(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7366043号
(P7366043)

(45)発行日　令和5年10月20日(2023.10.20)

(24)登録日　令和5年10月12日(2023.10.12)

(51)国際特許分類

Ｂ０１Ｊ　27/19　(2006.01)	Ｂ０１Ｊ	27/19	Ｍ	
Ｂ０１Ｊ　37/08　(2006.01)	Ｂ０１Ｊ	37/08		
Ｂ０１Ｊ　37/04　(2006.01)	Ｂ０１Ｊ	37/04	１０２	
Ｃ１０Ｇ　45/08　(2006.01)	Ｃ１０Ｇ	45/08	Ｚ	

ＦＩ

請求項の数　17　（全26頁）

(21)出願番号　特願2020-548337(P2020-548337)
(86)(22)出願日　令和1年9月6日(2019.9.6)
(86)国際出願番号　PCT/JP2019/035227
(87)国際公開番号　WO2020/066555
(87)国際公開日　令和2年4月2日(2020.4.2)
審査請求日　令和4年4月8日(2022.4.8)
(31)優先権主張番号　特願2018-184889(P2018-184889)
(32)優先日　平成30年9月28日(2018.9.28)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　000190024
日揮触媒化成株式会社
神奈川県川崎市幸区堀川町５８０番地
(74)代理人　110001070
弁理士法人エスエス国際特許事務所
(72)発明者　松元 雄介
福岡県北九州市若松区北湊町１３番２号
日揮触媒化成株式会社 北九州事業所内
(72)発明者　小林 みどり
福岡県北九州市若松区北湊町１３番２号
日揮触媒化成株式会社 北九州事業所内
(72)発明者　石原 久也
福岡県北九州市若松区北湊町１３番２号
日揮触媒化成株式会社 北九州事業所内
審査官　若土 雅之

最終頁に続く

(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、および炭化水素油の水素化処理方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

アルミナを主成分とする無機複合酸化物担体、および前記担体上に担持された活性金属成分を含み、

前記活性金属成分が、活性金属種として、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、ならびに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の金属を含み、

２５０℃におけるピリジン脱着およびＢＥＴ一点法により測定される単位表面積あたりのルイス酸量およびブレンステッド酸量が、それぞれ０．８０μｍｏｌ／m^2以上および０．０３μｍｏｌ／m^2以下である

炭化水素油の水素化処理触媒。

【請求項２】

前記第１の金属の含有量が、酸化物換算で１５～２２質量％であり、第２の金属の含有量が、酸化物換算で２～７質量％である請求項１に記載の炭化水素油の水素化処理触媒。

【請求項３】

炭素を２．０質量％未満の量で含む請求項１または２に記載の炭化水素油の水素化処理触媒。

【請求項４】

比表面積が２００～３５０m^2／ｇである請求項１～３のいずれか一項に記載の炭化水素油の水素化処理触媒。

【請求項５】
水銀圧入法で測定される平均細孔径が５０～１００Åである請求項１～４のいずれか一項に記載の炭化水素油の水素化処理触媒。
【請求項６】
空気雰囲気中で５７０℃で２時間熱処理した際に減少する質量が５．０質量％以下である請求項１～５のいずれか一項に記載の炭化水素油の水素化処理触媒。
【請求項７】
硫化処理後の一酸化窒素吸着量が８．５ｍｌ／ｇ以上である請求項１～６のいずれか一項に記載の炭化水素油の水素化処理触媒。
【請求項８】
前記無機複合酸化物担体が、前記担体の量を１００質量％とすると、ケイ素およびリンを、酸化物換算でそれぞれ０．５～８．０質量％および１．０～５．０質量％含む請求項１～７のいずれか一項に記載の炭化水素油の水素化処理触媒。
【請求項９】
前記活性金属成分がリンを含む請求項８に記載の炭化水素油の水素化処理触媒。
【請求項１０】
前記触媒中に含まれるリンのうちの、前記担体に含まれるリンの割合Ｐｓに対する、前記活性金属成分に含まれるリンの割合Ｐａの比率であるＰａ／Ｐｓが、０．２～３．０の範囲にある請求項９に記載の炭化水素油の水素化処理触媒。
【請求項１１】
前記活性金属成分中に含まれるリンの前記第１の金属に対する割合が、酸化物の質量に換算して０．０２～０．１５の範囲にある請求項９または１０に記載の炭化水素油の水素化処理触媒。
【請求項１２】
前記無機複合酸化物担体が、前記担体の量を１００質量％とすると、チタンを酸化物換算で５．０質量％以下、マグネシウムを酸化物換算で５．０質量％以下、またはホウ素を酸化物換算で５．０質量％以下の量で含む請求項１～１１のいずれか一項に記載の炭化水素油の水素化処理触媒。
【請求項１３】
前記第２の金属の前記第１の金属に対する割合が、酸化物の質量に換算して０．１５～０．４０の範囲にある請求項１～１２のいずれか一項に記載の炭化水素油の水素化処理触媒。
【請求項１４】
アルミナを主成分とし、ケイ素およびリンを、酸化物換算でそれぞれ０．５～８．０質量％および１．０～５．０質量％含有する無機複合酸化物担体を準備する工程（１）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の金属の原料と、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の金属の原料と、溶媒と、リン成分と、有機酸とを含む含浸液を調製し、前記含浸液を前記無機複合酸化物担体に含浸させる工程（２）と、
前記工程（２）により得られた、前記含浸液が含浸された無機複合酸化物担体を乾燥させ、次いで焼成することにより、前記無機複合酸化物担体および前記担体上に担持された活性金属成分を含む水素化処理触媒を得る工程（３）と
を有し、
前記工程（２）で、前記触媒中に含まれるリンのうちの、前記担体に含まれるリンの割合Ｐｓに対する、前記活性金属成分に含まれるリンの割合Ｐａの比率であるＰａ／Ｐｓが、０．２～１．７３の範囲となるように、前記含浸液を調製し前記担体に含浸させる、
炭化水素油の水素化処理触媒の製造方法。
【請求項１５】
前記無機複合酸化物担体を準備する工程（１）が、
アルミニウム塩の塩基性水溶液にシリカ源およびリン成分を添加して塩基性アルミニウ

ム塩を含む塩基性混合水溶液を調製し、前記混合水溶液にアルミニウム塩の酸性水溶液を添加する工程（ａ）と、
工程（ａ）で得られた無機複合酸化物水和物スラリーを熟成する第１の熟成工程（ｂ）と、
工程（ｂ）で得られた熟成された無機複合酸化物水和物スラリーを洗浄する工程（ｃ）と、
工程（ｃ）で得られた洗浄された無機複合酸化物水和物スラリーを熟成する第２の熟成工程（ｄ）と、
工程（ｄ）で得られた熟成された無機複合酸化物水和物スラリーを捏和、濃縮し、得られた捏和物を成型する工程（ｅ）と、
工程（ｅ）で得られた成型体を乾燥、焼成する工程（ｆ）と
を有する請求項１４に記載の水素化処理触媒の製造方法。
【請求項１６】
前記第２の熟成工程（ｄ）において、工程（ｃ）で得られた洗浄された無機複合酸化物水和物スラリーを、アンモニア水を加えて熟成する請求項１５に記載の水素化処理触媒の製造方法。
【請求項１７】
請求項１～１３のいずれか一項に記載の水素化処理触媒の存在下において、炭化水素油の水素化処理を行う炭化水素油の水素化処理方法。
【発明の詳細な説明】
【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炭化水素油の水素化処理方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
炭化水素油の水素化処理は、触媒を用いて高温高圧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、円滑に生産可能で高活性な水素化処理触媒が望まれている。
【０００３】
従来、アルミナ担体上に活性金属として周期表６Ａ族および周期表第８族から選ばれた成分を含んだ触媒が広く利用されている。触媒活性向上のための提案として、担体－活性金属相互作用を調節することで、活性の向上をはかる方法が知られている。例えば、担体からのアプローチとして、担体表面特性を改質する手法が報告されている。具体的には、担体の表面ＯＨ基の特性を変化させることで担体－活性金属の相互作用を調節する方法、あるいはアルミナ以外の成分、例えばチタニアを複合化することにより、担体と金属の電子的相互作用を変化させる方法が広く知られている。ただし、このような方法においても触媒活性は未だ十分とは言えず、さらなる触媒活性の向上が必要とされている。
【０００４】
特許文献１および特許文献２には、ゼオライト由来の固体酸を持つ触媒について開示されている。担体に含まれる５－５０質量％または１０－６０質量％のゼオライトが固体酸成分であるが、固体酸がブレンステッド酸であること、活性金属成分が貴金属であることに特徴を持つ。
【０００５】
特許文献３には、シリカ含有アルミナ担体を適用した固体酸触媒について開示されている。この固体酸触媒において、活性金属成分はモリブデン、ニッケル、コバルトと遷移金属であり、シリカ含有量は３０質量％以上と多量であり、固体酸成分はブレンステッド酸である。
【０００６】
特許文献４ならびに特許文献５には、１０－７０質量％のシリカを含み、さらにＹ型ゼ

オライトを少なくとも１種以上含んでもよい担体について開示されている。固体酸成分は１－４０μｍｏｌ／ｇのブレンステッド酸を有しており、１０質量％以上のシリカを含有、また場合によってゼオライトをも含む。

【０００７】

特許文献６には、アルミナ表面上にシリカ層を形成した構造を有し、シリカを担体全重量基準で２－４０質量％含有するシリカアルミナ担体で、また細孔容積分布に大きな特徴がある触媒について開示されている。固体酸性についての言及はあるものの固体酸性の調整はシリカの含有量で行われており、その効果は活性成分の分散性向上と比較的強い酸点による分解活性増大効果とされている。

【０００８】

特許文献７には、γ－アルミナに異元素金属を混合した無機複合酸化物担体上に、活性金属としてモリブデン及びタングステンから選ばれる第１の金属成分とコバルト及びニッケルから選ばれる第２の金属成分とが担持され、所定の特性を有する炭化水素油の水素化処理触媒が開示されており、この触媒が、工業的に高い生産性を維持しつつ脱硫活性に優れ、高性能で再生可能であると記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００９】

【文献】特表2003-531002号公報
特開2014-147931号公報
特開2000-465号公報
特開2018-9175号公報
特開2016-28134号公報
特開2004-73912号公報
特開2017-196550号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

このように従来、炭化水素油の水素化処理触媒活性金属と相互作用し得る担体表面特性として、表面ＯＨ基や異種元素の分散性が注目されてきた。しかしながら、炭化水素油の水素化処理触媒には、さらなる触媒活性の向上の余地があった。一方、触媒には固体酸が存在し、特にルイス酸点は電子の授受に関与する性質がある。

【００１１】

本発明の目的は、高い脱硫活性で炭化水素油を水素化処理することのできる触媒およびその製造方法を提供することにある。また、高い脱硫活性で炭化水素油を水素化処理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】

【００１２】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究したところ、水素化処理触媒のルイス酸量を適切な範囲とすることにより、炭化水素油を水素化脱硫する能力を向上させられることを見い出し、本発明を完成させた。一方、従来技術においては、担体のルイス酸点における担体－活性金属相互作用、反応活性との関係は着目されていない。

【００１３】

本発明の要旨は以下のとおりである。

【００１４】

［１］

アルミナを主成分とする無機複合酸化物担体、および前記担体上に担持された活性金属成分を含み、

前記活性金属成分が、活性金属種として、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、ならびに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の金属を含み、
２５０℃におけるピリジン脱着およびＢＥＴ一点法により測定される単位表面積あたりのルイス酸量およびブレンステッド酸量が、それぞれ０．８０μｍｏｌ／m^2以上および０．０３μｍｏｌ／m^2以下である
炭化水素油の水素化処理触媒。
【００１５】
［２］
前記第１の金属の含有量が、酸化物換算で１５～２２質量％であり、第２の金属の含有量が、酸化物換算で２～７質量％である前記［１］の炭化水素油の水素化処理触媒。
【００１６】
［３］
炭素を２．０質量％未満の量で含む前記［１］または［２］の炭化水素油の水素化処理触媒。
【００１７】
［４］
比表面積が２００～３５０m^2／ｇである前記［１］～［３］のいずれかの炭化水素油の水素化処理触媒。
【００１８】
［５］
水銀圧入法で測定される平均細孔径が５０～１００Åである前記［１］～［４］のいずれかの炭化水素油の水素化処理触媒。
【００１９】
［６］
空気雰囲気中で５７０℃で２時間熱処理した際に減少する質量が５．０質量％以下である前記［１］～［５］のいずれかの炭化水素油の水素化処理触媒。
【００２０】
［７］
硫化処理後の一酸化窒素吸着量が８．５ｍｌ／ｇ以上である前記［１］～［６］のいずれかの炭化水素油の水素化処理触媒。
【００２１】
［８］
前記無機複合酸化物担体が、前記担体の量を１００質量％とすると、ケイ素およびリンを、酸化物換算でそれぞれ０．５～８．０質量％および１．０～５．０質量％含む前記［１］～［７］のいずれかの炭化水素油の水素化処理触媒。
【００２２】
［９］
前記活性金属成分がリンを含む前記［８］の炭化水素油の水素化処理触媒。
【００２３】
［１０］
前記触媒中に含まれるリンのうちの、前記担体に含まれるリンの割合Ｐｓに対する、前記活性金属成分に含まれるリンの割合Ｐａの比率であるＰａ／Ｐｓが、０．２～３．０の範囲にある前記［９］の炭化水素油の水素化処理触媒。
【００２４】
［１１］
前記活性金属成分中に含まれるリンの前記第１の金属に対する割合が、酸化物の質量に換算して０．０２～０．１５の範囲にある前記［９］または［１０］の炭化水素油の水素化処理触媒。
【００２５】
［１２］
前記無機複合酸化物担体が、前記担体の量を１００質量％とすると、チタンを酸化物換

算で５．０質量％以下、マグネシウムを酸化物換算で５．０質量％以下、またはホウ素を酸化物換算で５．０質量％以下の量で含む前記［１］～［１１］のいずれかの炭化水素油の水素化処理触媒。

【００２６】

［１３］

前記第２の金属の前記第１の金属に対する割合が、酸化物の質量に換算して０．１５～０．４０の範囲にある前記［１］～［１２］のいずれかの炭化水素油の水素化処理触媒。

【００２７】

［１４］

アルミナを主成分とする無機複合酸化物担体であって、ケイ素およびリンを、前記担体の量を１００質量％とすると、酸化物換算でそれぞれ０．５～８．０質量％および１．０～５．０質量％含有する無機複合酸化物担体を準備する工程（１）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の金属の原料と、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の金属の原料と、溶媒と、リン成分と、有機酸とを含む含浸液を調製し、前記含浸液を前記無機複合酸化物担体に含浸させる工程（２）と、

前記工程（２）により得られた、前記含浸液が含浸された無機複合酸化物担体を乾燥させ、次いで焼成して水素化処理触媒を得る工程（３）と

を有する炭化水素油の水素化処理触媒の製造方法。

【００２８】

［１５］

前記無機複合酸化物担体を準備する工程（１）が、

アルミニウム塩の塩基性水溶液にシリカ源およびリン成分を添加して塩基性アルミニウム塩を含む塩基性混合水溶液を調製し、前記混合水溶液にアルミニウム塩の酸性水溶液を添加する工程（ａ）と、

工程（ａ）で得られた無機複合酸化物水和物スラリーを熟成する第１の熟成工程（ｂ）と、

工程（ｂ）で得られた熟成された無機複合酸化物水和物スラリーを洗浄する工程（ｃ）と、

工程（ｃ）で得られた洗浄された無機複合酸化物水和物スラリーを熟成する第２の熟成工程（ｄ）と、

工程（ｄ）で得られた熟成された無機複合酸化物水和物スラリーを捏和、濃縮し、得られた捏和物を成型する工程（ｅ）と、

工程（ｅ）で得られた成型体を乾燥、焼成する工程（ｆ）と

を有する前記［１４］の水素化処理触媒の製造方法。

【００２９】

［１６］

前記第２の熟成工程（ｄ）において、工程（ｃ）で得られた洗浄された無機複合酸化物水和物スラリーを、アンモニア水を加えて熟成する前記［１５］の水素化処理触媒の製造方法。

【００３０】

［１７］

前記［１］～［１３］のいずれかの水素化処理触媒の存在下において、炭化水素油の水素化処理を行う炭化水素油の水素化処理方法。

【発明の効果】

【００３１】

本発明の水素化処理触媒は、高い脱硫活性で炭化水素油を水素化処理することができる。

【００３２】

また、本発明の水素化処理触媒の製造方法によれば、高い脱硫活性で炭化水素油を水素化処理できる水素化処理触媒を製造することができる。

【００３３】
さらに、本発明の炭化水素油の水素化処理方法によれば、高い脱硫活性で炭化水素油を水素化処理することができる。
【発明を実施するための形態】
【００３４】
以下、本発明をさらに詳細に説明する。
【００３５】
［炭化水素油の水素化処理触媒］
本発明の炭化水素油の水素化処理触媒（以下、単に「水素化処理触媒」または「触媒」とも記載する。）は、
アルミナを主成分とする無機複合酸化物担体（以下、単に「担体」とも記載する。）、および前記担体上に担持された活性金属成分を含み、
前記活性金属成分が、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、ならびに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の金属を含み、
２５０℃におけるピリジン脱着およびＢＥＴ一点法により測定される単位表面積あたりのルイス酸量およびブレンステッド酸量が、それぞれ０．８０μｍｏｌ／m^2以上および０．０３μｍｏｌ／m^2以下であることを特徴としている。
【００３６】
以下に無機複合酸化物担体、活性金属成分及び触媒の性状について詳述する。
【００３７】
＜無機複合酸化物担体＞
前記無機複合酸化物担体は、アルミナを主成分とする、アルミニウムと他の元素との複合酸化物である。アルミナを主成分とするとは、担体中にアルミニウムを酸化物（Al_2O_3）換算で、通常、８７．０質量％以上含むことを意味する。
【００３８】
前記無機複合酸化物担体は、前記他の元素として、通常、ケイ素およびリンを含む。
【００３９】
担体中のケイ素の含有量は、酸化物（シリカ（SiO_2））換算で、通常、０．５～８．０質量％、好ましくは１．０～５．０質量％であり、担体中のリンの含有量は、酸化物（P_2O_5）換算で、通常、１．０～５．０質量％、好ましくは１．５～４．０質量％である。担体中に上記の量のケイ素およびリンが含まれるように担体を製造すると、担体の表面状態が調整され、本発明に係る水素化処理触媒のルイス酸量が適切に（すなわち、０．８０μｍｏｌ／m^2以上に）保たれることが期待される。
【００４０】
ルイス酸量の増加を図るためには、ケイ素の含有量が０．５質量％以上となるように担体を製造することが好ましい。また、シリカを凝集させずに担体を製造する観点からは、ケイ素の含有量が８．０質量％以下となるように担体を製造することが好ましい。
【００４１】
担体の酸特性を維持する観点からは、リンの含有量は１．０質量％以上であることが好ましい。また、活性金属成分を担持するための担体の細孔構造を維持する観点からは、リンの含有量は、５．０質量％以下であることが好ましい。
【００４２】
担体の機械的強度や耐熱性等の物性を制御するために、担体の形成に際して、その原料に適当なバインダー成分や添加物等を含有させてもよい。
【００４３】
前記他の元素としては、ケイ素およびリンの他に、例えばチタン（Ｔｉ）、マグネシウム（Ｍｇ）、ホウ素（Ｂ）が挙げられる。これらの成分は、本発明に係る触媒のルイス酸量を調整するために、添加されることがある。
【００４４】
担体中のチタンの含有量は、酸化物（TiO_2）換算で、例えば０．５～５．０質量％で

ある。
【００４５】
担体中のマグネシウムの含有量は、酸化物（ＭｇＯ）換算で、例えば０．５～５．０質量％である。
【００４６】
担体中のホウ素の含有量は、酸化物（B_2O_3）換算で、例えば０．５～５．０質量％である。
【００４７】
前記担体の、窒素吸脱着測定のＢＥＴ一点法により求められる担体表面積（「比表面積N_2」と記載する）は、好ましくは２８０～３８０m^2／ｇである。比表面積N_2が２８０m^2／ｇ以上であることは、前記担体に担持される活性金属が凝集することを防ぐ観点から好ましい。一方、比表面積N_2が３８０m^2／ｇ以下であることは、本発明の触媒の平均細孔径または細孔容積が小さくなり脱硫性能が低下するということを防ぐ観点から好ましい。
【００４８】
また前記担体の、後述の測定法により求められる担体の平均細孔径は、好ましくは６０～１００Åの範囲にある。平均細孔径が６０Å以上であると、触媒の脱硫性能が良好であり、平均細孔径が１００Å以下であると、触媒の比表面積が大きい。
【００４９】
前記担体の水銀圧入法により測定される細孔容積は、好ましくは０．６５～０．８５ｍｌ／ｇである。細孔容積が０．６５ｍｌ／ｇ以上であることは、前記担体上での活性金属成分の凝集を防ぐ観点から好ましい。細孔容積が０．８５ｍｌ／ｇ以下であることは、嵩密度（ＡＢＤ）が小さくなり、平均細孔径が大きくなることにより、本発明の触媒の強度が低下することを防ぐ観点から好ましい。
【００５０】
＜活性金属成分等＞
無機複合酸化物担体上には、活性金属成分が担持されている。前記活性金属成分は、活性金属種として、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、ならびに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の金属を含む。したがって、前記担体上には、例えば第１の金属であるモリブデンと、第２の金属であるコバルトとを含む活性金属成分が担持される。活性金属成分としては、第１の金属および第２の金属を含む酸化物が挙げられる。
【００５１】
第１の金属は、モリブデンであってもよく、タングステンであってもよく、モリブデン及びタングステンの両方であってもよい。本発明の触媒中の第１の金属の含有量（担持量）は、酸化物（すなわちMoO_3、WO_3）換算で１０～３０質量％であることが好ましく、１５～２２質量％であることがより好ましい。
【００５２】
第１の金属の含有量が前記下限値以上であると、本発明の触媒は、良好な脱硫活性を発揮する。第１の金属の含有量が前記上限値以下であることは、第１の金属の凝集を防ぎ、良好な分散性を得る観点から好ましい。
【００５３】
第２の金属は、コバルトであってもよく、ニッケルであってもよく、コバルト及びニッケルの両方であってもよい。本発明の触媒中の第２の金属の含有量（担持量）は、酸化物（すなわち、ＣｏＯ、ＮｉＯ）換算で、通常２．０～１０．０質量％であり、２．０～８．０質量％であることがより好ましい。
【００５４】
第２の金属は、第１の金属に対して助触媒として働く。第２の金属の含有量が前記下限値以上であると、活性金属種である第１の金属及び第２の金属が適切な構造を保つことができる。前記含有量が前記上限値以下であると、活性金属成分の凝集が抑えられ、本発明の触媒の性能が良好である。そのため、第２の金属の含有量は、最も好ましくは、第２の

金属の質量（酸化物換算）／第１の金属の質量（酸化物換算）の比率で０．１５～０．４０の範囲にある。

【００５５】

さらに、前記活性金属成分は、好ましくはリンを含む。前記活性金属成分にリンが含まれると、本発明の触媒のルイス酸量を所定の範囲に調整することができる。

【００５６】

前記活性金属成分中のリンの含有量は、酸化物（P_2O_5）換算で、好ましくは０．５～５．０質量％である。

【００５７】

さらには、前記活性金属成分中のリンの含有量は、リンの質量（酸化物（P_2O_5）換算）／第１の金属の質量（酸化物換算）の比で０．０２～０．１５の範囲にあることが好ましい。

【００５８】

前記活性金属成分中のリンの含有量が前記上限値以下であることは、本発明の触媒の表面積の著しい低下および担体上での活性金属成分の分散性の低下による、脱硫性能の低下を防ぐ観点から好ましい。

【００５９】

本発明の水素化処理触媒は、後述するように、前記無機複合酸化物担体に、前記第１の金属の原料と第２の金属の原料と溶媒とリンと有機酸とを含む含浸液を接触させることにより調製することができる。本発明の触媒中には、好ましくは活性金属成分および担体成分の双方にリンが含まれるが、その比率には、本発明の触媒のルイス酸量を所定の範囲にする上での最適値が存在する。また、ＢＥＴ一点法で規定される当該触媒単位表面積あたりのルイス酸量を０．８０μｍｏｌ／m^2以上に保つためには、活性金属成分と担体成分の双方にリンを含有することが好ましい。

【００６０】

本発明の触媒中に含まれるリンのうち、担体に含まれるリンの含有割合Ｐｓに対する活性金属成分に含まれるリンの含有割合Ｐａの比率（Ｐａ／Ｐｓ）は、好ましくは０．２～３．０の範囲にある。前記比率がこの範囲にあると、本発明の触媒のルイス酸量を後述する所定の範囲内に保つことができる。

【００６１】

本発明の水素化処理触媒は、炭素を含有していてもよく、その量は好ましくは２．０質量％未満である。活性金属成分の原料を含む含浸液を無機複合酸化物担体に含浸させる工程を経て本発明の触媒を製造する場合には、通常、含浸液中に有機酸が含まれ、この有機酸の炭素が触媒中に残存する。炭素の含有量を２．０質量％未満とすることにより、有機酸由来の炭素により担体－金属相互作用を弱くなるように調節でき、担持した金属種の構造維持性が良化することにより本発明の触媒の存在下での水素化脱硫反応の安定性が保たれる。一方、その下限値はたとえば０質量％（検出限界値以下）である。

【００６２】

＜ルイス酸量等＞

本発明に係る水素化処理触媒の、後述する実施例で採用した条件またはこれと同等の条件の下で、２５０℃におけるピリジン脱着およびＢＥＴ一点法により測定されるルイス酸量は、０．８０μｍｏｌ／m^2以上、好ましくは０．８５μｍｏｌ／m^2以上、より好ましくは０．９０μｍｏｌ／m^2以上である。本発明の水素化処理触媒は、ルイス酸量がこの範囲にあるため、活性点が良質であり、担体－活性金属との相互作用が調節されており、水素化脱硫触媒能に優れる。

【００６３】

一方、使用上の汎用性を考慮し過度の水素化脱硫反応の抑制の観点からは、ルイス酸量の上限値は、たとえば２．００μｍｏｌ／m^2であってもよく、製造容易性の観点からは好ましくは１．５０μｍｏｌ／m^2である。ルイス酸量は、前記無機複合酸化物担体中のケイ素の含有量を調節する、前記無機複合酸化物担体に含まれるリンの量と前記第１の金属成

分および前記第２の金属成分に含まれるリンの量との割合を調節する、などの方法により、前記範囲とすることができる。

【００６４】

また、本発明に係る水素化処理触媒の、後述する実施例で採用した条件またはこれと同等の条件の下で、２５０℃におけるピリジン脱着およびＢＥＴ一点法により測定されるブレンステッド酸量は、０．０３μｍｏｌ／m^2以下、好ましくは０．０２μｍｏｌ／m^2以下である。ブレンステッド酸量がこの範囲にあると、本発明の水素化処理触媒は、過剰な分解活性の付与またはコーク生成を主体とした活性劣化の促進を抑制することができる。一方、過度の触媒反応抑制の観点からは、ブレンステッド酸量の下限値は、たとえば０．００μｍｏｌ／m^2であってもよい。ブレンステッド酸量は、前記無機複合酸化物担体のシリカ含有量を低減する、または前記無機複合酸化物担体にゼオライト等の分子篩物質を含めない、などの手段により、前記範囲とすることができる。

【００６５】

本発明の触媒は、後述する実施例で採用された方法で測定される比表面積が、好ましくは２００～３５０m^2／ｇ、より好ましくは２２０～３２０m^2／ｇである。比表面積がこの範囲にあることは、触媒上の活性点との原料油との反応が効率的に進み触媒反応が高まるので好ましい。

【００６６】

本発明の触媒は、後述する実施例で採用された条件で水銀圧入法で測定される平均細孔径が、好ましくは５０～１００Å、より好ましくは６０～９０Åである。平均細孔径がこの範囲にあると原料油が細孔内で十分拡散されるため水素化処理反応に有用である。

【００６７】

本発明の触媒は、強熱減量（Ｉｇ　Ｌｏｓｓ）、すなわち空気雰囲気中で５７０℃、２時間熱処理した際に減少する質量が、好ましくは５．０質量％以下である。本発明の触媒を製造する際に、例えば無機複合酸化物担体に対して活性金属成分の原料を含む含浸液を噴霧含浸させた後、これらを３００℃以上の温度で焼成すると、本発明の触媒の強熱減量を５．０質量％以下とすることができる。

【００６８】

本発明の触媒は、後述する実施例で採用された条件で測定される、硫化処理後の一酸化窒素吸着量が好ましくは、８．５ｍｌ／ｇ以上、より好ましくは９．０～１２．０ｍｌ／ｇである。硫化処理後の一酸化窒素吸着量がこの範囲にあると、水素化処理反応に対する活性点が充分に備わっているため好ましい。

【００６９】

［炭化水素油の水素化処理方法］

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であり、沸点が１８０～３９０℃の留分を８０容量％以上含む留分である。本発明の水素化処理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、高温高圧条件で行なわれる。

【００７０】

［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。

【００７１】

本発明の炭化水素油の水素化処理触媒の製造方法は、

アルミナを主成分とする無機複合酸化物担体であって、ケイ素およびリンを、前記担体の量を１００質量％とすると、酸化物換算でそれぞれ０．５～８．０質量％（好ましくは１．０～５．０質量％）および１．０～５．０質量％（好ましくは１．５～４．０質量％

）含有する無機複合酸化物担体を準備する工程（１）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の金属の原料と、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の金属の原料と、溶媒と、リン成分と、有機酸とを含む含浸液を調製し、前記含浸液を前記無機複合酸化物担体に含浸させる工程（２）と、
前記工程（２）により得られた、前記含浸液が含浸された前記無機複合酸化物担体を乾燥させ、次いで焼成する工程（３）と
を有する。

【００７２】

以下、各工程について説明する。

【００７３】

＜無機複合酸化物担体を準備する工程（１）＞
工程（１）では、前記無機複合酸化物担体を製造する。

【００７４】

工程（１）は、好ましくは以下の工程（ａ）～（ｆ）を含む。

【００７５】

工程（ａ）：

工程（１）では、先ず金属塩の塩基性水溶液と金属塩の酸性水溶液（少なくとも一方の水溶液にはアルミニウム塩が含まれる。）とを、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複合酸化物の水和物のスラリーを得る。前記混合は、好ましくは、金属塩の塩基性水溶液に金属塩の酸性水溶液を徐々に添加することにより行われる。

【００７６】

前記塩基性水溶液には、カルボン酸塩が含まれていてもよい。

【００７７】

前記無機複合酸化物の水和物として、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ようとする場合は、用いる金属塩（前記アルミニウム以外の元素の塩。なお、ここでは便宜的に、珪酸塩およびリン酸塩も金属塩に分類する。）の水溶液のｐＨにより、金属塩の水溶液をアルミニウム塩の酸性または塩基性の水溶液に予め混合した後（すなわち、金属塩の酸性水溶液であればアルミニウム塩の酸性水溶液に予め混合した後、あるいは金属塩の塩基性水溶液であればアルミニウム塩の塩基性水溶液に予め混合した後）、この混合された水溶液を、それぞれアルミニウム塩の塩基性水溶液またはアルミニウム塩の酸性水溶液と、ｐＨが前記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。

【００７８】

アルミニウム塩の塩基性水溶液に用いられる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、アルミニウム塩の酸性水溶液に用いられる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る。シリカ源としては珪酸塩が用いられ、具体的には珪酸ナトリウム水溶液（水ガラス）や珪酸ナトリウムのヒドロゲルが、リン酸塩源としては亜リン酸イオンを包含し、リン酸アンモニウム、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。また、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。さらに、マグネシア源としては、硫酸マグネシウムなどのマグネシウム塩が挙げられる。

【００７９】

前記２種の金属塩水溶液を混合する際、たとえば、金属塩の塩基性水溶液を通常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℃に加温した金属塩の酸性水溶液を、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、金属塩の

塩基性水溶液に通常５～２０分、好ましくは７～１５分かけて連続添加して沈殿を生成させ、水和物のスラリー（以下「無機複合酸化物水和物スラリー」とも記載する。）を得る。

【００８０】

ここで、金属塩の塩基性水溶液への金属塩の酸性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。

【００８１】

工程（ａ）の好ましい態様としては、アルミニウム塩の塩基性水溶液にシリカ源およびリン成分を添加して塩基性アルミニウム塩を含む塩基性混合水溶液を調製し、前記混合水溶液にアルミニウム塩の酸性水溶液を添加する工程が挙げられる。

【００８２】

工程（ｂ）：

次いで、工程（ａ）で得られた無機複合酸化物水和物スラリーを熟成させる第１の熟成工程を行う。第１の熟成工程は、例えば無機複合酸化物水和物スラリーを撹拌しながら５０～７０℃に３０分間以上保持することにより行われる。

【００８３】

工程（ｃ）：

その後、工程（ｂ）で得られた熟成された無機複合酸化物水和物スラリーの脱水処理を行った後、温水、例えばアンモニア含有水溶液でスラリーを洗浄する。

【００８４】

工程（ｄ）：

洗浄されたケーキ状の無機複合酸化物水和物スラリーに対してイオン交換水を加えてスラリー化し、熟成させる、第２の熟成工程を行う。第２の熟成工程は、例えばイオン交換水を加えて得られたスラリーにアンモニア水を添加して、例えばｐＨ９．５～１０．５に調製し、還流器付の熟成タンク内において、撹拌しながら３０℃以上、好ましくは８０～１００℃で、例えば１～２０時間、好ましくは２～１０時間加熱することにより行われる。

【００８５】

工程（ｅ）：

前記工程で（ｄ）で得られた熟成物を、スチームジャケット付双腕式ニーダーに入れて加熱捏和し、かつ濃縮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する。捏和物には、任意に、ホウ酸などのボリア源を添加してもよい。

【００８６】

工程（ｆ）：

工程（ｅ）で得られた成型体を、例えば７０～１５０℃、好ましくは９０～１３０℃で加熱乾燥し、次いで大気雰囲気中で例えば４００～８００℃、好ましくは４００～６００℃で、例えば０．５～１０時間、好ましくは２～５時間焼成してアルミナを主成分とした無機複合酸化物担体を得る。

【００８７】

無機複合酸化物担体のルイス酸は、本発明の水素化処理触媒において、担持金属の分散性や触媒活性を左右する重要な因子である。このルイス酸の量の制御は、無機複合酸化物担体の組成の制御、工程（ａ）で得られる無機複合酸化物水和物の結晶性とともに、担体調製工程の随所で行うことが可能である。ただし、担体の物理的性状を維持しながらルイス酸量を調整することは非常に難しい。これを満たすためには、無機複合酸化物担体の組成を適切に設定すること、具体的には、無機複合酸化物担体の組成を上述した組成とすることが好ましい。

【００８８】

＜金属成分の原料を含む含浸液を無機複合酸化物担体に含浸させる工程（２）＞

工程（２）では、無機複合酸化物担体に、第１の金属の原料と第２の金属の原料と溶媒とリン成分と有機酸とを含む含浸液を含浸させる。

【００８９】
第１の金属の原料としては、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好ましい。また第２の金属の原料としては、例えば、硝酸ニッケル、炭酸ニッケル、硝酸コバルト、炭酸コバルトが好ましい。
【００９０】
溶媒としては、水が使用される。
【００９１】
前記リン成分としては、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好ましい。
【００９２】
含浸液中のリンの濃度は、酸化物（P_2O_5）換算で、好ましくは０．５～５．０質量％である。リンの濃度が０．５質量％以上であると、得られる触媒の表面の酸特性を維持することができる。得られる触媒の表面積の低下、または活性金属の分散性の指標となる一酸化炭素吸着量の低下を防ぐ観点からは、リンの濃度は５．０質量％以下であることが好ましい。
【００９３】
含浸液には、有機酸を添加してその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。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。
【００９４】
また有機酸に加えて有機添加剤を用いてもよく、有機添加剤としては、糖類（単糖類、二糖類、多糖類等）が挙げられる。具体的には、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。
【００９５】
前記含浸液は、前記各成分を常法により混合することにより調製できる。
【００９６】
調製された前記含浸液は、無機複合酸化物担体と接触させることにより、無機複合酸化物担体に含浸される。
【００９７】
前記含浸液に含まれる各成分の量は、上述した組成の水素化処理触媒が得られるように、適宜設定すればよい。
【００９８】
＜含浸液が含浸された無機複合酸化物担体を乾燥・焼成する工程（３）＞
工程（３）では、含浸液が含浸された無機複合酸化物担体を、通常１００～３５０℃、好ましくは１１０～３２０℃、さらに好ましくは１５０～３００℃で、通常０．５～２４時間、好ましくは０．５～４．０時間加熱処理することにより乾燥させ、次いで通常３５０～６００℃、好ましくは４００～６００℃、さらに好ましくは４２０～６００℃で、通常０．５～５．０時間、好ましくは０．５～２．０時間加熱処理することにより焼成し、無機複合酸化物担体に活性金属成分が担持されてなる本発明の水素化処理触媒が得られる。
【００９９】
前記乾燥の際の温度が１００℃以上であると、残存水分による操作性の悪化を防ぎ、かつ金属担持状態を均一にすることができる。また前記焼成の際の温度が６００℃以下であると、第１の金属および第２の金属の凝集を防ぎ、これらを担体上で良好に分散させることができる。
【実施例】

【０１００】
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。
【０１０１】
〔測定方法〕
各種測定は以下のように行った。
【０１０２】
＜炭素の含有量の測定方法＞
触媒中の炭素の含有量は、炭素分析装置（ＨＯＲＩＢＡ（株）社製、ＥＭＩＡ－３２０Ｖ）の高周波炉で燃焼することにより測定した。
【０１０３】
＜窒素吸脱着測定のＢＥＴ一点法により求められる担体表面積（比表面積N_2）の測定方法＞
測定試料を磁製ルツボ（Ｂ－２型）に約３０ｍＬ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、マルチソーブ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。
【０１０４】
＜ルイス酸量およびブレンステッド酸量の測定方法＞
測定試料３３ｍｇを、内径２０mmのディスクに充填し、測定装置（日本分光社製、ＦＴ－ＩＲ４６００）内に設置した。測定雰囲気を５００℃で１時間真空排気し、その後３０℃まで冷却した。その後、再び１５０℃まで昇温し、ピリジンを試料に吸着させてピリジン吸着スペクトルを取得した。更に２５０℃で測定雰囲気を真空排気した後、ピリジン脱離後のスペクトルを取得した。そしてピリジン吸着前後の差スペクトルをとり、その１４５０ｃm^{-1}付近の吸収バンドのピーク値からルイス酸量を求めた。
【０１０５】
また、同様にして１５５０ｃm^{-1}付近の吸収バンドのピーク値からブレンステッド酸量を求めた。
【０１０６】
各測定を３回行い、その平均値を、各触媒のルイス酸量およびブレンステッド酸量として採用した。
【０１０７】
＜平均細孔径および細孔容積の測定方法＞
水銀圧入法（水銀の接触角：１５０度、表面張力：４８０ｄｙｎ／ｃｍ）によって測定した。細孔容積は細孔直径４０Å 以上の細孔の容積とし、平均細孔径は細孔容積の５０％に相当する細孔直径とした。
【０１０８】
＜強熱減量の測定方法＞
測定試料である触媒を大気雰囲気下で５７０℃で２時間焼成し、焼成による質量減少量から算出した。
【０１０９】
＜一酸化窒素吸着量の測定方法＞
一酸化窒素吸着量の測定は、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、ヘリウムガスと一酸化窒素ガスの混合ガス（一酸化窒素濃度１０容量％）をパルスで導入し、水素化処理触媒１ｇあたりの一酸化窒素分子吸着量を測定した。具体的には、６０メッシュ以下に粉砕した触媒を約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一酸化窒素ガスの混合ガスにて一酸化窒素分子を５０℃にて吸着させ、一酸化窒素分子

吸着量を測定した。

【０１１０】

〔水素化処理触媒等の製造〕

無機複合酸化物担体の調製例と、含浸液の調製例と、各無機複合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、各無機複合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。

【０１１１】

まず無機複合酸化物担体の調製例について記載する。

【０１１２】

＜無機複合酸化物担体Ａの調製＞

工程ａ）容量が１００Ｌ（リットル）のスチームジャケット付のタンクに、アルミニウム濃度がAl_2O_3濃度換算で２２．０質量％のアルミン酸ナトリウム水溶液８．６４ｋｇを入れ、イオン交換水３４．６ｋｇで希釈後、ケイ素濃度がSiO_2濃度換算で５．０質量％の珪酸ナトリウム溶液１．５ｋｇと、リン濃度がP_2O_5濃度換算で２．５質量％のリン酸ナトリウム溶液３．０ｋｇとを撹拌しながら添加し、これらを撹拌しながら６０℃に加温して、アルミニウム塩の塩基性混合水溶液を作製した。また、アルミニウム濃度がAl_2O_3濃度換算で７．０質量％の硫酸アルミニウム水溶液１３．５７ｋｇを、イオン交換水２４．４３ｋｇで希釈し、６０℃に加温して硫酸アルミニウム水溶液を調製した。

【０１１３】

次に、前記塩基性混合水溶液をタンク内で撹拌しながら、ここに加温された前記硫酸アルミニウム水溶液を一定速度で１０分間かけて添加し、混合後のｐＨが７．２となるシリカ、リン成分及びアルミナを含有する水和物スラリーＡを調製した。

【０１１４】

工程ｂ）水和物スラリーＡを、６０℃で６０分間撹拌することにより熟成させた。

【０１１５】

工程ｃ）工程ｂ）によって得られたスラリーを、脱水した後、濃度０．３質量％のアンモニア水溶液１２０Ｌで洗浄した。

【０１１６】

工程ｄ）工程ｃ）で得られた洗浄されたスラリーを、アルミニウム濃度がAl_2O_3換算で１０．０質量％になるようにイオン交換水で希釈してスラリー化した後、濃度１５．０質量％のアンモニア水を添加してｐＨ１０．３に調整し、９５℃で１０時間撹拌することにより熟成させた。

【０１１７】

工程ｅ）工程ｄ）によって得られた熟成終了後のスラリーを脱水し、スチームジャケット付双腕式ニーダーにて練りながら加温し所定の水分量となるまで濃縮捏和し、捏和物Ａを得た。捏和物Ａをスクリュー式押し出し機で直径が１．６ｍｍの円柱状に成型した。

【０１１８】

工程ｆ）次いで、得られた成型物を１１０℃で１２時間乾燥した後、５５０℃で３時間焼成して担体Ａを得た。担体Ａの物性を表１に示す。

【０１１９】

＜無機複合酸化物担体Ｂの調製＞

工程ａ）容量が１００Ｌ（リットル）のスチームジャケット付のタンクに、アルミニウム濃度がAl_2O_3濃度換算で２２．０質量％のアルミン酸ナトリウム水溶液８．４１ｋｇを入れ、イオン交換水３２．８ｋｇで希釈後、ケイ素濃度がSiO_2濃度換算で５．０質量％の珪酸ナトリウム溶液１．５ｋｇと、リン濃度がP_2O_5濃度換算で２．５質量％のリン酸ナトリウム溶液６．０ｋｇとを撹拌しながら添加し、これらを撹拌しながら６０℃に加温して、アルミニウム塩の塩基性混合水溶液を作製した。また、アルミニウム濃度がAl_2O_3濃度換算で７．０質量％の硫酸アルミニウム水溶液１３．２１ｋｇを、イオン交換水２３．７９ｋｇで希釈し、６０℃に加温して硫酸アルミニウム水溶液を調製した。

【０１２０】

次に、前記塩基性混合水溶液をタンク内で撹拌しながら、ここに加温された前記硫酸アルミニウム水溶液を一定速度で１０分間かけて添加し、混合後のｐＨが７．３となるシリカ、リン成分及びアルミナを含有する水和物スラリーＢを調製した。水和物スラリーＡを水和物スラリーＢに変更したこと以外は担体Ａの調製の工程ｂ）～ｆ）と同様にして、担体Ｂを得た。担体Ｂの物性を表１に示す。

【０１２１】

＜無機複合酸化物担体Ｃの調製＞

工程ａ）容量が１００Ｌ（リットル）のスチームジャケット付のタンクに、アルミニウム濃度がAl_2O_3濃度換算で２２．０質量％のアルミン酸ナトリウム水溶液８．７５ｋｇを入れ、イオン交換水３５．５ｋｇで希釈後、ケイ素濃度がSiO_2濃度換算で５．０質量％の珪酸ナトリウム溶液１．５ｋｇと、リン濃度がP_2O_5濃度換算で２．５質量％のリン酸ナトリウム溶液１．４ｋｇとを撹拌しながら添加し、これらを撹拌しながら６０℃に加温して、アルミニウム塩の塩基性混合水溶液を作製した。また、アルミニウム濃度がAl_2O_3濃度換算で７．０質量％の硫酸アルミニウム水溶液１３．７６ｋｇを、イオン交換水２４．７６ｋｇで希釈し、６０℃に加温して硫酸アルミニウム水溶液を調製した。

【０１２２】

次に、前記塩基性混合水溶液をタンク内で撹拌しながら、ここに加温された前記硫酸アルミニウム水溶液を一定速度で１０分間かけて添加し、混合後のｐＨが７．０となるシリカ、リン成分及びアルミナを含有する水和物スラリーＣを調製した。水和物スラリーＡを水和物スラリーＣに変更したこと以外は担体Ａの調製の工程ｂ）～ｆ）と同様にして、担体Ｃを得た。担体Ｃの物性を表１に示す。

【０１２３】

＜無機複合酸化物担体Ｄの調製＞

工程ａ）容量が１００Ｌ（リットル）のスチームジャケット付のタンクに、アルミニウム濃度がAl_2O_3濃度換算で２２．０質量％のアルミン酸ナトリウム水溶液７．９８ｋｇを入れ、イオン交換水３１．８ｋｇで希釈後、ケイ素濃度がSiO_2濃度換算で５．０質量％の珪酸ナトリウム溶液３．９ｋｇと、リン濃度がP_2O_5濃度換算で２．５質量％のリン酸ナトリウム溶液３．０ｋｇとを撹拌しながら添加し、これらを撹拌しながら６０℃に加温して、アルミニウム塩の塩基性混合水溶液を作製した。また、アルミニウム濃度がAl_2O_3濃度換算で７．０質量％の硫酸アルミニウム水溶液１３．９３ｋｇを、イオン交換水２５．０７ｋｇで希釈し、６０℃に加温して硫酸アルミニウム水溶液を調製した。

【０１２４】

次に、前記塩基性混合水溶液をタンク内で撹拌しながら、ここに加温された前記硫酸アルミニウム水溶液を一定速度で１０分間かけて添加し、混合後のｐＨが７．３となるシリカ、リン成分及びアルミナを含有する水和物スラリーＤを調製した。水和物スラリーＡを水和物スラリーＤに変更したこと以外は担体Ａの調製の工程ｂ）～ｆ）と同様にして、担体Ｄを得た。担体Ｄの物性を表１に示す。

【０１２５】

＜無機複合酸化物担体Ｅの調製＞

工程ａ）容量が１００Ｌ（リットル）のスチームジャケット付のタンクに、アルミニウム濃度がAl_2O_3濃度換算で２２．０質量％のアルミン酸ナトリウム水溶液８．７７ｋｇを入れ、イオン交換水３４．４ｋｇで希釈後、ケイ素濃度がSiO_2濃度換算で５．０質量％の珪酸ナトリウム溶液０．３ｋｇと、リン濃度がP_2O_5濃度換算で２．５質量％のリン酸ナトリウム溶液３．６ｋｇとを撹拌しながら添加し、これらを撹拌しながら６０℃に加温して、アルミニウム塩の塩基性混合水溶液を作製した。また、アルミニウム濃度がAl_2O_3濃度換算で７．０質量％の硫酸アルミニウム水溶液１３．７９ｋｇを、イオン交換水２４．８１ｋｇで希釈し、６０℃に加温して硫酸アルミニウム水溶液を調製した。

【０１２６】

次に、前記塩基性混合水溶液をタンク内で撹拌しながら、ここに加温された前記硫酸アルミニウム水溶液を一定速度で１０分間かけて添加し、混合後のｐＨが７．０となるシリ

カ、リン成分及びアルミナを含有する水和物スラリーＥを調製した。水和物スラリーＡを水和物スラリーＥに変更したこと以外は担体Ａの調製の工程ｂ）～ｆ）と同様にして、担体Ｅを得た。担体Ｅの物性を表１に示す。

【０１２７】

＜無機複合酸化物担体Ｆの調製＞

工程ａ）容量が１００Ｌ（リットル）のスチームジャケット付のタンクに、アルミニウム濃度がAl_2O_3濃度換算で２２．０質量％のアルミン酸ナトリウム水溶液８．３７ｋｇを入れ、イオン交換水３７．０ｋｇで希釈後、ケイ素濃度がSiO_2濃度換算で５．０質量％の珪酸ナトリウム溶液１．２ｋｇと、リン濃度がP_2O_5濃度換算で２．５質量％のリン酸ナトリウム溶液３．６ｋｇを撹拌しながら添加し、これらを撹拌しながら６０℃に加温して、アルミニウム塩の塩基性混合水溶液を作製した。また、Al_2O_3濃度換算で７．０質量％の硫酸アルミニウム水溶液１１．８２ｋｇをイオン交換水２１．２９ｋｇで希釈した硫酸アルミニウム水溶液と、TiO_2濃度換算で３３質量％の硫酸チタン０．４６ｋｇをイオン交換水で３．００ｋｇに希釈した硫酸チタン水溶液とを混合し、混合物を６０℃に加温して、酸性混合水溶液を調製した。

【０１２８】

次に、前記塩基性混合水溶液をタンク内で撹拌しながら、ここに加温された前記酸性混合水溶液を一定速度で１０分間かけて添加し、混合後のｐＨが７．１となるシリカ、リン成分、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。水和物スラリーＡを水和物スラリーＦに変更したこと以外は担体Ａの調製の工程ｂ）～ｆ）と同様にして、担体Ｆを得た。担体Ｆの物性を表１に示す。

【０１２９】

＜無機複合酸化物担体Ｇの調製＞

工程ａ）容量が１００Ｌ（リットル）のスチームジャケット付のタンクに、アルミニウム濃度がAl_2O_3濃度換算で２２．０質量％のアルミン酸ナトリウム水溶液７．６９ｋｇを入れ、イオン交換水３２．４ｋｇで希釈後、ケイ素濃度がSiO_2濃度換算で５．０質量％の珪酸ナトリウム溶液１．６ｋｇと、リン濃度がP_2O_5濃度換算で２．５質量％のリン酸ナトリウム溶液１．６ｋｇを撹拌しながら添加し、これらを撹拌しながら６０℃に加温して、アルミニウム塩の塩基性混合水溶液を作製した。また、Al_2O_3濃度換算で７．０質量％の硫酸アルミニウム水溶液１２．０９ｋｇを、イオン交換水２１．７５ｋｇで希釈し、６０℃に加温して硫酸アルミニウム水溶液を調製した。

【０１３０】

次に、前記塩基性混合水溶液をタンク内で撹拌しながら、ここに加温された前記硫酸アルミニウム水溶液を一定速度で１０分間かけて添加し、混合後のｐＨが７．２となるシリカ、リン成分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、水和物スラリーＡを水和物スラリーＧに変更したこと以外は担体Ａの調製の工程ｂ）～ｄ）と同様の操作を行った。

【０１３１】

工程ｅ）工程ｄ）によって得られた熟成終了後のスラリーを脱水し、スチームジャケット付双腕式ニーダーにて練りながら加温し所定の水分量となるまで濃縮捏和し、さらにホウ酸０．０８ｋｇを混合し、次いで１０分間捏和しつつ水を添加して所定の水分量に調整し、捏和物Ｇを得た。

【０１３２】

その後、捏和物Ａを捏和物Ｇに変更したこと以外は担体Ａの調製の工程ｆ）と同様にして担体Ｇを得た。担体Ｇの物性を表１に示す。

【０１３３】

＜無機複合酸化物担体Ｈの調製＞

ａ）容量が１００Ｌ（リットル）のスチームジャケット付のタンクに、アルミニウム濃度がAl_2O_3濃度換算で２２．０質量％のアルミン酸ナトリウム水溶液８．７７ｋｇを入れ、イオン交換水３８．６ｋｇで希釈後、ケイ素濃度がSiO_2濃度換算で５．０質量％の

珪酸ナトリウム溶液１．２ｋｇと、リン濃度がP_2O_5濃度換算で２．５質量％のリン酸ナトリウム溶液４．２ｋｇを撹拌しながら添加し、撹拌しながら６０℃に加温して、アルミニウム塩の塩基性混合水溶液を作製した。また、Al_2O_3濃度換算で７．０質量％の硫酸アルミニウム水溶液１２．５２ｋｇをイオン交換水２２．５４ｋｇで希釈した硫酸アルミニウム水溶液と、ＭｇＯ濃度換算で１６．０質量％の硫酸マグネシウム０．１８ｋｇをイオン交換水で０．６０ｋｇに希釈した硫酸マグネシウム水溶液とを混合し、混合物を６０℃に加温して、酸性混合水溶液を調製した。

【０１３４】

次に、前記塩基性混合水溶液をタンク内で撹拌しながら、ここに加温された前記酸性混合水溶液を一定速度で１０分間かけて添加し、混合後のｐＨが８．０となるシリカ、リン成分、マグネシア及びアルミナを含有する水和物スラリーＨを調製した。水和物スラリーＡを水和物スラリーＨに変更したこと以外は担体Ａの調製の工程ｂ）～ｆ）と同様にして、担体Ｈを得た。担体Ｈの物性を表１に示す。

【０１３５】

＜無機複合酸化物担体Ｉの調製＞

工程ｆ）における焼成条件を６５０℃で３時間に変更したこと以外は担体Ａの調製と同様にして、水素化処理触媒用担体Ｉを得た。担体Ｉの物性を表１に示す。

【０１３６】

以下に無機複合酸化物担体Ｊ、Ｋ、Ｌ、Ｍの調製について記述するが、これらの担体Ｊ、Ｋ、Ｌ、Ｍは比較例のみで用いた担体である。

【０１３７】

＜無機複合酸化物担体Ｊの調製＞

工程ａ）容量が１００Ｌ（リットル）のスチームジャケット付のタンクに、アルミニウム濃度がAl_2O_3濃度換算で２２．０質量％のアルミン酸ナトリウム水溶液８．８６ｋｇを入れ、イオン交換水３６．４ｋｇで希釈した。ついで、この溶液に濃度２６．０質量％のグルコン酸ナトリウム水溶液１１７．０ｇと、ケイ素濃度がSiO_2濃度換算で５．０質量％の珪酸ナトリウム溶液１．５ｋｇを撹拌しながら添加し、撹拌しながら６０℃に加温して、アルミニウム塩の塩基性混合水溶液を作製した。また、Al_2O_3濃度換算で７．０質量％の硫酸アルミニウム水溶液１３．９３ｋｇを、イオン交換水２５．０７ｋｇで希釈し、６０℃に加温して硫酸アルミニウム水溶液を調製した。

【０１３８】

次に、前記塩基性混合水溶液をタンク内で撹拌しながら、ここに加温された前記硫酸アルミニウム水溶液を一定速度で１０分間かけて添加し、シリカ及びアルミナを含有する水和物スラリーＪを調製した。水和物スラリーＡを水和物スラリーＪに変更したこと以外は担体Ａの調製の工程ｂ）～ｆ）と同様にして、担体Ｊを得た。担体Ｊの物性を表１に示す。

【０１３９】

＜無機複合酸化物担体Ｋの調製＞

工程ａ）容量が１００Ｌ（リットル）のスチームジャケット付のタンクに、アルミニウム濃度がAl_2O_3濃度換算で２２．０質量％のアルミン酸ナトリウム水溶液８．８６ｋｇを入れ、イオン交換水３４．９ｋｇで希釈後、リン濃度がP_2O_5濃度換算で２．５質量％のリン酸ナトリウム溶液３．０ｋｇを撹拌しながら添加し、撹拌しながら６０℃に加温して、アルミニウム塩の塩基性混合水溶液を作製した。また、Al_2O_3濃度換算で７．０質量％の硫酸アルミニウム水溶液１３．９３ｋｇを、イオン交換水２５．０７ｋｇで希釈し、６０℃に加温して硫酸アルミニウム水溶液を調製した。

【０１４０】

次に、前記塩基性混合水溶液をタンク内で撹拌しながら、ここに加温された前記硫酸アルミニウム水溶液を一定速度で１０分間かけて添加し、リン成分及びアルミナを含有する水和物スラリーＫを調製した。水和物スラリーＡを水和物スラリーＫに変更したこと以外は担体Ａの調製の工程ｂ）～ｆ）と同様にして、担体Ｋを得た。担体Ｋの物性を表１に示す。

【０１４１】
＜無機複合酸化物担体Ｌの調製＞
工程ａ）容量が１００Ｌ（リットル）のスチームジャケット付のタンクに、アルミニウム濃度が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９．３８ｋｇを入れ、イオン交換水３８．８ｋｇで希釈後、この溶液に濃度２６．０質量％のグルコン酸ナトリウム水溶液１２０．０ｇを添加し、攪拌しながら６０℃に加温して、アルミニウム塩の塩基性混合水溶液を作製した。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１３．３９ｋｇを、イオン交換水２４．１１ｋｇで希釈し、６０℃に加温して硫酸アルミニウム水溶液を調製した。
【０１４２】
次に、前記塩基性混合水溶液をタンク内で攪拌しながら、ここに加温された前記硫酸アルミニウム水溶液を一定速度で１０分間かけて添加し、アルミナを含有する水和物スラリーＬを調製した。水和物スラリーＡを水和物スラリーＬに変更したこと以外は担体Ａの調製の工程ｂ）～ｄ）と同様の操作を行った。
【０１４３】
工程ｅ）工程ｄ）によって得られた熟成終了後のスラリーを脱水し、スチームジャケット付双腕式ニーダーにて練りながら加温し所定の水分量となるまで濃縮捏和し、さらにSiO_2／Al_2O_3（モル比）が５．７、結晶格子定数２．４５７ｎｍのゼオライト０．３３ｋｇを混合し、次いで１０分間捏和しつつ水を添加して所定の水分量に調整し、捏和物Ｌを得た。
【０１４４】
その後、捏和物Ａを捏和物Ｌに変更したこと以外は担体Ａの調製の工程ｆ）と同様にして担体Ｌを得た。担体Ｌの物性を表１に示す。
【０１４５】
＜無機複合酸化物担体Ｍの調製＞
工程ａ）容量が１００Ｌ（リットル）のスチームジャケット付のタンクに、アルミニウム濃度がAl_2O_3濃度換算で２２．０質量％のアルミン酸ナトリウム水溶液８．７７ｋｇを入れ、イオン交換水３５．６ｋｇで希釈後、ケイ素濃度がSiO_2濃度換算で５．０質量％の珪酸ナトリウム溶液１．５ｋｇと、リン濃度がP_2O_5濃度換算で２．５質量％のリン酸ナトリウム溶液１．２ｋｇを撹拌しながら添加し、撹拌しながら６０℃に加温して、アルミニウム塩の塩基性混合水溶液を作製した。また、Al_2O_3濃度換算で７．０質量％の硫酸アルミニウム水溶液１３．７９ｋｇをイオン交換水２４.８１ｋｇで希釈した硫酸アルミニウム水溶液を、６０℃に加温して、酸性混合水溶液を調製した。
【０１４６】
次に、前記塩基性混合水溶液をタンク内で撹拌しながら、ここに加温された前記酸性混合水溶液を一定速度で１０分間かけて添加し、混合後のｐＨが７．３となるシリカ、リン成分及びアルミナを含有する水和物スラリーＭを調製した。水和物スラリーＡを水和物スラリーＭに変更したこと以外は担体Ａの調製の工程ｂ）～ｆ）と同様にして、担体Ｍを得た。担体Ｍの物性を表１に示す。
【０１４７】

【表１】

表1

担体種	担体組成							担体物性		
	Al2O3	P2O5	B2O3	SiO2	TiO2	MgO	ｾﾞｵﾗｲﾄ	比表面積 N2	細孔容積	平均細孔径
No	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	m2/g	mL/g	Å
A	95.0	2.5		2.5				345	0.73	80
B	92.5	5.0		2.5				338	0.72	77
C	96.3	1.2		2.5				328	0.75	83
D	91.0	2.5		6.5				353	0.70	84
E	96.5	3.0		0.5				284	0.76	93
F	90.0	3.0		2.0	5.0			341	0.74	88
G	94.0	1.5	1.5	3.0				348	0.70	71
H	93.5	3.5		2.0		1.0		327	0.72	78
I	95.0	2.5		2.5				282	0.73	80
J	97.5			2.5				288	0.77	89
K	97.5	2.5						275	0.80	97
L	90.0						10.0	372	0.81	92
M	96.5	1.0		2.5				327	0.74	83

次に含浸液の調製例について記載する。

【０１４８】

＜含浸液ａの調製＞

三酸化モリブデン（モリブデンをMoO_3濃度に換算して９９．９質量％含む。以下も同様である。）２３７ｇと炭酸コバルト（コバルトをＣｏＯ濃度に換算して６１．５質量％含む。以下も同様である。）９６ｇと炭酸ニッケル（ニッケルをＮｉＯ濃度に換算して５５．０質量％含む。以下も同様である。）１２ｇを、イオン交換水７００ｍｌに懸濁させ、この懸濁液を９０℃に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（リンをP_2O_5濃度に換算して６１．１質量％含む。以下も同様である。）２２ｇとクエン酸９９ｇを加えて溶解させ、含浸液ａを作製した。含浸液ａの組成等を表２に示す。

【０１４９】

＜含浸液ｂの調製＞
三酸化モリブデン２４２ｇと炭酸コバルト１１６ｇと炭酸ニッケル２９ｇを、イオン交換水７００ｍｌに懸濁させ、この懸濁液を９０℃に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２２ｇとクエン酸１３１ｇを加えて溶解させ、含浸液ｂを作製した。含浸液ｂの組成等を表２に示す。
【０１５０】
＜含浸液ｃの調製＞
三酸化モリブデン２３２ｇと炭酸コバルト６３ｇと炭酸ニッケル７ｇを、イオン交換水７００ｍｌに懸濁させ、この懸濁液を９０℃に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２１ｇとクエン酸６４ｇを加えて溶解させ、含浸液ｃを作製した。含浸液ｃの組成等を表２に示す。
【０１５１】
＜含浸液ｄの調製＞
三酸化モリブデン２４４ｇと炭酸コバルト９９ｇと炭酸ニッケル１２ｇを、イオン交換水７００ｍｌに懸濁させ、この懸濁液を９０℃に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７１ｇとクエン酸１０２ｇを加えて溶解させ、含浸液ｄを作製した。含浸液ｄの組成等を表２に示す。
【０１５２】
＜含浸液ｅの調製＞
三酸化モリブデン２３６ｇと炭酸コバルト９６ｇと炭酸ニッケル１２ｇを、イオン交換水７００ｍｌに懸濁させ、この懸濁液を９０℃に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１１ｇとクエン酸９８ｇを加えて溶解させ、含浸液ｅを作製した。含浸液ｅの組成等を表２に示す。
【０１５３】
＜含浸液ｆの調製＞
三酸化モリブデン２３７ｇと炭酸コバルト９６ｇと炭酸ニッケル１２ｇを、イオン交換水７００ｍｌに懸濁させ、この懸濁液を９９０℃に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２２ｇとクエン酸１６５ｇを加えて溶解させ、含浸液ｆを作製した。含浸液ｆの組成等を表２に示す。
【０１５４】
＜含浸液ｇの調製＞
三酸化モリブデン２３７ｇと炭酸コバルト９６ｇと炭酸ニッケル１２ｇを、イオン交換水７００ｍｌに懸濁させ、この懸濁液を９０℃に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２２ｇとクエン酸５３ｇを加えて溶解させ、含浸液ｇを作製した。含浸液ｇの組成等を表２に示す。
【０１５５】
＜含浸液ｈの調製＞
三酸化モリブデン２３７ｇと炭酸コバルト９６ｇと炭酸ニッケル１２ｇを、イオン交換水７００ｍｌに懸濁させ、この懸濁液を９０℃に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２２ｇとリンゴ酸１６５ｇを加えて溶解させ、含浸液ｈを作製した。含浸液ｈの組成等を表２に示す。
【０１５６】
＜含浸液ｉの調製＞
三酸化モリブデン１９６ｇと炭酸コバルト８０ｇと炭酸ニッケル９ｇを、イオン交換水７００ｍｌに懸濁させ、この懸濁液を９０℃に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１９ｇとクエン酸８１ｇを加えて溶解させ、含浸液ｉを作製した。含浸液ｉの組成等を表２に示す。
【０１５７】
以下に含浸液ｊ、ｋ、ｌ、ｍ、ｎ、ｏの調製について記述するが、これらの含浸液ｊ、ｋ、ｌ、ｍは比較例のみで用いた含浸液である。

【０１５８】
＜含浸液ｊの調製＞
三酸化モリブデン２３４ｇと炭酸コバルト９５ｇと炭酸ニッケル１２ｇを、イオン交換水７００ｍｌに懸濁させ、この懸濁液を９０℃に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１６２ｇを加えて溶解させ、含浸液ｊを作製した。含浸液ｊの組成等を表２に示す。
【０１５９】
＜含浸液ｋの調製＞
三酸化モリブデン２３７ｇと炭酸コバルト７５ｇと炭酸ニッケル１２ｇを、イオン交換水７００ｍｌに懸濁させ、この懸濁液を９０℃に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４３ｇを加えて溶解させ、含浸液ｋを作製した。含浸液ｋの組成等を表２に示す。
【０１６０】
＜含浸液ｌの調製＞
三酸化モリブデン２４９ｇと炭酸コバルト１４９ｇと炭酸ニッケル５０ｇを、イオン交換水７００ｍｌに懸濁させ、この懸濁液を９０℃に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１７６ｇを加えて溶解させ、含浸液ｌを作製した。含浸液ｌの組成等を表２に示す。
【０１６１】
＜含浸液ｍの調製＞
三酸化モリブデン２４４ｇと炭酸コバルト９９ｇと炭酸ニッケル１２ｇを、イオン交換水７００ｍｌに懸濁させ、この懸濁液を９０℃に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６６ｇとクエン酸１０１ｇを加えて溶解させ、含浸液ｍを作製した。含浸液ｍの組成等を表２に示す。
【０１６２】
＜含浸液ｎの調製＞
三酸化モリブデン２３７ｇと炭酸コバルト９６ｇを、イオン交換水７００ｍｌに懸濁させ、この懸濁液を９０℃に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３２ｇとクエン酸８９ｇを加えて溶解させ、含浸液ｎを作製した。含浸液ｎの物性を表２に示す。
【０１６３】
＜含浸液ｏの調製＞
三酸化モリブデン２３７ｇと炭酸ニッケル１０８ｇを、イオン交換水７００ｍｌに懸濁させ、この懸濁液を９０℃に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３２ｇとクエン酸８９ｇを加えて溶解させ、含浸液ｏを作製した。含浸液ｏの物性を表２に示す。
【０１６４】

【表２】

表２

含浸液	組成（第１の金属、第２の金属およびリンは、酸化物として種類および量を表示する。）											
	第１の金属	量	第２の金属	量	第２の金属	量	リン	量	触媒中の活性金属成分比率	有機酸種	(CoO+NiO)/MoO3	P2O5/MoO3
No	Mo	質量%	Co	質量%	Ni	質量%	P	質量%	質量%		比率	比率
a	MoO3	18.0	CoO	4.5	NiO	0.5	P2O5	1.0	24.0	クエン酸	0.28	0.06
b	MoO3	18.0	CoO	5.3	NiO	1.2	P2O5	1.0	25.5	クエン酸	0.36	0.06
c	MoO3	18.0	CoO	3.0	NiO	0.3	P2O5	1.0	22.3	クエン酸	0.18	0.06
d	MoO3	18.0	CoO	4.5	NiO	0.5	P2O5	3.2	26.2	クエン酸	0.28	0.18
e	MoO3	18.0	CoO	4.5	NiO	0.5	P2O5	0.5	23.5	クエン酸	0.28	0.03
f	MoO3	18.0	CoO	4.5	NiO	0.5	P2O5	1.0	24.0	クエン酸	0.28	0.06
g	MoO3	18.0	CoO	4.5	NiO	0.5	P2O5	1.0	24.0	クエン酸	0.28	0.06
h	MoO3	18.0	CoO	4.5	NiO	0.5	P2O5	1.0	24.0	リンゴ酸	0.28	0.06
i	MoO3	15.5	CoO	3.9	NiO	0.4	P2O5	0.9	20.7	クエン酸	0.28	0.06
j	MoO3	18.0	CoO	4.5	NiO	0.5			23.0	クエン酸	0.28	
k	MoO3	18.0	CoO	3.5	NiO	0.5	P2O5	2.0	24.0		0.22	0.11
l	MoO3	18.0	CoO	6.5	NiO	2.0	P2O5	1.0	27.5	クエン酸	0.47	0.06
m	MoO3	18.0	CoO	4.5	NiO	0.5	P2O5	3.0	26.0	クエン酸	0.28	0.17
n	MoO3	18.0	CoO	4.5	NiO	0.0	P2O5	1.5	24.0	クエン酸	0.25	0.08
o	MoO3	18.0	CoO	0.0	NiO	4.5	P2O5	1.5	24.0	クエン酸	0.25	0.08

なお、表２において、各元素の量（酸化物換算、質量%）は触媒基準の値である。金属の量（酸化物換算）は、酸化物を表示している列の右隣りの列に示している。

【０１６５】

＜実施例１：水素化処理触媒の調製＞

担体Ａ　１０００ｇに含浸液ａを全量噴霧含浸させた後、２００℃で乾燥し、更に電気炉にて５５０℃で１時間焼成して水素化処理触媒（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。

【０１６６】

＜実施例２～実施例１９：水素化処理触媒の調製＞

既述のようにした調製した担体の種類と含浸液の種類とを後述の表３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１９の触媒を調製した。

【０１６７】

次に比較例について説明する。

【０１６８】

＜比較例１～６、８：水素化処理触媒の調製＞

既述のようにした調製した担体の種類と含浸液の種類とを後述の表３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１～６、８の触媒を調製した。

【０１６９】
＜比較例７：水素化処理触媒の調製＞
含浸液として含浸液ａを用い、全量を無機複合酸化物担体Ａ　１０００ｇ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処理触媒を得た。
【０１７０】
以上のようにして得られた実施例１～実施例１９及び比較例１～８における各触媒の性状及び触媒性能についても表３に示す。
【０１７１】
＜触媒の評価＞
実施例１～１９及び比較例１～８の各触媒について、触媒性能を評価した。
【０１７２】
（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℃～４００℃の温度、常圧～１００ＭＰａ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。
【０１７３】
次いで、固定床流通式反応装置内に、減圧軽油（１５℃における密度０．９２２ｇ／ｃｍ^3、硫黄分２．５８質量％、窒素分０．０８０質量％）を１５０ｍｌ／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４．５ＭＰａ、液空間速度が１．５ｈ$^{-1}$、水素油比が２５０Ｎｍ^3／ｋｌである。そして反応温度を３５０～４００℃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０．１％になる温度をそれぞれ求めた。この温度が３７０℃以下であれば合格、それを超えれば不合格と判断した。
【０１７４】
以上の確認試験の結果を、各触媒の性状及び触媒性能と共に表３に示す。
【０１７５】
（触媒の性状及び確認試験の評価結果）
実施例１～１９の触媒単位表面積あたりのルイス酸量が０．８０μｍｏｌ／ｍ^{2}以上、ブレンステッド酸量が０．０５μｍｏｌ／ｍ^{2}未満であることから、触媒性能の指標である、精製油中の硫黄分が０．１％になる温度が３７０℃以下である。
【０１７６】
これに対して比較例１～５、７、８は、触媒単位表面積あたりのルイス酸量が少なく、活性が低下している（精製油中の硫黄分が０．１％になる温度が高い。）。
【０１７７】
比較例６は、担体中のゼオライト成分に起因して、ブレンステッド酸量が０．０５μｍｏｌ／ｍ^{2}であり、活性が低い。
【０１７８】

【表３】

表3

		担体種	含浸液			触媒物性									評価 触媒性能
				焼成	Pa/Ps (*)	比表面積	平均細孔径	ルイス酸量		ブレンステッド酸量		強熱減量 (Ig Loss)	一酸化窒素吸着量	炭素量	HDS活性
		No	No	有無	比率	m2/g	Å	μmol/g	μmol/m2	μmol/g	μmol/m2	質量%	ml/g	質量%	℃(S=0.1%到達温度)
実施例	1	A	a	有	0.53	262	77	307	1.17	1	0.00	1.5	10.1	0.1	366
実施例	2	B	a	有	0.26	257	74	284	1.11	2	0.01	1.2	10.1	0.2	367
実施例	3	C	a	有	1.10	249	80	218	0.87	2	0.01	1.4	10.0	0.1	366
実施例	4	D	a	有	0.53	268	79	290	1.08	4	0.01	1.4	9.3	0.4	368
実施例	5	E	a	有	0.44	216	90	212	0.98	1	0.00	1.3	10.3	0.1	365
実施例	6	F	a	有	0.44	259	83	300	1.16	2	0.01	1.4	10.3	0.2	364
実施例	7	G	a	有	0.88	264	66	332	1.26	3	0.01	1.5	10.1	0.1	364
実施例	8	H	a	有	0.38	249	74	256	1.03	1	0.00	1.6	9.0	0.2	369
実施例	9	A	b	有	0.54	257	77	315	1.23	2	0.01	1.1	10.0	0.3	366
実施例	10	A	c	有	0.51	268	78	221	0.82	1	0.00	0.8	9.1	0.2	368
実施例	11	A	d	有	1.73	255	70	267	1.05	1	0.00	1.5	9.1	0.1	368
実施例	12	A	e	有	0.26	264	77	243	0.92	1	0.00	0.7	10.2	0.2	363
実施例	13	A	f	有	0.53	262	78	290	1.11	1	0.00	1.2	9.8	0.4	368
実施例	14	A	g	有	0.53	262	76	274	1.05	1	0.00	0.4	9.2	0.2	367
実施例	15	A	h	有	0.53	262	75	222	0.85	1	0.00	1.3	9.3	0.2	368
実施例	16	A	i	有	0.45	274	78	218	0.80	1	0.00	0.5	9.0	0.1	370
実施例	17	I	a	有	0.53	214	79	204	0.95	1	0.00	0.5	9.0	0.1	369
実施例	18	A	n	有	0.79	262	76	310	1.18	0	0.00	1.3	10.6	0.1	365
実施例	19	A	o	有	0.79	262	78	209	0.80	0	0.00	1.8	8.5	0.2	370
比較例	1	J	a	有		219	87	161	0.74	1	0.00	1.2	8.5	0.1	375
比較例	2	K	a	有	0.53	209	91	157	0.75	1	0.00	1.4	8.4	0.1	376
比較例	3	A	j	有		266	77	197	0.74	2	0.01	1.6	8.8	0.2	373
比較例	4	A	k	有	1.05	262	78	124	0.47	1	0.00	1.4	8.4	0.2	378
比較例	5	A	l	有	0.55	223	74	171	0.77	2	0.01	1.1	8.6	0.1	373
比較例	6	L	a	有		283	90	240	0.85	13	0.05	1.6	8.2	0.1	375
比較例	7	A	a	無	0.53	262	78	175	0.67	1	0.00	7.8	12.7	3.9	381
比較例	8	M	m	有	4.05	225	75	163	0.72	2	0.01	1.8	8.5	0.2	379

(*) Pa/Ps=活性金属成分中のリンの量／担体中のリンの量

【産業上の利用可能性】

【０１７９】

本発明の水素化処理触媒は、高い脱硫活性で炭化水素油を水素化処理することができるため、産業上極めて有用である。

フロントページの続き

(56)参考文献　特開２０１７－１９６５５０（ＪＰ，Ａ）
特開２０１６－２０３０７４（ＪＰ，Ａ）
特開２０１５－１５７２４８（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－３０８５６３（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－２５４１４１（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１７／１８７１８７（WO，Ａ１）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ０１Ｊ　２１／００－３８／７４
Ｃ１０Ｇ　１／００－９９／００