

(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
2015 年 10 月 1 日(01.10.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/147222 A1

- (51) 国際特許分類:
C10G 45/04 (2006.01) B01J 23/883 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/059504
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 26 日(26.03.2015)
- (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 2014-065540 2014 年 3 月 27 日(27.03.2014) JP
- (71) 出願人: 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岩本 隆一郎 (IWAMOTO, Ryuichiro); 〒2617134 千葉県千葉市美浜区中瀬二丁目 6 番地 1 Chiba (JP). 三宅 圭祐 (MIYAKE, Keisuke); 〒2617134 千葉県千葉市美浜区中瀬二丁目 6 番地 1 Chiba (JP). 山田 純司 (YAMADA, Junji); 〒2617134 千葉県千葉市美浜区中瀬二丁目 6 番地 1 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 虎ノ門 E S ビル 7 階 特許業務法人大谷特許事務所 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

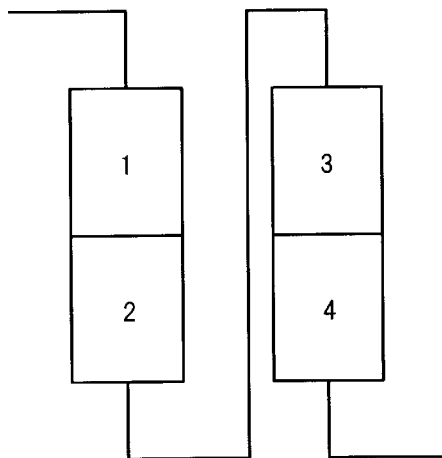
添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR REGENERATING AND UTILIZING HEAVY-OIL DESULFURIZATION CATALYST

(54) 発明の名称: 重油脱硫触媒の再生利用方法

[図1]



(57) Abstract: This method for regenerating and utilizing a heavy-oil desulfurization catalyst is characterized by comprising: the step of withdrawing, from one of heavy-oil desulfurization devices, a heavy-oil desulfurization catalyst in which the permissible metal amount (MP_{r1}), indicated by the following equation (1), is below 0; the step of regenerating the withdrawn heavy-oil desulfurization catalyst; and the step of filling the regenerated heavy-oil desulfurization catalyst into at least one of the other heavy-oil desulfurization devices. · $MP_{r1} = (PV/2V_v) \times \{8 \times 10^5 \times (PD)^{1.3}\} \times (Sp/V_p) - (VA1 + VA2)$ Here, PV is the pore volume of the catalyst in the fresh state; V_v is the volume of vanadium, in terms of the volume of vanadium sulfide, at the time when 1 mass% vanadium has accumulated on 1 kg of the fresh catalyst; PD is the average pore diameter of the catalyst in the fresh state; Sp is the average outer-surface area per particle of the catalyst in the fresh state; V_p is the average volume per particle of the catalyst in the fresh state; VA1 is the amount (mass%) of vanadium accumulated in the preceding device; and VA2 is the amount of vanadium accumulated in the case where the regenerated catalyst is used in the same device.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/147222 A1



本発明の重油脱硫触媒の再生利用方法は、1つの重油脱硫装置に充填され、下記の式(1)で表されるメタル許容量 MP_{r1} が0未満となる重油脱硫触媒を抜き出す工程と、抜き出された重油脱硫触媒を再生する工程と、再生された重油脱硫触媒を、他の異なる少なくとも1つの重油脱硫装置に充填する工程とを有することを特徴とする。

$$\cdot MP_{r1} = (PV / 2V_v) \times \{8 \times 10^5 \times (PD)^{1.3}\} \times (S_p / V_p) - (VA1 + VA2)$$

ここで、 PV は新触媒時の細孔容積であり、 V_v は1kgの新触媒上にバナジウムが1質量%堆積したときのそれを硫化バナジウムとみなしたときの体積であり、 PD は新触媒時の平均細孔直径であり、 S_p は新触媒時の1粒の平均外表面積であり、 V_p は新触媒時の1粒の平均体積であり、 $VA1$ は元の装置で蓄積するバナジウム堆積量(質量%)であり、 $VA2$ は同じ装置で再生した触媒を使用した場合のバナジウム堆積量である。

明 細 書

発明の名称：重油脱硫触媒の再生利用方法

技術分野

[0001] 本発明は、重油の水素化脱硫処理に使用した重油脱硫触媒の再生利用方法に関する。

背景技術

[0002] 石油精製には、各種の留分を水素化精製処理により精製する工程が多数あり、そのための触媒が各種開発されている。そのような触媒には、ナフサ、灯油および軽油などの脱硫脱窒素触媒、重質軽油の脱硫脱窒素触媒、分解触媒、ならびに残油および重油などの脱硫脱窒素触媒などがある。そのうちでも、比較的沸点が低く、バナジウム等の金属不純物含有量がほとんどないナフサ、灯油および軽油などを水素化精製処理するときに用いられる触媒は、使用による劣化の度合いが少ない。

[0003] ナフサ、灯油および軽油などを水素化精製処理するときに用いられる触媒はバナジウムなどの金属不純物による劣化はなく、触媒の劣化は少量の炭素質の蓄積によるものである。したがって、燃焼により触媒から炭素を除去すれば触媒の再利用は可能であった。さらに炭素質の除去についても、触媒上の炭素質の量が少ないため、厳密な燃焼制御を必要とせずに触媒を再生できた。また、使用した触媒の中には劣化の度合いが少ないものもあり、そのような触媒は再生処理をせずにそのまま再利用できた。

[0004] 最近、重質軽油および減圧軽油などの水素化精製処理触媒についても、再生して再利用しており、その触媒の再生方法および再利用方法が確立されている。たとえば、重質軽油水素化分解プロセスにおいて使用される水素化分解触、およびその前処理のために使用される水素化脱窒素触媒は、水素賦活または酸素賦活により再生され、再利用されている。これらの留出油の水素化精製処理に用いられた触媒は、金属不純物が少ない原料油に使用されるので、バナジウムなどの金属の触媒上の堆積は少ない。また、触媒上に堆積す

る炭素質も少なく、触媒上に堆積した炭素質は燃えやすい。このため、燃焼による再生時に触媒表面はそれほど高温にならないので、再生処理による触媒の細孔構造および活性金属の担持状態の変化は小さく、重質軽油および減圧軽油などの留出油の処理に再度使用することができた（非特許文献 1 参照）。

[0005] しかし、さらに沸点の高い留分または蒸留できない留分を含む重油は、アスファルテン分などの炭素質化しやすい成分および金属不純物を多く含み、水素化精製処理に使用した後の使用済触媒上に多量の炭素質および金属分が堆積する。炭素質および金属分が同時に蓄積した使用済触媒から炭素質を簡単には除去できないため、高い燃焼温度で炭素質を除去しなければならない。このため、再生処理による触媒の細孔構造および活性金属の担持状態の変化が大きくなり、炭素質を除去した後の触媒の機能が著しく低下した（非特許文献 2 および非特許文献 3 参照）。このようなことから、重油の水素化精製処理に使用された触媒は、再利用されることなく処分されていた。

[0006] しかし、廃棄物低減および触媒コスト削減のために、重油の水素化精製処理で使用した触媒を再生して再利用することは非常に重要である。再生触媒の再利用方法として、たとえば特許文献 1 に記載されている重質油水素化処理触媒の再生方法および特許文献 2 に記載されている重質油の水素化脱硫方法が知られている。特許文献 1 に記載の重質油水素化処理触媒の再生方法によれば、重質油水素化精製処理プロセスにおいて使用により失活した触媒を再生処理し、その細孔容積、細孔直径、バナジウム堆積量および体積当たりの外表面積から算出されるメタル許容量が特定の値である再生水素化処理触媒を重質油の水素化処理に再び利用することができる。また、特許文献 2 に記載の重質油の水素化脱硫方法によれば、重質油などの水素化処理プロセスにおいて使用により失活し、利用されなかった触媒を再生処理し、有効に活用することができる。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第3708381号公報

特許文献2：特許第3527635号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：Stadies in Surface and Catalysis, vol. 88, P199 (1994)

非特許文献2：Catal. Today, vol. 17, No. 4, P539 (1993)

非特許文献3：Catal. Rev. Sci. Eng., 33 (3&4), P281 (1991)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、特許文献1に記載されている重質油水素化処理触媒の再生方法では、再生触媒の原料となる使用済触媒の物性は原料や運転条件に依存しており、再生性に大きな影響を与えるため、運転過酷度の高い装置においては、必ずしも再生触媒として利用できるわけではなかった。また、特許文献2に記載されている重質油の水素化脱硫方法は、1装置1回限りの再生方法を提案しているのみで、継続的かつ安定的な再生方法ではなかった。そこで、本発明は、使用済触媒をさらに有効に再利用できる、重油脱硫触媒の再生利用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

[0010] 本発明者らは鋭意研究の結果、重油水素化精製処理で使用して失活した、従来、再生使用できなかった触媒であっても、細孔容積、細孔直径、バナジウム堆積量および体積当たりの外表面積から算出されるメタル許容量を用いて、他の装置での再生触媒の使用の可否を判断して適用することで多くの装置全体で最大限安定に再生触媒を活用できることを見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明は、以下のとおりである。

[1] 1つの重油脱硫装置に充填され、下記の式(1)で表されるメタル許

容量 MP_r1 が0未満となる重油脱硫触媒を抜き出す工程と、抜き出された重油脱硫触媒を再生する工程と、再生された重油脱硫触媒を、他の異なる少なくとも1つの重油脱硫装置に充填する工程とを有することを特徴とする重油脱硫触媒の再生利用方法。

$$\cdot MP_r1 = (PV / 2V_v) \times \{8 \times 10^5 \times (PD)^{1.3}\} \times (Sp / V_p) - (VA1 + VA2) \cdots (1)$$

式(1)において、各記号は各々以下を表す。

PV : 新触媒時の細孔容積 (m^3 / kg)

V_v : 1 kg の新触媒上にバナジウムが1質量%堆積したときのそれを硫化バナジウムとみなしたときの体積 = $3.8 \times 10^{-6} (m^3 / \% kg)$

PD : 新触媒時の平均細孔直径 (m)

Sp : 新触媒時の1粒の平均外表面積 (m^2)

V_p : 新触媒時の1粒の平均体積 (m^3)

$VA1$: 元の装置で蓄積するバナジウム堆積量 (質量%) (新触媒基準)

$VA2$: 同じ装置で再生した触媒を使用した場合のバナジウム堆積量 (質量%) (新触媒基準)

[2] 再生された重油脱硫触媒を、他の異なる少なくとも1つの重油脱硫装置に充填する工程において、再生された重油脱硫触媒が、下記の式(2)で表されるメタル許容量 MP_r2 が0以上となるように異なる重油脱硫装置に充填される上記[1]に記載の重油脱硫触媒の再生利用方法。

$$\cdot MP_r2 = (PV / 2V_v) \times \{8 \times 10^5 \times (PD)^{1.3}\} \times (Sp / V_p) - (VA1 + VB1) \cdots (2)$$

式(2)において、各記号は各々以下を表す。

PV : 新触媒時の細孔容積 (m^3 / kg)

V_v : 1 kg の新触媒上にバナジウムが1質量%堆積したときのそれを硫化バナジウムとみなしたときの体積 = $3.8 \times 10^{-6} (m^3 / \% kg)$

PD : 新触媒時の平均細孔直径 (m)

Sp : 新触媒時の1粒の平均外表面積 (m^2)

V_p : 新触媒時の1粒の平均体積 (m^3)

V_{A1} : 元の装置で蓄積するバナジウム堆積量 (質量%) (新触媒基準)

V_{B1} : 新たな装置で再生した触媒を使用した場合に蓄積するバナジウム堆積量 (質量%) (新触媒基準)

[3] 式(2)で表されるメタル許容量 MP_r2 が1以上5以下となるように、異なる重油脱硫装置に充填される上記[2]に記載の重油脱硫触媒の再生利用方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、使用済触媒をさらに有効に再利用できる、重油脱硫触媒の再生利用方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、本発明の実施例に使用した下降流型固定床反応器を説明するための模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明における重油脱硫触媒の再生利用方法は、重油脱硫触媒を抜き出す工程と、重油脱硫触媒を再生する工程と、重油脱硫装置に充填する工程とを有する。以下、本発明の重油脱硫触媒の再生利用方法を詳細に説明する。

[0014] [重油脱硫触媒を抜き出す工程]

本発明における重油脱硫触媒を抜き出す工程は、1つの重油脱硫装置に充填され、下記の式(1)で表されるメタル許容量 MP_r1 が0未満となる重油脱硫触媒を抜き出す工程である。

$$\cdot MP_r1 = (PV / 2V_v) \times \{8 \times 10^5 \times (PD)^{1.3}\} \times (S_p / V_p) - (V_{A1} + V_{A2}) \cdots (1)$$

[0015] 式(1)において、各記号は各々以下を表す。

PV : 新触媒時の細孔容積 (m^3 / kg)

V_v : 1kgの新触媒上にバナジウムが1質量%堆積したときのそれを硫化バナジウムとみなしたときの体積 = 3.8×10^{-6} ($m^3 / \%kg$)

PD : 新触媒時の平均細孔直径 (m)

S p : 新触媒時の 1 粒の平均外表面積 (m^2)

V p : 新触媒時の 1 粒の平均体積 (m^3)

V A 1 : 元の装置で蓄積するバナジウム堆積量 (質量%) (新触媒基準)

V A 2 : 同じ装置で再生した触媒を使用した場合のバナジウム堆積量 (質量%) (新触媒基準)

[0016] (重油脱硫装置)

本発明における重油脱硫装置は、水素化精製処理により、重油に対して脱硫、脱窒素、脱酸素ならびに炭化水素の水素化および分解を実施する。また、重油脱硫装置は、脱硫および脱窒素などの水素化精製のみならず、脱金属およびアスファルテンの水素化分解を実施できる。この点が着目されて、重油脱硫装置は、単に重油の脱硫を目的として使用されるのみならず、残油流動接触分解 (R F C C)、コーカー、溶剤脱れきなどの残油アップグレーディングプロセスと組み合わせて使用される場合もある。重油脱硫装置により得られた製品重油は、たとえば R F C C 原料、コーカー原料および低硫黄製品重油として利用される。

[0017] 次に、重油脱硫装置で実施される水素化精製処理を説明する。重油脱硫装置で実施される水素化精製処理は、重油を脱硫できればとくに限定されないが、固定床反応器による水素化精製処理を例に挙げて重油脱硫装置で実施される水素化精製処理を説明する。水素化精製処理の原料となる重油は、常圧残油および減圧残油などの残渣分を含む。しかし、重油は、灯油、軽油および減圧軽油などの留出油のみからなるものは含まない。たとえば、重油は、硫黄分 1 質量%以上、窒素分 200 質量 ppm 以上、残炭分 5 質量%以上、バナジウム 5 ppm 以上およびアスファルテン分 0.5 質量%以上を含む。重油には、たとえば、常圧残油以外の原油、アスファルト油、熱分解油、タールサンド油およびこれらの混合油などが挙げられる。水素化精製処理の原料となる重油は上記のようなものであればとくに限定されないが、常圧残油、減圧残油、減圧残油またはアスファルト油と分解軽油との混合油などが水素化精製処理の原料として好適に使用される。

[0018] 水素化精製処理の反応温度は、好ましくは300～450℃であり、より好ましくは350～420℃、さらに好ましくは370～410℃である。水素化精製処理の水素分圧は、好ましくは7.0～25.0 MPaであり、より好ましくは10.0～18.0 MPaである。水素化精製処理の液空間速度は、好ましくは0.01～10 h⁻¹であり、より好ましくは0.1～5 h⁻¹であり、さらに好ましくは0.1～1 h⁻¹である。水素化精製処理の水素／原料油比は、好ましくは500～2,500 Nm³/klであり、より好ましくは700～2,000 Nm³/klである。なお、水素化精製処理により得られた生成油の硫黄含有量および金属分（バナジウム、ニッケルなど）含有量の調整は、たとえば水素化精製処理における反応温度を適宜調節することにより実施できる。

[0019] （重油脱硫触媒）

本発明における重油脱硫触媒は、重油の脱硫に通常用いられる触媒（硫化処理済みの触媒を含む。）を少なくとも一度は重油の水素化精製処理に使用した触媒である。通常は、使用により炭素およびバナジウムなどが触媒上に付着している。重油脱硫触媒は、重油の水素化精製処理に使用されるものであれば、とくに限定されない。たとえば、アルミナ担体上にモリブデンを担持したアルミナ触媒を重油脱硫触媒として使用する。この場合、助触媒としてコバルトまたはニッケルが用いられる。

[0020] アルミナ担体は、リン、ケイ素およびホウ素の少なくとも1種を含有してもよい。酸化物で換算した場合のリン、ケイ素およびホウ素の少なくとも1種における重油脱硫触媒中の含有量は、好ましくは30.0質量%以下であり、より好ましくは0.1～10.0質量%であり、さらに好ましくは0.2～5.0質量%である。ただし、触媒中のリン、ケイ素およびホウ素の少なくとも1種の含有量は、400℃以上の温度で酸化処理し、加熱による減量が起こらなくなったものを基準質量として、リン、ケイ素およびホウ素の少なくとも1種の含有量を質量%で表すものとする。

[0021] 重油脱硫触媒中のモリブデンの含有量は、好ましくは0.1～25.0質

量%であり、より好ましくは0.2～8.0質量%である。また、重油脱硫触媒中のコバルトまたはニッケルの含有量は、好ましくは0.1～10.0質量%であり、より好ましくは0.2～8.0質量%である。なお、重油脱硫触媒中の金属分含有量は、400℃以上の温度で酸化処理し、加熱による減量が起こらなくなったものを基準質量として、測定対象金属の酸化物の質量を質量%で表すものとする。

[0022] 重油はアスファルテンおよびバナジウムを多く含むため、重油の水素化精製処理に使用した重油脱硫触媒には、炭素分およびバナジウムが堆積している。炭素分は、重油脱硫触媒の触媒表面を被覆し、重油脱硫触媒の触媒活性を低下させる。しかし、溶剤抽出および酸化燃焼処理などの再生処理により、重油脱硫触媒に堆積している炭素分を除去することができ、重油脱硫触媒の触媒活性を増加させることができる。再生処理する前の使用済みの重油脱硫触媒中の炭素分の含有量は、好ましくは10～70質量%であり、より好ましくは0.2～8.0質量%である。重油脱硫触媒中の炭素分の含有量が70質量%よりも大きいと、再生処理しても触媒の活性が十分に増加しなかったり、触媒の活性を増加させるために高い温度で再生処理する必要があるため、触媒の強度が低下したりする場合がある。なお、重油脱硫触媒中の炭素分の含有量は、400℃以上の温度で酸化処理し、加熱による減量が起こらなくなったものを基準質量として、対象触媒中の炭素分の質量を質量%で表すものとする。

[0023] 再生処理する前の使用済みの重油脱硫触媒中のバナジウムの含有量は、好ましくは35質量%以下であり、より好ましくは20質量%以下である。バナジウムの含有量が35質量%よりも大きいと、再生処理しても触媒の活性が十分に増加しなかったり、触媒の活性を増加させるために高い温度で再生処理する必要があるため、触媒の強度が低下したりする場合がある。重油脱硫触媒に堆積しているバナジウムは、通常、再生処理では除去できない。

[0024] 使用済触媒中のバナジウムの含有量は、再生処理の前と後との間でほとんど変わらない。このため、使用済触媒中のバナジウムの含有量を使用して算

出するメタル許容量 MP_{r1} に基づいて、再生処理の前に、再生して使用可能な触媒と再生しても使用できない触媒とを判別することができる。再生しても使用できない触媒を再生処理することは無駄であるので、再生処理の前に、再生しても使用できない触媒を使用済触媒から選別して除去することが好ましい。

[0025] 水素化精製処理に使用した触媒および再生処理のため酸化処理とくに燃烧処理をした触媒は、処理時の触媒の加熱により触媒の細孔構造および活性金属の担持状態が変化し、触媒活性が低下してしまうことがある。これらを評価する指標として、触媒の比表面積や細孔容量がある。触媒の比表面積および細孔容量は、水素化精製処理および不純物の付着により徐々に減少し、再生処理でも減少しやすい。使用済みの重油脱硫触媒の比表面積および細孔容積は、新触媒の比表面積および細孔容積のそれぞれ70%以上であることが好ましい。使用済みの重油脱硫触媒の比表面積は、好ましくは60～220 m^2/g であり、より好ましくは100～200 m^2/g である。また、使用済みの重油脱硫触媒の細孔容積は、好ましくは0.3～1.2 cc/g であり、より好ましくは0.4～0.8 cc/g である。

[0026] なお、新触媒は、触媒として製造され一度も水素化精製処理に使用されていない触媒である。さらに、新触媒は、一旦水素化精製処理に使用されたが装置上のトラブル等のため短期間で使用を中断し、再度そのまま使用する触媒も含む。すなわち、一時的に使用されても特別の賦活処理をしたり、反応器から抜き出して選別、洗浄および酸化などの再生処理をしたりしなくとも、当初から想定されている水素化活性がまだ十分にありそのまま使用できる触媒も新触媒に含まれる。新触媒は、市販されている触媒でもよく、特別に調製した触媒でもよい。また、新触媒は、水素化処理に使用するための前処理として硫化処理を施した触媒でもよい。

[0027] (メタル許容量)

上記式(1)のメタル許容量 MP_{r1} は、重油脱硫装置で使用した触媒を再生した触媒を、同じ重油脱硫装置で、所定期間使用可能であるか否かを判

断するための指標である。メタル許容量 MP_{r1} が0に比べて大きいほど、多量のバナジウムの堆積を許容できるため、余裕をもって、同じ重油脱硫装置でその触媒を所定期間使用することができる。一方、 MP_{r1} が0未満である場合（すなわち、負の数値である場合）、触媒の使用期間が所定期間に達する前に、バナジウムの堆積により、再生した触媒の活性は、その重油脱硫装置に使用するには不十分になる。したがって、メタル許容量 MP_{r1} を用いることにより、触媒上へのバナジウム堆積により失活した重油脱硫触媒から、上記重油脱硫装置では使用に耐えうる活性を持っていない重油脱硫触媒を選別でき、上記重油脱硫装置では使用できない重油脱硫触媒を特定することができる。そして、本発明においては、メタル許容量 MP_{r1} が0未満である触媒を、重油脱硫装置から抜き出す触媒として判断する。以下、上記式（1）を詳細に説明する。

[0028] 上記式（1）式のメタル許容量 MP_{r1} は、触媒がバナジウム堆積により失活し寿命がくるまでに、さらに許容できるバナジウム堆積量の指標である。この値が小さいほどバナジウム堆積を許容できないことになる。本発明において、重油脱硫装置から抜き出す触媒の MP_{r1} は0未満である。なお、市販触媒の MP_{r1} の値は、バナジウム堆積量（ $V_{A1} + V_{A2}$ ）が0%の場合（新触媒）でも通常は50以下であり、脱メタル触媒では20～35、脱硫触媒では10～25である。

[0029] 上記式（1）の第1項は新触媒時のバナジウム堆積許容量を表し、新触媒の細孔容積等の初期物性により決まるものであり、触媒の使用および再生処理により変化するものではない。 PV は新触媒時の細孔容積である。 V_v は、1kgの新触媒上にバナジウムが1質量%堆積したときの、そのバナジウムを硫化バナジウムとみなしたときのバナジウムの体積であり、定数 3.8×10^{-6} （ $m^3/\%kg$ ）である。なお、通常の水素化精製処理ではバナジウムは硫化バナジウムとして堆積すると考えられる。 PD は新触媒時の平均細孔直径である。定数 $8 \times 10^5 \times (PD)^{1.3}$ は、検討をした各種の触媒の解析結果より得られたバナジウムの触媒の細孔中への拡散深さである。拡散深

さは通常、（拡散係数／反応速度定数） $^{-0.5}$ に比例し、拡散係数は触媒細孔直径に比例するとされている（参照 改訂五版化学工学便覧第27章）。しかし、本発明者らの研究によれば、本触媒においては上記のように（触媒細孔直径PD） $^{1.3}$ に比例することが見出された。

[0030] S_p は新触媒時の1粒の外表面積であり、現実には平均値としての値である。また、 V_p は新触媒時の1粒の体積であり、 S_p と同様平均値である。（ S_p/V_p ）は平均としての個々の触媒の体積当たりの外表面積であり、新触媒製造時の形状により特定される。

[0031] 第2項のVA1は、新触媒を重油脱硫装置（後述の他の異なる少なくとも1つの重油脱硫装置と区別できるようにするために、以下、この重油脱硫装置を「A装置」と呼ぶ）で所定期間使用した際に蓄積するバナジウム堆積量（新触媒基準（質量%））の実績値または予測値である。VA2はA装置で使用した新触媒を再生した再生触媒をA装置で必要期間使用した際に蓄積するバナジウム堆積量（新触媒基準（質量%））の実績値あるいは予測値である。VA1が0.5質量%より小さい場合、触媒におけるバナジウムの堆積は少なく、再生しなくとも使用済触媒を再利用できる。したがって、再生処理する使用済触媒は、VA1が1.0質量%以上のものが好ましい。なお、VA1およびVA2は触媒上に堆積したバナジウムの堆積量と表現しているが、触媒に含まれるバナジウムは必ずしも触媒上に堆積していなくともよい。たとえば、触媒の細孔中や触媒の中に進入したり、触媒成分等と反応したりしているバナジウムの量もバナジウムの上記堆積量に含まれる。使用済触媒のVA1およびVA2の値は、通常、0～70質量%である場合が多い。また、A装置の反応帯域の上流部ではVA1およびVA2の値は、30～70質量%と高い値である。

[0032] [重油脱硫触媒を再生する工程]

本発明における重油脱硫触媒を再生する工程では、抜き出された重油脱硫触媒を再生する。重油脱硫触媒を再生する工程で実施する再生処理は、たとえば、溶剤洗浄による油分などの除去、酸化処理による炭素分、硫黄分およ

び窒素分などの除去、ならびに塊状化したり細粒化したりした触媒を除去することによる正常な形状の触媒の選別などを含む。酸化処理は、好ましくは反応器外で行われる。

[0033] 大量の炭素分が付着した使用済触媒の好ましい再生処理では、使用済触媒を溶剤でまず洗浄する。好ましい溶剤には、たとえば、トルエン、アセトン、アルコールならびにナフサ、灯油および軽油などの石油類などがある。この洗浄処理では、たとえば、触媒が水素化精製処理反応器中にある間に軽油を循環させて触媒を洗浄し、その後50～300℃程度の窒素ガスなどのガスを流通させて触媒を乾燥させる。あるいは、軽油を循環させて洗浄した後そのまま抜き出し、発熱や自然発火を防ぐために触媒を軽油で濡れた状態にしておき必要な時に乾燥してもよい。また、反応器から抜き出した使用済触媒から塊状物の粉碎、粉化触媒およびスケールなどを除去し、これを軽油で洗浄しさらにナフサで洗浄して、触媒を乾燥しやすくする方法もある。使用済触媒が少量である場合、トルエンで触媒を洗浄する方法が、触媒から油分を完全に除去するのに適している。

[0034] 洗浄により油分および不純物を除去した触媒の触媒活性を回復させるためには、さらに酸化処理により触媒に堆積した炭素分を除去する必要がある。酸化処理は、一般には雰囲気温度および酸素濃度を制御した燃焼処理により行う。雰囲気温度が高すぎたり、酸素濃度が高すぎたりすると、触媒表面が高温になり、担持金属の結晶形および担持状態が変化したり、担体の細孔が減少したりして触媒活性が低下する場合がある。また、雰囲気温度が低すぎたり、酸素濃度が低すぎたりすると、燃焼による炭素分の除去が不十分となり触媒活性が十分に回復しない場合がある。燃焼処理の雰囲気温度は、好ましくは200～800℃であり、より好ましくは300～600℃である。

[0035] 燃焼処理における酸素濃度は、燃焼方法、とくに燃焼ガスと触媒との接触状態に対応して制御することが好ましい。たとえば、燃焼処理における酸素濃度は、好ましくは1～21体積%である。燃焼処理における雰囲気温度、酸素濃度および雰囲気ガスの流速などを調整して触媒の表面温度を制御し、

燃焼処理時の触媒中のモリブデンなどの金属の結晶構造および結晶粒子の担持状態の変化を抑えたり、触媒の比表面積および細孔容量の低下を防いだりすることが重要である。

[0036] 燃焼処理した触媒から粉化した触媒等を除去し、正常な形状の触媒のみを再生触媒として使用することが望ましい。粉化した触媒が触媒中に残留していると、反応器内の触媒層で詰まりおよび偏流が起きたり、反応器中での流体の圧力損失を大きくなったりして反応器の正常な運転が継続できなくなることがある。

[0037] [重油脱硫装置に充填する工程]

本発明における重油脱硫装置に充填する工程では、再生された重油脱硫触媒を、他の異なる少なくとも1つの重油脱硫装置に充填する。これにより、重油脱硫触媒を抜き出す工程で重油脱硫触媒を抜き出した重油脱硫装置では再利用できない使用済触媒であっても再利用することができ、使用済触媒をさらに有効に再利用できる。

[0038] 再生された重油脱硫触媒を充填する重油脱硫装置は、重油脱硫触媒を抜き出す工程で重油脱硫触媒を抜き出した重油脱硫装置と異なる重油脱硫装置であれば、とくに限定されない。また、再生された重油脱硫触媒を充填する重油脱硫装置は1基であってもよいし、2基以上であってもよい。重油脱硫装置に充填する工程における重油脱硫装置は、重油脱硫触媒を抜き出す工程で説明したものと同様の重油脱硫装置であるので、重油脱硫装置の説明は省略する。

[0039] 本発明においては、下記の式(2)で表されるメタル許容量 MP_{r2} が0以上となるような重油脱硫装置に、再生された重油脱硫触媒を充填するようにしてもよい。これにより、使用済触媒を再利用できる、他の重油脱硫装置を適切に選択することができるとすることが望ましい。

$$\cdot MP_{r2} = (PV / 2V_v) \times \{8 \times 10^5 \times (PD)^{1.3}\} \times (Sp / V_p) - (VA1 + VB1) \cdots (2)$$

式(2)において、各記号は各々以下を表す。

P V : 新触媒時の細孔容積 (m^3 / kg)

V v : 1 kg の新触媒上にバナジウムが 1 質量% 堆積したときのそれを硫化バナジウムとみなしたときの体積 = 3.8×10^{-6} ($\text{m}^3 / \% \text{kg}$)

P D : 新触媒時の平均細孔直径 (m)

S p : 新触媒時の 1 粒の平均外表面積 (m^2)

V p : 新触媒時の 1 粒の平均体積 (m^3)

V A 1 : 元の装置で蓄積するバナジウム堆積量 (質量%) (新触媒基準)

V B 1 : 新たな装置で再生した触媒を使用した場合に蓄積するバナジウム堆積量 (質量%) (新触媒基準)

[0040] 上記式 (2) のメタル許容量 $MP_r 2$ は、重油脱硫装置 (A 装置) で使用した触媒を再生した触媒を、上記重油脱硫装置 (A 装置) と異なる重油脱硫装置 (以下、B 装置) で、所定期間使用可能であるか否かを判断するための指標である。メタル許容量 $MP_r 2$ が 0 に比べて大きいほど、余裕をもって、B 装置でその触媒を所定期間使用することができる。一方、 $MP_r 2$ が 0 未満である場合、触媒の使用期間が所定期間に達する前に、バナジウムの堆積により、再生した触媒の活性は、その B 装置に使用するには不十分になる。しかし、 $V A 2 > V B 1$ のような場合、A 装置で使用できなくても B 装置では使用可能となる可能性がある。これをメタル許容量 $MP_r 2$ の指標を用いることで定量的に判断することが可能となる。B 装置におけるメタル許容量 $MP_r 2$ は 0 以上であるが、好ましくは 1 以上 5 以下であり、さらに好ましくは 3 以上 5 以下である。なお、上記式 (2) は、「 $V A 1 + V A 2$ 」を「 $V A 1 + V B 1$ 」の変更した以外は、上記 (1) と同様であるので、上記式 (2) の説明は省略する。また、 $V B 1$ は、新触媒を B 装置で所定期間使用した際に蓄積するバナジウム堆積量 (新触媒基準質量%) の実績値または予測値である。

[0041] 前記式 (1) のメタル許容量 $MP_r 1$ が 0 未満であるので、装置 A では、使用済触媒を使用することはできない。しかし、上記式 (2) のメタル許容量 $MP_r 2$ は 0 以上であるので、装置 B では、使用済触媒を使用することが

できる。このように、触媒のメタル許容量 MP_r2 に基づいて装置Aでは使用できない使用済触媒を使用できる装置を適切に選択することができる。また、VA1は、複数回、再生して使用した後の積算バナジウム蓄積量として定義することができ、 MP_r2 は、複数回、再生処理して使用した後の触媒の使用可否判断にも使用できる。なお、A装置から抜き出され、再生された触媒を、必ずしも一つのB装置で使用する必要はなく、上記の MP_r2 で示される条件を満たせば分割して複数の装置に使用することができる。

実施例

[0042] 次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例によってなんら限定されるものではない。

[0043] [原料重油の性状]

各実施例および比較例に使用する原料重油について、以下の評価を行った。原料重油には常圧残油を使用した。

(密度)

JIS K 2249に準拠して15℃における常圧残油の密度を測定した。

(動粘度)

JIS K 2283に準拠して50℃における常圧残油の動粘度を測定した。

(残炭分の含有量)

JIS K 2270に準拠して常圧残油の残炭分の含有量を測定した。

(アスファルテン分の含有量)

IP 143に準拠して常圧残油のアスファルテン分の含有量を測定した。

(硫黄分の含有量)

JIS K 2541に準拠して常圧残油の硫黄分の含有量を測定した。

(窒素分の含有量)

JIS K 2609に準拠して常圧残油の窒素分の含有量を測定した。

(バナジウムの含有量)

石油学会法 J P I - 5 S - 1 0 - 7 9 に準拠して常圧残油のバナジウムの含有量を測定した。

(ニッケルの含有量)

石油学会法 J P I - 5 S - 1 1 - 7 9 に準拠して常圧残油のニッケルの含有量を測定した。

(蒸留性状)

J I S K 2 2 5 4 に準拠して常圧残油の蒸留性状を測定した。

[0044] [触媒の性状]

各実施例および比較例に使用した触媒について、以下の評価を行った。

バナジウム等の元素分析については 6 5 0 °C で 1 時間焼成した後、モリブデンおよびバナジウムについては灰分を酸で溶解後、誘導結合プラズマ発光吸光分析法にて、また、コバルトおよびニッケルについては灰分と四ほう酸リチウムの混合物を高周波過熱でビードを作り、蛍光 X 線分析法で分析した。炭素含有量についても、1 5 % (触媒中の炭素分含有量は、対象触媒を 4 0 0 °C 以上で減量しなくなるまで酸化処理したものを基準として、対象触媒中の炭素の質量%で表わすものとする、以下同じ) 以下、好ましくは 1 0 % 以下とすることが望ましい。炭素含有量は使用済み段階では 1 0 ~ 7 0 % 程度であることが多いが、再生処理により炭素分を触媒上から除去しその含有量を低減できる。炭素分が多すぎるとこれが触媒表面を覆い触媒活性を低下させるが、再生処理により炭素含有量を減少させれば活性を回復させることができる。なお、炭素、硫黄の分析は粉碎試料を C - S 同時分析計で分析した。触媒の平均長さはノギスにて任意に抽出した 1 0 粒の粒子の断面に垂直方向の長さを測定して平均した。1 粒の平均外表面積及び平均体積は粒子断面積の形状と平均長さから計算で求めた。

[0045] [生成油の性状]

各実施例および比較例で水素化精製処理により原料重油から得られた生成油について、上記の原料重油の性状の評価と同じ評価を行った。生成油の性

状の評価方法は、上記の原料重油の性状の評価方法と同じであるので、生成油の性状の評価方法の説明は省略する。

[0046] [各実施例および比較例で使用する新触媒の製造]

630gの酸化モリブデンおよびNiO換算で150gの塩基性炭酸ニッケルを、りんご酸180gを用いてイオン交換水に溶解させ、2000ミリリットルの含浸液を作製した。この含浸液の水分量を、下記担体の吸水量に見合うように調製し、4,000gの四葉型アルミナ担体（比表面積230m²/g、平均細孔径120オングストローム、細孔容量0.69ml/g）をこの含浸液に15分間含浸させた。含浸液を含浸させたアルミナ担体を120℃で3時間乾燥し、500℃で5時間焼成し、新触媒1を得た。

[0047] [各実施例および比較例で使用する再生触媒の製造]

（実施例1）

－新触媒による水素化精製処理－

図1に示すように下降流型固定床反応器を4ベッド（体積基準で4等分）に分割し、最上流部ベッド（「第1ベッド」という、以下同様）に市販の脱メタル触媒を、残り3ベッド（第2～第4ベッド）に新触媒1を充填した。なお、新触媒1の物性およびメタル許容量を下記の表1に示す。通常の予備硫化処理を行った後、下記の表2に示す性状の常圧残油1を用いて、下記の表3に示す反応条件1で、硫黄分が一定（0.3質量%以下）になるよう反応温度を調整しながら330日間、水素化精製処理を行った。330日目の反応温度は396℃であった。水素化精製処理により常圧残油1から得られた生成油1の性状を下記の表4に示す。

[0048] －再生処理－

上記反応器中の触媒1を軽油により洗浄し、さらに窒素ガスを流通させながら乾燥および冷却した後、反応器の第2～4ベッドから使用済触媒を取り出して、よく混合して使用済触媒1を得た。なお、使用済触媒1の物性およびメタル許容量を下記の表1に示す。その後、ふるい分けにより使用済触媒1から塊状物および粉化物を除去した。塊状物および粉化物を除去した、約

300gの使用済触媒1を、回転式焼成炉（回転速度：5回転／分）を使用して100%窒素ガスを100cc／分の流量で供給しながら、300℃の加熱温度で1時間乾燥処理した。その後、50%窒素ガス－50%空気の混合ガスを100cc／分の流量で供給しながら、450℃の焼成温度で3時間焼成し、焼成した使用済触媒1を冷却後、ふるい分けにより塊状物および粉化物を使用済触媒1から除去し、再生触媒1を得た。再生触媒1の物性およびメタル許容量を下記の表1に示す。なお、VA2の値は、後述の比較例1のV2の値を使用した。

[0049] ー再生触媒による水素化精製処理ー

下降流型固定床反応器を4ベッド（体積基準で4等分）に分割し、第1ベッドに市販脱メタル触媒を、そのすぐ下の第2～第4ベッドに再生触媒1を充填した。これを、通常の予備硫化処理を行った後、下記の表2に示す性状の常圧残油2を用いて、下記の表3に示す反応条件2で、硫黄分が一定（0.3質量％以下）になるよう反応温度を調整しながら330日間、水素化精製処理を行った。330日目の反応温度は398℃であった。水素化精製処理により常圧残油2から得られた生成油2Aの性状を下記の表4に示す。なお、下降流型固定床反応器は新触媒による水素化精製処理に使用したものと同じであるが、常圧残油1よりもバナジウムの含有量が低い常圧残油2を原料重油として用いることにより、この反応器をバナジウムの堆積が少ない他の反応器とみなすことができる。

[0050] ー再生処理ー

上記使用済みの触媒1の再生処理と同様な方法で、使用済みの再生触媒1を再生処理して、再生触媒2Aを得た。再生触媒2Aの物性およびメタル許容量を下記の表1に示す。

[0051] （比較例1）

ー新触媒による水素化精製処理ー

実施例1と同じように、下記の表2に示す性状の常圧残油1と新触媒1とを用いて、下記の表3に示す反応条件1で、水素化精製処理を行った。

－再生処理－

実施例 1 と同じように、使用済触媒 1 を再生して、再生触媒 1 を得た。

[0052] －再生触媒による水素化精製処理－

下降流型固定床反応器を 4 ベッド（体積基準で 4 等分）に分割し、第 1 ベッドに市販脱メタル触媒を、そのすぐ下の第 2～第 4 ベッドに再生触媒 1 を充填した。これを、通常の予備硫化処理を行った後、下記の表 2 に示す性状の常圧残油 1 を用いて、下記の表 3 に示す反応条件 1 で、硫黄分が一定（0.3 質量％以下）になるよう反応温度を調整しながら 330 日間、水素化精製処理を行った。330 日目の反応温度は 408 °C であった。水素化精製処理により常圧残油 1 から得られた生成油 2 B の性状を下記の表 4 に示す。

[0053] －再生処理－

上記使用済みの触媒 1 の再生処理と同様な方法で、使用済みの再生触媒 1 を再生処理して、再生触媒 2 B を得た。再生触媒 2 B の物性およびメタル許容量を下記の表 1 に示す。

[0054] [表1]

表 1

		実施例 1 比較例 1	実施例 1 比較例 1	実施例 1 比較例 1	実施例 1	比較例 1
		新触媒 1	使用済 触媒 1	再生 触媒 1	再生 触媒 2 A	再生 触媒 2 B
担体		アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ
アルミ以外の触媒の成分の含有量 (質量％)	モリブデン(質量％)	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8
	ニッケル(質量％)	2.4	5.7	5.7	6.7	7.4
	バナジウム(質量％)	—	8	8	12	15
	炭素分(質量％)	—	35	0.6	0.5	0.7
	硫黄分(質量％)	—	7	1	1.1	1.3
形状(平均)		四葉型	四葉型	四葉型	四葉型	四葉型
長さ(mm)		3	2.8	2.8	2.8	2.6
外表面積($\times 10^6 \text{ m}^2$)		13.8	—	13	12.8	12.3
体積($\times 10^3$)		3	—	2.8	2.7	2.5
細孔構造(平均)	比表面積(m^2/g)	204	102	177	194	139
	細孔容積(cc/g)	0.6	0.21	0.55	0.53	0.41
	細孔直径(Å)	120	—	120	120	118
メタル許容量等	PV/2Vv	78.9	78.9	78.9	78.9	78.9
	(PD) ^{1/3} ($\times 10^{12}$)	50.4	50.4	50.4	50.4	50.4
	Sp/Vp	4600	4600	4600	4600	4600
	VA1	0	8	8	8	8
	VA2	—	—	7	—	7
	VB1	—	—	—	4	—
	MPr1	14.6	6.6	-0.4	2.6	-0.4

[0055] [表2]

表2

項目		常圧残油 1	常圧残油 2
密度 (15°C、g/cm ³)		0.979	0.964
動粘度 (50°C、cSt)		1010	364
残炭分 (質量%)		12	8.9
アスファルテン		4.7	3.6
不純物含有量	硫黄分 (質量%)	3.73	2.54
	窒素分 (質量%)	2000	1800
	バナジウム (質量%)	80	33
	ニッケル (質量%)	44	14
蒸留性状	343°C以下 (容量%)	3	7
	343～525°C以下 (容量%)	45	60
	525°C以上 (容量%)	52	33

[0056] [表3]

表3

反応条件	反応条件 1	反応条件 2
原料重油	常圧残油 1	常圧残油 2
水素分圧 (MPa)	13.5	14.5
液空間速度 (hr ⁻¹)	0.3	0.35
水素/原料重油比 (Nm ³ /kl)	680	750
生成油目標硫黄分 (質量%)	0.3	0.5
反応継続時間 (日)	330	330

[0057] [表4]

表4

		実施例 1 比較例 1	実施例 1	比較例 1
項目		生成油 1	生成油 2 A	生成油 2 B
原料重油		常圧残油 1	常圧残油 2	常圧残油 1
密度 (15°C、g/cm ³)		0.9179	0.9165	0.9209
動粘度 (50°C、cSt)		57	48	87
残炭分 (質量%)		4.17	4.98	4.48
アスファルテン		1	2.02	1.23
不純物含有量	硫黄分 (質量%)	0.24	0.48	0.35
	窒素分 (質量%)	1190	970	1250
	バナジウム (質量%)	3.7	10.8	4.1
	ニッケル (質量%)	4.3	7	4.6
蒸留性状	343°C以下 (容量%)	18	15	14
	343～525°C以下 (容量%)	46	50	47
	525°C以上 (容量%)	36	35	39

[0058] 実施例 1 および比較例 1 の結果から、MP r 1 の値が 0 未満になるような使用済触媒であっても、MP r 2 の値が 0 以上になる他の装置に使用することにより、使用済触媒をさらに所定期間使用できることがわかった。なお、実施例 1 の生成油 2 A の硫黄分の割合は、比較例 1 の生成油 2 B の硫黄分の割合よりも大きい。触媒に与える負荷の低い装置では生成油の硫黄分の目標値が高いため、実施例 1 の使用済触媒の使用については問題ない。一方、比較例 1 の使用済触媒では、触媒に与える負荷の高い装置を想定しており、生成油の硫黄分の目標値も低いので、比較例 1 の生成油 2 B の性状は不十分である。

符号の説明

- [0059] 1 第 1 ベッド
2 第 2 ベッド
3 第 3 ベッド
4 第 4 ベッド

請求の範囲

[請求項1] 1つの重油脱硫装置に充填され、下記の式（1）で表されるメタル許容量 MP_{r1} が0未満となる重油脱硫触媒を抜き出す工程と、
前記抜き出された重油脱硫触媒を再生する工程と、
前記再生された重油脱硫触媒を、他の異なる少なくとも1つの重油脱硫装置に充填する工程とを有することを特徴とする重油脱硫触媒の再生利用方法。

$$\cdot MP_{r1} = (PV / 2V_v) \times \{8 \times 10^5 \times (PD)^{1.3}\} \times (Sp / V_p) - (VA1 + VA2) \cdots (1)$$

式（1）において、各記号は各々以下を表す。

PV : 新触媒時の細孔容積 (m^3 / kg)

V_v : $1 kg$ の新触媒上にバナジウムが1質量%堆積したときのそれを硫化バナジウムとみなしたときの体積 $= 3.8 \times 10^{-6} (m^3 / \% kg)$

PD : 新触媒時の平均細孔直径 (m)

Sp : 新触媒時の1粒の平均外表面積 (m^2)

V_p : 新触媒時の1粒の平均体積 (m^3)

$VA1$: 元の装置で蓄積するバナジウム堆積量 (質量%) (新触媒基準)

$VA2$: 同じ装置で再生した触媒を使用した場合のバナジウム堆積量 (質量%) (新触媒基準)

[請求項2] 前記再生された重油脱硫触媒を、他の異なる少なくとも1つの重油脱硫装置に充填する工程において、

前記再生された重油脱硫触媒が、下記の式（2）で表されるメタル許容量 MP_{r2} が0以上となるように異なる重油脱硫装置に充填される請求項1に記載の重油脱硫触媒の再生利用方法。

$$\cdot MP_{r2} = (PV / 2V_v) \times \{8 \times 10^5 \times (PD)^{1.3}\} \times (Sp / V_p) - (VA1 + VB1) \cdots (2)$$

式（２）において、各記号は各々以下を表す。

$P V$: 新触媒時の細孔容積 (m^3 / kg)

V_v : $1 kg$ の新触媒上にバナジウムが 1 質量% 堆積したときのそれを硫化バナジウムとみなしたときの体積 $= 3.8 \times 10^{-6} (m^3 / \% kg)$

$P D$: 新触媒時の平均細孔直径 (m)

$S p$: 新触媒時の 1 粒の平均外表面積 (m^2)

$V p$: 新触媒時の 1 粒の平均体積 (m^3)

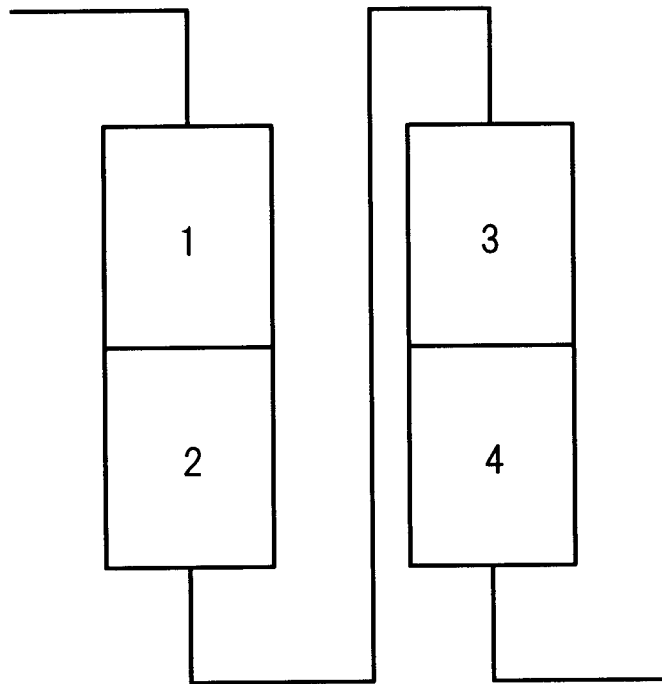
$V A 1$: 元の装置で蓄積するバナジウム堆積量 (質量%) (新触媒基準)

$V B 1$: 新たな装置で再生した触媒を使用した場合に蓄積するバナジウム堆積量 (質量%) (新触媒基準)

[請求項3]

前記式（２）で表されるメタル許容量 $M P r 2$ が 1 以上 5 以下となるように、異なる重油脱硫装置に充填される請求項 2 に記載の重油脱硫触媒の再生利用方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/059504

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10G45/04(2006.01)i, B01J23/883(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)

C10G45/04, B01J23/883

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 1996-2015

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

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.
A	JP 2000-129271 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 09 May 2000 (09.05.2000), entire text (Family: none)	1-3
A	JP 2013-212447 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 17 October 2013 (17.10.2013), entire text (Family: none)	1-3

☐ 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

29 May 2015 (29.05.15)

Date of mailing of the international search report

09 June 2015 (09.06.15)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C10G45/04(2006.01)i, B01J23/883(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（I P C）） Int.Cl. C10G45/04, B01J23/883			
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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）			
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 請求項の番号	
A	JP 2000-129271 A（出光興産株式会社）2000.05.09, 全文（ファミリーなし）	1-3	
A	JP 2013-212447 A（出光興産株式会社）2013.10.17, 全文（ファミリーなし）	1-3	
☐ 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 29.05.2015		国際調査報告の発送日 09.06.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / 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） 村松 宏紀 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4 V 4 1 6 9