

(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 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/132322 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/76 (2006.01) *B01J 23/34* (2006.01)
B01J 23/30 (2006.01) *C10G 11/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/001925
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 21 日(21.03.2012)
- (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 2011-080552 2011 年 3 月 31 日(31.03.2011) 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). 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
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古田 智史 (FURUTA, Satoshi) [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). 平尾 朋之 (HIRAO, Tomoyuki) [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: 杉村 憲司 (SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 1 号 霞が関コモンゲート西館 3 6 階 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, JP, 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: HYDROCARBON OIL CRACKING CATALYST AND METHOD FOR CRACKING HYDROCARBON OIL

(54) 発明の名称: 炭化水素油分解用触媒および炭化水素油の分解方法

(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide: a catalyst that is for cracking hydrocarbon oils and that can light-en hydrocarbon oils at a low cost and in an efficient manner; and a method for cracking hydrocarbon oils. The catalyst for cracking hydrocarbon oils is characterized by containing: one element (X) selected from the IVA group elements; one element (Y₁) selected from the group consisting of the IIIA group elements, the VIA group elements, the VIIA group elements, and the period 4 VIII group elements; and one element (Y₂) that differs from element (X) and element (Y₁) and that is selected from the group consisting of the IIIA group elements, the VIA group elements, the VIIA group elements, the period 4-6 IVA group elements, and the period 4 VIII group elements. The catalyst is further characterized by the ratio of the amount of element (X) present to the total of the amount of element (Y₁) present and the amount of element (Y₂) present being 0.5-2.0 inclusive, and the ratio of the amount of element (Y₂) present to the amount of element (Y₁) present being 0.02-0.25 inclusive. The method for cracking hydrocarbon oils uses the catalyst for cracking hydrocarbon oils.

(57) 要約: 本発明は、低コストで効率的に炭化水素油を軽質化することができる炭化水素油分解用触媒および炭化水素油の分解方法を提供することを目的とする。本発明の炭化水素油分解用触媒は、I V A 族元素から選択される 1 種の元素 X と、I I I A 族元素、V I A 族元素、V I I A 族元素および第 4 周期の V I I I 族元素からなる群より選択される 1 種の元素 Y₁ と、I I I A 族元素、V I A 族元素および V I I A 族元素、並びに、第 4 ~ 6 周期の I V A 族元素および第 4 周期の V I I I 族元素からなる群より選択され、且つ、元素 X、Y₁ とは異なる 1 種の元素 Y₂ とを含有し、元素 Y₁ の存在量と元素 Y₂ の存在量との合計に対する元素 X の存在量の比が、0.5 以上 2.0 以下であり、元素 Y₁ の存在量に対する元素 Y₂ の存在量の比が、0.02 以上 0.25 以下であることを特徴とする。また、本発明の炭化水素油の分解方法は、その炭化水素油分解用触媒を用いる。

WO 2012/132322 A1

明 細 書

発明の名称：炭化水素油分解用触媒および炭化水素油の分解方法 技術分野

[0001] 本発明は、炭化水素油分解用触媒および炭化水素油の分解方法に関し、特に、系外から水素を供給することなく炭化水素油を分解して軽質化する際に用いられる触媒および該触媒を用いて炭化水素油を分解する方法に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、重質炭化水素油を分解して軽質化することにより、石油化学製品の原料や燃料油等として有用な軽質炭化水素油と、燃料ガス等として有用な軽質炭化水素ガスとを得る方法として、水素化分解法、熱分解法および流動接触分解法が知られている。

[0003] ここで、水素化分解法とは、高温・高圧の水素雰囲気中で重質炭化水素油と水素化触媒とを接触させることにより、重質炭化水素油を軽質化する方法である（例えば、特許文献1参照）。また、熱分解法とは、高温条件下で炭化水素分子を熱分解することにより、触媒を用いることなく重質炭化水素油を軽質化する方法である（例えば、特許文献2参照）。更に、流動接触分解法とは、流動している触媒と重質炭化水素油とを接触させることにより、重質炭化水素油を軽質化する方法である（例えば、特許文献3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-297452号公報

特許文献2：特開2009-102471号公報

特許文献3：特開平8-269464号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、水素化分解法には、分解反応に大量の高圧水素ガスを使用するた

め、大規模な水素ガス製造設備が必要であり、コストが増大するという問題があった。また、熱分解法には、大量のコークスが発生すると共に、芳香環の開裂が殆ど起こらないために軽質炭化水素油の製造効率が悪く、重質炭化水素油を十分に分解し得ないという問題があった。更に、流動接触分解法には、装置の運転コストが高いという問題があった。

[0006] また、水素化分解法では、水素化触媒の劣化（被毒）を防止するために重質炭化水素油を予め脱硫および脱窒素しておく必要があった。更に、熱分解法および流動接触分解法では、炭化水素油の脱硫反応および脱窒素反応が殆ど起こらないため、水素化分解法と同様に重質炭化水素油を予め脱硫および脱窒素しておく必要があった。即ち、水素化分解法、熱分解法および流動接触分解法には、重質炭化水素油の前処理が必要であるという問題があった。

[0007] そこで、本発明は、炭化水素油を予め脱硫および脱窒素することなく、且つ、高圧水素ガスを使用することなく、低コストで効率的に炭化水素油を軽質化することができる炭化水素油分解用触媒および炭化水素油の分解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] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行い、特定の元素を特定の割合で含有する触媒を使用することで、水素ガスを使用することなく、水の存在下で炭化水素油を効率的に分解し得ることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の炭化水素油分解用触媒は、水の存在下で炭化水素油を分解する際に用いられ、ⅠⅤA族元素から選択される１種の元素Xと、ⅠⅠⅠA族元素、ⅤⅠA族元素、ⅤⅠⅠA族元素および第４周期のⅤⅠⅠⅠ族元素からなる群より選択される１種の元素Y₁と、ⅠⅠⅠA族元素、ⅤⅠA族元素およびⅤⅠⅠA族元素、並びに、第４～６周期のⅠⅤA族元素および第４周期のⅤⅠⅠⅠ族元素からなる群より選択され、且つ、前記元素Xおよび前記元素Y₁とは異なる１種の元素Y₂とを含有し、元素Y₁の存在量（y₁）と元素Y₂の存

在量 (y_2) との合計 ($y_1 + y_2$) に対する元素 X の存在量 (x) の比 ($x / (y_1 + y_2)$) が、0.5 以上 2.0 以下であり、元素 Y_1 の存在量 (y_1) に対する元素 Y_2 の存在量 (y_2) の比 (y_2 / y_1) が、0.02 以上 0.25 以下であることを特徴とする。

なお、本発明において、「元素の存在量」は、触媒を溶解して得た溶液を ICP 発光分光分析法で分析し、得られた測定値から触媒中の各元素の金属単体換算でのモル濃度を算出することにより求めることができる。そして、「元素の存在量の比（モル比）」は、算出した各元素のモル濃度の比を算出することにより求めることができる（以下、元素の存在量の比の算出方法を「融解／ICP-AES 法」と称する場合がある。）。

[0010] ここで、本発明の炭化水素油分解用触媒は、前記元素 X と、前記元素 Y_1 と、前記元素 Y_2 とを含む複合酸化物からなることが好ましい。

[0011] また、本発明の炭化水素油分解用触媒は、前記元素 X がジルコニウムであることが好ましい。

そして、本発明の炭化水素油分解用触媒は、前記元素 Y_1 がセリウムであり、前記元素 Y_2 が、タングステン、マンガンおよび鉄からなる群より選択される 1 種であることが更に好ましい。

[0012] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の炭化水素油の分解方法は、水の存在下で、炭化水素油と、上記炭化水素油分解用触媒の何れかとを接触させて、炭化水素油を分解することを特徴とする。

発明の効果

[0013] 本発明の炭化水素油分解用触媒および炭化水素油の分解方法によれば、炭化水素油を予め脱硫および脱窒素することなく、且つ、高圧水素ガスを使用することなく、低コストで効率的に炭化水素油を軽質化することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。ここで、本発明の炭化水素油分解用触媒は、炭化水素油を分解して軽質化する際に用いられる。そして

、本発明の炭化水素油の分解方法では、反応系外から水素を供給することなく、水の存在下で炭化水素油と炭化水素油分解用触媒とを接触させることにより、炭化水素油を分解して軽質炭化水素油を製造する。

[0015] ここで、本発明の炭化水素油分解用触媒を用いて分解（軽質化）する炭化水素油としては、特に限定されることなく、石油精製時に得られる常圧蒸留残油や減圧蒸留残油などの重質炭化水素油を挙げることができる。具体的には、炭化水素油分解用触媒を用いて軽質化する炭化水素油としては、常圧蒸留における50容量%留出温度（T50）が150℃以上550℃以下の炭化水素油や、T50が200℃以上550℃以下の炭化水素油や、T50が250℃以上550℃以下の炭化水素油を挙げることができる。

[0016] そして、本発明の炭化水素油分解用触媒は、

- （1）周期表のⅠⅤA族元素から選択される1種の元素Xと、
- （2）周期表の、ⅠⅠⅠA族元素、ⅤⅠA族元素、ⅤⅠⅠA族元素および第4周期のⅤⅠⅠⅠ族元素からなる群より選択される1種の元素Y₁と、
- （3）周期表の、ⅠⅠⅠA族元素、ⅤⅠA族元素およびⅤⅠⅠA族元素、並びに、第4～6周期のⅠⅤA族元素および第4周期のⅤⅠⅠⅠ族元素からなる群より選択される1種の元素Y₂（但し、元素Xおよび元素Y₁とは異なる元素である。）と、

の3種の金属元素を所定の比率で含有していることを特徴とする。

ここで、触媒に含有させる金属元素として上記（1）～（3）に記載の元素群から選択される元素を採用したのは、上記元素群から選択される元素を含む化合物、特に酸化物は、高温高压の水蒸気雰囲気下でも安定であり、且つ、硫黄化合物や窒素化合物による被毒に対する耐性が高いという特徴を有するからである。また、3種の金属元素を所定の比率で含有させたのは、3種の金属元素を所定の比率で含有させることにより、炭化水素油の分解反応を促進することができるからである。

[0017] また、本発明の炭化水素油分解用触媒は、融解／ICP-AES法により求めた触媒中の各元素X、Y₁、Y₂の存在量の比（モル比）が、以下の関係を

満たすことを特徴とする。

(4) 元素 Y_1 の存在量 y_1 と元素 Y_2 の存在量 y_2 との合計($y_1 + y_2$)に対する元素 X の存在量 x の比が、 0.5 以上 2.0 以下($0.5 \leq x / (y_1 + y_2) \leq 2.0$)

(5) 元素 Y_1 の存在量 y_1 に対する元素 Y_2 の存在量 y_2 の比が、 0.02 以上 0.25 以下($0.02 \leq y_2 / y_1 \leq 0.25$)

[0018] ここで、触媒中の元素 X の存在量 x を、元素 Y_1 の存在量 y_1 と元素 Y_2 の存在量 y_2 との合計($y_1 + y_2$)の 0.5 倍未満にすると、炭化水素油の分解反応を十分に促進することができない。また、元素 X の存在量 x を、元素 Y_1 の存在量と元素 Y_2 の存在量との合計($y_1 + y_2$)の 2.0 倍超にした場合も同様に炭化水素油の分解反応を十分に促進することができない。従って、本発明の炭化水素油分解用触媒では、 $0.5 \leq x / (y_1 + y_2) \leq 2.0$ とすることが必要である。なお、 $x / (y_1 + y_2)$ は、 $0.7 \leq x / (y_1 + y_2) \leq 1.5$ とすることが好ましく、 $0.8 \leq x / (y_1 + y_2) \leq 1.0$ とすることが更に好ましい。

[0019] また、元素 Y_2 の存在量 y_2 を、元素 Y_1 の存在量 y_1 の 0.25 倍超にすると、触媒の活性が低下する。更に、元素 Y_2 の存在量 y_2 を、元素 Y_1 の存在量 y_1 の 0.02 倍未満にすると、触媒中に元素 Y_2 を含ませたことにより得られる触媒活性の向上効果が十分でない。従って、本発明の炭化水素油分解用触媒では、 $0.02 \leq y_2 / y_1 \leq 0.25$ とすることが必要である。なお、 y_2 / y_1 は、 $0.04 \leq y_2 / y_1 \leq 0.25$ とすることが好ましく、 $0.06 \leq y_2 / y_1 \leq 0.24$ とすることが更に好ましい。

[0020] なお、本発明の炭化水素油分解用触媒では、触媒中の全ての金属元素の存在量 m に対する、元素 X の存在量 x と、元素 Y_1 の存在量 y_1 と、元素 Y_2 の存在量 y_2 との合計($x + y_1 + y_2$)の比が、 0.70 以上($0.70 \leq (x + y_1 + y_2) / m$)であることが好ましく、 0.80 以上($0.80 \leq (x + y_1 + y_2) / m$)であることが更に好ましい。触媒に含まれている金属元素中の元素 X 、元素 Y_1 および元素 Y_2 の割合が少ないと、触媒活性を十分に向上するこ

とができず、炭化水素油の分解効率が低下するからである。

[0021] ここで、本発明の炭化水素油分解用触媒の一例について、以下に詳細に説明する。本発明の炭化水素油分解用触媒の一例は、上記（１）～（３）の元素 X 、 Y_1 、 Y_2 を含む酸化物、より詳細には、元素 X 、 Y_1 、 Y_2 を含む複合酸化物からなる。

[0022] 即ち、この一例の炭化水素油分解用触媒は、元素 X を含む酸化物と、元素 Y_1 を含む酸化物と、 Y_2 を含む酸化物との３種の酸化物が複合して生じた複合酸化物からなる。そして、この複合酸化物は、各元素 X 、 Y_1 、 Y_2 の存在量の比（モル比）が、上記（４）、（５）の関係を満たしている。

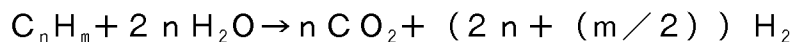
[0023] ここで、この一例の炭化水素油分解用触媒では、元素 X が、ジルコニウム（ Zr ）またはチタン（ Ti ）であることが好ましく、 Zr であることが特に好ましい。元素 X を Zr または Ti とすれば、高温高压の条件下で触媒を使用した場合であっても、触媒が結晶構造を維持することができるからである。即ち、元素 X が Zr または Ti からなる炭化水素油分解用触媒では、炭化水素油の水素化分解に使用される、水熱合成されたゼオライトや、シリカや、 γ -アルミナからなる水素化触媒のように、高温高压の水蒸気により触媒の結晶構造が大きく変化して触媒が使用不能となることがない。また、炭化水素油を前処理（脱硫および脱窒素）する必要がない。なお、複合酸化物の構造を確実に維持する観点からは、触媒中の全ての金属元素の存在量 m に対する元素 X の存在量 x の比（ x/m ）が、 0.30 以上であることが好ましい。

[0024] また、この一例の炭化水素油分解用触媒では、互いに異なる元素からなる元素 Y_1 および元素 Y_2 が、それぞれ、イットリウム（ Y ）、ランタン（ La ）、セリウム（ Ce ）、チタン（ Ti ）、モリブデン（ Mo ）、タングステン（ W ）、マンガン（ Mn ）、鉄（ Fe ）、コバルト（ Co ）およびニッケル（ Ni ）からなる群より選択される１種であることが好ましく、 Ce 、 W 、 Mn および Fe からなる群より選択される１種であることが更に好ましい。なお、元素 Y_1 はセリウムであることが特に好ましい。また、元素 Y_2 はタング

ステン、マンガンおよび鉄からなる群より選択される１種であることが特に好ましい。

[0025] ここで、この複合酸化物からなる炭化水素油分解用触媒では、元素 Y_1 の存在量 y_1 と元素 Y_2 の存在量 y_2 との合計 $(y_1 + y_2)$ に対する元素 X の存在量 x の比 $(x / (y_1 + y_2))$ が、 0.5 以上であることが好ましい。 $x / (y_1 + y_2)$ を 0.5 以上とすれば、元素 X の酸化物と、元素 Y_1 の酸化物または元素 Y_2 の酸化物との距離が近くなり、触媒中での酸素移動（格子酸素の移動）が妨げられないので、炭化水素油の分解反応を促進することができるからである。また、 $x / (y_1 + y_2)$ は、 2.0 以下であることが好ましい。 $x / (y_1 + y_2)$ を 2.0 以下とすれば、触媒中での酸素移動を促進することができ、炭化水素油の分解反応を促進することができるからである。

[0026] なお、触媒中での酸素移動を促進することにより炭化水素油の分解反応を促進することができる理由は、明らかではないが、本発明の炭化水素油分解用触媒を用いた炭化水素油の分解反応は、水を分解して酸素および水素を放出することにより進むためであると推察される。即ち、触媒の、格子酸素、或いは、吸蔵した酸素の供給速度を高め、水を分解して酸素および水素を放出する能力を高めれば、水を水素源や酸素源として利用して重質炭化水素化合物を分解する際に、炭化水素化合物の一部と水とが下記反応式に示すように反応して水素源となる水素を生成するのを促進することができるためであると推察される。



[0027] 更に、この複合酸化物からなる炭化水素油分解用触媒では、元素 Y_1 の存在量 y_1 に対する元素 Y_2 の存在量 y_2 の比 (y_2 / y_1) が、 0.25 以下であることが好ましく、 y_2 / y_1 が 0.02 以上であることが更に好ましい。 y_2 / y_1 を 0.02 未満とした場合、元素 Y_2 を含有することによる触媒活性の向上効果を十分に得られない場合があるからである。また、 y_2 / y_1 を 0.25 超とした場合、元素 Y_2 を含有することによる触媒活性の向上効果が少なくなる一方で、複合酸化物を形成し難くなるからである。なお、 y_2 / y_1 を 0.25 超

とした場合に触媒活性の向上効果が少なくなるのは、明らかではないが、以下の理由によると推察される。即ち、元素Xを含む酸化物と元素Y₁を含む酸化物とを含有する系に対して更に元素Y₂を含む酸化物を含有させた場合、元素Y₂を含む酸化物の量が微量であっても、系のギブスエネルギーが大きく変化するので、元素Xを含む酸化物と元素Y₁を含む酸化物とを含有する系の性質をある程度維持しつつ触媒の活性が大きく向上し得る。しかしながら、元素Y₂を含む酸化物の量が多くなり過ぎると、系の性質が元素Y₂を含む酸化物に近づき、元素Xを含む酸化物と元素Y₁を含む酸化物の性質が失われてしまう。従って、 y_2/y_1 を0.25超とする（元素Y₂の量を多くする）と、触媒活性の向上効果が少なくなると推察される。

[0028] なお、上述したような炭化水素油分解用触媒としての複合酸化物は、特に限定されることなく例えば以下のようにして共沈法で調製することができる。

(i) まず、元素Xを含む化合物と、元素Y₁を含む化合物と、元素Y₂を含む化合物とを、例えば $X/(Y_1+Y_2)$ が0.5~2.0（モル比）となり、且つ、 Y_2/Y_1 が0.02~0.25（モル比）となるような量でイオン交換水に溶解させて、元素X、Y₁、Y₂を含む水溶液を調製する。

(i i) 次に、調製した水溶液に対し、アンモニア水や、炭酸ナトリウム水溶液などの共沈剤を、水溶液のpHがアルカリ側に偏らないように（例えばpHが5~8の範囲となるように）調整しながら滴下し、元素X、Y₁、Y₂を含む共沈殿物を生成させる。

(i i i) そして最後に、得られた沈殿をろ過および乾燥した後、乾燥した沈殿を焼成して複合酸化物とする。

ここで、上記(i i i)において沈殿を乾燥する温度は、水分を効率的に蒸発させる観点からは、100℃以上であることが好ましい。更に、沈殿を乾燥する温度は、急激な乾燥を防止する観点からは、160℃以下であることが好ましい。また、乾燥した沈殿を焼成する温度は、生成する複合酸化物（触媒）の構造安定性（即ち、触媒として使用して炭化水素油を分解した際

の複合酸化物の構造変化の抑制)の観点からは、500℃以上であることが好ましい。更に、沈殿を焼成する温度は、生成する複合酸化物の表面積の減少を抑制する観点からは、900℃以下であることが好ましい。

[0029] 因みに、炭化水素油分解用触媒としての複合酸化物は、共沈法以外に、ゾルーゲル法等の既知の手法を用いても調製することができる。

[0030] そして、本発明の炭化水素油の分解方法では、水の存在下で、炭化水素油と、上述した炭化水素油分解用触媒とを接触させることにより、炭化水素油を分解する。具体的には、本発明の炭化水素油の分解方法では、例えば、内部に触媒を充填した反応器に炭化水素油と水との混合物を流通することにより、触媒と、炭化水素油と、水とを接触させ、炭化水素油を分解する。

[0031] ここで、炭化水素油の分解に使用する水は、炭化水素油中に含まれる高分子量の炭化水素化合物を分解してより低分子量の炭化水素化合物にする際、即ち、炭化水素油を軽質化する場合の水素源等として用いられるものである。従って、使用する水の量は、炭化水素油を軽質化させるのに十分な量であれば良く、例えば、炭化水素油100質量部に対して、水を5～2000質量部、好ましくは10～1000質量部、更に好ましくは10～500質量部の割合で添加するのが望ましい。炭化水素油100質量部に対する水の添加量が5質量部未満の場合、水素源が不足して炭化水素油が十分に軽質化されない場合があるからである。一方、水の添加量が2000質量部を超えると、炭化水素油の軽質化に寄与しない水の量が増大することとなり、コストが増加したり、炭化水素油の分解効率(即ち軽質炭化水素油の製造効率)が低下したりする場合があるからである。

[0032] そして、本発明の炭化水素油の分解方法では、炭化水素油と水との混合物と、触媒とを反応器内で接触させる条件は、適宜変更することができる。

具体的には、混合物と触媒とを接触させる温度は、比較的低い温度、例えば300～600℃、好ましくは350～550℃、更に好ましくは400～500℃とすることができる。温度が300℃未満の場合、反応に必要な活性化エネルギーが得られずに炭化水素油の分解が十分に進行しない場合が

あるからである。また、温度が600℃超の場合、不要なガス（メタン、エタン等）が大量に発生し、炭化水素油の分解効率が低下するおそれがあるからである。

また、混合物と触媒とを接触させる際の圧力は、例えば0.1～40 MPa、好ましくは0.1～35 MPa、更に好ましくは0.1～30 MPaとすることができる。圧力が0.1 MPa未満の場合、炭化水素油と水とを反応器へスムーズに流入させることが困難になる場合があるからである。また、圧力が40 MPa超の場合、反応器の製造コストが高くなる場合があるからである。

更に、触媒を充填した反応器に混合物を流通する際の液空間速度（LHSV）は、例えば0.01～10 h⁻¹、好ましくは0.05～5 h⁻¹、更に好ましくは0.1～2 h⁻¹とすることができる。液空間速度が0.01 h⁻¹未満の場合、不要なガスの発生が支配的となり、炭化水素油の分解効率が低下する場合があるからである。また、液空間速度が10 h⁻¹超の場合、反応時間が短すぎて炭化水素油の分解反応が十分に進行しない場合があるからである。

[0033] ここで、上述したように、本発明の炭化水素油の分解方法によれば、炭化水素油の分解反応に必要な水素等を、系内に存在する水から供給することができる。従って、本発明の炭化水素油の分解方法では、系外から水素を添加する必要はなく、系外からの水素の添加量と、分解される炭化水素油の供給量とのモル比（水素添加量／炭化水素油供給量）は、0.1以下、好ましくは0とすることができる。よって、本発明の炭化水素油分解用触媒を用いた本発明の炭化水素油の分解方法によれば、高圧水素ガスを使用することなく、炭化水素油を低コストで効率的に分解して、軽質炭化水素を得ることができる。

[0034] 具体的には、本発明の炭化水素油の分解方法によれば、例えば、1-メチルナフタレン、キノリン、アントラセン、フェナントレンなどの縮合多環芳香族化合物や、ジベンゾチオフェン、ビフェニルなどの非縮合多環芳香族化合物等の種々の炭化水素化合物の混合物からなる重質炭化水素油を分解して

、重量平均分子量が重質炭化水素油の半分以下、好ましくは $1/3$ 以下の軽質炭化水素油を得ることができる。即ち、重質炭化水素油中の炭化水素化合物の芳香環を非常に高い確率で開裂させて単環芳香族化合物を得ることによって、軽質炭化水素油を製造することができる。なお、重量平均分子量とは、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を用いて測定した、ポリスチレン換算値を意味する。

[0035] また、本発明の炭化水素油分解用触媒を用いた本発明の炭化水素油の分解方法によれば、分解する原料炭化水素油を予め脱硫および脱窒素する必要がない。

[0036] 以上、一例を用いて本発明の実施形態を説明したが、本発明の炭化水素油分解用触媒および炭化水素油の分解方法は上記一例に限定されることはなく、本発明の炭化水素油分解用触媒および炭化水素油の分解方法には適宜変更を加えることができる。

実施例

[0037] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

[0038] （実施例 1）

元素 X がジルコニウムであり、元素 Y₁ がセリウムであり、元素 Y₂ が鉄である触媒を調製した。具体的には、まず、硝酸ジルコニルと硝酸セリウムとを、 $Zr : Ce = 1 : 1$ （モル比）となるようにイオン交換水中に溶解して水溶液を得た。次に、得られた水溶液に対し、硝酸鉄を $Ce : Fe = 1 : 0.06$ （モル比）となるように加え攪拌した。そして、Zr, Ce, Fe を含有する水溶液に対し、水溶液の pH が 8 超とならないように調整しながらアンモニア水を滴下し、沈殿を生成させた。そして最後に、得られた沈殿を熟成（室温にて一昼夜静置）、ろ過および乾燥（130℃、16時間）した後、乾燥した沈殿を温度 600℃で焼成して、Zr, Ce, Fe を含有する複合酸化物からなる触媒を調製した。

なお、得られた触媒中の Zr, Ce, Fe の存在比を融解／ICP-AE

S法で確認したところ、 $Zr : Ce : Fe = 49 : 48 : 3$ であった。

そして、調製した触媒5.3gを超合金（インコネル625）製の反応器（内容積10mL）に充填した。次いで、触媒を充填した反応器にイオン交換水を流量0.1mL/minで通水しつつ、反応器内を温度470℃、圧力15MPaまで加熱および加圧した。その後、水素を供給することなく、表1に示すような性状の重質炭化水素油（熱分解装置から留出した油）と、イオン交換水とを反応器内に連続的に流通させた（イオン交換水、重質炭化水素油共に流量は0.1mL/minであり、LHSVは0.75h⁻¹である）。そして、通油開始から6時間経過後に、反応器からの流出物（分解反応生成物）を1時間採取し、以下のようにして重質炭化水素油の分解率を算出した。結果を表2に示す。

[0039] [表1]

性状		分析法
密度 (@ 15℃) [g/cm ³]	0.9737	JIS K 2249
硫黄含有量 [質量%]	2.4	JIS K 2541
窒素含有量 [質量%]	0.19	JIS K 2609
動粘度 (@ 50℃) [mm ² /s]	11.7	JIS K 2283
動粘度 (@ 100℃) [mm ² /s]	3.338	
蒸留性状 [℃]	0.5%	JIS K 2254
	5%	
	10%	
	20%	
	30%	
	40%	
	50%	
	60%	
	70%	
	80%	
	90%	

[0040] <分解率の算出方法>

下記式を用いて、供給した重質炭化水素油中の沸点380℃以上の留分の分解率C_vを算出した。なお、C_{o k e}は燃焼紫外蛍光法により測定した。

[数1]

$$Cv = \left(1 - \frac{R + Coke}{F} \right) \times 100$$

Cv : 重質炭化水素油中の沸点 380℃以上の留分の分解率 [質量%]

F : 供給した重質炭化水素油中の沸点 380℃以上の留分の量 [g/h]

R : 分解反応生成物中の沸点 380℃以上の留分の量 [g/h]

Coke : 触媒上に堆積した炭素質の量 [g/h]

[0041] (実施例2)

元素Xがジルコニウムであり、元素Y₁がセリウムであり、元素Y₂がタングステンである触媒を調製した。具体的には、硝酸ジルコニルと硝酸セリウムとを、Zr : Ce = 1 : 1 (モル比) となるようにイオン交換水中に溶解してZr, Ceを含有する水溶液を得た。次に、メタタングステン酸アンモニウムをイオン交換水中に溶解して所定の濃度のメタタングステン酸アンモニウム水溶液を得た。そして、Zr, Ceを含有する水溶液に対し、水溶液のpHが8超とならないように調整しながらメタタングステン酸アンモニウム水溶液を滴下し、沈殿を生成させた。そして最後に、得られた沈殿を熟成 (室温にて一昼夜静置)、ろ過および乾燥 (130℃、16時間) した後、乾燥した沈殿を温度600℃で焼成して、Zr, Ce, Wを含有する複合酸化物からなる触媒を調製した。

そして、実施例1と同様にして重質炭化水素油を分解し、重質炭化水素油の分解率を算出した。結果を表2に示す。

なお、得られた触媒中のZr, Ce, Wの存在比を実施例1と同様にして確認したところ、Zr : Ce : W = 49 : 48 : 3であった。

(実施例3)

元素Y₂をマンガンとし、硝酸鉄の代わりに硝酸マンガン Ce : Mn = 1 : 0.06 (モル比) となるように加えた以外は、実施例1と同様にして触媒を調製した。そして、実施例1と同様にして重質炭化水素油を分解し、重

質炭化水素油の分解率を算出した。結果を表2に示す。

なお、得られた触媒中のZr, Ce, Mnの存在比を実施例1と同様にして確認したところ、Zr : Ce : Mn = 49 : 48 : 3であった。

(実施例4)

硝酸ジルコニル、硝酸セリウムおよび硝酸鉄をZr : Ce : Fe = 46 : 46 : 8となるように加えた以外は、実施例1と同様にして触媒を調製した。そして、実施例1と同様にして重質炭化水素油を分解し、重質炭化水素油の分解率を算出した。結果を表2に示す。

なお、得られた触媒中のZr, Ce, Feの存在比を実施例1と同様にして確認したところ、Zr : Ce : Fe = 46 : 46 : 8であった。

[0042] (比較例1)

硝酸鉄を添加しなかった以外は実施例1と同様にして、元素Y₂を含まない触媒を調製した。そして、実施例1と同様にして重質炭化水素油を分解し、重質炭化水素油の分解率を算出した。結果を表2に示す。

なお、得られた触媒中のZr, Ceの存在比を実施例1と同様にして確認したところ、Zr : Ce = 54 : 46であった。

(比較例2)

硝酸ジルコニル、硝酸セリウムおよび硝酸鉄をZr : Ce : Fe = 44 : 43 : 13となるように加えた以外は、実施例1と同様にして触媒を調製した。そして、実施例1と同様にして重質炭化水素油を分解し、重質炭化水素油の分解率を算出した。結果を表2に示す。

なお、得られた触媒中のZr, Ce, Feの存在比を実施例1と同様にして確認したところ、Zr : Ce : Fe = 44 : 43 : 13であった。

[0043] (実施例5)

元素Xがチタンであり、元素Y₁がセリウムであり、元素Y₂が鉄である触媒を調製した。具体的には、まず、四塩化チタンと硝酸セリウムとを、Ti : Ce = 1 : 1 (モル比) となるようにイオン交換水中に溶解して水溶液を得た。次に、得られた水溶液に対し、硝酸鉄をCe : Fe = 1 : 0.25 (モ

ル比)となるように加え攪拌した。そして、Ti, Ce, Feを含有する水溶液に対し、水溶液のpHが8超とならないように調整しながらアンモニア水を滴下し、沈殿を生成させた。そして最後に、得られた沈殿を熟成(室温にて一昼夜静置)、ろ過および乾燥(130℃、16時間)した後、乾燥した沈殿を温度600℃で焼成して、Ti, Ce, Feを含有する複合酸化物からなる触媒を調製した。

そして、実施例1と同様にして重質炭化水素油を分解し、重質炭化水素油の分解率を算出した。結果を表3に示す。

なお、得られた触媒中のTi, Ce, Feの存在比を融解/ICP-AES法で確認したところ、Ti:Ce:Fe=44:45:11であった。

[0044] (比較例3)

元素Y₂をジルコニウムとし、硝酸セリウムの代わりに硝酸ジルコニルをTi:Zr:Fe=1:1:1(モル比)となるように加えた以外は、実施例5と同様にして触媒を調製した。そして、実施例5と同様にして重質炭化水素油を分解し、重質炭化水素油の分解率を算出した。結果を表3に示す。

なお、得られた触媒中のTi, Zr, Feの存在比を実施例5と同様にして確認したところ、Ti:Zr:Fe=33:34:33であった。

[0045]

[表2]

	比較例 1	比較例 2	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
元素 X / 存在量 x [mol%]	Zr/54	Zr/44	Zr/49	Zr/49	Zr/49	Zr/46
元素 Y ₁ / 存在量 y ₁ [mol%]	Ce/46	Ce/43	Ce/48	Ce/48	Ce/48	Ce/46
元素 Y ₂ / 存在量 y ₂ [mol%]	-	Fe/13	Fe/3	W/3	Mn/3	Fe/8
x / (y ₁ + y ₂) [-]	1.17	0.79	0.96	0.96	0.96	0.85
y ₂ / y ₁ [-]	-	0.30	0.06	0.06	0.06	0.17
分解率 [質量%]	58.0	57.7	61.9	64.1	63.6	61.5

[0046] [表3]

	比較例 3	実施例 5
元素 X / 存在量 x [mol%]	Ti/33	Ti/44
元素 Y_1 / 存在量 y_1 [mol%]	Zr/34	Ce/45
元素 Y_2 / 存在量 y_2 [mol%]	Fe/33	Fe/11
$x / (y_1 + y_2)$ [-]	0.49	0.79
y_2 / y_1 [-]	0.97	0.24
分解率 [質量%]	26.5	62.1

[0047] 表 2～3 より、実施例 1～5 の触媒は、比較例 1～3 の触媒と比較して分解率が高いことが分かる。また、実施例 1～5 の触媒では、炭化水素油を予め脱硫および脱窒素することなく炭化水素油を分解して軽質化し得ることが分かる。更に、 y_2 / y_1 を 0.30 とした比較例 2 の触媒、および、 $x / (y_1 + y_2)$ を 0.49 とし、 y_2 / y_1 を 0.97 とした比較例 3 の触媒は、比較例 1 の触媒よりも分解率が低下していることが分かる。

[0048] 触媒の耐劣化性を評価するため、実施例 2 および比較例 2 において、重質炭化水素油の分解を 14 日間以上継続した。そして、通油開始から 14 日間経過後に、反応器からの流出物を 2 時間採取し、重質炭化水素油の分解率を実施例 1 と同様にして算出した。通油開始から 6 時間経過後の重質炭化水素油の分解率と、通油開始から 14 日間経過後の重質炭化水素油の分解率とを表 4 に示す。

[0049] [表4]

	比較例 2	実施例 2
通油開始 6 時間経過後の分解率 [質量%]	57.7	64.1
通油開始 14 日間経過後の分解率 [質量%]	49.8	61.3

[0050] 表 4 より、通油開始 6 時間経過後の分解率と、通油開始 14 日間経過後の分解率とは、実施例 2 ではあまり変化していないのに対し、比較例 2 では通油開始 14 日間経過後の分解率が大きく低下していることが分かる。従って、実施例 2 では触媒の劣化が抑制されていることが分かる。

産業上の利用可能性

[0051] 本発明によれば、炭化水素油を予め脱硫および脱窒素することなく、且つ、高圧水素ガスを使用することなく、低コストで効率的に炭化水素油を軽質化することができる炭化水素油分解用触媒を提供することができる。また、その炭化水素油分解用触媒を用いた炭化水素油の分解方法を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 水の存在下で炭化水素油を分解する際に用いられ、
I V A族元素から選択される1種の元素Xと、
I I I A族元素、V I A族元素、V I I A族元素および第4周期のV I I I族元素からなる群より選択される1種の元素Y₁と、
I I I A族元素、V I A族元素およびV I I A族元素、並びに、第4～6周期のI V A族元素および第4周期のV I I I族元素からなる群より選択され、且つ、前記元素Xおよび前記元素Y₁とは異なる1種の元素Y₂と、
を含有し、
元素Y₁の存在量(y₁)と元素Y₂の存在量(y₂)との合計(y₁+y₂)に対する元素Xの存在量(x)の比(x/(y₁+y₂))が、0.5以上2.0以下であり、
元素Y₁の存在量(y₁)に対する元素Y₂の存在量(y₂)の比(y₂/y₁)が、0.02以上0.25以下であることを特徴とする、炭化水素油分解用触媒。
- [請求項2] 前記元素Xと、前記元素Y₁と、前記元素Y₂とを含む複合酸化物からなることを特徴とする、請求項1に記載の炭化水素油分解用触媒。
- [請求項3] 前記元素Xがジルコニウムであることを特徴とする、請求項1または2に記載の炭化水素油分解用触媒。
- [請求項4] 前記元素Y₁がセリウムであり、前記元素Y₂が、タングステン、マンガンおよび鉄からなる群より選択される1種であることを特徴とする、請求項1～3の何れかに記載の炭化水素油分解用触媒。
- [請求項5] 水の存在下で、炭化水素油と、請求項1～4の何れかに記載の炭化水素油分解用触媒とを接触させて、炭化水素油を分解することを特徴とする、炭化水素油の分解方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/001925

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/76(2006.01)i, B01J23/30(2006.01)i, B01J23/34(2006.01)i, C10G11/04(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)

B01J21/00-38/74, C10G1/00-99/00

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.
A	JP 2006-007151 A (NGK Insulators, Ltd.), 12 January 2006 (12.01.2006), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2009-242467 A (Japan Energy Corp.), 22 October 2009 (22.10.2009), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 63-045124 A (Keishitsu Ryubun Shin Yoto Kaihatsu Gijutsu Kenkyu Kumiai), 26 February 1988 (26.02.1988), entire text (Family: none)	1-5



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
29 May, 2012 (29.05.12)

Date of mailing of the international search report
12 June, 2012 (12.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/001925

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 08-269464 A (Japan Energy Corp.), 15 October 1996 (15.10.1996), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2008-297452 A (Japan Energy Corp.), 11 December 2008 (11.12.2008), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2009-102471 A (Japan Energy Corp.), 14 May 2009 (14.05.2009), entire text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J23/76(2006.01)i, B01J23/30(2006.01)i, B01J23/34(2006.01)i, C10G11/04(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. B01J21/00-38/74, C10G1/00-99/00

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	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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
A	JP 2006-007151 A (日本碍子株式会社) 2006.01.12, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2009-242467 A (株式会社ジャパンエナジー) 2009.10.22, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 63-045124 A (軽質留分新用途開発技術研究組合) 1988.02.26, 全文 (ファミリーなし)	1-5

☒ 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

2 9 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 6 . 2 0 1 2

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)

田澤 俊樹

4 G

3 8 3 6

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
A	JP 08-269464 A (株式会社ジャパンエナジー) 1996. 10. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2008-297452 A (株式会社ジャパンエナジー) 2008. 12. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2009-102471 A (株式会社ジャパンエナジー) 2009. 05. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-5