

(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
2016 年 10 月 27 日(27.10.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/170995 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 27/19 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) *C10G 45/08* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/061453
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 7 日(07.04.2016)
- (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 2015-086192 2015 年 4 月 20 日(20.04.2015) JP
- (71) 出願人: 日揮触媒化成株式会社(JGC CATALYSTS AND CHEMICALS LTD.) [JP/JP]; 〒2120013 神奈川県川崎市幸区堀川町 5 8 0 番地ソリッドスクエア東館 1 6 階 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 松元 雄介(MATSUMOTO, Yusuke); 〒8080027 福岡県北九州市若松区北湊町 1 3 番 2 号 日揮触媒化成株式会社 北九州事業所内 Fukuoka (JP). 渡部 光徳(WATABE, Mitsunori); 〒8080027 福岡県北九州市若松区北湊町 1 3 番 2 号 日揮触媒化成株式会社 北九州事業所内 Fukuoka (JP). 中井 雪子(NAKAI, Yukiko); 〒8080027 福岡県北九州市若松区北湊町 1 3 番 2 号 日揮触媒化成株式会社 北九州事業所内 Fukuoka (JP). 岩▲崎▼ 尚喜(IWASAKI, Naoyoshi); 〒2206001 神奈川県横浜市西区みなとみらい 2 丁目 3 番 1 号 日揮株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 井上 俊夫, 外(INOUE, Toshio et al.); 〒2310058 神奈川県横浜市中区弥生町 2 丁目 1 5 番 1 号ストークタワー大通り公園 3 6 0 1 号 Kanagawa (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: HYDROGENATION CATALYST FOR HYDROCARBON OIL, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND HYDROGENATION METHOD

(54) 発明の名称: 炭化水素油の水素化処理触媒、その製造方法、および水素化処理方法

(57) Abstract: [Problem] To provide a hydrogenation catalyst for a hydrocarbon oil that has an excellent desulfurization activity and is capable of regenerating a high-performance catalyst. [Solution] A hydrogenation catalyst for a hydrocarbon oil, said hydrogenation catalyst comprising an inorganic oxide carrier carrying, per 100 parts by mass of the catalyst, for example, 15-30 parts by mass, in terms of oxide, of molybdenum and/or tungsten and 3-7 parts by mass, in terms of oxide, of cobalt and/or nickel, wherein the content of carbon derived from an organic acid is 2.0 parts by mass or less on an elemental basis. The specific surface area of the catalyst is 140-350 m²/g, and the average pore size thereof measured by a mercury penetration method is 50-130 Å. The ignition residue of the catalyst is 5.0% or less, the water-release peak temperature of the catalyst within a range of up to 450 °C is 415 °C or lower when measured by a temperature-programmed reduction technique, and the amount of carbon monoxide adsorbed by the sulfurized catalyst is 8.0 ml/g or greater.

(57) 要約: 【課題】脱硫活性に優れ、高性能な触媒を再生することができる炭化水素油の水素化処理触媒を提供すること。【解決手段】無機酸化物担体上に、触媒 100 質量部に対して、例えばモリブデン及び／またはタングステンが酸化物換算として 15～30 質量部担持され、コバルト及び／またはニッケルが酸化物換算として 3～7 質量部担持され、有機酸由来の炭素の含有量は、元素基準として 2.0 質量部以下である。また触媒の比表面積が 140～350 m²/g、水銀圧入法で測定した平均細孔径が 50～130 Å である。また触媒の強熱減量が 5.0% 以下、触媒の昇温還元法に基づいた、450 °C までの範囲の脱離水のピーク温度が 415 °C 以下、硫化処理した触媒の一酸化窒素の吸着量が 8.0 ml/g 以上である。

WO 2016/170995 A1

明 細 書

発明の名称：

炭化水素油の水素化処理触媒、その製造方法、および水素化処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、水素存在下で炭化水素油中の硫黄分を除去するための水素化処理触媒、その製造方法および水素化処理方法に関する。

背景技術

[0002] 水素化処理は、触媒を用いて高温高压下にて反応を進行させるが、反応条件を低温、低圧下することによりプロセスの経済性が高まるため、触媒の活性が高いことが望まれている。モリブデンの還元温度に関する公の知見は以下のようなものがある。

[0003] R. L. Corderoによるとモリブデンをアルミナやシリカに担持した触媒の水素気流下のモリブデンの還元温度が担体種や組成によって大きく変化することが記載されている。しかしながら、助触媒であるニッケルやコバルトが添加されておらず、実用的な触媒としての知見とは言い難い。加えて、本性質と脱硫活性との関連性には言及していないため、最適な触媒の還元温度について言及されていない。

[0004] J. Escobarらは、アルミナ担体にニッケル、モリブデン、リンを担持した未焼成触媒の水素気流下におけるモリブデンに帰属する還元ピーク温度として384～403℃、539～576℃の二つが存在し、後者のピークの方が前者よりも大きくなることを明らかにした。しかしながら、未焼成の触媒の還元ピーク温度に関する知見を記載しているものの、焼成物触媒については言及されていないし、複合酸化物上のモリブデンの還元ピーク温度や還元プロファイルと脱硫活性の関係については記載されていない。

[0005] 特許文献1には、ニッケル、コバルト、モリブデン、タングステン等の周期律表第8～10族から選ばれる卑金属元素を含む硫化物触媒に、ロジウム、パラジウム、白金等の周期表第8～10族から選ばれる貴金属を添加する

ことにより、スピルオーバー水素の利用によって高い水素化処理性能を示すことが報告されている。また、反応活性点となる触媒成分の還元を受ける挙動が、水素化処理の触媒活性と密接な関係を有し、水素気流下における触媒の還元ピーク温度が500℃以下であることが望ましいと記載されている。しかしながら、貴金属を使用していることから、卑金属と比べて触媒価格が高価になるとともに地球資源の枯渇という側面からも望ましくない。

上記のようにモリブデンの還元温度について言及した知見は報告されているものの、安価で脱硫性能に優れ、容易に再生が可能な触媒について提案はされていない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2002-210362号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：R. L. Cordero et al., Applied Catalysis, 74, 125-136 (1991).

非特許文献2：J. Escobar et al., Applied Catalysis B: Environmental, 88, 564-575 (2009).

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、脱硫活性に優れ、また高性能な触媒を再生することができる炭化水素油の水素化処理触媒およびその製造方法を提供することにある。また、炭化水素油中の硫黄分を高い除去率で除去できる炭化水素油の水素化処理方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の炭化水素油の水素化処理触媒は、

(1) 無機酸化物担体上に、活性金属成分として、モリブデン及びタングステンのうちの少なくとも一方である第1の金属成分と、コバルト及びニッケ

ルのうちの少なくとも一方である第2の金属成分と、が担持され、

(2) 第1の金属成分の含有量は、触媒100質量部に対して、酸化物換算として15～30質量部であり、第2の金属成分の含有量は、触媒100質量部に対して、酸化物換算として3～7質量部であり、有機酸由来の炭素は、触媒100質量部に対して、元素基準として2.0質量部以下であり、

(3) 触媒の比表面積が140～350 m²/g、水銀圧入法で測定した触媒の平均細孔径が50～130 Åであり、

(4) 強熱減量が5.0%以下、触媒の昇温還元法に基づいた、450℃までの範囲の脱離水のピーク温度が415℃以下、硫化処理した触媒の一酸化窒素の吸着量が8.0 ml/g以上である、

ことを特徴とする。

[0010] 本発明の具体的な例を以下に列挙するが、本発明の範囲を限定するものではない。

前記無機酸化物担体は、無機酸化物担体100質量部に対して、アルミニウムをアルミナ換算で80～100質量部含む。

前記無機酸化物担体は、下記の(1)～(3)のうちの少なくとも一つに該当する。

(1) 無機酸化物担体100質量部に対して、リンをリン酸換算で5.0質量部以下含むものである。

(2) 無機酸化物担体100質量部に対して、チタンをチタニア換算で20.0質量部以下含むものである。

(3) 無機酸化物担体100質量部に対して、ケイ素をシリカ換算で2.0質量部以下含むものである。

[0011] 前記活性金属成分は、モリブデンとコバルトとを含み、更にニッケル、銅、マグネシウム及び亜鉛の少なくとも1種を、触媒100質量部に対して、酸化物換算で0～3.0質量部含む。

前記触媒は、昇温還元法に基づいた、900℃までの範囲の脱離水の最大ピーク温度が415℃以下である。

- [0012] 本発明の炭化水素油の水素化処理触媒の製造方法は、
- (1) アルミニウムを含む無機酸化物担体を準備する工程と、
 - (2) モリブデン及びタングステンのうちの少なくとも一方である第1の金属成分と、コバルト及びニッケルの少なくとも一方である第2の金属成分と、有機酸と、を含む含浸液を調製し、前記第1の金属成分及び第2の金属成分を前記無機酸化物担体に担持する工程と、
 - (3) 前記(2)の工程により得られた、前記第1の金属成分及び第2の金属成分が担持された無機酸化物担体を100～600℃の温度で加熱処理して水素化処理触媒を得る工程と、
- を有することを特徴とする。
- [0013] 本発明の炭化水素油の水素化処理方法は、水素化処理触媒の存在下において、水素分圧が3～8 MPa、温度が300～420℃、液空間速度が0.3～5 h⁻¹条件で炭化水素油の接触分解を行うことを特徴とする。

発明の効果

- [0014] 通常の脱硫触媒に貴金属を導入することにより、還元温度を低下させ、活性を向上させることが報告されているが、貴金属は高価であるとともに枯渇の点から工業化した際の課題が多い。そこで本発明では、高いNO吸着量を維持しながら、触媒の還元温度を適切に管理することにより、硫化処理を十分に進行させ、活性金属を高分散させた容易に再生が可能な高性能触媒を得ることができる。

また、本発明の炭化水素油の水素化処理触媒の製造方法によれば、本触媒の水素による触媒の還元ピーク温度（昇温還元法に基づいた脱離水のピーク温度）

を制御することにより、硫化処理を十分に進行させるとともに、活性金属を高分散させた高性能触媒を調製でき、脱硫活性に優れた水素化処理触媒を製造できる。

さらに、本発明の炭化水素油の水素化処理触媒を用いることで、高い脱硫活性を持つ炭化水素油の水素脱硫方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]昇温還元法による脱離水のピーク温度の分析結果の一例（実施例）を示すグラフである。

[図2]昇温還元法による脱離水のピーク温度の分析結果の一例（比較例）を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。

[炭化水素油の水素化処理触媒について]

本発明の炭化水素油の水素化処理触媒は、例えばアルミニウムを含む無機酸化物担体と、活性金属成分とからなり、所定の性状を有している。以下に無機酸化物担体、活性金属成分及び触媒の性状について詳述する。

[0017] <無機酸化物担体>

前記水素化処理触媒を構成する無機酸化物担体としては、公知のこの種の触媒に使用される担体であって、各種の無機物からなるものを挙げることができる。この無機物よりなる担体あるいは担体を構成する無機物成分としては、例えばアルミナ、またはアルミナとシリカ、リン、ボリア、チタニア、ジルコニア、マグネシア等から選ばれる少なくとも一種との複合酸化物からなる各種の複合酸化物を挙げることができる。言い換えれば、複合酸化物は、アルミニウムと、チタニウム、ケイ素、リン、ジルコニウム、マグネシウムおよびホウ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素と、を含む。

[0018] 複合酸化物の具体例としては、例えば、シリカアルミナ、ゼオライト、アルミナチタニア、アルミナリン、アルミナボリア、アルミナマグネシア、アルミナジルコニア、アルミナチタニアシリカ等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。無機酸化物担体の性状及び形状は、担持する金属成分の種類や組成等の種々の条件及び触媒の用途に応じて、適宜選択される。

[0019] 例えば、前記活性金属成分を担体に高分散状態に有効に担持して触媒活性を十分に確保するためには、通常、多孔質の担体が使用され、細孔径500

Å以下の比較的小さな細孔を有するものが好適に使用される。また、担体あるいは触媒体の機械的強度や耐熱性等の物性を制御するために、担体あるいは触媒体の形成に際して適当なバインダー成分や添加剤を含有させることもできる。

[0020] 本発明に係る炭化水素油の水素化处理触媒に使用される無機酸化物担体（以下、単に「担体」ともいう。）として、例えばアルミニウム単独酸化物、またはアルミニウムとケイ素、リンまたはチタニウムからなる複合酸化物を用いた場合におけるアルミニウム等の含有量について記載する。担体中のアルミニウムの含有量は、アルミニウム酸化物（ Al_2O_3 ）換算で80%以上（担体100質量部に対してアルミニウム酸化物（ Al_2O_3 ）換算で80質量部以上）が好ましい。酸化物換算のアルミニウムの含有量が80質量%未満であると、触媒の劣化が早くなる傾向にある。

[0021] 担体中のケイ素の含有量は、ケイ素酸化物（ SiO_2 ）換算で2.0質量%以下（担体100質量部に対してケイ素酸化物（ SiO_2 ）換算で2.0質量部以下））が好ましく、ケイ素の含有量が過度に多いと、シリカが凝集し、担体細孔分布がブロードとなることから脱硫活性および脱窒素活性が低下する傾向にある。

[0022] 担体中のチタニウムの含有量は、チタニウム酸化物（ TiO_2 ）換算で20.0質量%以下（担体100質量部に対してチタニウム酸化物（ TiO_2 ）換算で20.0質量部以下）が好ましい。酸化物換算のチタニウム含有量が過度に多いと、担体細孔分布がブロードとなり脱硫活性が低下する傾向にある。

[0023] 担体中のリンの含有量は、リン酸化物（ P_2O_5 ）換算で5.0質量%以下（担体100質量部に対してリン酸化物（ P_2O_5 ）換算で5.0部以下）が好ましい。リン含有量が過度に多いと、担体細孔分布がブロードとなり脱硫性能が低下する傾向にある。

[0024] <活性金属成分>

無機酸化物担体上に、活性金属成分として、第1の金属成分である例えば

モリブデンと、第2の金属成分である例えばコバルトが担持される。

第1の金属成分は、モリブデンに代えてタングステンであってもよいし、モリブデン及びタングステンの両方であってもよい。第1の金属成分の含有量（担持量）は、触媒基準で酸化物換算として15～30質量%（触媒100質量部に対して、酸化物換算として15～30質量部）であることが必要である。

[0025] 第1の金属成分の含有量が酸化物換算として15質量%より過度に小さいと、反応に必要な脱硫活性が確保できないおそれがあり、30質量%より過度に大きいと、金属成分が凝集しやすくなり、分散性を阻害するおそれがある。

[0026] 第2の金属成分は、コバルトに代えてニッケルであってもよいし、コバルト及びニッケルの両方であってもよい。第2の金属成分の含有量（担持量）は、触媒基準で酸化物換算として3～7質量%（触媒100質量部に対して、酸化物換算として15～30質量部）であることが必要である。第2の金属成分は、第1の金属成分に対して助触媒として働き、含有量が酸化物換算として3質量%よりも少なくなると活性金属成分である第1の金属成分及び第2の金属成分が適切な構造を保つことが困難になり、含有量が酸化物換算として7質量%を越えると、活性金属成分の凝集が進みやすくなり、触媒性能が低下する。

[0027] また有機酸由来の炭素の含有量は、触媒基準で元素基準として2.0質量%以下（触媒100質量部に対して、元素基準として2.0質量部以下）であることが必要である。活性金属成分を含侵法により無機酸化物担体に担持させる場合には、通常含侵液中に有機酸が含まれ、このため有機酸が無機酸化物担体に担持される炭素の供給源となる。炭素の含有量を元素基準として2.0質量%以下とすることにより、触媒再生時の活性が新規な未使用の触媒（フレッシュな触媒）の脱硫性能を100%としたときに80%以上とすることができる。炭素の含有量が多いと、触媒再生時の焼成工程によって活性金属成分が凝集することが懸念される。

[0028] 有機酸としては、例えば、クエン酸、リンゴ酸、グルコン酸、酒石酸、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、ジエチレントリアミン五酢酸（DTPA）が用いられ、より好ましくは、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸などが挙げられる。また有機酸に加えて例えば、糖類（単糖類、二糖類、多糖類等）などの有機添加剤を用いる場合には、本明細書においては、有機酸由来の炭素の含有量とは、有機酸及び有機添加剤の両方に由来する炭素の含有量とする。

[0029] <触媒の性状>

本発明の触媒は、BET法で測定した比表面積（SA）が、 $140 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であることが必要である。比表面積（SA）が、 $140 \text{ m}^2/\text{g}$ よりも小さいと、金属成分が凝集しやすくなり、脱硫性能が低下するおそれがあるため好ましくない。一方、 $350 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きいと平均細孔径や細孔容積が小さくなり、脱硫活性が低下する傾向があるので好ましくない。

[0030] また平均細孔径が $50 \sim 130 \text{ \AA}$ であることが必要である。平均細孔直径は、水銀圧入法（水銀の接触角： 130° 、表面張力： 480 dy n/cm ）により測定した値であり、全細孔容積の50%に相当する細孔直径を表す。なお、細孔容積は細孔直径 $41 \text{ \AA}$ 以上の細孔直径を有する細孔の容積を表す。平均細孔径が $50 \text{ \AA}$ よりも小さいと脱硫性能が低下するおそれがあり、平均細孔径が $130 \text{ \AA}$ よりも大きいと、触媒強度が低下するおそれがある。

[0031] 本発明の触媒は、強熱減量（ I g L o s s ）が5.0%以下である。強熱減量は後述の測定法の項目に記載しているように触媒を高温で加熱することにより算出して得られる。触媒の強熱減量を5.0%以下とするためには、無機酸化物担体に対して含侵液を噴霧含侵させた後、例えば 300°C 以上の温度で焼成することが必要である。

触媒の強熱減量を5.0%以下とする

ことにより、触媒再生時の活性が新規な未使用の触媒（フレッシュな触媒）の脱硫性能を100%としたときに80%以上とすることができる。触媒の

強熱減量が多くなると。触媒再生時の焼成工程によって活性金属成分が凝集することが懸念される。

[0032] 本発明の触媒は、触媒の昇温還元法に基づいた、450℃までの範囲の脱離水のピーク温度（水の脱離スペクトルのピークが現れる温度）が415℃以下である。昇温還元法の具体例については後述する。通常、硫化処理はモリブデンに水素気流下で硫化水素等によって行われ、反応としては、酸化モリブデンから酸素が脱離することが必要になる。水の脱離ピークは、まさにその酸化モリブデンからの酸素の水としての脱離を検出しているものであるため、硫化処理の進行とモリブデンの還元温度には相関関係があると考えられる。従って、脱離水のピーク温度を低温化することにより、モリブデンの硫化処理を十分進行させることができると考えられる。

[0033] また還元温度が高すぎた場合、つまり脱離水のピーク温度が高すぎた場合には、水が無機酸化物担体と弱く相互作用をしているため、活性金属の凝集体が存在する可能性が高くなる。そのため、硫化工程が十分に進行しないことが推察される。従って、還元温度を低くし、水と無機酸化物担体との相互作用を小さくすることが、活性金属を高分散させるために必要である。

脱離水は、主としてモリブデンの還元工程で生成されたものであり、そのピーク温度は、担体組成、活性金属組成等に応じて変化する。本発明者の知見によれば、水の脱離ピーク温度（脱離水のピーク温度）を415℃以下にするためには無機酸化物担体上に、活性金属成分として、モリブデンおよびタングステンのうちの少なくとも一方（一種）を酸化物換算として、15～30質量%、コバルト及びニッケルのうちの少なくとも一方（一種）を酸化物換算として3～7質量%とすることが必要である。

[0034] 本発明の触媒は、硫化処理した触媒のNO（一酸化窒素）の吸着量が8.0ml/g以上である。前記吸着量は、より好ましくは、8.3ml/g以上であり、更に好ましくは9.0ml/g以上である。NO分子吸着量に基づき、触媒の反応活性点を計測することができる。

[0035] 触媒を硫化処理した後のNO吸着量は、脱離水のピーク温度と同様に、担

体組成、活性金属組成等に応じて変化する。そしてNO吸着を行うためには、硫化処理が必要となることから、活性金属の還元温度をある一定温度以下に下げることが必要となる。本発明者の知見によれば、NOの吸着量を8.0 ml/g以上とするためには、無機酸化物担体上に活性金属成分として、モリブデン及びタングステンのうちの少なくとも一方を酸化物換算として15～30質量%、コバルト及びニッケルのうちの少なくとも一方を酸化物換算として3～7質量%とし、水の脱離ピーク温度を415℃以下にすることが重要である。

[0036] [炭化水素油の水素化処理方法について]

本発明の水素化処理触媒により脱硫化を図る対象となる炭化水素油は、例えば、原油の常圧蒸留装置から得られる直留灯油または直留軽油、常圧蒸留装置から得られる直留重質油や残査油を減圧蒸留装置で処理して得られる減圧軽油または減圧重質軽油、脱硫重油を接触分解して得られる接触分解灯油または接触分解軽油、減圧重質軽油あるいは脱硫重油を水素化分解して得られる水素化分解灯油または水素化分解軽油、コーカー等の熱分解装置から得られる熱分解灯油または熱分解軽油等が挙げられ、沸点が180～390℃の留分を80容量%以上含んだ留分である。該触媒を使用した水素化処理は、固定床反応装置に触媒を充填して水素雰囲気下、高温高压条件で行なわれる。

[0037] [炭化水素油の水素化処理触媒の製造方法]

次に、本発明の炭化水素油の水素化処理触媒の製造方法について説明する。

[0038] 本発明に係る炭化水素油の水素化処理触媒の製造方法は、

アルミニウムを含む無機酸化物担体を準備する第1工程と、

モリブデン及びタングステンのうちの少なくとも一方である第1の金属成分と、コバルト及びニッケルの少なくとも一方である第2の金属成分と、有機酸と、を含む含浸液を調製し、前記第1の金属成分及び第2の金属成分を前記無機酸化物担体に担持する第2工程と、

第2工程により得られた、前記第1の金属成分及び第2の金属成分が担持

された無機酸化物担体を100～600℃の温度で加熱処理して水素化处理触媒を得る工程と、を有する。

以下、各工程について説明する。

[0039] <第1工程>

先ず塩基性アルミニウム塩水溶液と酸性アルミニウム塩の水溶液を、pHが6.5～9.5、好ましくは6.5～8.5、より好ましくは6.8～8.0になるように混合して無機酸化物の水和物を得る。そして無機酸化物の水和物のスラリーを所望の手法により熟成した後、洗浄して副生成塩を除き、アルミナを含む、あるいはアルミナやアルミナ以外のケイ素などの他の元素を含む水和物のスラリーを得る。この水和物のスラリーを例えば更に加熱熟成した後、慣用の手段により例えば加熱捏和して成型可能な捏和物とした後、押し出し成型などにより所望の形状に成型し、次いで例えば70～150℃、好ましくは90～130℃で加熱乾燥し、好ましくは更に例えば400～800℃、好ましくは450～600℃で、例えば0.5～10時間、好ましくは2～5時間焼成して無機酸化物担体を得る。

[0040] アルミニウム以外の元素を含む無機複合酸化物の水和物を得る場合は、用いる金属塩のpHにより、酸性水溶液または塩基性水溶液のアルミニウム塩の水溶液に予め混合した後、前記pHの範囲になるように混合して、無機複合酸化物の水和物を得る。

[0041] また、塩基性アルミニウム塩としては、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウムなどが好適に使用される。また、酸性アルミニウム塩としては、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウムなどが好適に使用され、チタン鉱酸塩としては、四塩化チタン、三塩化チタン、硫酸チタン、硫酸チタニル、硝酸チタンなどが例示され、特に硫酸チタン、硫酸チタニルは安価であるので好適に使用される。また、リン酸塩源としては、亜リン酸イオンをも包含し、リン酸アンモニア、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸、亜リン酸などの水中でリン酸イオンを生じるリン酸化合物が使用可能である。

[0042] 前記2種のアルミニウム塩水溶液を混合する際、通常40～90℃、好ましくは50～70℃に加温して保持し、この溶液の温度の±5℃、好ましくは±2℃、より好ましくは±1℃に加温した混合水溶液を、pHが6.5～9.5、好ましくは6.5～8.5、より好ましくは6.5～8.0になるように、通常5～20分、好ましくは7～15分の間に連続添加し沈殿を生成させ、水和物のスラリーを得る。

[0043] ここで、塩基性アルミニウム塩水溶液への混合水溶液の添加に要する時間は、長くなると擬ベーマイトの他にバイヤライトやギブサイト等の好ましくない結晶物が生成することがあるので、15分以下が望ましく、13分以下が更に望ましい。バイヤライトやギブサイトは、加熱処理した時に比表面積が低下するので、好ましくない。

[0044] <第2工程>

無機酸化物担体に、既述の第1の金属成分と第2の金属成分と炭素成分とを含む含浸液を接触させる。

第1の金属成分の原料としては、例えば、三酸化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム、メタタングステン酸アンモニウム、パラタングステン酸アンモニウム、三酸化タングステンなどが好適に使用される。また第2金属成分の原料としては、硝酸ニッケル、炭酸ニッケル、硝酸コバルト、炭酸コバルト等が好適に使用される。

更に銅、マグネシウムあるいは亜鉛を無機酸化物担体に担持させる場合には、例えば炭酸銅、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛などが用いられる。

またリンを無機酸化物担体に担持させる場合には、オルトリン酸（以下、単に「リン酸」ともいう）、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、トリメタリン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸などが用いられる。

[0045] 含浸液は、有機酸を用いてpHを4以下にして、金属成分を溶解させることが好ましい。pHが4を超えると溶解している金属成分の安定性が低下して析出する傾向にある。有機酸としては、例えば、クエン酸、リンゴ酸、酒

石酸、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、ジエチレントリアミン五酢酸（DTPA）が使用でき、特に、クエン酸、リンゴ酸が好適に用いられる。有機添加剤としては、糖類（単糖類、二糖類、多糖類等）が用いられる。なお有機酸に有機添加剤、例えば、ブドウ糖（グルコース； $C_6H_{12}O_6$ ）、果糖（フルクトース； $C_6H_{12}O_6$ ）、麦芽糖（マルトース； $C_{12}H_{22}O_{11}$ ）、乳糖（ラクトース； $C_{12}H_{22}O_{11}$ ）、ショ糖（スクロース； $C_{12}H_{22}O_{11}$ ）等を加えてもよい。

[0046] <第3工程>

第2工程で含浸液と接触させて得られる金属成分を担持した担体を、 $100\sim600^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $105\sim550^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $110\sim500^{\circ}\text{C}$ で、 $0.5\sim10$ 時間、好ましくは $1\sim8$ 時間で加熱処理した後、本発明の水素化処理触媒を製造する。ここで焼成温度が 100°C より過度に低いと、残存水分による操作性が悪くなり、また金属担持状態が均一になりにくいおそれがあり、 600°C を過度に超えると、金属が凝集を起こし、分散維持効果が期待できなくなるおそれがあるので好ましくない。

[0047] [測定方法について]

後述のように、本発明の実施例及び比較例の各々における水素化処理触媒について、成分の含有量、比表面積及び性状に関する数値を測定しているが、これらの測定を行う方法について記載しておく。

<担体成分（アルミナ、シリカ、酸化リン、チタニア）および金属成分（モリブデン、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、リン）の含有量の測定方法>

測定試料 3 g を容量 30 ml の蓋付きジルコニアボールに採取し、加熱処理（ 200°C 、 20 分）させ、焼成（ 700°C 、 5 分）した後、 Na_2O_2 2 g および NaOH 1 g を加えて 15 分間溶融した。さらに、 H_2SO_4 25 ml と水 200 ml を加えて溶解したのち、純水で 500 ml になるよう希釈して試料とした。得られた試料について、ICP装置（島津製作所（株）製、ICPS-8100、解析ソフトウェアICPS-8000）を用

いて、各成分の含有量を酸化物換算基準 (Al_2O_3 、 SiO_2 、 P_2O_5 、 TiO_2 、 MoO_3 、 NiO 、 CoO 、 MgO 、 CuO) で測定した。

[0048] <比表面積の測定方法>

測定試料を磁製ルツボ (B-2 型) に約 30 ml 採取し、300℃の温度で2時間加熱処理後、デシケータに入れて室温まで冷却し、測定用サンプルを得た。次に、このサンプルを1g取り、全自動表面積測定装置 (湯浅アイオニクス社製、マルチソープ12型) を用いて、試料の比表面積 (m^2/g) を BET 法にて測定した。

[0049] <強熱減量の測定方法>

測定試料である触媒を 570℃で2時間焼成し、焼成による質量減少量から算出している。

[0050] <昇温還元法による脱離水のピーク温度の測定方法>

昇温還元法においては、日本ベル製触媒分析装置 (BEL CAT-A) を用いて、250~710 μm に整粒した触媒 0.05 g を 120℃で1時間、ヘリウムガスの流通下で前処理を施した後、水素ガス (99.99%) に切り換え、50℃から900℃まで10℃/分で昇温した。昇温時の水の脱離スペクトルをファイファーバキューム社製四重極質量分析装置 ($m/z: 18, 34$) にて測定し、得られた、脱離スペクトルから水の脱離ピーク温度を読み取った。

[0051] 図1に、昇温還元法による脱離水のピーク温度の分析結果の一例であるグラフを示しておく。図1の横軸は温度、縦軸は四重極質量分析装置の検出電流である。図1(a)における実線(1)及び鎖線(2)は夫々後述の実施例6及び8に対応し、図1(b)における実線(3)及び鎖線(4)は夫々後述の比較例1及び5に相当する。

[0052] <NO吸着量の測定方法>

NO吸着量の測定は、全自動触媒ガス吸着量測定装置 (大倉理研製) を用い、硫化処理した水素化処理触媒に、ヘリウムガスとNOガスの混合ガス (NO濃度10容量%) をパルスで導入し、水素化処理触媒1gあたりのNO

分子吸着量を測定した。具体的には、60メッシュ以下に粉碎した触媒を約0.02g秤取り、これを石英製のセルに充填し、当該触媒を360℃に加熱して、硫化水素5容量%/水素95容量%のガスを0.2リットル/分の流量で通流させて1時間硫化処理を行い、その後340℃で1時間保持し、物理吸着している硫化水素を系外に排出した。その後にヘリウムガスとNOガスの混合ガスにてNO分子を50℃にて吸着させ、NO分子吸着量を測定した。

[0053] [実施例]

無機酸化物担体の調製例と、含浸液の調製例と、各無機酸化物担体及び含浸液を用いた本発明の実施例である水素化処理触媒の調製例と、各無機酸化物担体及び含浸液を用いた比較例である水素化処理触媒の調製例について以下に記載する。

まず無機酸化物担体の調製例について記載する。

<無機酸化物担体Aの調製>

容量が100L（リットル）のスチームジャケット付のタンクに、 Al_2O_3 濃度換算で22質量%のアルミン酸ナトリウム水溶液8.95kgを入れ、イオン交換水33kgで希釈後、 P_2O_5 濃度換算で2.5質量%のリン酸ナトリウム溶液5.40kgを攪拌しながら添加し、60℃に加温して、塩基性アルミニウム塩水溶液を作成した。また、 Al_2O_3 濃度換算で7質量%の硫酸アルミニウム水溶液12.79kgを23kgのイオン交換水で希釈した酸性アルミニウム塩水溶液を60℃に加温した。塩基性アルミニウム塩水溶液が入ったタンクに、ローラーポンプを用いて酸性アルミニウム塩水溶液をpHが7.2となるまで一定速度で添加（添加時間：10分）し、リン及びアルミナを含有する水和物スラリーAを調製した。

得られた水和物スラリーAを攪拌しながら60℃で1時間熟成した後、平板フィルターを用いて脱水し、更に、0.3質量%アンモニア水溶液150Lで洗浄した。洗浄後のケーキ状のスラリーを Al_2O_3 濃度換算で10質量%となるようにイオン交換水で希釈した後、15質量%アンモニア水でpH

を 10.5 に調整した。これを還流機付熟成タンクに移し、攪拌しながら 95℃で 10 時間熟成した。熟成終了後のスラリーを脱水し、スチームジャケットを備えた双腕式ニーダーにて練りながら所定の水分量まで濃縮捏和した。得られた捏和物を押し出し成型機にて直径が 1.6 mm の円柱形状に成型し、110℃で乾燥した。乾燥した成型品は電気炉で 500℃の温度で 3 時間焼成し、担体 A を得た。

[0054] <無機酸化物担体 B の調製>

容量が 100 L のスチームジャケット付のタンクに、 Al_2O_3 濃度換算で 22 質量%のアルミン酸ナトリウム水溶液 9.23 kg を入れ、イオン交換水 35 kg で希釈後、 P_2O_5 濃度換算で 2.5 質量%のリン酸ナトリウム溶液 1.80 kg を攪拌しながら添加し、60℃に加温して、塩基性アルミニウム塩水溶液を作成した。また、 Al_2O_3 濃度換算で 7 質量%の硫酸アルミニウム水溶液 13.19 kg を 24 kg のイオン交換水で希釈した酸性アルミニウム塩水溶液を 60℃に加温した。塩基性アルミニウム塩水溶液が入ったタンクに、ローラーポンプを用いて酸性アルミニウム塩水溶液を pH が 7.2 となるまで一定速度で添加（添加時間：10 分）し、リン及びアルミナを含有する水和物スラリー B を調製した。その後の工程は実施例 1 の担体 A と同様にして、担体 B を得た。

[0055] <無機酸化物担体 C の調製>

容量が 100 L のスチームジャケット付のタンクに、 Al_2O_3 濃度換算で 22 質量%のアルミン酸ナトリウム水溶液 9.38 kg を入れ、イオン交換水 36 kg で希釈後、60℃に加温して、塩基性アルミニウム塩水溶液を作成した。また、 Al_2O_3 濃度換算で 7 質量%の硫酸アルミニウム水溶液 13.39 kg を 24 kg のイオン交換水で希釈した酸性アルミニウム塩水溶液を 60℃に加温した。塩基性アルミニウム塩水溶液が入ったタンクに、ローラーポンプを用いて酸性アルミニウム塩水溶液を pH が 7.2 となるまで一定速度で添加（添加時間：10 分）し、アルミナを含有する水和物スラリー C を調製した。その後の工程は実施例 1 の担体 A と同様にして、担体 C を得た。

。

[0056] <無機酸化物担体Dの調製>

容量が100Lのスチームジャケット付のタンクに、 Al_2O_3 濃度換算で22質量%のアルミン酸ナトリウム水溶液9.23kgを入れ、イオン交換水36kgで希釈後、60℃に加温して、塩基性アルミニウム塩水溶液を作成した。また、 Al_2O_3 濃度換算で7質量%の硫酸アルミニウム水溶液13.19kgを24kgのイオン交換水で希釈した酸性アルミニウム塩水溶液と、 TiO_2 濃度換算で33質量%の硫酸チタン0.14kgを1kgのイオン交換水に溶解した硫酸チタン水溶液とを混合し60℃に加温して、混合水溶液を作成した。塩基性アルミニウム塩水溶液が入ったタンクに、ローラーポンプを用いて混合水溶液をpHが7.2となるまで一定速度で添加（添加時間：10分）し、チタニア及びアルミナを含有する水和物スラリーDを調製した。その後の工程は実施例1の担体Aと同様にして、担体Dを得た。

[0057] <無機酸化物担体Eの調製>

容量が100Lのスチームジャケット付のタンクに、 Al_2O_3 濃度換算で22質量%のアルミン酸ナトリウム水溶液8.44kgを入れ、イオン交換水35kgで希釈後、60℃に加温して、塩基性アルミニウム塩水溶液を作成した。また、 Al_2O_3 濃度換算で7質量%の硫酸アルミニウム水溶液12.05kgを22kgのイオン交換水で希釈した酸性アルミニウム塩水溶液と、 TiO_2 濃度換算で33質量%の硫酸チタン0.91kgを6kgのイオン交換水に溶解した硫酸チタン水溶液とを混合し60℃に加温して、混合水溶液を作成した。塩基性アルミニウム塩水溶液が入ったタンクに、ローラーポンプを用いて混合水溶液をpHが7.2となるまで一定速度で添加（添加時間：10分）し、チタニア及びアルミナを含有する水和物スラリーEを調製した。その後の工程は実施例1の担体Aと同様にして、担体Eを得た。

[0058] <無機酸化物担体Fの調製>

容量が100Lのスチームジャケット付のタンクに、 Al_2O_3 濃度換算で22質量%のアルミン酸ナトリウム水溶液7.50kgを入れ、イオン交換

水 34 kg で希釈後、60℃に加温して、塩基性アルミニウム塩水溶液を作成した。また、 Al_2O_3 濃度換算で7質量%の硫酸アルミニウム水溶液 10.71 kg を 19 kg のイオン交換水で希釈した酸性アルミニウム塩水溶液と、 TiO_2 濃度換算で33質量%の硫酸チタン 1.82 kg を 12 kg のイオン交換水に溶解した硫酸チタン水溶液とを混合し60℃に加温して、混合水溶液を作成した。塩基性アルミニウム塩水溶液が入ったタンクに、ローラーポンプを用いて混合水溶液を pH が 7.2 となるまで一定速度で添加（添加時間：10分）し、チタニア及びアルミナを含有する水和物スラリー F を調製した。その後の工程は実施例 1 の担体 A と同様にして、担体 F を得た。

[0059] <無機酸化物担体 G の調製>

容量が 100 L のスチームジャケット付のタンクに、 Al_2O_3 濃度換算で 22 質量%のアルミン酸ナトリウム水溶液 9.09 kg を入れ、イオン交換水 35 kg で希釈後、 P_2O_5 濃度換算で 2.5 質量%のリン酸ナトリウム溶液 1.80 kg を攪拌しながら添加し、60℃に加温して、塩基性アルミニウム塩水溶液を作成した。また、 Al_2O_3 濃度換算で 7 質量%の硫酸アルミニウム水溶液 12.99 kg を 23 kg のイオン交換水で希釈した酸性アルミニウム塩水溶液と、 TiO_2 濃度換算で 33 質量%の硫酸チタン 0.14 kg を 0.9 kg のイオン交換水に溶解した硫酸チタン水溶液とを混合し 60℃に加温して、混合水溶液を作成した。塩基性アルミニウム塩水溶液が入ったタンクに、ローラーポンプを用いて混合水溶液を pH が 7.2 となるまで一定速度で添加（添加時間：10分）し、リンとチタニア及びアルミナを含有する水和物スラリー G を調製した。その後の工程は実施例 1 の担体 A と同様にして、担体 G を得た。

[0060] <無機酸化物担体 H の調製>

容量が 100 L のスチームジャケット付のタンクに、 Al_2O_3 濃度換算で 22 質量%のアルミン酸ナトリウム水溶液 9.09 kg を入れ、イオン交換水 35 kg で希釈後、 SiO_2 濃度換算で 5 質量%の珪酸ナトリウム溶液 0.90 kg と P_2O_5 濃度換算で 2.5 質量%のリン酸ナトリウム溶液 1.80 k

gを攪拌しながら添加し、60℃に加温して、塩基性アルミニウム塩水溶液を作成した。また、 Al_2O_3 濃度換算で7質量%の硫酸アルミニウム水溶液12.99kgを23kgのイオン交換水で希釈した酸性アルミニウム塩水溶液を60℃に加温して、混合水溶液を作成した。塩基性アルミニウム塩水溶液が入ったタンクに、ローラーポンプを用いて混合水溶液をpHが7.2となるまで一定速度で添加（添加時間：10分）し、リンとシリカ及びアルミナを含有する水和物スラリーHを調製した。その後の工程は実施例1の担体Aと同様にして、担体Hを得た。

[0061] <無機酸化物担体Iの調製>

容量が100Lのスチームジャケット付のタンクに、 Al_2O_3 濃度換算で22質量%のアルミン酸ナトリウム水溶液9.05kgを入れ、イオン交換水35kgで希釈後、 SiO_2 濃度換算で5質量%の珪酸ナトリウム溶液0.90kgと P_2O_5 濃度換算で2.5質量%のリン酸ナトリウム溶液1.80kgを攪拌しながら添加し、60℃に加温して、塩基性アルミニウム塩水溶液を作成した。また、 Al_2O_3 濃度換算で7質量%の硫酸アルミニウム水溶液12.92kgを23kgのイオン交換水で希釈した酸性アルミニウム塩水溶液と、 TiO_2 濃度換算で33質量%の硫酸チタン0.14kgを0.9kgのイオン交換水に溶解した硫酸チタン水溶液とを混合し60℃に加温して、混合水溶液を作成した。塩基性アルミニウム塩水溶液が入ったタンクに、ローラーポンプを用いて混合水溶液をpHが7.2となるまで一定速度で添加（添加時間：10分）し、シリカとリンとチタニア及びアルミナを含有する水和物スラリーIを調製した。その後の工程は実施例1の担体Aと同様にして、担体Iを得た。

[0062] <無機酸化物担体Jの調製>

容量が100Lのスチームジャケット付のタンクに、 Al_2O_3 濃度換算で22質量%のアルミン酸ナトリウム水溶液7.50kgを入れ、イオン交換水34kgで希釈後、60℃に加温して、塩基性アルミニウム塩水溶液を作成した。また、 Al_2O_3 濃度換算で7質量%の硫酸アルミニウム水溶液10

、 71 kg を 19 kg のイオン交換水で希釈した酸性アルミニウム塩水溶液と、 TiO_2 濃度換算で33質量%の硫酸チタン1.80 kg を 12 kg のイオン交換水に溶解した硫酸チタン水溶液とを混合し60℃に加温して、混合水溶液を作成した。塩基性アルミニウム塩水溶液が入ったタンクに、ローラーポンプを用いて混合水溶液をpHが7.2となるまで一定速度で添加（添加時間：10分）し、チタニア及びアルミナを含有する水和物スラリーJを調製した。その後の工程は実施例1の担体Aと同様にして、担体Jを得た。

[0063] <無機酸化物担体Kの調製>

容量が100Lのスチームジャケット付のタンクに、 Al_2O_3 濃度換算で22質量%のアルミン酸ナトリウム水溶液4.09 kg を入れ、イオン交換水25 kg で希釈後、 SiO_2 濃度換算で5質量%の珪酸ナトリウム溶液30.00 kg を攪拌しながら添加し、60℃に加温して、塩基性アルミニウム塩水溶液を作成した。また、 Al_2O_3 濃度換算で7質量%の硫酸アルミニウム水溶液8.57 kg を 15 kg のイオン交換水で希釈した酸性アルミニウム塩水溶液を60℃に加温して、混合水溶液を作成した。塩基性アルミニウム塩水溶液が入ったタンクに、ローラーポンプを用いて混合水溶液をpHが7.2となるまで一定速度で添加（添加時間：10分）し、シリカ及びアルミナを含有する水和物スラリーKを調製した。その後の工程は実施例1の担体Aと同様にして、担体Kを得た。

[0064] <無機酸化物担体Lの調製>

容量が100Lのスチームジャケット付のタンクに、 Al_2O_3 濃度換算で22質量%のアルミン酸ナトリウム水溶液2.15 kg を入れ、イオン交換水25 kg で希釈後、 SiO_2 濃度換算で5質量%の珪酸ナトリウム溶液30.0 kg を攪拌しながら添加し、60℃に加温して、塩基性アルミニウム塩水溶液を作成した。また、 Al_2O_3 濃度換算で7質量%の硫酸アルミニウム水溶液3.97 kg を 7 kg のイオン交換水で希釈した酸性アルミニウム塩水溶液と、 TiO_2 濃度換算で33質量%の硫酸チタン2.27 kg を 7.1 kg のイオン交換水に溶解した硫酸チタン水溶液とを混合し60℃に加温して

、混合水溶液を作成した。塩基性アルミニウム塩水溶液が入ったタンクに、ローラーポンプを用いて混合水溶液をpHが7.2となるまで一定速度で添加（添加時間：10分）し、シリカとチタニア及びアルミナを含有する水和物スラリーLを調製した。その後の工程は実施例1の担体Aと同様にして、担体Lを得た。

[0065] <無機酸化物担体Mの調製>

実施例1と同様にして得られた担体Aにおいて、110℃で乾燥後電気炉での焼成温度を800℃とし、3時間焼成することにより担体Mを得た。

[0066] 次に含浸液の調整例について記載する。

<含浸液aの調製>

三酸化モリブデン282gと炭酸コバルト56gと炭酸ニッケル54gを、イオン交換水800mlに懸濁させ、この懸濁液を95℃で5時間液容量が減少しないように適当な還流装置を施して加熱した後、クエン酸84gを加えて溶解させ、含浸液aを作製した。

[0067] <含浸液bの調製>

三酸化モリブデン333gと炭酸コバルト56gと炭酸ニッケル43gを、イオン交換水800mlに懸濁させ、この懸濁液を95℃で5時間液容量が減少しないように適当な還流装置を施して加熱した後、リン酸23gとクエン酸120gを加えて溶解させ、含浸液bを作製した。

[0068] <含浸液cの調製>

三酸化モリブデン329gと炭酸コバルト131gと炭酸銅13gを、イオン交換水800mlに懸濁させ、この懸濁液を95℃で5時間液容量が減少しないように適当な還流装置を施して加熱した後、リン酸23gとクエン酸118gを加えて溶解させ、含浸液cを作製した。

[0069] <含浸液dの調製>

三酸化モリブデン331gと炭酸コバルト132gと炭酸ニッケル14gを、イオン交換水800mlに懸濁させ、この懸濁液を95℃で5時間液容量が減少しないように適当な還流装置を施して加熱した後、リン酸35gと

クエン酸 119 g を加えて溶解させ、含浸液 d を作製した。

[0070] <含浸液 e の調製>

三酸化モリブデン 331 g と炭酸コバルト 132 g を、イオン交換水 800 m l に懸濁させ、この懸濁液を 95℃で5時間液容量が減少しないように適当な還流装置を施して加熱した後、リン酸 46 g とクエン酸 119 g を加えて溶解させ、含浸液 e を作製した。

[0071] <含浸液 f の調製>

三酸化モリブデン 294 g と炭酸コバルト 105 g と炭酸銅 25 g を、イオン交換水 800 m l に懸濁させ、この懸濁液を 95℃で5時間液容量が減少しないように適当な還流装置を施して加熱した後、リン酸 45 g とクエン酸 94 g を加えて溶解させ、含浸液 f を作製した。

[0072] <含浸液 g の調製>

三酸化モリブデン 294 g と炭酸コバルト 105 g と炭酸マグネシウム 33 g を、イオン交換水 800 m l に懸濁させ、この懸濁液を 95℃で5時間液容量が減少しないように適当な還流装置を施して加熱した後、リン酸 45 g とクエン酸 94 g を加えて溶解させ、含浸液 g を作製した。

[0073] <含浸液 h の調製>

三酸化モリブデン 454 g と炭酸コバルト 170 g と炭酸ニッケル 49 g を、イオン交換水 800 m l に懸濁させ、この懸濁液を 95℃で5時間液容量が減少しないように適当な還流装置を施して加熱した後、リン酸 65 g とクエン酸 153 g を加えて溶解させ、含浸液 h を作製した。

[0074] <含浸液 i の調製>

三酸化モリブデン 186 g と炭酸コバルト 70 g を、イオン交換水 800 m l に懸濁させ、この懸濁液を 95℃で5時間液容量が減少しないように適当な還流装置を施して加熱した後、リン酸 20 g とクエン酸 63 g を加えて溶解させ、含浸液 i を作製した。

[0075] <含浸液 j の調製>

三酸化モリブデン 282 g と炭酸コバルト 101 g を、イオン交換水 80

0 m l に懸濁させ、この懸濁液を 9 5 °C で 5 時間液容量が減少しないように適当な還流装置を施して加熱した後、クエン酸 1 5 1 g を加えて溶解させ、含浸液 j を作製した。

[0076] <含浸液 k の調製>

三酸化モリブデン 3 2 4 g と炭酸コバルト 1 4 1 g を、イオン交換水 8 0 0 m l に懸濁させ、この懸濁液を 9 5 °C で 5 時間液容量が減少しないように適当な還流装置を施して加熱した後、クエン酸 2 1 1 g を加えて溶解させ、含浸液 k を作製した。

[0077] <含浸液 l の調製>

三酸化モリブデン 2 3 1 g と炭酸コバルト 8 5 g を、イオン交換水 8 0 0 m l に懸濁させ、この懸濁液を 9 5 °C で 5 時間液容量が減少しないように適当な還流装置を施して加熱した後、クエン酸 1 2 8 g を加えて溶解させ、含浸液 l を作製した。

[0078] <含浸液 m の調製>

三酸化モリブデン 2 8 7 g と炭酸コバルト 6 6 g を、イオン交換水 8 0 0 m l に懸濁させ、この懸濁液を 9 5 °C で 5 時間液容量が減少しないように適当な還流装置を施して加熱した後、リン酸 6 4 g とクエン酸 5 9 g を加えて溶解させ、含浸液 m を作製した。

[0079] <含浸液 n の調製>

三酸化モリブデン 2 3 8 g と炭酸コバルト 6 6 g と炭酸ニッケル 4 0 g とを、イオン交換水 8 0 0 m l に懸濁させ、この懸濁液を 9 5 °C で 5 時間液容量が減少しないように適当な還流装置を施して加熱した後、リン酸 4 3 g とクエン酸 6 0 g を加えて溶解させ、含浸液 n を作製した。

[0080] <含浸液 o の調製>

三酸化モリブデン 2 3 4 g と炭酸コバルト 6 5 g と炭酸ニッケル 2 6 g とを、イオン交換水 8 0 0 m l に懸濁させ、この懸濁液を 9 5 °C で 5 時間液容量が減少しないように適当な還流装置を施して加熱した後、リン酸 2 1 g とクエン酸 5 8 g を加えて溶解させ、含浸液 o を作製した。

[0081] 以下に実施例を示し具体的に本発明を説明するが、これらのものに本発明が限定されるものではない。

＜実施例 1：水素化脱硫触媒の調製＞

担体 A 1000 g に含浸液 a を噴霧含浸させた後、200℃で乾燥し、更に電気炉にて450℃で1時間焼成して水素化处理触媒（以下、単に「触媒」ともいう。以下の実施例についても同様である。）を得た。

＜実施例 2～実施例 17：水素化脱硫触媒の調製＞

既述のようにした調整した担体の種類（調製例）と含浸液の種類（調製例）とを後述の表 1 のように組み合わせ、その他は実施例 1 と同様にして、実施例 2～実施例 17 の触媒を調製した。

[0082] 次に比較例について説明する。

＜比較例 1：水素化脱硫触媒の調製＞

含浸液として実施例 6 の含浸液 e を用い、実施例 5 で調製した担体 C 1000 g に噴霧含浸させた後、120℃で乾燥しその後に焼成せずに水素化处理触媒を得た。

＜比較例 2：水素化脱硫触媒の調製＞

含浸液として実施例 6 の含浸液 e を用い、実施例 3 で調製した担体 B 1000 g に噴霧含浸させた後、120℃で乾燥しその後に焼成せずに水素化处理触媒を得た

＜比較例 3～比較例 10：水素化脱硫触媒の調製＞

既述のようにした調整した担体の種類（調製例）と含浸液の種類（調製例）とを後述の表 1 のように組み合わせ、その他は実施例 1 と同様にして、比較例 3～比較例 10 の触媒を調製した。

[0083] 以上のように調製して得られた実施例 1～実施例 17 及び比較例 1～10 における各担体の性状を表 1 に示し、各触媒の性状を表 2 に示す。表 1 において、比表面積は、触媒の比表面積を表している。また表 2 において、各元素の担持量（質量％）は既に述べたように触媒基準の値である。表 2 における Ni、Cu、Mg の酸化物の担持量は、酸化物を表示している列の右隣りの

列に示している。また炭素量についても触媒基準の値である。

[0084] [表1]

		担体		担体組成				触媒物性		含浸液
				Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	P ₂ O ₅	比表面積	平均細孔径	
		No		質量%	質量%	質量%	質量%	m ² /g	Å	No
実施例	1	A		95.5	0	0	4.5	221	91	a
実施例	2	A		95.5	0	0	4.5	235	100	b
実施例	3	B		98.5	0	0	1.5	218	86	c
実施例	4	B		98.5	0	0	1.5	207	80	b
実施例	5	C		100	0	0	0	163	94	d
実施例	6	D		98.5	1.5	0	0	195	90	e
実施例	7	E		90.0	10	0	0	230	75	e
実施例	8	F		80.0	20	0	0	187	69	e
実施例	9	E		90.0	10	0	0	201	77	f
実施例	10	E		90.0	10	0	0	234	86	g
実施例	11	D		98.5	1.5	0	0	207	87	h
実施例	12	D		98.5	1.5	0	0	211	80	i
実施例	13	D		98.5	1.5	0	0	200	88	b
実施例	14	G		97	1.5	0	1.5	236	93	e
実施例	15	H		97	0	1.5	1.5	206	75	e
実施例	16	I		96.5	1.5	0.5	1.5	239	84	b
実施例	17	B		98.5	0	0	1.5	219	90	e
比較例	1	C		100	0	0	0	238	71	e
比較例	2	B		98.5	0	0	1.5	247	64	e
比較例	3	C		100	0	0	0	174	71	e
比較例	4	C		100	0	0	0	183	88	j
比較例	5	C		100	0	0	0	177	87	k
比較例	6	G		97	1.5	0	1.5	202	93	l
比較例	7	J		80	20	0	0	225	65	m
比較例	8	K		50	0	50	0	278	114	n
比較例	9	L		25	25	50	0	289	108	o
比較例	10	M		100	0	0	0	145	139	a

[0085]

[表2]

水素化処理触媒												
	焼成	6族元素		他元素			H ₂ -TPR温度		NO吸着量	I _g Loss	炭素量	
		Mo 担持量	Co 担持量	種類	担持量	P 担持量	ピーク温度 (450℃以下)	最大ピーク温 度(900℃以下)				
												質量%
	有無								ml/g	質量%	質量%	
	実施例 1	有	21	2.5	NiO	2.0	0.0	400.6	400.6	9.0	4.2	0.5
	実施例 2	有	23	5.5	NiO	1.5	1.0	405.9	405.9	9.5	3.0	0.3
	実施例 3	有	23	5.5	CuO	0.5	1.0	402.1	402.1	9.2	3.2	0.4
	実施例 4	有	23	5.5	NiO	1.5	1.0	408.7	408.7	9.1	2.8	0.5
	実施例 5	有	23	5.5	NiO	0.5	1.5	390.6	390.6	9.3	3.1	0.3
	実施例 6	有	23	5.5	NiO	0	2.0	410.0	410.0	9.2	3.8	0.5
	実施例 7	有	23	5.5	NiO	0	2.0	407.9	407.9	10.0	2.7	0.2
	実施例 8	有	23	5.5	NiO	0	2.0	384.7	384.7	10.3	3.0	0.2
	実施例 9	有	21	4.5	CuO	1.0	2.0	394.1	394.1	9.5	3.8	0.5
	実施例 10	有	21	4.5	MgO	1.0	2.0	403.1	403.1	9.8	3.4	0.4
	実施例 11	有	28	6.3	NiO	1.5	2.5	410.4	410.4	9.0	3.5	0.2
	実施例 12	有	15	3.4	NiO	0	1.0	389.2	389.2	9.8	3.0	0.2
	実施例 13	有	23	5.5	NiO	1.5	1.0	406.1	406.1	9.4	3.5	0.5
	実施例 14	有	23	5.5	NiO	0	2.0	408.9	408.9	9.7	3.0	0.3
	実施例 15	有	23	5.5	NiO	0	2.0	408.9	408.9	9.7	3.0	0.3
	実施例 16	有	23	5.5	NiO	1.5	2.0	401.9	401.9	9.4	3.2	0.4
	実施例 17	有	23	5.5	NiO	0	2.0	412.0	412.0	8.3	3.0	0.2
	比較例 1	無	23	5.5	NiO	0	2.0	419.4	419.4	12.3	16.5	3.2
	比較例 2	無	23	5.5	NiO	0	2.0	421.4	421.4	12.0	10.5	2.6
	比較例 3	有	23	5.5	NiO	0	2.0	424.7	424.7	11.3	4.7	1.4
	比較例 4	有	21	4.5	NiO	0	0.0	389.4	389.4	7.4	4.0	0.4
	比較例 5	有	21	6.0	NiO	0	0.0	386.2	677	9.5	3.8	0.4
	比較例 6	有	18	4.0	NiO	0	0	415.5	415.5	9.0	2.7	0.3
	比較例 7	有	18	3.0	NiO	0	3.0	390.5	390.5	7.8	2.5	0.1
	比較例 8	有	18	3.0	NiO	1.5	2.0	433.8	433.8	5.6	3.0	0.3
	比較例 9	有	18	3.0	NiO	1.0	1.0	420.5	420.5	6.2	3.2	0.4
	比較例 10	有	21	2.5	NiO	2.0	0.0	386.4	386.4	8.7	3.8	0.2

＜触媒の評価＞

(評価のための確認試験)

実施例 1 ～ 17 及び比較例 1 ～ 10 の各触媒について、触媒性能と触媒再生性能とについて評価した。

(1) 触媒性能の評価のための確認試験

各触媒を固定床反応装置に充填し、触媒に含まれている酸素原子を脱離させて活性化するために、予備硫化処理した。この処理は、硫黄化合物を含む液体または気体を $200^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ の温度、常圧 $\sim 100\text{ MPa}$ の水素圧雰囲気下の管理された反応容器中で流通させることによって行われる。

[0086] 次いで、固定床流通式反応装置内に、直留軽油 (15°C における密度 0.8468 g/cm^3 、硫黄分 $1.13\text{ 質量}\%$ 、窒素分 $0.083\text{ 質量}\%$) を 150 ml/時間 の速度で供給して水素化脱硫処理を行い、水素化精製を行なった。その際の反応条件は、水素分圧が 4.5 MPa 、液空間速度が 1.0 h^{-1} 、水素油比が $250\text{ Nm}^3/\text{kl}$ である。そして反応温度を $300 \sim 385^{\circ}\text{C}$ の範囲で変化させ、各温度における精製油中の硫黄分析を行い、精製油中の硫黄分が 8 ppm になる温度をそれぞれ求めた。

[0087] (2) 触媒再生性能の評価のための確認試験

触媒の再生は以下の手法を用いて実施した。反応後に抜き出した使用済み触媒 100 g を、 200°C に保持された窒素雰囲気中に配置し、表面に付着した油分を除去した。しかる後、触媒の温度を $400 \sim 450^{\circ}\text{C}$ に制御しながら、炭素量が $1\text{ 重量}\%$ 以下になるまで空気雰囲気中で焼成を行った。焼成後の触媒は冷却し、再度活性試験に使用した。

[0088] 再生後の性能算出法は次のとおりである。活性試験における試験結果は、アレニウスプロットより反応速度定数を求め、フレッシュ触媒（未使用触媒）からの再生率を算出した。具体的には、硫化水素を通流させて硫化処理を行った後、上記の (1) にて記載した条件にて水素化脱硫処理を行った。反応器を通過する前後での炭化水素油中の硫黄濃度の変化から、下記の式 1 に基づいて反応速度定数を求めた。そして、未使用触媒の反応速度定数 (K_{n0}) に対する、再生触媒の反応速度定数 (K_n) の比をパーセント表示で表した値 ($(K_n/K_{n0}) \times 100 [\%]$) を相対活性とした。

$$K_n = LHSV \times 1 / (n - 1) \times (1 / S^{n-1} - 1 / S_0^{n-1}) \quad \cdots \text{式 1}$$

ここで、

K_n : 反応速度定数

n : 脱硫反応速度が原料油の硫黄濃度の何乗に比例するか (LGOでは1.5)

S : 処理油中の硫黄濃度 (%)

S_0 : 原料油中の硫黄濃度 (%)

LHSV : 液空間速度 (h^{-1})

以上の確認試験の結果を表3に示す。

[0089]

[表3]

		評価	
		触媒性能	再生性能
		HDS活性	
		°C(8ppm到達温度)	%(相対活性)
実施例	1	343	88
実施例	2	345	91
実施例	3	348	87
実施例	4	351	90
実施例	5	354	85
実施例	6	356	86
実施例	7	346	92
実施例	8	342	83
実施例	9	344	86
実施例	10	346	89
実施例	11	349	90
実施例	12	353	91
実施例	13	344	93
実施例	14	345	91
実施例	15	358	91
実施例	16	347	89
実施例	17	360	94
比較例	1	339	65
比較例	2	334	71
比較例	3	365	74
比較例	4	362	87
比較例	5	378	91
比較例	6	364	84
比較例	7	368	88
比較例	8	369	91
比較例	9	366	94
比較例	10	385	91

(触媒の性状及び確認試験の評価結果)

実施例 1 ～ 17 は、触媒の性状に関してすべて適切な値になっている。これに対して、比較例 1 及び 2 は、脱離水のピーク温度が適切値の上限である

4 1 5℃を越えており、強熱減量が適切値の上限である5重量%を大幅に大きく越えており、含有している炭素量も適切値の上限である2重量%を越えている。比較例3及び7は、4 5 0℃以下及び9 0 0℃以下の各々における脱離水のピーク温度が4 1 5℃を越えており、比較例5は、9 0 0℃以下における脱離水のピーク温度が4 1 5℃を越えている。また比較例4及び7は、NO吸着量が適切値の下限である8. 0 m l / gを下回っており、比較例8及び9は、4 5 0℃以下及び9 0 0℃以下の各々における脱離水のピーク温度が4 1 5℃を越えており、更にNO吸着量が8. 0 m l / gを下回っている。

[0090] また実施例1～17は、触媒性能の指標である、精製油中の硫黄分が8 p p mになる温度が3 6 0℃以下であり、触媒再生性能の指標である上記の相対活性が8 0 %以上である。これに対して比較例1、2では、触媒再生性能が劣っており、比較例4～10は触媒性能が劣っており、比較例3は、触媒性能、触媒再生性能のいずれも劣っている。

産業上の利用可能性

[0091] 本発明の水素化脱硫触媒は、炭化水素油を高度に水素化脱硫することができるため産業上きわめて有用である。

請求の範囲

- [請求項1] (1) 無機酸化物担体上に、活性金属成分として、モリブデン及びタングステンのうちの少なくとも一方である第1の金属成分と、コバルト及びニッケルのうちの少なくとも一方である第2の金属成分と、が担持され、
- (2) 第1の金属成分の含有量は、触媒100質量部に対して、酸化物換算として15～30質量部であり、第2の金属成分の含有量は、触媒100質量部に対して、酸化物換算として3～7質量部であり、有機酸由来の炭素は、触媒100質量部に対して、元素基準として2.0質量部以下であり、
- (3) 触媒の比表面積が $140 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ 、水銀圧入法で測定した触媒の平均細孔径が $50 \sim 130 \text{ \AA}$ であり、
- (4) 強熱減量が5.0%以下、触媒の昇温還元法に基づいた、450℃までの範囲の脱離水のピーク温度が415℃以下、硫化処理した触媒の一酸化窒素の吸着量が 8.0 ml/g 以上である、
- ことを特徴とする炭化水素油の水素化処理触媒。
- [請求項2] 前記無機酸化物担体は、無機酸化物担体100質量部に対して、アルミニウムをアルミナ換算で80～100質量部含むことを特徴とする請求項1記載の炭化水素油の水素化処理触媒。
- [請求項3] 前記無機酸化物担体は、下記の(1)～(3)のうちの少なくとも一つに該当することを特徴とする請求項1記載の炭化水素油の水素化処理触媒。

記

- (1) 無機酸化物担体100質量部に対して、リンをリン酸換算で5.0質量部以下含むものである。
- (2) 無機酸化物担体100質量部に対して、チタンをチタニア換算で20.0質量部以下含むものである。
- (3) 無機酸化物担体100質量部に対して、ケイ素をシリカ換算で

2. 0質量部以下含むものである。

[請求項4] 前記活性金属成分は、モリブデンとコバルトとを含み、更にニッケル、銅、マグネシウム及び亜鉛の少なくとも1種を、触媒100質量部に対して、酸化物換算で0～3.0質量部含むことを特徴とする請求項1記載の炭化水素油の水素化処理触媒。

[請求項5] 前記触媒は、昇温還元法に基づいた、900℃までの範囲の脱離水の最大ピーク温度が415℃以下であることを特徴とする請求項1記載の炭化水素油の水素化処理触媒。

[請求項6] 請求項1ないし5のいずれか一つに記載された炭化水素油の水素化処理触媒を製造する方法であって、

(1) アルミニウムを含む無機酸化物担体を準備する工程と、

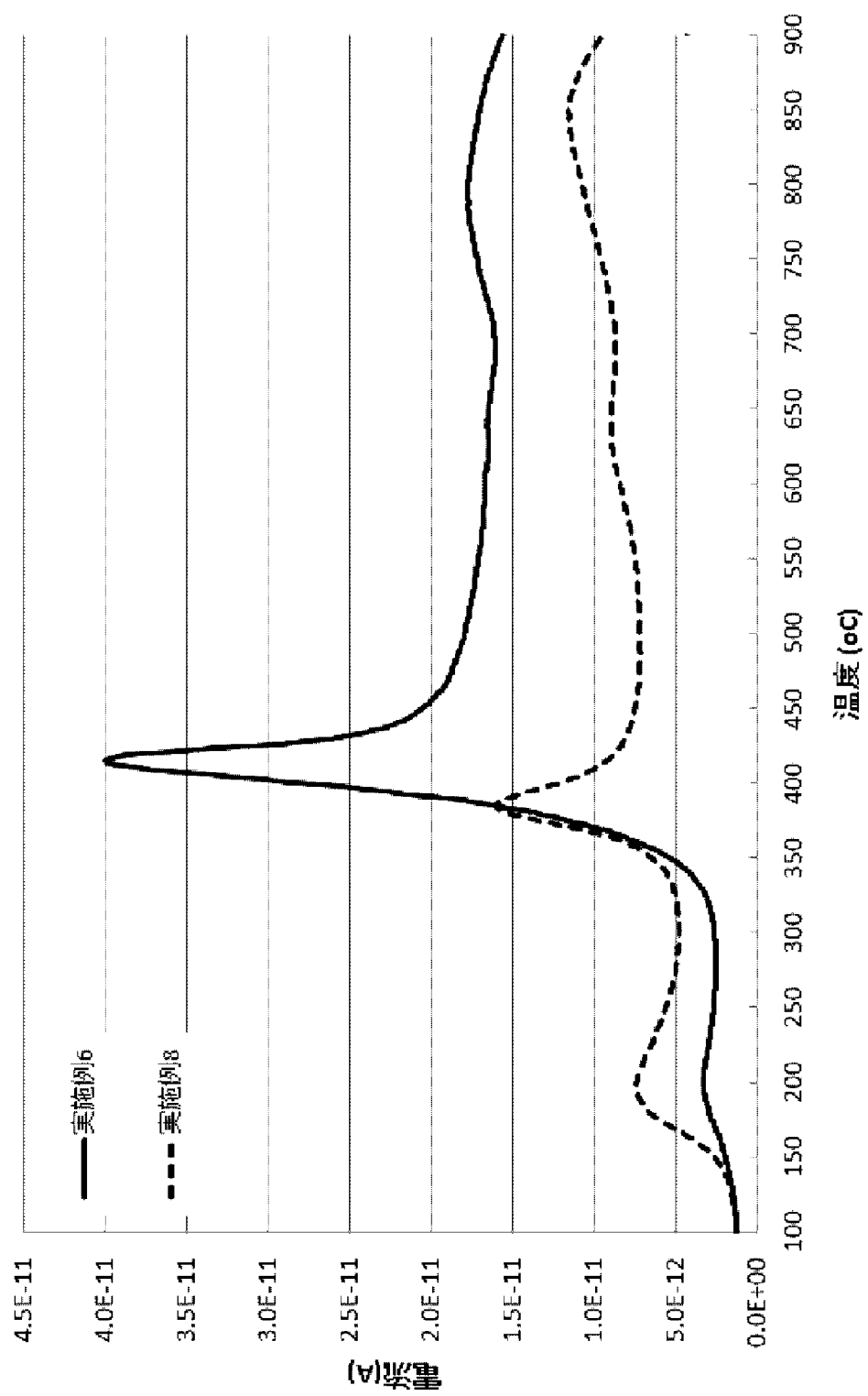
(2) モリブデン及びタングステンのうちの少なくとも一方である第1の金属成分と、コバルト及びニッケルの少なくとも一方である第2の金属成分と、有機酸と、を含む含浸液を調製し、前記第1の金属成分及び第2の金属成分を前記無機酸化物担体に担持する工程と、

(3) 前記(2)の工程により得られた、前記第1の金属成分及び第2の金属成分が担持された無機酸化物担体を100～600℃の温度で加熱処理して水素化処理触媒を得る工程と、

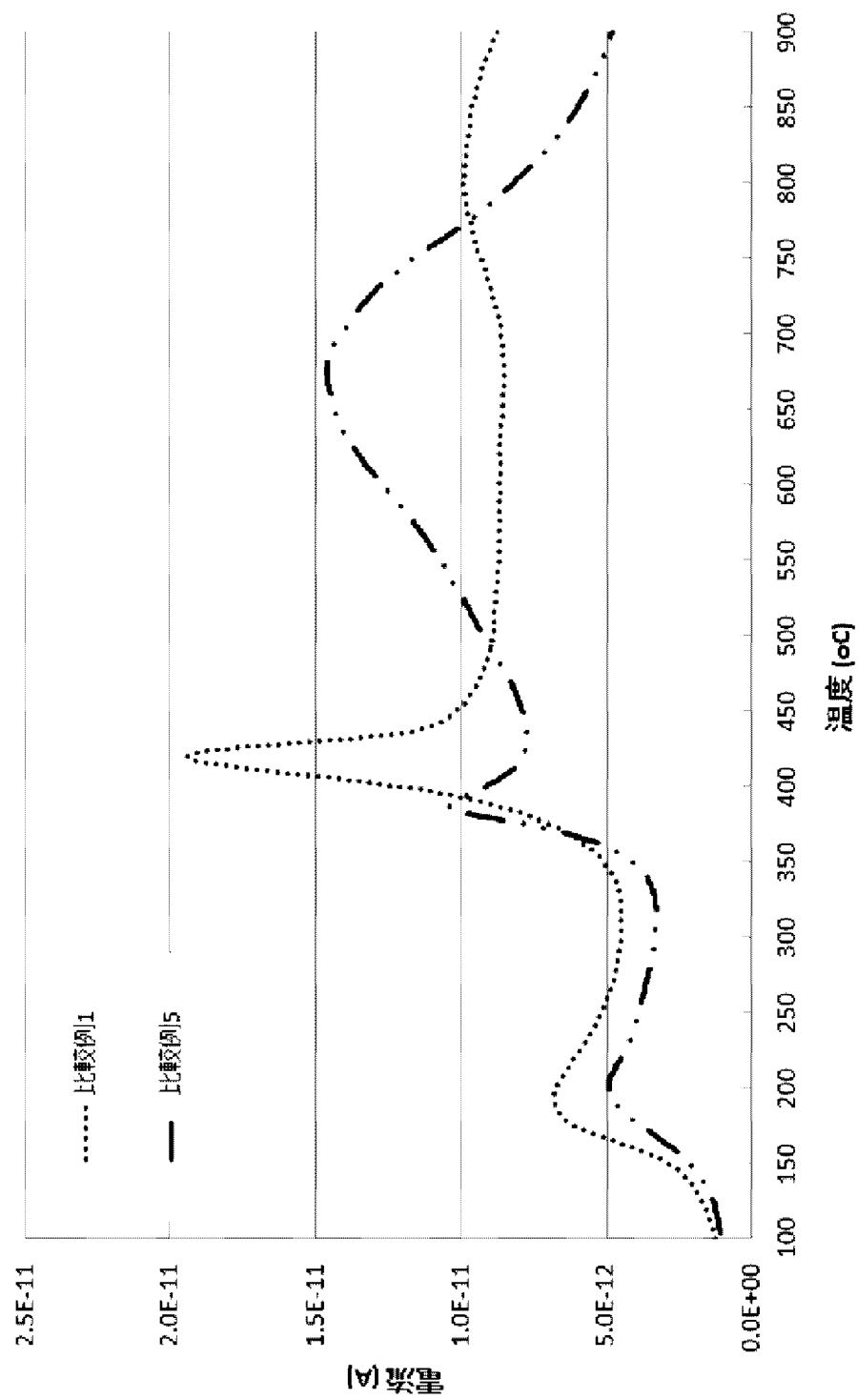
を有することを特徴とする水素化処理触媒の製造方法。

[請求項7] 前記請求項1ないし5のいずれか一つに記載の水素化処理触媒の存在下において、水素分圧が3～8MPa、温度が300～420℃、液空間速度が0.3～5hr⁻¹条件で炭化水素油の接触分解を行うことを特徴とする炭化水素油の水素化処理方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061453

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J27/19(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, C10G45/08(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)

B01J27/19, B01J35/10, B01J37/02, B01J37/08, C10G45/08

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DWPI (Thomson Innovation)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 05-115781 A (Petroleum Energy Center), 14 May 1993 (14.05.1993), the entire specification & US 5336394 A & US 5280004 A & EP 543157 A1	1-7
A	JP 2011-502764 A (Exxonmobil Research and Engineering Co.), 27 January 2011 (27.01.2011), the entire specification & WO 2009/061295 A1 & EP 2217373 A & AU 2007361300 A & CA 2705156 A & CN 101909747 A	1-7

☒ 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
30 May 2016 (30.05.16)

Date of mailing of the international search report
07 June 2016 (07.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061453

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 8197672 B2 (INTEVEP, S.A.), 12 June 2012 (12.06.2012), the entire specification & US 2006/0213814 A1 & US 2009/0008294 A1	1-7
A	JP 2011-074235 A (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 14 April 2011 (14.04.2011), the entire specification & US 2012/0181219 A1 & WO 2011/040224 A1 & EP 2484745 A1 & CN 102575175 A & SG 179173 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J27/19(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, C10G45/08(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 (IPC))

Int.Cl. B01J27/19, B01J35/10, B01J37/02, B01J37/08, C10G45/08

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

DWPI (Thomson Innovation)

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 05-115781 A (財団法人石油産業活性化センター) 1993.05.14, 明細書全体 & US 5336394 A & US 5280004 A & EP 543157 A1	1-7
A	JP 2011-502764 A (エクソンモービル リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー) 2011.01.27, 明細書全体 & WO 2009/061295 A1 & EP 2217373 A & AU 2007361300 A & CA 2705156 A & CN 101909747 A	1-7

☑ 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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

30.05.2016

国際調査報告の発送日

07.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

岡田 隆介

4 G

3442

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 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	US 8197672 B2 (INTEVEP, S.A.) 2012.06.12, 明細書全体 & US 2006/0213814 A1 & US 2009/0008294 A1	1-7
A	JP 2011-074235 A (J X 日鉱日石エネルギー株式会社) 2011.04.14, 明細書全体 & US 2012/0181219 A1 & WO 2011/040224 A1 & EP 2484745 A1 & CN 102575175 A & SG 179173 A	1-7