ、テールオイルの B M C I 値が低いなどの特徴を有する。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関

中国(CN)

市旅順口区南開街96号

(72)発明者 杜艶澤

中華人民共和国116045遼寧省大連市旅順口区南開街96号

(72)発明者 樊宏飛

中華人民共和国116045遼寧省大連市旅順口区南開街96号

(72)発明者 王繼鋒

中華人民共和国116045遼寧省大連市旅順口区南開街96号

(72)発明者 於正敏

中華人民共和国116045遼寧省大連市旅順口区南開街96号

(72)発明者 孫曉燕

中華人民共和国116045遼寧省大連市旅順口区南開街96号

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 中国特許出願公開第102441427(CN, A)

特表2002-542929(JP, A)

特表2010-510060(JP, A)

特表2009-545441(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74

C10G 47/20