

(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
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/147204 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 29/16 (2006.01) C01B 39/24 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01) C10G 47/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/059637
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013)
- (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 2012-083134 2012 年 3 月 30 日(30.03.2012) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP). 日揮触媒化成株式会社 (JGC CATALYSTS AND CHEMICALS LTD.) [JP/JP]; 〒2120013 神奈川県川崎市幸区堀川町 5 8 0 番地 Kanagawa (JP). 一般財団法人石油エネルギー技術センター (JAPAN PETROLEUM ENERGY CENTER) [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門四丁目 3 番 9 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (71) 出願人 (米国についてのみ): 稲村 和浩 (IN-AMURA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 渡部 光徳 (WATABE, Mitsunori) [JP/JP]; 〒8080027 福岡県北九州市若松区北湊町 1 3 - 2 日揮触媒化成株式会社北九州事業所内 Fukuoka (JP). 江浦 慎哉 (EURA, Shinya) [JP/JP]; 〒8080027 福岡県北九州市

若松区北湊町 1 3 - 2 日揮触媒化成株式会社
北九州事業所内 Fukuoka (JP).

- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号
ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 特許業務法人大谷特許事務所 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, 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, PA, 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), ユーロパ (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, 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: CRYSTALLINE ALUMINOSILICATE, HYDROCRACKING CATALYST FOR HEAVY OIL, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 結晶性アルミノシリケート、重質油水素化分解触媒及びその製造方法

(57) Abstract: The present invention is a crystalline aluminosilicate, a hydrocracking catalyst for heavy oil having the crystalline aluminosilicate as a component, a method for manufacturing same, the crystalline aluminosilicate being used as a carrier material for the hydrocracking catalyst for heavy oil, wherein (a) the crystalline aluminosilicate is an ultra-stable Y-type zeolite or a metal-supported ultra-stable Y-type zeolite, and (b) the volume fraction of particles having a diameter of 10 µm or less as analyzed from particle diameter distribution data of a volume reference obtained by laser diffractive scattering is 95% or less.

(57) 要約: 重質油水素化分解触媒の担体材料として用いられる結晶性アルミノシリケートであって、(a) 前記結晶性アルミノシリケートが、超安定化 Y 型ゼオライトもしくは金属担持超安定化 Y 型ゼオライトであり、かつ (b) レーザー回折散乱法による体積基準の粒子径分布データから解析される粒子径 10 µm 以下の体積割合が 95% 以上である、結晶性アルミノシリケート、及び該結晶性アルミノシリケートを成分とした重質油水素化分解触媒と、その製造方法である。

WO 2013/147204 A1

明 細 書

発明の名称：

結晶性アルミノシリケート、重質油水素化分解触媒及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、結晶性アルミノシリケート、重質油水素化分解触媒及びその製造方法に関し、特に、脱硫活性と分解活性とが共に優れた重質油水素化分解触媒の担体材料に好適な結晶性アルミノシリケート、及び当該結晶性アルミノシリケートを担体材料として含む重質油水素化分解触媒及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 原油の常圧蒸留残渣油（ＡＲ）は、重油直接脱硫装置（以下、「直脱装置」と称する）にて水素化脱硫され、脱硫ナフサ、脱硫灯油、脱硫軽油等の留出油と脱硫重油とを生成する。これらのうち脱硫重油は、低硫黄Ｃ重油として電力用のボイラー燃料等に用いられている。また脱硫重油は、流動接触分解（ＦＣＣ）装置で処理される原料としても使用され、これから、接触分解ガソリン（以下、「ＦＣＣガソリン」と称する）、接触分解軽油（以下、「ＬＣＯ」：ライトサイクルオイルと称する）、ＬＰＧ留分等の軽質留分が生産されている。

[0003] 近年、石油精製において使用できる原油は重質化し、重質油を多量に含む原油が多くなる傾向にある。しかも、発電、ボイラー用の重油の需要が減少する等、重質油の利用量は減少しつつある。また、流動接触分解装置からのＬＣＯ留分の需要も減少しつつある。

一方、ガソリン需要は拡大し、また、プロピレン、ブテン、ベンゼン、トルエン、キシレンといったＢＴＸ等の多数の石油化学製品の原料として使用されるＬＰＧ留分やナフサ留分の需要も増大してきている。従って、常圧蒸留残渣油等の重質油からガソリンやナフサ留分、ＬＰＧ留分等の軽質留分を多量に製造する技術開発が重要な課題となっている。

[0004] このような状況から、重質油を直脱装置、間脱装置等の水素化脱硫装置にて水素化脱硫処理して得られる脱硫重油、脱硫重質軽油等をさらに分解して、脱硫ナフサ、脱硫灯油、脱硫軽油等を増産する水素化分解法の開発が進められている。また、流動接触分解装置にて脱硫重油、脱硫重質軽油を高い分解率で接触分解することにより、LPG留分、FCCガソリン留分、LCO留分等の軽質留分へ転換する方法についての研究・開発が行われている。そして、ここでは、通常、重質油水素化分解触媒として、結晶性アルミノシリケートからなる担体に活性金属を担持した触媒が使用されている。

しかしながら、このような触媒を用いると分解活性は高いものの、脱硫活性が不十分であることがあった。また、原料中の沸点が525℃以上の減圧蒸留残渣油（VR）のような高沸点成分に対する分解活性が不十分なことがあった。

そこで、これらの欠点を解決すべく研究開発が進められ、例えば、分解活性を付与するゼオライト等の結晶性アルミノシリケートと脱硫活性を付与するアルミナ等の無機酸化物との混合物からなる担体に活性金属を担持した触媒を用いた重質炭化水素油の水素化分解触媒が多数報告されている（例えば、特許文献1～3参照）。

[0005] 特許文献1では、重質油の水素化分解において、中間留分の得率を高め得る触媒として、特定の鉄含有アルミノシリケート65重量%とアルミナ35質量%とからなる担体に活性金属を担持した重質油水素化分解触媒が開示されている。

特許文献2では、ゼオライト2～35重量%と平均細孔直径が60～125Åである特定のアルミナ65～98重量%とを含有する担体に、活性金属を担持した触媒を用いた重質油分解触媒が開示されている。

特許文献3では、結晶性アルミノシリケートのスラリーとアルミニウム化合物のスラリーとを混合して製造された担体に活性金属を担持した触媒が、炭化水素転換反応に有効であることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平2－289419号公報

特許文献2：特開平3－284354号公報

特許文献3：特開平6－285374号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1～3に記載されているように、担体が結晶性アルミノシリケートとアルミナ等とからなる水素化分解触媒は、担体における結晶性アルミノシリケートの比率を高めると分解活性が高まるものの、脱硫活性が不十分になることがあった。

一方、直脱装置では脱メタル触媒や脱硫触媒等の役割の異なる複数の触媒を組み合わせたシステムで使用するため、ゼオライト比率を高めて分解活性を強化した分、当該ゼオライト系の重質油水素化分解触媒の充填比率を低下できる。そのため、当該触媒の脱硫活性低下は脱硫触媒を充填することで補償できる。従って、分解活性を可能な限り高めることは、必要な分解活性を持たせた上で脱硫活性を維持するために切望されていた。

[0008] 以上から本発明は、分解活性が特に優れた重質油水素化分解触媒を実現するために担体材料に用いられる結晶性アルミノシリケート、及び当該結晶性アルミノシリケートを担体材料として含む重質油水素化分解触媒及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題に鑑み、本発明者らは、固体酸としての酸強度の高い結晶性アルミノシリケート（ゼオライト）表面の特性を活かした重質油の高分解活性と、NiMoやCoMo等の脱硫活性点となる活性金属を高分散に担持することで硫化物の状態で高い脱硫機能を発揮するアルミナ触媒との両特性を最大限に両立する画期的な触媒系の創成を試みた。その過程で、固体酸への水素供給が水素化分解を効果的に行うために必須であり、そのため、（1）重質

油が反応する位置にゼオライトの固体酸がより多く存在すること、並びに（
2）ゼオライト粒子とより近接した金属担持アルミナ粒子の存在が多いこと
、の双方が両立できていることが望ましいことを見出した。

[0010] 従来、結晶性アルミノシリケートとゼオライト粒子とを含む担体を作製する場合、担体材料としては、ゼオライト粒子をスラリー状にただけでアルミナ等に混合しものを使用していた。この場合、 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ のゼオライト粒子の多くは互いが凝集した状態で存在しており、特に $10 \mu\text{m}$ 以上の凝集粒子は 100 個以上（仮に単粒子で $1 \mu\text{m}$ の立方体からなっていた場合 $10 \mu\text{m}$ の粒子は $10 \times 10 \times 10 = 1000$ 個、 $2 \mu\text{m}$ の立方体なら $5 \times 5 \times 5 = 125$ 個）の凝集粒子から構成されることになる。

このように、凝集粒子の割合が無視できない状態で担体材料として用いられた場合、分解反応を受けるべき重質油分子は凝集粒子の極表面にしか拡散できないため、凝集粒子の内部の酸点を有効に作用させることができない。さらに、活性水素が供給されるべき金属担持のアルミナからの分子レベルで距離が離れており、その結果、水素供給が不十分となることがある。これらのことが生じると、本来有効なゼオライト酸点による分解機能が十分に発揮されず、重質油分解特性が効率的に発揮できない。

[0011] そこで本発明者らは、スラリー中のゼオライトの粒子径分布に着目し、特に $RL 10 \mu\text{m}$ （結晶性アルミノシリケートの粒子径 $10 \mu\text{m}$ 以下の体積割合）や MD （結晶性アルミノシリケートのメジアン径）を指標にし、単にゼオライトをスラリー化した場合（従来法）に比べて、乾燥条件をよりマイルドにしたり、コロイドミル等の分散機を用いて凝集粒子をほぐす操作を行ったりすることで、重質油分解活性の顕著な改善に寄与することを見出した。

以上から、本発明は上記知見をもとになされたものであり、その詳細は下記の通りである。

[0012] すなわち、本発明は下記の通りである。

[1] 重質油水素化分解触媒の担体材料として用いられる結晶性アルミノシ

リケートであって、（a）前記結晶性アルミノシリケートが、超安定化Y型ゼオライトもしくは金属担持超安定化Y型ゼオライトであり、かつ（b）レーザー回折散乱法による体積基準の粒子径分布データから解析される粒子径 $10\mu\text{m}$ 以下の体積割合が95%以上である、結晶性アルミノシリケート。

[2] （c）レーザー回折散乱法による体積基準の粒子径分布データから解析されるメジアン径が $3.0\mu\text{m}$ 以下である[1]に記載の結晶性アルミノシリケート。

[3] 上記[1]又は[2]に記載の結晶性アルミノシリケートと、該結晶性アルミノシリケート以外の多孔性無機酸化物とを含む担体に、周期表第6族、第8族、第9族、第10族の金属のうち少なくとも1種の活性金属が担持されてなる重質油水素化分解触媒であって、（a）前記担体中の前記結晶性アルミノシリケートの含有量が5～80質量%の範囲にあり、かつ（b）担体断面もしくは触媒断面のEPMA測定によって得られるシリカ混合度が0.86以上である、重質油水素化分解触媒。

[4] 上記[1]又は[2]に記載の結晶性アルミノシリケートをスラリー状とするスラリー状結晶性アルミノシリケート調製工程と、アルミナ前駆体をスラリー状とするスラリー状アルミナ前駆体調製工程と、を含み、これらの工程後に、前記スラリー状アルミナ前駆体と前記スラリー状結晶性アルミノシリケートとを混合するスラリー混合工程と、脱水処理を行う脱水処理工程と、成型処理を行って、前記担体中の前記結晶性アルミノシリケートの含有量が5～80質量%である重質油水素化分解触媒用担体を調製する担体調製工程と、前記重質油水素化分解触媒用担体に周期表第6族、第8族、第9族、第10族の金属のうち少なくとも1種の活性金属を担持する活性金属担持工程と、を順次含む重質油水素化分解触媒の製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、脱硫活性と分解活性とが共に優れた重質油水素化分解触媒を実現するために担体材料に用いられる結晶性アルミノシリケート、及び当該結晶性アルミノシリケートを担体材料として含む重質油水素化分解触媒

及びそ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

[0014] [1. 結晶性アルミノシリケート]

重質油水素化分解触媒の担体材料として用いられる本発明の結晶性アルミノシリケートは、超安定化Y型ゼオライトもしくは金属担持超安定化Y型ゼオライトであり、かつ、レーザー回折散乱法による体積基準の粒子径分布データから解析される粒子径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の体積割合 (RL $10\ \mu\text{m}$) が95%以上となっている。

[0015] RL $10\ \mu\text{m}$ が95%未満であると、凝集粒子の占める割合が無視できないレベルに達し分解活性の明らかな低下を引き起してしまう。RL $10\ \mu\text{m}$ は、95%以上であることが好ましく、96%以上であることがより好ましい。

また、レーザー回折散乱法による体積基準の粒子径分布データから解析されるメジアン径 (MD) が $3.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $2.8 \sim 2.0$ であることがより好ましい。MDが $3.0\ \mu\text{m}$ 以下であることで、結晶性アルミノシリケート (超安定化Y型ゼオライト) の粒子の凝集が抑えられより単分散な状態に近づけることができる。

[0016] 結晶性アルミノシリケートとしては、超安定化Y型ゼオライト (以下、「USYゼオライト」と称することがある)、金属担持USYゼオライトを使用し、金属担持USYゼオライトが好ましい。

当該金属担持USYゼオライトとしては、USYゼオライトに周期表第3～16族から選ばれる1種または2種以上の金属を担持した金属担持USYゼオライトが好ましく、特に、金属として鉄を担持した鉄担持USYゼオライト (鉄含有結晶性アルミノシリケート) が好適である。

[0017] USYゼオライト及び金属担持USYゼオライトは、例えば、以下の方法によって製造することができる。

USYゼオライトの原料として、アルミナに対するシリカの比率 (モル比)、つまり $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が4.5以上、好ましくは5.0以上であり、ま

た、 Na_2O が2.4質量%以下、好ましくは1.8質量%以下のY型ゼオライトを用いる。かかるY型ゼオライトをスチーミング処理してUSYゼオライトが製造される。

ここで、スチーミング処理の条件としては様々な状況に応じて適宜選定すればよいが、510～810℃の水蒸気の存在下で処理するのが好ましい。水蒸気は、外部から導入してもよいし、Y型ゼオライトに含まれる物理吸着水や結晶水を使用してもよい。

また、スチーミング処理して得られたUSYゼオライトに鉱酸を加え、混合攪拌処理することによって、ゼオライト構造骨格からの脱アルミニウムとスチーミング及び鉱酸処理により脱落アルミニウムの洗浄除去を行う。

[0018] このような鉱酸としては各種のものが挙げられるが、塩酸、硝酸、硫酸等が一般的であり、そのほかリン酸、過塩素酸、ペルオクソニスルホン酸、ニチオン酸、スルファミン酸、ニトロソスルホン酸等の無機酸、ギ酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸等を用いることもできる。添加すべき鉱酸の量は、USYゼオライト1kgあたり0.5～20モルとし、好ましくは3～16モルとする。鉱酸濃度は0.5～50質量%溶液、好ましくは1～20質量%溶液である。処理温度は、室温～100℃、好ましくは50～100℃である。処理時間は0.1～12時間である。

[0019] 次に、金属担持USYゼオライトを製造するには、続いて上記の系に金属塩溶液を加えてUSYゼオライトに金属を担持する。

担持する方法（金属溶液処理）としては、混合攪拌処理、浸漬法、含浸法が挙げられ、混合攪拌処理が好ましい。金属としては周期表第3族のイットリウム、ランタン、第4族のジルコニウム、チタン、第5族のバナジウム、ニオブ、タリウム、第6族のクロム、モリブデン、タングステン、第7族のマンガン、レニウム、第8族の鉄、ルテニウム、オスミウム、第9族のコバルト、ロジウム、イリジウム、第10族のニッケル、パラジウム、白金、第11族の銅、第12族の亜鉛、カドミウム、第13族のアルミニウム、ガリウム、第14族のスズ、第15族のリン、アンチモン、第16族のセレン等が

上げられる。この中で、チタン、鉄、マンガン、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金が好ましく、特に鉄が好ましい。

[0020] 各種金属の塩としては硫酸塩、硝酸塩が好ましい。金属塩溶液処理を行う場合、状況により異なり一義的に決定することはできないが、通常は処理温度30～100℃、好ましくは50～80℃、処理時間0.1～12時間、好ましくは0.5～5時間とし、これらの金属の担持はゼオライト構造骨格から脱アルミニウムと同時に行うことが好ましく、pH2.0以下、好ましくはpH1.8以下の範囲で適宜選定し実施する。

[0021] 担持する金属が鉄の場合、当該鉄の塩の種類は、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄を挙げることができるが、硫酸第二鉄が好ましい。この鉄の硫酸塩はそのまま加えることもできるが、溶液として加えることが好ましい。この際の溶媒は鉄塩を溶解するものであればよいが、水、アルコール、エーテル、ケトン等が好ましい。また、加える鉄の硫酸塩の濃度は、通常は0.02～10.0モル／リットル、好ましくは0.05～5.0モル／リットルである。

なお、この鉍酸と鉄の硫酸塩を加えて結晶性アルミノシリケートを処理するにあたっては、そのスラリー比、すなわち、処理溶液容量（リットル）／アルミノシリケート重量（kg）は、1～50の範囲が好都合であり、特に5～30が好適である。

[0022] その後、適宜濾過、洗浄を行って、乾燥を行うことでUSYゼオライトが製造される。このとき、乾燥時の乾燥温度は、110～140℃とすることが好ましく、120～130℃とすることがより好ましい。110～140℃とすることで、温度条件がマイルドになるため、熱による粒子凝集が抑制されて、粒子径10μm以下の体積割合（RL10μm）が95%以上の結晶性アルミノシリケートが得られる。また、MDが3.0μm以下である結晶性アルミノシリケートが得られる。

[0023] なお、濾過、洗浄後の乾燥工程を省き、スラリー化した状態で次の工程に持っていく場合は、上記に記載した乾燥時の熱による粒子凝集を避けることができる。

[0024] [2. 重質油水素化分解触媒及びその製造方法]

本発明の重質油水素化分解触媒は、既述の本発明の結晶性アルミノシリケートと、該結晶性アルミノシリケート以外の多孔性無機酸化物とを含む担体に、周期表第6族、第8族、第9族、第10族の金属のうち少なくとも1種の活性金属が担持されてなる。

[0025] 結晶性アルミノシリケートと多孔性無機酸化物との混合において結晶性アルミノシリケートの割合が少なすぎると、所望の分解率、軽質留分や中間留分を得るのに高い反応温度を必要とし、その結果、触媒の寿命に悪影響を与える。また、結晶性アルミノシリケートの割合が多すぎると、常圧蒸留残渣油（以下、AR（343+℃）留分と称す）の分解活性は向上するが、より重質な減圧蒸留残渣油（以下、VR（525+℃）留分と称す）の分解活性が低下するとともに軽質留分や中間留分の分解選択性が下がる。

[0026] 一方、アルミナ等の多孔性無機酸化物は担持される活性金属を高度に分散させるため、多孔性無機酸化物の割合が多いと水素化活性が高く、脱硫活性、脱窒素活性、脱残炭活性、脱アスファルテン活性、脱メタル活性等の少なくとも一つが向上するが、結晶性アルミノシリケートの割合が少なくなり、所望の分解率が得られず、軽質留分や中間留分を得るのが困難になる。また、多孔性無機酸化物の割合が少ないと脱硫活性、脱窒素活性、脱残炭活性、脱アスファルテン活性、脱メタル活性等の少なくとも一つ（所謂、水素化活性）が低下するという問題がある。

そのため、担体中の結晶性アルミノシリケートの含有量は5～80質量%の範囲であり、45～80質量%であることが好ましく、分解活性をより発揮させるためには60～80質量%であることがより好ましい。

[0027] また、本発明の重質油水素化分解触媒の担体断面もしくは触媒断面のEPMA測定によって得られるシリカ混合度は0.86以上であり、0.88以上であることが好ましく、0.90以上であることがより好ましい。

ここで、「シリカ混合度」とは、担体もしくは触媒中のシリカ成分の混合度合いを示すもので、測定方法については後述するが、これが1に近いほど

シリカ成分が完全に向上していることを示す。

[0028] 本発明に係る結晶性アルミノシリケートを除く多孔性無機酸化物としては、アルミナ、シリカーアルミナ、シリカ、アルミナーボリア、アルミナージルコニア、アルミナーチタニア等が挙げられるが、本発明においてはアルミナを主成分とするのが好ましい。

ここで、主成分とは、含有量が多孔性無機酸化物を基準（１００質量％）として、５０質量％以上、好ましくは７０質量％、より好ましくは８０質量％のものをいう。また、アルミナとしては、ベーマイトゲル、アルミナゾル及びこれらから製造されるアルミナが好ましく用いられる。活性金属が高分散担持できる点でアルミナが好適である。

[0029] 本発明の重質油水素化分解触媒の担体は、結晶性アルミノシリケートと多孔性無機酸化物のみからなることが好ましいが、必要に応じて粘土鉱物、リン等の第３成分を混合してもよい。その場合、第３成分の含有量は、結晶性アルミノシリケート、多孔性無機酸化物及び第３成分の合計量を１００質量％として、１～３０質量％であり、特に３～２５質量％が好ましい。３０質量％を超えると、担体の表面積が小さくなって触媒活性が十分に発現しない虞がある。１質量％未満の場合は、第３成分を加える事による効果の発現が期待できない場合がある。

[0030] 本発明の水素化分解触媒に係る水素化活性金属、すなわち活性金属としては既述の通り、周期表第６族、第８族、第９族、第１０族金属のうち少なくとも一種であるが、周期表第６族に属する金属としては、モリブデン、タングステンが好ましく、第８～１０族に属する金属としては、ニッケル、コバルトが好ましい。２種類の金属の組み合わせとしては、ニッケル－モリブデン、コバルト－モリブデン、ニッケル－タングステン、コバルト－タングステン等が挙げられ、なかでもコバルト－モリブデン、ニッケル－モリブデンが好ましく、ニッケル－モリブデンがより好ましい。

[0031] 上記活性金属の担持量は、特に制限はなく原料油の種類や、所望するナフサ留分の得率等の各種条件に応じて適宜選定すればよいが、通常は第６族の

金属は触媒全体の0.5～30質量%、好ましくは5～20質量%、第8～10族の金属は、触媒全体の0.1～20質量%、好ましくは1～10質量%である。

[0032] [3. 重質油水素化分解触媒の製造方法]

本発明の重質油水素化分解触媒の製造方法では、まず、既述の本発明の結晶性アルミノシリケートをスラリー状とするスラリー状結晶性アルミノシリケートを調製する（スラリー状結晶性アルミノシリケート調製工程）。すなわち、USYゼオライト及び金属担持USYゼオライトの結晶性アルミノシリケートは水洗後の水を含有したスラリー状態として使用する。

[0033] このとき、湿式微粉化处理装置にて結晶性アルミノシリケートの凝集粒子を機械的に微粉化・乳化させることが好ましい。当該処理によっても、RL 10 μm が95%以上の結晶性アルミノシリケートが得られる。また、MDが3.0 μm 以下である結晶性アルミノシリケートが得られる。

湿式微粉化处理の手段としては、プロペラ羽根等の攪拌機中で、一定時間以上攪拌操作を行う手段が挙げられる。例えば、高速回転遠心放射型攪拌機、高速回転剪断型攪拌機、コロイドミル、メディア式分散機（ビーズミル）、高圧噴射型乳化分散機、超音波乳化分散機等が挙げられる。これらのなかでも、コロイドミルが好ましい。

コロイドミルでは、高速回転するディスクと固定されたディスクの間隙にスラリー状結晶性アルミノシリケートを供給し、ディスク間の間隙により凝集粒子の分散度合が変化する。RL 10 μm 及びMDを所望の範囲にするには、ディスク間の間隙は、10～50 μm が好ましい。

[0034] また、アルミナ前駆体をスラリー状とするスラリー状アルミナ前駆体を調製する（スラリー状アルミナ前駆体調製工程）。すなわち、多孔性無機酸化物も結晶性アルミノシリケートと同じように水を加えてスラリー状とする。

[0035] そして、スラリー状アルミナ前駆体と前記スラリー状結晶性アルミノシリケートとを混合する（スラリー混合工程）。それぞれのスラリーは、十分な水分量のもとにニーダー（混練機）にて十分に混合する。それぞれのスラリー

一状態での水分量は、スラリー状結晶性アルミノシリケート（結晶性アルミノシリケートスラリー）では30～80質量%が好ましく、40～70質量%がより好ましい。スラリー状アルミナ前駆体（多孔性無機酸化物スラリー）では50質量%～90質量%が好ましく、55～85質量%がより好ましい。また、混合比は、既述のような含有量となるように調整する。

[0036] その後、押し出し成型可能な程度に濃縮を行う脱水処理を行う（脱水処理工程）。そして、結晶性アルミノシリケートと多孔性無機酸化物とを混合捏和した後、1/12インチ～1/32インチの径、長さ1.5mm～6mmに成型し、円柱状、三葉型、四葉型の形状の成型物を得る。成型物は30～200℃、0.1～24時間乾燥させ、次いで、300～750℃（好ましくは450～700℃）で、1～10時間（好ましくは2～7時間）焼成することで、担体中の結晶性アルミノシリケートの含有量が5～80質量%である重質油水素化分解触媒用担体を調製する（担体調製工程）。

[0037] 次に、当該担体に周期表第6族、第8族、第9族、第10族の金属のうち少なくとも1種の活性金属を担持する（活性金属担持工程）。上記金属成分を担体に担持する方法については特に制限はなく、例えば、含浸法、混練法、共沈法等の公知の方法を採用することができる。

上記の金属成分を担体に担持したものは、通常30～200℃で、0.1～24時間乾燥し、次いで、250～700℃（好ましくは300～650℃）で、1～10時間（好ましくは2～7時間）焼成して、本発明の重質油水素化分解触媒として仕上げられる。

[0038] 以上のような本発明の重質油水素化分解触媒は、重質留分の水素化活性が向上し、525℃以上の沸点を持つ留分（VR留分）の分解活性が高く、かつ343℃以上の沸点を持つ留分（AR留分）の分解活性も比較的高い。さらに脱残炭活性、脱硫活性、脱窒素活性が高い。

従って、この触媒を用いて水素化分解すれば、得られた脱硫重質油（脱硫常圧残油：DSARや脱硫減圧軽油：DSVGO）の性状が流動接触分解装置等の原料として好ましいものとなる。

[0039] 本発明における水素化分解処理触媒は、水素化分解反応に用いられるが、水素化分解反応と同時に水素化脱硫反応、水素化脱窒素反応、水素化脱メタル反応等も行われ、これらは水素高圧下の条件で行う。このような高圧下での水素化分解反応を実施する装置としては、通常、直脱装置が用いられる。

[0040] 本発明の重質油水素化分解触媒を用いる水素化分解の条件は、特に制限はなく、従来、重質油の水素化分解や水素化脱硫反応で行われている反応条件で行えばよく、通常、反応温度は、好ましくは $320\sim550^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $350\sim430^{\circ}\text{C}$ 、水素分圧が好ましくは $1\sim30\text{MPa}$ 、より好ましくは $5\sim17\text{MPa}$ 、水素／油比が好ましくは $100\sim2,000\text{Nm}^3/\text{キロリットル}$ 、より好ましくは $300\sim1,000\text{Nm}^3/\text{キロリットル}$ 、液空間速度（LHSV）が好ましくは $0.1\sim5\text{h}^{-1}$ 、より好ましくは $0.2\sim2.0\text{h}^{-1}$ の範囲で適宜選定すればよい。

また、減圧残渣油、コーカー油、合成原油、拔頭原油、重質軽油、減圧軽油、LCO、ヘビーサイクルオイル（HCO）、クラリファイドオイル（CLO）、ガストゥリッキドオイル（GTL油）、ワックス等の重質油を常圧蒸留残渣油と混合して水素化分解処理をすることもできる。

[0041] 本発明の重質油水素化分解触媒は、これを単独で用いてもよいが、一般の水素化処理触媒と組み合わせたものを用いてもよい。組み合わせのパターンとしては、例えば全触媒充填量に対して第一段目に脱メタル触媒を $10\sim40$ 容量%、第二段目に脱硫触媒を $0\sim50$ 容量%、第三段目に本発明の重質油水素化分解触媒を $10\sim70$ 容量%、第四段目にフィニシングの脱硫触媒として $0\sim40$ 容量%の充填パターンが好ましい。これらは原料油の性状等によっては種々の充填パターンとすることができる。第一段目の脱メタル触媒の前に原料油中に含まれる鉄粉、無機酸化物等のスケールを除去する脱スケール触媒を充填してもよい。

[0042] 本発明の重質油水素化分解触媒は、例えば次のように利用することができる。

すなわち、本発明の重質油水素化分解触媒を用いて、常圧蒸留残渣油を水

素化分解処理し、得られた生成油の残渣油、若しくは残油と留出油との混合物を原料とし、流動接触分解処理する。

この場合、留出油としては、沸点120～400℃の留出油が好適であり、150～350℃のものがより好ましい。このような沸点範囲のものであれば、良好な沸点範囲の分解生成物が得られ、FCCガソリン等を増量する効果が得られる。また、流動接触分解処理の原料における留出油の混合割合は、1～30容量%であることが好ましく、3～20容量%がより好ましい。このような範囲であれば、良好にLPG留分やFCCガソリン留分を増量する効果が認められる。

[0043] なお、接触分解処理の条件は、特に制限はなく、公知の方法、条件で行えばよい。例えば、シリカーアルミナ、シリカーマグネシア等のアモルファス触媒や、フォージャサイト型結晶アルミノシリケート等のゼオライト触媒を用い、反応温度450～650℃、好ましくは480～580℃、再生温度550～760℃、反応圧力0.02～5MPa、好ましくは0.2～2MPaの範囲で適宜選定すればよい。

[0044] 上記常圧蒸留残渣油の分解処理においては、最終工程である流動接触分解の生成油が、燃料や石油化学製品の原料として有用な、FCCガソリン留分及びLPG留分の割合を高く、需要が少ないLCO留分の割合を低くすることができる。

さらに、中間工程である直脱装置等による水素化分解生成油におけるいわゆる中間留分である灯軽油留分や軽質留分であるナフサ留分等の得率が高く、燃料や石油化学製品の原料として活用できる。

実施例

[0045] 次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、これらの実施例になんら制限されるものではない。なお、実施例、比較例に係る担体、触媒等の物性は、以下の方法で測定した。

[0046] (1) 比表面積

比表面積は、BET窒素吸着法(ASTM D4365-95)に従って測

定し解析した。BETプロットから比表面積を算出する P/P_0 は、0.3とした。

なお、予備前処理として400℃で3時間の真空加熱排気処理にて、充分に含有する水分を除去した後測定した。

[0047] (2) 格子定数

鉄担持USYゼオライトを乾燥させたものとシリコン内部標準粉末をよく混合、粉碎し、X線粉末回折用サンプルホルダーに充填した。これをCu管球、印加電圧40KV、印加電流40mAにてステップスキャンで測定し、得られたピーク角度より鉄担持USYゼオライトの格子定数(UD)を算出した。

[0048] (3) 結晶性アルミノシリケート中の水分量

赤外線水分計を用い、結晶性アルミノシリケート5gを180℃で30分間加熱乾燥させて、水分の蒸発による質量変化から水分量を求めた。

[0049] (4) シリカ混合度

重質油水素化分解触媒におけるシリカの混合度は、次の方法によって測定・評価した。

すなわち、触媒粒子の断面をEPMA(X線プローブマイクロアナライザー)によって観察し、結晶性アルミノシリケート成分とアルミナ成分の分布を調べる。その際、通常は、結晶性アルミノシリケート成分の分布状況をSiとAlの濃度分布から評価し、一方、アルミナ成分の分布状況をAlあるいはAlと他のバインダー構成元素の濃度分布から評価した。これらのEPMAのデータを統計的に解析し、まず、測定対象成分の分散度をその分布状況の標準偏差の値から求めた。混合度は、この分散度の値を用いて次式で計算した。

[0050] 混合度 = $1 - (\sigma / \sigma^0)$

[0051] (但し、上式において、 σ は測定対象成分(シリカ)の分散度を表し、 σ^0 は理想的(完全)に混合された場合の分散度を表す。なお、この σ^0 は、触媒組成物中の改質ゼオライト成分とバインダー成分の合計量に対する該改質ゼオ

ライトの分率をXとすると、下記式で表される。

$$[0052] \sigma^0 = [(1 - X) X]^{1/2}$$

[0053] 従って、触媒におけるシリカの混合度は、一般には上式から0～1の値をとり、混合度0は完全分離、混合度1は完全混合を意味する。

[0054] [実施例1]

(1) アルミナ水和物の調製

44kgの純水をタンクに張り込み、これに22.0質量%のアルミナを含むアルミン酸ナトリウム水溶液2.12kgを添加し、60℃に加温した。この水溶液を攪拌しながら60±3℃に保持し、26.8質量%のグルコン酸ナトリウム水溶液52.3gを加え、次いで60℃に加温した3.0質量%のアルミナを含む硫酸アルミニウム水溶液7.2kgを添加して、pH7.2の種子アルミナスラリーを得た。

[0055] 種子アルミナスラリー53.4kg(0.68kgのアルミナを含む)を温度60℃に保ちながら、種子アルミナスラリーを循環させた。種子アルミナスラリーを攪拌及び循環させながら、これにグルコン酸ナトリウムを0.18質量%含有するアルミン酸ナトリウム水溶液(6.0質量%のアルミナを含む)と、3.0質量%のアルミナを含む硫酸アルミニウムとを、アルミナ製造装置タンク内の溶液の温度が60±3℃、かつ、pH7.1±0.1を保つように添加し、アルミナスラリーを得た。各水溶液の添加量は、グルコン酸ナトリウムを添加した6.0質量%のアルミナを含むアルミン酸ナトリウム水溶液が70.0kg、3.0質量%のアルミナを含む硫酸アルミニウム72.7kgであった。

[0056] 次にアルミナスラリーがpH9.9になるように、6.0質量%のアルミナを含むアルミン酸ナトリウム水溶液を17.0kg添加した後、洗浄してナトリウム及び硫酸根を除去した調合スラリーを調製した。

得られた調合スラリーの、ナトリウム含有量は、Na₂Oとして0.05質量%、硫酸根含有量は、SO₄²⁻として0.2質量%であった。

[0057] 次にこの調合スラリーに脱イオン水を加えてAl₂O₃濃度で15質量%とし

、更に、15質量%アンモニア水にてpH10.5に調整した後、タンクにて95℃で4.5時間熟成し、熟成スラリーを得た。熟成終了後、熟成スラリーを双腕型ニーダーにより蒸発濃縮した後、さらに0.5時間捏和し、アルミナ水和物を得た。

[0058] (2) 結晶性アルミノシリケートの調製

合成NaY型ゼオライト（結晶格子定数2.466nm）をアンモニウムイオン交換し、引き続きスチーミング処理を650℃で施しUSY型ゼオライト（Na₂O含量1.0質量%以下、結晶格子定数2.440nm）を得た。

[0059] 次に、10kgのUSY型ゼオライトを純水115リットルに懸濁させた後、懸濁液を75℃に昇温し30分間攪拌した。次いで、この懸濁液に10質量%硫酸溶液13.7kgを35分間で添加し、更に濃度0.57mol／リットルの硫酸第二鉄溶液11.5kgを10分間で添加し、添加後更に30分間攪拌した後、濾過、洗浄、130℃で乾燥し、結晶性アルミノシリケート（鉄含有結晶性アルミノシリケート）のパウダーを得た。この結晶性アルミノシリケートのX線回折法によって求めた格子定数は2.431nmであった。当該パウダーの水分量は35質量%であった。

[0060] (3) 重質油水素化分解触媒の調製

上述で乾燥後の結晶性アルミノシリケート（鉄含有結晶性アルミノシリケート、以降、鉄含有ゼオライトと称す）を固形分濃度として30質量%、乾燥重量として2.10kgを純水に懸濁させ30分間攪拌した（スラリー状結晶性アルミノシリケートという。）。そのスラリーの一部を採取して、堀場製作所製レーザー回折散乱法の粒子径分布測定装置（LA-300）で、当該スラリーの粒子径分布を測定した。その結果、RL10μmおよびMDはそれぞれ97%、2.8μmであった。

[0061] 当該スラリーを、乾燥重量として0.90kgのアルミナ水和物とニーダーに加え、加熱、攪拌しながら押し出し成形可能な濃度に濃縮した後、1／18インチサイズの下葉型ペレット状に押し出し成型した。

[0062] 得られた成型品は、 110°C で16時間乾燥した後、 550°C で3時間焼成し、鉄含有ゼオライト／アルミナ（固形分換算質量比）で70／30の触媒担体を得た。

次に、三酸化モリブデンと炭酸ニッケルを純水に懸濁したものを 90°C に加熱した後、リンゴ酸を添加し溶解させた溶解液を、触媒担体にそれぞれ触媒全体に対して MoO_3 として10.6質量%、 NiO として4.2質量%になるように含浸した後、 250°C で乾燥させて、 550°C で1時間焼成し、重質油水素化分解触媒を得た。当該触媒のシリカ混合度は0.88であった。

[0063] [比較例1]

(1) アルミナ水和物の調製

タンクに、 Al_2O_3 濃度換算で22質量%のアルミン酸ナトリウム水溶液9.09kgを入れ、更に26.78質量%のグルコン酸ナトリウム溶液224gを加えた。イオン交換水30.69kgで希釈後、 60°C に加温して、塩基性アルミニウム塩水溶液を作成した。また、 Al_2O_3 濃度換算で7質量%の硫酸アルミニウム水溶液14.28kgを25.72kgのイオン交換水で希釈した酸性アルミニウム塩水溶液を作成した。塩基性アルミニウム塩水溶液が入ったタンクに、混合水溶液をpHが7.2となるまで添加し、水和物スラリーを調製した。

[0064] 得られた水和物スラリーを攪拌しながら 60°C で30分熟成した後、脱水し、更に 60°C 純水150Lで洗浄した。洗浄後のケーキ状のスラリーを Al_2O_3 濃度換算で10質量%となるようにイオン交換水で希釈した後、15質量%アンモニア水でpHを10.5に調整した。これをタンクに移し、攪拌しながら 95°C で16時間熟成し、アルミナ熟成スラリーを得た。

[0065] (2) 結晶性アルミノシリケートの調製

合成NaY型ゼオライト（結晶格子定数 2.466nm ）をアンモニウムイオン交換し、引き続きスチーミング処理を 650°C で施しUSY型ゼオライト（ Na_2O 含量1.0質量%以下、結晶格子定数 2.440nm ）を得た。

[0066] 次に、10kgのUSY型ゼオライトを純水115リットルに懸濁させた後、懸濁液を75℃に昇温し30分間攪拌した。次いで、この懸濁液に10質量%硫酸溶液13.7kgを35分間で添加し、更に濃度0.57モル／リットルの硫酸第二鉄溶液11.5kgを10分間で添加し、添加後更に30分間攪拌した後、濾過、洗浄、150℃で乾燥し、結晶性アルミノシリケート（鉄含有結晶性アルミノシリケート以降、「鉄含有ゼオライト」と称することがある）のパウダーを得た。この結晶性アルミノシリケートのX線回折法によって求めた格子定数は2.431nmであった。当該パウダーの水分量は28質量%であった。

[0067] (3) 重質油水素化分解触媒の調製

上述で乾燥後の結晶性アルミノシリケート（鉄含有結晶性アルミノシリケート）を固形分濃度として30質量%、乾燥重量として2.10kgを純水に懸濁させ30分間攪拌した（スラリー状結晶性アルミノシリケート）。そのスラリーの一部を採取して、堀場製作所製レーザー回折散乱法の粒子径分布測定装置（LA-300）で、当該スラリーの粒子径分布を測定した。その結果、RL10μmおよびMDは、それぞれ94%、3.3μmであった。

[0068] 当該スラリーを、乾燥重量として0.90kgのアルミナ水和物とニードーに加え、加熱、攪拌しながら押し出し成形可能な濃度に濃縮した後、1／18インチサイズの下葉型ペレット状に押し出し成型した。

得られた成型品は、110℃で16時間乾燥した後、550℃で3時間焼成し、鉄含有ゼオライト／アルミナ（固形分換算質量比）で70／30の触媒担体を得た。

[0069] 次に、三酸化モリブデンと炭酸ニッケルを純水に懸濁したものを90℃に加熱した後、リンゴ酸を添加し溶解させた溶解液を、触媒担体にそれぞれ触媒全体に対してMoO₃として10.6質量%、NiOとして4.2質量%になるように含浸した後、250℃で乾燥させて、550℃で1時間焼成し、重質油水素化分解触媒を得た。当該触媒のシリカ混合度は0.84であった

。

[0070] [実施例 2]

(1) アルミナ水和物の調製

タンクに、 Al_2O_3 濃度換算で 22 質量%のアルミン酸ナトリウム水溶液 9.09 kg を入れ、更に 26.78 質量%のグルコン酸ナトリウム溶液 224 g を加えた。イオン交換水 30.69 kg で希釈後、60℃に加温して、塩基性アルミニウム塩水溶液を作成した。また、 Al_2O_3 濃度換算で 7 質量%の硫酸アルミニウム水溶液 14.28 kg を 25.72 kg のイオン交換水で希釈した酸性アルミニウム塩水溶液を作成した。塩基性アルミニウム塩水溶液が入ったタンクに、混合水溶液を pH が 7.2 となるまで添加し、水和物スラリーを調製した。

[0071] 得られた水和物スラリーを攪拌しながら 60℃で 30 分熟成した後、脱水し、更に 60℃純水 150 L で洗浄した。洗浄後のケーキ状のスラリーを Al_2O_3 濃度換算で 10 質量%となるようにイオン交換水で希釈した後、15 質量%アンモニア水で pH を 10.5 に調整した。これをタンクに移し、攪拌しながら 95℃で 16 時間熟成し、アルミナ熟成スラリーを得た。

[0072] (2) 結晶性アルミノシリケートの調製

合成 NaY 型ゼオライト（結晶格子定数 2.466 nm）をアンモニウムイオン交換し、引き続きスチーミング処理を 650℃で施し USY 型ゼオライト（ Na_2O 含量 1.0 質量%以下、結晶格子定数 2.440 nm）を得た。

[0073] 次に、10 kg の USY 型ゼオライトを純水 115 リットルに懸濁させた後、懸濁液を 75℃に昇温し 30 分間攪拌した。次いで、この懸濁液に 10 質量%硫酸溶液 13.7 kg を 35 分間で添加し、更に濃度 0.57 モル／リットルの硫酸第二鉄溶液 11.5 kg を 10 分間で添加し、添加後更に 30 分間攪拌した後、濾過、洗浄、150℃で乾燥し、結晶性アルミノシリケート（鉄含有結晶性アルミノシリケート）のパウダーを得た。この結晶性アルミノシリケートの X 線回折法によって求めた格子定数は 2.431 nm で

あった。当該パウダーの水分量は25質量%であった。

[0074] (3) 重質油水素化分解触媒の調製

上述で乾燥後の結晶性アルミノシリケート（鉄含有結晶性アルミノシリケート、以降、鉄含有ゼオライトと称す）を固形分濃度として30質量%、乾燥重量として2.10kgを純水に懸濁させ30分間攪拌した（スラリー状結晶性アルミノシリケート）。引き続き、湿式微粉化装置（コロイドミル：特殊機化工業社製マイコロイダー、ディスク間の間隙 20 μm ）にて微粉化し、鉄含有ゼオライトの凝集粒子を機械的に液中に分散させた。当該鉄含有ゼオライトスラリーの一部を採取して、堀場製作所製レーザー回折散乱法の粒子径分布測定装置（LA-300）で、当該スラリーの粒子径分布を測定した。その結果、RL 10 μm およびMDは、それぞれ96%、2.8 μm であった。

[0075] 次に、当該スラリーを、乾燥重量として0.90kgのアルミナ熟成スラリーとスラリー同士で混合、攪拌して、ニーダーに加え、加熱、攪拌しながら押し出し成形可能な濃度に濃縮した後、1/18インチサイズの四葉型ペレット状に押し出し成型した。

得られた成型品は、110℃で16時間乾燥した後、550℃で3時間焼成し、鉄含有ゼオライト／アルミナ（固形分換算質量比）で70／30の触媒担体を得た。

[0076] 次に、三酸化モリブデンと炭酸ニッケルを純水に懸濁したものを90℃に加熱した後、リンゴ酸を添加し溶解させた溶解液を、触媒担体にそれぞれ触媒全体に対して MoO_3 として10.6質量%、 NiO として4.2質量%になるように含浸した後、250℃で乾燥させて、550℃で1時間焼成し、重質油水素化分解触媒を得た。当該触媒のシリカ混合度は0.92であった。

[0077] [実施例3]

(1) アルミナ水和物の調製

タンクに、 Al_2O_3 濃度換算で22質量%のアルミン酸ナトリウム水溶液9

、0.9 kg を入れ、更に26.78質量%のグルコン酸ナトリウム溶液224 g を加えた。イオン交換水30.69 kg で希釈後、60℃に加温して、塩基性アルミニウム塩水溶液を作製した。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14.28 kg を25.72 kg のイオン交換水で希釈した酸性アルミニウム塩水溶液を作製した。塩基性アルミニウム塩水溶液が入ったタンクに、混合水溶液をpHが7.2となるまで添加し、水和物スラリーを調製した。

[0078] 得られた水和物スラリーを攪拌しながら60℃で30分熟成した後、脱水し、更に60℃純水150 L で洗浄した。洗浄後のケーキ状のスラリーを Al_2O_3 濃度換算で10質量%となるようにイオン交換水で希釈した後、15質量%アンモニア水でpHを10.5に調整した。これをタンクに移し、攪拌しながら95℃で16時間熟成し、アルミナ熟成スラリーを得た。

[0079] (2) 結晶性アルミノシリケートの調製

合成NaY型ゼオライト（結晶格子定数2.466 nm）をアンモニウムイオン交換し、引き続きスチーミング処理を580℃で施しUSY型ゼオライト（ Na_2O 含量1.0質量%以下、結晶格子定数2.442 nm）を得た。

[0080] 次に、10 kg のUSY型ゼオライトを純水115リットルに懸濁させた後、懸濁液を75℃に昇温し30分間攪拌した。次いで、この懸濁液に10質量%硫酸溶液11.5 kg を35分間で添加し、更に濃度0.57モル／リットルの硫酸第二鉄溶液11.5 kg を10分間で添加し、添加後更に30分間攪拌した後、濾過、洗浄、130℃で乾燥し、結晶性アルミノシリケート（鉄含有結晶性アルミノシリケート）のパウダーを得た。この結晶性アルミノシリケートのX線回折法によって求めた格子定数は2.432 nmであった。当該パウダーの水分量は35質量%であった。

[0081] (3) 重質油水素化分解触媒の調製

上述で乾燥後の結晶性アルミノシリケート（鉄含有結晶性アルミノシリケート、以降、鉄含有ゼオライトと称す）を固形分濃度として30質量%、乾

乾燥重量として2.10kgを純水に懸濁させ30分間攪拌した（スラリー状結晶性アルミノシリケート）。引き続き、湿式微粉化装置にて微粉化し、鉄含有ゼオライトの凝集粒子を機械的に液中に分散させた。当該鉄含有ゼオライトスラリーの一部を採取して、堀場製作所製レーザー回折散乱法の粒子径分布測定装置（LA-300）で、当該スラリーの粒子径分布を測定した。その結果、RL10 μ mおよびMDは、それぞれ98%、2.5 μ mであった。

[0082] 次に、当該スラリーを、乾燥重量として0.90kgのアルミナ熟成スラリーとスラリー同士で混合、攪拌して、ニーダーに加え、加熱、攪拌しながら押し出し成形可能な濃度に濃縮した後、1/18インチサイズの四葉型ペレット状に押し出し成型した。

得られた成型品は、110℃で16時間乾燥した後、550℃で3時間焼成し、鉄含有ゼオライト／アルミナ（固形分換算質量比）で70／30の触媒担体を得た。

[0083] 次に、三酸化モリブデンと炭酸ニッケルを純水に懸濁したものを90℃に加熱した後、リンゴ酸を添加し溶解させた溶解液を、触媒担体にそれぞれ触媒全体に対してMoO₃として10.6質量%、NiOとして4.2質量%になるように含浸した後、250℃で乾燥させて、550℃で1時間焼成し、重質油水素化分解触媒を得た。当該触媒のシリカ混合度は0.92であった。

[0084] [比較例2]

（1）アルミナ水和物の調製

タンクに、Al₂O₃濃度換算で22質量%のアルミン酸ナトリウム水溶液9.09kgを入れ、更に26.78質量%のグルコン酸ナトリウム溶液224gを加えた。イオン交換水30.69kgで希釈後、60℃に加温して、塩基性アルミニウム塩水溶液を作成した。また、Al₂O₃濃度換算で7質量%の硫酸アルミニウム水溶液14.28kgを25.72kgのイオン交換水で希釈した酸性アルミニウム塩水溶液を作成した。塩基性アルミニウム塩水

溶液が入ったタンクに、混合水溶液をpHが7.2となるまで添加し、水和物スラリーを調製した。

[0085] 得られた水和物スラリーを攪拌しながら60℃で30分熟成した後、脱水し、更に60℃純水150Lで洗浄した。洗浄後のケーキ状のスラリーを Al_2O_3 濃度換算で10質量%となるようにイオン交換水で希釈した後、15質量%アンモニア水でpHを10.5に調整した。これをタンクに移し、攪拌しながら95℃で16時間熟成し、アルミナ熟成スラリーを得た。

[0086] (2) 結晶性アルミノシリケートの調製

合成NaY型ゼオライト（結晶格子定数2.466nm）をアンモニウムイオン交換し、引き続きスチーミング処理を650℃で施しUSY型ゼオライト（ Na_2O 含量1.0質量%以下、結晶格子定数2.440nm）を得た。

[0087] 次に、10kgのUSY型ゼオライトを純水115リットルに懸濁させた後、懸濁液を75℃に昇温し30分間攪拌した。次いで、この懸濁液に10質量%硫酸溶液13.7kgを35分間で添加し、更に濃度0.57mol/リットルの硫酸第二鉄溶液11.5kgを10分間で添加し、添加後更に30分間攪拌した後、濾過、洗浄、150℃で乾燥し、結晶性アルミノシリケート（鉄含有結晶性アルミノシリケート）のパウダーを得た。この結晶性アルミノシリケートのX線回折法によって求めた格子定数は2.431nmであった。当該パウダーの水分量は25質量%であった。

[0088] (3) 重質油水素化分解触媒の調製

上述で乾燥後の結晶性アルミノシリケート（鉄含有結晶性アルミノシリケート）を固形分濃度として30質量%、乾燥重量として2.10kgを純水に懸濁させ30分間攪拌した（スラリー状結晶性アルミノシリケート）。当該鉄含有ゼオライトスラリーの一部を採取して、堀場製作所製レーザー回折散乱法の粒子径分布測定装置（LA-300）で、当該スラリーの粒子径分布を測定した。その結果、RL10 μm およびMDは、それぞれ92%、3.1 μm であった。

[0089] 乾燥重量として0.90kgのアルミナ熟成スラリーと、固形分濃度30質量%の鉄含有ゼオライトのスラリーを乾燥重量として2.10kg分とをスラリー同士で混合、攪拌して、ニーダーに加え、加熱、攪拌しながら押し出し成形可能な濃度に濃縮した後、1/18インチサイズの四葉型ペレット状に押し出し成型した。但し、鉄含有ゼオライトのスラリーは攪拌だけでなく、循環ポンプを用い、繰り返し循環させることで、凝集粒子を分散させている。

[0090] 得られた成型品は、110℃で16時間乾燥した後、550℃で3時間焼成し、鉄含有ゼオライト／アルミナ（固形分換算質量比）で70／30の触媒担体を得た。

次に、三酸化モリブデンと炭酸ニッケルを純水に懸濁したものを90℃に加熱した後、リンゴ酸を添加し溶解させた溶解液を、触媒担体Dにそれぞれ触媒全体に対して MoO_3 として10.6質量%、 NiO として4.2質量%になるように含浸した後、250℃で乾燥させて、550℃で1時間焼成し、重質油水素化分解触媒を得た。当該触媒のシリカ混合度は0.88であった。

[0091] [比較例3]

(1) アルミナ水和物の調製

44kgの純水をタンクに張り込み、これに22.0質量%のアルミナを含むアルミン酸ナトリウム水溶液2.12kgを添加し、60℃に加温した。この水溶液を攪拌しながら $60 \pm 3^\circ\text{C}$ に保持し、26.8質量%のグルコン酸ナトリウム水溶液52.3gを加え、次いで60℃に加温した3.0質量%のアルミナを含む硫酸アルミニウム水溶液7.2kgを添加して、pH7.2の種子アルミナスラリーを得た。

[0092] 種子アルミナスラリー53.4kg（0.68kgのアルミナを含む）を温度60℃に保ちながら、種子アルミナスラリーを循環させた。種子アルミナスラリーを攪拌及び循環させながら、これにグルコン酸ナトリウムを0.18質量%含有するアルミン酸ナトリウム水溶液（6.0質量%のアルミナ

を含む)と、3.0質量%のアルミナを含む硫酸アルミニウムとを、アルミナ製造装置タンク内の溶液の温度が $60 \pm 3^\circ\text{C}$ 、かつ、 $\text{pH } 7.1 \pm 0.1$ を保つように添加し、アルミナスラリーを得た。各水溶液の添加量は、グルコン酸ナトリウムを添加した6.0質量%のアルミナを含むアルミン酸ナトリウム水溶液が70.0kg、3.0質量%のアルミナを含む硫酸アルミニウム72.7kgであった。

[0093] 次にアルミナスラリーが $\text{pH } 9.9$ になるように、6.0質量%のアルミナを含むアルミン酸ナトリウム水溶液を17.0kg添加した後、洗浄してナトリウム及び硫酸根を除去した調合スラリーを調製した。得られた調合スラリーの、ナトリウム含有量は、 Na_2O として0.05質量%、硫酸根含有量は、 SO_4^{2-} として0.2質量%であった。

[0094] 次にこの調合スラリーに脱イオン水を加えて Al_2O_3 濃度で15質量%とし、更に、15質量%アンモニア水にて $\text{pH } 10.5$ に調整した後、タンクにて 95°C で4.5時間熟成し、熟成スラリーを得た。熟成終了後、熟成スラリーを双腕型ニーダーにより蒸発濃縮した後、さらに0.5時間捏和し、アルミナ水和物を得た。

[0095] (2) 結晶性アルミノシリケートの調製

合成 NaY 型ゼオライト(結晶格子定数 2.466 nm)をアンモニウムイオン交換し、引き続きスチーミング処理を 650°C で施し USY 型ゼオライト(Na_2O 含量1.0質量%以下、結晶格子定数 2.440 nm)を得た。

[0096] 次に、10kgの USY 型ゼオライトを純水115リットルに懸濁させた後、懸濁液を 75°C に昇温し30分間攪拌した。次いで、この懸濁液に10質量%硫酸溶液13.7kgを35分間で添加し、更に濃度0.57モル/リットルの硫酸第二鉄溶液11.5kgを10分間で添加し、添加後更に30分間攪拌した後、濾過、洗浄、 150°C で乾燥し、結晶性アルミノシリケート(鉄含有結晶性アルミノシリケート)のパウダーを得た。この結晶性アルミノシリケートのX線回折法によって求めた格子定数は 2.431 nm で

あった。当該パウダーの水分量は25質量%であった。

[0097] (3) 重質油水素化分解触媒の調製

上述で乾燥後の結晶性アルミノシリケート（鉄含有結晶性アルミノシリケート）を固形分濃度として30質量%、乾燥重量として2.10kgを純水に懸濁させ30分間攪拌した（スラリー状結晶性アルミノシリケート）。当該鉄含有ゼオライトスラリーの一部を採取して、堀場製作所製レーザー回折散乱法の粒子径分布測定装置（LA-300）で、当該スラリーの粒子径分布を測定した。その結果、RL10 μ mおよびMDは、それぞれ92%、3.1 μ mであった。

[0098] 当該スラリーを、乾燥重量として0.90kgのアルミナ水和物とニードーに加え、加熱、攪拌しながら押し出し成形可能な濃度に濃縮した後、1/18インチサイズの四葉型ペレット状に押し出し成型した。但し、鉄含有ゼオライトのスラリーは攪拌だけでなく、循環ポンプを用い、繰り返し循環させることで、凝集粒子を分散させている。

[0099] 得られた成型品は、110℃で16時間乾燥した後、550℃で3時間焼成し、鉄含有ゼオライト／アルミナ（固形分換算質量比）で70／30の触媒担体を得た。

[0100] 次に、三酸化モリブデンと炭酸ニッケルを純水に懸濁したものを90℃に加熱した後、リンゴ酸を添加し溶解させた溶解液を、触媒担体Eにそれぞれ触媒全体に対してMoO₃として10.6質量%、NiOとして4.2質量%になるように含浸した後、250℃で乾燥させて、550℃で1時間焼成し、重質油水素化分解触媒を得た。当該触媒のシリカ混合度は0.85であった。

[0101] [重質油の水素化分解処理方法]

上記重質油水素化分解触媒Ⅰ～Ⅴの水素化分解処理性能を評価した。結果を表2に示す。なお、水素化分解処理方法は、下記の通りに行なった。

[0102] 水素化分解処理方法は、市販脱メタル触媒（日揮触媒化成株式会社製 CDS-DM5CQ）を30ccと評価対象となる重質油水素化分解触媒70ccを、そ

れぞれ上段側と下段側に組合せ、高圧固定床反応器に100cc充填し、硫化処理した後、表1に示す性状の常圧蒸留残渣油を原料油として、以下の条件で水素化分解処理を行った。

[0103] 《水素化分解条件》

反応温度 (WAT: Weight Average Temperature, 重量平均温度) 400℃

液空間速度 (LHSV) 0.3 h⁻¹

水素分圧 13 MPa

水素／油比 1,000 Nm³/キロリットル

[0104] 上記水素化分解処理によって得られた生成油（以下、単に生成油と呼ぶ場合も有る）をガスクロマトグラフィー蒸留法 (ASTM D5307-97) により分析を行い、下記定義の水素化分解率 (343+℃転化率) を求めた。結果を下記表2に示す。水素化分解率は値が大きいほど、重質油水素化分解触媒の水素化分解活性が高いことを意味する。

[0105] なお、原料油は、下記表1の常圧蒸留残渣油である。

[表1]

表1

項目		単位	測定値	規格
性状	硫黄分(燃焼管法)	質量%	2.82	JIS K 2541-3
	窒素分(化学発光法)	質量ppm	1,700	JIS K 2609
	バナジウム	質量ppm	38	JPI-5S-62-2000
	ニッケル	質量ppm	14	JPI-5S-62-2000
	ヘプタン不溶解分	質量%	3.0	UOP 614-80
	CCR(コンラドソンカーボン)	質量%	10.2	JIS K 2270
	密度(振動式法)@15℃	g/cm ³	0.9665	JIS K 2249
	動粘度(一般)@ 50℃	mm ² /s	255	JIS K 2283
	Hcont. (水素濃度)	質量%	11.14	JPI-5S-65-2004
留分分布	ナフサ留分(C5-150℃)	質量%	0.0	ガスクロマトグラフィー蒸留法 ASTM D 5307-97
	灯油留分(150-250℃)	質量%	3.5	
	軽油留分(250-343℃)	質量%	9.1	
	減圧軽油留分(343-525℃)	質量%	37.4	
	残油留分(343+℃)	質量%	87.4	
	減圧残油留分(525+℃)	質量%	50.0	

* アラビアンヘビー常圧残油 (AR-AH)

[0106] 水素化分解率（質量％）＝（原料油中の残油留分－生成油中の残油留分）
／原料油中の残油留分

[0107] また、脱硫活性は下記測定法及び定義に従って評価し、通常の方法にて算出した。結果を下記表2に示す。

脱硫活性（質量％）＝（原料油中の硫黄分－生成油中の硫黄分）／原料油中の硫黄分

[0108] [表2]

表2

			実施例1	比較例1	実施例2	比較例2	比較例3	実施例3
結晶性 アルミノ シリケート	乾燥条件	温度(°C)	130	150	150	150	150	130
		水分量 (質量%)	35	28	25	25	25	35
	比表面積(g/m ²)		790	790	795	795	795	800
	結晶化度		0.92	0.92	0.98	0.98	0.98	0.97
	格子定数(Å)		24.31	24.31	24.31	24.31	24.31	24.32
	Si/Al モル比		38	38	40	40	40	36
	Fe ₂ O ₃ 含有量 (質量%)		2.8	2.8	2.6	2.6	2.6	3.6
	Na ₂ O含有量 (質量%)		0.20	0.20	0.04	0.04	0.04	0.03
	コロイドミルによる 分散処理		無	無	有	無	無	有
	粒子径	RL10μm (%)	97	94	96	92	92	98
		MD (μm)	2.8	3.3	2.8	3.1	3.1	2.5
担体	混合方法		捏和混合	捏和混合	スラリー 混合	スラリー 混合	捏和混合	スラリー 混合
	シリカ混合度		0.88	0.84	0.92	0.88	0.85	0.92
触媒	触媒充填密度 (g/ml)		0.59	0.59	0.62	0.61	0.61	0.63
重質油 反応結果	水素化分解率 (質量%)		58	51	62	55	51	65
	脱硫活性(質量%)		93	93	92	93	93	92

産業上の利用可能性

[0109] 本発明の重質油水素化分解触媒は、分解活性及び脱硫活性の両機能が共に優れるため、これらの活性を生かせる種々の反応系に広く利用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 重質油水素化分解触媒の担体材料として用いられる結晶性アルミノシリケートであって、

(a) 前記結晶性アルミノシリケートが、超安定化Y型ゼオライトもしくは金属担持超安定化Y型ゼオライトであり、かつ

(b) レーザー回折散乱法による体積基準の粒子径分布データから解析される粒子径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の体積割合が95%以上である、結晶性アルミノシリケート。

[請求項2] (c) レーザー回折散乱法による体積基準の粒子径分布データから解析されるメジアン径が $3.0\ \mu\text{m}$ 以下である請求項1に記載の結晶性アルミノシリケート。

[請求項3] 請求項1又は2に記載の結晶性アルミノシリケートと、該結晶性アルミノシリケート以外の多孔性無機酸化物とを含む担体に、周期表第6族、第8族、第9族、第10族の金属のうち少なくとも1種の活性金属が担持されてなる重質油水素化分解触媒であって、

(a) 前記担体中の前記結晶性アルミノシリケートの含有量が5～80質量%の範囲にあり、かつ

(b) 担体断面もしくは触媒断面のEPM A測定によって得られるシリカ混合度が0.86以上である、重質油水素化分解触媒。

[請求項4] 請求項1又は2に記載の結晶性アルミノシリケートをスラリー状とするスラリー状結晶性アルミノシリケート調製工程と、

アルミナ前駆体をスラリー状とするスラリー状アルミナ前駆体調製工程と、を含み、これらの工程後に、

前記スラリー状アルミナ前駆体と前記スラリー状結晶性アルミノシリケートとを混合するスラリー混合工程と、

脱水処理を行う脱水処理工程と、

成型処理を行って、前記担体中の前記結晶性アルミノシリケートの含有量が5～80質量%である重質油水素化分解触媒用担体を調製す

る担体調製工程と、

前記重質油水素化分解触媒用担体に周期表第 6 族、第 8 族、第 9 族、第 10 族の金属のうち少なくとも 1 種の活性金属を担持する活性金属担持工程と、を順次含む重質油水素化分解触媒の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059637

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J29/16(2006.01)i, B01J37/04(2006.01)i, C01B39/24(2006.01)i, C10G47/16(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)

B01J29/16, B01J37/04, C01B39/24, C10G47/16

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 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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.
X	JP 10-500898 A (Akzo Nobel N.V.), 27 January 1998 (27.01.1998), abstract; page 11, line 15 to page 13, line 22; page 14, lines 10 to 24; page 15, lines 19 to 26; page 17, lines 23 to 24; examples 1, 5 & US 6200464 B1 & EP 762935 A1 & WO 1995/033561 A1	1, 2
X Y	JP 4-56666 B2 (Jushitsuyu Taisaku Gijutsu Kenkyu Kumiai), 09 September 1992 (09.09.1992), column 3, line 14 to column 4, line 39; column 5, lines 26 to 35 (Family: none)	1, 2 3, 4

☒ 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
19 June, 2013 (19.06.13)Date of mailing of the international search report
02 July, 2013 (02.07.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059637

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-285374 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 11 October 1994 (11.10.1994), paragraphs [0003], [0004], [0012], [0019] to [0020], [0028], [0029], [0065], [0090], [0091], [0105], [0115]; examples 1, 2 & US 5506182 A & EP 622118 A1	3, 4
A	JP 2011-31194 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 17 February 2011 (17.02.2011), entire text & US 2012/0193270 A1 & EP 2463026 A1 & WO 2011/016413 A1	1-4
A	WO 2009/119390 A1 (Petroleum Energy Center), 01 October 2009 (01.10.2009), entire text & US 2011/0086755 A1 & EP 2258476 A1	1-4
A	JP 3-284354 A (Petroleum Energy Center), 16 December 1991 (16.12.1991), entire text & US 5187133 A & EP 449144 A2	1-4
A	JP 5-329375 A (Texaco Development Corp.), 14 December 1993 (14.12.1993), paragraphs [0022] to [0028], [0054] to [0059]; examples & US 5112473 A & US 5143878 A	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059637

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 does not have novelty and a special technical feature since the invention is disclosed in the documents 1 and 2, and consequently, the invention of claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions of claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1 and 2

Document 1: JP 10-500898 A (Akzo Nobel N.V.), 27 January 1998 (27.01.1998)

Document 2: JP 4-56666 B2 (Jushitsuyu Taisaku Gijutsu Kenkyu Kumiai), 09 September 1992 (09.09.1992)

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 (I P C))

Int.Cl. B01J29/16(2006.01)i, B01J37/04(2006.01)i, C01B39/24(2006.01)i, C10G47/16(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 (I P C))

Int.Cl. B01J29/16, B01J37/04, C01B39/24, C10G47/16

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
X	JP 10-500898 A (アクゾ ノーベル ナムローゼ フェンノートシ ャップ) 1998.01.27, 要約、第 1 1 頁第 1 5 行-第 1 3 頁第 2 2 行、 第 1 4 頁第 1 0 - 2 4 行、第 1 5 頁第 1 9 - 2 6 行、第 1 7 頁第 2 3 行-2 4 行、実施例 1, 5 & US 6200464 B1 & EP 762935 A1 & WO 1995/033561 A1	1, 2
X Y	JP 4-56666 B2 (重質油対策技術研究組合) 1992.09.09, 第 3 欄第 1 4 行-第 4 欄第 3 9 行、第 5 欄第 2 6 - 3 5 行 (ファミリーなし)	1, 2 3, 4

☒ 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

1 9 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

大城 公孝

4 G

4 4 8 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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
Y	JP 6-285374 A (出光興産株式会社) 1994. 10. 11, 【0003】、【0004】、【0012】、【0019】－【0020】、【0028】、【0029】、【0065】、【0090】、【0091】、【0105】、【0115】、実施例1, 2 & US 5506182 A & EP 622118 A1	3, 4
A	JP 2011-31194 A (出光興産株式会社) 2011. 02. 17, 全文 & US 2012/0193270 A1 & EP 2463026 A1 & WO 2011/016413 A1	1-4
A	WO 2009/119390 A1 (財団法人石油産業活性化センター) 2009. 10. 01, 全文 & US 2011/0086755 A1 & EP 2258476 A1	1-4
A	JP 3-284354 A (財団法人石油産業活性化センター) 1991. 12. 16, 全文 & US 5187133 A & EP 449144 A2	1-4
A	JP 5-329375 A (テキサコ・デベロップメント・コーポレーション) 1993. 12. 14, 【0022】－【0028】、【0054】－【0059】、実施例 & US 5112473 A & US 5143878 A	1-4

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1、2に記載されており、新規性がなく、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1、2

文献1：JP 10-500898 A（アクゾ ノーベル ナムローゼ フェンノートシャップ）
1998.01.27,

文献2：JP 4-56666 B2（重質油対策技術研究組合）1992.09.09,

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。