



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 B01J 23/85	A1	(11) 国際公開番号 WO 94/17910 (43) 国際公開日 1994年8月18日 (18.08.94)
(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00222 (22) 国際出願日 1994年2月15日 (15. 02. 94) (30) 優先権データ 特願平5/47190 1993年2月15日 (15. 02. 93) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP) 財団法人 石油産業活性化センター (PETROLEUM ENERGY CENTER (PEC), A JURIDICAL INCORPORATED FOUNDATION) [JP/JP] 〒106 東京都港区麻布台二丁目3番22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) 飯野 明 (IINO, Akira) [JP/JP] 岩本隆一郎 (IWAMOTO, Ryuichiro) [JP/JP] 三谷 剛 (MITANI, Tsuyoshi) [JP/JP] 〒299-02 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 穂高哲夫 (HOTAKA, Tetsuo) 〒104 東京都中央区築地2-4-10 テンハウス Tokyo, (JP)		(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: CATALYST COMPOSITION MANUFACTURING METHOD AND SULFUR-CONTAINING HYDRO-CARBON HYDRODESULFURIZATION METHOD USING THE SAME CATALYST COMPOSITION		
(54) 発明の名称 触媒組成物の製造方法及び該触媒組成物を用いる含硫炭化水素の水素化脱硫方法		
(57) Abstract A suspension of alumina gel obtained by dispersing alumina gel into pure water so that the concentration of alumina is in the range of 0.1-12 wt.% and an aqueous solution of metallic salt in which a compound of metal in VIA group and that of metal in VIII group are dissolved are mixed, and the resultant mixture is dried and hardened by evaporating the water while agitating the mixture, whereby these metal components can be supported effectively on the alumina gel up to a sufficiently high support quantity. This enables a high-performance catalyst composition constituting a catalyst the performance, such as activity, of which is superior to that of a hydrogen treated catalyst, and such as a conventional hydrodesulfurized molten catalysts to be obtained easily. When this catalyst composition is brought into contact with sulfur-containing hydrocarbon in the presence of hydrogen, hydrocarbons from which sulfur has been sufficiently removed can be obtained.		

(57) 要約

アルミナゲルを純水中に分散させ、アルミナとしての濃度が0.1～12重量%の範囲となるようにしたアルミナゲル懸濁液と、V I A族金属の化合物とV I I I族金属の化合物を溶解している金属塩水溶液とを混合し、該混合物を攪拌しながら水分を蒸発し乾固することによって、これらの金属成分をアルミナゲルに十分に高い担持量まで有効に担持することができ、従来型の水素化脱硫触媒等の水素化処理触媒よりも活性等の性能に優れた触媒となる高性能の触媒組成物を容易に得ることができる。この触媒組成物を含硫炭化水素に水素の存在下で接触させることにより、硫黄分が十分に除去された炭化水素類を得ることができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のハンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM アルメニア	CZ チェッコ共和国	KP 朝鮮民主主義人民共和国	NZ ニュー・ジーランド
AT オーストリア	DE ドイツ	KR 大韓民国	PL ポーランド
AU オーストラリア	DK デンマーク	KZ カザフスタン	PT ポルトガル
BB バルバドス	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	RO ルーマニア
BE ベルギー	ES スペイン	LK スリランカ	RU ロシア連邦
BF ブルキナ・ファソ	FI フィンランド	LT リトアニア	SD スーダン
BG ブルガリア	FR フランス	LU ルクセンブルグ	SE スウェーデン
BJ ベナン	GA ガボン	LV ラトヴィア	SI スロヴェニア
BR ブラジル	GB イギリス	MC モナコ	SK スロヴァキア共和国
BY ベラルーシ	GE グルジア	MD モルドバ	SN セネガル
CA カナダ	GN ギニア	MG マダガスカル	TD チャード
CF 中央アフリカ共和国	GR ギリシャ	ML マリ	TG トーゴ
CG コンゴ	HU ハンガリー	MN モンゴル	TJ タジキスタン
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	TT トリニダード・トバゴ
CI コート・ジボアール	IT イタリア	MW マラウイ	UA ウクライナ
CM カメルーン	JP 日本	NE ニジェール	US 米国
CN 中国	KE ケニア	NL オランダ	UZ ウズベキスタン共和国
CS チェッコスロヴァキア	KG キルギスタン	NO ノルウェー	VN ヴェトナム

明細書

触媒組成物の製造方法及び該触媒組成物を用いる含硫炭化水素の水素化脱硫方法

5 技術分野

本発明は、触媒組成物の製造方法及び該触媒組成物を脱硫触媒として用いる含硫炭化水素の水素化脱硫方法に関する。更に詳しく言うと、本発明は、例えば、ナフサ留分、灯油留分、常圧軽油留分、常圧残渣油、減圧軽油、減圧残渣油、分解軽油等の石油系炭化水素油、シェールオイル油、石炭液化油などの各種
10 の炭化水素類の水素化精製（水素化脱硫、水素化脱窒素、水素化反応等）、特に、水素化脱硫に有利に使用することができる高性能の触媒組成物を製造するための方法とに関する。また、本発明は、該触媒組成物を水素化脱硫触媒として用いることによって前記炭化水素類等の有機硫黄分を含有する各種の含硫炭化水素から硫黄分を効率よく除去し、硫黄含量や窒素含量が十分に低く、燃料油や後段
15 の触媒プロセスの原料油等として性状のよい炭化水素類を有利に製造するための方法である含硫炭化水素の水素化脱硫方法にも関するものである。

背景技術

近年、地球規模での環境破壊が極めて深刻な問題となっている。特に、石油類
20 や石炭等の化石燃料の燃焼に伴って発生する窒素酸化物（ NO_x ）や硫黄酸化物（ SO_x ）を大気中に放出すると、これらが酸性雨や酸性霧等となって森林や湖沼等の環境を著しく破壊する。また、 SO_x や NO_x はもとより燃焼排気ガスとともに大気中に放散されるパーティキュレート（煤や粉塵、ミスト等の諸粒子類）も、吸引することによって人体に悪影響を及ぼす。したがって、これらの SO_x や
25 NO_x あるいはパーティキュレート等の汚染物質をできるかぎり大気中に放出しない対策が必要となる。

この放出 SO_x の低減化対策としては、燃焼後の後処理すなわち排煙脱硫による方法もあるが、自動車やトラック等の移動発生源の場合には後処理による除去は

たとえ技術的に可能となっても現実的でない。したがって、排煙脱硫が必要ないほどに燃料中の硫黄含量をできるだけ低減化しておくことが望ましい。

一方、 NO_x は、たとえ十分に脱窒素した燃料を用いた場合にも、空気を用いて燃焼する限り常に発生するし、パーティキュレートも燃料の種類や燃焼の仕方によつては大量に発生するので、これらを大気中に放出しないためには、排ガス処理が必要となる。

こうした SO_x や NO_x あるいはパーティキュレート等の大気汚染物質は、ボイラー等の固定発生源の場合には、排煙脱硫・脱硝処理等によってかなり有効に除去することができるようになってきた。また、乗用車等のガソリン機関の場合にも、硫黄分の少ないガソリンを用いて排ガス中の SO_x を低レベルに維持した上で三元触媒方式による NO_x 、 CO 及び炭化水素の同時除去を実現している。一方、これらの汚染物質の移動発生源となっているトラック等のディーゼル機関の場合には、その排気中に残存酸素と共に NO_x やスス等のパーティキュレートが多く含まれているが、現状においては浄化技術が未完成のため、これらはそのまま大気中に放散されている。そこで、ディーゼル排ガスの場合にも、パーティキュレートを酸化やトラップによって除去し、 NO_x を酸素雰囲気中で作用する触媒によって還元除去する技術の開発が急速に進められている。ところが、ディーゼル機関には、燃料として軽油等が用いられているが、現状においては燃料中の硫黄分の低減化が不十分であるために、その排ガス中にはかなりの濃度の SO_x が含まれており、この SO_x は、大気汚染の原因となるばかりでなく、同時に含まれる NO_x の除去を実現させるにあたって大きな障害のひとつにもなっている。すなわち、ディーゼルエンジンの排ガス中の NO_x を除去するには、その排ガスを後処理装置及び脱硝触媒によって処理する必要があるが、その際、共存する SO_x の濃度が十分に低減されていないと触媒の被毒が著しく促進され、十分な触媒性能を長期間安定に維持することが困難となることが指摘されている。つまり、軽油等のディーゼル燃料中の硫黄分を十分に低減することは、上記の触媒性能の維持という点からも必要とされているのである。

このように、各種の炭化水素燃料、特に軽油等のディーゼル用燃料中の硫黄分

のより効果的な低減方法の開発が早急に望まれている。

また、燃料利用に限らず、一般に炭化水素中の硫黄分（場合より有機窒素分）は多くの触媒プロセス（例えば、接触分解や接触改質プロセス等）における触媒性能を悪化させるので、このことから、原料炭化水素中から硫黄分や有機窒素分を効率よく除去するための改良技術、特に、より一層優れた水素化脱硫触媒の開発が強く望まれている。

含硫炭化水素の水素化脱硫技術として、従来、数多くの技術が開発されてきている。これら従来の技術においては、水素化脱硫に活性を有する触媒として極めて多様のものが提案されているが、中でも、周期表V I A族金属と周期表V I I I族金属をアルミナに担持したものをベースとして、これに種々の改良を加えたものが最も代表的なものとして知られており、広く用いられている。しかしながら、これら従来の水素化脱硫用触媒には、上記した事情により、より一層の触媒性能の改善が望まれている。

ところで、このような金属担持触媒の性能は、一般に、金属成分の担持状態によって著しく異なることが知られており、したがって、調製法、特に、金属成分の担持方法の改良が極めて重要と思われる。実際、上記の水素化脱硫用触媒についても、各種の調製法が提案されており、その代表的な方法として、アルミナゲルを焼成してアルミナ担体とした後に、該担体に所定のV I A族金属やV I I I族金属等の金属塩を含浸担持するという、いわゆる含浸法が知られている。しかしながら、このような常用の含浸法すなわち一旦焼成したアルミナ担体に金属塩水溶液を含浸し担持するという方法の場合には、脱硫活性を向上すべく活性金属成分（周期表V I A族金属及び周期表V I I I族金属からなる有効担持成分）の担持率を増加させようとする、それらをうまく担持できなかつたり、また、たとえ高担持率まで担持できたとしても、担持した活性金属成分が凝集しやすく、分散度が低くなり、その結果十分な活性増加を実現させることが困難となり、場合によっては、かえって活性等の触媒性能が低下するなどの支障が生じてしまう。

そこで、含浸液にオキシ酸（ヒドロキシカルボン酸）やE D T A等の添加剤を

- 添加して上記の含浸を行うという改良技術も提案されている（特公平 4 - 1 5 6 9 4 9 号公報、特公昭 5 5 - 3 3 9 4 0 号公報、特開昭 6 0 - 1 8 7 3 3 7 号公報等）。こうした方法によると、添加物によって金属塩水溶液（含浸液）の安定性を向上させることができ、面倒ではあるが最適な含浸条件の
- 5 選定によって担持金属成分の凝集を通常の含浸法に比べてかなり防止することができるという利点がある。しかしながら、これらの改良技術においても、基本的には上記のような含浸法を用いているので金属成分の担持量を増加すると結局は担持金属成分の凝集が起りやすく、十分に高活性な触媒が得られないという問題点がある。
- 10 一方、アルミナを焼成する前にアルミナゲル（ヒドロゲル）の段階で所定の金属塩（水溶液）と混練し、その後、焼成を行うという、いわゆる混練法によって所定の触媒を得るという方法も知られている（特開平 1 - 1 6 4 4 4 0 号公報、特公昭 5 3 - 6 1 1 3 号公報）。このような混練法の場合には、上記の含浸法に比べて一般に金属成分を高担持量まで担持することが容易となる。しかしながら、
- 15 ら、こうした通常の混練法では、高濃度のアルミナゲルと金属塩とを接触させているので、部分的（局所的）にしか接触せず微視的に有効な混合が達成しにくい。その結果、担持状態が不均一となり、特に、偏在あるいはアルミナ担体と遊離している金属成分が残留しやすく、これが焼成や前処理の際に不都合な状態（例えば分散度の低い金属粒子や遊離金属粒子等）に変質して水素化脱硫活性の
- 20 低下や過剰な水素化分解の原因となるなど、触媒性能に悪影響を及ぼす。実際、このような通常の混練法によって調製した触媒は、上記の含浸法で得た触媒に比べて一般に水素化脱硫活性が低いとされている〔工業化学雑誌, 74 巻, 3 号, 10 頁（1971）等を参照。〕。

- また、混練と含浸を組み合わせる方法も提案されている（特開昭 6 1 -
- 25 1 3 8 5 3 7 号公報、同 5 1 - 2 4 5 9 3 号公報）。しかしながら、こうした方法の場合には、操作が著しく煩雑となるので、触媒製造コストが高くなるなどの問題点がある。

発明の開示

本発明の目的の一つは、周期表V I A族金属とV I I I族金属とアルミナからなる触媒組成物の調製法として、これらの金属成分を簡単な操作で十分に高い担持量まで有効に担持することができる新規な担持技術を開発し、上記の含浸法や
5 混練法等の従来の担持方法によって得られた従来型の水素化脱硫用触媒等の水素化処理触媒よりも活性等の性能に優れた触媒となる高性能の触媒組成物を容易に得ることができる実用上著しく有用な触媒組成物の製造方法を提供することにある。

また、本発明は、例えば軽油留分や灯油留分等の少なくとも有機硫黄分子を含有する炭化水素留分などの各種の含硫炭化水素類から少なくとも硫黄分が十分に除去された炭化水素類を得るための方法として、上記本発明の触媒組成物を用いることによって極めて有利に実施される実用上著しく有用な方法である含硫炭化水素の水素化脱硫方法を提供することも目的としている。

本発明者らは、周期表のV I A族金属及びV I I I族金属とアルミナよりなる触媒系について、特に、軽油留分等の含硫炭化水素の水素化脱硫反応に対する活性等の触媒性能を改善すべく鋭意研究を重ね、主としてこれら活性金属成分のアルミナへの有効な担持方法を見いだすべく種々の検討を行った。その結果、アルミナゲルを水中に特定の濃度で分散させ、このアルミナゲル懸濁液と所定の金属塩水溶液を混合し、攪拌下で溶媒を蒸発乾固するという新規な担持方法を用いて
15 調製することによって、それらの活性金属成分を極めて高い担持率まで分散性よくうまく担持することでき、所定の水素化処理反応に対して高活性で性能のよい触媒となる触媒組成物を容易に得ることができることを見いだした。

また、上記の方法において、該金属塩水溶液として、各種の特定の成分を溶解金属塩の安定化剤として添加した水溶液を用いることによって、所定の活性金属成分を高担持率までより一層分散性よく有効に担持することができ、更に高活性・高性能の触媒組成物を得ることができることも見いだした。
25

なお、これらの新しい方法によって調製した前記触媒組成物、特に、高い金属担持率を有する触媒組成物は、各種の炭化水素の水素化処理に極めて有効であ

り、特に、軽油留分、灯油留分、重質油留分等の各種の含硫炭化水素の水素化脱硫反応に対して極めて高い活性を有し、高性能の触媒となることを確認した。

- すなわち、本発明は、アルミナゲルを純水中に分散させ、アルミナとしての濃度が0.1～12重量%の範囲となるようにしたアルミナゲル懸濁液と、周期表
- 5 V I A族金属の化合物と周期表V I I I族金属の化合物を溶解している金属塩水溶液とを混合し、該混合物を攪拌しながら水分を蒸発し乾固することによって、これらの金属成分をアルミナゲルに担持させることを特徴とする触媒組成物の製造方法を提供する。

- 本発明は、また、上記本発明の方法によって製造した触媒組成物を触媒として
- 10 用いる種々の反応プロセスの中でも、特に有用かつ効果的な利用例として、該触媒組成物に含硫炭化水素を水素の存在下で接触させることを特徴とする含硫炭化水素の水素化脱硫方法を提供する。

発明を実施するための最良の形態

- 15 本発明の方法においては、前記特定の担持方法を用いて前記所定の活性金属成分をアルミナに担持し目的する触媒組成物を調製する。この調製方法を詳細に説明する前に、この方法によって製造する触媒組成物について説明する。

- 本発明の方法によって製造する前記触媒組成物は、少なくとも、1種又は2種以上のV I A族金属と1種又は2種以上のV I I I族金属とアルミナよりなっている。すなわち、該触媒組成物は、少なくとも、これらの金属元素から構成される活性金属成分とアルミナ若しくはアルミナを主成分とする担体からなっている。
- 20

- 該V I A族金属としては、クロム、モリブデン及びタングステンを挙げることができる。これらのうちでどの金属を使用するかは、該触媒組成物を用いて行う
- 25 反応の種類や該触媒組成物に含有させる他の金属成分の種類等に応じて適宜決定すればよく、1種又は2種以上を適宜選択することができる。例えば、その触媒組成物を後述の水素化脱硫反応等の水素化処理反応に使用する場合には、通常、モリブデン及び／又はタングステンが好ましい。

一方、前記V I I I族金属としては、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスmium、イリジウム及び白金を挙げることができる。これらのうちでどの金属を使用するかは、該触媒組成物を用いて行う反応の種類や該触媒組成物に含有させる他の金属成分の種類等に応じて適宜決定すれば

5 よく、1種又は2種以上を適宜選択することができる。例えば、その触媒組成物を後述の水素化脱硫反応等の水素化処理反応に使用する場合には、通常、コバルト及び／又はニッケルが好ましい。

ここで、前記V I A族金属とV I I I族金属の組合せの仕方についても、前記同様場合に依じて適宜選定すればよいのであるが、例えば、その触媒組成物を後

10 述の水素化脱硫反応等に使用する場合には、通常、コバルトとニッケルのうちの1種又は2種とモリブデンとタングステンのうちの1種又は2種の組合せが好適に採用され、具体的には、例えば、コバルトとモリブデン、ニッケルとモリブデン、ニッケルとタングステン、コバルトとニッケルとモリブデン等の各種の組合せを好ましい例として挙げることができ、中でも、コバルトとモリブデンとの組

15 合せ、ニッケルとモリブデンの組合わせが、通常、特に好適に採用される。

なお、前記V I A族金属とV I I I族金属は、いずれの場合も、必ずしも、金属の状態で担持されているとは限らないことに留意すべきである。例えば、該触媒組成物を常法に従って焼成した際には、これらの金属は、その一部もしくは全てが、酸化物若しくは複合酸化物の状態で担持されているのが普通であり、具体的

20 的に言えば、コバルト、ニッケル、モリブデン及びタングステンは、形式的に、それぞれC o O、N i O、M o O₃、W O₃の状態にあるとみなすことができ、それぞれの組合せを考慮すると、例えば、C o O・M o O₃、N i O・W O₃などの複合酸化物の状態をとる場合もあると考えられる。また、還元処理後は、通常、その一部が（金属の種類によっては、その大部分が）、金属若しくは低酸化状態

25 の酸化物や複合酸化物となっているのが普通であり、さらには、予備硫化後や脱硫反応中には、それらの金属の一部は硫化物の状態になっていることが推定される。すなわち、触媒組成物におけるこれらの金属は、前処理条件及び使用状態によって種々の化合物状態をとることができる。

このように、V I A族金属としてモリブデン及び／又はタングステンをうい、
V I I I族金属としてコバルト及び／又はニッケルを用いた触媒組成物が、水素
化脱硫反応に対して好適に使用されるが、中でも特に、該触媒組成物に占める該
V I A族金属（モリブデン、タングステン）とV I I I族金属（コバルト、ニッ
5 ケル）をそれぞれ通常安定な酸化物（ MoO_3 、 WO_3 、 CoO 、 NiO ）として
計算しかつ含有アルミナ成分を Al_2O_3 として計算した時に、その際の該金属酸
化物と該 Al_2O_3 の合計量に対して、モリブデン成分とタングステン成分との合
計含量が前記酸化物として、通常、10～60重量%、好ましくは、12～50
重量%の範囲にあり、一方、コバルト成分とニッケル成分の合計含量が前記酸化
10 物として、通常、2～30重量%、好ましくは、3～15重量%の範囲にあるも
のが、特に好適である。また、特に、V I A族金属としてモリブデンを用い、一
方、V I I I族金属としてコバルトを用いた触媒組成物の場合には、上記の中
でも、コバルト成分とモリブデン成分の割合が、重量比（ CoO/MoO_3 ）として
計算して、通常、0.10～0.50、好ましくは、0.15～0.45の範囲
15 にあるものが好適である。

触媒組成物中に占める全金属量は、各金属の安定な酸化物として、通常20～
70重量%、好ましくは22～50重量%であり、70重量%を超えると金属が
凝集して担持状態が悪化することがあり、20重量%未満では活性が低くなるこ
とがある。

20 なお、本明細書中、該V I A族金属、すなわちクロム、モリブデン及びタング
ステン、並びに該V I I I族金属、すなわち鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウ
ム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金の安定な酸化物と
は、それぞれについて Cr_2O_3 、 MoO_3 、 WO_3 、 Fe_2O_3 、 CoO 、 NiO 、
 RuO_2 、 Rh_2O_3 、 PdO 、 OsO_2 、 IrO_2 及び PtO を意味する。

25 更に、これらの触媒組成物は、その比表面積が適当な範囲にあることが望まし
く、具体的には、通常、 $100\sim 400\text{ m}^3/\text{g}$ 、特に、 $120\sim 380\text{ m}^3/\text{g}$
の範囲にあることが好ましい。なぜなら、一般に、比表面積があまり小さ過ぎる
と、金属成分を十分な担持率までうまく担持することができないし、また、反応

に利用される有効面積が小さくなるので、その分触媒量を余計に必要とするし、一方、比表面積があまり大き過ぎるものは一般的にいて小さな細孔が多いため原料油の活性点への拡散が不利になり触媒有効係数が低下するので、その分触媒の利用効率が悪くなるからである。

- 5 触媒組成物の組成及び比表面積を上記の範囲に選定することによって、後述の含硫炭化水素の水素化脱硫に対して特に高い活性及び優れた性能を実現することができる。

なお、本発明の方法によって製造する前記触媒組成物には、必要に応じて上記以外の他の金属成分やアルミナ以外の他の担体成分等の他の成分を適宜含有させることができる。また、使用目的等に応じて適宜物性や性状を調整することができる。種々の形状の成形品として使用することができる。もちろん、適宜、前処理を施して最適な状態で反応に供することもできる。

本発明の方法においては、前記の如き各種の組成及び性状の触媒組成物を、前記特定の担持方法を用いて製造する。

- 15 すなわち、本発明の方法においては、担体あるいは担体成分となるアルミナ原料としてアルミナゲルを使用し、これを純水中に分散させ、アルミナゲル懸濁液を調製する。その際、該アルミナゲル懸濁液におけるアルミニウム成分の濃度がアルミナ (Al_2O_3) に換算して 0.1 ~ 1.2 重量% の範囲となるように選定することが重要である。

- 20 前記アルミナゲルは、常法によって調製することができ、例えば、アルミン酸ナトリウムやアルミン酸カリウム等のアルミン酸アルカリ塩の水溶液と硫酸アルミニウムや硝酸アルミニウム等のアルミニウム塩の水溶液の混合や滴定、アルミン酸ナトリウムやアルミン酸カリウム等のアルミン酸アルカリ塩水溶液への種酸や硫酸等の滴下、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム等の
25 アルミニウム塩の水溶液への水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア等の水溶液などアルカリの滴下等々によって得られた沈殿を濾過等によって液から分離し、水洗等によって十分に洗浄し不純物となるアルカリや酸の塩を除去することによって容易に得ることができる。また、

市販のアルミナゾルの熱による濃縮処理等のゲル化処理によって得ることもできる。なお、その際、沈殿（アルミナゲル）を形成させた後、必要に応じてゲルの熟成を行ってもよい。この熟成によって、アルミナゲルの性状（例えば、粒径等）を制御することができ、結果として、触媒組成物の比表面積の制御や金属成分の担持状態の向上を図ることができる。いずれにしても、こうして得た沈殿（アルミナゲル）は、長期間放置することなく、できるだけ早く濾過・洗浄し、アルミナゲル懸濁液の調製に使用することが好ましい。

また、こうして得たアルミナゲルには、必要に応じて調製時あるいは調製後のいずれかの工程において、他の成分を添加してもよい。例えば、触媒体の強度の向上、比表面積や酸性質の制御等を目的として、シリカ成分、リン成分、ボリア成分等の適当な添加成分となるような各種の化合物を適宜添加してもよい。

アルミナゲルを分散させる前記純水としては、通常、イオン交換水や蒸留水が好ましいが、本発明の目的を阻害しない限り、水道水や工業用水等を使用してもよく、必要に応じてpH調整剤等の添加成分を含有させておいてもかまわない。

前記アルミナゲル懸濁液は、前記金属水溶液との混合に供する際に、そのアルミナ濃度（アルミナに換算した濃度）が前記特定の範囲、すなわち、0.1～12重量%の範囲に調整されていることが重要である。このアルミナゲル懸濁液におけるアルミナ濃度が0.1重量%未満であると、溶媒の蒸発乾固に長時間を要するので効率が悪くなり、一方、12重量%より高いと、金属成分とアルミナゲルとの局所的な接触が起こるため、担持状態が不均一となり、また、金属成分の偏析によって金属成分やアルミナに不都合な変質が生じやすく、いずれの場合にも本発明の目的を十分に達成することができない。なお、好ましいアルミナ濃度は、5～10重量%である。

なお、アルミナゲルを前記純水中に分散・懸濁させる手法としては、通常の攪拌機などによる各種の手法が適用可能であるが、例えばホモジナイザー等の強力な分散機を用いて分散性を向上させる方式が特に好適に採用される。

一方、該アルミナゲル懸濁液と混合する前記金属塩水溶液は、少なくとも周期表VIA族金属の化合物と周期表VII族金属の化合物を溶解している水溶液

であるが、これらの金属の種類は前記したように目的とする触媒組成物の組成言い換えれば触媒組成物の使用目的（対象とする触媒プロセス）に応じて選定すればよい。

- 具体的には例えば、水素化脱硫反応や水素化窒素反応等のいわゆる水素化処理
- 5 に好適な触媒組成物を製造する場合には、前記したようにV I A族金属としてモリブデン及び／又はタングステンを選択し、一方、V I I I族金属としてコバルト及び／又はニッケルを選択し、これらの化合物の水溶液を調製し使用するのが好ましい。なお、該金属塩水溶液には、必要に応じて、触媒性能の向上等を目的として、これらの金属化合物以外の他の成分を適宜含有させてもよい。
- 10 前記金属塩水溶液の調製に使用するモリブデン及び／又はタングステンの化合物としては、それ自体が水溶性のものはもとより、適当な添加剤の共用によって水溶性となるものも使用可能であり、各種のものを使用することができるが、通常は、モリブデン酸アンモニウム、パラモリブデン酸アンモニウム、メタモリブデン酸アンモニウム、タングステン酸アンモニウム、パラタングステン酸アンモニウム、メタタングステン酸アンモニウム、モリブデン酸、パラモリブデン酸、
- 15 メタモリブデン酸、タングステン酸、パラタングステン酸、メタタングステン酸、 MoO_3 、 WO_3 等が好適に使用される。ここで、 MoO_3 及び WO_3 は、それ自体の水溶性は低いが、後述のように適当な安定化剤の添加によって水溶性を向上させ十分に安定な水溶液と使用することができる。なお、これらの化合物
- 20 は、必要に応じて、2種以上を使用してもよい。

- 一方、コバルト及び／又はニッケルの化合物としては、同様に各種のものが使用可能であるが、通常は、硝酸コバルト [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 等]、酢酸コバルト、塩基性炭酸コバルト、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル、塩基性炭酸ニッケル等が好適に使用される。なお、これらの化合物も、必要に応じて、2種以上を
- 25 用してもよい。

使用する金属塩水溶液におけるこれらの金属化合物の濃度及び金属成分の割合は、目的とする触媒組成物の組成等に応じて適宜選定すればよい。通常、V I A族金属の化合物及びV I I I族金属の化合物の量をそれぞれ安定な酸化物として

計算し、アルミナゲルの量を Al_2O_3 として計算した時に、V I A 族金属の化合物、V I I I 族金属の化合物及びアルミナゲルの合計量に対する V I A 族金属の化合物及び V I I I 族金属の化合物の合計量の割合を 20～70 重量%、好ましくは 22～50 重量%とすることが好適である。上記計算法による V I A 族金属
5 の化合物及び V I I I 族金属の化合物の合計量が 70 重量%を超えると金属が凝集して担持状態が悪化することがあり 20 重量%未満では、得られる触媒組成物の活性が低くなることもある。

例えば、好適な水素化脱硫用触媒組成物を得るには、V I A 族金属の化合物としてモリブデン及び／又はタングステンの化合物を用い、V I I I 族金属の化合物としてコバルト及び／又はニッケルの化合物を用い、モリブデン及び／又はタ
10 ングステンの化合物、コバルト及び／又はニッケルの化合物並びにアルミナゲルの合計量に対し、モリブデン及び／又はタングステンの化合物 10～60 重量%、好ましくは 12～50 重量%、コバルト及び／又はニッケルの化合物 2～30 重量%、好ましくは 3～15 重量%の割合で用いることが好適である。ただ
15 し、モリブデン、タングステン、コバルト、及びニッケルの化合物の量は、それぞれ、 MoO_3 、 WO_3 、 CoO 及び NiO として計算し、アルミナゲルの量は Al_2O_3 として計算するものとする。

該金属塩水溶液における金属化合物の濃度は、これらが混合時あるいは担持時に十分に溶解されている限り特に制限はないが、一般的には、金属化合物の濃度
20 が全金属分のモル濃度として、通常、5 モル／リットル以下、好ましくは、2～4 モル／リットルの範囲にある金属塩水溶液を混合に供する方式が好適に採用される。なお、場合によっては、これらの金属化合物を前記アルミナゲル懸濁液に添加して金属塩水溶液の状態でアルミナゲルに接触させ担持する方式を採用してもよい。

25 前記金属塩水溶液には、必要に応じて適当な添加成分を含有させることができ、特に、前記金属化合物の溶解安定性を高めるために適当な安定化剤、具体的には例えば、オキシ酸、EDTA 若しくはそのアンモニウム塩やアミン塩又はアミノ酸を添加して使用することが好ましく、これによって、金属成分の担持状態

をより一層良好な状態にすることができる。

また、金属塩水溶液にアンモニア等のpH調整剤を添加してpHを上昇させ、金属塩を安定化させてもよい。

前記オキシ酸は、ヒドロキシカルボン酸（分子内にカルボキシル基とアルコール性水酸基を有する化合物）であり、その具体例としては、例えば、クエン酸、
5 リンゴ酸、酒石酸、タルトロン酸、グリセリン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシアクリル酸、乳酸、グリコール酸等を例示することができる。なお、これらのオキシ酸は、必要に応じて、2種以上を添加してもよい。

前記EDTAは、エチレンジアミン四酢酸である。EDTAのアンモニウム塩
10 は、EDTA分子中の4個のカルボキシル基のうちの1～4個のカルボキシル基における水素原子が NH_4 となっている各種の化合物であり、その具体例としては例えば、エチレンジアミン四酢酸一アンモニウム塩（ $\text{EDTA}-\text{NH}_4$ ）、エチレンジアミン四酢酸二アンモニウム塩（ $\text{EDTA}-2\text{NH}_4$ ）、エチレンジアミン四酢酸三アンモニウム塩（ $\text{EDTA}-3\text{NH}_4$ ）、エチレンジアミン四酢酸
15 四アンモニウム塩（ $\text{EDTA}-4\text{NH}_4$ ）などを挙げることができ、中でも特に、 $\text{EDTA}-2\text{NH}_4$ が好ましい。また、EDTAのアミン塩としては、同様に、EDTAの1～4アミン塩を挙げることができ、この場合、該塩を形成するアミンは、各種の有機アミン類とすることができる。これらのEDTA類は、必要に応じて、2種以上を添加してもよい。

20 前記アミノ酸は、分子中に少なくとも1個のカルボキシル基と少なくとも1個のアミノ基を有する有機化合物であり、各種のものが使用可能であるが、中でも総炭素数が2以上のもの、特に総炭素数が3以上、好ましくは3～7のモノアミノジカルボン酸型のものが好適に使用される。該アミノ酸の具体例としては、例えば、グリシン、グルタミン酸、アスパラギン酸、アラニン、アミノ酪酸等を例
25 示することができる。これらのアミノ酸は、必要に応じて、2種以上を添加してもよい。

これらオキシ酸、EDTA類及びアミノ酸の前記金属塩水溶液への添加割合は、特に制限はないが、一般的には、オキシ酸、EDTA類又はアミノ酸を、該

金属塩水溶液中における前記V I A族金属1モル当たり、通常、0.1～3.0当量モル、好ましくは、0.5～2.8当量モルの割合で添加するのが好適である。この添加割合が、上記範囲未満では、金属塩水溶液の安定性が不十分となる
5 ことができ、その結果金属成分の良好な担持状態をうまく実現することができなくなる
ことができる。一方、この割合が上記の範囲を超えると金属成分の担持状態がかえって悪化するなどの支障が生じることがある。

すなわち、オキシ酸又はE D T A類又はアミノ酸を上記のように適量添加することによって、混合時の金属塩水溶液の安定性を向上させることができ、金属成分の担持状態の更なる改善をはかることができる。

10 本発明の方法においては、以上のようにして調製したアルミナゲル懸濁液と金属塩水溶液を混合し、該混合物を攪拌しながら水分を蒸発し乾固することによって、これらの金属成分をアルミナゲルに担持する。

アルミナゲル懸濁液と金属塩水溶液の混合方式としては、特に制限はなく、例えば、金属塩水溶液をアルミナゲル懸濁液に添加する方式、あるいは、その逆の
15 方式なども適用可能であるが、通常は、アルミナゲル懸濁液と金属塩水溶液を混合容器中に同時に添加して混合する方式（共注下方式）が好適に採用される。なお、この共注下方式による場合、予め混合容器中に適量の水を張り込んでおき、この水にアルミナゲル懸濁液と金属塩水溶液を同時に添加する方式も好適に採用
20 することができる。混合容器中に張り込んでおく水の量は、アルミナゲル懸濁液、金属塩水溶液及び水の合計量の2～50容量%、好ましくは3～45容量%が好適である。混合容器中に張り込んでおく水としては、通常、イオン交換水や蒸留水などの純水が好ましいが、本発明の目的を阻害しない限り、水道水や工業用水等を使用してもよい。

その際、該混合に供するアルミナゲル懸濁液及び混合液におけるアルミナゲル
25 の分散（懸濁）は、十分に維持されていることが望ましい。これは、例えば、ホモジナイザー、ボールミル等の通常の強力な攪拌手段によって容易に行うことができる。

混合時間は、通常、0.1～24時間、好ましくは0.2～5時間程度とする

のが好適である。

上記のようにして所定のアルミナゲル懸濁液と金属塩水溶液を混合後、該混合物を攪拌しながら水分を蒸発させ乾固することによって、これらの金属成分をアルミナゲルに担持する。このように、本発明の方法においては、金属成分の担持
5 5 水分の蒸発乾固によって行い、しかも十分に攪拌しながら行うことが重要である。ここで、もし水分の除去を濾過等による固液分離によって行くと、金属成分の一部が濾液等の分離液と共に流出し、金属成分の担持量が不明確となったり、高担持率を得ることができないなどの問題を生じる。但し、操作が面倒になるが、蒸発乾固によって担持を十分に進めるならば、途中で濾過等によって溶液を
10 分離する操作を組み合わせてもかまわない。また、もし、水分の蒸発乾固を攪拌しないで進めると、固体が担持液中に沈殿し担持系が不均一となったり、乾燥状態が進むにつれて水分の蒸発が不均一になるので、金属成分の担持状態が不均一になる。

なお、水分の蒸発乾固は、担持時間を適当に短くするために、通常、加熱下で
15 進めることが好ましい。この加熱温度は、通常、50～200℃、好ましくは、80～180℃とするのが適当である。なお、水分の蒸発乾固が進むにつれて、温度を適宜増加する方式が好適に採用される。また、必要に応じて減圧下で水分の蒸発乾固を行ってもよい。

このように水分の蒸発乾固を進め、所望の担持物を得る。その後、得られた担
20 持物を、場合に応じて成形後、適当な温度で焼成し、所望の触媒組成物若しくはその前駆体とする。この成形及び焼成は、従来と同様にして行うことができ、場合によっては焼成後、成形を行ってもよい。いずれにしても、成形に際して、前記担持物やその焼成物に適量の水分を含ませて成形に供してもよいし、必要に応じて、適当な成形補助剤（バインダー等）を添加して成形してもよい。

25 前記焼成は、通常、400～600℃、好ましくは、420～580℃の範囲の温度で行うのが好適である。この焼成は、通常、空気あるいは酸素含有ガス雰囲気中（好ましくは気流中）で行うのがよく、これによって金属成分を酸化物の状態にし、添加有機成分（オキシ酸、EDTA類、アミノ酸等）を分解、燃焼除

去する。焼成時間は、通常、1～10時間、好ましくは、2～8時間である。

以上のようにして、所望の触媒組成物（若しくはその前駆体）を製造する。

なお、こうして製造した触媒組成物の形状としては特に制限はなく、その使用目的に応じて、例えば、微粒子状等の粉末状、顆粒状、ペレット状、球状成型粒子、モノリス体など種々の形状の粒子もしくは成型体として使用することができる。

また、この触媒組成物は、使用目的等に応じて適時、例えば、焼成処理、賦活処理、酸化処理、還元処理、予備硫化処理、酸性ガス処理、スチーム処理、予備反応処理、不活性ガス処理、真空排気処理等の触媒性能（活性、選択性、寿命、安定性等）の向上・調整・回復のための各種の前処理や操作上必要な処理等を行ってから所定の反応に供することができる。

本発明の方法によって製造した前記触媒組成物は、後述のように、特に、軽油留分や灯油留分等の各種の含硫炭化水素の水素化脱硫用触媒として好適に使用することができるが、その用途は、これに限定されるものではなく、例えば、含窒素炭化水素類の水素化脱窒素反応、ジメチルナフタレンの水素化反応等の各種の芳香族炭化水素の水素化反応、さらには、他の炭化水素の水素化反応など各種の水素化機能が必要される反応等に対する良好な触媒として有利に利用することができる。

以下に、本発明の方法によって製造した前記触媒組成物の特に好適な利用例である本発明の水素化脱硫方法について説明する。

本発明の水素化脱硫反応方法は、前記本発明の方法により製造した触媒組成物に含硫炭化水素を水素の存在下で接触させることを特徴とするものである。すなわち、本発明の水素化脱硫方法は、触媒として少なくとも前記触媒組成物（通常、活性金属類として、少なくともモリブデン及び／又はタングステンとコバルト及び／又はニッケルを含有するもの。）を使用する限り、他の点においては従来の水素化脱硫方法と同様にして実施可能である。以下に、通常好適に使用される原料炭化水素留分（含硫炭化水素留分）や反応条件等について説明する。

本発明の水素化脱硫方法において、水素化脱硫に供する原料油である含硫炭化

水素としては、通常、含硫黄炭化水素分子を含有する炭化水素類、特に、沸点が 50～525℃の範囲にある各種の炭化水素類や炭化水素留分、具体的には、例えば、含硫黄炭化水素分子を含有する、ナフサ、灯油、軽油、常圧残渣油、減圧残渣油、減圧軽油、原油、分解軽油、オイルシェール油、石炭液化油等が使用可能である。これらの中でも、特に、沸点が150～350℃の灯油留分、軽油留分、あるいは灯軽油留分、常圧残渣油などが好適に使用される。なお、これらは、場合に応じて2種以上の混合物として使用することができる。

前記原料油中の硫黄含有量は、通常、0.01～5.0重量%、好ましくは、0.03～1.5重量%であることが適当である。

10 この水素化脱硫反応の触媒としては、前記した本発明の触媒組成物を使用する。この触媒は、通常、前記のように焼成したもの、好ましくは、焼成後に予備硫化処理等の前処理を施したものが好適に使用される。

反応温度は、通常、150～430℃、好ましくは180～410℃の範囲に設定するのが適当である。

15 反応圧力は、通常、10～150 kg/cm²、好ましくは、15～140 kg/cm²の範囲に設定するのが好適である。

反応に供する水素と原料油の割合（H₂/oil比）は、通常、10～5000 Nl/kg、好ましくは、20～4000 Nl/kgの範囲に選定するのが好適である。

20 この水素化脱硫反応は、各種の反応方式によって実施可能であるが、通常は、連続流通方式で行うのが好ましい。その際、原料油の供給速度と触媒使用量から計算されるLHSVを、通常、0.1～30 h⁻¹、好ましくは、0.2～28 h⁻¹の範囲に適宜選定するのが適当である。

以上のように前記本発明の方法により製造した触媒組成物（特に、前記した活性金属類として少なくともモリブデン及び／又はタングステンとコバルト及び／又はニッケルを含有するもの）を水素化脱硫用触媒として用いることによって、硫黄分を含有する原料油から、その硫黄分をH₂Sとして効率よく十分に除去することができ、硫黄含有量が著しく低減した所望の炭化水素留分を容易に得ること

ができる。

- 反応後の生成物の分離・回収・精製等の後処理は、常法に従って容易に行うことができる。回収した未反応の水素や生成油の一部は、必要に応じて、適宜リサイクルしてもよい。なお、触媒活性が所定の基準より低下した場合には、適宜、
- 5 再生処理を施して繰り返し利用することも可能である。その際、触媒の再生は常法に従って容易に行うことができる。

以下に、本発明を、本発明の実施例及びその比較例によって、さらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(a) アルミナゲルの調製例

10 (アルミナゲルAの調製)

- 64 gのアルミン酸ナトリウムを800 ccの純水に溶解し、該水溶液を60℃に加温した(A液)。一方、850 gの硫酸アルミニウム(14~18水塩)を4700 gの純水に溶解し、該水溶液を60℃に加温した(B液)。次に、該A液を攪拌しながら該B液を添加し、pH7で沈殿を得た。その後直ちに、この
- 15 沈殿を濾過によって分離回収後、50℃に保持した0.2重量%アンモニア水中に投入し、攪拌することによって洗浄した。この洗浄した沈殿を濾過によって分離回収し、所望のアルミナゲル(以下、アルミナゲルAと呼ぶ。)を得た。

なお、このアルミナゲルAのアルミナ含量は18.2重量%であった。

(アルミナゲルBの調製)

- 20 64 gのアルミン酸ナトリウムを800 ccの純水に溶解し、該水溶液を60℃に加温した(A液)。一方、850 gの硫酸アルミニウム(14~18水塩)を4700 gの純水に溶解し、該水溶液を60℃に加温した(B液)。次に、該A液を攪拌しながら該B液を添加し、pH7で沈殿を得た。その後直ちに、この沈殿を濾過によって分離回収後、50℃に保持した0.2重量%アンモニア水中
- 25 に投入し、攪拌することによって洗浄した。この洗浄した沈殿を濾過によって分離回収し、アルミナゲルを得た。

得られたアルミナゲルを純水中に再度分散し、アンモニア水を加えてpH10に調整して、これを攪拌しながら95℃で約24時間熟成させた。この後、濾過

による脱水を行い、所望のアルミナゲル（以下、アルミナゲルBと呼ぶ。）を得た。このアルミナゲルBのアルミナ含量は32.0重量%であった。

（b）金属塩水溶液の調製例

①パラモリブデン酸アンモニウム390gと硝酸コバルト330gと
5 EDTA・2NH₄450gと28重量%アンモニア水350gを蒸留水に溶解して全量を1.5リットルとし、金属塩水溶液Aを調製した。

②パラモリブデン酸アンモニウム390gと硝酸コバルト330gとクエン酸230gを蒸留水に溶解して1.0リットルとし、金属塩水溶液Bを調製した。

③パラモリブデン酸アンモニウム390gと硝酸コバルト330gとグルタミ
10 ン酸450gと28重量%アンモニア水350gを蒸留水に溶解して1.5リットルとし、金属塩水溶液Cを調製した。

④硝酸ニッケル91.8gを蒸留水1500ccに溶解し、金属塩水溶液Dを調製した。モリブデン酸アンモニウム136.2gと30重量%過酸化水素水21ccを蒸留水1500ccに溶解し、金属塩水溶液Eを調製した。

⑤MoO₃ 370gと塩基性炭酸コバルト190gとEDTA・2NH₄
15 450gと28重量%アンモニア水350gを蒸留水に溶解して全量を1.5リットルとし、金属塩水溶液Fを調製した。

⑥MoO₃ 370gと塩基性炭酸コバルト190gとリンゴ酸230gを蒸留水に溶解して全量を1.0リットルとし、金属塩水溶液Gを調製した。

⑦MoO₃ 370gと塩基性炭酸コバルト190gとグルタミン酸450gと
20 28重量%アンモニア水350gを蒸留水に溶解して全量を1.5リットルとし、金属塩水溶液Hを調製した。

実施例1

上記（a）で得たアルミナゲルA1648g（Al₂O₃として300g換算）
25 を純水（蒸留水）1352cc中に投入し、ホモジナイザーによってよく分散させ、約10重量%アルミナ含量のアルミナゲル懸濁液を調製した。内容積10リットルの容器に純水200ccを張り込み攪拌し、ここに、該アルミナゲル懸濁液と上記（b）で得た金属塩水溶液A540ccを同時に添加した。添加終了

後、この混合物を100℃で加熱し、攪拌しながら水分を蒸発乾固し、余分の水分を除去し担持物を得た。次いで、この適度の水分を含む担持物を押し出し成形し、円柱状の成形物とし、これを120℃で5時間乾燥した後、550℃で3時間空気気流中で焼成して所望の触媒組成物Aを得た。

- 5 こうして製造した触媒組成物Aについて、下記の要領で含硫炭化水素の水素化脱硫反応方法を行い、その触媒の活性評価を行った。

すなわち、原料油として硫黄分1.18wt%を含む中東系軽油(LGO)を用い、下記のようにして水素化脱硫反応を行った。

- 高圧固定床流通式反応装置を用い、反応管に所定の触媒組成物を100ccを
10 充填し、前処理として上記の原料油(LGO)を250℃、30kg/cm²で24時間流通させることによって該触媒組成物を予備硫化し、触媒とした。

- その後、予備硫化した触媒層に、反応温度310～350℃(310、330及び350℃の各反応温度に順次段階的に昇温)、圧力30kg/cm²、水素/原料油比200Nl/kg、LHSV4.0hr⁻¹の条件で、前記原料油を水素
15 ガスとともに供給流通し、該原料油を水素化脱硫反応に供し製油した。

その際、得られた精製油中の硫黄分をサルファーマーターで測定し、その精製油中の硫黄分S₂と原料油中の硫黄分S₁から、脱硫率 $[(S_1 - S_2) / S_2] \times 100$ を算出し、これを触媒の脱硫活性とした。得られた各反応温度における触媒の脱硫活性(LGO脱硫活性)を表1に示す。

20 実施例2

- 上記(a)で得たアルミナゲルA1648g(Al₂O₃として300g換算)を純水(蒸留水)1352cc中に投入し、ホモジナイザーによってよく分散させ、約10重量%アルミナ含量のアルミナゲル懸濁液を調製した。内容積10リットルの容器に純水200ccを張り込み攪拌し、ここに、該アルミナゲル懸濁
25 液と上記(b)で得た金属塩水溶液B360ccを同時に添加した。添加終了後、この混合物を100℃で加熱し、攪拌しながら水分を蒸発乾固し、余分の水分を除去し担持物を得た。次いで、この適度の水分を含む担持物を押し出し成形し、円柱状の成形物とし、これを120℃で5時間乾燥した後、550℃で3時

間空気気流中で焼成して所望の触媒組成物Bを得た。

次に、この触媒組成物Bについて、実施例1と同様にして予備硫化後、水素化脱硫反応を行い、その脱硫活性を評価した。結果は表1に示す。

実施例3

- 5 上記(a)で得たアルミナゲルA1648g (Al_2O_3 として300g換算)を純水(蒸留水)1352cc中に投入し、ホモジナイザーによってよく分散させ、約10重量%アルミナ含量のアルミナゲル懸濁液を調製した。内容積10リットルの容器に純水200ccを張り込み攪拌し、ここに、該アルミナゲル懸濁液と上記(b)で得た金属塩水溶液C540ccを同時に添加した。添加終了後、この混合物を100℃で加熱し、攪拌しながら水分を蒸発乾固し、余分の水分を除去し担持物を得た。次いで、この適度の水分を含む担持物を押し出し成形し、円柱状の成形物とし、これを120℃で5時間乾燥した後、550℃で3時間空気気流中で焼成して所望の触媒組成物Cを得た。

- 次に、この触媒組成物Cについて、実施例1と同様にして予備硫化後、水素化脱硫反応を行い、その脱硫活性を評価した。結果は表1に示す。

実施例4

- 20 上記(a)で得たアルミナゲルA1648g (Al_2O_3 として300g換算)を純水(蒸留水)1352cc中に投入し、ホモジナイザーによってよく分散させ、約10重量%アルミナ含量のアルミナゲル懸濁液を調製した。内容積10リットルの容器に純水200ccを張り込み攪拌し、ここに、該アルミナゲル懸濁液と上記(b)で得た金属塩水溶液F540ccを同時に添加した。添加終了後、この混合物を100℃で加熱し、攪拌しながら水分を蒸発乾固し、余分の水分を除去し担持物を得た。次いで、この適度の水分を含む担持物を押し出し成形し、円柱状の成形物とし、これを120℃で5時間乾燥した後、550℃で3時間空気気流中で焼成して所望の触媒組成物Dを得た。

次に、この触媒組成物Dについて、実施例1と同様にして予備硫化後、水素化脱硫反応を行い、その脱硫活性を評価した。結果は表1に示す。

実施例5

上記 (a) で得たアルミナゲル A 1 6 4 8 g (Al_2O_3 として 3 0 0 g 換算) を純水 (蒸留水) 1 3 5 2 c c 中に投入し、ホモジナイザーによってよく分散させ、約 1 0 重量% アルミナ含量のアルミナゲル懸濁液を調製した。内容積 1 0 リットルの容器に純水 2 0 0 c c を張り込み攪拌し、ここに、該アルミナゲル懸濁液と上記 (b) で得た金属塩水溶液 G 5 4 0 c c を同時に添加した。添加終了後、この混合物を 1 0 0 °C で加熱し、攪拌しながら水分を蒸発乾固し、余分の水分を除去し担持物を得た。次いで、この適度の水分を含む担持物を押し出し成形し、円柱状の成形物とし、これを 1 2 0 °C で 5 時間乾燥した後、5 5 0 °C で 3 時間空気気流中で焼成して所望の触媒組成物 E を得た。

- 10 次 に、この触媒組成物 E について、実施例 1 と同様に予備硫化後、水素化脱硫反応を行い、その脱硫活性を評価した。結果は表 1 に示す。

実施例 6

- 上記 (a) で得たアルミナゲル A 1 6 4 8 g (Al_2O_3 として 3 0 0 g 換算) を純水 (蒸留水) 1 3 5 2 c c 中に投入し、ホモジナイザーによってよく分散させ、約 1 0 重量% アルミナ含量のアルミナゲル懸濁液を調製した。内容積 1 0 リットルの容器に純水 2 0 0 c c を張り込み攪拌し、ここに、該アルミナゲル懸濁液と上記 (b) で得た金属塩水溶液 H 5 4 0 c c を同時に添加した。添加終了後、この混合物を 1 0 0 °C で加熱し、攪拌しながら水分を蒸発乾固し、余分の水分を除去し担持物を得た。次いで、この適度の水分を含む担持物を押し出し成形し、円柱状の成形物とし、これを 1 2 0 °C で 5 時間乾燥した後、5 5 0 °C で 3 時間空気気流中で焼成して所望の触媒組成物 F を得た。

次 に、この触媒組成物 F について、実施例 1 と同様に予備硫化後、水素化脱硫反応を行い、その脱硫活性を評価した。結果は表 1 に示す。

比較例 1

- 25 上記 (a) で得たアルミナゲル A 1 6 4 8 g (Al_2O_3 として 3 0 0 g 換算) に上記 (b) で得た金属塩水溶液 A 5 4 0 c c を添加した。添加終了後、この混合物を 1 0 0 °C で加熱し、攪拌しながら水分を蒸発乾固し、余分の水分を除去し担持物を得た。次いで、この適度の水分を含む担持物を押し出し成形し、円柱状

の成形物とし、これを120℃で5時間乾燥した後、550℃で3時間空気気流中で焼成して、比較例としての触媒組成物Iを得た。

次に、この触媒組成物Iについて、実施例1と同様にして予備硫化後、水素化脱硫反応を行い、その脱硫活性を評価した。結果は表1に示す。

5 比較例2

上記(a)で得たアルミナゲルA1648g (Al_2O_3 として300g換算)を純水(蒸留水)640cc中に投入し、ホモジナイザーによってよく分散させ、約13.2重量%アルミナ含量のアルミナゲル懸濁液を調製した。内容積10リットルの容器に純水200ccを張り込み攪拌し、ここに、該アルミナゲル懸濁液と上記(b)で得た金属塩水溶液A540ccを同時に添加した。添加終了後、この混合物を100℃で加熱し、攪拌しながら水分を蒸発乾固し、余分の水分を除去し担持物を得た。次いで、この適度の水分を含む担持物を押し出し成形し、円柱状の成形物とし、これを120℃で5時間乾燥した後、550℃で3時間空気気流中で焼成して、比較例としての触媒組成物IIを得た。

15 次に、この触媒組成物IIについて、実施例1と同様にして予備硫化後、水素化脱硫反応を行い、その脱硫活性を評価した。結果は表1に示す。

比較例3

上記(a)で得たアルミナゲルA1648g (Al_2O_3 として300g換算)に上記(b)で得た金属塩水溶液E1500ccと金属塩水溶液D1500ccを添加し、アルミナゲルを再分散させた。この分散液を2時間攪拌し金属塩水溶液とアルミナを十分に反応させた後、余分の水分を濾過により除去し、更に3リットルの純水で洗浄し、担持物を得た。次いで、この担持物を、押し出し成形に適する水分を含むように量に調整した後、押し出し成形し、円柱状の成形物とし、これを120℃で5時間乾燥した後、550℃で3時間空気気流中で焼成して、比較例としての触媒組成物IIIを得た。

25

次に、この触媒組成物IIIについて、実施例1と同様にして予備硫化後、水素化脱硫反応を行い、その脱硫活性を評価した。結果は表1に示す。

比較例4

上記（a）で得たアルミナゲルA 1 6 4 8 g（ Al_2O_3 として3 0 0 g換算）
に上記（b）で得た金属塩水溶液G 3 6 0 c cを添加した。添加終了後、この混
合物を1 0 0℃で加熱し、攪拌しながら水分を蒸発乾固し、余分の水分を除去し
担持物を得た。次いで、この適度の水分を含む担持物を押し出し成形し、円柱状
5 の成形物とし、これを1 2 0℃で5時間乾燥した後、5 5 0℃で3時間空気気流
中で焼成して、比較例としての触媒組成物I Vを得た。

次に、この触媒組成物I Vについて、実施例1と同様にして予備硫化後、水素
化脱硫反応を行い、その脱硫活性を評価した。結果は表1に示す。

比較例5

10 上記（a）で得たアルミナゲルA 1 6 4 8 g（ Al_2O_3 として3 0 0 g換算）
を純水（蒸留水）6 4 0 c c中に投入し、ホモジナイザーによってよく分散さ
せ、約1 3. 2重量%アルミナ含量のアルミナゲル懸濁液を調製した。内容積
1 0リットルの容器に純水2 0 0 c cを張り込み攪拌し、ここに、該アルミナゲ
ル懸濁液と上記（b）で得た金属塩水溶液F 5 4 0 c cを同時に添加した。添加
15 終了後、この混合物を1 0 0℃で加熱し、攪拌しながら水分を蒸発乾固し、余分
の水分を除去し担持物を得た。次いで、この適度の水分を含む担持物を押し出し
成形し、円柱状の成形物とし、これを1 2 0℃で5時間乾燥した後、5 5 0℃で
3時間空気気流中で焼成して、比較例としての触媒組成物Vを得た。

次に、この触媒組成物Vについて、実施例1と同様にして予備硫化後、水素化
20 脱硫反応を行い、その脱硫活性を評価した。結果は表1に示す。

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	
5	LGO 脱硫活性 (wt %)	310℃	80	81	82	81	80	82
		330℃	92	91	93	92	92	93
		350℃	97	98	98	98	98	88
		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5		
10	LGO 脱硫活性 (wt %)	310℃	77	78	60	78	78	
		330℃	89	89	77	90	90	
		350℃	94	95	87	95	95	

15

実施例 7

上記 (a) で得たアルミナゲル B 938 g (Al_2O_3 として 300 g 換算) を
 純水 (蒸留水) 2063 cc 中に投入し、ホモジナイザーによってよく分散さ
 せ、約 10 重量% アルミナ含量のアルミナゲル懸濁液を調製した。内容積 10 リ
 20 ットルの容器に純水 200 cc を張り込み攪拌し、ここに、該アルミナゲル懸濁
 液と上記 (b) で得た金属塩水溶液 A 540 cc を同時に添加した。添加終了
 後、この混合物を 100℃ で加熱し、攪拌しながら水分を蒸発乾固し、余分の水
 分を除去し担持物を得た。次いで、この適度の水分を含む担持物を押し出し成形
 し、円柱状の成形物とし、これを 120℃ で 5 時間乾燥した後、550℃ で 3 時
 25 間空気気流中で焼成して所望の触媒組成物 G を得た。

次に、この触媒組成物 G について、下記の要領で含硫炭化水素の水素化脱硫反
 応を行い、その触媒の活性評価を行った。

すなわち、原料油として硫黄分 4.1 wt % を含む中東系常圧残油を用い、下

記のようにして水素化脱硫反応を行った。

高圧固定床流通式反応装置を用い、反応管に所定の触媒組成物を100cc充填し、前処理として上記の原料油を250℃、135kg/cm²で24時間流通させることによって該触媒組成物を予備硫化し、触媒とした。

- 5 その後、予備硫化した触媒層に、反応温度390～410℃（390℃、400℃及び410℃の各反応温度に準じ段階的に昇温）、圧力135kg/cm²、水素／原料油比1000Nl／kl、LHSV0.3hr⁻¹の条件で、前記原料油を水素ガスとともに供給流通し、該原料油を水素化脱硫反応に供し、精油した。
- 10 その際、得られた精製油中の硫黄分をサルファーマーターで測定し、その精製油中の硫黄分S₂と原料油中の硫黄分S₁から、脱硫率 $[(S_1 - S_2) / S_2] \times 100$ を算出し、これを触媒の脱硫活性とした。得られた各反応温度における触媒の脱硫活性を表2に示す。

比較例6

- 15 上記(a)で得たアルミナゲルB938g（Al₂O₃として300g換算）に上記(b)で得た金属塩水溶液A540ccを添加した。添加終了後、この混合物を100℃で加熱し、攪拌しながら水分を蒸発乾固し、余分の水分を除去し担持物を得た。次いで、この適度の水分を含む担持物を押し出し成形し、円柱状の成形物とし、これを120℃で5時間乾燥した後、550℃で3時間空気気流中
- 20 で焼成して、比較例としての触媒組成物VIを得た。

次に、この触媒組成物VIについて、実施例7と同様にして予備硫化後、水素化脱硫反応を行い、その脱硫活性を評価した。結果は表2に示す。

表 2

		実施例 7	比較例 6
5 重質油 脱硫活性 (wt %)	390 °C	91	89
	400 °C	94	92
	410 °C	96	95

産業上の利用可能性

本発明の触媒組成物の製造方法によると、周期表 V I A 族金属と V I I I 族金属との金属を簡単な操作で十分に高い担持量まで有効に（特に、金属成分の無駄な凝集が少なく、高い脱硫活性を示す状態に）担持することができ、通常の含浸法や混練法等の従来の担持方法によって得られた従来型の水素化脱硫用触媒等の水素化处理触媒よりも活性等の性能に優れた触媒（特に、含硫炭化水素の水素化脱硫に極めて有効な触媒）となる高性能の触媒組成物を容易に得ることができる。

また、本発明の水素化脱硫方法では、上記本発明の方法によって製造した優れた触媒特性及び触媒性能を有する触媒組成物を水素化脱硫用触媒として用いているので、灯軽油留分等の、含硫炭化水素分子を含有する炭化水素留分などの各種の含硫炭化水素類から硫黄分が十分に除去された精製炭化水素類を効率よく得ることができる。

請求の範囲

1. アルミナゲルを純水中に分散させ、アルミナとしての濃度が0.1～12重量%の範囲となるようにしたアルミナゲル懸濁液と、周期表V I A族金属の化合物と周期表V I I I族金属の化合物を溶解している金属塩水溶液とを混合し、
5 該混合物を攪拌しながら水分を蒸発し乾固することによって、これらの金属成分をアルミナゲルに担持することを特徴とする触媒組成物の製造方法。
2. 該アルミナゲル懸濁液中の該アルミナゲルのアルミナとしての濃度が5～
10 10重量%である請求の範囲1記載の触媒組成物の製造方法。
3. 該V I A族金属の化合物及び該V I I I族金属の化合物の量をそれぞれ安定な酸化物として計算し、該アルミナゲルの量を Al_2O_3 として計算した時に、
該V I A族金属の化合物、該V I I I族金属の化合物及び該アルミナゲルを、該
15 V I A族金属の化合物、該V I I I族金属の化合物及び該アルミナゲルの合計量に対する該V I A族金属の化合物及び該V I I I族金属の化合物の合計量の割合が20～70重量%となる量で用い、該金属塩水溶液中の該V I A族金属の化合物及び該V I I I族金属の化合物の合計量が金属モル濃度で2～4モル／リットルである請求の範囲1記載の触媒組成物の製造方法。
20
4. 該V I A族金属がモリブデン及び／又はタングステンであり、該V I I I族金属がコバルト及び／又はニッケルであり、該V I A族金属の化合物及び該V I I I族金属の化合物の量をそれぞれ安定な酸化物として計算し、該アルミナゲルの量を Al_2O_3 として計算した時に、該V I A族金属の化合物、該V I I I族金属の化合物及び該アルミナゲルの合計量に対し、該V I A族金属の化合物を
25 10～60重量%、該V I I I族金属の化合物を2～30重量%の割合で用いる請求の範囲3記載の触媒組成物の製造方法。

5. 該V I A族金属の化合物がモリブデン酸アンモニウム、パラモリブデン酸アンモニウム、メタモリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸、パラモリブデン酸、メタモリブデン酸、 MoO_3 、タングステン酸アンモニウム、パラタングステン酸アンモニウム、メタタングステン酸アンモニウム、タングステン酸、パラタングステン酸、メタタングステン酸、 WO_3 及びこれらの混合物からなる群から選ばれるものであり、該V I I I族金属の化合物が硝酸コバルト、酢酸コバルト、塩基性炭酸コバルト、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル、塩基性炭酸ニッケル及びこれらの混合物からなる群から選ばれるものである請求の範囲4記載の触媒組成物の製造方法。
- 10 6. 該アルミナゲル懸濁液と該金属塩水溶液の混合を、該アルミナゲル懸濁液と該金属塩水溶液を純水に同時に添加することによって行う請求の範囲1記載の触媒組成物の製造方法。
- 15 7. 該V I A族金属の化合物及び該V I I I族金属の化合物の量をそれぞれ安定な酸化物として計算し、該アルミナゲルの量を Al_2O_3 として計算した時に、該V I A族金属の化合物、該V I I I族金属の化合物及び該アルミナゲルを、該V I A族金属の化合物、該V I I I族金属の化合物及び該アルミナゲルの合計量に対する該V I A族金属化合物及び該V I I I族金属の化合物の合計量の割合が
- 20 20～70重量%となる量で用い、該金属塩水溶液中の該V I A族金属の化合物及び該V I I I族金属の化合物の合計量が金属モル濃度で2～4モル/リットルであり、該アルミナゲル懸濁液と該金属塩水溶液とを添加する純水の量が、該アルミナゲル懸濁液、該金属塩水溶液及び該純水の合計量の2～50容量%である請求の範囲6記載の触媒組成物の製造方法。
- 25 8. 該金属塩水溶液がEDTAあるいはEDTAのアンモニウム塩又はアミン塩によって安定化された水溶液である請求の範囲1記載の触媒組成物の製造方法。

9. EDTAあるいはEDTAのアンモニウム塩又はアミン塩を、該V I A族金属の化合物の金属1モル当り0.1～3.0当量モル用いる請求の範囲8記載の触媒組成物の製造方法。

5

10. 該V I A族金属の化合物がパラモリブデン酸アンモニウム又は MoO_3 であり、該V I I I族金属の化合物が硝酸コバルト又は塩基性炭酸コバルトであり、該V I A族金属の化合物の量を MoO_3 として計算し、該V I I I族金属の化合物の量を CoO として計算し、該アルミナゲルの量を Al_2O_3 として計算した

10 時に、該V I A族金属の化合物、該V I I I族金属の化合物及び該アルミナゲルを、該V I A族金属の化合物、該V I I I族金属の化合物及び該アルミナゲルの合計量に対する該V I A族金属の化合物及び該V I I I族金属の化合物の合計量の割合が20～70重量%となり、かつ、該V I I I族金属の化合物/該V I A族金属の化合物の重量比が0.10～0.50となる量で用い、該金属塩水溶液
15 中の該V I A族金属の化合物及び該V I I I族金属の化合物の合計量が金属モル濃度で2～4モル/リットルであり、該金属塩水溶液が $\text{EDTA} \cdot 2\text{NH}_4$ によって安定化されており、該アルミナゲル懸濁液と該金属塩水溶液の混合を、該アルミナゲル懸濁液と該金属塩水溶液を純水に同時に添加することによって行い、該純水の量が該アルミナゲル懸濁液、該金属塩水溶液及び該純水の合計量の2～
20 50容量%である請求の範囲9記載の触媒組成物の製造方法。

11. 該金属塩水溶液がオキシ酸によって安定化された水溶液である請求の範囲1記載の触媒組成物の製造方法。

25 12. 該オキシ酸を、該V I A族金属の化合物の金属1モル当り0.1～3.0当量モル用いる請求の範囲11記載の触媒組成物の製造方法。

13. 該オキシ酸がクエン酸、リンゴ酸、酒石酸、タルトロン酸、グリセリン

酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシアクリル酸、乳酸、グリコール酸及びこれらの混合物からなる群から選ばれるものである請求の範囲 1 2 記載の触媒組成物の製造方法。

- 5 14. 該V I A族金属の化合物がパラモリブデン酸アンモニウム又は MoO_3 であり、該V I I I族金属の化合物が硝酸コバルト又は塩基性炭酸コバルトであり、該V I A族金属の化合物の量を MoO_3 として計算し、該V I I I族金属の化合物の量を CoO として計算し、該アルミナゲルの量を Al_2O_3 として計算した時に、該V I A族金属の化合物、該V I I I族金属の化合物及び該アルミナゲル
- 10 を、該V I A族金属の化合物、該V I I I族金属の化合物及び該アルミナゲルの合計量に対する該V I A族金属の化合物及び該V I I I族金属の化合物の合計量の割合が20～70重量%となり、かつ、該V I I I族金属の化合物/該V I A族金属の化合物の重量比が0.10～0.50となる量で用い、該金属塩水溶液中の該V I A族金属の化合物及び該V I I I族金属の化合物の合計量が金属モル
- 15 濃度で2～4モル/リットルであり、該金属塩水溶液がクエン酸またはリンゴ酸によって安定化されており、該アルミナゲル懸濁液と該金属塩水溶液の混合を、該アルミナゲル懸濁液と該金属塩水溶液を純水に同時に添加することによって行い、該純水の量が該アルミナゲル懸濁液、該金属塩水溶液及び該純水の合計量の2～50容量%である請求の範囲 1 3 記載の触媒組成物の製造方法。

20

15. 該金属塩水溶液がアミノ酸によって安定化された水溶液である請求の範囲 1 記載の触媒組成物の製造方法。

16. 該アミノ酸を、該V I A族金属の化合物の金属1モル当り0.1～3.0当量モル用いる請求の範囲 1 5 記載の触媒組成物の製造方法。
- 25

17. 該アミノ酸がグリシン、グルタミン酸、アスパラギン酸、アラニン、アミノ酪酸及びこれらの混合物からなる群から選ばれるものである請求の範囲 1 6

記載の触媒組成物の製造方法。

18. 該V I A族金属の化合物がパラモリブデン酸アンモニウム又は MoO_3 であり、該V I I I族金属の化合物が硝酸コバルト又は塩基性炭酸コバルトであり、該V I A族金属の化合物の量を MoO_3 として計算し、該V I I I族金属の化合物の量を CoO として計算し、該アルミナゲルの量を Al_2O_3 として計算した時に、該V I A族金属の化合物、該V I I I族金属の化合物及び該アルミナゲルを、該V I A族金属の化合物、該V I I I族金属の化合物及び該アルミナゲルの合計量に対する該V I A族金属の化合物及び該V I I I族金属の化合物の合計量の割合が20～70重量%となり、かつ、該V I I I族金属の化合物／該V I A族金属の化合物の重量比が0.10～0.50となる量で用い、該金属塩水溶液中の該V I A族金属の化合物及び該V I I I族金属の化合物の合計量が金属モル濃度で2～4モル／リットルであり、該金属塩水溶液がグルタミン酸によって安定化されており、該アルミナゲル懸濁液と該金属塩水溶液の混合を、該アルミナゲル懸濁液と該金属塩水溶液を純水に同時に添加することによって行い、該純水の量が該アルミナゲル懸濁液、該金属塩水溶液及び該純水の合計量の2～50容量%である請求の範囲17記載の触媒組成物の製造方法。

19. 請求の範囲1記載の製造方法によって製造した触媒組成物に含硫炭化水素を水素の存在下で接触させることを特徴とする含硫炭化水素の水素化脱硫方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/00222

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ B01J23/85

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ B01J23/85-23/88

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 3-278839 (Cosmo Research Institute, Cosmo Oil Co., Ltd.), December 10, 1991 (10. 12. 91), (Family: none)	1-19
A	JP, A, 51-122105 (Tonen Corp.), October 26, 1976 (26. 10. 76) & US, A, 4008149 & US, A, 4134856	1-19

☐ 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 document 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

April 27, 1994 (27. 04. 94)

Date of mailing of the international search report

May 17, 1994 (17. 05. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. B 01 J 23/85		
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. B 01 J 23/85-23/88		
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		
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 請求の範囲の番号
A	JP, A, 3-278839 (株式会社 コスモ総合研究所, コスモ石油株式会社), 10.12月.1991 (10.12.91) (ファミリーなし)	1-19
A	JP, A, 51-122105 (東亜燃料工業株式会社), 26.10月.1976 (26.10.76) & US, A, 4008149 & US, A, 4134856	1-19
☐ 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」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日 の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と 矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため に引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規 性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文 献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性 がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
27.04.94	17.05.94	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 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) 中 田 とし子 印	4 G 8 0 1 7
	電話番号 03-3581-1101 内線	3417