

明 細 書

発明の名称：

使用済水素化処理用チタニア触媒の再賦活化方法及び再生水素化処理用チタニア触媒

技術分野

[0001] この発明は、炭化水素油の水素化処理に用いられて触媒活性が低下した使用後の水素化処理用チタニア触媒を再賦活化するための使用済水素化処理用チタニア触媒の再賦活化方法、及びこの方法により再賦活化された再生水素化処理用チタニア触媒に関する。

背景技術

[0002] 石油や石炭等の化石燃料が燃焼すると、硫黄酸化物 (SO_x) や窒素酸化物 (NO_x)、更には化石燃料中の硫黄分に由来するサルフェート (sulfates)、スス (carbon; 黒鉛)、S O F (Soluble Organic Fraction; 溶剤可溶分) 等の微粒子 (particulates) が発生し、排ガスと共に大気中に放出されるが、例えば硫黄酸化物は酸性雨等の原因になり、森林や湖沼等の自然環境を破壊し、また、生態系に大きな影響を与える等、地球環境に著しい悪影響を与える。

[0003] そこで、例えば自動車業界においては、高圧噴射とE G R (Exhaust Gas Recirculation: 排出ガス再循環) の組合せ、予混合多段噴射、新規な NO_x 触媒等の排ガス対策のための技術開発が精力的に推し進められており、また、石油精製業界においては、 NO_x の低減に有効なE G Rの適応や微粒子除去のための後処理装置への影響を軽減するために、ガソリンや軽油中の硫黄分濃度をより一層低減することが求められている。

[0004] このような観点から、ガソリン、灯軽油、重油等の石油留分 (炭化水素油) 中の特に硫黄分に対する規制が強化されており、炭化水素油中の硫黄分をより効率良く除去し得る脱硫活性に優れた水素化処理用触媒の開発も推し進められている。

[0005] 現在、工業的に使われている石油留分中の硫黄を除去する水素化処理用触媒としては、多孔質のアルミナ担体にモリブデン、タングステン等の周期律表第VI族金属とコバルト、ニッケル等の周期律表第VIII～X族金属を担持させたものが一般的であるが、より脱硫活性の優れたものとして、多孔質のチタニア担体を用いた水素化脱硫触媒が知られている。

[0006] しかるに、チタニアは、アルミナに比べて比表面積が小さく、成形性も悪く、また機械的強度も小さい等の欠点を有するほか、アルミナに比べて原料の価格も高く経済的にも不利であるために、炭化水素油中の硫黄分を除去するいわゆる脱硫目的の水素化処理用触媒としては工業的にはほとんど用いられていないのが実情である。

[0007] そこで、従来においても、このようなチタニア担体の欠点を克服するために種々の検討が行われている。

例えば、特許文献1においては、pHスイング法により製造したチタンの含水酸化物のヒドロゾル又はヒドロゲル若しくはそれらの乾燥物に、粒子成長抑制剤としてアニオン、カチオンを添加し、乾燥、焼成することにより、熱安定性に優れ比表面積が大きく、触媒金属が高分散され触媒の活性も向上させながら機械的強度も大きくした高性能な水素化脱硫触媒を得ている。

[0008] また、脱硫活性及び機械的強度に加えて経済性にも優れた触媒を得ることを目的に、原料費の安いアルミナと高性能が期待できるチタニアとを複合化する試みも行われており、特許文献2においては、アルミニウムイオンとチタニウムイオンを共沈させることで複合化した水素化精製処理用触媒担体の製造方法の技術が提案されており、また、特許文献3においては、チタンのハイドロオキシカルボン酸塩及び／又はチタンの酸化物、水酸化物のゾルとハイドロオキシカルボン酸を、アルミニウムの酸化物及び／又は水酸化物に添加、混練、焼成するアルミナ・チタニア複合触媒担体の製造方法が提案されており、更に、特許文献4においては、アルミナ担体に四塩化チタンガスを導入することにより、アルミナの表面にチタンを化学蒸着し、アルミナ担体の細孔表面を見かけ上チタニアに変える方法が提案されており、更にまた

、特許文献5においては、アルミナ担体にチタンを含有する溶液を含浸させ、乾燥させてアルミナの細孔表面をチタンでコーティングする技術も提案されている。

[0009] 更に、例えば、非特許文献1においては、アルミナ水和物粒子の表面にチタン水酸化物を沈殿（コーティング）させ、その後、熟成、ろ過、洗浄、成形、焼成することでチタニアアルミナ担体を得る方法が開示されており、また、本発明者らも、無機酸化物の表面に酸化チタンを担持する際に、無機酸化物及び酸化チタンの両等電点の間で酸化チタンを沈殿積層させることによって、酸化チタンが13質量%以上担持されても、無機酸化物と酸化チタンとが化学的、微視的に一体化されて、比表面積、機械的強度に優れ、且つ、水素化脱硫触媒の活性もチタニア水素化脱硫触媒と同等の触媒を製造し得る触媒製造技術を提案している（特許文献6）。

[0010] 更にまた、特許文献7においては、アルミナ担体に触媒金属、リン酸と1分子に含まれる炭素の数が2～10の2～3価のアルコール類、それらのエーテル類、単糖類、二糖類及び多糖類の添加物を含む触媒成分含有水溶液を含浸し200℃以下で乾燥する水素化処理用触媒の製造方法が開示されており、また、特許文献8においては、アルミナヒドロゲルにチタン化合物を含む水溶液を担持させ焼成して得られた担体に、触媒金属を担持させて水素化処理用触媒を製造するに際し、触媒成分含有水溶液中に分子量100以上で水酸基及び／又はエーテル結合を有するジオール類、アルコール類、エーテル基含有水溶性高分子、糖類、多糖類等の水溶性有機化合物を添加する方法が提案されており、更に、本発明者らは、アルミナ水和物粒子の表面にチタン水酸化物粒子をコーティングし、次いで成形した後に乾燥し、得られたチタニアコーティングアルミナ担体に触媒金属化合物と糖類を含む触媒成分含有水溶液を含浸させ、乾燥させて水素化処理用チタニア触媒を得る方法を提案している（特許文献9）。

[0011] しかしながら、チタニア担体を用いたこれらいずれの水素化処理用チタニア触媒も、チタニア担体の持つ優れた特徴を生かし、また、その欠点がある

程度までは克服するものであるが、工業的な観点から、特に経済的に不利であるという問題を克服するまでには至っていない。

[0012] ところで、水素化処理用触媒については、炭化水素油の水素化処理に用いられて触媒活性が低下した使用済触媒を再賦活化し、再生触媒として利用する試みも行われている。

[0013] 例えば、アルミナとチタニアを含む無機酸化物担体に触媒金属を担持させて得られた水素化処理用触媒について、特許文献10においては、軽油の水素化処理を第一脱硫工程及び第二脱硫工程の2工程で行うに際し、第二脱硫工程では、空気分圧0.05～5MPa及び温度200～800℃の条件で析出コーク除去反応により再生させた再生触媒を用いることが開示されており、また、特許文献11においては、窒素雰囲気下に300℃で1時間の焼成処理後、50%窒素ガスと50%空気の混合ガス雰囲気下に450℃で3時間の焼成処理を行い、使用済触媒を再生することが記載されている。

[0014] 更に、触媒中にジエチレングリコール、クエン酸、ポリエチレングリコール等の有機添加剤を含むアルミナ担体に、モリブデン、コバルト、ニッケル、リン等の触媒金属を担持させて得られた水素化処理用触媒について、特許文献12においては、酸素含有ガスの存在下に100～370℃でストリッピング処理を行い、次いで酸素含有ガスの存在下に300～500℃で再生処理を行うことが開示されており、また、特許文献13においては、炭化水素のストリッピング処理後に酸素含有ガスの存在下に300～650℃で再生処理を行い、次いでクエン酸とポリエチレングリコール、あるいは、リン酸とポリエチレングリコール等の「酸と有機添加剤とを含む溶液」を含浸させ、乾燥させて使用済触媒を活性化させることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0015] 特許文献1：特開2002-028,485号公報

特許文献2：特開平05-096,161号公報

特許文献3：特開平05-184,921号公報

特許文献4：特開平06-106,061号公報

特許文献5：特開2001-276,626号公報

特許文献6：特開2004-033,819号公報

特許文献7：特開平06-226,108号公報

特許文献8：特開2002-085,975号公報

特許文献9：特開2011-206,695号公報

特許文献10：WO 01/015805号公報

特許文献11：特開2006-061,845号公報

特許文献12：特許第4,748,497号公報

特許文献13：特表2007-507,334号公報

非特許文献

[0016] 非特許文献1：Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 346 445-450 1994

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0017] そこで、本発明者らは、炭化水素油の水素化処理に用いられて触媒活性が低下した使用済の水素化処理用チタニア触媒について、使用前の新鮮なチタニア触媒と遜色のない触媒活性にまで再賦活化し、再生水素化処理用チタニア触媒として使用することについて種々検討を試みた。

[0018] しかしながら、使用後の水素化処理用チタニア触媒について、触媒を酸素含有ガス雰囲気下に500℃で加熱して触媒表面の炭素質成分を除去するコーク除去処理による触媒の再生を試みたところ、得られた再生チタニア触媒の触媒活性（脱硫活性）は新たに調製された新鮮なチタニア触媒の60%未満に留まり、このコーク除去処理のみによっては再使用可能な程度まで再活性化することが困難であることが判明した。

[0019] そこで、本発明者らは、上記のコーク除去処理後の再生チタニア触媒について、特許文献13に記載の活性化方法に従って、更に「酸と有機添加剤を含む溶液」を含浸させ、乾燥させることにより再活性化することを試みた（後述の比較例2）が、この場合においても、得られた再生チタニア触媒の

触媒活性（脱硫活性）は使用前の新鮮なチタニア触媒の65%未満に留まり、再使用可能な程度にまで再活性化することは困難であった。このような結果に至った原因については必ずしも明らかではないが、本発明者らは、次のように考察している。

[0020] 上記のチタニア担体とアルミナ担体の違いは、以下の通りであると考えられる。すなわち、アルミナの場合は、 pH 3～7の弱酸の領域ではゼータ電位はほとんど変わらない。そのため、アルミナ触媒では、再生のための賦活物質として、弱酸を添加しても、担体と触媒金属であるモリブデンとの相互作用には影響を受けない。これに対し、チタニアの場合には、該当する pH の領域で、ゼータ電位がマイナス側からプラス側に大きく変化するため、チタニア触媒では、酸の添加により担体とアニオン性の酸化モリブデンとの相互作用は強まると考えられる。一般に、担体との相互作用が強いモリブデンは、硫化され難く、その結果、脱硫反応性が低いことが指摘されている。従って、チタニア触媒では、再生のための賦活物質として酸を添加した場合には、脱硫活性に影響を及ぼし、再賦活効果が現れなかったと考えられる。

[0021] そこで、本発明者らは、使用後の水素化処理用チタニア触媒の再賦活化について更に検討を進めた結果、意外なことには、コーク除去処理により得られた炭素質除去触媒に糖類を含む糖類含有溶液を含浸させ、得られた糖類含浸触媒を乾燥させて糖類を担持させることにより、再生チタニア触媒の触媒活性（脱硫活性）を新たに調製された新鮮なチタニア触媒と遜色のない程度にまで高めることができることを突き止め、本発明を完成した。

[0022] 従って、本発明の目的は、チタニア担体に触媒成分を担持させて得られた水素化処理用チタニア触媒であって、炭化水素油の水素化処理に用いられて触媒活性が低下した使用済触媒を、新たに調製された使用前の新鮮なチタニア触媒と遜色のない程度にまで高めることができる使用済水素化処理用チタニア触媒の再賦活化方法を提供することにある。

[0023] また、本発明の他の目的は、上述した使用済水素化処理用チタニア触媒の再賦活化方法により再生され、使用前の新鮮なチタニア触媒と遜色のない触

媒活性を有する再生水素化処理用チタニア触媒を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0024] すなわち、本発明は、チタニア担体に触媒成分を担持させて得られた水素化処理用チタニア触媒であって、炭化水素油の水素化処理に用いられて触媒活性が低下した使用済触媒を再賦活化するための方法であり、前記使用済触媒を酸素含有ガス雰囲気下に加熱して触媒表面の炭素質成分を除去するコーク除去工程と、前記コーク除去工程で得られた炭素質除去触媒に糖類含有溶液を含浸させる含浸工程と、前記含浸工程で得られた糖類含浸触媒を乾燥させて糖類が担持された触媒を得る乾燥工程とを有することを特徴とする使用済水素化処理用チタニア触媒の再賦活化方法である。

[0025] また、本発明は、上記の使用済水素化処理用チタニア触媒の再賦活化方法により得られた再生水素化処理用チタニア触媒である。

[0026] 本発明において、再賦活化の対象となる水素化処理用触媒は、チタニア担体に触媒成分を担持させて得られた水素化処理用チタニア触媒であって、炭化水素油の水素化処理に用いられて触媒活性が低下した使用後のチタニア触媒である。

[0027] ここで、チタニア担体としては、従来のチタニアに比べ比表面積が高く、かつ熱安定性が高いチタニア担体が好ましく、例えば特許文献1に示されるようなチタニア等、公知のものを挙げることができるが、触媒強度、触媒製造コストの観点からは、単にアルミナとチタニアの混合物のようなものではなく、特許文献4、6、9に示されるようなアルミナの表面にチタニアコーティング層を有するチタニアコーティングアルミナ担体がより好ましい。

[0028] また、上記のチタニア担体に担持させる触媒成分としては、通常、周期律表第VI族金属化合物の少なくとも1種、周期律表第VIII～X族金属化合物の少なくとも1種、及びリン化合物の少なくとも1種を含むものである。ここで、周期律表第VI族金属としては、好ましくはモリブデン、タングステンが挙げられ、特にモリブデンが好ましく、また、好ましいモリブデン化合物としては、三酸化モリブデン、モリブデン酸、モリブドリン酸アンモニウム、

パラモリブデン酸アンモニウムが挙げられる。また、周期律表第VIII～X族金属としては、コバルト及びニッケルが挙げられ、好ましいニッケル化合物としては、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、酢酸ニッケル、炭酸ニッケル、塩化ニッケル、水酸化ニッケル、塩基性炭酸ニッケル等が挙げられ、また、好ましいコバルト化合物としては、硝酸コバルト、硫酸コバルト、酢酸コバルト、塩基性炭酸コバルト、炭酸コバルト、塩化コバルト、水酸化コバルト等が挙げられ、これらのコバルト化合物及びニッケル化合物は、そのいずれかを単独で用いられてもよく、また、2種以上を組み合わせ用いてもよい。更に、好ましいリン化合物としては、五酸化リン、リン酸水素2アンモニウム、リン酸2水素アンモニウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸2水素ナトリウム、正リン酸等が挙げられる。

[0029] 本発明においては、新たに調製された使用前の新鮮な水素化処理用チタニア触媒が、上記のチタニア担体に、上記の触媒成分に加えて触媒活性に寄与する従来公知の有機添加剤を含む触媒成分含有溶液を含浸させ、乾燥させて得られたものであってもよく、この目的で用いられる有機添加剤としては、例えば、有機酸類、脂肪族ジアルコール類、エーテル及びポリエーテル類、糖類、窒素含有化合物等が例示される。

[0030] 本発明において、炭化水素油の水素化処理に用いられて触媒活性が低下した使用後のチタニア触媒とは、例えばガソリン、灯油、重油等の石油留分（炭化水素油）中の特に硫黄分の除去を目的に水素化処理（脱硫処理）に用いられ、その触媒活性が使用経過に伴い炭素質成分が触媒上に堆積し、初期の触媒活性の60%以下程度にまで低下し、目標とする水素化処理後の硫黄分濃度（例えば、軽油の場合10ppm以下）を達成し得なくなり、この水素化処理工程から回収された使用済の水素化処理用チタニア触媒をいう。

[0031] [コーク除去工程]

本発明においては、上記の使用済水素化処理用チタニア触媒を再賦活化するに際して、先ず、コーク除去工程において、酸素含有ガス雰囲気下に350℃以上600℃以下、好ましくは400℃以上550℃以下の温度で加熱

するコーク除去処理を行い、この使用済触媒の表面に存在して触媒活性低下の原因になっている炭素質成分を燃焼させて除去する。一般に、炭素質成分の含有量は、3重量%以下、好ましくは2重量%以下となる条件で焼成処理すれば良い。この際に用いられる酸素含有ガスとしては、それが酸素を含んでいて使用済触媒表面の炭素質成分を燃焼し除去できるものであればよく、通常、空気、酸素含有窒素ガス等が用いられる。また、加熱温度については、使用されるチタニア担体の種類によっても異なるが、350℃より低いと使用済触媒表面の炭素質成分を完全に燃焼させて除去することが難しくなり、反対に、600℃より高くなると担体の変質や担持されている触媒金属の凝集を引き起こすといった問題が発生する。

[0032] [含浸工程]

このコーク除去工程で得られた炭素質除去触媒については、次に、含浸工程で糖類含有溶液が含浸される。この目的で用いられる糖類としては、特に制限されるものではなく、例えば、単糖類のトリオース類（グリセルアルデヒド、ジヒドロキシアセトン、グリセリン）、テトロース類（エリトロース、トレオース、エリトルロース、エリスリトール等）、ペントース類（リブロース、キシロース、リボース、アラビノース、キシロース、キシリトール、リキソース、デオキシリボース等）、ヘキソース類（プシコース、フルクトース、ソルボース、タガトース、アロース、アルトロース、グルコース、マンノース、グロース、イドース、ガラクトース、タロース、フコース、フクロース、ラムノース、ソルビトール、マンニトール、ズルシトール、ガラクトール、グルコサミン、ガラクトサミン、イノシトール、転化糖等）、ヘプトース類（セドヘプツロース等）、二糖類のスクロース、ラクトース、マルトース、トレハロース、マルチトール、ツラノース、セロビオース、ゲンチオビオース、イソマルトース、コージビオース、ラミナリビオース、メリビオース、ニゲロース、ソフォロース、三糖類のラフィノース、メレジトース、マルトトリオース、四糖類のアカルボース、スタキオース、オリゴ糖類のフラクトオリゴ糖、ガラクトオリゴ糖、マンナンオリゴ糖、多糖類の

グリコーゲン、デンプン、セルロース、デキストリン、グルカン、フルクタン、グアーガム、N-アセチルグルコサミン、異性化糖等が挙げられる。

[0033] この含浸工程で用いる糖類含有溶液については、経済性の観点から、好ましくは、グルコース、フルクトース、エリスリトール、キシロース、キシリトール、ソルビトール、マンニトール、転化糖、マルトース、トレハロース、マルチトール、異性化糖、及びラフィノースからなる群より選ばれた1種又は2種以上の糖類を含む水、アルコール等の溶液であるのがよい。

[0034] また、この含浸工程で用いる糖類含有溶液の糖類濃度については、特に制限されるものではないが、低濃度では、担体の細孔容積に見合った量しか含浸できないので、所定の量の糖が含浸できなくなり、濃度が高いと溶液の粘性が増し、触媒細孔に溶液が十分浸透できなくなるので、その糖類に相応しい濃度範囲で調整する必要がある。通常、5質量%以上60質量%以下、好ましくは10質量%以上50質量%以下であるのがよく、2質量%より薄くなると、所望量の含浸ができないという問題があり、反対に、60質量%より濃くなると糖が完全に溶けないという問題が生じる虞がある。

[0035] 更に、この含浸工程で糖類含有溶液を用いて炭素質除去触媒に含浸させ、次の乾燥工程で乾燥させて炭素質除去触媒に担持させる糖類の使用量については、炭素質除去触媒100質量部に対して、通常2質量部以上30質量部以下、好ましくは5質量部以上25質量部以下である。この糖類の使用量が2質量部より少ないと糖類添加の効果が顕著には発現せず、反対に、30質量部を超えて添加しても糖類添加の効果は頭打ちとなる。

[0036] この含浸工程においては、必要により、炭素質除去触媒に糖類含有溶液を含浸させた後、糖類を炭素質除去触媒に均一にかつ安定的に担持させるために、所定の時間その状態で静置し熟成する。この熟成の時間としては、10分～24時間の範囲にすることが好ましい。

[0037] また、この含浸工程においては、必要により、前記糖類含有溶液中に、前記糖類に加えて、周期律表第VI族金属化合物の少なくとも1種、周期律表第VIII～X族金属化合物の少なくとも1種、及びリン化合物の少なくとも1種が

らなる触媒成分を添加し、使用前の水素化処理用チタニア触媒においてチタニア担体に担持された触媒成分がその使用により及び／又は再賦活化時の前記コーク除去処理により失われた触媒成分の遺失分（ロス分）を補うようにしてもよく、これによって再賦活化後の再生水素化処理用チタニア触媒の触媒活性をより確実に使用前の水素化処理用チタニア触媒の触媒活性に近づけることができる。

[0038] そして、この糖類含有溶液に添加される触媒成分については、使用前の水素化処理用チタニア触媒においてチタニア担体に担持された触媒成分と同様の触媒成分であるのがよく、すなわち、周期律表第VI族金属化合物の少なくとも1種、周期律表第VIII～X族金属化合物の少なくとも1種、及びリン化合物の少なくとも1種からなる触媒成分を含む触媒成分であるのがよく、より好ましくは、使用前の水素化処理用チタニア触媒で用いられている周期律表第VI族金属化合物、周期律表第VIII～X族金属化合物、及びリン化合物の各化合物について同じ化合物であるのがよい。

[0039] 更に、前記糖類含有溶液に添加される触媒成分の添加量については、触媒の使用及び／又は再賦活化時の前記コーク除去処理により失われた触媒成分のロス分を補うことができる量であればよいが、触媒成分のロス分は経験的にみて5質量%程度以下であり、また、必要以上に添加すると元々の触媒成分との間で会合が生じてかえって触媒活性が低下する虞もあり、更に経済的観点からも、再賦活化後に所望の触媒活性（例えば、使用前の水素化処理用チタニア触媒の70%）が得られる限りできるだけ少ない方がよく、好ましくは触媒成分中の周期律表第VI族金属化合物、周期律表第VIII～X族金属化合物、及びリン化合物の合計量が、酸化物換算で再賦活化後の再生水素化処理用チタニア触媒の触媒成分の5質量%以下であるのがよい。

[0040] [乾燥工程]

上記含浸工程で糖類含有溶液を含浸させて得られた糖類含浸触媒については、次に、乾燥させて糖類を炭素質除去触媒に安定的に担持させ、賦活化された再生水素化処理用チタニア触媒を得るが、この乾燥工程での乾燥条件に

については、 100°C 以上 400°C 以下、好ましくは 110°C 以上 300°C 以下の乾燥温度及び0.5時間以上24時間以下、好ましくは1時間以上12時間以下の乾燥時間の範囲であるのがよい。乾燥温度については、使用されるチタニア担体の種類によっても異なるが、 100°C より低いと水分が残存し反応に供した時、諸々の問題を引き起こすことが容易に想像できる。また、反対に、 400°C より高くなると、糖類が炭化するという問題が発生する。

[0041] 本発明の方法によって得られた再生水素化処理用チタニア触媒は、その触媒活性（脱硫活性）が、使用前の新しい水素化処理用チタニア触媒と遜色のない程度、具体的には使用前の新しい水素化処理用チタニア触媒の触媒活性を100としたとき、少なくとも70%を超える値にまで、好ましくは75%を超える値にまで回復し、使用目的にもよるが、通常そのままで再び水素化処理に用いることができる。

[0042] すなわち、本発明の再生水素化処理用チタニア触媒について、炭化水素油の水素化処理、特に脱硫処理を例にしてその使用方法を説明すると、以下の通りである。

[0043] 本発明の再生水素化処理用チタニア触媒を用いて脱硫処理を行う場合には、まず、触媒金属の活性化のための予備硫化を行うことが望ましい。予備硫化剤として、硫化水素、二硫化炭素、チオフェン、ジメチルジスルフィド又はそれらを含む炭化水素油等を用いて行う。

[0044] この予備脱硫の後に脱硫処理を行うが、この脱硫処理の処理条件については、原料油の種類や目的により異なるが、一般的には、反応温度を $250\sim 450^{\circ}\text{C}$ の範囲、水素分圧を $1\sim 15\text{ MPa}$ の範囲とすることが好ましい。

[0045] また、この脱硫処理における反応形式は、特に限定されず、固定床、移動床、沸騰床、懸濁床等が挙げられ、何れを採用しても構わない。固定床を採用した場合の反応条件としては、液空間速度（LHSV）を $0.1\sim 5\text{ hr}^{-1}$ の範囲、水素／原料油容積比を $50\sim 500\text{ Nm}^3/\text{kl}$ の範囲とすることが好ましい。

[0046] 本発明の再生水素化処理用チタニア触媒を用いて処理できる炭化水素油については、具体的には、ガソリン、灯油、軽質軽油、重質軽油、分解軽油等から常圧残油、減圧残油、オイルサンド油、タールサンド油等である。

発明の効果

[0047] 本発明によれば、炭化水素油の水素化処理に用いられて触媒活性が低下した使用済の水素化処理用チタニア触媒を再賦活化し、使用前の新鮮なチタニア触媒と遜色のない程度にまでその触媒活性を回復させることができるので、得られた再生水素化処理用チタニア触媒を新鮮なチタニア触媒と殆んど遜色なく同様に用いることができる。このため、本発明によれば、チタニア担体の持つ優れた特徴を生かしつつ、これまで工業的な観点から大きな問題であった「経済的に不利である」という欠点を克服することができるので、工業的に極めて有益なものである。

発明を実施するための形態

[0048] 以下、実施例、参考例、及び比較例に基づいて、本発明の実施形態を具体的に説明する。なお、以下の実施例、参考例、及び比較例において、各種物性や触媒性能等の測定は、以下の手順及び条件で行った。

[0049] 〔測定前処理〕

各種物性の測定に際しては、予め測定対象物を 500℃で3時間の条件で焼成処理した後に、分析に供した。

[0050] 〔細孔分布及び細孔容積の測定〕

触媒や担体の細孔分布及び細孔容積は、島津製作所製オートポアIV9520型を使用し、測定圧力 4.4 MPa迄加圧する水銀圧入法により測定した。

[0051] 〔細孔シャープネス度〕

「細孔シャープネス度」とは、細孔径の均一性を規定する数値である。すなわち、細孔シャープネス度が 100%に近づくほど触媒や担体の細孔径が均一で揃っていることを意味する。すなわち、細孔容積の 50%における細孔径（メディアン径）を求め、次にメディアン径の対数値の±5%の細孔径範囲内に存在する部分細孔容積（PVM）を求め、その部分細孔容積（PVM）と細孔容

積 (PVT) から、以下の式により細孔シャープネス度を求めるものである。具体的には、細孔シャープネス度は、水銀圧入法により測定された累積細孔分布曲線から下式により計算することができる。

$$\text{細孔シャープネス度 (\%)} = (\text{PVM} / \text{PVT}) \times 100$$

[0052] [軽油の脱硫試験]

水素化処理触媒の脱硫活性を測定するための軽油の水素化脱硫試験は、以下のようにして行った。

高压の固定床流通式反応装置を用い、触媒を 15 ml 充填し、反応圧力：5 MPa、反応温度：340℃、液空間速度 1.5 h⁻¹、及び水素／原料容積比：25 ONL/l の条件で実施した。試験に供した水素化処理用触媒は、予め、全てジメチルジスルフィドを添加し、硫黄濃度を 2.5% (質量基準) に調整した軽油を用いて、硫化処理 (予備硫化) を施したものをを用いた。水素化脱硫試験に供した中東系直留軽油の性状は、比重 (15/4℃)：0.849、硫黄分：1.21 質量%、窒素分：96 ppm、蒸留性状は初留温度 228℃、50%留出温度 293℃及び90%留出温度 347℃である。

[0053] 水素化処理用触媒の脱硫活性は、脱硫反応を 1. 2 次反応として脱硫反応速度定数を求め、反応時間 100～144 時間の間の脱硫反応速度定数の平均値を計算し、後述する参考例 1 の水素化処理用チタニア触媒 HBT-1 および参考例 2 の水素化処理用アルミナ触媒 AL-1 の脱硫反応速度定数の平均値をそれぞれ 100 とし、これら参考例 1 および参考例 2 の水素化処理用触媒に対する相対的な脱硫活性を求め、「相対脱硫活性」として表した。

[0054] [水素化処理用チタニア触媒の調製]

<原料液の調製>

塩化アルミニウム六水和物 970 g に水 1030 g の割合で加えた A 液、28%-アンモニア水 1000 g に水 1000 g の割合で加えた B 液、Ti 濃度が 16.6 質量%、Cl 濃度が 32.3 質量%である四塩化チタン溶液 198 g に水を加えて 1.8 リットル (L) とした C 液、及び 14% アンモニア水 231 g に水を加えて 1.8 L とした D 液、Ti 濃度が 16.7 質量%、Cl 濃度が 32.6 質

量%である四塩化チタン溶液 1520g に塩酸 733g と水 13g を加え E 液をそれぞれ以下に説明する操作に必要な全量調製した。

[0055] [参考例 1]

＜アルミナ水和物粒子の製造＞

(a) 19L のホーロー容器に水を 14L 入れ、攪拌しながら 80℃ に加熱した。当該ホーロー容器に A 液を 850g 加え 5 分間保持した。この時の液（以下、「合成溶液」という。）の pH は 2.5 であった。次に、このホーロー容器に、合成溶液の pH が 7.5 になる量の B 液を加え、5 分間保持した（pH スイング回数 1 回目）。

[0056] (b) その後、A 液を 850g 加え合成溶液の pH を 3.0 として 5 分間保持し、再び合成溶液の pH が 7.5 になる量の B 液を加え、5 分間保持した（pH スイング回数 2 回目）。

[0057] (c) そして、共雑物である塩素イオンとアンモニウムイオンを洗浄除去し、pH スイングが 2 回となるアルミナ水和物粒子を得た。

[0058] ＜チタニアコーティングアルミナ担体の製造＞

上で得られたアルミナ水和物粒子を酸化物基準で 122g 採取し、水を加えながらミキサーで良く攪拌し、8L の分散液とした。この分散液を 60℃ に保ちながら、C 液を加え pH を 5.0 に調整し、続いて C 液及び D 液各 1.8L を約 2 時間かけて同時に、且つ、連続的に pH を 5.0 ± 0.1 の範囲に保つように添加し、チタニアコーティングアルミナ水和物粒子を製造した。得られたチタニアコーティングアルミナ水和物粒子におけるチタニアのコーティング量は 31% である。

[0059] このようにして得られたチタニアコーティングアルミナ水和物粒子と共存するアンモニアイオン及び塩素イオンを水で洗浄・除去し、ろ過することで成形可能な水分率に調整し、押出し成型により直径 1.2mm の円柱状に成型（成形工程）後、120℃ で 16 時間乾燥し、更に 500℃ で 3 時間焼成を行い（第 1 乾燥工程）、チタニアコーティングアルミナ担体を得た。

[0060] 得られたそれぞれのチタニアコーティングアルミナ担体について、比表面

積と細孔分布を測定すると共に、X線回折を行った。

結果は、比表面積が $400\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が 0.57 ml/g 、及び細孔シャープネス度が 76.5% であり、また、チタニアのアナターゼ結晶は検出されなかった。

[0061] <チタニア触媒の製造>

酸化モリブデン 34.5 g 、 CoO 換算で 7.7 g 相当の炭酸コバルト、及び 85% リン酸 5.0 g を水に添加して、攪拌しながら加温して溶解し、全量を 100.0 g にした触媒成分水溶液を得た。得られた触媒成分水溶液 27.6 g に更にソルビトール 4.3 g を溶解させ、触媒成分含有水溶液を得た。

[0062] 上で得られたチタニアコーティングアルミナ担体 30.0 g に、上記触媒成分含有水溶液を含浸させ、更に 120°C で 12 時間乾燥し、水素化処理用チタニア触媒 HBT-1 を得た。

[0063] 得られた水素化処理用チタニア触媒の比表面積、細孔容積、細孔シャープネス度はそれぞれ、 $232\text{ m}^2/\text{g}$ 、 0.36 ml/g 、 70.2% であった。

本触媒を用いた軽油の水素化脱硫試験を前述の反応条件で実施し、その脱硫反応速度定数の平均値を 100 とし、以下の実施例 $1\sim 5$ 及び比較例 $1\sim 3$ で得られた再生水素化処理用チタニア触媒（以下、「再生触媒」という。）の触媒活性（相対脱硫活性）を評価する基準とした。

[0064] [使用済水素化処理用チタニア触媒の再生]

[実施例1]

軽油の水素化脱硫装置で、約 1 年間運転し回収された使用済みの水素化処理用チタニア触媒 HBT-1 をトルエン溶媒で油分を洗浄後、空気雰囲気下に 120°C で 10 時間乾燥して溶媒を除去した。この時点での触媒中には、炭素分が $14.7\text{ wt}\%$ 、硫黄分が $8.5\text{ wt}\%$ 含有されていた。

[0065] この乾燥処理済みの触媒を回転式焼成炉で回転させながら、炉内に空気を窒素で希釈することで、酸素濃度を 2.0% とした低酸素濃度ガスを流通させながら、炉内温度を 350°C で 3 時間保持し、その後徐々に昇温し、 500°C で 3 時間保持してコーク除去処理を行った（コーク除去工程）。焼成処理

された触媒中には炭素分 0.87%、硫黄分 0.62% が含有されていた。このコーク除去処理後の触媒を R H B T - 1 とした。

[0066] 30g のコーク除去処理後の触媒 R H B T - 1 に、ソルビトールを 22.1 wt% の割合で含む水溶液を用い、この触媒に対してソルビトールの含有量が 10 wt% になるように含浸し、120℃で3時間乾燥し、再生触媒 R H B T - 2 を得た。

[0067] [実施例 2]

30g のコーク除去処理後の触媒 R H B T - 1 に、グルコースを 22.5 wt% の割合で含む水溶液を用い、この触媒に対してグルコースの含有量が 10 wt% になるように含浸し、120℃で3時間乾燥し、再生触媒 R H B T - 3 を得た。

[0068] [実施例 3]

30g のコーク除去処理後の触媒 R H B T - 1 に、グルコースを 12.0 wt% の割合で含む水溶液を用い、この触媒に対してグルコースの含有量が 5 wt% になるように含浸し、120℃で3時間乾燥し、再生触媒 R H B T - 4 を得た。

[0069] [実施例 4]

30g のコーク除去処理後の触媒 R H B T - 1 に、スクロースを 21.9 wt% の割合で含む水溶液を用い、この触媒に対してスクロースの含有量が 10 wt% になるように含浸し、120℃で3時間乾燥し、再生触媒 R H B T - 5 を得た。

[0070] [実施例 5]

30g のコーク除去処理後の触媒 R H B T - 1 に、マルチトールを 22.4 wt% の割合で含む水溶液を用い、この触媒に対してマルチトールの含有量が 10 wt% になるように含浸し、120℃で3時間乾燥し、再生触媒 R H B T - 6 を得た。

[0071] [実施例 6]

30g のコーク除去処理後の触媒 R H B T - 1 に、ソルビトールを 22.4

wt%の割合で含み、また、触媒成分として MoO_3 算で4.5gの酸化モリブデンを、 CoO 換算で0.8gの炭酸コバルトを、及び P_2O_5 換算で0.7gのリン酸を含む水溶液を用い、この触媒に対してソルビトールの含有量が10wt%になるように含浸し、120℃で3時間乾燥し、再生触媒R H B T - 9を得た。

[0072] [比較例1]

上記の実施例1で得られたコーク除去処理後の触媒のR H B T - 1を比較例1の再生触媒とした。

[0073] [比較例2]

コーク除去処理後の触媒R H B T - 1に実施例1と同様にしてクエン酸5wt%+ポリエチレングリコール5wt%になるように含浸し、120℃で3時間乾燥し、再生触媒R H B T - 7を得た。

[0074] [比較例3]

コーク除去処理後の触媒R H B T - 1に実施例1と同様にしてクエン酸5wt%+グルコース5wt%になるように含浸し、120℃で3時間乾燥し、再生触媒R H B T - 8を得た。

[0075] <水素化脱硫活性の評価>

上記実施例1～6及び比較例1～3で得た再生触媒の水素化処理触媒の脱硫活性を測定するため、前述の〔軽油の脱硫試験〕に記載した軽油の水素化脱硫試験を実施し、その相対脱硫活性を表1にまとめて示した。

[0076] [参考例2]

参考例1の<アルミナ水和物粒子の製造>で得たアルミナ水和物粒子と共存するアンモニウムイオン及び塩素イオンを水で洗浄・除去し、ろ過することで成形可能な水分率に調整し、押出し成型により直径1.2mmの円柱状に成型（成形工程）後、120℃で16時間乾燥し、更に500℃で3時間焼成を行い（第1乾燥工程）、アルミナ担体を得た。

[0077] 得られたアルミナ担体について、比表面積と細孔分布を測定すると共に、X線回折を行った。結果は、比表面積が346 m^2/g 、細孔容積が0.5 ml/g 、及び細孔シャープネス度が65.9%であった。

[0078] <アルミナ触媒の製造>

酸化モリブデン 34.5 g、CoO 換算で 7.7 g 相当の炭酸コバルト、及び 85%リン酸 5.0 g を水に添加して、攪拌しながら加温して溶解し、全量を 100 g にした触媒成分水溶液を得た。得られた触媒成分水溶液 27.6 g に更にソルビトール 4.3 g を溶解させ、触媒成分含有水溶液を得た。

[0079] 上で得られたアルミナ担体 30 g に、上記触媒成分含有水溶液を含浸させ、更に 120℃ で 12 時間乾燥し、水素化処理用チタニア触媒 ALC-1 を得た。

得られた水素化処理用アルミナ触媒の比表面積、細孔容積、細孔シャープネス度はそれぞれ、195 m²/g、0.35 ml/g、62.4% であった。

本触媒を用いた軽油の水素化脱硫試験を前述の反応条件で実施し、その脱硫反応速度定数の平均値を 100 とし、以下の比較例 4～6 で得られた再生触媒の触媒活性（相対脱硫活性）を評価する基準とした。

[0080] [使用済水素化処理用アルミナ触媒の再生]

[比較例 4]

軽油の水素化脱硫装置で、約 1 年間運転し回収された使用済みの水素化処理用チタニア触媒 ALC-1 をトルエン溶媒で油分を洗浄後、空気雰囲気下に 120℃ で 10 時間乾燥して溶媒を除去した。この時点での触媒中には、炭素分が 16.7 wt%、硫黄分が 8.2 wt% 含有されていた。

[0081] この乾燥処理済みの触媒を回転式焼成炉で回転させながら、炉内に空気を窒素で希釈することで、酸素濃度を 2.0% とした低酸素濃度ガスを流通させながら、炉内温度を 350℃ で 3 時間保持し、その後徐々に昇温し、500℃ で 3 時間保持して再生処理を行った。焼成処理された触媒中には炭素分 0.77%、硫黄分 0.54% が含有されていた。この再生触媒を RALC-1 とした。

[0082] [比較例 5]

30 g の再生触媒 RALC-1 に、ソルビトールを 22.1 wt% の割合で含む水溶液を用、この触媒に対してソルビトールの含有量が 10 wt% になるよう

に含浸し、120℃で3時間乾燥し、再生触媒RALC-2を得た。

[0083] [比較例6]

30gの再生触媒RALC-1に、グルコースを22.5wt%の割合で含む水溶液を用い、この触媒に対してグルコースの含有量が10wt%になるように含浸し、120℃で3時間乾燥し、再生触媒RALC-3を得た。

[0084] <水素化脱硫活性の評価>

表2に、上記比較例4～6で得た再生触媒の水素化処理触媒の脱硫活性を測定するため、前述の〔軽油の脱硫試験〕に記載した軽油の水素化脱硫試験を実施し、その相対脱硫活性をまとめて示した。

[0085] [表1]

	触媒 No.	含浸工程での添加物			相対 活性	担体種
		酸類	糖類又は有機添加剤	触媒成分		
参考例1	HBT-1	—	—	—	100	チタニア コーティ ング
比較例1	RHBT-1	無し	無し	—	52	
実施例1	RHBT-2	無し	ソルビトール10wt%	—	91	
実施例2	RHBT-3	無し	グルコース10wt%	—	98	
実施例3	RHBT-4	無し	グルコース5wt%	—	77	
実施例4	RHBT-5	無し	スクロール10wt%	—	88	
実施例5	RHBT-6	無し	マルチトール10wt%	—	93	
実施例6	RHBT-9	無し	ソルビトール10wt%	Mo, Co, P	98	
比較例2	RHBT-7	クエン酸 5wt%	ポリエチレン グリコール5wt%	—	61	
比較例3	RHBT-8	クエン酸 5wt%	グルコース5wt%	—	64	

[0086] [表2]

	触媒No.	含浸工程での添加物		相対活性	担体種
		酸類	糖類又は有機添加剤		
参考例2	ALC-1	—	—	100	アルミナ
比較例4	RALC-1	無し	無し	53	
比較例5	RALC-2	無し	ソルビトール10wt%	62	
比較例6	RALC-3	無し	グルコース10wt%	64	

請求の範囲

- [請求項1] チタニア担体に触媒成分を担持させて得られた水素化処理用チタニア触媒であって、炭化水素油の水素化処理に用いられて触媒活性が低下した使用済触媒を再賦活化するための方法であり、
- 前記使用済触媒を酸素含有ガス雰囲気下に加熱して触媒表面の炭素質成分を除去するコーク除去工程と、
- 前記コーク除去工程で得られた炭素質除去触媒に糖類含有溶液を含浸させる含浸工程と、
- 前記含浸工程で得られた糖類含浸触媒を乾燥させて糖類が担持された触媒を得る乾燥工程とを有することを特徴とする使用済水素化処理用チタニア触媒の再賦活化方法。
- [請求項2] 前記チタニア担体が、アルミナの表面にチタニアコーティング層を有するチタニアコーティングアルミナ担体である請求項1に記載の使用済水素化処理用チタニア触媒の再賦活化方法。
- [請求項3] 前記触媒成分が、周期律表第VI族金属化合物の少なくとも1種、周期律表第VIII～X族金属化合物の少なくとも1種、及びリン化合物の少なくとも1種を含む請求項1又は2に記載の使用済水素化処理用チタニア触媒の再賦活化方法。
- [請求項4] 前記含浸工程で用いられる糖類含有溶液が、グルコース、フルクトース、エリスリトール、キシロース、キシリトール、ソルビトール、マンニトール、転化糖、マルトース、トレハロース、マルチトール、異性化糖、及びラフィノースからなる群より選ばれた1種又は2種以上の糖類を含む溶液である請求項1～3のいずれかに記載の使用済水素化処理用チタニア触媒の再賦活化方法。
- [請求項5] 前記含浸工程で用いられる糖類含有溶液が、糖類に加えて、周期律表第VI族金属化合物の少なくとも1種、周期律表第VIII～X族金属化合物の少なくとも1種、及びリン化合物の少なくとも1種からなる触媒成分を含む溶液である請求項1～4のいずれかに記載の使用済水素

化処理用チタニア触媒の再賦活化方法。

[請求項6] 前記糖類含有溶液に含まれる触媒成分が、チタニア担体に担持させた水素化処理用チタニア触媒の触媒成分と同じ触媒成分である請求項5に記載の使用済水素化処理用チタニア触媒の再賦活化方法。

[請求項7] 前記糖類含有溶液に含まれる触媒成分中の周期律表第VI族金属化合物、周期律表第VIII～X族金属化合物、及びリン化合物の合計量が、酸化物換算で再賦活化後の再生水素化処理用チタニア触媒の触媒成分の5質量%以下である請求項5又は6に記載の使用済水素化処理用チタニア触媒の再賦活化方法。

[請求項8] 前記コーク除去工程で用いられる酸素含有ガスが空気である請求項1～[4]7のいずれかに記載の使用済水素化処理用チタニア触媒の再賦活化方法。

[請求項9] 請求項1～8に記載のいずれかの方法で再賦活化された再生水素化処理用チタニア触媒。