

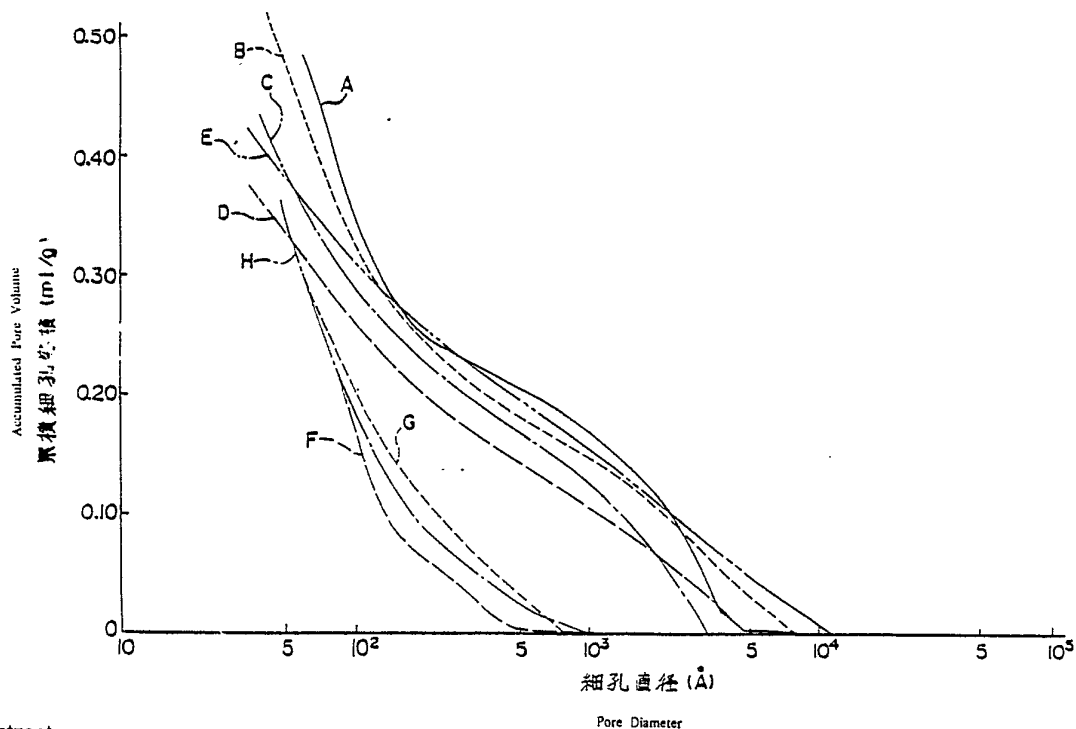


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 ⁴ B01J 29/16, C10G 45/12, 47/20	A1	(11) 国際公開番号 WO 86/ 05715 (43) 国際公開日 1986年10月9日 (09. 10. 86)
(21) 国際出願番号 PCT/JP86/00143 (22) 国際出願日 1986年3月27日(27. 03. 86) (31) 優先権主張番号 特願昭60-66267 (32) 優先日 1985年3月29日(29. 03. 85) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 触媒化成工業株式会社 (CATALYSTS & CHEMICALS INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区大手町2丁目6番2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) 平野哲二 (HIRANO, Tetsuji) [JP/JP] 〒808 福岡県北九州市若松区宮丸2丁目18-1 Fukuoka, (JP) 佐藤護郎 (SATO, Goro) [JP/JP] 〒808-01 福岡県北九州市若松区大字頃田2530 Fukuoka, (JP) 東 英博 (HIGASHI, Hidehiro) [JP/JP] 〒808 福岡県北九州市若松区小石本村町1-120 Fukuoka, (JP) 右田照男 (MIGITA, Teruo) [JP/JP] 〒808 福岡県北九州市若松区曙南町2番1号 Fukuoka, (JP) 衛藤義雄 (ETO, Yoshio) [JP/JP] 〒803 福岡県北九州市小倉北区中井2丁目17の1 Fukuoka, (JP)		(74) 代理人 弁理士 月村 茂, 外 (TSUKIMURA, Shigeru et al.) 〒102 東京都千代田区麹町4丁目5番地 KSビル7F Tokyo, (JP) (81) 指定国 DE (欧州特許), FR (欧州特許), JP, US. 添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: HYDROTREATMENT CATALYST

(54) 発明の名称 水素化処理触媒



(57) Abstract

A catalyst comprising a group VI A metal component and a group VIII metal component supported on a carrier composed of an inorganic oxide based on alumina and a faujasite zeolite having a specified particle size distribution can be used in hydrotreating heavy hydrocarbon oil to exhibit an excellent desulfurization activity and give a middle fraction such as kerosene or gas oil in a high yield.

(57) 要約

アルミナ系無機酸化物と、特定の粒度分布にあるフォージ
ャサイト型 Y 型ゼオライトからなる担体に、周期律表第 VI A
族金属成分と第 VIII 族金属成分を担持させた触媒は、重質炭化
水素油の水素化処理に使用して、優れた脱硫活性を発揮し、
灯軽油のような中間留分を高収率で生成させる。

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パンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	ML	マリ
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MR	モーリタニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MW	マラウイ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NL	オランダ
BR	ブラジル	IT	イタリア	NO	ノルウェー
BG	ブルガリア	JP	日本	RO	ルーマニア
CF	中央アフリカ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SD	スーダン
CG	コンゴ	KR	大韓民国	SE	スウェーデン
CH	スイス	LI	リヒテンシュタイン	SN	セネガル
CM	カメルーン	LK	スリランカ	SU	ソビエト連邦
DE	西ドイツ	LU	ルクセンブルグ	TD	チャード
DK	デンマーク	MC	モナコ	TG	トーゴ
FI	フィンランド	MG	マダガスカル	US	米国

明 細 書

水素化処理触媒

技 術 分 野

本発明は重質炭化水素油の水素化処理に使用して好適な触媒に関するものであって、さらに詳しくは常圧残渣油、減圧残渣油で代表される重質油の水素化脱硫にすぐれた活性を発揮し、しかも灯軽油のような中間留分の得率を増大させることができる水素化処理触媒に係る。

背 景 技 術

近年、原油の重質化に伴い、アスファルテン、レジンなどを含み、さらにバナジウム、ニッケルなどの有機金属化合物を多量に含有する重質油を、水素加圧下に触媒と接触させて、脱硫、脱メタルないしは脱窒素を図る技術は、ますますその重要性を増している。一方、石油留分に対する需要構造の変化に伴い、最近では中間留分が不足する傾向にある。このため、重質油の水素化処理に際しては、軽質成分の副生をできるだけ抑えながら脱硫、脱メタルないしは脱窒素を行ない、灯軽油のような中間留分を高収率で取得することへの要請が高まっている。

ところで、重質油の水素化処理プロセスでは、アルミナ系無機酸化物とゼオライトからなる担体に、水素化活性成分として周期律表の第ⅥA族金属成分及び／又は第Ⅷ族金属成分を担持させた触媒が一般に使用されている。そして、この種

の触媒を重質油の水素化処理に使用した場合の脱硫活性は、概してアルミナ系無機酸化物の量に依存し、灯軽油得率は概してゼオライト量に依存する。従って、従来の水素化処理触媒では、脱硫活性と灯軽油得率とが二律背反的な関係にあり、例えば脱硫活性の高い触媒を使用した場合には、高レベルの灯軽油得率を望めないのが実情である。

本発明者らは上記の如き当業界の要請と従来技術の問題点に鑑みて、重質油の水素化処理に使用して、脱硫活性のみならず灯軽油得率の点でも好結果を与える触媒を開発すべく研究を重ねた結果、後述するようにアルミナ系無機酸化物の前駆物質と特定なゼオライトを使用して調製した触媒担体に、水素化活性成分を担体させた触媒が目的に適うことを見出した。

発 明 の 開 示

本発明に係る水素化処理触媒は、アルミナ系無機酸化物とゼオライトからなる担体に、水素化活性成分を担持させてなる水素化処理触媒であって、下記の粒度分布を有するフォージャサイト型 Y 型ゼオライトとアルミナ系無機酸化物の前駆物質とを混合し、この混合物を所望の形状及び寸法を有する粒子に成型し、次いでこの粒子を乾燥、焼成して担体を調製し、得られた担体に周期律表第 VI A 族金属成分及び第 VIII 族金属成分を担持させることを特徴とするものである。

粒度分布

粒径 3 μ 以下

20 重量 % 以下

粒径 3 ~ 12 μ 50 ~ 70 重量 %

粒径 12 ~ 30 μ 10 ~ 40 重量 %

図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の触媒 A, B, C, D 及び E と、比較の触媒 F, G 及び H の積分形細孔分布曲線を示す。第 2 図は触媒 A, B, C, D, E, F, G 及び H をそれぞれ常圧残渣油の水素化処理に使用した場合の反応成績を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

アルミナ系無機酸化物は、アルミナ、アルミナーボリア、アルミナーシリカ、アルミナーチタニア、アルミナージルコニアなどが使用可能である。特にアルミナはアルミナ系無機酸化物の典型例であり、結晶径が 50 ~ 150 Å の範囲にある擬ペーマイトを主成分とするアルミナ水和物は、特に好ましいアルミナ系無機酸化物の前駆物質である。

擬ペーマイトを主成分とするアルミナ水和物は、アルミン酸アルカリ塩と酸性アルミニウム塩との中和反応によって調製することができる。この方法で得られる擬ペーマイトの結晶径は約 30 Å 程度であるので、この結晶径を 50 ~ 150 Å の範囲に成長させるには、中和反応で得られたアルミナ水和物を、pH 8 ~ 12 の弱アルカリ性条件下に攪拌しながら、50℃以上の温度に加温することが好ましい。成長の度合はアルミナ水和物の濃度、pH 条件、温度条件にもよるが、一般には処理時間に比例する。

なお、擬ペーマイトはこれを電子顕微鏡で観察すると、径

が数拾オングストロームで長さが数百ないし数千オングストロームの繊維状粒子であるが、本発明で言う擬ベーマイトの結晶径は、すべてX線回折法で $2\theta = 38.4^\circ$ (CuK α)の半値幅からDebye-Seherrerの式によって求めた値である。

上記のアルミナ系無機酸化物と共に本発明の触媒担体となる他の成分は、フォージャサイト型Y型ゼオライトであって、このものが具備すべき要件は粒径 3μ 以下の粒子を20重量%以下、粒径 $3\sim 12\mu$ の粒子を50~70重量%、粒径 $12\sim 30\mu$ の粒子を10~40重量%含むような粒度分布を有していることである。粒度分布がこの範囲から外れた場合には、最終的に得られる触媒のマクロポア（直径600Å以上の細孔）の量が減少する関係で、触媒寿命が著しく短くなり、さらにゼオライトの有効表面積も低下するため、分解活性が低下する。

本発明で使用するフォージャサイト型Y型ゼオライトは、その単位格子定数が $24.25\sim 24.50\text{Å}$ の範囲に、好ましくは $24.30\sim 24.45\text{Å}$ の範囲にある。一般に入手可能なY型フォージャサイトの単位格子定数は、通常 24.67Å 程度であるが、このフォージャサイトを例えば水蒸気雰囲気中で焼成することによって、その単位格子定数を減少させることができる。しかし、本発明で使用可能なフォージャサイト型Y型ゼオライトの調製手段は、上の例に限定されるものではない。

単位格子定数が上記の範囲にあるフォージャサイト型Y型ゼオライトは、数拾オングストロームから数百オングストロームに及ぶ孔径の細孔を多数有し、かつ外部表面積も大きい

ので、重質油を水素化処理するための触媒の担体成分として極めて好ましい。これに対して単位格子定数が $24.50\text{ \AA}$ を超えるゼオライトは、大部分の細孔の孔径が $10\text{ \AA}$ 以下で、酸性度も高すぎるため、これを担体成分とした触媒では、ガス成分やナフサ成分の生成量が増大し、灯軽油得率の向上を図ることができない。また、これとは逆に単位格子定数が $24.25\text{ \AA}$ より減少したゼオライトは、結晶構造の破壊程度が高く、酸性度も低すぎるため、この種のゼオライトからは分解活性の高い触媒を得ることができない。

本発明によれば、上に規定したアルミナ系無機酸化物とフォージャサイト型Y型ゼオライトの混合物からまず担体が調製される。アルミナ系無機酸化物とゼオライトの混合割合は、担体の $20\sim 80$ 重量%がゼオライトで、 $80\sim 20$ 重量%がアルミナ系無機酸化物で構成されるよう選ぶことを可とし、好ましくは $30\sim 70$ 重量%のゼオライトと、 $70\sim 30$ 重量%のアルミナ系無機酸化物で、さらに好ましくは $40\sim 70$ 重量%のゼオライトと、 $60\sim 30$ 重量%のアルミナ系無機酸化物で担体が構成される。アルミナ系無機酸化物とゼオライトとの混合にはゼオライトの粒度分布に実質的な影響を及ぼさない限り、ニーダーが使用可能であって、この際混合物は成型に適する固型分濃度に濃縮されるのが通例である。次いで混合物は例えば押出機により所望の形状と寸法を有する粒子に成型され、常法通り乾燥後、 $400\sim 800^{\circ}\text{C}$ で $0.5\sim 5$ 時間程度焼成される。

こうして得られた触媒担体には、当業界で公知の方法によ

り、周期律表の第VI A族金属及び第VIII族金属からなる水素化活性成分が担持される。担持手段としては含浸法を採用するのが普通である。第VI A族金属としては本発明の場合モリブデン及び／又はタングステンが有効であり、第VIII族金属としてはコバルト及び／又はニッケルが有効である。水素化活性成分の担持量は、担体100重量部当り第VI A族金属成分を酸化物換算で5～20重量%、第VIII族金属成分を同じく酸化物換算で1～10重量%とするのが好適である。金属成分担持後は常法通り乾燥、焼成して本発明の水素化処理触媒を得る。

上記の方法で製造される本発明の触媒は、アルミナ系無機酸化物と、特定の粒度分布と単位格子定数を有するフージャサイト型Y型ゼオライトとで構成されているため、脱硫活性にすぐれ、しかも孔径600 Å以上のマクロポアを0.1 ml/g以上有している。このマクロポアは炭素質物質や金属汚染物が沈着しても容易には閉塞されないので、高分子量の炭化水素でも細孔内に侵入して分解される。そして分解生成物は直ちに細孔外に出ることができるので、過分解は抑えられ、その結果として灯軽油得率が改善されるものと推定される。

本発明の触媒は常圧残渣油を代表例とする重質油の水素化処理に適しているが、減圧軽油、ビスブレーキング油、タールサンド油などの水素化処理にも使用可能である。また、本発明の触媒は比較的穏和な条件から苛酷な条件まで広範囲の反応条件で使用でき、その反応条件には反応温度350～450℃、

反応圧力 $50\sim 200\text{kg/cm}^2$ 、水素対油比 $300\sim 2,500\text{N m}^3/\text{K l}$ 、 $\text{L H S V } 0.1\sim 5\text{hr}^{-1}$ 、水素濃度 $70\text{vol}\%$ 以上などが含まれる。

以下、実施例を示して本発明の方法を具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されることはない。

実 施 例

実施例 1

粒径 3μ 以下	10重量%
粒径 $3\sim 12\mu$	66重量%
粒径 $12\sim 30\mu$	24重量%

(平均粒径 $= 7.5\mu$)

市販のナトリウム－フオジャサイト型 Y 型ゼオライトを粉碎した後、篩分けして得た上記の如き粒度分布を有するフオジャサイト型 Y 型ゼオライト(単位格子定数 $= 24.65\text{\AA}$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 $= 5.0$)を常法通りアンモニウムイオン交換して、アルカリ金属含有量が Na_2O として 1.2 重量%のアンモニウム交換 Y 型ゼオライトを得た。このゼオライト 1kg を加熱容器に仕込み、 600°C で 3 時間スチーミングした後、室温まで冷却し、次いで 3.2l の 3N 塩酸で脱アルミニウム処理後、水洗してゼオライトスラリー (A) を得た。このスラリー中のゼオライトは単位格子定数 $24.37\text{\AA}$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 12.5 (化学分析から算出) を有し、上記と同様な粒度分布にあることを確認した。

一方、 Al_2O_3 として濃度 5.0 重量%のアルミン酸ソーダ水溶液 160kg に、 Al_2O_3 として濃度 2.5 重量%の硫酸アルミ

ニウム水溶液を徐々に10分間でpH7.0まで添加し、アルミナスラリーを得た。このスラリーを濾過脱水後、ケーキを0.2重量%のアンモニア水で洗浄して副生塩を除き、擬ペーマイトを含有するアルミナ水和物を得た。次にこのアルミナ水和物をアンモニア水に分散させて還流器付き加温攪拌装置に入れ、pH10.5の条件下に95℃で20時間加温攪拌して擬ペーマイトの結晶を成長させた。このアルミナ水和物をニーダーに入れ、加温しつつ混練して可塑性ある混練物(X)を得た。この混練物の一部を乾燥し、結晶径を測定したところ、100 Åであった。

次に、先に調製したゼオライトスラリー(A)を乾量基準で600g採取し、これを乾量基準で400gに相当する前記のアルミナ混練物(X)と混合してニーダーに入れ、2時間加温しつつ混練した。こうして得られた混合物を通常の方法で1mmφのペレットに成型後、120℃で10時間乾燥し、さらに550℃で2時間焼成して担体を得た。この担体500gに通常の方法によりパラモリブデン酸水溶液と硝酸コバルト水溶液を含浸させ、しかる後250℃で1時間乾燥し、さらに550℃で2時間焼成して本発明の触媒Aを得た。この触媒のモリブデン及びコバルトの担持量は酸化物換算でそれぞれ10.7重量%及び4.2重量%であり、触媒の破壊強度は1.0kg/mmであった。この触媒の積分形細孔分布曲線を第1図に示す。

実施例 2

市販のナトリウム-フオジャサイト型Y型ゼオライトを粉

砕した後、篩分けして下記の粒度分布を有するゼオライトを得た。

粒径 3 μ 以下	11重量%
粒径 3 ~ 12 μ	51重量%
粒径 12 ~ 30 μ	38重量%

このゼオライトに実施例 1 と同様なアンモニウムイオン交換、スチーミング及び塩酸処理を施して水洗することにより、スラリー(B)を得た。このスラリー中のゼオライトは、単位格子定数 24.39 Å、SiO₂/Al₂O₃モル比 12.0(化学分析から算出)を有し、上記と同様な粒度分布にあることを確認した。

上記のゼオライトスラリー(B)を乾量基準で 600g 採取し、これを乾量基準で 400g に相当する市販のアルミナパウダー(CONDEA 社、PURAL SB)と混合してニーダーに入れ、2 時間加温しつつ混練した後、1 mm ϕ のペレットに成型し、乾燥、焼成して担体を得た。この担体 500g に実施例 1 と同様な方法で水素化活性成分を担持させ、10.9 重量% MoO₃ 及び 4.3 重量% CoO を含む触媒 B を得た。この触媒の積分形細孔分布曲線を第 1 図に示す。

実施例 3

市販のナトリウム-フオジャサイト型 Y 型ゼオライトを粉碎した後、篩分けして下記の粒度分布を有するゼオライトを得た。

粒径 3 μ 以下	18重量%
---------------	-------

粒径 3 ~ 12 μ 68 重量 %

粒径 12 ~ 30 μ 14 重量 %

このゼオライトに実施例 1 と同様なアンモニウムイオン交換、スチーミング及び塩酸処理を施して水洗することにより、スラリー (C) を得た。このスラリー中のゼオライトは、単位格子定数 24.37 Å、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 12.0 (化学分析から算出) を有し、上記と同様な粒度分布にあることを確認した。

実施例 1 で得た 350g に相当するアルミナ混練物 (X) に、市販のシリカゾル (触媒化成工業 (株) 製) を乾量基準で 150g 加えて混合し、次に上記のゼオライトスラリー (C) を乾量基準で 500g 加えて混合し、ニーダーで 3 時間加温しつつ混練した。得られた混合物を実施例 1 と同様な方法で成型、乾燥、焼成して 50wt% ゼオライト - 15wt% SiO_2 - 25wt% Al_2O_3 の担体を得た。この担体 500g にパラモリブデン酸水溶液と硝酸コバルト水溶液を含浸させ、しかる後乾燥、焼成して 12.5 重量% MoO_3 及び 3.0 重量% NiO_2 を含む触媒 C を得た。この触媒の積分形細孔分布曲線を第 1 図に示す。

実施例 4

実施例 1 で得た 500g に相当するアルミナ混練物 (X) に、乾量基準で 100g のホウ酸を混合し、次いで実施例 1 で調製したゼオライトスラリー (A) を混合し、この混合物を成型、乾燥、焼成して 40wt% ゼオライト - 10wt% B_2O_3 - 50wt% Al_2O_3 の担体を得た。この担体 500g にモリブデン、ニッケル、コバ

ルトの各成分を担持させて、酸化物としての含有量がそれぞれ11.2wt%、0.9wt%、1.5wt%である触媒Dを調製した。この触媒の積分形細孔分布曲線を第1図に示す。

実施例5

実施例1で得た500gに相当するアルミナ混練物(X)に、市販のチタニアゾル(石原産業製)を乾量基準で50g混合し、次いで実施例3で調製したゼオライトスラリー(C)を混合し、この混合物を成型、乾燥、焼成して60wt%ゼオライト-5wt% TiO_2 -35wt% Al_2O_3 の担体を得た。この担体500gに実施例1と同様にして水素化活性成分を担持させて10.9重量% MoO_3 及び4.3重量% CoO を含む触媒Eを得た。この触媒の積分形細孔分布曲線を第1図に示す。

比較例1

粒径 3 μ 以下	52重量%
粒径 3 ~ 12 μ	34重量%
粒径 12 ~ 30 μ	14重量%

(平均粒径 = 3.1 μ)

市販のナトリウム-フォージャサイト型Y型ゼオライトを粉砕した後、篩分けして得た上記の如き粒度分布を有するフォージャサイト型Y型ゼオライト上記の如き粒度分布を有するフォージャサイト型Y型ゼオライトに、実施例1と同様なアンモニウムイオン交換、スチーミング及び塩酸処理を施して水洗し、ゼオライトスラリー(D)を得た。このスラリー中のゼオライトは単位格子定数24.37 Å、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モ

ル比12.5(化学分析から算出)を有し、上記と同様な粒度分布にあることを確認した。

次にこのゼオライトスラリー(D)を、ゼオライトスラリー(A)の代わりに用いた以外は先の実施例1と全く同様にして触媒Fを調製した。この触媒のモリブデン及びコバルトの担持量は酸化物換算でそれぞれ10.9重量%及び4.3重量%であり、触媒の破壊強度は0.9kg/mmであった。この触媒Fの積分形細孔分布曲線を第1図に示す。

比較例2

市販のナトリウム-フオジャサイト型Y型ゼオライトを粉碎した後、篩分けして下記の粒度分布を有するゼオライトを得た。

粒径 3 μ 以下	13重量%
粒径 3 ~ 12 μ	75重量%
粒径 12 ~ 30 μ	12重量%

このゼオライトに実施例1と同様なアンモニウムイオン交換、スチーミング及び塩酸処理を施して水洗することにより、スラリー(E)を得た。このスラリー中のゼオライトは、単位格子定数24.39Å、SiO₂/Al₂O₃モル比13.0(化学分析から算出)を有し、上記と同様な粒度分布にあることを確認した。

次にこのゼオライトスラリー(E)を、ゼオライトスラリー(A)の代わりに用いた以外は先の実施例1と全く同様にして触媒Gを調製した。この触媒のモリブデン及びコバルト

の担持量は酸化物換算でそれぞれ10.9重量%及び4.3重量%であった。この触媒Fの積分形細孔分布曲線を第1図に示す。

比較例3

市販のナトリウム－フォジャサイト型Y型ゼオライトを粉碎した後、篩分けして下記の粒度分布を有するゼオライトを得た。

粒径 3 μ 以下	38重量%
粒径 3 ～12 μ	55重量%
粒径 12～30 μ	7重量%

このゼオライトに実施例1と同様なアンモニウムイオン交換、スチーミング及び塩酸処理を施して水洗することにより、スラリー(F)を得た。このスラリー中のゼオライトは、単位格子定数24.39Å、SiO₂/Al₂O₃モル比13.0(化学分析から算出)を有し、上記と同様な粒度分布にあることを確認した。

次にこのゼオライトスラリー(F)を、ゼオライトスラリー(A)の代わりに用いた以外は先の実施例1と全く同様にして触媒Hを調製した。この触媒のモリブデン及びコバルトの担持量は酸化物換算でそれぞれ10.9重量%及び4.3重量%であった。この触媒Fの積分形細孔分布曲線を第1図に示す。

触媒性能試験

実施例及び比較例で得た各触媒A～Hの性能を比較するため、下記の条件で常圧残渣油の水素化処理を行なった。反応装置には触媒300ccを充填した内径19mm、長さ3mの固定床

型反応装置を使用した。

原料油の性状

比重 (15/4 °C)	0.976
343°C ⁺ (vol %)	98.3
粘度 (cst. 於 50°C)	885
硫黄 (wt %)	4.08
バナジウム (ppm)	60.5
ニッケル (ppm)	17.4

反応条件

反応圧力 (kg/cm ²)	135
反応温度 (°C)	400
L H S V (hr ⁻¹)	0.3
水素/油比 (N m ³ /K l)	800

反応開始時から約3,000時間までの反応成績を第2図に示す。第2図から明らかな通り、本発明の触媒A, B, C, D, Eは比較の触媒F, G, Hに比べて、C₄-生成量、灯軽油得率、343°C-転化率、脱硫率及び水素消費量の各点で、好結果を示す。そして触媒寿命も本発明の触媒は圧倒的にすぐれている。

請 求 の 範 囲

1. アルミナ系無機酸化物とゼオライトからなる担体に水素化活性成分を担持させてなる水素化処理触媒であって、下記の粒度分布を有するフォージャサイト型 Y 型ゼオライトとアルミナ系無機酸化物の前駆物質とを混合し、この混合物を所望の形状及び寸法を有する粒子に成型し、次いでこの粒子を乾燥、焼成して担体を調製し、得られた担体に周期律表第 VI A 族金属成分及び第 VIII 族金属成分を担持させることを特徴とする水素化処理触媒。

粒度分布

粒径 3 μ 以下	20 重量 % 以下
粒径 3 ~ 12 μ	50 ~ 70 重量 %
粒径 12 ~ 30 μ	10 ~ 40 重量 %

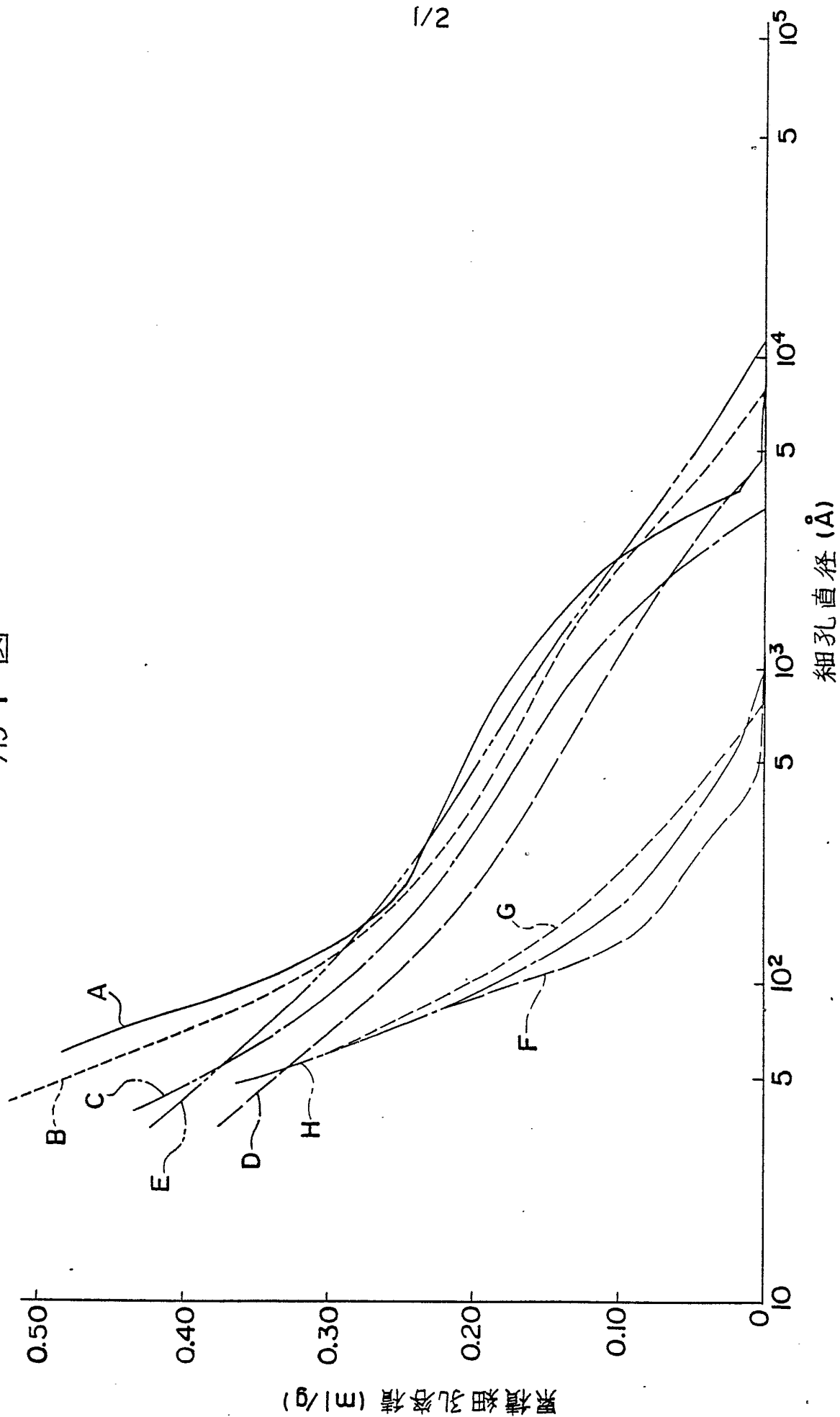
2. 上記担体が 20 ~ 80 重量 % のゼオライトと 80 ~ 20 重量 % のアルミナ系無機酸化物からなることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の水素化処理触媒。
3. 上記フォージャサイト型 Y 型ゼオライトの単位格子定数が 24.25 ~ 24.50 Å であることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の水素化処理触媒。
4. 上記アルミナ系無機酸化物がアルミナ、アルミナーシリカ、アルミナーボリア、アルミナーチタニア及びアルミナージルコニアからなる群から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の水素化処理触媒。
5. 上記アルミナ系無機酸化物のアルミナ前駆物質が、結晶

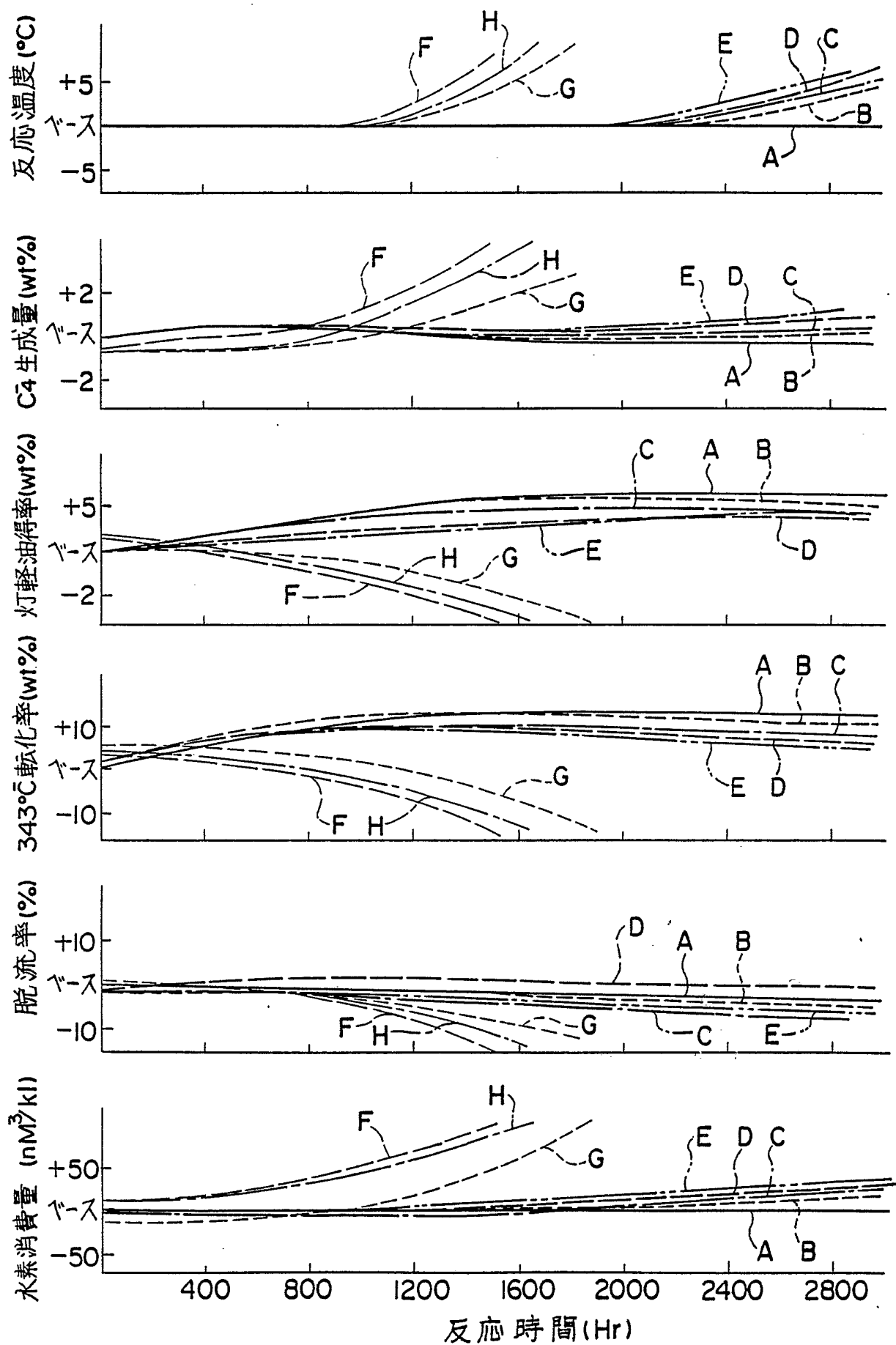
径が50～150 Å の範囲にある擬ペーマイトを主成分をするアルミナ水和物からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の水素化処理触媒。

6. 周期律表第VI A族金属成分を酸化物換算で5～20重量%、第VIII族金属成分を酸化物換算で1～10重量%含有させることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の触媒。
7. 第VI A族金属成分がモリブデン及び／又はタングステンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の触媒。
8. 第VIII族金属成分がコバルト及び／又はニッケルであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の触媒。

1/2

第1図



2/2
第2図

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP86/00143

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl ⁴ B01J29/16, C10G45/12, 47/20		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	B01J29/06-29/36, C10G45/12, 47/16-47/20	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category [*]	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
A	JP, B1, 45-41300 (Mobile Oil Corporation) 24 December 1970 (24. 12. 70) Column 4, lines 1 to 45, column 7, lines 2 to 18, column 8, lines 2 to 15 (Family: none)	1, 2, 4, 6-8
A	JP, A, 48-92291 (Union Carbide Corporation) 30 November 1973 (30. 11. 73) P.1, left column, the 14th line from the bottom to right column, the 1st line from the bottom, p.5, left column, line 11 to the 2nd line from the bottom & BE, A, 795496 & FR, A, 2172291 & GB, A, 1382397 & US, A, 3917543 & FR, B, 2172291 & CA, A, 995204 & DE, B, 2307389 & DE, C, 2307389 & NL, B, 174226 & NL, C, 174226	1, 2, 4-8
A	JP, A, 56-84639 (Catalysis & Chemicals Industries Co., Ltd.) 10 July 1981 (10. 07. 81) P.1, left column, the 16th line from the bottom to right column, the 15th line	1, 2, 4-8
[*] Special categories of cited documents: ¹⁵ "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 "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 "Z" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ²		Date of Mailing of this International Search Report ²
June 13, 1986 (13. 06. 86)		June 30, 1986 (30. 06. 86)
International Searching Authority ¹		Signature of Authorized Officer ²⁰
Japanese Patent Office		

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

A	from the bottom, p.2, left column, line 20 to right column, line 10, p.3, right column, lines 14 to 18, p.4, right column, the 18th line from the bottom to p.5, right column, the 4th line from the bottom, p.7, left column, the 20th line from the bottom to p.8 (Family: none) JP, A, 57-30550 (Catalysis & Chemicals Industries Co., Ltd.) 18 February 1982 (18. 02. 82) P.1, left column, the 16th line from the bottom to p.2, left column, line 9, p.3,	1-8
---	---	-----

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE¹⁰

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers....., because they relate to subject matter¹² not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claim numbers....., 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 out¹³, specifically:

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING¹¹

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.

2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:

3. ☐ 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 claim numbers:

4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

```
left column, line 5 to p.5, left column,
line 11, p.6, right column, the 20th line
from the bottom to p.7
(Family: none)
```

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹⁰

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers _____, because they relate to subject matter ¹² not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claim numbers _____, 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 ¹³, specifically:

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ¹¹

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. ☐ 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 claim numbers:
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. B01J29/16, C10G45/12.47/20		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	B01J29/06-29/36, C10G45/12.47/16-47/20	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
A	JP, B1, 45-41300(モービル・オイル・コーポレーション) 24. 12月. 1970 (24. 12. 70) 第4欄1行~45行, 第7欄2行~18行, 第8欄2行~15行(ファミリーなし)	1, 2, 4, 6-8
A	JP, A, 48-92291 (ユニオン・カーバイド・コーポレーション) 30. 11月. 1973 (30. 11. 73) P.1 左欄下から14行~右欄下から1行, P.5 左欄11行~下から2行&BE, A, 795496 &FR, A, 2172291&GB, A, 1382397 &US, A, 3917543&FR, B, 2172291 &CA, A, 995204&DE, B, 2307389 &DE, C, 2307389&NL, B, 174226 &NL, C, 174226	1, 2, 4-8
A	JP, A, 56-84639 (触媒化成工業株式会社)	1, 2, 4-8
*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の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の文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
13. 06. 86	30.06. 86	
国際調査機関	権限のある職員	4 G 7 0 5 9
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官 橋 本 悟	

第2ページから続く情報

A	(頁欄の続き) 10. 7月. 1981 (10. 07. 81) P.1 左欄下から 16 行～右欄下から 15 行, P.2 左欄 20 行～右欄 10 行, P.3 右欄 14 行～18 行, P.4 右欄下から 18 行～P.5 右欄下から 4 行, P.7 左欄下から 20 行～P.8 (ファミリーなし) JP, A, 57-30550 (触媒化成工業株式会社) 18. 2月. 1982 (18. 02. 82) P.1 左欄下から 16 行～P.2 左欄 9 行, P.3 左欄 5 行～ P.5 左欄 11 行, P.6 右欄下から 20 行～P.7 (ファミリーなし)	1-8
V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見		
次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。 1. ☐ 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。 2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度に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。 3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。		
VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見		
次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。 1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。 2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲 _____ 3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲 _____ 4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。 追加手数料異議の申立てに関する注意 ☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。 ☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。		