

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4452911号
(P4452911)

(45) 発行日 平成22年4月21日(2010.4.21)

(24) 登録日 平成22年2月12日(2010.2.12)

(51) Int.Cl.	F I
C 1 O G 45/08 (2006.01)	C 1 O G 45/08 A
B O 1 J 23/85 (2006.01)	B O 1 J 23/85 M
B O 1 J 23/88 (2006.01)	B O 1 J 23/88 M
B O 1 J 35/10 (2006.01)	B O 1 J 35/10 3 O 1 B
C 1 O G 69/04 (2006.01)	C 1 O G 69/04

請求項の数 9 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-158142 (P2003-158142)	(73) 特許権者 591007826 イエフベ
(22) 出願日 平成15年6月3日(2003.6.3)	フランス国 92852 リュエイユ マ
(65) 公開番号 特開2004-10892 (P2004-10892A)	ルメゾン セデックス アヴニユ ド ボ
(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)	ワーブレオ 1エ4
審査請求日 平成18年6月1日(2006.6.1)	(74) 代理人 100083149 弁理士 日比 紀彦
(31) 優先権主張番号 0206815	(74) 代理人 100060874 弁理士 岸本 瑛之助
(32) 優先日 平成14年6月3日(2002.6.3)	(74) 代理人 100079038 弁理士 渡邊 彰
(33) 優先権主張国 フランス (FR)	(72) 発明者 ドゥニ ウジオ フランス国 マルリ ル ロウ スクワ ル サン ジェルマン 4
前置審査	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 第8族および第6B族の元素を含む担持触媒の存在下に、硫黄含有化合物およびオレフィンを含む留分を水素化脱硫するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1種の第8族元素、少なくとも1種の第6B族元素、および比表面積が $0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 超かつ $135 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の担体を含み、該担体は、少なくとも90重量%の遷移アルミナを含み、担体の単位表面積あたりの第6B族元素の密度が、第6B族元素の酸化物として担体の 1 m^2 あたりに $4 \times 10^{-4} \sim 36 \times 10^{-4} \text{ g}$ の範囲である触媒の存在下に、ガソリン留分を水素化脱硫するための方法。

【請求項2】

前記担体の単位表面積あたりの前記第6B族元素の密度が、担体 1 m^2 あたり第6B族元素の酸化物として $4 \times 10^{-4} \text{ g} \sim 16 \times 10^{-4} \text{ g}$ の範囲である、請求項1に記載の水素化脱硫方法。

【請求項3】

前記触媒中の前記第8族元素の量が、第8族元素の酸化物として1~20重量%の範囲であり、前記第6B族元素の量が、第6B族元素の酸化物として1.5~60重量%の範囲である、請求項1または2に記載の水素化脱硫方法。

【請求項4】

前記触媒が、ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも1種の第8族元素を含む、請求項1から3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

前記触媒が、モリブデンおよびタングステンから選択される少なくとも1種の第6B族

元素を含む、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記触媒担体が、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、および、単独またはアルミナもしくはシリカアルミナとの混合物として使用されるチタン酸化物およびマグネシウム酸化物、からなる群より選択される多孔質固体である、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

水素化脱硫される仕込原料が、コークス製造、ピスブレーキング、水蒸気分解または接触分解装置からの硫黄を含むガソリン留分である、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 8】

水素化脱硫される仕込原料が、その沸点が典型的に炭素原子数 5 の炭化水素の沸点から 250 までの範囲にある、接触分解装置からのガソリン留分である、請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

水素化脱硫の操作条件が、温度は 200 ~ 400 の範囲、全圧は 1 MPa ~ 3 MPa の範囲、水素の炭化水素仕込原料に対する容積比は 100 ~ 600 リットル/リットルの範囲である、請求項 8 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

【発明の属する技術分野】

本発明は、少なくとも 1 種の担体、少なくとも 1 種の第 6 B 族元素、および少なくとも 1 種の第 8 族元素を含み、炭化水素仕込原料、好ましくは流動接触分解 (FCC) タイプの仕込原料を水素化脱硫させることが可能な触媒に関する。

【0002】

さらに詳しくは本発明は、少なくとも 1 種の第 8 族元素、少なくとも 1 種の第 6 B 族元素、および比表面積が約 $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の担体を含み、担体の単位表面積あたりの第 6 B 族元素の密度が、第 6 B 族元素の酸化物として担体の 1 m^2 あたりに $4 \times 10^{-4} \sim 36 \times 10^{-4} \text{ g}$ の範囲である触媒の存在下に、ガソリン留分を水素化脱硫するための方法に関する。

30

【0003】

【従来の技術】

ガソリン留分、より詳しくは FCC からのガソリンには、約 20 ~ 40 % のオレフィン系化合物、30 ~ 60 % の芳香族化合物、および 20 ~ 50 % の飽和パラフィンまたはナフテン系の化合物が含まれている。オレフィン系化合物の中では、直鎖および環状オレフィンよりも分岐状オレフィンが多い。これらのガソリンにはまた、ジオレフィン系の不飽和度の高い化合物も微量存在し、それらはゴム状物質を形成することで触媒を失活させる傾向がある。特許文献 1 には、硫黄を除去するための水素化処理を実施する前に、オレフィンの転化をもたらすことなく、ジオレフィン類を選択的に水素化する方法が提案されている。これらのガソリン中の硫黄含有化合物の量は種々多様で、ガソリンの種類 (気相分解、接触分解、コークス製造など) や、接触分解の場合でもその方法における苛酷度などによって異ってくる。硫黄含有化合物の量は、仕込原料の重量を基準にして、S として 200 ~ 5000 ppm、好ましくは 500 ~ 2000 ppm の範囲である。チオフェン類およびベンゾチオフェン系の化合物類がほとんどで、メルカプタン類は非常に少なく、通常 10 ~ 100 ppm の範囲である。FCC ガソリンにはまた、窒素含有化合物も含まれているが、その割合は通常 100 ppm を超えることはない。

40

【0004】

新しい環境基準に適合するような改質ガソリンを製造しようとする、高オクタン価を維持するためにオレフィン濃度を極力減少させることが要求されるが、しかし硫黄含量も実質的に減少させなければならない。現行および将来の環境基準では、石油精製業者はガソ

50

リン中の硫黄含量を、2003年には50ppm以下、2005年以降は10ppmの数値に抑えるよう要求されている。これらの規制では、全硫黄含量とともに、メルカプタンのような硫黄含有化合物の性質も規制されている。接触分解からのガソリンはガソリンブールの30～50%を占めているが、オレフィンおよび硫黄の含量が高い。改質ガソリン中に存在する硫黄のほぼ90%は、FCCガソリンからのものである。したがって、ガソリン、主としてFCCガソリン、からの脱硫（水素化脱硫）は、これらの基準を満足させるためには重要である。接触分解ガソリンを水素化处理（または水素化脱硫）するのに、当業者には公知の通常の方法で実施すれば、留分中の硫黄の含量を減少させることは可能である。しかしながら、その方法では、水素化处理の過程でオレフィンを飽和させてしまうために、留分のオクタン価が著しく低くなってしまいうという大きな欠陥がある。そのため、オクタン価を高いレベルに維持したまま、FCCガソリンの深度脱硫（deep desulphurization）を可能とする方法が提案されている。

10

【0005】

特許文献2に提案されている方法では、ガソリンを分留し、軽質留分をスイートニングすると共に重質留分を通常触媒で水素化处理し、さらにそれをZSM5ゼオライトで処理することによって最初のオクタン価を実質的に取り戻している。

【0006】

特許文献3では、FCCガソリンを、高温、低圧、高い水素/仕込原料比の条件下で処理することが特許請求されている。このような特殊な条件下では、脱硫反応によって生成する H_2S とオレフィンの反応も含めて、メルカプタンの生成につながる再結合反応が最小限に抑えられる。

20

【0007】

最後に特許文献4には、残存硫黄含量を極めて低いレベルとすることが可能な工程が提案されているが、それは多段方法であって、第1の触媒で水素化脱硫し、液状留分とガス状留分を分離し、第2の触媒で第2の水素化处理を行うものである。液/ガスの分離によって、第1の反応器で生成した H_2S を除去することが可能となり、それによって、水素化脱硫とオクタン価の低下の間で好適なバランスを得ようとしている。

【0008】

このように、所望の反応選択性（水素化脱硫とオレフィンの水素化との間の比）を達成することは、方法を選択することによりある程度可能であるが、どの場合においても、本質的に選択性を有する触媒システムを使用することが決定的な因子となることが多い。

30

【0009】

一般的にこのタイプの用途に使用される触媒は、第6B族元素（Cr、Mo、W）および第8族元素（Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Pd、Ni、Pt）を含むスルフィド型の触媒である。そのため特許文献5では、表面濃度が $0.5 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ g MoO}_3 / \text{m}^2$ の範囲である触媒を使用することで、高い水素化脱硫選択性（水素化脱硫（HDS）が93%に対して、オレフィンの水素化（HDO）が33%）を得ることが可能になると述べている。さらに、特許文献6および特許文献7によれば、オレフィンの水素化を抑制する目的で、通常のスルフィド相（CoMoS）にドーピング剤（アルカリ金属、アルカリ土類金属）を添加するのが好ましいとしている。

40

【0010】

改良により触媒に本質的な選択性を付与するさらなる方法として、触媒の表面に炭素質の析出物を存在させることを利用するものがある。特許文献8では、ナフサを水素化处理するための通常触媒を前処理して、それを部分的に失活させてから、ガソリンの水素化に使用することを提案している。同様に、特許文献9には、触媒を前処理して3～10重量%のコークを析出させることで、触媒の能力が改良されると述べられている。この場合、C/Hの比が0.7を超えてはならないと記載されている。

【0011】

【特許文献1】

欧州特許第B1-0685552号明細書。

50

【 0 0 1 2 】

【 特許文献 2 】

米国特許第 A - 5 3 1 8 6 9 0 号明細書。

【 0 0 1 3 】

【 特許文献 3 】

国際特許公開第 A - 0 1 / 4 0 4 0 9 号明細書。

【 0 0 1 4 】

【 特許文献 4 】

米国特許第 A - 5 9 6 8 3 4 6 号明細書。

【 0 0 1 5 】

【 特許文献 5 】

米国特許第 A - 5 9 8 5 1 3 6 号明細書。

【 0 0 1 6 】

【 特許文献 6 】

米国特許第 A - 4 1 4 0 6 2 6 号明細書。

【 0 0 1 7 】

【 特許文献 7 】

米国特許第 A - 4 7 7 4 2 2 0 号明細書。

【 0 0 1 8 】

【 特許文献 8 】

米国特許第 A - 4 1 4 9 9 6 5 号明細書。

【 0 0 1 9 】

【 特許文献 9 】

欧州特許出願第 A 1 - 0 7 4 5 6 6 0 号明細書。

【 0 0 2 0 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明は、ガソリンを水素化脱硫するための方法に使用可能な触媒を見出したものであるが、この触媒は、ガソリンの大幅な損失をもたらすことなくまたオクタン価の低下も最小限に抑えながら、炭化水素留分、特に FCC 留分中の全硫黄およびメルカプタン含量を減少させることができる。

【 0 0 2 1 】

さらに詳しくは本発明は、少なくとも 1 種の第 8 族元素、少なくとも 1 種の第 6 B 族元素、および比表面積が $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ よりも小さい担体を含み、担体の単位表面積あたりの第 6 B 族元素の密度が、第 6 B 族元素の酸化物として担体の 1 m^2 あたりに $4 \times 10^{-4} \sim 36 \times 10^{-4} \text{ g}$ の範囲である触媒の存在下に、ガソリン留分の水素化脱硫を実施するための方法に関する。

【 0 0 2 2 】

【 発明の実施の形態 】

本発明の方法を使用して水素化処理（または水素化脱硫）をする仕込原料は一般に、硫黄を含むガソリン留分であって、たとえば、コークス製造装置、ピスプレーキング装置、水蒸気分解装置、または流動接触分解すなわち FCC からの留分である。前記の仕込原料は、接触分解装置から得られるガソリン留分であって、その沸点範囲は典型的には、炭素原子数 5 の炭化水素の沸点から約 250 までのものが好ましい。前記のガソリンには任意に、他の製造方法から得られたガソリンをある程度の割合で含んでもよく、そのような方法の例としては、常圧蒸留（直留ガソリン）または転化方法（コークス製造または水蒸気分解ガソリン）などがある。

【 0 0 2 3 】

本発明の水素化脱硫触媒は、適切な担体の上に少なくとも 1 種の第 6 B 族元素および少なくとも 1 種の第 8 族元素を担持させたものである。単一または複数の第 6 B 族元素は、モリブデンおよび / またはタングステンから選択するのが好ましく、単一または複数の第 8

10

20

30

40

50

族元素は、ニッケルおよび/またはコバルトから選択するのが好ましい。この触媒担体は通常多孔質固体であり、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、または、単独またはアルミナもしくはシリカアルミナとの混合物として使用されるチタンまたはマグネシウムの酸化物、からなる群より選択される。担体はシリカ、遷移アルミナ (transition alumina) およびシリカアルミナからなる群より選択するのが好ましいが、担体を実質的に少なくとも1種の遷移アルミナからなるのがより好ましく、それはすなわち、担体に少なくとも51重量%、好ましくは少なくとも60重量%、より好ましくは少なくとも80重量%、さらに好ましくは少なくとも90重量%の遷移アルミナを含むということである。担体は遷移アルミナ単独で構成されていても構わない。

【0024】

本発明の担体の比表面積は、一般に約 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、好ましくは $170\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、より好ましくは $150\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、さらにより好ましくは $135\text{ m}^2/\text{g}$ 未満である。この担体は、当業者には公知の、どのような前駆体からでも、どのような調製方法によっても、また、どのような成形法によっても調製することができる。

【0025】

本発明の触媒は、当業者に公知のどのような技術を用いても調製することが可能であるが、特に、選択した担体の上に第8族および第6B族元素を含浸させる方法によるのがよい。前記の含浸法は、たとえば、乾式含浸法 (dry impregnation) と呼ばれる当業者に公知の方法によって実施することが可能であり、その方法では、所望量の元素を、選択した溶媒たとえば脱イオン水に可溶性の塩の形態で用い、担体の細孔ができるだけ正確に充填されるようにする。次いで、溶液で充填された担体を乾燥させるのが好ましい。

【0026】

第8族および第6B族元素を担持させた後で、任意に触媒を成形し、活性化処理を施す。前記の処理が意図しているのは一般的には、その元素の分子状前駆体を、その酸化物の状態 (たとえば MoO_3) に転換させることである。その場合、それは酸化処理となるが、直接還元させることもできる。酸化処理 (焼成とも呼ばれる) の場合には通常、空気または希釈した酸素の下で実施され、その処理温度は一般に $200 \sim 550$ 、好ましくは $300 \sim 500$ の間である。還元処理の場合には一般に、純水素または好ましくは希釈した水素の下で実施され、その処理温度は一般に $200 \sim 600$ 、好ましくは $300 \sim 500$ の間である。

【0027】

本発明の方法で使用することが可能な第6B族および第8族金属の塩の例としては、硝酸コバルト、硝酸アルミニウム、ヘプタモリブデン酸アンモニウム、およびメタタングステン酸アンモニウムなどがある。当業者に公知の他の塩で、十分な溶解性を有し活性化処理の間に分解される塩ならば、どのような塩でも使用することができる。

【0028】

この触媒は、通常スルフィドの形態で使用されるが、そのためには熱処理の後で、分解して H_2S を発生することが可能な硫黄含有有機化合物にこれを接触させるか、または、 H_2 で希釈した気体状 H_2S の気流に直接これを接触させる。この工程は、水素化脱硫反応器でin situまたはex situ (すなわち、反応器の内部または外部) のいずれでも実施することができ、その際の温度は、 $200 \sim 600$ の間、より好ましくは $300 \sim 500$ の間である。

【0029】

本発明の触媒中の第6B族元素 (クロム、モリブデン、タングステン) の密度は、担体表面 1 m^2 あたり第6B族元素の酸化物として $4 \times 10^{-4}\text{ g} \sim 36 \times 10^{-4}\text{ g}$ の範囲、好ましくは担体表面 1 m^2 あたり第6B族元素の酸化物として $4 \times 10^{-4}\text{ g} \sim 16 \times 10^{-4}\text{ g}$ の範囲であり、より好ましくは担体表面 1 m^2 あたり第6B族元素の酸化物として $7 \times 10^{-4}\text{ g} \sim 15 \times 10^{-4}\text{ g}$ の範囲である。担体の比表面積は一般に、約 $200\text{ m}^2/\text{g}$ を超えてはならず、好ましくは $170\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、より好ましくは $150\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、さらにより好ましくは $135\text{ m}^2/\text{g}$ 未満でなければならない。

10

20

30

40

50

【0030】

この2つのパラメータの間には相乗的な効果があるために、一般にはこの2つの基準は同時に満たされている必要があるということに、注目されたい。

【0031】

特定の理論にとらわれることなく言えば、第6B族元素とその表面分布は、分子の活性化と反応性に関係している。この2つのパラメータの間には分子の活性化と反応性に関して相乗的な効果があるために、一般にはこの2つの基準は同時に満たされている必要があるということに、注目されたい。さらに、第8族および第6B族元素（金属と呼ぶこともある）が存在すると、担体の表面が、分子、特にオレフィンの活性化と表面移動のメカニズムにおいて重要な役割を果たしている可能性があるということが最近提案されている（R・プリンス（Prins）、Studies in Surface Science and Catalysis, 138, p.1~2）。この活性化方法を最小限に抑えれば、オレフィン系化合物に関わる反応、すなわち水素付加による水素化（高オクタン価を維持するには悪影響）や、 H_2S の再結合（脱硫には悪影響）を抑制することが可能と考えられる。

10

【0032】

さらに、比表面積の大きな担体を使用すると、オレフィン含量の高い仕込原料では、問題が発生しやすい。表面の酸性度は担体の比表面積が大きいほど高くなるので、酸による触媒作用を受ける反応は、大きな比表面積の担体では起きやすくなる。重合反応やコーキング反応はゴム状物質やコーキングの生成を招き、ついには触媒を早々に失活させてしまうが、大きな比表面積を有する担体を使用した場合には、それらの反応が一段と顕著になる。触媒の安定性を向上させるためには、小さな比表面積の担体を使用するのがよい。

20

【0033】

本発明の触媒における第8族元素の量は、第8族元素の酸化物として1~20重量%の範囲がよいが、好ましくは第8族元素の酸化物として2~10重量%の範囲、より好ましくは第8族元素の酸化物として2~8重量%の範囲である。この第8族元素はコバルトまたはニッケルまたはそれら2種の元素の混合物であるのが好ましいが、第8族元素がコバルトまたはニッケルだけであればより好ましい。

【0034】

第6B族元素の量は、好ましくは第6B族元素の酸化物として1.5~60重量%の範囲、より好ましくは第6B族元素の酸化物として3~50重量%の範囲である。この第6B族元素はモリブデンまたはタングステンまたはそれら2種の元素の混合物であるのが好ましいが、第6B族元素がモリブデンまたはタングステンだけであればより好ましい。

30

【0035】

本発明の触媒は当業者に公知のどのような方法においても使用できるが、これにより、たとえばオクタン価は高いままに維持することによって、流動接触分解（FCC）タイプの炭化水素留分を脱硫することが可能となる。脱硫は、固定床、移動床、沸騰床など各種の反応器で実施することができるが、固定床で運転される反応器で実施するのが好ましい。

【0036】

例をあげれば、接触分解からのガソリンの選択的水素化脱硫を可能とする操作条件は、温度が約200~約400の間、好ましくは約250~約350の間、全圧が1MPa~3MPaの間、より好ましくは約1MPa~約2.5MPaの間、水素の容積の炭化水素仕込原料の容積に対する比が、約100~約600リットル/リットルの間、より好ましくは約200~約400リットル/リットルの間である。最後に空間速度（HSV）は接触時間（単位は時間）の逆数である。これは、液状炭化水素仕込原料の容積流速の、反応器に充填された触媒の容積に対する比として定義される。

40

【0037】

【実施例】

触媒の調製：

モリブデン系の触媒はすべて同一の方法により調製したが、その方法にはヘプタモリブデン酸アンモニウムおよび硝酸コバルトの溶液を用いた乾式含浸法が含まれ、これら金属前

50

駆体を含む溶液の容積を、担体物質の細孔容積に厳密に一致させた。使用した担体は各種の比表面積と細孔容積を有する遷移アルミナで、それらの組み合わせはそれぞれが、 $130\text{ m}^2/\text{g}$ で $1.04\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $170\text{ m}^2/\text{g}$ で $0.87\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $220\text{ m}^2/\text{g}$ で $0.6\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $60\text{ m}^2/\text{g}$ で $0.59\text{ cm}^3/\text{g}$ のものであった。水溶液中の前駆体濃度は、担体上に所望の重量が析出するように調節した。次いで触媒を 120°C で12時間乾燥させてから、 500°C で2時間かけて焼成した。

【0038】

タングステン系の触媒はすべて同一の方法により調製したが、その方法にはメタタングステン酸アンモニウムおよび硝酸コバルトの溶液を用いた乾式含浸法が含まれ、これら金属前駆体を含む溶液の容積を、担体物質の細孔容積に厳密に一致させた。担体は上述と同じものをを用いた。水溶液中の前駆体濃度は、担体上に所望の重量が析出するように調節した。次いで触媒を 120°C で12時間乾燥させてから、 500°C で2時間かけて焼成した。

10

【0039】

触媒性能の評価：

それぞれの触媒を使用して、表1に示した特性を有する接触分解ガソリン(FCC)を処理した。この反応は、通過床(トラバース床)型の反応器を使用し温度を変えて実施したがその操作条件は次のようなものであった。すなわち、圧力は 2 MPa 、 H_2/HC は炭化水素仕込原料1リットルあたり水素300リットル、温度はモリブデン系の触媒では 280°C 、タングステン系の触媒では 300°C の一定温度とした。 HDS を変化させて、 HDS が等転化(isoconversion)すなわちどの触媒においても水素化脱硫の転化率が約90%になる点における選択性($k_{\text{HDS}}/k_{\text{HDO}}$)を比較した。触媒は、DMDS(ジメチルジスルフィド)の形態の硫黄を4重量%含む仕込原料を用いて 350°C で前処理することで、酸化物相の硫黄化をさせておいた。この反応は、断熱した管式反応器中で上昇流方式により実施した。全ての場合において、分解によって生じた H_2S を除去してから、残存している有機硫黄含有化合物の分析を行った。出口流れをガスクロマトグラフィーにより分析して炭化水素濃度を定量し、また、フランス標準規格NF M 07075に記載されている方法を用いて全硫黄分を定量した。結果は反応速度比 $k_{\text{HDS}}/k_{\text{HDO}}$ として表しているが、ここでは、硫黄含有化合物の水素化脱硫(HDS)反応を1次反応、オレフィンによるオレフィン水素化(HDO)反応を0次反応と仮定している。モリブデン系またはタングステン系の触媒では、それぞれ触媒2または触媒12を基準にとって、反応速度比の数値を正規化させた。初期活性および失活の状況を見るために、96時間の操作後および200時間の操作後のこれらの数値を示している。

20

30

【0040】

【表1】

表 1 : F C C ガソリン留分の特性

S, ppm	732
芳香族類、重量%	31.4
パラフィン類、重量%	30.4
ナフテン類、重量%	6.7
オレフィン類、重量%	31.5
IP, °C	70.5
EP, °C	215.4

10

20

30

【 0 0 4 1 】

実施例 1 (本発明実施例)

本発明のモリブデン系触媒を上述の手順により調製したが、その特性(密度(担体の表面積 1 m^2 あたりの酸化モリブデンの g 数)、焼成した触媒中のコバルト酸化物およびモリブデン酸化物の含量、担体の BET 表面積)を表 2 に示す。記載の H S V にして H D S 転

40

化率を約 90% とした場合の $k_{\text{HDS}} / k_{\text{HDO}}$ 選択性も、この表に示している。

【 0 0 4 2 】

【表 2】

表 2 : 本発明のモリブデン系触媒の特性と性能

触媒	密度 gMoO ₃ /m ²	CoO 重量%	MoO ₃ 重量%	S _{BET} m ² /g	HSV h ⁻¹	k _{HDS} /k _{HDO} t=96h	k _{HDS} /k _{HDO} t=200h
1	4.3×10 ⁻⁴	1.8	5.2	30	3.8	0.94	0.85
2	7.7×10 ⁻⁴	3.1	8.8	30	4.0	1	0.94
3	14.8×10 ⁻⁴	5.3	15.3	130	5.3	1.32	1.21
4	35.8×10 ⁻⁴	5.8	16.7	0	3.4	0.85	0.81
5	7.6×10 ⁻⁴	3.8	11.0	170	3.1	0.78	0.71
6	16.5×10 ⁻⁴	5.8	16.6	130	3.3	0.82	0.74

10

20

30

【0043】

実施例 2 (比較例)

この例では、モリブデンの密度を変更して、本発明の密度範囲外とした。試験の際のHSVも選択して、HDS転化率が実質的に90%で運転されるようにした。表3に、この触媒の特性と得られた選択性をまとめた。

40

【0044】

【表3】

表 3 : 接触分解ガソリンで試験した比較例のモリブデン系の触媒の特性と性能

触媒	密度 gMoO ₃ /m ²	CoO 重量%	MoO ₃ 重量%	S _{BET} m ² /g	HSV h ⁻¹	k _{HDS} /k _{HDO} t=96h	k _{HDS} /k _{HDO} t=200h
7	2.8×10 ⁻⁴	1.2	3.5	130	2.4	0.59	0.56
8	37.1×10 ⁻⁴	10.2	29.2	130	7.0	0.65	0.61

10

20

30

【 0 0 4 5 】

実施例 3 (比較例)

この例では、担体の比表面積を変更して、200 m² / g を超えるようにした。試験の際の HSV も選択して、HDS 転化率が実質的に 90 % で運転されるようにした。表 4 に、この触媒の特性と得られた選択性をまとめた。

40

【 0 0 4 6 】

【 表 4 】

表 4 : 接触分解ガソリンで試験した比較例のモリブデン系の触媒の特性と性能

触媒	密度 gMoO ₃ /m ²	CoO 重量%	MoO ₃ 重量%	S _{BET} m ² /g	HSV h ⁻¹	k _{HDS} /k _{HDO} t=96h	k _{HDS} /k _{HDO} t=200h
9	7.9×10 ⁻⁴	4.9	14.1	220	3.5	0.67	0.63
10	4.3×10 ⁻⁴	2.9	8.4	220	1.6	0.40	0.33

10

20

30

【 0 0 4 7 】

実施例 4 (本発明実施例)

本発明のタングステン系触媒を上述の手順により調製したが、その特性(密度(担体の表面積 1 m²あたりの酸化タングステンの g 数)、焼成した触媒中のコバルト酸化物およびタングステン酸化物の含量、担体の BET 表面積)を表 5 に示す。記載の HSV にして HDS 転化率を約 90%とした場合の k_{HDS} / k_{HDO} 選択性も、この表に示している。

40

【 0 0 4 8 】

【表 5】

表5：本発明のタンゲステン系触媒の特性と性能

触媒	密度 gWO ₃ /m ²	CoO 重量%	WO ₃ 重量%	S _{BET} m ² /g	HSV h ⁻¹	k _{HDS} /k _{HDO} t=96h	k _{HDS} /k _{HDO} t=200h
11	4.5×10 ⁻⁴	1.2	5.5	130	1.5	0.93	0.88
12	8.0×10 ⁻⁴	2.0	9.2	130	3.0	1.00	0.95
13	14.5×10 ⁻⁴	3.3	15.3	130	3.7	1.18	1.10
14	35.5×10 ⁻⁴	3.6	16.9	60	3.5	0.80	0.74
15	8.2×10 ⁻⁴	2.6	11.9	170	3.2	0.88	0.82
16	16.2×10 ⁻⁴	3.6	16.8	130	4.0	0.86	0.81

10

20

30

【0049】

実施例5（比較例）

この例では、酸化タンゲステンの密度を変化させて、本発明の密度範囲の外とした。試験の際のHSVも選択して、HDS転化率が実質的に90%で運転されるようにした。表6に、この触媒の特性と得られた選択性をまとめた。

40

【0050】

【表6】

表 6 : 接触分解ガソリンで試験した比較例のタングステン系の触媒の特性と性能

触媒	密度 gW ₀₃ /m ²	CoO 重量%	W ₀₃ 重量%	S _{BET} m ² /g	HSV h ⁻¹	k _{HDS} /k _{HDO} t=96h	k _{HDS} /k _{HDO} t=200h
17	3.1×10 ⁻⁴	0.8	3.8	130	1.2	0.64	0.59
18	38.0×10 ⁻⁴	6.6	30.9	130	6.5	0.60	0.55

10

20

30

【 0 0 5 1 】

実施例 6 (比較例)

この例では、担体の比表面積を変更して、200 m² / g を超えるようにした。試験の際の HSV も選択して、HDS 転化率が実質的に 90 % で運転されるようにした。表 7 に、この触媒の特性と得られた選択性をまとめた。

40

【 0 0 5 2 】

【表 7】

表7：接触分解ガソリンで試験した比較例のタンガシステムの触媒の特性と性能

触媒	密度 gWO ₃ /m ²	CoO 重量%	WO ₃ 重量%	S _{BET} m ² /g	HSV h ⁻¹	k _{HDS} /k _{HDO} t=96h	k _{HDS} /k _{HDO} t=200h
19	8.4×10 ⁻⁴	3.2	15.1	220	3.6	0.76	0.69
20	4.3×10 ⁻⁴	1.8	8.5	220	2.7	0.70	0.64

【 0 0 5 3 】

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 1 0 G 69/06 (2006.01) C 1 0 G 69/06

- (72)発明者 ステファン クレメール
フランス国 サン ジェルマン アン レー リュ ダルジェ 13
- (72)発明者 カリーヌ プチ クレール
フランス国 モンテゾン リュ フェリシャン ルサージュ 28
- (72)発明者 ナタリ マルシャル ジョルジュ
フランス国 サン ジュニ ラヴァル ルート デュ ミレネール 12
- (72)発明者 クリストフ ブシィ
フランス国 リイル マルメゾン バ 1 スクワール ロンサール 17
- (72)発明者 フロラン ピカール
フランス国 サン サンフォリアン ドゾン アヴニュー デュ シャン ドゥ マルス 30

審査官 木村 敏康

(56)参考文献 特開昭55-047145(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C10G 45/08