

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006 年 9 月 8 日 (08.09.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/093170 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 27/228 (2006.01) B01J 32/00 (2006.01)
B01J 27/22 (2006.01) C10G 45/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/303801

(22) 国際出願日: 2006 年 2 月 28 日 (28.02.2006)

(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 2005-055590 2005 年 3 月 1 日 (01.03.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 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): 鳥羽 誠 (TOBA, Makoto) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東 1 -

1 - 1 中央第 5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 葭村 雄二 (YOSHIMURA, Yuji) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 中央第 5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 松林 信行 (MATSUBAYASHI, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 中央第 5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 松井 高史 (MATSUI, Takashi) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 中央第 5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

/ 続葉有 /

(54) Title: POROUS INORGANIC OXIDE CARRIER AND HYDROTREATING CATALYST FOR CATALYTICALLY CRACKED GASOLINE MADE BY USING THE CARRIER

(54) 発明の名称: 多孔性無機酸化物担体およびこれを用いた接触分解ガソリンの水素化処理触媒

(57) Abstract: The invention relates to a porous inorganic oxide carrier supporting thereon an oxygen-containing carbonaceous substance, preferably a carbide of an oxygen-containing organic compound, wherein the mass ratio of carbon supported on the carrier for catalyst preparation to the carrier is 0.05 to 0.2, the atomic ratio of hydrogen supported on the carrier to carbon supported thereon is 0.4 to 1.0, and the atomic ratio of oxygen supported on the carrier to carbon supported thereon is 0.1 to 0.6. The invention relates also to a hydrotreating catalyst for catalytically cracked gasoline which is produced by making a catalyst containing a Group 8 metal of the periodic table, molybdenum (Mo), phosphorus, and sulfur supported on the above carrier. This catalyst depresses the hydrogenation of olefins even under the reaction conditions attaining high-degree desulfurization and minimizes the lowering in the octane value, thus being useful as a catalyst for hydrosulfurizing catalytically cracked gasoline or the like to a super depth desulfurization level.

(57) 要約:

本発明は、含酸素炭素質を担持した多孔性無機酸化物担体、好ましくは含酸素炭素質が含酸素有機化合物の炭化物である多孔性無機酸化物担体であって、触媒調製用担体質量に対する炭素担持量比が 0.05~0.2 であり、水素担持量の炭素担持量に対する原子比が 0.4~1.0 であり、酸素担持量の炭素担持量に対する原子比が 0.1~0.6 である含酸素炭素質を担持した多孔性無機酸化物担体に関する。

また本発明は、上記担体に周期律表第 8 族金属、モリブデン (Mo)、リンおよび硫黄を含有する触媒を担持させた接触分解ガソリンの水素化処理触媒に関する。当該触媒は、脱硫率の高い反応条件下においても、オレフィン類の水素化活性を抑制し、オクタン価の低下を最小限に抑える機能を有するので、接触分解ガソリンなどの超脱硫レベルの水素化脱硫触媒として有用である。



WO 2006/093170 A1



KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

多孔性無機酸化物担体およびこれを用いた接触分解ガソリンの水素化処理触媒

技術分野

[0001] 本発明は、含酸素炭素質を担持した多孔性無機酸化物担体およびこれにモリブデン(Mo)を含有する触媒等を担持させた水素化処理触媒に関し、特に、接触分解ガソリン中の硫黄分を低減し、しかも含有オレフィン類や含有芳香族類の水素化を抑制する水素化処理に使用して高い脱硫活性及び脱硫選択性を有する水素化処理触媒に関する。

背景技術

[0002] 都市・沿道大気環境保全及び地球規模の環境負荷低減の観点から自動車の排気ガスのクリーン化および二酸化炭素の排出量の低減が求められている。ガソリン車に関しては、二酸化炭素の排出量の低減のために燃費の改善が求められており、今後燃費のよい直噴・リーンバーン車の増加が予想される。これらの自動車には従来の窒素酸化物低減触媒である三元触媒とは異なる酸素過剰条件下(リーン条件下)で作動する窒素酸化物低減触媒が必要となる。しかし、酸素過剰条件下(リーン条件下)で作動する窒素酸化物低減触媒は硫黄分に被毒されて浄化性能が低下するため、さらなるガソリンの低硫黄化が必要とされる。

[0003] 現在、市販のガソリンは、オクタン価の規格を満たすために様々な基材が配合されて調製されている。なかでも、そのままでは用途が限られている減圧軽油や常圧残油を、流動接触分解装置で分解して得られる接触分解ガソリンは、高オクタン価の基材であり、市販ガソリンへの配合割合も40～70%と多い。しかし、接触分解ガソリンの原料は硫黄を多く含む減圧軽油や常圧残油であるため、得られる接触分解ガソリンも他のガソリン基材に比べて硫黄含有量が多い。したがって、各種基材を混合して製造される市販ガソリンの硫黄濃度低減のためには、中心基材である接触分解ガソリンの脱硫が不可欠となる。

[0004] 接触分解ガソリンの硫黄濃度低減のために、通常、減圧軽油や常圧残油を水素化

脱硫した後、接触分解の原料油として用いられるのが一般的である。しかし、これら重質油の水素化脱硫装置は高温・高圧を必要とする装置であり、原料油の超深度脱硫には技術的、経済的課題が多い。

- [0005] 接触分解ガソリンに含まれている硫黄化合物は、比較的低温・低圧の装置で水素化脱硫できる。したがって、接触分解ガソリンを直接水素化脱硫できれば経済的に安価であるばかりでなく、接触分解の原料油の硫黄含有量が多い場合にも対応できるという利点がある。
- [0006] 接触分解ガソリンの水素化处理触媒については、従来アルミナ、シリカ、ゼオライトなどの多孔性無機酸化物担体に、モリブデンの化合物、コバルト、ニッケルといった周期律表第8族金属の化合物、及び/又はリン化合物からなる含浸溶液を調製し、これを酸化物形態で担持した後、予備硫化処理して活性化した硫化物触媒が多く用いられている。これらの硫化物触媒における脱硫活性点は第6族金属であるモリブデンやタングステン等の硫化物層のエッジ部位で形成される第8族金属—第6族金属—S構造（例えばCo—Mo—S構造）上に発現する硫黄配位不飽和サイトと考えられており、脱硫活性を向上させるため、第6族金属硫化物の高分散化が試みられている。しかし、接触分解ガソリンを従来の水素化脱硫触媒により水素化脱硫すると、接触分解ガソリンに含まれている高オクタン価成分のオレフィンが水素化されて、オクタン価が低下してしまうという問題点がある。
- [0007] この問題点を克服するために、接触分解ガソリン中のオレフィン類の水素化活性が低く、脱硫に優れた水素化处理触媒として、本発明者らは、先に、周期律表第8族金属、モリブデン(Mo),リンおよび硫黄を含有する水素化处理触媒であって、触媒中の MoS_2 の構造が広域X線吸収端微細構造解析法(Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)により測定したモリブデン原子周りのモリブデンの平均配位数 $[\text{N}(\text{Mo})]$ が1.5以上2.5以下、モリブデン原子周りの硫黄原子の平均配位数 $[\text{N}(\text{S})]$ が3.5以上5.0以下であることを特徴とする接触分解ガソリンの水素化处理触媒を提案した(特許文献1)。
- [0008] 特許文献1:特開2005—329320号公報
発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、前記触媒は、接触分解ガソリン中のオレフィン類の水素化活性が低く、脱硫に優れているものの、その後の更なる研究の結果、反応温度を上昇させて脱硫率の更なる向上を図った場合、オレフィン類の水素化反応も加速され、オクタン価が低下してしまうという問題点があることが判明した。

[0010] 本発明の目的は、脱硫率の高い反応条件下においても、オレフィン類の水素化活性を抑制し、オクタン価の低下を最小限に抑える機能を有する多孔性無機酸化物担体およびこれを用いた接触分解ガソリンの水素化脱硫触媒の提供にある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、接触分解ガソリンの水素化処理触媒の改善を種々試み、その結果、塩基性を示すオレフィン類が多孔性無機酸化物担体上の酸性水酸基や電子受容性の格子酸素欠陥部に吸着・濃縮され水素化反応を受け易くなることを抑えるため、多孔性無機酸化物担体の表面に含酸素炭素質を担持させることにより、上記要求を満足させうる触媒を得ることができることを見出し本発明に至った。

[0012] すなわち、この出願によれば、以下の発明が提供される。

(1) 含酸素炭素質を担持した多孔性無機酸化物担体。

(2) 含酸素炭素質が含酸素有機化合物の炭化物であることを特徴とする請求項1に記載の多孔性無機酸化物担体。

(3) 含酸素有機化合物が糖類またはその誘導体であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載の多孔性無機酸化物担体。

(4) 触媒調製用担体質量に対する炭素担持量比が0.05～0.2であり、水素担持量の炭素担持量に対する原子比が0.4～1.0であり、酸素担持量の炭素担持量に対する原子比が0.1～0.6であることを特徴とする上記(1)～(3)何れかに記載の含酸素炭素質を担持した多孔性無機酸化物担体。

(5) 上記(1)～(4)の何れかに記載の多孔性無機酸化物担体に、周期律表第8族金属、モリブデン(Mo)、リンおよび硫黄を含有する触媒を担持させたことを特徴とする接触分解ガソリンの水素化処理触媒。

(6) 触媒中の MoS_2 の構造が広域X線吸収端微細構造解析法(Extended X-ray Abs

orption Fine Structure, EXAFS)により測定したモリブデン原子周りのモリブデンの平均配位数[N(Mo)]が1.5以上2.5以下、モリブデン原子周りの硫黄原子の平均配位数[N(S)]が3.5以上5.0以下であることを特徴とする上記(5)に記載の接触分解ガソリンの水素化処理触媒。

発明の効果

[0013] 本発明に係る含酸素炭素質を担持した多孔性無機酸化物担体は、担体上に担持された含酸素炭素質により担体上へのオレフィンの吸着が抑制されるため、これを担体とした水素化処理触媒は、優れた脱硫活性並びに含有オレフィン類や含有芳香族類の水素化抑制機能を具備しており、接触分解ガソリンなどの超脱硫レベルの選択的水素化脱硫触媒として極めて好適である。

特に、触媒調製用担体質量に対する炭素担持量比が0.05～0.2であり、水素担持量の炭素担持量に対する原子比が0.4～1.0であり、酸素担持量の炭素担持量に対する原子比が0.1～0.6である担体と周期律表第8族金属、モリブデン(Mo)、リンおよび硫黄を含有する触媒を組み合わせたものは、脱硫率の高い反応条件下においても、オレフィン類の水素化活性を抑制し、オクタン価の低下を最小限に抑える機能を有し、後記する実施例と比較例の対比から明らかなように、含酸素炭素質が担持されていない多孔性無機酸化物担体を用いた触媒に較べて、優れた脱硫活性並びに含有オレフィン類や含有芳香族類の水素化抑制機能を具備しており、接触分解ガソリンなどの超脱硫レベルの選択的水素化脱硫触媒として極めて有用なものである。

[0014] 本発明の担体は、多孔性無機酸化物担体に含酸素炭素質を担持したことを特徴としている。

[0015] 多孔性無機酸化物担体としては、通常の水素化処理触媒に使用される担体が使用可能で、具体的にはアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、アルミナ-シリカ、アルミナ-チタニア、アルミナ-ボリア、アルミナ-リン、シリカ-チタニア、アルミナ-シリカ-チタニア、アルミナ-シリカ-ボリア、アルミナ-リン-ボリア、アルミナ-チタニア-ボリア、アルミナ-シリカ-リン、アルミナ-チタニア-リン-ボリア、Y型ゼオライト、X型ゼオライト、L型ゼオライト、ベータ型ゼオライト、チャバサイト、エリオナイト、モルデナイト、ZSMゼオライト、MFI型ゼオライトなどが例示される。特に、アルミナ、ア

ルミナーシリカ、アルミナーチタニア、アルミナーボリア、アルミナーシリカーボリア、アルミナーリンーボリアなどのアルミナ含有担体は、担体の比表面積や細孔容積が大きいので好ましい。

[0016] 担体の比表面積、細孔容積、及び平均細孔半径は特に制限されないが、比表面積は $10\sim 600\text{m}^2/\text{g}$ が好ましく、特に好ましくは $50\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ のものが用いられる。 $10\text{m}^2/\text{g}$ 未満のものは他金属成分の分散性に乏しく、好適な脱硫性能が得られない。また、 $600\text{m}^2/\text{g}$ を越えるものは、孔径の微小化を伴い反応物の拡散性が劣るために好ましくない。細孔容積は $0.2\text{cc}/\text{g}$ 以上が好ましく、特に $0.3\sim 1.0\text{cc}/\text{g}$ のものが好ましい。細孔半径は処理の対象とする油種により好ましいものを選択することができる。例えばガソリン留分の水素化脱硫処理では、平均細孔直径が $50\sim 110\text{\AA}$ にあるものが好ましい。

[0017] 担体に担持する含酸素有機化合物は、炭素質を形成するものであれば特に制限はないが、担体との親和性、炭化に伴うカラメル化の容易さ、含浸時に金属成分の安定化に不可欠な水酸基やカルボキシル基の発現の容易さを考慮すると糖類および糖誘導体が好ましい。

本発明でいう糖誘導体とは、糖類を酸化、還元、エステル化などの官能基化した化合物をさし、化合物中に配位子として作用するカルボキシル基を1個以上、かつアルコール基(アルコール性水酸基)を3個以上含有するものを意味する。このような糖類としては、たとえば、D-グルコースやD-ガラクトースをはじめとするアルドースやケトースなどの単糖類、スクロースやマルトースなどの二糖類、デンプンなどの多糖類をさす。糖誘導体としては、たとえば、グルコン酸やマンノン酸などのアルドン酸類(カルボキシル基が1個、アルコール基が5個)や糖酸、マンノ糖酸、粘液酸などの糖酸類(カルボキシル基が2個、アルコール基が4個)及びグルクウロン酸、ガラクトウロン酸などのウロン酸類(カルボキシル基が1個、アルコール基が4個)など分子内に多価アルコールとカルボキシル基をともに有する構造のもの、グルコラクトンなどの糖類の酸化により生成した酸が、分子内で環状エステルを形成したラクトン類などを挙げることができる。糖類および糖誘導体は単独でも2種以上併用してもよい。

[0018] 担体に担持する含酸素炭素質量は、担体重量に対し、炭素として5質量%～20質

量%、特に5質量%～15質量%が好ましい。5%以下では、担体を十分被覆することができず、オレフィンの吸着が起こるため、十分に水素化を抑制することができない。また20質量%を超えると担体細孔の狭窄化が起こり、活性金属成分の担体粒子内の均質分散が困難となり、脱硫活性の低下を招く。

[0019] 炭化の条件には特に制限はないが、活性金属を保持するためには、酸素担持量の炭素担持量に対する原子比が0.1～0.6となるように酸素を残存させながら炭化させることが好ましい。酸素担持量の炭素担持量に対する原子比が0.1以下では、担体表面の疎水性が高まり活性金属成分を十分に保持することができず、活性金属の凝集あるいは剥離が起こるという問題がある。また、酸素担持量の炭素担持量に対する原子比が0.6を超えると、炭化に伴うカラメル化が十分でなく、担持溶液中への溶解が見られ、活性金属が被覆されたり、脱硫反応中に担持した含酸素炭素質自体が溶出や反応しやすくなるため、活性の低下を招く。

[0020] 水素担持量の炭素担持量に対する原子比は、炭素化の重要な指標であり、0.4～1.0でありとなるように炭化させることが好ましい。水素担持量の炭素担持量に対する原子比が0.4以下では、担体表面の疎水性が高まり活性金属成分を十分に保持することができず、活性金属の凝集あるいは剥離が起こるという問題がある。また、水素担持量の炭素担持量に対する原子比が1.0を超えると、炭化に伴うカラメル化が十分でなく、脱硫反応中に担持した含酸素炭素質自体が反応しやすくなるため、活性の低下を招く。

[0021] 本発明の接触分解ガソリンの水素化処理触媒は、上記担体、好ましくは、含酸素有機化合物を多孔性無機酸化物担体に含浸した後、多孔性無機酸化物担体質量あたり炭素量が5質量%～20質量%、好ましくは5質量%～15質量%であり、水素担持量の炭素担持量に対する原子比が0.4～1.0であり、酸素担持量の炭素担持量に対する原子比が0.1～0.6となるように炭化させて得た含酸素炭素質を担持した担体に、水素化処理触媒を担持させることにより得られる。

[0022] 水素化処理触媒に特に制約はないが、周期律表第8族金属、モリブデン(Mo)、リンおよび硫黄を含有する触媒が好ましく使用される。

更に、好ましく使用される触媒は、触媒中のMoS₂の構造が広域X線吸収端微細構

造解析法(Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)により測定したモリブデン原子周りのモリブデンの平均配位数 $[N(\text{Mo})]$ が1.5以上2.5以下、モリブデン原子周りの硫黄原子の平均配位数 $[N(\text{S})]$ が3.5以上5.0以下のものである。

- [0023] モリブデンを担持溶液に導入する化合物の形態としては、たとえば酸化モリブデンなどの金属酸化物の他に、ハロゲン化物、硫酸塩、有機酸塩などの金属塩を使用することができるが、不要成分の触媒中への残留や後の焼成処理工程での排出ガスを考慮すると金属酸化物または有機酸塩を用いるのが好ましい。

モリブデンの合計含有量は、触媒重量に対し、酸化物として5～20重量%、特に6～15重量%が好ましい。5重量%以下ではモリブデン硫化物層の積層化がほとんど行なわれず、また、モリブデン硫化物と担体との相互作用が強いため十分な脱硫活性が得られない。また20重量%を超えると担体表面においてモリブデン硫化物層の積層化が起こり活性な硫化物層のエッジ部分の露出量が増えるため、十分な脱硫活性が得られるものの同時にオレフィン類の水素化も進行するため、選択的脱硫を達成できない。

- [0024] モリブデン硫化物の構造は特に限定されないが、上記したように、触媒中の MoS_2 の構造が広域X線吸収端微細構造解析法(Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)により測定したモリブデン原子周りのモリブデンの平均配位数 $[N(\text{Mo})]$ が1.5以上2.5以下、モリブデン原子周りの硫黄原子の平均配位数 $[N(\text{S})]$ が3.5以上5.0以下であることが好ましい。

モリブデン原子周りのモリブデン原子の平均配位数 $[N(\text{Mo})]$ が1.5未満では、 MoS_2 の分散度は高いものの結晶化度が低く、また担体との相互作用等を通して脱硫活性点の質が低下するため、低脱硫活性かつ低オレフィン類水素化活性となる。モリブデン原子周りのモリブデン原子の平均配位数 $[N(\text{Mo})]$ が2.5以上では、 MoS_2 の分散度は低いものの結晶化度が高く、高脱硫活性かつ高オレフィン類水素化活性となる。モリブデン原子周りの硫黄原子の平均配位数 $[N(\text{S})]$ が3.5未満では、脱硫活性サイトが十分に形成できず、低脱硫活性となる。モリブデン原子周りの硫黄原子の平均配位数 $[N(\text{S})]$ が5以上では、硫黄上に形成されるSH基からの水素が反応に関与するため高オレフィン類水素化活性となる。

[0025] 周期律表第8族金属としては、鉄、コバルト、ニッケルなどが1種又は複数種で用いられる。担持溶液に導入する化合物の形態としては、たとえば硝酸塩、ハロゲン化物、硫酸塩、炭酸塩、水酸化物、有機酸塩などの金属塩を使用することができるが、不要成分の触媒中への残留や後の焼成処理工程での排出ガスを考慮すると金属酸化物、水酸化物又は有機酸塩を用いるが特に好ましい。

周期律表第8族金属の合計含有量は、触媒重量に対し、酸化物として0.5～8重量%、特には1～6重量%が好ましく、モリブデンに対する含有量が金属モル比で25～75モル%であることが特に好ましい。

[0026] リン化合物としては、リン酸二水素アンモニウム(結合手数=1)、リン酸水素二アンモニウム(結合手数=2)、トリメタリン酸(結合手数=3)、ピロリン酸(結合手数=4)、トリポリリン酸(結合手数=5)を用いることができるが、後術の有機酸との安定な錯体形成の面からリン酸二水素アンモニウムの利用が特に好ましい。リンの量は触媒重量に対し、金属基準で0.5～10重量%、特には1～5重量%が特に好ましく、モリブデンに対する含有量が金属モル比で20～200モル%であることが特に好ましい。

[0027] 本発明においては、これらの金属成分を均一に安定に溶解させるために金属成分に容易に配位して安定な複合錯体を形成する、多座配位子である糖誘導体を用いることが好ましい。

糖誘導体としては、前述したものが使用できる。糖誘導体は単独でも2種以上併用してもよい。このような特定の多座配位子を用いることにより安定かつ高い均一性を有する担持溶液を得ることができる。

本発明に用いる担持溶液中の糖誘導体の濃度は、使用する金属化合物の種類やそれらの使用量により異なるので一概に規定できないが、糖誘導体の量が周期律表第8族金属量に対しモル比で30～200モル%、特には50～150モル%が好ましい。

[0028] また、該含浸溶液の含炭素質担持多孔性無機酸化物担体への担持方法としては、通常の水素化処理触媒の製造方法が採用でき、例えば、前述の含炭素質担持多孔性無機酸化物担体に該含浸溶液を公知の含浸方法で担持する方法や含炭素質担持多孔性無機酸化物前駆物質と該含浸溶液を混練した後、成型、乾燥、焼成す

る方法などが挙げられる。

- [0029] 本発明に係る水素化脱硫触媒は、上記担持溶液を前記担体に含浸することによって所定の金属成分を導入した後、乾燥し、さらに予備硫化処理することによって製造することができる。この場合、担持溶液と担体を含浸する操作は、担持溶液と担体を接触させる方法であれば操作の方式及び条件を問わない。例えば、公知の含浸方法、たとえば含浸法、湿式吸着法、湿式混練法、スプレー法、塗布法、浸漬法など、あるいはこれらの組合せ法などが利用できる。
- [0030] 乾燥方法も特に限定されるものではないが、前記担体に担持溶液を含浸して得られた物(以下、含浸品ということがある)にマイクロ波を照射して水分を蒸発させて乾燥することが好ましい。マイクロ波としては、通常、周波数にして $1\text{GHz}_z \sim 1000\text{GHz}_z$ の範囲であるが、好ましくは $1\text{GHz}_z \sim 10\text{GHz}_z$ である。特に、 2.45GHz_z の周波数は、家庭で使用されている電子レンジのマイクロ波と同じで水分子が共振して加熱されるので特に好適である。
- [0031] また、マイクロ波の照射は、含浸品の水分量が照射前の水分量よりも20wt%以上、好ましくは40wt%以上、更に好ましくは50～100wt%減少するようにマイクロ波の強さおよび照射時間を調節するのが望ましい。従来の乾燥方法は、前記の含浸品に熱を加えて乾燥するため、含浸品の表面が最初に過熱され内部よりも表面部の方が最初は温度が高くなる。そのため、含浸品の内分から外表面への水の移動が起こり、水の移動に伴って水素活性成分が外表面に移動するため、水素化活性成分の分散状態が不均一になり、必ずしも十分な触媒性能が発揮されない場合も多い。これに対して、前記の含浸品にマイクロ波を照射すると含浸品に含まれる水分子がマイクロ波により高速回転し、摩擦熱が生じ含浸品全体の温度が上昇するため、内部と表面部で温度差を生じない。このため、含浸品の内部から外表面への水の移動が少なく、水素化活性成分が均一に分散した状態で担持される。
- [0032] また、本発明においては前記乾燥後、通常の方法、例えば200～600℃の温度で0.1～10時間焼成して水素化処理触媒を得ることもできる。
- [0033] なお、前記したように、本発明で好ましく使用される水素化処理触媒は、水素化処理触媒の活性金属成分であるモリブデン(Mo)を含有する水溶液である。

一般に水素化処理触媒の活性金属成分は、周期律表第6A族金属および周期律表第8族金属が用いられているが、特にモリブデン化合物を使用した水素化処理触媒は脱硫活性が高いので多く用いられている。該水素化処理触媒用含浸溶液は、モリブデンの他にタングステン、コバルト、ニッケルあるいはリン化合物などの水素化処理触媒に通常使用される活性金属成分を含有することができ、また、各金属分量も通常の水素化処理触媒の活性金属成分組成範囲で含有することができる。本発明の水素化処理触媒用含浸溶液は、とくにモリブデン(Mo)とコバルト(Co)を含有することが好ましい。

[0034] 前述の水素化処理触媒用含浸溶液は、例えば三酸化モリブデン、パラモリブデン酸アルモンなど通常水素化処理触媒用含浸溶液の調製に使用されるモリブデン化合物を、グルコン酸を錯化剤(キレート剤)として用いて溶解して調製される。金属成分としてモリブデンに加えてコバルトやニッケルを併用する場合には、前記モリブデン化合物に加えて、塩基性炭酸コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルトなどのコバルト化合物や、塩基性炭酸ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケルなどのニッケル化合物を使用することができる。さらに好ましい具体例としては水に所定量の三酸化モリブデン、塩基性炭酸コバルトを加えて加湿攪拌した後、グルコン酸水溶液を加えさらに加湿攪拌して調整する手段を挙げることができる。なお、該含浸溶液の調製方法は前記方法に限定されるものではない。

[0035] 本発明の水素化処理触媒の使用は、通常の水素化処理条件が採用され、また、水素化処理の対象油は、特に制限されるものではなく、接触分解ガソリン、直留ナフサなどの、沸点範囲が30～260℃、硫黄濃度0.2重量%以下のガソリン留分が最も適している。特には、ガソリン留分の選択的水素化脱硫、具体的にはオレフィン分を10～50%含有する接触分解ガソリンを水素化脱硫する触媒として本発明で得られる水素化脱硫触媒は好ましく用いられる。

実施例

[0036] 以下に実施例および比較例を示して本発明を説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

[0037] 実施例1(触媒の調製)

(1) 含酸素炭素質担持担体の調製

触媒の調製にあたり担体材料として、多孔性無機酸化物である γ -アルミナ(形状:1/16inchシリンダー)を用いた。該担体材料の表面積は $195\text{m}^2/\text{g}$ 及び細孔容積は $0.80\text{cm}^3/\text{g}$ である。100mlビーカーに50%グルコン酸溶液20.5gと水23.1mlを加え、室温で1時間攪拌した。得られた溶液40mlを γ -アルミナ50gに含浸させた。次いで、この含浸品を 2.45GHz の周波数を持つマイクロ波を10分間照射して乾燥させた後、乾燥品全量を窒素気流中、 360°C で2時間の熱処理を行い、含酸素炭素質担持担体aを得た。

(2) 含浸液の調製

2000mlビーカーに水1500ml、三酸化モリブデン64.0gを加え、 95°C で10時間攪拌した。次いで塩基性炭酸コバルト28.0gを加え、 95°C で5時間攪拌した。この混合物を 75°C まで冷却し、50%グルコン酸溶液130.0g[グルコン酸/コバルト=1.5/1(mol/mol)]を加えて同温で5時間攪拌した。得られた溶液を320mlまで濃縮し、続いてリン酸二水素アンモニウム10.0gを加えて溶解させ、Co-Mo-P-グルコン酸水溶液を調製した。

(3) 触媒の調製

(1)の含酸素炭素質担持担体aに、(2)で調製したCo-Mo-P-グルコン酸水溶液を含浸法により担持させた。すなわち、前記含浸水溶液40mlを含酸素炭素質担持担体a60gに含浸させた。次いで、この含浸品を 2.45GHz の周波数を持つマイクロ波を10分間照射して乾燥させ、触媒Aを調製した。

[0038] 実施例2(触媒の調製)

(1) 含酸素炭素質担持担体の調製

100mlビーカーに50%グルコン酸溶液40.9gと水6.3mlを加え、室温で1時間攪拌した。得られた溶液40mlを実施例1で用いたものと同じ γ -アルミナ50gに含浸させた。次いで、この含浸品を 2.45GHz の周波数を持つマイクロ波を10分間照射して乾燥させた後、乾燥品全量を窒素気流中、 360°C で2時間の熱処理を行い、含酸素炭素質担持担体bを得た。

(2) 含浸液の調製

実施例1で用いたものと同じ含浸溶液を用いた。

(3) 触媒の調製

(1)の含酸素炭素質担持担体aに、(2)のCo-Mo-P-グルコン酸水溶液を含浸法により担持させた。すなわち、前記含浸水溶液40mlを含酸素炭素質担持担体b70gに含浸させた。次いで、この含浸品を 2.45GHz の周波数を持つマイクロ波を10分間照射して乾燥させ、触媒Bを調製した。

[0039] 実施例3(触媒の調製)

(1)含酸素炭素質担持担体の調製

100mlビーカーにグルコラクトン37.1gに水を加え溶解させ、全容量を40mlに調整し、室温で1時間攪拌した。得られた溶液40mlを実施例1で用いたものと同じ γ -アルミナ50gに含浸させた。次いで、この含浸品を 2.45GHz の周波数を持つマイクロ波を10分間照射して乾燥させた後、乾燥品全量を窒素気流中、 360°C で2時間の熱処理を行い、含酸素炭素質担持担体cを得た。

(2)含浸液の調製

実施例1で用いたものと同じ含浸溶液を用いた。

(3) 触媒の調製

(1)の含酸素炭素質担持担体cに、(2)のCo-Mo-P-グルコン酸水溶液を含浸法により担持させた。すなわち、前記含浸水溶液40mlを含酸素炭素質担持担体b90gに含浸させた。次いで、この含浸品を 2.45GHz の周波数を持つマイクロ波を10分間照射して乾燥させ、触媒Cを調製した。

[0040] 実施例4(触媒の調製)

(1)含酸素炭素質担持担体の調製

100mlビーカーに50%グルコン酸溶液40.9gと水6.3mlを加え、室温で1時間攪拌した。得られた溶液40mlを実施例1で用いたものと同じ γ -アルミナ50gに含浸させた。次いで、この含浸品を 2.45GHz の周波数を持つマイクロ波を10分間照射して乾燥させた後、乾燥品全量を窒素気流中、 400°C で2時間の熱処理を行い、含酸素炭素質担持担体dを得た。

(2)含浸液の調製

実施例1で用いたものと同じ含浸溶液を用いた。

(3) 触媒の調製

(1)の含酸素炭素質担持担体dに、(2)のCo-Mo-P-グルコン酸水溶液を含浸法により担持させた。すなわち、前記含浸水溶液40mlを含酸素炭素質担持担体b70gに含浸させた。次いで、この含浸品を 2.45GH_z の周波数を持つマイクロ波を10分間照射して乾燥させ、触媒Dを調製した。

[0041] 実施例5(触媒の調製)

(1)含酸素炭素質担持担体の調製

100mlビーカーに50%グルコン酸溶液40.9gと水6.3mlを加え、室温で1時間攪拌した。得られた溶液40mlを実施例1で用いたものと同じ γ -アルミナ50gに含浸させた。次いで、この含浸品を 2.45GH_z の周波数を持つマイクロ波を10分間照射して乾燥させた後、乾燥品全量を窒素気流中、 280°C で2時間の熱処理を行い、含酸素炭素質担持担体eを得た。

(2)含浸液の調製

実施例1で用いたものと同じ含浸液を用いた。

(3) 触媒の調製

(1)の含酸素炭素質担持担体dに、(2)のCo-Mo-P-グルコン酸水溶液を含浸法により担持させた。すなわち、前記含浸水溶液40mlを含酸素炭素質担持担体b70gに含浸させた。次いで、この含浸品を 2.45GH_z の周波数を持つマイクロ波を10分間照射して乾燥させ、触媒Eを調製した。

[0042] 実施例6(触媒の調製)

(1)含酸素炭素質担持担体の調製

100mlビーカーにショ糖17.8gに水を加え溶解させ、全容量を40mlに調整し、室温で1時間攪拌した、室温で1時間攪拌した。得られた溶液40mlを実施例1で用いたものと同じ γ -アルミナ50gに含浸させた。次いで、この含浸品を 2.45GH_z の周波数を持つマイクロ波を10分間照射して乾燥させた後、乾燥品全量を窒素気流中、 360°C で2時間の熱処理を行い、含酸素炭素質担持担体fを得た。

(2)含浸液の調製

実施例1で用いたものと同じ含浸液を用いた。

(3) 触媒の調製

(1)の含酸素炭素質担持担体aに、(2)のCo-Mo-P-グルコン酸水溶液を含浸法により担持させた。すなわち、前記含浸水溶液40mlを含酸素炭素質担持担体b69gに含浸させた。次いで、この含浸品を 2.45GHz の周波数を持つマイクロ波を10分間照射して乾燥させ、触媒Fを調製した。

[0043] 実施例7(触媒の調製)

(1)含酸素炭素質担持担体の調製

100mlビーカーにグルコース18.8gに水を加え溶解させ、全容量を40mlに調整し、室温で1時間攪拌した、室温で1時間攪拌した。得られた溶液40mlを実施例1で用いたものと同じ γ -アルミナ50gに含浸させた。次いで、この含浸品を 2.45GHz の周波数を持つマイクロ波を10分間照射して乾燥させた後、乾燥品全量を窒素気流中、 360°C で2時間の熱処理を行い、含酸素炭素質担持担体gを得た。

(2)含浸液の調製

実施例1で用いたものと同じ含浸液を用いた。

(3) 触媒の調製

(1)の含酸素炭素質担持担体gに、(2)のCo-Mo-P-グルコン酸水溶液を含浸法により担持させた。すなわち、前記含浸水溶液40mlを含酸素炭素質担持担体b70gに含浸させた。次いで、この含浸品を 2.45GHz の周波数を持つマイクロ波を10分間照射して乾燥させ、触媒Gを調製した。

[0044] 実施例8(触媒の調製)

(1)含酸素炭素質担持担体の調製

実施例2で用いたものと同じ含酸素炭素質担持担体bを得た。

(2)含浸液の調製

2000mlビーカーに水1500ml、三酸化モリブデン64.0gを加え、 95°C で10時間攪拌した。次いで塩基性炭酸コバルト28.0gを加え、 95°C で5時間攪拌した。この混合物を 75°C まで冷却し、50%グルコン酸溶液130.0g[グルコン酸/コバルト=1.5/1(mol/mol)]を加えて同温で5時間攪拌した。得られた溶液を424mlまで濃縮し

、続いてリン酸二水素アンモニウム10.0gを加えて溶解させ、Co-Mo-P-グルコン酸水溶液を調製した。

(3) 触媒の調製

(1)の含酸素炭素質担持担体bに、(2)で調製したCo-Mo-P-グルコン酸水溶液を含浸法により担持させた。すなわち、前記含浸水溶液40mlを含酸素炭素質担持担体b70gに含浸させた。次いで、この含浸品を2.45GHzの周波数を持つマイクロ波を10分間照射して乾燥させ、触媒Hを調製した。

[0045] 比較例1(触媒の調製)

(1)担体の調製

実施例1で用いたものと同じγ-アルミナを用いた。

(2)含浸液の調製

実施例1で用いたものと同じ含浸液を用いた。

(3)触媒の調製

(1)のγ-アルミナに、(2)のCo-Mo-P-グルコン酸水溶液を含浸法により担持させた。すなわち、前記含浸水溶液40mlをγ-アルミナ50gに含浸させた。次いで、この含浸品を2.45GHzの周波数を持つマイクロ波を10分間照射して乾燥させ、触媒Iを調製した。

[0046] 比較例2(触媒の調製)

(1)担体の調製

実施例1で用いたものと同じγ-アルミナ担体を用いた。

(2)含浸液の調製

実施例8で用いたものと同じ含浸液を用いた。

(3)触媒の調製

(1)のγ-アルミナに、(2)のCo-Mo-P-グルコン酸水溶液を含浸法により担持させた。すなわち、前記含浸水溶液40mlをγ-アルミナ50gに含浸させた。次いで、この含浸品を2.45GHzの周波数を持つマイクロ波を10分間照射して乾燥させ、触媒Jを調製した。

[0047] 比較例3(市販触媒)

ガソリン留分の脱硫反応に使用されている市販の触媒K ($\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒)を用いた。

[0048] (触媒の解析:請求項の物性限定も以下の解析手段によるものである)

実施例1～8で調製した触媒A～H、及び比較例1～3で調製した触媒I～Kを用いてアルミナ担体上に担持されたモリブデン硫化物の局所構造を広域X線吸収端微細構造法(Extended X-ray Absorption Fine Structure、EXAFS)を用いて解析した。EXAFSの測定には、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設のシリコン(311)チャンネルカット結晶分光装置を備えた硬X線ビームライン(BL10B)において、50%アルゴン－50%窒素ガスおよびアルゴンガス電離箱をそれぞれ入射X線強度、透過X線強度検出器として用いた透過型X線吸収分光測定装置を用いた。測定は、モリブデンK吸収端(20keV)について、吸収端前300eV、吸収端後1500eVの範囲で600測定点を積算時間2－6秒/測定点で行った。

各触媒試料は、100～200メッシュに粉碎後、ガラス製反応管に充填し、5%硫化水素／95%水素混合ガス流通条件下、室温から320℃までの所定温度まで1℃/minの昇温速度で加熱硫化し、320℃の所定温度に到達後、その温度で更に3時間硫化した(標準硫化)。その後、5%硫化水素／95%水素混合ガス流通条件下で150℃まで降温した後、100%水素ガスに切り替えて更に降温し、50℃で100%窒素ガスに切り替え室温まで冷却した。この窒素封入ガラス製反応管をアルゴン置換グローブボックス中に移し、硫化された粉末状触媒試料を直径10mmの錠剤成型器を用いてプレス成型し、700mmx1000mmのポリエチレンバッグ内にアルゴンと共に封入し、EXAFS測定試料とした。この一連の触媒硫化処理とディスク成型操作を伴うEXAFS試料作成は、EXAFS測定の前日に行った。

解析は、自然キュービックスプライン平滑化法によりバックグラウンド吸収を差し引き、EXAFS振動成分を規格化した後、フーリエ変換により吸収元素(モリブデン)のまわりの動径分布関数を得ることにより行った。標準試料として MoS_2 端結晶を用い、 $\text{Mo}-\text{S}$ (0.242nm) (三角柱型配位)及び $\text{Mo}-\text{Mo}$ (0.316nm) (平面内六方配位)のピーク強度をそれぞれモリブデンに直接結合した硫黄原子数あるいはモリブデン

のまわりの最近接のモリブデン原子数に対応するものとして、各触媒のアルミナ担体上のモリブデンのEXAFS動径分布関数からモリブデンの周りの硫黄の平均配位原子数 $[N(S)]$ 及びモリブデンの平均配位原子数 $[N(Mo)]$ を求めた。 MoS_2 単結晶では、 $N(Mo) = 6$ 、 $N(S) = 6$ であるから、 $N(Mo)$ および $N(S)$ が6に近いほど MoS_2 結晶化度が高く、 $N(S)$ が高いほど硫化度が高いことを示す。表1に示すように、本発明の実施例である触媒A、B、C、D、E、F、Gは、活性金属担持量が同じである比較例の触媒Iに比べ、モリブデンの平均配位原子数 $[N(Mo)]$ が大きく、また硫黄の平均配位原子数 $[N(S)]$ も大きいことから、含酸素炭素質担体を用いることにより MoS_2 結晶の結晶化度及び硫化度が高くなることがわかる。同様に、本発明の実施例である触媒Hでも、活性金属担持量が同じである比較例の触媒Jに比べ、モリブデンの平均配位原子数 $[N(Mo)]$ が大きく、また硫黄の平均配位原子数 $[N(S)]$ も大きいことから、含酸素炭素質担持担体を用いることにより MoS_2 結晶の結晶化度及び硫化度が高くなることがわかる。

[0049] [表1]

	触媒種	活性金属種	担体種	含酸素炭素質の性状			EXAFS で求めた配位数	
				炭素量/アルミナ重量比	原子比組成(-)		N(Mo)	N(S)
実施例 1	触媒 A	CoMo	担体 a	0.053	水素/炭素	酸素/炭素	2.2	4.7
実施例 2	触媒 B	CoMo	担体 b	0.107	0.72	0.19	2.3	4.9
実施例 3	触媒 C	CoMo	担体 c	0.198	0.72	0.19	2.4	5.0
実施例 4	触媒 D	CoMo	担体 d	0.086	0.41	0.10	2.4	5.0
実施例 5	触媒 E	CoMo	担体 e	0.180	1.00	0.55	2.2	4.5
実施例 6	触媒 F	CoMo	担体 f	0.140	0.66	0.20	2.4	5.0
実施例 7	触媒 G	CoMo	担体 g	0.133	0.70	0.24	2.3	4.9
実施例 8	触媒 H	CoMo	担体 b	0.107	0.72	0.19	2.0	4.1
比較例 1	触媒 I	CoMo	アルミナのみ	0	—	—	1.9	4.5
比較例 2	触媒 J	CoMo	アルミナのみ	0	—	—	1.7	3.9
比較例 3	触媒 K	CoMo	アルミナのみ	0	—	—	1.4	3.5

[0050] (触媒の評価1)

実施例1～8で調製した触媒A～H、及び比較例1～3で調製した触媒I～Kを用いて表2に示す性状を有する重質接触分解ガソリン(蒸留温度＝60℃で軽質留分を除去した残りの留分)の水素化脱硫活性と水素化活性を評価した。触媒250mgを反応管に充填した後、5%硫化水素/95%水素気流中、320℃で3時間予備硫化を行い、反応に用いた。すなわち、触媒250mgを反応管に充填した後、5%硫化水素/95%水素気流中、320℃で3時間予備硫化を行い、反応に用いた。水素化脱硫活性評価のための反応は、反応温度240℃、反応圧1.0MPa、LHSV＝4h⁻¹、水素／油＝100 Nリットル(0℃1気圧換算の標準状態基準)／リットルの条件で行った。硫黄濃度の定量には、ダイヤインstrument(株)製のTS-100V装置を用いた。また、パラフィン類、イソパラフィン類、オレフィン類、ナフテン類、芳香族類の分析定量には、横河ア

ナリテイカルシステムズ(株)製のガスクロマトグラフィー(GPIシステム)を用いた。本ガスクロマトグラフ法から計算されるリサーチオクタン価をGC-RONとした。原料中の硫黄量低減率から脱硫率を、原料中のオレフィンの低減率からオレフィン水素化率を、更に原料中の芳香族の低減率から芳香族水素化率を以下の式により算出した。

[0051] [表2]

性状	重質接触分解ガソリンの性状
密度 (g/cc@15℃)	0.780
硫黄含有量 (質量 ppm)	61.8
パラフィン含有量 (容量%)	4.4
イソパラフィン含有量 (容量%)	25.6
オレフィン含有量 (容量%)	25.5
ナフテン含有量 (容量%)	12.6
芳香族含有量 (容量%)	31.7
GC-RON	89.5
蒸留留出容量 (%)	留出温度 (℃)
初留点 (IBP)	88.2
10	97.8
50	129.5
90	182.3
95	192.7
終点 (FBP)	202.7

[0052] [数1]

$$\text{脱硫率 (\%)} = [(S_f - S_p) / S_f] \times 100$$

$$\text{オレフィン水素化率 (\%)} = [(U_f - U_p) / U_f] \times 100$$

$$\text{芳香族水素化率 (\%)} = [(A_f - A_p) / A_f] \times 100$$

オクタン価増減 (Δ GC-RON) = 生成油のオクタン価 (GC-RON) - 原料油のオクタン価 (GC-RON)

式中、 S_f : 原料中の硫黄分 (質量%)

S_p : 水素化処理生成油中の硫黄分 (質量%)

U_f : 原料中のオレフィン分 (容量%)

U_p : 水素化処理生成油中のオレフィン分 (容量%)

A_f : 原料中の芳香族分 (容量%)

A_p : 水素化処理生成油中の芳香族分 (容量%)

[0053]

実施例 1～8 で調製した触媒 A～H 及び比較例 1～3 で調製した触媒 I～K を用いて表 2 に示す性状を有する重質接触分解ガソリンの水素化反応実験を行い、得られた脱硫活性と水素化活性を表 3 に示す。表 3 に示すように、本発明の実施例である触媒 A～H は、90% 以上の高い脱硫性能を示しており、また、水素化活性が抑制されているため、ガスクロマトグラフィーから求められるオクタン価の低下 (Δ GC-RON) は 1.3 以下と選択的脱硫が進行している。比較例の触媒 I～K では、含酸素炭素質担持担体を用いた触媒 A～H より高い脱硫活性が得られるものの、オレフィンの水素化も同時に進行するため、オクタン価の低下 (Δ GC-RON) は 1.4 超となり、オクタン価 (GC-RON) の低下が大きい。

[0054] [表3]

触媒種	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
	触媒 A	触媒 B	触媒 C	触媒 D
反応温度 (°C)	260	260	260	260
反応圧力 (MPa)	1	1	1	1
LHSV(h ⁻¹)	4	4	4	4
H ₂ /Oil 比(NL/L)	100	100	100	100
硫化温度 (°C)	320	320	320	320
脱硫率(%)	93.8	95.1	94.3	92.1
オレフィン水素化率(%)	14.2	12.1	12.8	13.5
芳香族水素化率(%)	0.5	0.4	0.2	0.9
GC-RON	88.1	88.5	88.4	88.3
ΔGC-RON	-1.3	-1.0	-1.1	-1.2

触媒種	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
	触媒 E	触媒 F	触媒 G	触媒 H
反応温度 (°C)	260	260	260	260
反応圧力 (MPa)	1	1	1	1
LHSV(h ⁻¹)	4	4	4	4
H ₂ /Oil 比(NL/L)	100	100	100	100
硫化温度 (°C)	320	320	320	320
脱硫率(%)	93.4	94.9	94.7	91.9
オレフィン水素化率(%)	13.3	10.8	12.0	9.7
芳香族水素化率(%)	0.4	0.3	0.4	0.2
GC-RON	88.3	88.6	88.5	88.7
ΔGC-RON	-1.2	-0.9	-1.0	-0.8

触媒種	比較例 1	比較例 2	比較例 3
	触媒 I	触媒 J	触媒 K
反応温度 (°C)	260	260	260
反応圧力 (MPa)	1	1	1
LHSV(h ⁻¹)	4	4	4
H ₂ /Oil 比(NL/L)	100	100	100
硫化温度 (°C)	320	320	360
脱硫率(%)	98.5	95.2	98.9
オレフィン水素化率(%)	20.0	19.0	41.6
芳香族水素化率(%)	0.8	0.5	1.0
GC-RON	88.0	88.1	87.5
ΔGC-RON	-1.5	-1.4	-2.1

請求の範囲

- [1] 含酸素炭素質を担持した多孔性無機酸化物担体。
- [2] 含酸素炭素質が含酸素有機化合物の炭化物であることを特徴とする請求項1に記載の多孔性無機酸化物担体。
- [3] 含酸素化合物が糖類またはその誘導体であることを特徴とする請求項1または2に記載の多孔性無機酸化物担体。
- [4] 触媒調製用担体質量に対する炭素担持量比が0.05～0.2であり、水素担持量の炭素担持量に対する原子比が0.4～1.0であり、酸素担持量の炭素担持量に対する原子比が0.1～0.6であることを特徴とする請求項1～3何れかに記載の含酸素炭素質を担持した多孔性無機酸化物担体。
- [5] 請求項1～4の何れかに記載の多孔性無機酸化物担体に、周期律表第8族金属、モリブデン(Mo),リンおよび硫黄を含有する触媒を担持させたことを特徴とする接触分解ガソリンの水素化処理触媒。
- [6] 触媒中の MoS_2 の構造が広域X線吸収端微細構造解析法(Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)により測定したモリブデン原子周りのモリブデンの平均配位数 $[\text{N}(\text{Mo})]$ が1.5以上2.5以下、モリブデン原子周りの硫黄原子の平均配位数 $[\text{N}(\text{S})]$ が3.5以上5.0以下であることを特徴とする請求項5に記載の接触分解ガソリンの水素化処理触媒。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/303801

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J27/228 (2006.01), B01J27/22 (2006.01), B01J32/00 (2006.01), C10G45/08 (2006.01) 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, C10G45/08 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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus (JDream2)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2004/018097 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 04 March, 2004 (04.03.04), Claims 1 to 3, 5; example 1; page 9, lines 24 to 27 & AU 2003-254948 A1	1-4 5,6
X A	JP 06-226108 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 16 August, 1994 (16.08.94), Claims 1, 4; example 1 & EP 0601722 A1 & US 5468709 A	1-4 5,6
☒ 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 12 May, 2006 (12.05.06)		Date of mailing of the international search report 23 May, 2006 (23.05.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/303801

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 05-329380 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 14 December, 1993 (14.12.93), Claim 1; Par. Nos. [0008], [0011]; example 1 (Family: none)	1-4 5, 6
X A	JP 01-296990 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology et al.), 30 November, 1989 (30.11.89), Claim 1; page 2, lower right column, line 13 to page 3, upper left column, line 6; page 3, lower right column, lines 1 to 8 (Family: none)	1, 3 2, 4, 5, 6
A	JP 2000-117112 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 25 April, 2000 (25.04.00), (Family: none)	1-6
A	JP 11-147707 A (Kyocera Corp.), 02 June, 1999 (02.06.99), (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. B01J27/228(2006.01), B01J27/22(2006.01), B01J32/00(2006.01), C10G45/08(2006.01)			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. B01J21/00-38/74, C10G45/08			
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 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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(JDream2)			
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 請求の範囲の番号	
X A	WO 2004/018097 A1（独立行政法人産業技術総合研究所）2004.03.04 請求項 1-3, 5, 実施例 1, 第 9 頁第 24-27 行 & AU 2003-254948 A1	1-4 5, 6	
X A	JP 06-226108 A（住友金属鉱山株式会社）1994.08.16 請求項 1, 4, 実施例 1 & EP 0601722 A1 & US 5468709 A	1-4 5, 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 12.05.2006		国際調査報告の発送日 23.05.2006	
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） 繁田 えい子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 3343

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 請求の範囲の番号
X A	JP 05-329380 A (旭化成工業株式会社) 1993. 12. 14 請求項 1, [0008], [0011]段落, 実施例 1 (ファミリーなし)	1-4 5, 6
X A	JP 01-296990 A (工業技術院長 外 1 名) 1989. 11. 30 請求項 1, 第 2 頁右下欄第 13 行-第 3 頁左上欄第 6 行, 第 3 頁右下欄第 1-8 行 (ファミリーなし)	1, 3 2, 4, 5, 6
A	JP 2000-117112 A (出光興産株式会社) 2000. 04. 25 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 11-147707 A (京セラ株式会社) 1999. 06. 02 (ファミリーなし)	1-6