

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年1月29日 (29.01.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/013971 A1

- (51) 国際特許分類:
C10G 45/00 (2006.01) C10G 45/44 (2006.01)
C10G 45/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/061644
- (22) 国際出願日: 2008年6月26日 (26.06.2008)
- (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2007-192063 2007年7月24日 (24.07.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松井 順司 (MATSUI, Junshi) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 間瀬 淳 (MASE, Jun) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 飯田 博 (IIDA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 太田 信之 (OHTA, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: HYDROREFINING METHOD FOR HYDROCARBON OIL

(54) 発明の名称: 炭化水素油の水素化精製方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for hydrotreating a hydrocarbon oil, which is characterized by using a mixture of a heavy hydrocarbon oil and a hydrocarbon oil having an effect of increasing the concentration of dissolved hydrogen as a raw material for the hydrotreating, mixing hydrogen to the mixture, and passing the resulting mixture through a reaction column in which the hydrotreating is carried out. The method enables to improve the efficiency of the hydrotreating of a heavy oil.

(57) 要約: 炭化水素油を水素化精製する方法であって、水素化精製の原料として、重質炭化水素油と溶存水素濃度増加効果を有する炭化水素油との混合物を用い、当該混合物に水素を混合した後、水素化精製を行う反応塔に通油することを特徴とし、重質油の水素化精製の効率を向上させることができる、炭化水素油の水素化精製方法である。



WO 2009/013971 A1

明 細 書

炭化水素油の水素化精製方法

技術分野

[0001] 本発明は、炭化水素油の水素化精製方法に関し、より詳しくは、重質炭化水素油および特定の炭化水素油を含有する原料油を使用し、当該重質炭化水素油を効率的に水素化精製する炭化水素油の水素化精製方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、原油の精製処理方法としては、一般に、原油を常圧蒸留して各留分を分離したのち、分離した各留分をそれぞれ脱硫する方法がとられている。しかしながら、この方法は、精油設備の基数が多く、かつ工程が煩雑である上、製品の冷却、加熱を繰り返すためにエネルギー効率が悪いなどの問題があり、必ずしも満足しうるものではなく、新しい形式の原油処理方法が求められている。このような観点から、近年原油又はナフサ留分を除いた原油の一括処理が試みられている。例えば、(1)原油中のナフサ留分を蒸留分離したのち、ナフサ留分を除いた残油を一括水素化脱硫処理し、次いで蒸留して各製品に分離する方法(特許文献1)、(2)原油中のナフサ留分を蒸留分離したのち、ナフサ留分を除いた残油を一括水素化脱硫処理し、次いで、高压分離槽で軽質留分と重質留分とに分離し、得られた軽質留分を水素化精製する方法(特許文献2)などが提案されている。このように、二種以上の留分が含まれる原料油に対して水素化処理をすることにより、水素化精製処理の効率化が図れる可能性が見出されている。

[0003] また、重質油を希釈することで、従来困難であった重質油の脱硫処理および脱金属処理を改良する方法が提案されている。例えば、特許文献3は、残油と特定の沸点を有する希釈剤とをブレンドし、特定条件下で行う脱硫および脱金属方法を開示し、これにより脱硫速度及び／又は脱金属速度が上昇し、水素化処理残油中の硫黄及び／又は金属含量が効果的に低下するとしている。

[0004] 上記のように、水素化精製処理において、二種以上の留分が含まれる原料油を使用する技術や重質油を希釈する技術は効率向上に非常に重要であるが、環境問題

や省エネルギー化の観点からは、水素化精製処理の効率化をさらに進めることが必要な状況にある。また、省エネルギー化の達成という点では、特許文献3の技術は必ずしも有効ではない。すなわち、重質油に対してブレンドされる低沸点希釈剤として、軽油、留出油等が使用されるが、通常、これらは重質油よりも短時間かつマイルドな条件で精製処理ができるものであるため、原油の精製処理全体における省エネルギー化という点で課題が残されている。

[0005] このように、従来技術の改良や新たな精製処理方法の開発が必要な状況にあるものの、上記の従来技術における二種以上の原料油を使用する技術や重質油を希釈する技術における混合効果の詳細は未だ分かっておらず、従来技術の改良や新たな精製処理方法の開発が困難な状況にある。

[0006] 特許文献1:特開平3-294390号公報

特許文献2:特開平4-224890号公報

特許文献3:特開平4-239094号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明はこのような状況でなされたもので、重質油を含む炭化水素油の水素化精製において、重質油の水素化精製の効率を向上させることで、精製油の増産、高品質精製油の製造および水素化精製条件のマイルド化を達成することができる、炭化水素油の水素化精製方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0008] 従来、水素化脱硫反応においては、重質炭化水素油と軽質炭化水素油の処理速度に差が生じることが知られており、一般に重質炭化水素油の処理は軽質炭化水素油の処理に比べて非常に効率が悪くなる。したがって、重質炭化水素油に軽質炭化水素油を混合して水素化脱硫処理を行うと、軽質炭化水素油に関しては反応装置入り口付近で反応を終了させ、それ以降は不活性な希釈剤として作用することが考えられる。この結果、軽質炭化水素油の混合によりLHSVが増加しても、重質油に関する脱硫率を低下させることにはならず、効率よく脱硫処理をすることができる(本明細書において、当該効果を希釈効果と称する。)。しかしながら、上述のように、これら

の軽質炭化水素油は重質油よりも短時間かつマイルドな条件で精製処理ができるものであるため、この方法は原油の精製処理全体における省エネルギー化という点で課題が残されている。本発明者らは、鋭意研究の結果、重質炭化水素油に対して特定の軽質炭化水素油を添加し、特定の方法で処理することで、上記希釈効果とは別の効果を発現させることができ、より効率的に水素化精製できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、以下の(1)～(10)に示す方法を提供するものである。

- (1) 炭化水素油を水素化精製する方法であって、水素化精製の原料として、重質炭化水素油と溶存水素濃度増加効果を有する炭化水素油との混合物を用い、当該混合物に水素を混合した後、水素化精製を行う反応塔に通油することを特徴とする炭化水素油の水素化精製方法、
- (2) 重質炭化水素油と溶存水素濃度増加効果を有する炭化水素油との混合物中の溶存水素濃度が、当該重質炭化水素油に溶存しうる水素濃度の1.1倍以上であることを特徴とする上記(1)に記載の炭化水素油の水素化精製方法、
- (3) 重質炭化水素油が、減圧残油、減圧軽油、常圧残油、抜頭原油、原油、脱れき油、石炭液化油、オイルサンド油およびオイルシェール油から選ばれる一種又は二種以上の組み合わせである上記(1)に記載の炭化水素油の水素化精製方法、
- (4) 溶存水素濃度増加効果を有する炭化水素油が、反応塔内の条件下でその全量または一部が液相中に存在するものである上記(1)に記載の炭化水素油の水素化精製方法、
- (5) 溶存水素濃度増加効果を、反応塔内の水素の気液平衡を基に推算することを特徴とする上記(1)に記載の炭化水素油の水素化精製方法、
- (6) 溶存水素濃度増加効果を有する炭化水素油を、さらに、反応塔内にクエンチ油として供給することを特徴とする上記(1)に記載の炭化水素油の水素化精製方法、
- (7) 溶存水素濃度増加効果を有する炭化水素油が、直留灯油留分、直留軽質軽油留分、直留重質軽油留分、FCC装置から得られる分解油およびコーカ装置から得られる熱分解油から選ばれる一種又は二種以上の組合せである上記(1)に記載の

炭化水素油の水素化精製方法、

(8) 水素化精製が、水素化脱金属処理、水素化脱硫処理、水素化分解処理、水素化脱窒素処理および水素化脱芳香族処理から選ばれる一種または二種以上の処理である上記(1)に記載の炭化水素油の水素化精製方法、

(9) 水素化精製の条件が、反応温度 $300\sim 450^{\circ}\text{C}$ 、水素分圧 $5.1\sim 25.3\text{MPa}$ (G)、水素/油比 $200\sim 2000\text{Nm}^3/\text{kl}$ 、LHSV $0.05\sim 10\text{hr}^{-1}$ である上記(1)に記載の炭化水素油の水素化精製方法、

(10) 水素化精製の条件が、反応温度 $330\sim 430^{\circ}\text{C}$ 、水素分圧 $10.1\sim 20.3\text{MPa}$ (G)、水素/油比 $500\sim 1000\text{Nm}^3/\text{kl}$ 、LHSV $0.1\sim 1.0\text{hr}^{-1}$ である上記(1)に記載の炭化水素油の水素化精製方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、重質油を含む炭化水素油の水素化精製処理において、重質油の水素化精製の効率を更に向上することができ、精製油の増産、高品質精製油の製造および水素化精製条件のマイルド化を達成することができる、炭化水素油の水素化精製方法が提供される。当該水素化精製方法は、重質炭化水素油に特定の軽質炭化水素油を加え、特定条件で処理するものであり、これらの特定化により軽質炭化水素油を長時間かつシビアな条件で精製せざるを得ないという欠点を補いつつ、原油の精製処理全体における省エネルギー化を図ることができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明を実施するための工程概略図の一つである。
[図2]本発明を実施するための工程概略図の一つである。
[図3]本発明を実施するための工程概略図の一つである。
[図4]本発明を実施するための工程概略図の一つである。

符号の説明

[0011] 1:水素化脱金属工程
2:水素化脱硫工程
3:分離精製工程
4:水素化分解工程

5:水素化脱窒工程

6:ボトム油リサイクル

7:水素リサイクル

8:水素クエンチ

9:油クエンチ

11:重質炭化水素油

12:溶存水素濃度増加効果を有する炭化水素油

13:水素

14:精製重質炭化水素油

15:精製軽質炭化水素油

発明を実施するための最良の形態

[0012] 本発明の炭化水素油の水素化精製方法は、重質炭化水素油および溶存水素濃度増加効果を有する炭化水素油を含有する原料油に水素を混合し、前記水素が混合された原料油を反応塔に通油して水素化精製処理を行うものである。

[0013] 上記重質炭化水素油として、減圧残油、減圧軽油、常圧残油、抜頭原油、原油、脱れき油、石炭液化油、オイルサンド油、オイルシェール油から選ばれる一種を単独でまたは二種以上を組み合わせて使用することができる。反応塔内で液相を形成しない重質炭化水素油は本発明の効果が得られにくいいため、適切な重質油の選択または反応条件の設定が必要になる。また、本発明は従来困難であった重質炭化水素油の水素化精製の効率向上を達成するものであるため、重質炭化水素油中のアスファルテン(本明細書において、アスファルテンとは、重質油に対してn-ヘプタンで抽出処理したときのn-ヘプタン不溶解分を意味する。)の含有量は、2質量%以上が好ましく、4質量%以上がより好ましい。2質量%未満の重質炭化水素油を使用しても得られる精製油の性状に問題はないが、これらの重質炭化水素油は本願発明を適用しなくても比較的容易に水素化反応が起きるため、費用対効果の面や、省エネルギー化の点から好ましくない。また、上限については特に制限はないが、装置運転上、15質量%未満が好ましい。また、同様の理由からバナジウム、ニッケルを10質量ppm以上、硫黄分を0.1質量%以上含有するものが好ましく使用される。

- [0014] 重質炭化水素油は必要に応じて、前処理を施すことが好ましい。例えば、重質炭化水素油中の塩分濃度が高い場合は、脱塩処理を施し、塩化ナトリウムを10質量ppm以下にすることが好ましい。また固形分が多い場合は、10 μ m程度のフィルターで処理することが好ましい。
- [0015] 本発明においては、溶存水素濃度増加効果を有する炭化水素油を使用する。なお、本明細書における溶存水素濃度増加効果を有する炭化水素油とは、平均沸点が100°C以上であり、密度が0.70~0.95g/mlの範囲にあり、重質炭化水素油に溶存しうる水素濃度を基準としたとき、同じ条件(温度、圧力)下において原料油の溶存水素濃度を高める効果がある炭化水素油をいう。平均沸点が100°Cを下回ったり、密度が0.70g/mlを下回ると、液相に存在する割合が著しく低下し、水素濃度を向上させる効果が低下する傾向にある。密度が0.95g/mlを超える炭化水素油は、溶存水素濃度を高める効果が乏しい傾向にある。具体的には直留灯油留分、直留軽質軽油留分、直留重質軽油留分、FCC装置から得られる分解油、コーカ装置から得られる熱分解油等が挙げられ、これらを単独でまたは二種以上を組み合わせ使用することができる。また、石油系以外の炭化水素を使用することもできる。一般的には、原料油である重質炭化水素油よりも、沸点の低い軽質な炭化水素ほど、反応塔内の液相の溶存水素濃度を高める効果がある。しかしながら、沸点が低すぎる軽質な炭化水素を過剰に供給すると、反応塔内で殆ど気相中に存在するために、気相の水素分圧の低下を招き、溶存水素濃度増加効果が発現しない場合がある。
- [0016] 上記溶存水素濃度増加効果を有する炭化水素油は、反応塔内の温度、圧力条件下で、その全量またはその一部が液相にあることが必要である。これにより、水素化精製処理の効率を向上させることが可能になる。好ましくは反応塔内の温度、圧力で全量に対する液相中の存在割合が、10%以上、より好ましくは、20%以上である炭化水素油を用いる。
- [0017] 溶存水素濃度増加効果を有する炭化水素油を重質油とともに水素化精製処理することで、前記希釈効果とは別の作用により、さらに水素化精製処理の効率を向上させることができる。本発明においては、重質炭化水素油と溶存水素濃度増加効果を有する炭化水素油との混合物中の溶存水素濃度が、当該重質炭化水素油に溶存し

うる水素濃度の1.1倍以上であることが好ましい。1.1倍を下回る場合、軽質炭化水素油等の溶存水素濃度増加効果を有する炭化水素油を長時間かつシビアな条件で精製せざるを得ないという短所により、原油精製処理全体における省エネルギー化やコストの面で問題が生じ易い。また上記理由により、より好ましくは、溶存水素濃度を1.15倍以上、さらに好ましくは1.2倍以上に高める条件下で軽質炭化水素油を供給することが好ましい。

[0018] 本発明において、溶存水素濃度増加効果を有する炭化水素油は、反応塔内の溶存水素濃度および水素の気液平衡を推算可能なツールを使用して選択することができる。以下にその具体例として、Pro/II(ver6.01) (インベンシスシステムインコーポレート社製プロセスシミュレータ)を使用する場合を説明する。

[0019] (1) PFDプロセスユニットからミキサーとその下流にフラッシャーを選ぶ。

(2) ミキサーの入口流体に水素を選び、水素の供給速度を入力する。

(3) ミキサーのもう一方の入口流体の種類として石油(Petroleum Assay)を選び、供給する重質炭化水素油の供給速度、重質炭化水素油の密度(g/cm^3)、蒸留性状を入力する。

(4) フラッシャーの分離条件である温度と圧力を入力する。

(5) 使用する熱力学データとして、一般式の中から、SRK式(SRK01)を選ぶ。

[SRK式は、石油精製分野のプロセスシミュレータにおいて最も標準的に使用される熱力学式の一つである。]

(6) プロセスシミュレータを用いた計算により、フラッシャー出口液相部の水素の質量流量をフラッシャー出口液相部合計の質量流量で割り返して、水素の含有量(wt%)を求める。これにより、重質炭化水素油を単独で供給する場合の反応塔入口での液相の溶存水素濃度を推算することが出来る。

上記と同じ方法で、(3)のミキサーの入口流体として、重質炭化水素油に加えて、軽質炭化水素油の供給速度、軽質炭化水素油の密度、蒸留性状を入力し、同様の計算を行う。これらと比較することにより、軽質炭化水素油をある条件で供給した時の、反応塔内液相部の溶存水素濃度の変化を把握することが可能となる。以上が、反応塔入口の推算方法である。

- [0020] 反応塔出口は、実際に反応を行わせた場合の、(2)についてはオフガスの組成と速度を、(3)については精製油の密度と蒸留性状及び精製油回収速度を入力する。熱力学式としては他にもPR式やGS式があるが、3式を比較すると、軽質油を混合通油した場合の液相の溶存水素濃度の増加割合は、同じ傾向を示した。また、反応塔出口の組成が分からない場合は、反応塔入口条件だけで推算することも可能である。
- [0021] また、上記プロセスシミュレータを使用することで、重質炭化水素油および溶存水素濃度増加効果を有する炭化水素油の最適な混合比を推算することができる。さらに溶存水素濃度増加効果を基にして反応条件を決定することで、反応の制御が容易になり、水素化精製反応の省エネルギー化を図ることができる。
- [0022] 以下に炭化水素油の水素化精製処理を具体的に説明する。本発明の水素化精製処理においては、水素化精製を行う反応塔に通油する前に原料油(炭化水素油)に水素を混合する。好ましくは、重質炭化水素油と軽質炭化水素油等の溶存水素濃度増加効果を有する炭化水素油を混合して原料油とした後、当該原料油を昇圧して熱交換器で余熱した後に水素を混合し、さらに当該高压水素を混合した原料油を加熱炉で反応温度まで加熱し、反応塔へ供給する。原料油の昇圧や熱交換工程以前に水素を混合すると、気液混相下で昇圧すること及び熱交換する必要がある、昇圧や加熱の効率が低下しやすい。また、原料油を加熱炉に通した後で水素と混合すると、水素が溶存する時間が不足する可能性がある。
- [0023] 水素化精製の条件としては、例えば、反応温度300～450℃、水素分圧5.1～25.3MPa(G)、水素/油比200～2000Nm³/kl、LHSV0.05～10hr⁻¹や、反応温度330～430℃、水素分圧10.1～20.3MPa(G)、水素/油比500～1000Nm³/kl、LHSV0.1～1.0hr⁻¹が挙げられる。
- [0024] 上記水素化精製処理としては、水素化脱金属処理、水素化脱硫処理、水素化分解処理、水素化脱窒素処理および水素化脱芳香族処理が挙げられ、本発明の方法は特に制限なく上記水素化処理において適用することができ、二種以上の水素化処理において適用しても良い。上記の水素化処理を連続して行う場合、その順序に関して特に制限はないが、水素化脱金属処理を最初に行うことが好ましく、通常は、ま

ず水素化脱金属処理が行われ、次に水素化脱窒素処理、水素化分解処理等が行われ、最後に水素化脱硫処理が行われる。また目的によっては水素化脱硫処理後にさらに水素化分解処理等を行っても良い。また、これらの水素化処理において使用される反応装置の型式は特に制限がなく、例えば、固定床、移動床、流動床、沸騰床、スラリー床等を使用することができる。また、溶存水素濃度増加効果を有する炭化水素油を反応塔内にクエンチ油として供給してもよい。

[0025] 上記水素化脱金属処理においては、水素が混合された原料炭化水素油を加圧昇温後に、一塔乃至複数塔の反応塔で行われる。

[0026] 水素化脱金属処理に使用される触媒は、アルミナ、シリカ、シリカーアルミナ又はセピオライト等の多孔質無機酸化物、天然鉱物等の担体に、活性金属である周期律表第8, 9及び10族に属する金属の中から選ばれた少なくとも一種、及び助触媒金属である周期律表第6族に属する金属の中から選ばれた少なくとも一種を担持させたものが好ましい。上記活性金属の含有量は、水素化脱金属触媒全量に基づき、金属酸化物として好ましくは2～8質量%、より好ましくは2～4質量%であり、上記助触媒金属の含有量は、水素化脱金属触媒全量に基づき、金属酸化物として好ましくは0.5～5質量%、より好ましくは1～5質量%である。具体的には、活性金属である周期律表第8, 9及び10族に属する金属としては、ニッケル、コバルト及びロジウムがより好ましく、助触媒である周期律表第6族に属する金属としてはモリブデンおよびタンゲステンがより好ましい。水素化脱金属触媒量は、原料炭化水素油中のメタル濃度によって任意の量を使用できるが、全処理工程で用いられる触媒全量に対し10～50体積%使用するのがよい。

[0027] 水素化脱金属処理の好ましい反応条件は、反応温度300～450°C、より好ましくは330～430°C、水素分圧5～25MPa(G)、より好ましくは10～20MPa(G)、水素/油比200～2,000Nm³/kl、より好ましくは500～1,000Nm³/kl、LHSV(液時空間速度)0.1～20hr⁻¹、より好ましくは0.2～2hr⁻¹である。水素分圧、水素/油比は上記範囲を下回ると反応効率が低下しやすく、上記範囲を上回ると経済性が低下しやすくなる。また、LHSVは上記範囲を下回ると経済性が低下しやすく、上記範囲を上回ると反応効率が低下しやすくなる。

- [0028] 上記水素化脱硫処理は、通常、水素化脱金属処理等の水素化処理の後に行われる。したがって反応温度制御の必要がある場合には、熱交換器、水素ガスクエンチや油クエンチにより反応温度を制御することが好ましい。水素化脱硫処理は、一塔乃至複数塔の反応塔で行われる。
- [0029] 水素化脱硫処理に使用される触媒としては、通常、重質油用の水素化脱硫触媒が使用でき、アルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、ゼオライトあるいはこれらの混合物の担体等に周期律表第5, 6, 8, 9及び10族に属する金属の中から選ばれた少なくとも一種を担持させて得られる触媒が挙げられる。担体の平均細孔径は8nm以上が好ましく、担持金属量は水素化脱硫触媒全量に基づき、酸化物として3~30質量%が好ましい。
- [0030] 水素化脱硫処理の好ましい反応条件は、反応温度300~450°C、より好ましくは330~430°C、水素分圧5~25MPa(G)、より好ましくは10~20MPa(G)、水素/油比200~2,000Nm³/kl、より好ましくは500~1000Nm³/kl、LHSV(液時空間速度)0.1~20hr⁻¹、より好ましくは0.2~2hr⁻¹である。反応温度、水素分圧、水素/油比は上記範囲を下回ると反応効率が低下しやすく、上記範囲を上回ると経済性が低下しやすくなる。また、LHSVは上記範囲を下回ると経済性が低下しやすく、上記範囲を上回ると反応効率が低下しやすくなる。
- [0031] 上記水素化分解処理は、通常水素化脱金属処理等の水素化処理の後に行われる。したがって反応温度制御の必要がある場合には、熱交換器、水素ガスクエンチや油クエンチにより反応温度を制御することが好ましい。水素化分解処理は、一塔乃至複数塔の反応塔で行われる。
- [0032] 水素化分解処理に使用される触媒は、鉄含有アルミノシリケートとアルミナ混合した担体に、水素化活性金属として周期律表第6, 8, 9及び10族に属する金属から選ばれた少なくとも一種を担持したものが好ましい。周期律表第6族に属する金属としてはタングステン、モリブデンが好ましい。複数種の金属を組み合わせる場合は、水素化活性が高く、かつ劣化が少ない点からニッケルーモリブデン、コバルトーモリブデン、ニッケルータングステン、ニッケルーコバルトーモリブデンの組合せが好適である。
- [0033] 水素化分解処理の好ましい反応条件は、反応温度300~450°C、より好ましくは3

80～420℃、水素分圧5～25MPa(G)、より好ましくは10～20MPa(G)、水素／油比200～2,000Nm³/kl、より好ましくは500～1000Nm³/kl、LHSV(液時空間速度)0.1～20hr⁻¹、より好ましくは0.2～2hr⁻¹である。反応温度、水素分圧、水素／油比は上記範囲を下回ると反応効率が低下しやすく、上記範囲を上回ると経済性が低下しやすくなる。また、LHSVは上記範囲を下回ると経済性が低下しやすく、上記範囲を上回ると反応効率が低下しやすくなる。

[0034] 上記水素化脱窒素処理は、減圧軽油を水素化分解処理する際にその前に行うことが好ましく、一塔乃至複数塔の反応塔で行われる。水素化脱窒素処理は、従来公知の方法を適用することができ、例えば特開2003-049175号に記載の方法を用いることができる。

[0035] 上記水素化脱芳香族処理においては、前述の水素化精製処理を実施した精製油から、潤滑油基材を得る目的で一塔乃至複数塔の反応塔で行われる。水素化脱芳香族処理の好ましい反応条件は、反応温度300～450℃、より好ましくは380～420℃、水素分圧10～25MPa(G)、より好ましくは15～23MPa(G)、水素／油比200～2,000Nm³/kl、LHSV(液時空間速度)0.1～20hr⁻¹、より好ましくは0.2～2hr⁻¹である。反応温度、水素分圧、水素／油比は上記範囲を下回ると反応効率が低下しやすく、上記範囲を上回ると経済性が低下しやすくなる。また、LHSVは上記範囲を下回ると経済性が低下しやすく、上記範囲を上回ると反応効率が低下しやすくなる。

[0036] 上記の水素化精製処理された油は、常法に従って分離工程に導入され、複数の分離槽で処理することによって気体部分と液体部分に分離される。このうち、気体部分は、硫化水素、アンモニア等を除去してから水素純度向上の処理等を行なった後に、新しい供給ガスと一緒にした後、反応工程に再循環される。分離工程で得られた液体部分は、ストリッパーと呼ばれる常圧分離塔に導入され、脱硫処理に付随する硫化水素を取り除く他、精製油中から軽質な留分を分離する。

[0037] 本発明の炭化水素油の水素化精製方法を使用した例を、図1～図4に示す。図1は常圧残油や減圧残油の直接脱硫装置に軽質炭化水素油を混合通油する方法(方法1)を示す。図2は方法1による精製方法において、軽質炭化水素油をクエン

チ油としてさらに使用する方法(方法2)を示す。図3は常圧残油や減圧残油の水素化分解装置に軽質炭化水素油を混合通油する方法(方法3)を示す。図4は減圧軽油の水素化分解装置に軽質炭化水素油を混合通油する方法(方法4)を示す。ここで、ボトムリサイクル油は必須ではない。当該方法は水素化分解工程を除くと、そのまま、減圧軽油脱硫装置いわゆる間接脱硫装置に軽質炭化水素油を混合通油するケースに適用出来る。

実施例

[0038] 本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

[0039] 原料油として用いた重質炭化水素油の性状を第1表に、その他の炭化水素油(混合用油)の性状を第2表および第3表に示す。なお、表中の測定値は以下の測定法により求めた。

(第1表および第2表)

密度:JIS K2249

硫黄分:JIS K2541

窒素分:JIS K2609

バナジウム分:JPI 5S-10, 11

ニッケル分:JPI 5S-10, 11

残留炭素分:JIS K2270

動粘度:JIS K2283

(第3表)

比重:ASTM D2598

動粘度:JIS K2283

蒸気圧:ASTM D1267

[0040] [表1]

第1表

		重質炭化水素油 A	重質炭化水素油 B	重質炭化水素油 C
		アラビアンヘビー 常圧残油	アラビアンヘビー 減圧軽油	アラビアンヘビー 減圧軽油
密度	(g/ml)	0.9873	0.9171	1.0409
硫黄分	(wt%)	4.41	2.94	5.54
窒素分	(wtppm)	2500	740	3760
バナジウム分	(wtppm)	84	0.5	152
ニッケル分	(wtppm)	27	0.5	50
n-ヘプタン不溶解分	(wt%)	7.89	-	-
残留炭素分	(wt%)	14.1	0.33	25.2
蒸留性状(°C)	IBP	340	348	479
	5%	362	360	527
	10%	380	370	548
	20%	418	388	576
	30%	457	406	601
	40%	499	425	630
	50%	543	442	661
	60%	589	460	688
	70%	648	478	-
	80%	-	498	-
90%	-	522	-	

[0041] [表2]

第2表

		混合用油A	混合用油B	混合用油C	混合用油D	混合用油E
		アラビアンヘビー 直留灯油	アラビアンヘビー 直留軽質軽油	アラビアンヘビー 脱硫軽油	R-FCC 装置 軽質サイクル油	ディレード コーカー装置 コーカー軽油
密度	(g/ml)	0.7922	0.8554	0.8339	0.9370	0.8496
硫黄分	(wtppm)	2410	13000	10	22000	22300
窒素分	(wtppm)	1>	120	1>	830	440
動粘度	(mm ² /s, 30°C)	1.358	6.393	4.858	4.377	4.618
1環芳香族	(vol%)	16.7	14	16.9	21.2	19
2環芳香族	(vol%)	0.9	9.7	2	38.1	22
3環芳香族	(vol%)	0.1>	2.5	0.1	11.5	4
蒸留性状(°C)	IBP	125	200	138	203	125
	5%	160	247	215	234	160
	10%	167	265	238	243	175
	20%	176	281	262	256	198
	30%	185	293	279	264	218
	40%	195	304	290	273	236
	50%	201	313	300	284	252
	60%	210	323	311	297	267
	70%	218	334	322	311	283
	80%	224	346	336	328	298
	90%	234	363	354	348	314
	95%	238	378	370	362	323
97%	240	380	376	365	330	
	EP	248	385	380	370	354

[0042] [表3]

第3表

		混合用油F
		直留n-ブタン
比重	(60/60 F)	0.5847
動粘度	(mm ² /s, 20°C)	0.299
蒸気圧	(kg/cm ² , 37.8°C)	3.9
平均分子量	-	58

[0043] 水素化精製処理に使用した触媒の性状を第4表に示す。なお、水素化脱硫触媒(触媒B)のアルミナ-ポリア担体および水素化分解触媒(触媒C)の鉄含有スチーミングゼオライトはそれぞれ特開平06-319994号公報の実施例1、特開平02-289419号公報の実施例1により調製した。

[0044] [表4]

第4表

		触媒A	触媒B	触媒C
		水素化脱金属触媒	水素化脱硫触媒	水素化分解触媒
担体 (wt%対担体)	アルミナ	100	90	35
	ポリア	-	10	-
	鉄含有アルミノシリケート	-	-	65
活性金属 (wt%対触媒)	酸化ニッケル	2.3	-	-
	酸化モリブデン	8.3	14	10
	酸化コバルト	-	3.7	4
物性	比表面積 (m ² /g)	143	228	445
	細孔容積 (ml/g)	0.76	0.71	0.62
	平均細孔径 (Å)	190	124	158

[0045] [実施例1]

第5表に示すように、触媒A25mlと触媒B75mlをこの順序で反応管に充填して水素化精製反応を行った。当該反応において、第1表に示すアラビアンヘビー常圧残油(重質炭化水素油A)をLHSV0.21h⁻¹で供給するとともに、第2表に示すアラビアンヘビー直留灯油(混合用油A)を供給し、全体のLHSVを0.315h⁻¹に調整した。また、水素分圧13.2MPa(G)、水素/油比800Nm³/kl、反応温度は380°Cを維持した。なお、水素は前記反応温度の昇温後、反応管に通油する前の段階で混合した。1,500時間通油して活性を安定させた後、精製油を得た。この精製油を15段蒸留装置によりASTM D2892-84に規定された方法により分留し、各フラクションを得た。精製油中の沸点343°C以上の常圧残油(343°C+留分と表すことがある。)中の分解率、硫黄分、メタル分を第5表に示す。

[0046] [実施例2~10]

使用した原料油および反応条件を第5表に記載のように変更した点以外は実施例1と同様にして水素化精製処理を行った。なお、実施例10において、反応温度は水素化脱金属ゾーンと水素化脱硫ゾーンを380°Cに、水素化分解ゾーンを400°Cに調整した。

[0047] [比較例1~5]

使用した炭化水素油および反応条件を第6表に記載のように変更した点以外は実施例1と同様にして水素化精製処理を行った。なお、比較例5において、反応温度は

水素化脱金属ゾーンと水素化脱硫ゾーンを380°Cに、水素化分解ゾーンを400°Cに調整した。

[0048] [表5]

第5表

		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
原料油	重質油	A	A	A	A	A	A	A	C	B	A
	混合用油	A	B	B	B	C	D	E	B	B	B
反応条件	触媒	A25ml B75ml	A25ml B75ml	A25ml B75ml	A25ml B75ml	A25ml B75ml	A25ml B75ml	A25ml B75ml	A25ml B75ml	A25ml B75ml	A25ml C33ml B42ml
	反応温度(°C) (水素化分解ゾーン)	380	380	380	380	380	380	380	380	380	380 (400)
	水素分圧 (MPaG)	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2
	H ₂ /油比 (Nm ³ /kl)	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800
	原料油全体のLHSV (hr ⁻¹)	0.315	0.287	0.364	0.519	0.296	0.297	0.305	0.315	0.287	0.287
	原料油中の343°C+留分含有量 (vol%)	66.2	72.6	57.3	47.9	70.4	70.2	68.4	66.2	72.6	72.6
	343°C+留分のLHSV (hr ⁻¹)	0.209	0.209	0.209	0.209	0.209	0.209	0.209	0.209	0.209	0.209
生成油の評価 (343°C+留分に関して)	分解率 (容量基準%)	16.5	16.4	18.2	20.4	16.4	16.5	16.5	6.8	16.5	46.5
	硫黄分 (wt%)	0.38	0.40	0.35	0.30	0.41	0.40	0.40	1.00	0.19	0.91
	メタル分(V+Ni) (wtppm)	30.6	31.6	27.3	23.1	32.0	31.9	31.9	36.0	0.1>	26.2
	脱硫酸率 (wt%)	91.3	91.0	92.1	93.3	90.8	90.9	90.9	81.9	93.5	79.4
	脱硫反応速度定数 (二次反応) (hr ⁻¹)	49.6	47.8	55.1	65.8	46.7	47.2	47.2	17.1	101.5	18.2
	反応塔入口液相中の水素含有量 (wt%)	0.108	0.113	0.130	0.157	0.114	0.115	0.113	0.087	0.175	0.113
	反応塔出口液相中の水素含有量 (wt%)	0.186	0.172	0.195	0.229	0.167	0.166	0.168	0.175	0.187	0.172
Pro/IIIによる計算値	水素含有量(入口と出口平均値) (wt%)	0.147	0.143	0.163	0.193	0.140	0.141	0.141	0.131	0.181	0.143

[0049] [表6]

第6表

		比較例				
		1	2	3	4	5
原料油	重質油	A	A	C	B	A
	混合用油	-	F	-	-	-
反応条件	触媒	A25ml B75ml	A25ml B75ml	A25ml B75ml	A25ml B75ml	A25ml C33ml B42ml
	反応温度(°C) (水素化分解ゾーン)	380	380	380	380	380 (400)
	水素分圧 (MPa G)	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2
	H ₂ /油比 (Nm ³ /kl)	800	800	800	800	800
	原料油全体のLHSV (hr ⁻¹)	0.210	0.315	0.209	0.209	0.210
	原料油中の343°C+留分含有量 (vol%)	99.3	66.2	100.0	100.0	99.3
	343°C+留分のLHSV (hr ⁻¹)	0.209	0.209	0.209	0.209	0.209
	分解率 (容量基準%)	14.4	14.0	3.8	15.0	42.1
	硫黄分 (wt%)	0.48	0.50	1.82	0.22	1.08
	メタル分(V+Ni) (wtppm)	38.1	39.0	75.0	0.1>	32.0
生成油の評価 (343°C+留分に関して)	脱硫率 (wt%)	89.1	88.7	67.1	92.5	75.5
	脱硫反応速度定数 (二次反応) (hr ⁻¹)	38.6	37.1	7.7	87.7	14.6
	反応塔入口液相中の水素含有量 (wt%)	0.090	0.087	0.060	0.152	0.090
Pro/IIIによる計算値	反応塔出口液相中の水素含有量 (wt%)	0.142	0.138	0.061	0.164	0.143
	水素含有量(入口と出口平均値) (wt%)	0.116	0.113	0.061	0.158	0.117

[0050] 第5表および第6表における、343°C+留分のLHSVとは、実験に於ける原料油の液空時速度(LHSV)に原料油中の343°C+留分の容量基準含有量を掛け合わせたもので、反応塔に供給した343°C+留分の実質のLHSVを示す。また、本発明は

単なる希釈効果により水素化精製処理の効率化を図るものではなく、溶存水素濃度増加効果により重質油留分の水素化精製処理の効率化を図るものであるため、評価においては、精製油中の沸点が343°C以上の留分に含まれる硫黄分等に注目した。343°C+留分の脱硫率は以下の計算式により求めた。

$$\begin{aligned} & 343^\circ\text{C} + \text{留分の脱硫率}(\%) \\ & = (\text{原料油}343^\circ\text{C} + \text{留分の硫黄分} - \text{精製油}343^\circ\text{C} + \text{留分の硫黄分}) / \text{原料油}343^\circ\text{C} \\ & \quad + \text{留分の硫黄分} \times 100 \end{aligned}$$

[0051] また、脱硫反応を反応次数2次であると仮定して、次式により、見掛けの反応速度定数を求めた。

$$\begin{aligned} & \text{見掛けの反応速度定数} \\ & = (343^\circ\text{C} + \text{留分のLHSV}) / (\text{原料油}343^\circ\text{C} + \text{留分の硫黄分}\% / 100) \times (343^\circ\text{C} \\ & \quad + \text{留分の脱硫率}\% / 100) / (1 - (343^\circ\text{C} + \text{留分の脱硫率}\% / 100)) \end{aligned}$$

[0052] 反応塔の入口と出口における気相、液相の組成は、前述の通りPro/II(ver6.01)(インベンシスシステムインコーポレート社製プロセスシミュレータ)を用いて推算した。

推算結果を第5表および第6表に示す。

[0053] [表7]

第7表

	実施例										比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
反応塔液相中の水素含有量(入口と出口平均値)	0.147	0.143	0.163	0.193	0.140	0.141	0.141	0.131	0.181	0.143	0.116	0.113	0.061	0.158	0.117
脱硫反応速度定数(二次反応)	49.6	47.8	55.1	65.8	46.7	47.2	47.2	17.1	101.5	18.2	38.6	37.1	7.7	87.7	14.6
原料油全体のLHSV	0.315	0.287	0.364	0.519	0.296	0.297	0.305	0.315	0.287	0.287	0.210	0.315	0.209	0.209	0.210
対応する比較例番号	1	1	1	1	1	1	1	3	4	5	-	1	-	-	-
反応塔液相中の水素含有量比(≒実施例/比較例)	1.28	1.23	1.41	1.66	1.21	1.22	1.22	2.15	1.15	1.22	-	0.97	-	-	-
反応速度定数比(≒実施例/比較例)	1.28	1.25	1.43	1.70	1.21	1.22	1.22	2.23	1.15	1.25	-	0.96	-	-	-
LHSV比(≒実施例/比較例)	1.50	1.37	1.73	2.47	1.41	1.41	1.45	1.51	1.37	1.37	-	1.50	-	-	-

[0054] 実施例および比較例の結果を第7表にまとめた。

実施例1は、比較例1に比べて、反応塔液相中の水素含有量は28%高くなっている。また、実際のLHSVは1.5倍になっているために、不利な条件であるにも関わらず、343°C+留分の反応速度が向上している。したがって、より効率的な水素化精製処理が達成されている。また、実施例と比較例の比から、反応塔液相中の水素含有量は343°C+留分の反応速度と相関していることが分かる。また、同様の傾向は実施例2~10においても見られる。

一方、溶存水素濃度増加効果を有しない直留n-ブタンを使用した比較例2においては効率的な水素化精製処理ができていない。

産業上の利用可能性

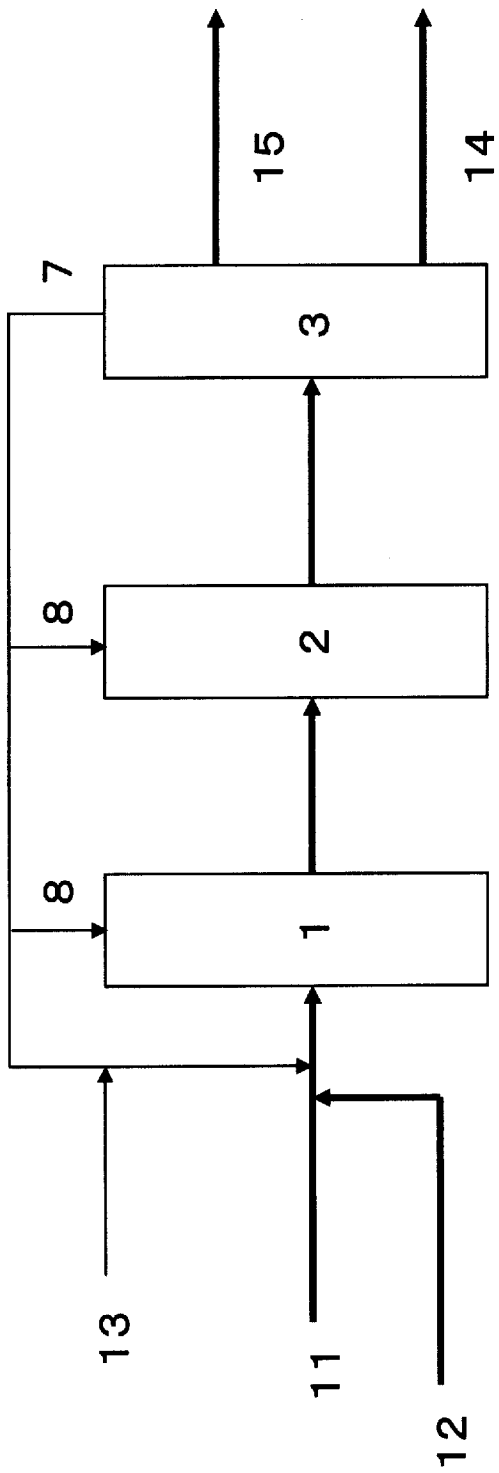
[0055] 本発明によれば、重質油を含む炭化水素油の水素化精製処理において、重質油の水素化精製の効率を向上することができ、精製油の増産、高品質精製油の製造および水素化精製条件のマイルド化を達成することができる、炭化水素油の水素化精製方法が提供される。当該水素化精製方法により原油の精製処理全体における省エネルギー化を図ることができる。

請求の範囲

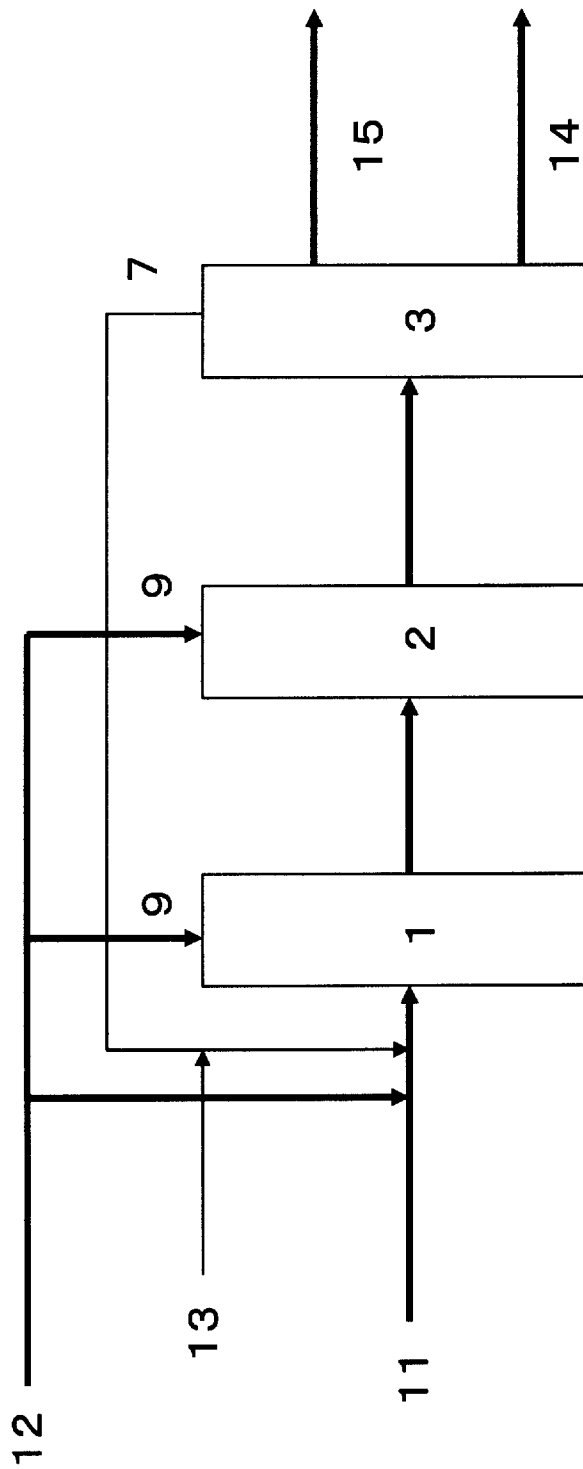
- [1] 炭化水素油を水素化精製する方法であって、水素化精製の原料として、重質炭化水素油と溶存水素濃度増加効果を有する炭化水素油との混合物を用い、当該混合物に水素を混合した後、水素化精製を行う反応塔に通油することを特徴とする炭化水素油の水素化精製方法。
- [2] 重質炭化水素油と溶存水素濃度増加効果を有する炭化水素油との混合物中の溶存水素濃度が、当該重質炭化水素油に溶存しうる水素濃度の1.1倍以上であることを特徴とする請求項1に記載の炭化水素油の水素化精製方法。
- [3] 重質炭化水素油が、減圧残油、減圧軽油、常圧残油、抜頭原油、原油、脱れき油、石炭液化油、オイルサンド油およびオイルシェール油から選ばれる一種又は二種以上の組み合わせである請求項1に記載の炭化水素油の水素化精製方法。
- [4] 溶存水素濃度増加効果を有する炭化水素油が、反応塔内の条件下でその全量または一部が液相中に存在するものである請求項1に記載の炭化水素油の水素化精製方法。
- [5] 溶存水素濃度増加効果を、反応塔内の水素の気液平衡を基に推算することを特徴とする請求項1に記載の炭化水素油の水素化精製方法。
- [6] 溶存水素濃度増加効果を有する炭化水素油を、さらに、反応塔内にクエンチ油として供給することを特徴とする請求項1に記載の炭化水素油の水素化精製方法。
- [7] 溶存水素濃度増加効果を有する炭化水素油が、直留灯油留分、直留軽質軽油留分、直留重質軽油留分、FCC装置から得られる分解油およびコーカ装置から得られる熱分解油から選ばれる一種又は二種以上の組合せである請求項1に記載の炭化水素油の水素化精製方法。
- [8] 水素化精製が、水素化脱金属処理、水素化脱硫処理、水素化分解処理、水素化脱窒素処理および水素化脱芳香族処理から選ばれる一種または二種以上の処理である請求項1に記載の炭化水素油の水素化精製方法。
- [9] 水素化精製の条件が、反応温度300～450℃、水素分圧5.1～25.3MPa(G)、水素／油比200～2000Nm³/kl、LHSV0.05～10h⁻¹である請求項1に記載の炭化水素油の水素化精製方法。

- [10] 水素化精製の条件が、反応温度330～430℃、水素分圧10.1～20.3MPa(G)、水素／油比500～1000Nm³/kl、LHSV0.1～1.0h⁻¹である請求項1に記載の炭化水素油の水素化精製方法。

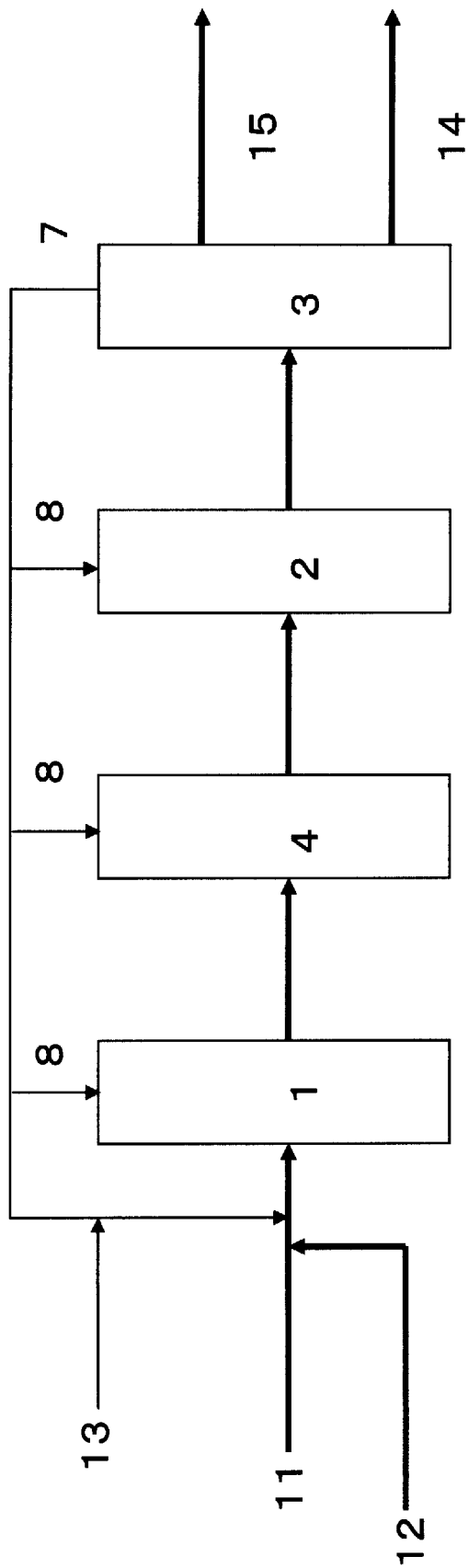
[図1]



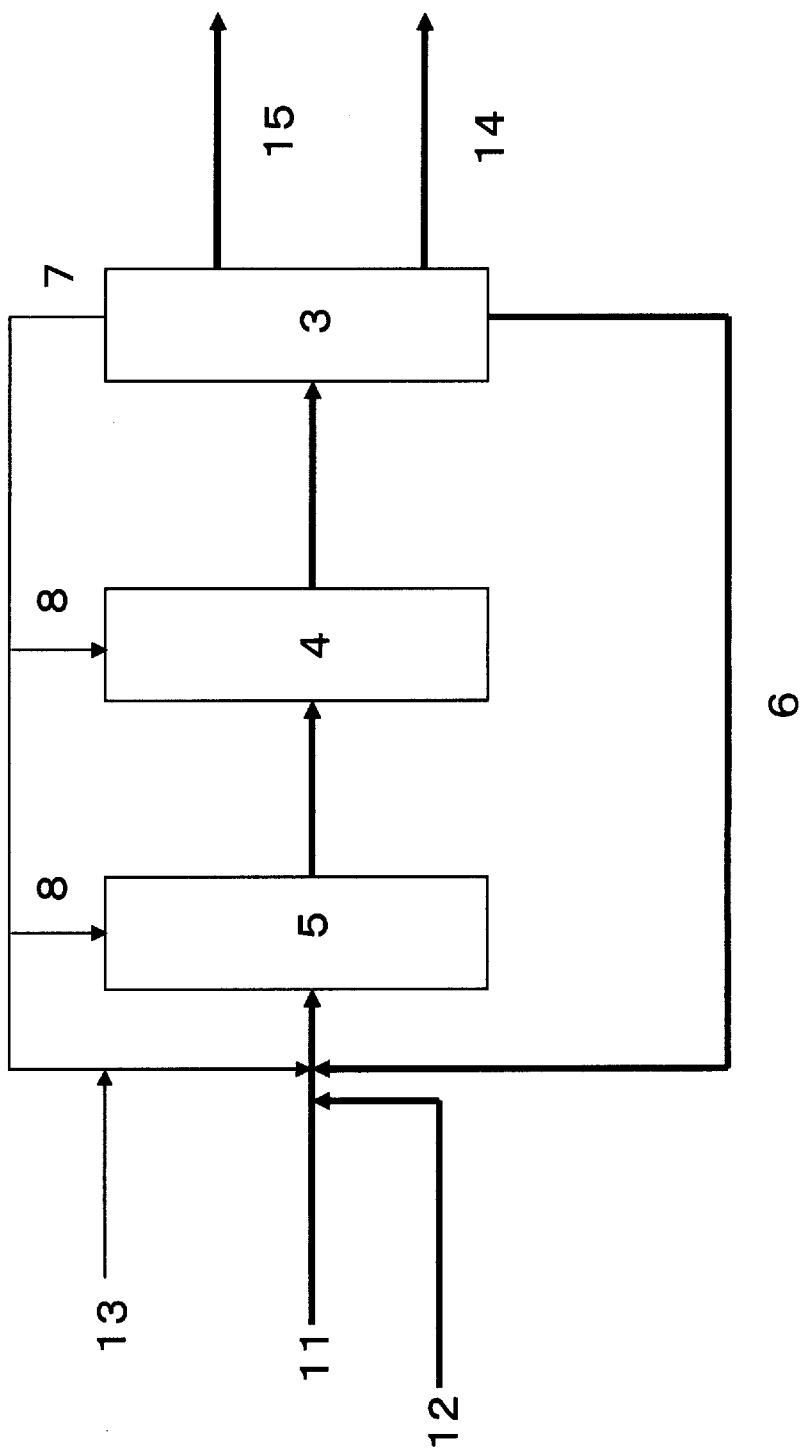
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/061644

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C10G45/00(2006.01) i, C10G45/02(2006.01) i, C10G45/44(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)
C10G1/00-75/04

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-506473 A (Process Dynamics, Inc.), 26 February, 2002 (26.02.02), Claims; page 6, lines 22 to 26; page 7, lines 10 to 15; examples 1 to 24 & US 6123835 A & US 6881326 B2 & US 6428686 B1 & US 2005/0082202 A1 & US 2006/0144756 A1 & EP 993498 A & EP 1394237 A1 & EP 1861480 A1 & WO 1998/059019 A1 & WO 2006/102534 A2 & DE 69825590 E & DE 69825590 T2 & AU 8163998 A & BR 9810061 A & AU 755160 B	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 29 September, 2008 (29.09.08)	Date of mailing of the international search report 14 October, 2008 (14.10.08)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/061644

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1232173 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.), 19 May, 1971 (19.05.71), All references (Family: none)	1-10
A	JP 61-62591 A (Nippon Oil Co., Ltd.), 31 March, 1986 (31.03.86), Claims & US 4640765 A & EP 176795 A2 & DE 3583274 D & CA 1269631 A	1-10
A	US 4363716 A (M.I.Greene et al.), 14 December, 1982 (14.12.82), Claims; Fig. 1 & DE 3207069 A & FR 2500469 A & CA 1173774 A	1-10
A	JP 4-239094 A (Mobil Oil Corp.), 26 August, 1992 (26.08.92), Claims & EP 462823 A1 & DE 69101670 C & AU 7727991 A & AU 644166 B & CA 2043403 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C10G45/00(2006.01)i, C10G45/02(2006.01)i, C10G45/44(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 (IPC))
 Int.Cl. C10G1/00-75/04

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	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-506473 A (プロセス・ダイナミクス・インコーポレーテッド) 2002.02.26, 特許請求の範囲、第6頁第22-26行、第7頁第10-15行、実施例1-24 &US 6123835 A &US 6881326 B2 &US 6428686 B1 &US 2005/0082202 A1 &US 2006/0144756 A1 &EP 993498 A &EP 1394237 A1 &EP 1861480 A1 &WO 1998/059019 A1 &WO 2006/102534 A2 &DE 69825590 E &DE 69825590 T2 &AU 8163998 A &BR 9810061 A &AU 755160 B	1-10

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	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 29.09.2008	国際調査報告の発送日 14.10.2008
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) 澤村 茂実 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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	GB 1232173 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N. V.) 1971. 05. 19, 全文献 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 61-62591 A (日本石油株式会社) 1986. 03. 31, 特許請求の範囲 &US 4640765 A &EP 176795 A2 &DE 3583274 D & CA 1269631 A	1-10
A	US 4363716 A (M. I. Greene 他 1 名) 1982. 12. 14, claim, Fig. 1 &DE 3207069 A &FR 2500469 A & CA 1173774 A	1-10
A	JP 4-239094 A (モービル・オイル・コーポレイション) 1992. 08. 26, 特許請求の範囲 &EP 462823 A1 &DE 69101670 C &AU 7727991 A &AU 644166 B &CA 2043403 A	1-10