

(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
2012年7月5日(05.07.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/091092 A1

- (51) 国際特許分類:

<i>B01J 29/40</i> (2006.01)	<i>C07C 15/067</i> (2006.01)
<i>C07C 4/06</i> (2006.01)	<i>C10G 11/05</i> (2006.01)
<i>C07C 15/04</i> (2006.01)	<i>C07B 61/00</i> (2006.01)
<i>C07C 15/06</i> (2006.01)	
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/080390
 - (22) 国際出願日: 2011年12月28日(28.12.2011)
 - (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 2010-294185 2010年12月28日(28.12.2010) JP
 - (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J X 日鉱日石エネルギー株式会社 (JX Nippon Oil & Energy Corporation) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者; および
 - (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 柳川 真一朗 (YANAGAWA Shinichiro) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 小林 正英 (KOBAYASHI Masahide) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 岩佐 泰之 (IWASA Yasuyuki) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 伊田 領二 (IDA Ry-oji) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).
 - (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: CATALYST FOR PRODUCING MONOCYCLIC AROMATIC HYDROCARBON AND METHOD FOR PRODUCING MONOCYCLIC AROMATIC HYDROCARBON

(54) 発明の名称: 単環芳香族炭化水素製造用触媒および単環芳香族炭化水素の製造方法

(57) Abstract: This catalyst for producing a monocyclic aromatic hydrocarbon: is a catalyst for producing a monocyclic aromatic hydrocarbon with 6 to 8 carbons from raw oil, of which 10% by volume has been distilled at 140°C or higher and 90% by volume has been distilled at 380°C or lower; and contains a crystalline aluminosilicate. The mole ratio of phosphorus contained in the crystalline aluminosilicate to the aluminum in the crystalline aluminosilicate (P/Al ratio) is 0.1 to 1.0. This method for producing the monocyclic aromatic hydrocarbon involves bringing the raw oil, of which 10% by volume has been distilled at 140°C or higher and 90% by volume has been distilled at 380°C or lower, into contact with the catalyst for producing the monocyclic aromatic hydrocarbon.

(57) 要約: この単環芳香族炭化水素製造用触媒は、10容量%留出温度が140°C以上かつ90容量%留出温度が380°C以下である原料油から炭素数6~8の単環芳香族炭化水素を製造するための触媒であり、結晶性アルミノシリケートとリンとを含有し、結晶性アルミノシリケートに含まれるリンと、結晶性アルミノシリケートのアルミニウムとのモル比率 (P/AI比) が0.1以上、1.0以下である。この単環芳香族炭化水素の製造方法は、10容量%留出温度が140°C以上かつ90容量%留出温度が380°C以下である原料油を、上記単環芳香族炭化水素製造用触媒に接触させる。



WO 2012/091092 A1

明 細 書

発明の名称：

単環芳香族炭化水素製造用触媒および単環芳香族炭化水素の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、多環芳香族炭化水素を多く含む油から単環芳香族炭化水素を製造するための単環芳香族炭化水素製造用触媒および単環芳香族炭化水素の製造方法に関する。

本願は、2010年12月28日に、日本に出願された特願2010-294185号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 流動接触分解装置で生成する分解軽油であるライトサイクル油（以下、「LCO」という。）は、多環芳香族炭化水素を多く含み、軽油または重油として利用されていた。しかし、近年、LCOから、高オクタン価ガソリン基材や石油化学原料として利用でき、付加価値の高い炭素数6～8の単環芳香族炭化水素（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等）を得ることが検討されている。

例えば、特許文献1～3では、ゼオライト触媒を用いて、LCO等に多く含まれる多環芳香族炭化水素から単環芳香族炭化水素を製造する方法が提案されている。

しかしながら、特許文献1～3に記載の方法では、炭素数6～8の単環芳香族炭化水素の収率が十分に高いとは言えなかった。

[0003] 多環芳香族炭化水素を含む重質の原料油から単環芳香族炭化水素を製造する際には、触媒上に炭素質が多く析出し、活性低下が速いため、炭素質を除去する触媒再生を高頻度で行う必要がある。また、効率的に反応-触媒再生を繰り返すプロセスである循環流動床を採用する場合には、触媒再生温度を反応温度より高温にする必要があり、触媒の温度環境はより厳しくなる。

このような厳しい条件下において、触媒としてゼオライト触媒を用いる場

合には、触媒の水熱劣化が進行して経時的に反応活性が低下するため、触媒の水熱安定性の向上が求められる。しかし、特許文献1～3に記載のゼオライト触媒では、水熱安定性を向上させる対策が採られておらず、実用的な利用価値は著しく低いものであった。

[0004] 水熱安定性を向上させる方法としては、 $S i / A l$ 比が高いゼオライトを用いる方法、USY型ゼオライトのように予め触媒を水熱処理して安定化させる方法、ゼオライトにリンを添加する方法、ゼオライトに希土類金属を添加する方法、ゼオライト合成時の構造規定剤を改良する方法などが知られている。

これらのうち、リンの添加は、水熱安定性向上だけでなく、流動接触分解における炭素質析出抑制による選択性向上、バインダーの耐摩耗性向上などの効果も知られ、接触分解反応用の触媒に対してはしばしば適用されている。

ゼオライトにリンを添加した接触分解用の触媒については、例えば、特許文献4～6に開示されている。

すなわち、特許文献4には、リン、ガリウム、ゲルマニウム、スズが添加されたZSM-5を含む触媒を用いて、ナフサからオレフィンを製造する方法が開示されている。特許文献4では、リンを添加することにより、メタンや芳香族の生成を抑制してオレフィン生成の選択率を高め、しかも短い接触時間でも高い活性を確保して、オレフィンの収率を高めることを目的としている。

特許文献5には、ジルコニウムと希土類を含有するZSM-5にリンを担持した触媒とUSYゼオライト、REYゼオライト、カオリン、シリカおよびアルミナを含む触媒を用い、重質炭化水素からオレフィンを高い収率で製造する方法が開示されている。

特許文献6には、リンおよび遷移金属を担持したZSM-5を含有する触媒を用いて炭化水素を変換して、エチレン、プロピレンを高い収率で製造する方法が開示されている。

[0005] 上記のように、ゼオライトにリンを添加することについては特許文献4～6に開示されているが、いずれもオレフィン収率の向上が主たる目的であり、炭素数6～8の単環芳香族炭化水素を高い収率で製造することはできなかった。例えば、特許文献6の表2には、オレフィン（エチレン、プロピレン）およびBTX（ベンゼン、トルエン、キシレン）の収率が記載されているが、オレフィンの収率が40質量%であるのに対し、BTXの収率は6質量%程度と低いものであった。

したがって、多環芳香族炭化水素を含む原料油からの炭素数6～8の単環芳香族炭化水素を高い収率で製造し、しかも経時的な単環芳香族炭化水素の収率の低下を防止できる単環芳香族炭化水素製造用触媒は知られていないのが実情であった。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平3-2128号公報
特許文献2：特開平3-52993号公報
特許文献3：特開平3-26791号公報
特許文献4：特表2002-525380号公報
特許文献5：特開2007-190520号公報
特許文献6：特表2007-530266号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、多環芳香族炭化水素を含む原料油から高い収率で炭素数6～8の単環芳香族炭化水素を製造でき、しかも経時的な炭素数6～8の単環芳香族炭化水素の収率の低下を防止できる単環芳香族炭化水素製造用触媒および単環芳香族炭化水素の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] [1] 10容量%留出温度が140℃以上かつ90容量%留出温度が380

℃以下である原料油から炭素数6～8の単環芳香族炭化水素を製造するための芳香族炭化水素製造用触媒であって、

結晶性アルミノシリケートとリンとを含有し、前記結晶性アルミノシリケートに含まれるリンと、前記結晶性アルミノシリケートのアルミニウムとのモル比率（P/AI比）が0.1以上、1.0以下であることを特徴とする単環芳香族炭化水素製造用触媒。

[2] リン含有量が触媒重量に対して0.1～10質量%であることを特徴とする[1]に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒。

[3] 前記結晶性アルミノシリケートが、中細孔ゼオライトであることを特徴とする[1]または[2]に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒。

[4] 前記結晶性アルミノシリケートが、MFI型ゼオライトであることを特徴とする[1]から[3]のいずれか一項に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒。

[5] 10容量%留出温度が140℃以上かつ90容量%留出温度が380℃以下である原料油を、[1]から[4]のいずれか一項に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒に接触させることを特徴とする炭素数6～8の単環芳香族炭化水素の製造方法。

[6] 前記原料油が、流動接触分解装置で生成する分解軽油を含むことを特徴とする[5]に記載の炭素数6～8の単環芳香族炭化水素の製造方法。

[7] 流動床反応装置にて前記原料油を前記単環芳香族炭化水素製造用触媒に接触させることを特徴とする[5]または[6]に記載の炭素数6～8の単環芳香族炭化水素の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明の単環芳香族炭化水素製造用触媒および炭素数6～8の単環芳香族炭化水素の製造方法によれば、多環芳香族炭化水素を含む原料油から高い収率で炭素数6～8の単環芳香族炭化水素を製造でき、しかも経時的な炭素数6～8の単環芳香族炭化水素の収率の低下を防止できる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に本発明の、単環芳香族炭化水素製造用触媒および単環芳香族炭化水素の製造方法の一実施形態を示す。

[0011] (単環芳香族炭化水素製造用触媒)

本実施形態の単環芳香族炭化水素製造用触媒（以下、「触媒」と略す。）は、多環芳香族炭化水素および飽和炭化水素を含む原料油から炭素数6～8の単環芳香族炭化水素（以下、「単環芳香族炭化水素」と略す。）を製造するためのものであり、結晶性アルミノシリケートとリンとを含有する。

[0012] [結晶性アルミノシリケート]

結晶性アルミノシリケートとしては、特に限定されないが、例えば、ペンタシル型ゼオライト、中細孔ゼオライトが好ましい。中細孔ゼオライトとしては、MFI、MEL、TON、MTT、MRE、FER、AEL、EUOタイプの結晶構造のゼオライトがより好ましく、単環芳香族炭化水素の収率がより高くなることから、MFI型および／またはMEL型の結晶構造のゼオライトが特に好ましい。

MFI型、MEL型等のゼオライトは、The Structure Commission of the International Zeolite Associationにより公表された種類の公知ゼオライト構造型に属する (Atlas of Zeolite Structure Types, W. M. Meiyer and D. H. Olson (1978). Distributed by Polycrystal Book Service, Pittsburgh, PA, USA)。

触媒における結晶性アルミノシリケートの含有量は、触媒全体（触媒全重量）を100質量%とした際の10～95質量%が好ましく、20～80質量%がより好ましく、25～70質量%が特に好ましい。結晶性アルミノシリケートの含有量が10質量%以上かつ95質量%以下であれば、十分に高い触媒活性が得られる。

[0013] [リン]

結晶性アルミノシリケートに含有されるリンと結晶性アルミノシリケートに

含有されるアルミニウムとのモル比率（P/AI比）は0.1以上、1.0以下である。P/AI比が1.0を超えると、単環芳香族炭化水素の収率が低くなるので、P/AI比は1.0以下、好ましくは0.95以下、より好ましくは0.9以下である。

また、P/AI比が0.1未満の場合、定常状態での単環芳香族炭化水素の収率が低くなるため、P/AI比は0.1以上、好ましくは0.15以上、より好ましくは0.2以上である。

[0014] 本実施形態の触媒における結晶性アルミノシリケートに含まれるリンの含有量は、結晶性アルミノシリケートの総質量を100質量%とした場合、0.1～3.5質量%であることが好ましい。さらには、下限は0.2質量%以上がより好ましく、上限は3.0質量%以下であることがより好ましく、2.8質量%以下が特に好ましい。結晶性アルミノシリケートに担持されたリンの含有量が0.1質量%以上であることで、経時的な単環芳香族炭化水素の収率低下を防止でき、3.5質量%以下であることで、単環芳香族炭化水素の収率を高くできる。

なお、本実施形態の触媒におけるリンの含有量の上限値は、特許文献4～6に記載の触媒におけるリン含有量の上限値よりもかなり小さい。これは、本実施形態の触媒が適用される反応の原料油は多環芳香族炭化水素を多く含み、反応性が低いことが一つの要因と考えられる。本実施形態では、リン添加量を高くしすぎると、原料油がさらに反応しにくくなり、芳香族化活性が低下するため、単環芳香族炭化水素の収率の低下を招くことになる。一方、特許文献4～6での原料油（例えば、流動接触分解装置の原料油として用いられる減圧軽油等）は重質で、分子量が大きく、触媒に吸着されやすいため、LCO等の留分よりも分解されやすい。しかも、軽質オレフィンに分解することは容易であるため、リンを多量に担持して芳香族化活性が低下しても、大きな問題にはならない。

[0015] 本実施形態の触媒にリンを含有させる方法としては特に限定されないが、例えば、イオン交換法、含浸法等により、結晶性アルミノシリケートにリン

を担持する方法、ゼオライト合成時にリン化合物を含有させて結晶性アルミノシリケートの骨格内の一部をリンと置き換える方法、ゼオライト合成時にリンを含有した結晶促進剤を用いる方法、などが挙げられる。その際に用いるリン酸イオン含有水溶液は特に限定されないが、リン酸、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウムおよびその他の水溶性リン酸塩などを任意の濃度で水に溶解させて調製したものを好ましく使用できる。

[0016] 本実施形態の触媒は、上記のようにリンを含む結晶性アルミノシリケートを焼成（焼成温度300～900℃）することにより得られる。

[0017] [形状]

本実施形態の触媒は、反応形式に応じて、例えば、粉末状、粒状、ペレット状等にされる。

例えば、流動床の場合には粉末状にされ、固定床の場合には粒状またはペレット状にされる。流動床で用いる触媒の平均粒子径は30～180 μm が好ましく、50～100 μm がより好ましい。また、流動床で用いる触媒のかさ密度は0.4～1.8g/ccが好ましく、0.5～1.0g/ccがより好ましい。

なお、平均粒子径はふるいによる分級によって得た粒径分布において50質量%となる粒径を表し、かさ密度はJIS規格R9301-2-3の方法により測定した値である。

粒状またはペレット状の触媒を得る場合には、必要に応じて、結晶性アルミノシリケートまたは触媒にバインダー等として不活性な酸化物を配合した後、各種成型機を用いて成型すればよい。前記不活性な酸化物としては、例えばシリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、あるいは、それらの混合物などが挙げられる。

[0018] 本実施形態の触媒がバインダー等の無機酸化物を含有する場合、バインダー等としてリンを含むものを用いても構わない。バインダー等の無機酸化物としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、あるいは、それらの混合物等が挙げられる。触媒がバインダー等の無機酸化物を含有する場合、

触媒全重量に対して、バインダーは10～80質量%であることが好ましく、25～75質量%であることがより好ましい。

また、触媒がバインダー等の無機酸化物を含有する場合、バインダー等と結晶性アルミノシリケートを混合した後に、リンを添加して触媒を製造してもよい。

触媒がバインダー等の無機酸化物を含有する場合、リン含有量は触媒全重量に対して0.1～10質量%であることが好ましく、さらには、下限は0.5質量%以上がより好ましく、上限は9質量%以下であることがより好ましく、8質量%以下が特に好ましい。触媒全重量に対するリンの含有量が0.1質量%以上であることで、経時的な単環芳香族炭化水素の収率低下を防止でき、10質量%以下であることで、単環芳香族炭化水素の収率を高くできる。

[0019] (単環芳香族炭化水素の製造方法)

本実施形態の単環芳香族炭化水素の製造方法は、原料油を上記触媒に接触させて、反応させる方法である。

本反応は、原料油と触媒の酸点とを接触させることにより、分解、脱水素、環化、水素移行等の様々な反応を起こさせ、多環芳香族炭化水素を開環させて単環芳香族炭化水素に転換する方法である。

[0020] [原料油]

本実施形態で使用される原料油は、10容量%留出温度が140℃以上かつ90容量%留出温度が380℃以下の油である。10容量%留出温度が140℃未満の油では、軽質のものからBTXを製造することになり、本実施形態の主旨にそぐわなくなるため、140℃以上が好ましく、150℃以上がより好ましい。また、原料油の90容量%留出温度が380℃を超える原料油を用いた場合も、触媒上へのコーク堆積量が増大して、触媒活性の急激な低下を引き起こす傾向にあるため、原料油の90容量%留出温度は380℃以下が好ましく、360℃以下がより好ましい。

なお、ここでいう10容量%留出温度、90容量%留出温度、終点は、J

IS K 2 2 5 4 「石油製品－蒸留試験方法」に準拠して測定される値である。

10容量%留出温度が140℃以上かつ90容量%留出温度が380℃以下の原料油としては、例えば、流動接触分解装置で生成する分解軽油（LCO）、石炭液化油、重質油水素化分解精製油、直留灯油、直留軽油、コーカー灯油、コーカー軽油およびオイルサンド水素化分解精製油などが挙げられ、流動接触分解装置で生成する分解軽油（LCO）を含むことがより好ましい。

また、原料油中に多環芳香族炭化水素が多く含まれると炭素数6～8の単環芳香族炭化水素収率が低下するため、原料油中の多環芳香族炭化水素の含有量（多環芳香族分）は50容量%以下が好ましく、30容量%以下であることがより好ましい。

なお、ここでいう多環芳香族分とは、JPI-5S-49「石油製品－炭化水素タイプ試験方法－高速液体クロマトグラフ法」に準拠して測定される2環芳香族炭化水素含有量（2環芳香族分）および、3環以上の芳香族炭化水素含有量（3環以上の芳香族分）の合計値を意味する。

[0021] [反応形式]

原料油を触媒と接触、反応させる際の反応形式としては、固定床、移動床、流動床等が挙げられる。本実施形態においては、重質分を原料とするため、触媒に付着したコーク分を連続的に除去可能で、かつ、安定的に反応を行うことができる流動床が好ましく、反応器と再生器との間を触媒が循環し、連続的に反応－再生を繰り返すことができる、連続再生式流動床が特に好ましい。触媒と接触する際の原料油は、気相状態であることが好ましい。

また、原料は、必要に応じてガスによって希釈してもよい。また、未反応原料が生じた場合は必要に応じてリサイクルしてもよい。

[0022] [反応温度]

原料油を触媒と接触、反応させる際の反応温度は、特に制限されないが、350～700℃が好ましい。下限は、十分な反応活性が得られることから

、450℃以上がより好ましい。一方、上限は、エネルギー的に有利である上に、容易に触媒を再生できるため、650℃以下がより好ましい。

[0023] [反応圧力]

原料油を触媒と接触、反応させる際の反応圧力は、1.5 MPa G以下とすることが好ましく、1.0 MPa G以下とすることがより好ましい。反応圧力が1.5 MPa G以下であれば、軽質ガスの副生を防止できる上に、反応装置の耐圧性を低くできる。反応圧力の下限值は特に限定されないが、コストなどの観点から常圧以上が好ましい。

[0024] [接触時間]

原料油と触媒との接触時間は、実質的に所望する反応が進行すれば特に制限はされないが、例えば、触媒上のガス通過時間で1～300秒が好ましく、さらに下限は5秒以上、上限は150秒以下がより好ましい。接触時間が1秒以上であれば、確実に反応させることができ、接触時間が300秒以下であれば、コーキング等による触媒への炭素質の蓄積を抑制できる。または分解による軽質ガスの発生量を抑制できる。

[0025] 本実施形態の単環芳香族炭化水素の製造方法では、原料油と触媒の酸点とを接触させることにより、分解、脱水素、環化、水素移行等の様々な反応を起こさせ、多環芳香族炭化水素を開環させて単環芳香族炭化水素を得る。

本実施形態では、単環芳香族炭化水素の収率が15質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、25質量%以上であることがさらに好ましい。単環芳香族炭化水素の収率が15質量%未満であると生成物中の目的物濃度が低く、回収効率が低下するので好ましくない。

[0026] 以上説明した本実施形態の製造方法では、上述した触媒を用いるため、高い収率で単環芳香族炭化水素を製造でき、しかも経時的な単環芳香族炭化水素の収率の低下を防止できる。

実施例

[0027] 以下、実施例および比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、

本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0028] (実施例1)

硅酸ナトリウム (Jケイ酸ソーダ3号、 SiO_2 : 28~30質量%、 Na : 9~10質量%、残部水、日本化学工業 (株) 製) の1706.1gおよび水の2227.5gからなる溶液 (A) と、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \sim 18 \text{H}_2\text{O}$ (試薬特級、和光純薬工業 (株) 製) の64.2g、テトラプロピルアンモニウムブロマイドの369.2g、 H_2SO_4 (97質量%) の152.1g、 NaCl の326.6gおよび水の2975.7gからなる溶液 (B) をそれぞれ調製した。

[0029] 次いで、溶液 (A) を室温で攪拌しながら、溶液 (A) に溶液 (B) を徐々に加えた。

得られた混合物をミキサーで15分間激しく攪拌し、ゲルを解砕して乳状の均質微細な状態にした。

次いで、この混合物をステンレス製のオートクレーブに入れ、温度: 165°C、時間: 72時間、攪拌速度: 100rpmの条件で、自己圧力下に結晶化操作を行った。結晶化操作の終了後、生成物を濾過して固体生成物を回収し、約5リットルの脱イオン水を用いて洗浄と濾過を5回繰り返した。濾別して得られた固形物を120°Cで乾燥し、さらに空気流通下、550°Cで3時間焼成した。

[0030] 得られた焼成物は、X線回析分析 (機種名: Rigaku RINT-2500V) の結果、MFI構造を有するものであることが確認された。また、蛍光X線分析 (機種名: Rigaku ZSX101e) による、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比 (モル比) は、64.8であった。また、この結果から計算された格子骨格中に含まれるアルミニウム元素は1.32質量%であった。

得られた焼成物の1g当り5mLの割合で30質量%硝酸アンモニウム水溶液を加え、100°Cで2時間加熱、攪拌した後、濾過、水洗した。この操作を4回繰り返した後、120°Cで3時間乾燥して、アンモニウム型結晶性アルミノシリケートを得た。その後、780°Cで3時間焼成を行い、プロト

ン型結晶性アルミノシリケートを得た。

[0031] 次いで、得られたプロトン型結晶性アルミノシリケート30gに、0.2質量%のリン（触媒全重量を100質量%とした値）が含まれるようにリン酸水素二アンモニウム水溶液30gを含浸させ、120℃で乾燥させた。その後、空気流通下、780℃で3時間焼成して、結晶性アルミノシリケートとリンとを含有する触媒を得た。

また、得られた触媒は、結晶性アルミノシリケートに含まれるリンと、結晶性アルミノシリケートのアルミニウムとのモル比率（P/A比）が0.14であり、触媒全重量に対するリン含有量は0.2質量%であった。

[0032] 得られた触媒に39.2MPa（400kgf）の圧力をかけて打錠成型し、粗粉碎して20～28メッシュのサイズに揃えて、粒状体の触媒1（以下、「粒状化触媒1」という。）を得た。

[0033]（実施例2）

プロトン型結晶性アルミノシリケート30gに、0.7質量%のリン（触媒全重量を100質量%とした値）が含まれるようにリン酸水素二アンモニウム水溶液の濃度を調製し、該水溶液30gを含浸させたこと以外は実施例1と同様にして、粒状体の触媒2（以下、「粒状化触媒2」という。）を得た。

また、得られた触媒は、結晶性アルミノシリケートに含まれるリンと、結晶性アルミノシリケートのアルミニウムとのモル比率（P/A比）が0.50であり、触媒全重量に対するリン含有量は0.7質量%であった。

[0034]（実施例3）

プロトン型結晶性アルミノシリケート30gに、1.2質量%のリン（触媒全重量を100質量%とした値）が含まれるようにリン酸水溶液の濃度を調製し、該水溶液30gを含浸させたこと以外は実施例1と同様にして、粒状体の触媒3（以下、「粒状化触媒3」という。）を得た。

また、得られた触媒は、結晶性アルミノシリケートに含まれるリンと、結晶性アルミノシリケートのアルミニウムとのモル比率（P/A比）が0.

86であり、触媒全重量に対するリン含有量は1.2質量%であった。

[0035] (実施例4)

フュームドシリカ18gに、16.2質量%のリンが含有されるようにリン酸水素ニアンモニウム水溶液30gを含浸させ、120℃で乾燥させた。その後、空気流通下、780℃で3時間焼成して、リンを含有するフュームドシリカを得た。リンを含有するフュームドシリカ18gと実施例2で調製した触媒2:12gとを混合し、得られた触媒に39.2MPa(400kgf)の圧力をかけて打錠成型し、粗粉碎して20~28メッシュのサイズに揃えて、粒状体の触媒4(以下、「粒状化触媒4」という。)を得た。

また、得られた触媒は、結晶性アルミノシリケートに含まれるリンと、結晶性アルミノシリケートのアルミニウムとのモル比率(P/AI比)が0.50であり、触媒全重量に対するリン含有量は10質量%であった。

[0036] (実施例5)

希硫酸に硅酸ナトリウム(Jケイ酸ソーダ3号、SiO₂:28~30質量%、Na:9~10質量%、残部水、日本化学工業(株)製)106gと純水の混合溶液を滴下し、シリカゾル水溶液(SiO₂濃度10.2%)を調製した。一方、実施例2で調製した結晶性アルミノシリケートとリンとを含有する触媒2:20.4gに蒸留水を加え、ゼオライトスラリーを調製した。上記のゼオライトスラリーとシリカゾル水溶液300gを混合し、調製したスラリーを250℃で噴霧乾燥し、球形触媒を得た。その後、600℃で3時間焼成し、平均粒子径が84μm、かさ密度が0.74g/ccある粉末状の触媒5(以下、「粉末状触媒5」という。)を得た。

また、得られた触媒は、結晶性アルミノシリケートに含まれるリンと、結晶性アルミノシリケートのアルミニウムとのモル比率(P/AI比)が0.50であり、触媒全重量に対するリン含有量は0.28質量%であった。

[0037] (比較例1)

プロトン型結晶性アルミノシリケート30gに、2.0質量%のリン(触媒全重量を100質量%とした値)が含まれるようにリン酸水素ニアンモニ

ウム水溶液の濃度を調製し、該水溶液 30 g を含浸させたこと以外は実施例 1 と同様にして、粒状体の触媒 6 (以下、「粒状化触媒 6」という。)を得た。

また、得られた触媒は、結晶性アルミノシリケートに含まれるリンと、結晶性アルミノシリケートのアルミニウムとのモル比率 (P/A 比) が 1.43 であり、触媒全重量に対するリン含有量は 2.0 質量%であった。

[0038] (比較例 2)

プロトン型結晶性アルミノシリケートをそのまま用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、粒状体の触媒 7 (以下、「粒状化触媒 7」という。)を得た。

[0039] 得られた粒状化触媒の反応初期の触媒活性および水熱劣化後の触媒活性を、以下のように評価した。

[0040] [反応初期の触媒活性の評価：評価 1]

粒状化触媒 1~4、6、及び 7 (10 ml) を反応器に充填した流通式反応装置を用い、反応温度：550℃、反応圧力：0 MPa G の条件で、表 1 の性状を有する原料油を粒状化触媒と接触、反応させた。その際、原料油と粒状化触媒との接触時間が 7 秒となるように希釈剤として窒素を導入した。

この条件にて 30 分反応させて、炭素数 6~8 の単環芳香族炭化水素を製造し、反応装置に直結された FID ガスクロマトグラフにより生成物の組成分析を行って、反応初期の触媒活性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

なお、表 2 中の生成物中の重質分とは炭素数 6~8 の単環芳香族炭化水素以外で炭素数 6 以上の炭化水素を、軽質ナフサとは炭素数 5~6 の炭化水素を、液化石油ガスとは炭素数 3~4 の炭化水素を、分解ガスとは炭素数 2 以下の炭化水素を意味する。

[0041] [水熱劣化後の触媒活性の評価：評価 2]

粒状化触媒 1~4、7 を、各々、処理温度 650℃、処理時間 6 時間、水蒸気 100 質量%の環境下で水熱処理することにより、擬似的に水熱劣化させた擬似劣化触媒 1~4、7 を作製した。

粒状化触媒 1～4、7 の代わりに擬似劣化触媒 1～4、7 を各々用いた以外は評価 1 と同様に、原料油を反応させ、得られた生成物の組成分析を行って水熱劣化後の触媒活性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

[0042] [反応初期の単環芳香族炭化水素収率の測定：評価 3]

粉末状触媒 5 (400 g) を反応器に充填した流通式反応装置を用い、反応温度：550℃、反応圧力：0.1 MPa G の条件で、表 1 の性状を有する原料油を粉末状触媒 5 と接触、反応させた。その際、直径 60 mm である反応管に粉末状触媒を充填した。原料油と粉末状触媒との接触時間が 10 秒となるように希釈剤として窒素を導入した。

この条件にて 10 分反応させて、炭素数 6～8 の単環芳香族炭化水素を製造し、反応装置に直結された FID ガスクロマトグラフにより生成物の組成分析を行って、反応初期の触媒活性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

なお、表 2 中の生成物中の重質分とは炭素数 6～8 の単環芳香族炭化水素以外で炭素数 6 以上の炭化水素を、軽質ナフサとは炭素数 5～6 の炭化水素を、液化石油ガスとは炭素数 3～4 の炭化水素を、分解ガスとは炭素数 2 以下の炭化水素を意味する。

[0043] [水熱劣化後の触媒活性の評価：評価 4]

粉末状触媒 5 を、処理温度 650℃、処理時間 6 時間、水蒸気 100 質量 % の環境下で水熱処理することにより、擬似的に水熱劣化させた擬似劣化触媒 5 を作製した。

粉末状触媒 5 の代わりに擬似劣化触媒 5 を用いた以外は評価 3 と同様に、原料油を反応させ、得られた生成物の組成分析を行って水熱劣化後の触媒活性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

[0044] [触媒劣化]

反応初期の触媒活性評価(評価 1 または評価 3)における炭素数 6～8 の単環芳香族炭化水素量(質量%)に対する、水熱劣化後の触媒活性評価(評価 2 または評価 4)における炭素数 6～8 の単環芳香族炭化水素量(質量%) ([評価 2 (または 4) における炭素数 6～8 の単環芳香族炭化水素量(質

量%)] / [評価1 (または3) における炭素数6~8の単環芳香族炭化水素量 (質量%)]) の値を算出し、触媒劣化の度合いを求めた。結果を表2に併記する。なお、この値が大きいほど、触媒劣化が起こりにくいことを意味する。また、炭素数6~8の単環芳香族炭化水素量は単環芳香族炭化水素量と略す場合もある。

[0045] [表1]

原料性状				分析法
密度 (測定温度15°C)		g/cm ³	0.908	JIS K 2249
動粘度 (測定温度30°C)		mm ² /s	3.645	JIS K 2283
蒸留性状	初留点	°C	177.5	JIS K2254
	10 容量%留出温度	°C	226.5	
	50 容量%留出温度	°C	276.0	
	90 容量%留出温度	°C	350.0	
	終点	°C	377.0	
組成分析	飽和分	容量%	34	JPI-5S-49
	オレフィン分	容量%	8	
	全芳香族分	容量%	58	
	1環芳香族分	容量%	23	
	2環芳香族分	容量%	26	
	3環以上の芳香族分	容量%	9	

[0046]

[表2]

触媒粒状体の調製方法	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		比較例1		比較例2	
	評価1	評価2	評価1	評価2	評価1	評価2	評価1	評価2	評価3	評価4	評価1	評価2	評価1	評価2
結晶性アルミノシケートに含まれるリン/結晶性アルミノシケートのアルミニウム(P/A比) (モル比率)	0.14		0.50		0.86		0.50		0.50		1.43		0.0	
触媒重量に対するリン含有量 (質量%)	0.2		0.7		1.2		10		0.28		2.0		0.0	
触媒	粒状化触媒1	擬似劣化触媒1	粒状化触媒2	擬似劣化触媒2	粒状化触媒3	擬似劣化触媒3	粒状化触媒4	擬似劣化触媒4	粉末状化触媒5	擬似劣化触媒5	粒状化触媒6	—	粒状化触媒7	擬似劣化触媒7
	46	53	47	50	52	52	50	53	48	50	58	—	46	62
生成量 (質量%)	重質分	39	34	30	22	23	23	22	31	28	5	—	38	10
	炭素数6~8の単環芳香族炭化水素	1	1	1	1	2	1	1	1	1	6	—	1	4
	軽質ナフサ	4	9	8	8	14	13	15	9	10	21	—	5	15
	液化石油ガス	8	9	9	9	11	11	11	11	11	10	—	9	9
水素	1	1	1	1	0	0	1	1	1	1	0	—	1	0
評価2(または4)における単環芳香族炭化水素量(質量%) / 評価1(または3)における単環芳香族炭化水素量(質量%)	0.69		0.90		1.06		0.96		0.90		—		0.26	

[0047] [結果]

粒状化触媒 1～4 および粉末状触媒 5 を用いた実施例 1～5 は、反応初期における炭素数 6～8 の単環芳香族炭化水素生成量が、各々、39 質量%、34 質量%、22 質量%、23 質量%、31 質量%であり、水熱劣化後の炭素数 6～8 の単環芳香族炭化水素生成量が、各々、27 質量%、30 質量%、23 質量%、22 質量%、28 質量%であり、触媒劣化の度合い（〔評価 2（または 4）における単環芳香族炭化水素量（質量%）〕 / 〔評価 1（または 3）における単環芳香族炭化水素量（質量%）〕）は、各々、0.69、0.90、1.06、0.96、0.90 となった。

粒状化触媒 1～4 および粉末状触媒 5 を用いた実施例 1～5 は、反応初期の触媒活性および水熱劣化後の触媒活性のいずれも良好で、本願の目的とする炭素数 6～8 の単環芳香族炭化水素を反応初期においても、水熱劣化後においても収率よく得られることが分かった。

一方、P/AI 比が大きい粒状化触媒 6 を用いた比較例 1 は、反応初期における炭素数 6～8 の単環芳香族炭化水素生成量が、5 質量%となり、多量のリンを添加すると、反応初期においても生成物中の炭素数 6～8 の単環芳香族炭化水素の収率が著しく低下することが分かった。

P/AI 比が 0 である粒状化触媒 7 を用いた比較例 2 は、反応初期における炭素数 6～8 の単環芳香族炭化水素生成量が 38 質量%、水熱劣化後の炭素数 6～8 の単環芳香族炭化水素生成量が 10 質量%、触媒劣化の度合い（〔評価 2 における単環芳香族炭化水素量（質量%）〕 / 〔評価 1 における単環芳香族炭化水素量（質量%）〕）は 0.26 となり、リンを含有しない触媒を用いると、反応初期における炭素数 6～8 の単環芳香族炭化水素の収率は良好であるが、水熱劣化後の収率が低下し、触媒劣化が著しく、実用的でないことが分かった。

[0048] 以上、本発明の好ましい実施形態を説明したが、本発明は上記の実施形態に限定されることはない。本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、構成の付加、省略、置換、およびその他の変更が可能である。本発明は前述した説明によ

って限定されることはなく、添付のクレームの範囲によってのみ限定される

。

請求の範囲

- [請求項1] 10容量%留出温度が140℃以上かつ90容量%留出温度が380℃以下である原料油から炭素数6～8の単環芳香族炭化水素を製造するための芳香族炭化水素製造用触媒であって、
結晶性アルミノシリケートとリンとを含有し、前記結晶性アルミノシリケートに含まれるリンと、前記結晶性アルミノシリケートのアルミニウムとのモル比率（P/AI比）が0.1以上、1.0以下であることを特徴とする単環芳香族炭化水素製造用触媒。
- [請求項2] リン含有量が触媒重量に対して0.1～10質量%であることを特徴とする請求項1に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒。
- [請求項3] 前記結晶性アルミノシリケートが、中細孔ゼオライトであることを特徴とする請求項1または2に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒。
- [請求項4] 前記結晶性アルミノシリケートが、MFI型ゼオライトであることを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒。
- [請求項5] 10容量%留出温度が140℃以上かつ90容量%留出温度が380℃以下である原料油を、請求項1から4のいずれか一項に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒に接触させることを特徴とする炭素数6～8の単環芳香族炭化水素の製造方法。
- [請求項6] 前記原料油が、流動接触分解装置で生成する分解軽油を含むことを特徴とする請求項5に記載の炭素数6～8の単環芳香族炭化水素の製造方法。
- [請求項7] 流動床反応装置にて前記原料油を前記単環芳香族炭化水素製造用触媒に接触させることを特徴とする請求項5または6に記載の炭素数6～8の単環芳香族炭化水素の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/080390

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J29/40(2006.01)i, C07C4/06(2006.01)i, C07C15/04(2006.01)i, C07C15/06(2006.01)i, C07C15/067(2006.01)i, C10G11/05(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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)

B01J21/00-38/74, C07C1/00-409/44, C10G1/00-99/00, C07B61/00

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/109897 A1 (Nippon Oil Corp.), 30 September 2010 (30.09.2010), claim 1; paragraphs [0006], [0010], [0012], [0013], [0026] to [0028], [0032], [0034]; catalyst preparation examples 3, 5; examples 5, 7; comparative examples 6, 10 (Family: none)	1-7
A	JP 11-035496 A (Mobil Oil Corp.), 09 February 1999 (09.02.1999), entire text & US 5685972 A & EP 0893487 A1 & CA 2210930 A1	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
23 February, 2012 (23.02.12)Date of mailing of the international search report
06 March, 2012 (06.03.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/080390

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 03-026791 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 05 February 1991 (05.02.1991), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 03-052993 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 07 March 1991 (07.03.1991), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 03-002128 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 08 January 1991 (08.01.1991), entire text (Family: none)	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/080390

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 is not considered to be novel in the light of the invention disclosed in WO 2010/109897 A1 (Nippon Oil Corp.), 30 September 2010 (30.09.2010), and does not have a special technical feature.

Among the inventions of claims 1-7, the inventions of claims 1-4 are relevant to a main invention group.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J29/40(2006.01)i, C07C4/06(2006.01)i, C07C15/04(2006.01)i, C07C15/06(2006.01)i, C07C15/067(2006.01)i, C10G11/05(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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. B01J21/00-38/74, C07C1/00-409/44, C10G1/00-99/00, C07B61/00

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	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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)

JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

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
X	WO 2010/109897 A1 (新日本石油株式会社) 2010.09.30, 請求項 1, 段落[0006], [0010], [0012], [0013], [0026]-[0028], [0032], [0034], 触媒調製例 3, 5, 実施例 5, 7, 比較例 6, 10 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 11-035496 A (モービル・オイル・コーポレーション) 1999.02.09, 全文 & US 5685972 A & EP 0893487 A1 & CA 2210930 A1	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
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.02.2012

国際調査報告の発送日

06.03.2012

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)	4G	3836
田澤 俊樹		
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	JP 03-026791 A (出光興産株式会社) 1991.02.05, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 03-052993 A (出光興産株式会社) 1991.03.07, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 03-002128 A (出光興産株式会社) 1991.01.08, 全文 (ファミリーなし)	1-7

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、文献 WO 2010/109897 A1（新日本石油株式会社）2010.09.30 に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有さない。

そして、請求項1-7に係る発明のうち、主発明は請求項1-4に係る発明である。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。