(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
2019年8月8日(08.08.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/150647 A1

(51) 国際特許分類:
C10G 45/08 (2006.01) *C10G 45/06* (2006.01)
B01J 23/883 (2006.01) *C10G 45/10* (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/035149

(22) 国際出願日： 2018年9月21日(21.09.2018)

(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 2018-014496 2018年1月31日(31.01.2018) JP

(71) 出願人: ＪＸＴＧエネルギー株式会社 **(JXTG NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION)** [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目１番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小坏 陽介 **(KOAKUTSU Yosuke)**; 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目１番２号 ＪＸＴＧエネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 松下 康一 **(MATSUSHITA Koichi)**; 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目１番２号 ＪＸＴＧエネルギー株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹，外 **(HASEGAWA Yoshiki et al.)**; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号丸の内 ＭＹ ＰＬＡＺＡ（明治安田生命ビル） ９階 創英国際特許法律事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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).

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING HYDROCARBON OIL

(54) 発明の名称： 炭化水素油の製造方法

(57) **Abstract:** The method for producing hydrocarbon oil is provided with a step for removing the sulfur fraction and metal fraction in a feedstock oil by bringing the feedstock oil into contact with a catalyst in the presence of hydrogen gas; the catalyst has a porous support, a first active metal supported by the support, and a second active metal supported by the support; the total volume of pores having a pore diameter of 2 nm to less than 12 nm among all of the pores formed in the catalyst is 0.15 to 0.28 mL/g; the total volume of pores having a pore diameter of 12 nm to less than 16 nm among all of the pores formed in the catalyst is 0.28 to 0.45 mL/g; the first active metal is at least one type selected from the group consisting of chromium, molybdenum, and tungsten; and the second active metal is at least two types selected from the group consisting of cobalt, rhodium, iridium, nickel, palladium, and platinum.

(57) 要約：炭化水素油の製造方法は、原料油を水素ガスの存在下で触媒に接触させることにより、原料油中の硫黄分及び金属分を除去する工程を備え、触媒は、多孔質の担体と、担体に担持されている第１活性金属と、担体に担持されている第２活性金属とを有し、触媒に形成されている全細孔のうち細孔直径が２ｎｍ以上１２ｎｍ未満である細孔の容積の合計が０．１５ｍＬ／ｇ以上０．２８ｍＬ／ｇ以下で、触媒に形成されている全細孔のうち細孔直径が１２ｎｍ以上１６ｎｍ未満である細孔の容積の合計が０．２８ｍＬ／ｇ以上０．４５ｍＬ／ｇ以下で、第１活性金属がクロム、モリブデン及びタングステンからなる群より選ばれる少なくとも一種で、第２活性金属がコバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム及び白金からなる群より選ばれる少なくとも二種である。

WO 2019/150647 A1

［続葉有］

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 炭化水素油の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、炭化水素油の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 一般的に、原料油の水素化精製は、脱メタル工程と、これに続く脱硫工程と、を備える。脱メタル工程では、原料油を水素ガスの存在下で脱メタル触媒に接触させて水素化することにより、脱硫触媒を劣化させる金属分（触媒毒）を原料油から除去する。脱硫工程では、脱メタル工程後の原料油を水素ガスの存在下で脱硫触媒に接触させて水素化することにより、原料油中の硫黄分を除去する（下記特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０００－２３７５８７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、脱メタル活性及び脱硫活性に優れた触媒を用いた炭化水素油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

[0005] 本発明の一側面に係る炭化水素油の製造方法は、原料油を水素ガスの存在下で触媒に接触させることにより、原料油中の硫黄分及び金属分を除去する工程を備え、触媒は、多孔質の担体と、担体に担持されている第１活性金属と、担体に担持されている第２活性金属と、を有し、触媒に形成されている全細孔のうち、細孔直径が２ｎｍ以上１２ｎｍ未満である細孔の容積の合計が、０．１５ｍＬ／ｇ以上０．２８ｍＬ／ｇ以下であり、触媒に形成されている全細孔のうち、細孔直径が１２ｎｍ以上１６ｎｍ未満である細孔の容積の合計が、０．２８ｍＬ／ｇ以上０．４５ｍＬ／ｇ以下であり、第１活性金

属が、クロム、モリブデン及びタングステンからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属であり、第２活性金属が、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム及び白金からなる群より選ばれる少なくとも二種の金属である。本発明の一側面に係る上記炭化水素油の製造方法では、触媒の全細孔の容積の合計が、０．６０ｍＬ／ｇ以上であってよい。

[0006] 本発明の一側面に係る上記炭化水素油の製造方法では、第１活性金属が、モリブデンであってよく、第２活性金属が、コバルト及びニッケルであってよい。

[0007] 本発明の一側面に係る上記炭化水素油の製造方法では、触媒におけるリンの含有量が、触媒の全質量を基準として、元素換算で、０．１質量％未満であってよい。

[0008] 本発明の一側面に係る上記炭化水素油の製造方法では、触媒における脱ニッケル活性が、触媒における脱バナジウム活性よりも高くてよい。

[0009] 本発明の一側面に係る上記炭化水素油の製造方法では、触媒の比表面積が、１８０～２３０m^2／ｇであってよい。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、脱メタル活性及び脱硫活性に優れた触媒を用いた炭化水素油の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は下記実施形態に限られるものではない。

[0012] 本実施形態に係る炭化水素油の製造方法は、脱メタル工程及び脱硫工程を備える。脱メタル工程では、本実施形態に係る触媒（脱メタル触媒）を用いる。脱メタル工程では、原料油（Ｆｅｅｄ）を水素ガスの存在下で脱メタル触媒に接触させることにより、原料油中の金属分が除去される。脱メタル工程では、原料油を水素ガスの存在下で脱メタル触媒に接触させることにより、原料油中の金属分のみならず硫黄分も除去される。脱硫工程では、脱メタル触媒とは別の触媒（脱硫触媒）を用いる。脱硫工程では、脱メタル触媒と

接触した後の原料油（脱メタル油）を水素ガスの存在下で脱硫触媒に接触させることにより、脱メタル油中の硫黄分が除去される。

[0013] 原料油は、金属分及び硫黄分を含むものであればよく、特に限定されない。原料油は、例えば、常圧残油（Ａｔｍｏｓｐｈｅｒｉｃ　Ｒｅｓｉｄｕｅ）、減圧残油（Ｖａｃｕｕｍ　Ｒｅｓｉｄｕｅ）又は脱れき油（ＤｅＡｓｐｈａｌｔｅｄ　Ｏｉｌ）であってよい。原料油は、原油（Ｃｒｕｄｅ　Ｏｉｌ）から得てよい。原油は、例えば、石油系の原油、オイルサンド由来の合成原油又はビチューメン改質油であってよい。原油の常圧蒸留により、常圧残油（底塔油）が得られる。常圧残油は、例えば、沸点が３４３℃以上である留分の含有率が８０質量％以上である重質油である。この常圧残油の減圧蒸留により、減圧軽油及び減圧残油が得られる。減圧残油は、例えば、沸点が５５０℃以上である留分の含有率が７０質量％以上である重質油である。原油の種類は特に限定されない。減圧残油の溶剤脱れきにより、脱れき油が得られる。脱れき油は、溶剤脱れきにより、減圧残油を溶剤で抽出した留分である。換言すれば、脱れき油は、溶剤抽出により減圧残油からアスファルテンを除去することにより得られる留分である。溶剤脱れきに用いる溶剤としては、炭素数が３～６である鎖状飽和炭化水素を用いればよい。溶剤は、例えば、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン又はノルマルヘキサンであってよい。これらの溶剤の一種又は複数種を溶剤として用いればよい。以下では、脱メタル触媒に接触させる原料油として、中東系原油から得た常圧残油を用いる場合について説明する。中東系原油から得た常圧残油は、多量の金属分及び硫黄分を含む。以下では、中東系原油から得た常圧残油を、「中東系原料油」と表記する。以下に記載の本実施形態に係る作用効果は、中東系原料油以外の原料油を用いた場合にも得られるものである。

[0014] 原料油中の金属分は、例えば、金属単体であっても、金属と炭化水素とを含む物質であってもよい。以下では、金属と炭化水素とを含む金属分を「含メタル化合物」と記載する場合がある。金属は、例えば、バナジウム又はニ

ッケルである。含メタル化合物の構造は特に限定されない。例えば、含メタル化合物では、炭化水素と金属とが化学結合（例えば配位結合）を形成していてもよい。含メタル化合物では、炭化水素が微粒子状の金属を被覆していてもよい。炭化水素は、特に限定されないが、例えば、鎖状炭化水素若しくはその異性体、環状炭化水素、ヘテロ環式化合物、又は芳香族炭化水素等であればよい。ヘテロ環式化合物は、例えば、ポルフィリンであってよい。含メタル化合物は、例えば、金属ポルフィリン錯体であってよい。

[0015] 中東系原料油を水素ガスの存在下で脱メタル触媒に接触させると、含メタル化合物中の炭化水素が水素化により分解され、金属が炭化水素から分離する。その結果、金属と脱メタル触媒の活性点とが接触し易くなる。炭化水素の水素化により含メタル化合物から分離した金属は、脱メタル触媒に形成されている無数の細孔内に取り込まれる。活性点では、例えば、金属の硫化により、ＮｉＳ又はV_2S_5等の金属硫化物が生成する。脱メタル触媒は予め硫化されてよい。脱メタル触媒の硫化によって活性点に結合した硫黄が、脱メタル工程において、含メタル化合物に由来する金属分と反応して、金属硫化物が生成してよい。原料油に由来する硫黄分が、含メタル化合物に由来する金属分と反応して、金属硫化物が生成してもよい。

[0016] 本実施形態に係る脱メタル触媒は、多孔質の担体と、担体に担持されている第１活性金属と、担体に担持されている第２活性金属と、を有する。脱メタル触媒に形成されている全細孔のうち、細孔直径が２ｎｍ以上１２ｎｍ未満である細孔の容積の合計は、０．１５ｍＬ／ｇ以上０．２８ｍＬ／ｇ以下である。脱メタル触媒に形成されている全細孔のうち、細孔直径が１２ｎｍ以上１６ｎｍ未満である細孔の容積の合計は、０．２８ｍＬ／ｇ以上０．４５ｍＬ／ｇ以下である。第１活性金属は、クロム、モリブデン及びタングステンからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属である。第２活性金属は、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム及び白金からなる群より選ばれる少なくとも二種の金属である。脱メタル触媒の全細孔の容積の合計（全細孔容積ＰＶ）は、０．６０ｍＬ／ｇ以上であってよい。脱メ

タル触媒の全細孔の容積の合計の上限は、特に限定されない。例えば、脱メタル触媒の全細孔の容積の合計は、０．６０ｍＬ／ｇ以上０．７７ｍＬ／ｇ以下であってよい。全細孔の容積の合計とは、脱メタル触媒に形成されている、細孔直径が２～６０ｎｍである細孔の容積の合計であってよい。各細孔直径を有する細孔容積、及び各細孔直径の範囲における細孔容積の合計は、触媒の細孔容積分布に基づいて求められる。細孔容積分布は、窒素吸着法によって測定される。細孔直径の上限値及び下限値は、窒素吸着法による測定の限界値であってよい。

[0017] 細孔直径が１２ｎｍ以上１６ｎｍ未満である細孔は、金属分を捕捉して触媒内のより小さい細孔へ金属分を導入したり、金属分を蓄積したりする機能を有する。細孔直径が１２ｎｍ以上１６ｎｍ未満である細孔の容積は、金属分を捕捉して触媒内に蓄積するキャパシティとみなしてよい。一方、細孔直径が２ｎｍ以上１２ｎｍ未満である細孔は、大きな比表面積を有する。比表面積が大きいほど、活性金属が触媒内で広い領域にわたって分散し、水素化活性を発現し易い。本実施形態に係る脱メタル触媒は、細孔直径が２ｎｍ以上１２ｎｍ未満である細孔の容積の合計、細孔直径が１２ｎｍ以上１６ｎｍ未満である細孔の容積の合計、及び、全細孔の容積の合計が上記の条件を満たす特定の細孔分布を有することにより、従来の脱メタル触媒に比べて、水素化によって中東系原料油中の金属分を分解・除去し易く、また、水素化によって中東系原料油中の硫黄分も分解・除去し易い。つまり、本実施形態に係る脱メタル触媒は、脱メタル活性及び脱硫活性に優れる。

[0018] 脱メタル触媒に形成されている全細孔のうち、細孔直径が２ｎｍ以上１２ｎｍ未満である細孔の容積の合計は、０．１６～０．２５ｍＬ／ｇ、又は０．１７～０．２２ｍＬ／ｇであってよい。脱メタル触媒に形成されている全細孔のうち、細孔直径が２ｎｍ以上１２ｎｍ未満である細孔の容積の合計は、全細孔の容積の合計を基準として、２０～４５容積％、２２～３７容積％、又は２５～３２容積％であってよい。細孔直径が２ｎｍ以上１２ｎｍ未満である細孔の容積の合計が上記範囲内である場合、脱メタル触媒の脱メタル活

性及び脱硫活性がより向上し易い。細孔直径が２ｎｍ以上１２ｎｍ未満である細孔の容積の合計が小さ過ぎる場合、脱メタル触媒の比表面積が小さく、脱メタル触媒の水素化活性が低いため、金属分及び硫黄分が除去され難い。一方、細孔直径が２ｎｍ以上１２ｎｍ未満である細孔の容積の合計が大き過ぎる場合、脱メタル触媒の表面に形成されている細孔の入り口のうち、口径が小さい細孔の割合が増える傾向にある。この場合、含メタル化合物、又は含メタル化合物の水素化によって生成した金属が、脱メタル触媒の表面近傍に堆積し易く、これらの堆積物によって脱メタル触媒の細孔の入り口が塞がれ易い。そのため、金属が脱メタル触媒の内部の細孔内に取り込まれ難く、脱メタル触媒の脱メタル活性が短時間で低下し易い。

[0019] 脱メタル触媒に形成されている全細孔のうち、細孔直径が１２ｎｍ以上（１２ｎｍ以上６０ｎｍ以下）である細孔の容積の合計は、０．３２～０．６０ｍＬ／ｇ、０．４２～０．５５ｍＬ／ｇ、又は０．４６～０．５２ｍＬ／ｇであってよい。脱メタル触媒に形成されている全細孔のうち、細孔直径が１２ｎｍ以上である細孔の容積の合計は、全細孔の容積の合計を基準として、５３～８０容積％、６０～７７容積％、又は６７～７４容積％であってよい。細孔直径が１２ｎｍ以上である細孔の容積の合計が上記範囲内である場合、脱メタル触媒の脱メタル活性及び脱硫活性がより向上し易い。細孔直径が１２ｎｍ以上である細孔の容積の合計が小さ過ぎる場合、脱メタル触媒の表面に形成されている細孔の入り口のほとんどは狭い。そのため、含メタル化合物、又は含メタル化合物の水素化によって生成した金属によって、脱メタル触媒の細孔の入り口が塞がれ易い。その結果、金属が脱メタル触媒の内部の細孔内に取り込まれ難く、脱メタル触媒の脱メタル活性が短時間で低下し易い。一方、細孔直径が１２ｎｍ以上である細孔の容積の合計が大き過ぎる場合、脱メタル触媒の比表面積が小さく、脱メタル触媒の水素化活性が低いため、金属分及び硫黄分が除去され難い。

[0020] 脱メタル触媒に形成されている全細孔のうち、細孔直径が１２ｎｍ以上１６ｎｍ未満である細孔の容積の合計は、０．３０～０．４０ｍＬ／ｇ、又は

０．３２～０．３６ｍＬ／ｇであってよい。脱メタル触媒に形成されている全細孔のうち、細孔直径が１２ｎｍ以上１６ｎｍ未満である細孔の容積の合計は、全細孔の容積の合計を基準として、３７～７５容積％、４２～６０容積％、又は４７～５３容積％であってよい。細孔直径が１２ｎｍ以上１６ｎｍ未満である細孔の容積の合計が上記範囲内である場合、脱メタル触媒の脱メタル活性及び脱硫活性がより向上し易い。細孔直径が１２ｎｍ以上１６ｎｍ未満である細孔の容積の合計が小さ過ぎる場合、金属分を捕捉するキャパシティが低下し易くなる。キャパシティが低下すると、金属分が脱メタル触媒から後段の触媒（脱硫触媒）へリークして、金属分に拠る脱硫触媒の細孔内の閉塞等により、脱硫触媒の活性が低下し易く、脱硫触媒寿命が短くなり易い。一方、細孔直径が１２ｎｍ以上１６ｎｍ未満である細孔の容積の合計が大き過ぎる場合、脱メタル触媒の脱メタル活性及び脱硫活性が低下し易くなる。

[0021] 脱メタル触媒に形成されている全細孔のうち、細孔直径が１６ｎｍ以上（１６ｎｍ以上６０ｎｍ以下）である細孔の容積の合計は、０．０１～０．２０ｍＬ／ｇ、０．０２～０．１９ｍＬ／ｇ、又は０．１０～０．１８ｍＬ／ｇであってよい。脱メタル触媒に形成されている全細孔のうち、細孔直径が１６ｎｍ以上である細孔の容積の合計は、全細孔の容積の合計を基準として、１～２８容積％、８～２７容積％、又は１５～２６容積％であってよい。細孔直径が１６ｎｍ以上である細孔の容積の合計が上記範囲内である場合、脱メタル触媒の脱メタル活性及び脱硫活性がより向上し易い。細孔直径が１６ｎｍ以上である細孔の容積の合計が小さ過ぎる場合、金属分を捕捉するキャパシティが低下し易くなる。キャパシティが低下すると、金属分が脱メタル触媒から後段の触媒（脱硫触媒）へリークして、金属分に拠る脱硫触媒の細孔内の閉塞等により、脱硫触媒の活性が低下し易く、脱硫触媒寿命が短くなり易い。一方、細孔直径が１６ｎｍ以上である細孔の容積の合計が大き過ぎる場合、脱メタル触媒の脱メタル活性及び脱硫活性が低下し易くなる。

[0022] 脱メタル触媒の全細孔の容積の合計（ＰＶ）は、０．６３～０．７５ｍＬ

／ｇ、又は０．６５～０．７３ｍＬ／ｇであってよい。全細孔の容積の合計が小さ過ぎる場合、脱メタル触媒の比表面積が小さく、脱メタル触媒の水素化活性が低く、また金属分を取り込む細孔のキャパシティが小さい。そのため、金属分及び硫黄分が除去され難い。

[0023] 脱メタル触媒の比表面積（ＳＡ）は、１８０～２３０m^2／ｇ、１８５～２２５m^2／ｇ、又は１９０～２２０m^2／ｇであってよい。比表面積は、例えば、ＢＥＴ法で測定してよい。比表面積が小さ過ぎると、脱メタル触媒の脱メタル活性及び脱硫活性が低下し易い。

[0024] 脱メタル触媒におけるリンの含有量は、脱メタル触媒の全質量を基準として、元素換算で、０．０質量％以上０．１質量％未満であってよい。脱メタル触媒は、リンを実質的に含んでいなくてよい。リンの含有量が多すぎると、脱メタル触媒上に金属が堆積し易いため、脱メタル触媒の細孔の入り口が塞がれ易い。

[0025] 脱メタル触媒の中央細孔径（Ｄ５０）は、１０～１６ｎｍ、１１～１５ｎｍ、又は１３．４～１４．３ｎｍであってよい。中央細孔径（Ｄ５０）は、全細孔の容積の合計をＰＶとするとき、各細孔直径を有する細孔の容積を累積させた累積細孔容積曲線において、累積細孔容積がＰＶ／２となる細孔直径を意味する。中央細孔径（Ｄ５０）が大き過ぎると、脱メタル触媒の機械的強度が低下し易い。

[0026] 脱メタル触媒の機械的強度（硬度）は、０．５～３．０ｋｇ／ｍｍ、０．６～１．５ｋｇ／ｍｍ、又は０．７～１．２ｋｇ／ｍｍであってよい。脱メタル触媒の機械的強度は、錠剤硬度計によって測定してよい。

[0027] 脱メタル触媒が有する多孔質の担体は、特に限定されない。多孔質の担体は、例えば、アルミナ（Al_2O_3）、シリカ（SiO_2）、シリカ‐アルミナ、ゼオライト等の無機酸化物であってよい。多孔質の担体としては、アルミナが好ましい。

[0028] 脱メタル触媒は、第１活性金属及び第２活性金属を有する。第１活性金属は、クロム、モリブデン及びタングステンからなる群より選択される少なく

とも一種の金属である。第１活性金属は、モリブデンであってよい。第２活性金属は、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、及び白金からなる群より選択される少なくとも二種の金属である。第２活性金属は、コバルト及びニッケルであってよい。重質油中には、Ｎｉ及びＶが主にポルフィリン化合物の形態で含まれる。高い脱メタル活性を実現する上では、Ｎｉの除去がＶの除去よりも難しい。本発明者らが活性金属成分の効果を鋭意検討したところ、Ｎｉの選択的な除去には、第２活性金属が有効であることを見出した。第２活性金属がコバルト及びニッケルであると、Ｎｉがより除去され易い。本実施形態では、脱メタル触媒における脱ニッケル活性が、脱メタル触媒における脱バナジウム活性よりも高くてよい。第２活性金属は、コバルト、ロジウム及びイリジウムからなる群（第１金属サブグループ）より選ばれる少なくとも一種の金属と、ニッケル、パラジウム及び白金からなる群（第２金属サブグループ）より選ばれる少なくとも一種の金属と、を含んでよい。脱メタル触媒における第１金属サブグループの含有量は、脱メタル触媒全体の質量を基準として、０．５～２．０質量％であってよく、脱メタル触媒における第２金属サブグループの含有量は、脱メタル触媒全体の質量を基準として、０．３～１．０質量％であってよい。

[0029] 脱メタル触媒における第１活性金属の含有量と第２活性金属の含有量との合計は、脱メタル触媒全体の質量を基準として、元素換算で、例えば、３～１２質量％、好ましくは５～１０質量％、より好ましくは６～８質量％であってよい。脱メタル触媒に含まれる第２活性金属の質量に対する第１活性金属の質量の比率は、２．０～６．０であってよい。

[0030] 脱硫触媒は、特に限定されない。脱硫触媒としては、多孔質の担体と、担体に担持されている活性金属とを有するものを用いればよい。担体としては、アルミナ、シリカ又はシリカ－アルミナを用いればよい。活性金属としては、長周期表の第５族元素、第６族元素、第８族元素、第９族元素及び第１０族元素のうち少なくとも一種を用いればよい。特に活性金属としては、ニッケル又はコバルトのうち少なくとも一種と、モリブデン又はタングステン

のうち少なくとも一種との組合せが好ましい。具体的な組合せとしては、Ｎｉ－Ｍｏ、Ｃｏ－Ｍｏ又はＮｉ－Ｃｏ－Ｍｏが挙げられる。脱硫触媒の中央細孔径は８～１２ｎｍ程度であればよい。脱硫触媒の全細孔の容積の合計は０．４～１．０ｍＬ／ｇ程度であればよい。脱硫触媒のＢＥＴ比表面積は１８０～２５０m^2／ｇ程度であればよい。

[0031] 脱メタル触媒及び脱硫触媒の形状は、特に限定されない。各触媒の形状は、例えば、角柱状、円柱状、三つ葉状、四つ葉状、又は球状であればよい。各触媒の大きさも特に限定されないが、脱メタル触媒の粒径は１～８ｍｍ程度であればよく、脱硫触媒の粒径は０．８～３．０ｍｍ程度であればよい。

[0032] 脱メタル工程における中東系原料油の水素化処理（脱メタル）は、以下の反応条件下で実施することが好ましい。

反応温度（脱メタル触媒の温度）：３３０～４５０℃。より好ましくは３５０～４１０℃。

反応場における水素ガスの分圧：５～２５ＭＰａ。より好ましくは１０～２０ＭＰａ。

液空間速度（ＬＨＳＶ）：０．１～３．０h^{-1}。より好ましくは０．１～２．０h^{-1}。

水素／油比：４００～１５００Ｎm^3／m^3。より好ましくは５００～１２００Ｎm^3／m^3。

[0033] 脱硫工程における中東系原料油の水素化脱硫は、以下の反応条件下で実施することが好ましい。

反応温度（脱硫触媒の温度）：３５０～４５０℃。より好ましくは３５０～４３０℃。

反応場における水素ガスの分圧：５～２５ＭＰａ。より好ましくは１０～２０ＭＰａ。

液空間速度（ＬＨＳＶ）：０．１～３．０h^{-1}。より好ましくは０．１～２．０h^{-1}。

水素／油比：４００～１５００Ｎm^3／m^3。より好ましくは５００～１２０

ＯＮｍ^3／ｍ^3。

[0034] 脱メタル工程の上記反応条件と、脱硫工程の上記反応条件とは、異なってもよい。一つの反応塔内で脱メタル工程を実施した後、別の反応塔内で脱硫工程を実施してもよい。脱メタル触媒と脱硫触媒とを同一の反応塔内に設置し、同一の反応条件下で脱メタル工程及び脱硫工程を連続的に実施してよい。この場合、脱メタル触媒から構成される脱メタル触媒部（脱メタル触媒層）と、脱硫触媒から構成される脱硫触媒部（脱硫触媒層）とを設けて、中東系原料油を脱メタル触媒部に接触させた後に、脱硫触媒部に接触させればよい。

[0035] 本実施形態に係る脱メタル触媒の製造方法は、例えば、担体あるいは触媒の原料となるドウ（捏和物）を調製する工程（第１工程）と、得られたドウを成形・加工して担体あるいは触媒を作製する工程（第２工程）と、を備える。脱メタル触媒の製造方法は、担体に活性金属を担持する工程（第３工程）を更に備えていてよい。

[0036] 第１工程では、例えば、原料粉体に解膠剤及び溶剤を添加して混練することにより、ドウが得られる。混練する手段は、例えば、混練機であってよい。

[0037] 原料粉体は、多孔質の担体を形成し得るものであればよく、特に限定されない。原料粉体は、例えば、アルミナ（例えばγアルミナ）であってよい。原料紛体は、アルミナの前駆体である擬ベーマイトを含んでいてよい。

[0038] 解膠剤（ｐｅｐｔｉｚｅｒ）とは、ドウ中の原料粉体粒子を溶解・再析出させることで、原料紛体の粒子構造及び粒子間の空隙、すなわち粒界の構造を再構築し制御する物質を意味する。換言すれば、解膠剤とは、触媒の細孔構造を制御する物質を意味する。解膠剤は、特に限定されない。解膠剤を用いることにより、脱メタル触媒に形成される細孔の細孔分布を調整することができる。解膠剤は、例えば、硝酸、塩酸、硫酸等であってよい。

[0039] 溶剤は、特に限定されない。溶剤は、例えば、水等であってよい。

[0040] 第２工程では、例えば、第１工程で得られたドウを成形・加工することに

より、担体あるいは触媒が得られる。成型する手段は、例えば、押出し成型等であってよい。また、得られた担体あるいは触媒を乾燥させてもよく、更には焼成してもよい。乾燥温度は、例えば、１００～２００℃であってよい。焼成温度は、例えば、４００～９００℃であってよい。

[0041] 第３工程では、第２工程で得られた担体に活性金属を含む溶液（例えば水溶液）を含浸させてよい。また、活性金属の溶液が含浸した担体を乾燥させてもよく、更には焼成してもよい。乾燥温度は、例えば、１００～２００℃であってよい。焼成温度は、例えば、４００～６００℃であってよい。

[0042] 活性金属を担体に担持する方法は、例えば、含浸法（ｐｏｒｅ ｆｉｌｌｉｎｇ法）、吸着法、浸漬法、蒸発乾固法、又はイオン交換法等であってよい。これらの方法により、活性金属を担体の表面に付着させる。担体における活性金属の担持量は、活性金属の溶液における活性金属の濃度、又は、活性金属の溶液の使用量によって調整することができる。

[0043] 活性金属の溶液は、例えば、金属化合物を溶媒に溶解させることにより調製することができる。金属化合物は、特に制限されないが、溶媒に可溶であればよい。金属化合物は、酸化物、硝酸塩、炭酸塩等であってよい。

[0044] 以上のように触媒を調製することにより、細孔直径が２ｎｍ以上１２ｎｍ未満である細孔の容積の合計が０．１５ｍＬ／ｇ以上０．２８ｍＬ／ｇ以下であり、細孔直径が１２ｎｍ以上１６ｎｍ未満である細孔の容積の合計が０．２８ｍＬ／ｇ以上０．４５ｍＬ／ｇ以下である細孔分布を有する脱メタル触媒が得られる。

[0045] 以上、本発明の態様について説明したが、本発明は上記実施形態に何ら限定されるものではない。

実施例

[0046] 以下、本発明の内容を実施例及び比較例を用いてより詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0047] （実施例１）

実施例１では、以下に示す手順で、中東系原料油を用いた脱メタル工程を

実施した。

[0048] 用いた中東系原料油の性状は、以下のとおりであった。

硫黄分の含有率C_{S0}： ２．１質量％。

バナジウムの含有率C_{V0}： １５質量ｐｐｍ。

ニッケルの含有率C_{Ni0}： ７質量ｐｐｍ。

[0049] 中東系原料油の上記性状の分析法は、以下のとおりである。

硫黄分の含有率： ＪＩＳ Ｋ２５４１「原油及び石油製品－硫黄分試験方法」。

バナジウム及びニッケルの含有率： ＪＩＳ Ｋ０１１６「発光分光分析通則」。

[0050] 実施例１では、以下に示す方法により、脱メタル触媒を作製した。アルミナを含む原料粉体に硝酸水溶液及び水を添加して混練することにより、ドウを得た。アルミナとしては、アルミナ粉Ａを用いた。使用した硝酸水溶液の濃度は、２．０質量％であった。得られたドウを押出し成型することにより、成型物を得た。得られた成型物を１３０℃で１８時間乾燥した。乾燥した成型物を８００℃で１時間焼成することにより、担体を得た。得られた担体をＭｏ化合物の水溶液に含浸させた。Ｍｏ化合物には、三酸化モリブデン（MoO_3）を用いた。Ｍｏ化合物の水溶液には、三酸化モリブデンをアンモニア水に溶解して得られたモリブデン酸アンモニウム水溶液を用いた。モリブデン酸アンモニウム水溶液を担体に含浸させることにより、担体１００質量部に対して、９．３質量部の三酸化モリブデンを添加した。Ｍｏ化合物の水溶液を含浸させた担体を１３０℃で１８時間乾燥した。乾燥された担体に、Ｎｉ化合物及びＣｏ化合物を含む水溶液を含浸させた。Ｎｉ化合物には、硝酸ニッケルを用いた。Ｃｏ化合物には、硝酸コバルトを用いた。Ｎｉ化合物及びＣｏ化合物を含む水溶液を担体に含浸させることにより、担体１００質量部に対して、０．６４質量部の酸化ニッケル（ＮｉＯ）に相当するニッケル化合物、及び、１．２７質量部の酸化コバルト（ＣｏＯ）に相当するコバルト化合物を添加した。Ｎｉ化合物及びＣｏ化合物を含む水溶液を含浸させ

た担体を１３０℃で１８時間乾燥した。乾燥された担体を４５０℃で２５分間焼成して、実施例１の脱メタル触媒を得た。

[0051] ［脱メタル触媒のキャラクタリゼーション］

以下の方法により、実施例１の脱メタル触媒のキャラクタリゼーション（ｃｈａｒａｃｔｅｒｉｚａｔｉｏｎ）を行った。

[0052] ＜ＩＣＰ発光分光分析＞

実施例１の脱メタル触媒におけるＭｏ、Ｎｉ及びＣｏぞれぞれの含有量をＩＣＰ発光分光分析により測定した。各含有量は、脱メタル触媒の全質量を基準とした、元素換算での含有量（単位：質量％）である。各測定結果を表１に示す。

[0053] ＜細孔分布の測定＞

実施例１の脱メタル触媒に形成されている細孔の細孔分布を窒素吸着法により測定した。得られた細孔分布に基づき、以下の細孔の容積の合計を算出した。細孔直径が２ｎｍ以上１２ｎｍ未満である細孔の容積の合計を算出した。細孔直径が１２ｎｍ以上６０ｎｍ以下である細孔の容積の合計を算出した。細孔直径が１２ｎｍ以上１６ｎｍ未満である細孔の容積の合計を算出した。細孔直径が１６ｎｍ以上６０ｎｍ以下である細孔の容積の合計を算出した。細孔直径が１０ｎｍ未満である細孔の容積の合計を算出した。細孔直径が１０ｎｍ以上２０ｎｍ以下である細孔の容積の合計を算出した。細孔直径が２０ｎｍ以上である細孔の容積の合計を算出した。細孔直径が３０ｎｍ以上である細孔の容積の合計を算出した。また、実施例１の脱メタル触媒の全細孔の容積の合計（ＰＶ）、及び、中央細孔径（Ｄ５０）をそれぞれ算出した。全細孔の容積の合計（ＰＶ）は、細孔直径が２～６０ｎｍである細孔の容積の合計を算出した値である。各測定結果を表１又は２に示す。表１中、「２ｎｍ以上１２ｎｍ未満ＰＶ」とは、細孔直径が２ｎｍ以上１２ｎｍ未満である細孔の容積の合計を意味する。「１２ｎｍ以上ＰＶ」とは、細孔直径が１２ｎｍ以上６０ｎｍ以下である細孔の容積の合計を意味する。「１２ｎｍ以上１６ｎｍ未満ＰＶ」とは、細孔直径が１２ｎｍ以上１６ｎｍ未満であ

る細孔の容積の合計を意味する。「１６ｎｍ以上ＰＶ」とは、細孔直径が１６ｎｍ以上６０ｎｍ以下である細孔の容積の合計を意味する。表２中、「ＭＰＤ±２ｎｍ」は、細孔直径がＭＰＤ（Ｄ５０）±２ｎｍの範囲にある細孔の容積の合計を意味する。

[0054] ＜比表面積の測定＞

実施例１の脱メタル触媒の比表面積（ＳＡ）を測定した。比表面積はＢＥＴ法により測定した。測定結果を表１に示す。

[0055] ＜機械的強度の測定＞

実施例１の脱メタル触媒の機械的強度を測定した。機械的強度は、錠剤硬度計により測定した。測定結果を表２に示す。

[0056] ［脱メタル活性の測定］

実施例１の脱メタル触媒を反応塔内に充填した。脱メタル工程では、水素ガスが供給される反応塔内において、中東系原料油を脱メタル触媒に接触させた。脱メタル工程の反応条件は以下のとおりであった。

反応塔内の水素ガスの分圧：　１４．０ＭＰａ。

液空間速度ＬＨＳＶ：　１．６h^{-1}。

水素／油比：　９２８Nm^3/m^3。

[0057] 実施例１の脱メタル触媒を用いて、反応温度Ｔが３４０℃、３６０℃、３８０℃又は３９０℃である４通りの脱メタル工程をそれぞれ個別に実施した。各反応温度Ｔにおける脱メタル工程で得られた炭化水素油中のバナジウムの含有率C_{V1}及びニッケルの含有率C_{Ni1}をそれぞれ測定した。C_{V1}及びC_{Ni1}は、上述の中東系原料油中のバナジウムの含有率C_{V0}及びニッケルの含有率C_{Ni0}と同様にして測定した。下記の１次反応速度式（１Ａ）に基づき、液空間速度ＬＨＳＶ、C_{V0}及びC_{Ni0}、並びに、C_{V1}及びC_{Ni1}から、各反応温度Ｔにおける反応速度定数の測定値k_{MM}を求めた。得られた各k_{MM}の自然対数値lnk_{MM}を求めた。自然対数値lnk_{MM}と反応温度Ｔ（単位：Ｋ）との関係を下記の１次式（２）とみなして、アレニウスプロットを作成した。具体的には、まず、各反応温度Ｔにおけるlnk_{MM}と１０００／Ｔ（単位：K^{-}

1）とをプロットした。次いで、プロットされたlnk_{MM}と１０００／Ｔとから、最小二乗法により、下記の１次式（２）で表される回帰直線を求めた。得られた回帰直線上で、３８０℃における反応速度定数の推定値k_{MP}を求めた。後述の基準値k_{MP0}を用いて、k_{MP0}に対する実施例１のk_{MP}の相対値１００×k_{MP}／k_{MP0}（単位：％）を求めた。以下では、１００×k_{MP}／k_{MP0}を相対ＨＤＭ活性と記載する。相対ＨＤＭ活性の値が大きいほど、脱メタル活性が高い。測定結果を表２及び３に示す。

$$k_{MM}=LHSV\times \ln\{(C_{V0}+C_{Ni0})/(C_{V1}+C_{Ni1})\} \quad (1A)$$

$$\ln k=-(E/R)\times(1/T)+\ln A \quad (2)$$

ｋ：　反応速度定数。

Ｅ：　活性化エネルギー。

Ｒ：　気体定数。

Ａ：　頻度因子。

[0058] ［脱ニッケル活性の測定］

上記の１次反応速度式（１Ａ）の代わりに、下記の１次反応速度式（１Ｂ）を用いて、各反応温度Ｔにおける反応速度定数の測定値k_{NiM}を求めた。また、k_{MP0}の代わりに、後述の基準値k_{NiP0}を用いた。以上の点を除いては、相対ＨＤＭ活性と同様にして、１００×k_{NiM}／k_{NiP0}（単位：％）を求めた。以下では、１００×k_{NiM}／k_{NiP0}を相対ＨＤＮｉ活性と記載する。相対ＨＤＮｉ活性の値が大きいほど、脱ニッケル活性が高い。測定結果を表２に示す。

$$k_{NiM}=LHSV\times \ln(C_{Ni0}/C_{Ni1}) \quad (1B)$$

[0059] ［脱バナジウム活性の測定］

上記の１次反応速度式（１Ａ）の代わりに、下記の１次反応速度式（１Ｃ）を用いて、各反応温度Ｔにおける反応速度定数の測定値k_{VM}を求めた。また、k_{MP0}の代わりに、後述の基準値k_{VP0}を用いた。以上の点を除いては、相対ＨＤＭ活性と同様にして、１００×k_{VM}／k_{VP0}（単位：％）を求めた。

以下では、１００×k_{VM}／k_{VP0}を相対ＨＤＶ活性と記載する。相対ＨＤＶ活性の値が大きいほど、脱バナジウム活性が高い。測定結果を表２に示す。

k_{VM}＝ＬＨＳＶ×ｌｎ（C_{V0}／C_{V1}）　　（１Ｃ）

[0060] 相対ＨＤＶ活性に対する相対ＨＤＮｉ活性の相対値１００×（相対ＨＤＮｉ活性／相対ＨＤＶ活性）（単位：％）を求めた。以下では、１００×（相対ＨＤＮｉ活性／相対ＨＤＶ活性）を脱Ｎｉ活性／脱Ｖ活性と記載する。結果を表２に示す。

[0061] ［脱硫活性の測定］

実施例１の脱メタル触媒を反応塔内に充填した。脱メタル工程では、水素ガスが供給される反応塔内において、中東系原料油を脱メタル触媒に接触させた。脱メタル工程の反応条件は以下のとおりであった。

反応塔内の水素ガスの分圧：　１４．０ＭＰａ。

液空間速度ＬＨＳＶ：　１．６h^{-1}。

水素／油比：　９２８Nm^3／m^3。

[0062] 実施例１の脱メタル触媒を用いて、反応温度Ｔが３４０℃、３６０℃、３８０℃又は３９０℃である４通りの脱メタル工程をそれぞれ個別に実施した。各反応温度Ｔにおける脱メタル工程で得られた炭化水素油中の硫黄分の含有率C_{S1}をそれぞれ測定した。C_{S1}は、上述の中東系原料油中の硫黄分の含有率C_{S0}と同様にして測定した。また、中東系原料油の密度をｄ０とした。下記の２次反応速度式（３）に基づき、液空間速度ＬＨＳＶ、ｄ０、C_{S0}及びC_{S1}から、各反応温度Ｔにおける反応速度定数の測定値k_{SM}を求めた。得られた各k_{SM}の自然対数値$\ln k_{SM}$を求めた。自然対数値$\ln k_{SM}$と反応温度Ｔ（単位：Ｋ）との関係を上記の１次式（２）とみなして、アレニウスプロットを作成した。具体的には、まず、各反応温度Ｔにおける$\ln k_{SM}$と１０００／Ｔ（単位：K^{-1}）とをプロットした。次いで、プロットされた$\ln k_{SM}$と１０００／Ｔとから、最小二乗法により、上記の１次式（２）で表される回帰直線を求めた。得られた回帰直線上で、３８０℃における反応速度定数の推定値k_{SP}を求めた。後述の基準値k_{SP0}を用いて、k_{SP0}に対する実

施例１のk_{SP}の相対値１００×k_{SP}／k_{SP0}（単位：％）を求めた。以下では、１００×k_{SP}／k_{SP0}を相対ＨＤＳ活性と記載する。相対ＨＤＳ活性の値が大きいほど、脱硫活性が高い。各測定結果を表２及び４に示す。

[数1]

$$k_{SM} = \frac{\mathrm{LHSV}}{\left(C_{S0} \times \frac{d0}{3.208}\right)} \times \left(\frac{C_{S0}}{C_{S1}} - 1\right) \qquad （３）$$

[0063]（実施例２）

実施例２の脱メタル触媒の作製では、実施例１とは別のアルミナを用いた。実施例２で用いたアルミナは、アルミナ粉Ａとは異なるアルミナ粉Ｂであった。実施例２で用いたアルミナ粉Ｂは、ＵＯＰ社製の製品Ｖｅｒｓａｌであった。使用した硝酸水溶液の濃度は、３．０質量％であった。以上の点を除いては実施例１と同様にして、実施例２の脱メタル触媒を得た。実施例２の脱メタル触媒を用いたこと以外は実施例１と同様にして、実施例２の脱メタル工程を実施した。

[0064] 実施例１と同様にして、実施例２の脱メタル触媒のキャラクタリゼーションを行った。その結果を表１又は２に示す。また、実施例１と同様にして、実施例２の脱メタル工程における脱メタル活性、脱ニッケル活性、脱バナジウム活性、脱Ｎｉ活性／脱Ｖ活性及び脱硫活性を測定した。各測定結果を表２に示す。

[0065]（実施例３）

実施例３の脱メタル触媒の作製では、実施例１とは別のアルミナを用いた。実施例３で用いたアルミナは、アルミナ粉Ａ及びＢとは異なるアルミナ粉Ｃであった。使用した硝酸水溶液の濃度は、２．０質量％であった。以上の点を除いては実施例１と同様にして、実施例３の脱メタル触媒を得た。実施例３の脱メタル触媒を用いたこと以外は実施例１と同様にして、実施例３の脱メタル工程を実施した。

[0066] 実施例１と同様にして、実施例３の脱メタル触媒のキャラクタリゼーションを行った。その結果を表１又は２に示す。また、実施例１と同様にして、

実施例３の脱メタル工程における脱メタル活性、脱ニッケル活性、脱バナジウム活性、脱Ｎｉ活性／脱Ｖ活性及び脱硫活性を測定した。各測定結果を表２に示す。

[0067]（比較例１）

比較例１の脱メタル触媒の作製では、実施例１とは別のアルミナを用いた。比較例１で用いたアルミナは、アルミナ粉Ｂであった。使用した硝酸水溶液の濃度は、０．５質量％であった。また、比較例１の脱メタル触媒の作製では、モリブデン酸アンモニウム水溶液を担体に含浸させることにより、脱メタル触媒におけるＭｏ含有量が表１に示す値となるように、担体に対して三酸化モリブデンを添加した。また、比較例１の脱メタル触媒の作製では、Ｃｏ化合物を用いなかった。つまり、Ｍｏ化合物の水溶液を含浸させた担体を乾燥した後、乾燥された担体に、Ｎｉ化合物の水溶液を含浸させた。Ｎｉ化合物には、硝酸ニッケルを用いた。Ｎｉ化合物の水溶液を担体に含浸させることにより、脱メタル触媒におけるＮｉ含有量が表１に示す値となるように、担体に対してニッケル化合物を添加した。Ｎｉ化合物の水溶液を含浸させた担体を１３０℃で１８時間乾燥した。乾燥された担体を４５０℃で２５分間焼成して、比較例１の脱メタル触媒を得た。以上の点を除いては実施例１と同様にして、比較例１の脱メタル触媒を得た。比較例１の脱メタル触媒を用いたこと以外は実施例１と同様にして、比較例１の脱メタル工程を実施した。

[0068] 実施例１と同様にして、比較例１の脱メタル触媒のキャラクタリゼーションを行った。その結果を表１又は２に示す。また、実施例１と同様にして、比較例１の脱メタル工程における脱メタル活性、脱ニッケル活性、脱バナジウム活性、脱Ｎｉ活性／脱Ｖ活性及び脱硫活性を測定した。

[0069]（比較例２）

比較例２の脱メタル触媒の作製では、実施例１とは別のアルミナを用いた。比較例２で用いたアルミナは、アルミナ粉Ａ、Ｂ及びＣとは異なるアルミナ粉Ｄであった。使用した硝酸水溶液の濃度は、４．０質量％であった。以

上の点を除いては実施例１と同様にして、比較例２の脱メタル触媒を得た。比較例２の脱メタル触媒を用いたこと以外は実施例１と同様にして、比較例２の脱メタル工程を実施した。

[0070] 実施例１と同様にして、比較例２の脱メタル触媒のキャラクタリゼーションを行った。その結果を表１又は２に示す。また、実施例１と同様にして、比較例２の脱メタル工程における脱メタル活性、脱ニッケル活性、脱バナジウム活性、脱Ｎｉ活性／脱Ｖ活性及び脱硫活性を測定した。

[0071] ［k_{MP0}の算出］

比較例１の３４０℃におけるk_{MM}と、比較例２の３４０℃におけるk_{MM}とを平均して、３４０℃における反応速度定数の平均値k_{MMA}を求めた。３４０℃におけるk_{MMA}と同様にして、３６０℃におけるk_{MMA}、３８０℃におけるk_{MMA}、及び、３９０℃におけるk_{MMA}をそれぞれ求めた。実施例１の各k_{MM}の代わりに、得られた各k_{MMA}を用いた。以上の点を除いては、実施例１のk_{MP}と同様にして、３８０℃における反応速度定数の基準値k_{MP0}を求めた。結果を表３に示す。k_{MP}がk_{MP0}に等しいとき、相対ＨＤＭ活性は１００％である。表３の比較例１＋２の欄に記載の各数値は、比較例１の脱メタル活性に関する測定値と、比較例２の脱メタル活性に関する測定値とから算出された。表２において、比較例１及び２の相対ＨＤＭ活性の欄には、基準値k_{MP0}における相対ＨＤＭ活性（１００％）を記載した。

[0072] ［k_{NiP0}の算出］

比較例１の３４０℃におけるk_{NiM}と、比較例２の３４０℃におけるk_{NiM}とを平均して、３４０℃における反応速度定数の平均値k_{NiMA}を求めた。３４０℃におけるk_{NiMA}と同様にして、３６０℃におけるk_{NiMA}、３８０℃におけるk_{NiMA}、及び、３９０℃におけるk_{NiMA}をそれぞれ求めた。実施例１の各k_{NiM}の代わりに、得られた各k_{NiMA}を用いた。以上の点を除いては、実施例１のk_{NiP}と同様にして、３８０℃における反応速度定数の基準値k_{NiP0}を求めた。k_{NiP}がk_{NiP0}に等しいとき、相対ＨＤＮｉ活性は１００％である。表２において、比較例１及び２の相対ＨＤＮｉ活性の欄には、基準値

k_{NiP0}における相対ＨＤＮｉ活性（１００％）を記載した。

[0073] ［k_{VP0}の算出］

比較例１の３４０℃におけるk_{VM}と、比較例２の３４０℃におけるk_{VM}とを平均して、３４０℃における反応速度定数の平均値k_{VMA}を求めた。３４０℃におけるk_{VMA}と同様にして、３６０℃におけるk_{VMA}、３８０℃におけるk_{VMA}、及び、３９０℃におけるk_{VMA}をそれぞれ求めた。実施例１の各k_{VM}の代わりに、得られた各k_{VMA}を用いた。以上の点を除いては、実施例１のk_{VP}と同様にして、３８０℃における反応速度定数の基準値k_{VP0}を求めた。k_{VP}がk_{VP0}に等しいとき、相対ＨＤＶ活性は１００％である。表２において、比較例１及び２の相対ＨＤＶ活性の欄には、基準値k_{VP0}における相対ＨＤＶ活性（１００％）を記載した。

[0074] 表２において、比較例１及び２の脱Ｎｉ活性／脱Ｖ活性の欄には、基準値k_{VP0}における相対ＨＤＶ活性に対する基準値k_{MP0}における相対ＨＤＮｉ活性の相対値１００×（相対ＨＤＮｉ活性／相対ＨＤＶ活性）（単位：％）を記載した。

[0075] ［k_{SP0}の算出］

比較例１の３４０℃におけるk_{SM}と、比較例２の３４０℃におけるk_{SM}とを平均して、３４０℃における反応速度定数の平均値k_{SMA}を求めた。３４０℃におけるk_{SMA}と同様にして、３６０℃におけるk_{SMA}、３８０℃におけるk_{SMA}、及び、３９０℃におけるk_{SMA}をそれぞれ求めた。実施例１の各k_{SM}の代わりに、得られた各k_{SMA}を用いた。以上の点を除いては、実施例１のk_{SP}と同様にして、３８０℃における反応速度定数の基準値k_{SP0}を求めた。結果を表４に示す。k_{SP}がk_{SP0}に等しいとき、相対ＨＤＳ活性は１００％である。表４の比較例１＋２の欄に記載の各数値は、比較例１の脱硫活性に関する測定値と、比較例２の脱硫活性に関する測定値とから算出された。表２において、比較例１及び２の相対ＨＤＳ活性の欄には、基準値k_{SP0}における相対ＨＤＳ活性（１００％）を記載した。

[0076] （比較例３）

比較例３の脱メタル触媒の作製では、使用した硝酸水溶液の濃度は、３．０質量％であった。比較例３の脱メタル触媒の作製では、モリブデン酸アンモニウム水溶液を担体に含浸させることにより、担体１００質量部に対して、１０．５質量部の三酸化モリブデンを添加した。また、硝酸ニッケル水溶液を担体に含浸させることにより、担体１００質量部に対して、２．２３質量部の酸化ニッケルに相当するニッケル化合物を添加した。以上の点を除いては比較例１と同様にして、比較例３の脱メタル触媒を得た。比較例３の脱メタル触媒を用いたこと以外は比較例１と同様にして、比較例３の脱メタル工程を実施した。

[0077] 実施例１と同様にして、比較例３の脱メタル触媒のキャラクタライゼーションを行った。その結果を表１又は２に示す。また、実施例１と同様にして、比較例３の脱メタル工程における脱メタル活性、脱ニッケル活性、脱バナジウム活性、脱Ｎｉ活性／脱Ｖ活性及び脱硫活性を測定した。各測定結果を表２に示す。

[0078] （比較例４）

比較例４の脱メタル触媒の作製では、比較例１とは別のアルミナを用いた。比較例４で用いたアルミナは、アルミナ粉Ｃであった。使用した硝酸水溶液の濃度は、２．０質量％であった。以上の点を除いては比較例１と同様にして、比較例４の脱メタル触媒を得た。比較例４の脱メタル触媒を用いたこと以外は比較例１と同様にして、比較例４の脱メタル工程を実施した。

[0079] 実施例１と同様にして、比較例４の脱メタル触媒のキャラクタライゼーションを行った。その結果を表１又は２に示す。また、実施例１と同様にして、比較例４の脱メタル工程における脱メタル活性、脱ニッケル活性、脱バナジウム活性、脱Ｎｉ活性／脱Ｖ活性及び脱硫活性を測定した。各測定結果を表２に示す。

[0080] （比較例５）

比較例５の脱メタル触媒の作製では、比較例３とは別のアルミナを用いた。比較例５で用いたアルミナは、アルミナ粉Ｃであった。使用した硝酸水溶

液の濃度は、２．０質量％であった。以上の点を除いては比較例３と同様にして、比較例５の脱メタル触媒を得た。比較例５の脱メタル触媒を用いたこと以外は比較例３と同様にして、比較例５の脱メタル工程を実施した。

[0081] 実施例１と同様にして、比較例５の脱メタル触媒のキャラクタリゼーションを行った。その結果を表１又は２に示す。また、実施例１と同様にして、比較例５の脱メタル工程における脱メタル活性、脱ニッケル活性、脱バナジウム活性、脱Ｎｉ活性／脱Ｖ活性及び脱硫活性を測定した。各測定結果を表２に示す。

[0082] （比較例６）

比較例６の脱メタル触媒の作製では、比較例１とは別のアルミナを用いて、触媒調製条件を変更して細孔構造の異なる比較例６の脱メタル触媒を得た。比較例６で用いたアルミナは、アルミナ粉Ａであった。使用した硝酸水溶液の濃度は、０．５質量％であった。以上の点を除いては比較例１と同様にして、比較例６の脱メタル触媒を得た。比較例６の脱メタル触媒を用いたこと以外は比較例１と同様にして、比較例６の脱メタル工程を実施した。

[0083] 実施例１と同様にして、比較例６の脱メタル触媒のキャラクタリゼーションを行った。その結果を表１又は２に示す。また、実施例１と同様にして、比較例６の脱メタル工程における脱メタル活性、脱ニッケル活性、脱バナジウム活性、脱Ｎｉ活性／脱Ｖ活性及び脱硫活性を測定した。各測定結果を表２に示す。

[0084]

[表1]

表1		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
Mo含有量	質量%	6.2	6.2	6.2	6.0	6.2	7.0	6.0	7.0	6.0
Ni含有量	質量%	0.5	0.5	0.5	1.5	0.5	1.75	1.5	1.75	1.5
Co含有量	質量%	1.0	1.0	1.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
硝酸水溶液濃度	質量%	2.0	3.0	2.0	0.5	4.0	3.0	2.0	2.0	0.5
SA	m^2/g	203	192	193	173	197	208	196	190	199
PV	mL/g	0.680	0.685	0.691	0.838	0.631	0.663	0.690	0.671	0.694
D50	Å	133.9	135.1	142.6	200.1	107.6	126.5	138.3	141.0	141.6
2nm以上 12nm未満PV	mL/g	0.214	0.217	0.178	0.141	0.558	0.277	0.220	0.198	0.190
12nm以上PV	mL/g	0.465	0.464	0.511	0.692	0.070	0.385	0.467	0.472	0.504
12nm以上 16nm未満PV	mL/g	0.357	0.323	0.337	0.124	0.045	0.287	0.310	0.312	0.463
16nm以上PV	mL/g	0.107	0.141	0.173	0.568	0.024	0.098	0.157	0.160	0.041
2nm以上 12nm未満PV	%	31.4	31.8	25.8	16.8	88.3	41.8	32.0	29.5	27.3
12nm以上PV	%	68.3	67.8	73.9	82.6	11.0	58.1	67.7	70.3	72.7
12nm以上 16nm未満PV	%	52.5	47.2	48.8	14.8	7.2	43.3	44.9	46.5	66.7
16nm以上PV	%	15.8	20.6	25.1	67.8	3.8	14.8	22.8	23.8	5.9

[0085] [表2]

表2		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
10nm未満PV	mL／g	0.128	0.093	0.103	0.059	0.203	0.170	0.107	0.110	0.119
10nm以上20nm未満PV	mL／g	0.515	0.541	0.532	0.354	0.409	0.463	0.521	0.498	0.550
20nm以上PV	mL／g	0.035	0.048	0.054	0.419	0.015	0.028	0.060	0.062	0.025
30nm以上PV	mL／g	0.012	0.016	0.020	0.028	0.008	0.013	0.022	0.024	0.013
10nm未満PV	%	18.8	13.5	14.9	7.1	32.2	25.7	15.5	16.3	17.1
10nm以上20nm未満PV	%	75.8	79.1	76.9	42.3	64.7	69.9	75.4	74.2	79.3
20nm以上PV	%	5.2	7.0	7.8	50.0	2.4	4.2	8.8	9.3	3.6
30nm以上PV	%	1.7	2.4	2.8	3.4	1.3	2.0	3.2	3.5	1.8
MPD±2nm	mL／g	0.336	0.326	0.332	0.183	0.486	0.280	0.313	0.310	0.456
	%	49.4	47.6	48.0	21.9	77.0	42.2	45.4	46.2	65.7
機械的強度	kg／mm	1.200	0.701	0.961	1.212	0.661	0.979	1.150	1.164	1.142
相対HDS活性	%	123	105	106	100		103	103	98	95
相対HDM活性	%	104	98	95	100		94	91	81	93
相対HDNi活性	%	121	113	109	100		100	97	86	96
相対HDV活性	%	98	95	90	100		92	88	79	92
脱Ni活性／脱V活性	%	123	119	121	100		109	110	109	104

[0086] [表3]

表3

反応温度T		1000／T	実施例1		比較例1＋2	
℃	K	(K^{-1})	k_{MM}	lnk_{MM}	k_{MMA}	lnk_{MMA}
340	613.15	1.631	0.5118	−0.6699	0.5749	−0.5536
360	633.15	1.579	0.7950	−0.2295	0.7994	−0.2238
380	653.15	1.531	1.1017	0.0969	1.0874	0.0838
390	663.15	1.508	1.2864	0.2519	1.1809	0.1662
380℃におけるk_{MP}			1.1004		1.0570	
相対HDM活性（%）			104		100	

[0087] [表4]

表4

反応温度T		1000／T	実施例1		比較例1＋2	
℃	K	(K^{-1})	k_{SM}	$\ln k_{SM}$	k_{SMA}	$\ln k_{SMA}$
340	613.15	1.631	1.3120	0.2716	1.1541	0.1434
360	633.15	1.579	2.3776	0.8661	2.0585	0.7220
380	653.15	1.531	4.3966	1.4808	3.5736	1.2736
390	663.15	1.508	5.6097	1.7245	4.4634	1.4959
380℃におけるk_{SP}			4.3037		3.5100	
相対HDS活性（%）			123		100	

[0088] 表２に示すように、実施例１～３の脱メタル触媒は、比較例１～６の脱メタル触媒に比べて、脱メタル活性及び脱硫活性に優れることが確認された。

産業上の利用可能性

[0089] 本発明に係る炭化水素油の製造方法は、重質燃料油、軽油、灯油、ナフサ、ガソリン、潤滑油用基油、その他化学品原料等の製造に適している。

請求の範囲

[請求項1] 原料油を水素ガスの存在下で触媒に接触させることにより、前記原料油中の硫黄分及び金属分を除去する工程を備え、

前記触媒は、

多孔質の担体と、

前記担体に担持されている第１活性金属と、

前記担体に担持されている第２活性金属と、

を有し、

前記触媒に形成されている全細孔のうち、細孔直径が２ｎｍ以上１２ｎｍ未満である細孔の容積の合計が、０．１５ｍＬ／ｇ以上０．２８ｍＬ／ｇ以下であり、

前記触媒に形成されている全細孔のうち、細孔直径が１２ｎｍ以上１６ｎｍ未満である細孔の容積の合計が、０．２８ｍＬ／ｇ以上０．４５ｍＬ／ｇ以下であり、

前記第１活性金属が、クロム、モリブデン及びタングステンからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属であり、

前記第２活性金属が、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム及び白金からなる群より選ばれる少なくとも二種の金属である、

炭化水素油の製造方法。

[請求項2] 前記第１活性金属が、モリブデンであり、

前記第２活性金属が、コバルト及びニッケルである、

請求項１に記載の炭化水素油の製造方法。

[請求項3] 前記触媒におけるリンの含有量が、前記触媒の全質量を基準として、元素換算で、０．１質量％未満である、

請求項１又は２に記載の炭化水素油の製造方法。

[請求項4] 前記触媒における脱ニッケル活性が、前記触媒における脱バナジウム活性よりも高い、

請求項１～３のいずれか一項に記載の炭化水素油の製造方法。

[請求項5] 前記触媒の比表面積が、１８０～２３０ｍ^2／ｇ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製造方法。

[請求項6] 前記触媒の全細孔の容積の合計が、０．６０ｍＬ／ｇ以上である、

請求項１～５のいずれか一項に記載の炭化水素油の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/035149

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C10G45/08(2006.01)i, B01J23/883(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, C10G45/06(2006.01)i, C10G45/10(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)
Int.Cl. C10G45/08, B01J23/883, B01J35/10, C10G45/06, C10G45/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102397790 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) 04 April 2012, entire text (Family: none)	1-6
A	JP 6-154610 A (CHEVRON RES & TECHNOL CO.) 03 June 1994, entire text (Family: none)	1-6

☒ 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	Date of mailing of the international search report
06 December 2018 (06.12.2018)	18 December 2018 (18.12.2018)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/035149

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 2015-519193 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 09 July 2015, entire text & US 2013/0284640 A1 & WO 2013/163126 A2 & EP 2841198 A2 & KR 10-2015-0008885 A & CN 104394982 A & RU 2014147561 A & BR 112014026756 A	1-6
A	JP 59-132945 A (CATALYSTS & CHEM IND CO., LTD.) 31 July 1984, entire text & US 4613425 A	1-6
A	CN 101618326 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) 06 January 2010, entire text (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０３５１４９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C10G45/08(2006.01)i, B01J23/883(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, C10G45/06(2006.01)i, C10G45/10(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.　C10G45/08, B01J23/883, B01J35/10, C10G45/06, C10G45/10

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　１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１８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）

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	CN 102397790 A (China Petroleum & Chemical Corporation) 2012.04.04, 文献全体（ファミリーなし）	1-6
A	JP 6-154610 A (シェブロン　リサーチ　アンド　テクノロジー　カンパニー) 1994.06.03, 文献全体（ファミリーなし）	1-6

☑　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	国際調査報告の発送日
０６．１２．２０１８	１８．１２．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｖ　９８３４
上坊寺　宏枝
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

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 2015-519193 A (シエル・インターナショナル・リサーチ・マートスハツペイ・ベー・ヴエー) 2015.07.09, 文献全体 & US 2013/0284640 A1 & WO 2013/163126 A2 & EP 2841198 A2 & KR 10-2015-0008885 A & CN 104394982 A & RU 2014147561 A & BR 112014026756 A	1-6
A	JP 59-132945 A (触媒化成工業株式会社) 1984.07.31, 文献全体 & US 4613425 A	1-6
A	CN 101618326 A (China Petroleum & Chemical Corporation) 2010.01.06, 文献全体（ファミリーなし）	1-6