

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 9 月 16 日 (16.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/078889 A1

- (51) 国際特許分類: **C10G 47/20**, (YOSHITA, Mitsuru) [JP/JP]; 〒2990107 千葉県市原市姉崎海岸26番地 Chiba (JP).
65/12, B01J 27/19, 23/882
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/002524 (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).
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 2 日 (02.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (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, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (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, 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, HU, IE, IT, LU, MC,
- (30) 優先権データ:
特願2003-056733 2003 年 3 月 4 日 (04.03.2003) 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): 由田 充

[続葉有]

(54) Title: CATALYTIC HYDROREFINING PROCESS FOR CRUDE OIL

(54) 発明の名称: 原油の接触水素化処理方法

(57) Abstract: A catalytic hydrorefining process for untreated crude oil or crude oil freed from naphtha and lighter fractions which comprises subjecting collectively untreated crude oil or crude oil freed from naphtha and lighter fractions to catalytic hydrorefining comprising hydrodemetallization, hydrocracking and hydrodesulfurization, characterized by using as the hydrocracking catalyst a catalyst which comprises a carrier made of a composite consisting of zeolite and ultrafine particles of a titanium-group metal oxide applied on the surfaces of mesopores of the zeolite and at least one member selected from among Group 6, 8, 9 and 10 metals of the periodic table which is supported on the carrier.

(57) 要約:

原油、又はナフサ留分及びそれより軽質な留分を除いた原油を一括して水素化脱金属処理工程、水素化分解処理工程及び水素化脱硫処理工程を含む工程で接触水素化処理するにあたり、水素化分解処理触媒として、メソポア表面にチタン族金属酸化物の超微粒子を複合化させたゼオライトからなる触媒担体に周期律表第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た触媒を使用することを特徴とする原油、又はナフサ留分及びそれより軽質な留分を除いた原油の接触水素化処理方法。



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

原油の接触水素化処理方法

技術分野

本発明は、原油、又はナフサ留分及びそれより軽質な留分を除いた原油の接触水素化処理方法及びその生成油から超低硫黄灯軽油を製造する方法に関する。

背景技術

従来の石油精製工業においては、一般に原油を常圧蒸留して各留分に分離したのち、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。これに対して、効率的な原油処理を目指して、原油のまま一括脱硫する方法〔Chemical Eng. Progress, Vol. 67(8), P. 57(1971)〕やナフサ留分を除いた原油を一括脱硫する方法(特開平3-294390号公報)等が提案されている。これらの方法によれば、石油精製設備を簡素にしつつ、運転変動費も削減することは可能であるが、反面生成油中の各留分毎の品質、特に軽油留分の硫黄分は、50～150ppm程度であり、昨今の地球環境問題に端を発した石油製品の品質に対する規制強化には不十分であることがわかってきた。

本発明者らも、これまで、重質油を水素化分解しつつ高品質な灯軽油留分を得る方法(特開平6-98270号公報)や原油またはナフサ留分を除いた原油を水素化処理するための触媒の組合せによって灯軽油留分の品質を向上する方法(特開平7-268361号公報)、気液分離後の気相留分を更に水素化する方法(特開2000-136391号公報、図7、8参照)を提案してきた。

ところが、石油留分の品質の規制強化は、上述の如く予想以上に急速に進みつつあり、硫黄分を例にとると、軽油の硫黄分は現状 350 ppm であるが、西暦 2004 年には 50 ppm となり、その後は 10 ppm 以下まで低減する必要がある。しかし、本発明者らの提案した従来の方法では、運転条件等を工夫しても軽油の硫黄分は 50 ppm 程度にしか低減できず、10 ppm 以下の超低硫黄軽油を製造することは困難であるのが現状である。

発明の開示

本発明は、上記状況下でなされたもので、従来の原油の精製処理方法を改善するために、原油、又はナフサ留分及びそれより軽質な留分を除いた原油を一括して接触水素化処理を行なうにあたり、得られる生成油中の灯軽油の品質を大幅に向上させ、硫黄含有量 10 ppm 未満の超低硫黄灯軽油を生産できるような接触水素化処理方法及びその生成油から超低硫黄灯軽油を得る方法を提供することを目的とするものである。

本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、原油、又はナフサ留分及びそれより軽質な留分を除いた原油を一括して水素化脱金属処理工程、水素化分解処理工程及び水素化脱硫処理工程を含む工程で接触水素化処理するにあたり、水素化分解処理触媒として、メソポア内表面にチタン族金属酸化物の超微粒子を複合化させたゼオライトからなる触媒担体に周期律表第 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た触媒を使用することにより、上記本発明の目的を効果的に達成しうることを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の要旨は下記のとおりである。

1. 原油、又はナフサ留分及びそれより軽質な留分を除いた原油を一括して水素化脱金属処理し、次いで、水素化分解処理し、次いで、水素化脱硫

処理する原油又はナフサ留分を除いた原油の接触水素化処理方法において、水素化分解処理触媒として、メソポア内表面にチタン族金属酸化物の超微粒子を複合化させたゼオライトからなる触媒担体に周期律表第 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た触媒を使用することを特徴とする原油、又はナフサ留分及びそれより軽質な留分を除いた原油の接触水素化処理方法。

2. 原油、又はナフサ留分及びそれより軽質な留分を除いた原油を一括して水素化脱金属処理し、次いで、水素化脱硫処理し、次いで、水素化分解処理する原油又はナフサ留分を除いた原油の接触水素化処理方法において、水素化分解処理触媒として、メソポア内表面にチタン族金属酸化物の超微粒子を複合化させたゼオライトからなる触媒担体に周期律表第 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た触媒を使用することを特徴とする原油、又はナフサ留分及びそれより軽質な留分を除いた原油の接触水素化処理方法。

3. 原油、又はナフサ留分及びそれより軽質な留分を除いた原油を一括して水素化脱金属処理し、次いで、水素化脱硫処理し、次いで、水素化分解処理し、さらに水素化脱硫する原油又はナフサ留分を除いた原油の接触水素化処理方法において、水素化分解処理触媒として、メソポア内表面にチタン族金属酸化物の超微粒子を複合化させたゼオライトからなる触媒担体に周期律表第 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た触媒を使用することを特徴とする原油、又はナフサ留分及びそれより軽質な留分を除いた原油の接触水素化処理方法。

4. 前記触媒担体のゼオライト中に含まれるアルミニウムとケイ素との原子比 $[Al] / [Si]$ が 0.01～0.1 の範囲にあるものである上記 1～3 のいずれかに記載の原油、又はナフサ留分及びそれより軽質な留分を除いた原油の接触水素化処理方法。

5. 上記 1 ～ 4 のいずれかの方法で生成した生成油を蒸留して超低硫黄灯油を製造する方法。

6. 上記 1 ～ 4 のいずれかの方法で生成した生成油を蒸留して超低硫黄軽油を製造する方法。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明の実施態様（ケース 1、実施例 1）の概略フロー図である。

図 2 は本発明の実施態様（ケース 2、実施例 2）の概略フロー図である。

図 3 は本発明の実施態様（ケース 3、実施例 3）の概略フロー図である。

図 4 は本発明の実施態様（ケース 4、実施例 4）の概略フロー図である。

図 5 は本発明の実施態様（ケース 5、実施例 5）の概略フロー図である。

図 6 は本発明の実施態様（ケース 6、実施例 6）の概略フロー図である。

図 7 は本発明の従来技術の概略フロー図である（比較例 1）。

図 8 は本発明の従来技術の概略フロー図である（比較例 2）。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明について詳細に説明する。本発明の実施態様の概略フロー図（ケース 1 ～ 6）を図 1 ～ 6 に示した。本発明を纏めて表現すると、「原油、又はナフサ留分及びそれより軽質な留分（以下、ナフサ留分等ということもある。）を除いた原油を一括して水素化脱金属処理工程、水素化分解処理工程及び水素化脱硫処理工程を含む工程で接触水素化処理するにあたり、水素化分解処理触媒として、メソポア内表面にチタン族金属酸化物の超微粒子を複合化させたゼオライトからなる触媒担体に周期律表第 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た触媒を使用することを特徴とする原油又はナフサ留分等を除いた原油（以下、抜頭原油ということもある。）の接触水素化処理方法。」という

ことになる。以下に、各工程等について詳細に説明する。

(1) 原料油

① 本発明における原油には、石油系の原油だけではなく、石油系以外の原油も含まれる。石油系以外の原油としては、石炭液化油、タールサンド油、オイルサンド油、オイルシェール油、オリノコタール等、あるいはこれらから得られる合成原油などが挙げられる。また、石油系原油と石油系以外の原油との混合原油も原料油として使用できる。

② 石油系原油であって、アスファルテン分を1質量%以上、V, Niを10重量ppm以上、硫黄分を0.1質量%以上の三つの条件のうち少なくとも一つの条件を満足するものが、水素化処理の経済的効果の上で最も好ましい。

(2) 前処理

① 原料原油は、予備蒸留塔の汚れ防止や反応塔での詰まり防止の観点から脱塩処理することが好ましい。

② 脱塩処理方法としては、当業者で一般的に行われている化学的脱塩、ペトレコ電気脱塩法、ハウ・ベイカー電気脱塩法等が挙げられる。

(3) ナフサ留分等分離工程1 (予備蒸留塔)

① 脱塩処理された原油10は必要に応じてナフサ留分等15を除くことが有利な場合がある。例えば、本発明の方法による生成油を、次の工程で常圧蒸留してナフサ留分等を分離後、接触改質するような場合である。この場合にはナフサ留分等中の硫黄分は0.5質量ppm程度まで脱硫する必要があり、本発明における接触水素化処理では、ナフサ留分等をそこまでの脱硫することは困難であるため、図2に示すように予備蒸留塔で除く方が有利である。

② ナフサ留分等15を除く方法としては、一般的なプレフラッシュドラムまたはプレフラッシュカラムを使えば良い。運転温度は150～300

℃、圧力は0.2～1 MPaの範囲で分離することが好ましい。

③ 分離するナフサ留分等の沸点は、初留点は原料の原油により決定され、終点は125～174℃の範囲が好ましい。終点が125℃未満の場合は後段の接触水素化処理において水素分圧が低下するため反応速度が低下する可能性がある。終点が174℃を超えると、生成油中の灯油留分の硫黄分が増加して規格外となる恐れがある。

(4) 水素化脱金属工程2

① 原油10または抜頭原油16は、加圧昇温され水素と共に第1段の水素化脱金属工程2にて一括水素化脱金属処理する。この工程は、一塔又は複数塔の反応塔からなる。

② この水素化脱金属工程に使用される触媒としては、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性無機酸化物、酸性担体、天然鉱物等に周期律表第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、触媒全量に基づき、酸化物として3～30質量%程度担持させてなる平均細孔径100 Å以上の触媒が用いられ、商業的に入手可能な水素化脱金属触媒でもよい。水素化脱金属触媒の必要量は、処理期間中の原料油中に含まれる累積金属量の10～80容量%とするのが好適である。

③ 水素化脱金属工程の処理条件としては、反応温度300～450℃、水素分圧3～20 MPa (G)、水素/油比200～2,000 Nm³/kl、LHSV (液時空間速度) 0.1～10 hr⁻¹、好ましくは反応温度330～410℃、水素分圧10～18 MPa、水素/油比400～800 Nm³/kl、LHSV 0.3～5 hr⁻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、上記範囲を上回ると経済性が低下することがあるためである。また、LHSVは逆に上記範囲を下回ると経済性が低下し、上記範囲を上回ると

反応効率が低下することがある。

(5) 水素化分解工程 3

① 一括水素化脱金属処理された油（ケース 1、2）あるいは一括水素化脱硫された油（ケース 3～6）は、次に水素化分解工程で一括水素化分解処理される。この工程は、一塔又は複数塔の反応塔からなる。

② この水素化分解工程に使用される触媒として、メソポア内表面にチタン族金属酸化物超微粒子を複合化させたゼオライトからなる触媒担体（以下、修飾ゼオライトということもある。）に周期律表第 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たものを使用するのが本発明の特徴である。上記触媒担体として、メソポア内表面にチタン族金属酸化物超微粒子を複合化させたゼオライトからなり、該ゼオライト中に含まれるアルミニウムとケイ素との原子比 $[Al]/[Si]$ が、好ましくは 0.01～0.1、より好ましくは 0.03～0.08 の範囲にある修飾ゼオライトを用いるものである。前記チタン族金属酸化物には、チタニア及びジルコニアが包含される。また、ゼオライトのメソポア内表面に複合化されているチタン族金属酸化物超微粒子のサイズは、反応物質の拡散速度に影響を与えない程度の粒径であるのが好ましく、5～10 nm の範囲でほぼ均一であるのが好ましい。チタン族金属酸化物の含有量は、触媒担体中、1～10 質量%、好ましくは 3～7 質量%である。

前記ゼオライト系触媒担体の製造原料としては、プロトン交換型ゼオライトが用いられる。このゼオライトにおいて、それに含まれるアルミニウムとケイ素との原子比 $[Al]/[Si]$ は、0.01～0.35、好ましくは 0.1～0.33 である。また、そのメソポア（細孔直径 5 nm～30 nm の細孔）の割合は、全細孔容積の 10% 以上、好ましくは 15% 以上である。その上限値は、特に制約されないが、通常、30% 程度である。ゼオライトの平均一次粒径は、特に制約されないが、通常、0.1～

1 μm 、好ましくは0.2～0.5 μm である。本発明の触媒担体を製造するには、前記原料ゼオライトにチタン族金属塩(硫酸塩やハロゲン化物等の水溶性塩)の水溶液を接触させる。この場合、水溶液中のチタン族金属(以下、単に金属とも言う。)塩の濃度は、0.02～0.1モル/リットル、好ましくは0.05～0.1モル/リットルである。水溶液のpHは0.8～2、好ましくは1.0～1.9に調節する。接触温度は25～80℃程度である。前記した条件下でのゼオライトと金属塩水溶液との接触においては、ゼオライト(ケイ酸アルミニウム)表面のアルミニウムと強酸との間で脱アルミニウム反応が起り、この反応を伴いながら、超微粒子状の金属水酸化物がゼオライトのメソポア内表面に析出する。この場合の脱アルミニウム量は、所定の $[Al]/[Si]$ 比が得られるように調節する。このためには、接触時間や温度、水溶液のpH等の接触条件を調節すればよい。

次に、前記の原料ゼオライトと金属塩水溶液との接触後、ゼオライトを酸根が、認められない程度まで十分に水洗し、次いで乾燥する。この場合の乾燥は、ゼオライトのメソポア内表面に析出した金属水酸化物超微粒子の凝集化を防止するためにできるだけ低温度で行うのが好ましく、好ましくは25～100℃、好ましくは50℃付近で行うのがよい。乾燥後、ゼオライトを400～600℃、好ましくは450～550℃で焼成する。この場合、焼成雰囲気は特に制約されないが、通常、窒素ガス雰囲気が好ましく用いられるが、空気雰囲気であってもよい。焼成時間は2～4時間、通常3時間程度である。このようにして、本発明の触媒担体を得られるが、この場合、その酸点密度($[Al]/[Si]$ 比)をその用途との関連で適宜調節する。重質油の水素化分解処理用触媒担体として用いる場合には、0.01～0.1の範囲に調節した方が好ましい。0.1を超えると、得られる触媒のアスファルテン分解活性が低くなる上、分解生成

物中のガス成分の割合が多くなる場合がある。一方、 $[Al]/[Si]$ 比が0.01より小さくなると、高沸点油成分（沸点520℃以上の成分）の分解活性が急激に低下するようになる場合がある。

本発明においては、原料油が軽質の場合等は上記の修飾ゼオライトに10～50重量%のアルミナ等を添加して活性を制御しても良い。

本発明で使用する水素化分解処理触媒は、前記触媒担体に対して、水素化活性金属を担持させる。この場合、その水素化活性金属として、周期律表第6、8、9及び10族に属する金属のうち選ばれた少なくとも一種が用いられる。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く、周期律表第8～10族の金属はそれぞれ一種用いてもよく、それぞれ複数種の金属を組合わせても良いが、特に水素化活性が高く、かつ劣化が少ない点からNi-Mo、Co-Mo、Ni-W、Ni-Co-Moの組合せが好適である。

触媒担体に対する水素化活性金属の担持方法としては、含浸法等の従来公知の方法を採用することができる。本発明の水素化処理触媒において、その水素化活性金属の含有量は、金属換算量で、0.1～10質量%、好ましくは1～8質量%であるが、チタン族金属酸化物に対して20質量%以上、好ましくは25～50質量%になるように担持させるのがよい。その触媒の平均細孔径は5～30nm、好ましくは10～25nmである。なお、この場合の平均細孔径は、窒素吸着法（BJH法、測定細孔径：17～3,000Å）により得られたものである。触媒担体に担持された水素活性化金属の形態は、酸化物、硫化物及び／又は金属の形態であるが、ニッケル、コバルト、白金、パラジウム等は、金属状態で高い水素化能を有する。

③ この水素化分解工程における処理条件としては、反応温度300～450℃、水素分圧3～20MPa、水素／油比200～2,000Nm³

／k l、LHSV（液時空間速度） $0.1 \sim 10 \text{ hr}^{-1}$ 、好ましくは反応温度 $360 \sim 420^\circ\text{C}$ 、水素分圧 $10 \sim 18 \text{ MPa (G)}$ 、水素／油比 $400 \sim 800 \text{ Nm}^3/\text{k l}$ 、LHSV $0.2 \sim 2 \text{ hr}^{-1}$ 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、上記範囲を上回ると経済性が低下することがあるためである。また、LHSVは逆に上記範囲を下回ると経済性が低下し、上記範囲を上回ると反応効率が低下する場合がある。

（６）水素化脱硫工程４

① 一括水素化分解処理された油（ケース１、２、５、６）は、また、一括水素化脱金属処理された油（ケース３～６）油は、反応温度制御の必要がある場合には熱交換器により流体温度を低下させる。水素ガスクエンチや油クエンチにより反応温度制御が可能であれば、熱交換器は設置しないでそのまま水素化脱硫工程で一括水素化脱硫処理される。この工程は、一塔又は複数塔の反応塔からなる。

② この水素化脱硫工程に使用される触媒としては、通常为重質油用の水素化脱硫触媒でよい、即ちアルミナ、シリカ、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、触媒全量に基づき、酸化物として３～３０質量％程度担持している平均細孔径 $80 \text{ \AA}$ 以上の触媒などであるが、特開平７－３０５０７７号公報、特開平５－９８２７０号公報に開示されるようなアルミナーリン担体、アルミナーアルカリ土類金属化合物担体、アルミナーチタニア担体、アルミナージルコニア担体、アルミナーボリア担体等から選ばれる担体に周期律表第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してなる触媒であれば、灯油留分の改質効果が高いために好適である。

③ この水素化脱硫工程における処理条件としては、反応温度 $300 \sim 4$

50℃、水素分圧3～20MPa、水素／油比200～2,000Nm³／kl、LHSV（液時空間速度）0.1～10hr⁻¹、好ましくは反応温度300～420℃、水素分圧10～18MPa（G）、水素／油比400～800Nm³／kl、LHSV0.2～2hr⁻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、上記範囲を上回ると経済性が低下する場合があるためである。また、LHSVは逆に上記範囲を下回ると経済性が低下し、上記範囲を上回ると反応効率が低下する場合がある。

（7）分離工程

このように、一括水素化脱金属処理、一括水素化分解処理、一括水素化脱硫処理された油は、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。

（8）ナフサ留分等の再混合工程

前項（3）の予備蒸留塔で原油中のナフサ留分等を除去した場合については、分離したナフサ留分を製品の需要により以下の①又は②の方法で処理する。

- ① ナフサ留分等を回収してそのまま出荷する。
- ② ナフサ留分等を回収して脱硫後、後述の蒸留工程7の供給流体に混合する。

（9）改質原油の製造

この製造装置の立地条件によっては改質原油として出荷した方が有利な場合がある。例えば、産油国の原油出荷設備近傍に立地して、原油出荷設備は整っているが、石油製品出荷設備が無いような場所に設備を設けるよ

うな場合はこれにあたる。このような場合には、生成油をそのままでも良いし、脱硫に付随する硫化水素を取り除く設備、例えば、硫化水素ストリッパー等に導入して、改質原油を得る。生成油を改質原油とする効果としては、既存の原油出荷設備がそのまま使えるほか、大型原油タンカーを使い、大量かつ安価に各製品を輸送できるという効果も挙げられる。

(10) 蒸留工程

上記(9)の立地条件に当てはまらない場合には、分離工程で得られた液体部分は、蒸留工程7に導入され、常法に従って各製品に分留される。この時の分留条件としては、例えば、常圧蒸留においてはナフサ留分71を20～157℃、灯油留分72を157～239℃、軽油留分73を239～343℃、343℃以上を常圧残油とすることによりナフサ、灯油、軽油（硫黄分10ppm未満の超低硫黄軽油）及び常圧残油に分留することができる。また常圧残油は引き続き減圧蒸留して減圧軽油と減圧残油等に分留してもよい。

(11) 反応塔の型式

本発明における、一括水素化脱金属処理、一括水素化分解処理、一括水素化脱硫処理におけ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、スラリー床等を採用できる。

実施例

次に、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何ら限定されるものではない。

原料油として、アラビアンヘビー脱塩原油及びナフサ留分等を除いたアラビアンヘビー脱塩原油（以下、アラビアンヘビー抜頭脱塩原油ともいう。）を用いた。第1表にそれらの性状を示す。また、反応に使用した各工程の触媒を第2表に示す。

第1表 原料油の性状

項 目	アラビアンヘビー 脱塩原油	ナフサ留分等を除去した アラビアンヘビー脱塩原油	除去したナフサ等留分
密度 (g/ml @15°C) [JIS K2249]	0.892	0.924	0.700
硫黄分 (質量%) [JIS K2541]	2.84	3.19	0.026
窒素分 (ppm) [JIS K2609]	1460	1640	1>
V 分 (ppm) [JPI 5S-10]	53.6	56.5	—
N i 分 (ppm) [JPI 5S-11]	17.1	17.9	—
N ヘフタジエン不溶解分 (質量%)	4.59	5.11	—
蒸留性状 [ナフサ: ASTM D3710] [その他: ASTM D5307]			
I B P °C	1	101	22
50%点	423	450	92
E P	—	—	174
得 率 (vol%対原油)	100	85.8	14.2

第2表 触媒の性状

担体	触媒	水素化脱金属 触媒A	水素化分解 触媒B	水素化脱硫 触媒C	水素化分解 触媒D (従来型)
	組成 [質量%対担体]				
担体	アルミナ	97	7	90	35
	ポリマ			10	
	鉄含有アルミノシリケート				65
	シリカ	1.3	84		
	酸化リン	1.7			
触媒	酸化チタン		9		
	Al/Si (原子比)		0.05		
	組成 [質量%対触媒]				
	酸化ニッケル	2.3	10	14	10
	酸化モリブデン	8.3	4	3.7	4
触媒	酸化コバルト				
	比表面積 [m ² /g]	143	114	228	445
	細孔容積 [ml/g]	0.76	0.19	0.71	0.62
触媒	平均細孔径 [Å]	190	160	124	158

なお、水素化分解触媒Bは、特許第3341011号の実施例1-5に記載された方法で調製した担体に、Co、Moを担持した。

〔実施例1〕（原油の一括水素化脱金属、水素化分解、水素化脱硫処理、ケース1の場合で、図1参照）

第2表に示す触媒Aを28容量%、触媒Bを33容量%この順序で300ミリリットルの反応管に、また触媒Cを39容量%同じく300ミリリットルの反応管に充填してこの順序で直列に連結して反応を行なった。原料油としては、第1表に示すアラビアンヘビー脱塩原油を供給し、水素分圧13.2MPa(G)、水素/油比550Nm³/kl、反応温度は触媒Aが380℃、触媒Bが400℃、触媒Cが360℃にして、LHSV0.408hr⁻¹で通油した。

通油時間1,500時間において前記の反応で得られた生成油を、15段蒸留装置をもちいて、LPG70(プロパン+ブタン)、ナフサ留分71(ペンタン~157℃)、灯油留分72(157~239℃)、軽油留分73(239~343℃)および常圧残油74(343℃以上の留分)に蒸留分離して各留分の品質を分析した。この時の各留分の性状を第3表に示す。

常圧残油は更に、減圧単蒸留して減圧軽油(343~525℃)を分離した。減圧軽油の性状も第3表に示す。

灯油留分、軽油留分は硫黄分、芳香族分、多環芳香族の極めて少ない高品質なものが得られている。また、驚くべきことに、軽油の硫黄含有量が10ppm未満である。さらに、原料であるアラビアンヘビー原油が水素化分解されるため、密度が低下し、液の容積が約8%増している。

〔実施例2〕(抜頭原油の一括水素化脱金属、水素化分解、水素化脱硫処理、ケース2の場合で図2参照)

実施例1に示す各触媒に、第1表に示すアラビアンヘビー脱塩抜頭原油を供給し、実施例1と同じ条件で1,500時間通油した。この処理により得られる生成油の各留分の性状を第3表に示す。

実施例1と同じく、灯油留分、軽油留分の硫黄分、芳香族分、多環芳香族の極めて少ない高品質なものが得られ、灯油の硫黄含有量が10pp

m未満となる。

〔実施例 3〕（原油の一括水素化脱金属、水素化脱硫、水素化分解処理、ケース 3 の場合で図 3 参照）

実施例 1 の水素化脱硫触媒 C と水素化分解触媒 B を、充填量は変えずに処理の順序のみを入替え、実施例 1 と同じ条件で 1, 500 時間通油した。この処理により得られる生成油の各留分の性状を第 3 表に示す。

実施例 1 と同じく、灯油留分、軽油留分の硫黄分、芳香族分、多環芳香族の極めて少ない高品質なものが得られ、灯軽油の硫黄含有量が 10 ppm 未満となる。

〔実施例 4〕（抜頭原油の一括水素化脱金属、水素化脱硫、水素化分解処理、ケース 4 の場合で図 4 参照）

実施例 2 の水素化脱硫触媒 C と水素化分解触媒 B を、充填量は変えずに処理の順序のみを入替え、実施例 2 と同じ条件で 1, 500 時間通油した。この処理により得られる生成油の各留分の性状を第 3 表に示す。

実施例 2 と同じく、灯油留分、軽油留分の硫黄分、芳香族分、多環芳香族の極めて少ない高品質なものが得られ、灯軽油の硫黄含有量が 10 ppm 未満となる。

〔実施例 5〕（原油の一括水素化脱金属、水素化脱硫、水素化分解、水素化脱硫処理、ケース 5 の場合で図 5 参照）

実施例 1 に示す水素化脱硫触媒 C の半分（19.5 容量%）を水素化脱金属触媒 A の後段に配し、残り半分を水素化分解触媒 B の後段に配し、触媒 A、触媒 C、触媒 B 次いで触媒 C の順で原料油を供給した。各触媒の反応条件は実施例 1 と全く同じ処理を行なった。この処理により得られる生成油の各留分の性状を第 3 表に示す。

実施例 1 と同じく、灯油留分、軽油留分の硫黄分、芳香族分、多環芳香族の極めて少ない高品質なものが得られ、灯軽油の硫黄含有量が 10 ppm

m未満となる。

〔実施例 6〕（抜頭原油の一括水素化脱金属、水素化脱硫、水素化分解、水素化脱硫処理、ケース 6 の場合で図 6 参照）

実施例 2 に示す水素化脱硫触媒 C の半分（19.5 容量%）を水素化脱金属触媒 A の後段に配し、残り半分の水素化分解触媒 B の後段に配し、触媒 A、触媒 C、触媒 B 次いで触媒 C の順で原料油を供給した。各触媒の反応条件は実施例 2 と全く同じ処理を行なった。この処理により得られる生成油の各留分の性状を第 3 表に示す。

実施例 2 と同じく、灯油留分、軽油留分の硫黄分、芳香族分、多環芳香族の極めて少ない高品質なものが得られ、灯軽油の硫黄含有量が 10 ppm 未満となる。

第3表-1 各留分の性状

	項 目	得率対 原料原油 (vol%)	密度 (g/ml)	硫黄分 (ppm)	窒素分 (ppm)	全芳香族分 (vol%)	多環芳香 族分 (vol%)	セタン 指数
実施例 1	LPG留分	3.6	0.557	—	—	—	—	—
	ナフサ留分	37.3	0.729	12	1>	7.0	—	—
	灯油留分	20.9	0.796	2	1>	9.5	0.3	—
	軽油留分	16.2	0.816	5	4	9.1	1.5	72.1
	常圧残油	30.0	0.958	15,000	2,480	—	—	—
	減圧軽油留分	(17.3)	0.889	3,100	370	—	—	—
	全留分	108.0	0.808	5,100	950	—	—	—
実施例 2	LPG留分	3.0	0.558	—	—	—	—	—
	ナフサ留分	22.6	0.730	11	1>	6.8	—	—
	灯油留分	21.0	0.805	2	1>	9.3	0.2	—
	軽油留分	16.7	0.817	4	3	8.4	1.5	73.5
	常圧残油	30.0	0.956	15,400	2,360	—	—	—
	減圧軽油留分	(17.3)	0.890	3,300	380	—	—	—
	全留分	93.3	0.845	5,900	1,010	—	—	—
実施例 3	LPG留分	3.5	0.558	—	—	—	—	—
	ナフサ留分	37.2	0.729	13	1>	7.6	—	—
	灯油留分	20.9	0.797	6	1>	9.9	0.3	—
	軽油留分	16.0	0.817	9	5	9.3	1.7	71.9
	常圧残油	30.2	0.959	15,500	2,580	—	—	—
	減圧軽油留分	(17.5)	0.890	3,400	390	—	—	—
	全留分	107.8	0.809	6,000	1,100	—	—	—
実施例 4	LPG留分	2.9	0.558	—	—	—	—	—
	ナフサ留分	22.5	0.730	12	1>	7.8	—	—
	灯油留分	21.0	0.806	6	1>	9.9	0.3	—
	軽油留分	16.7	0.817	9	4	10.4	1.8	71.7
	常圧残油	30.2	0.957	15,600	2,600	—	—	—
	減圧軽油留分	(17.4)	0.890	3,600	420	—	—	—
	全留分	93.3	0.846	6,100	1,050	—	—	—
実施例 5	LPG留分	3.4	0.557	—	—	—	—	—
	ナフサ留分	37.3	0.729	10	1>	7.0	—	—
	灯油留分	20.9	0.797	4	1>	9.0	0.3	—
	軽油留分	16.4	0.818	7	4	8.9	1.6	73.9
	常圧残油	30.0	0.959	15,000	2,380	—	—	—
	減圧軽油留分	(17.1)	0.890	3,300	350	—	—	—
	全留分	108.0	0.808	5,800	1,040	—	—	—
実施例 6	LPG留分	2.9	0.558	—	—	—	—	—
	ナフサ留分	22.7	0.729	9	1>	7.8	—	—
	灯油留分	21.6	0.804	3	1>	9.9	0.3	—
	軽油留分	17.0	0.816	6	3	10.4	1.5	72.2
	常圧残油	29.0	0.960	15,500	2,510	—	—	—
	減圧軽油留分	(16.8)	0.891	3,540	360	—	—	—
	全留分	93.2	0.845	6,050	990	—	—	—

第3表-2 各留分の性状

	項 目	煙 点 (mm)	ペンタン 不溶解分 (質量%)	V 分 (ppm)	N i 分 (ppm)	残留炭素分 (質量%)
実 施 例 1	L P G留分	—	—	—	—	—
	ナフサ留分	—	—	—	—	—
	灯油留分	26.5	—	—	—	—
	軽油留分	—	—	—	—	—
	残油	—	2.9	22	14	12.8
	全留分	—	1.2	9.1	5.8	—
実 施 例 2	L P G留分	—	—	—	—	—
	ナフサ留分	—	—	—	—	—
	灯油留分	27.0	—	—	—	—
	軽油留分	—	—	—	—	—
	残油	—	3.0	23	15	12.9
	全留分	—	1.3	9.5	6.4	—
実 施 例 3	L P G留分	—	—	—	—	—
	ナフサ留分	—	—	—	—	—
	灯油留分	26.0	—	—	—	—
	軽油留分	—	—	—	—	—
	残油	—	3.0	23	15	13.1
	全留分	—	1.3	9.5	6.4	—
実 施 例 4	L P G留分	—	—	—	—	—
	ナフサ留分	—	—	—	—	—
	灯油留分	26.0	—	—	—	—
	軽油留分	—	—	—	—	—
	残油	—	3.1	24	16	13.3
	全留分	—	1.3	9.6	6.3	—
実 施 例 5	L P G留分	—	—	—	—	—
	ナフサ留分	—	—	—	—	—
	灯油留分	28.0	—	—	—	—
	軽油留分	—	—	—	—	—
	残油	—	2.8	21	13	12.6
	全留分	—	1.2	9.0	5.4	—
実 施 例 6	L P G留分	—	—	—	—	—
	ナフサ留分	—	—	—	—	—
	灯油留分	26.0	—	—	—	—
	軽油留分	—	—	—	—	—
	残油	—	2.9	23	15	13.2
	全留分	—	1.3	9.5	6.4	—

〔比較例 1〕（原油の一括水素化脱金属、水素化分解、水素化脱硫処理油の気液分離後分離槽気相流体を水素化改質、図 7 参照）

①一括水素化脱金属、水素化分解（従来触媒）、水素化脱硫処理

第 2 表に示す触媒 A を 28 容量%、従来の水素化分解触媒である触媒 D を 33 容量%この順序で 300 ミリリットルの反応管に、また触媒 C を 39 容量%同じく 300 ミリリットルの反応管に充填してこの順序で直列に連結して反応を行なった。その他の条件は、実施例 1 と同じである。この処理で得られる生成油 A 17 の性状を第 5 表に示す。

②高圧高温気液分離後の水素化改質

1,000 時間～3,000 時間において前記①の反応で得られた生成油 A を、回分型の蒸留装置によってナフサ、灯油、軽油、減圧軽油の各留分に分離し、SimSci 社のプロセスシミュレータ（製品名：PRO/II Ver. 5）を用いた連続気液分離断熱計算によって、340℃、全圧 13.2 MPa（A）における気相の組成計算結果に基づき高温高圧気液分離槽の気相流体の組成と同じ組成の水素化原料油 B 18 を調製した。この水素化改質原料油の性状を第 4 表に示す。

第4表 水素化改質原料油の性状

項 目	水素化改質原料油
密 度 (g/ml) @15°C [JIS K2249]	0.786
硫黄分 (ppm) [JIS K2541]	400
煙 点 (mm) [JIS K2537]	21.0
一環芳香族 (容量%)	19.5
二環芳香族 (容量%)	0.2
三環芳香族 (容量%)	0.1>
全 芳 香 族 (容量%)	19.7
以上 [JPI 5S-49-97]	
ナフサ留分 (質量%)	52.3
灯 油 留 分 (質量%)	37.4
軽 油 留 分 (質量%)	8.6
減圧軽油留分 (質量%)	1.7

特開2000-136391号公報の表2に記載された水素化改質触媒Dを30ミリリットルの反応管に充填し、第4表に示す水素化改質原料油B18を水素分圧10.3MPa (G)、水素/油比700Nm³/kl、反応温度340℃、LHSV3.0hr⁻¹で通油した。

通油時間1,500～2,000時間における、生成油Aから水素化改質原料油Bを調製した際の残油、即ち高压高温気液分離槽の液相流体19と上記水素化改質油20を所定の割合で混合して、生成油C21を得た。得られた生成油C21を15段蒸留装置を用いて、LPG(プロパン+ブタン)、ナフサ留分(ペンタン～157℃)、灯油留分(157～239℃)、軽油留分(239～343℃)および常圧残油(343℃以上の留分)に蒸留分離して各留分の品質を分析した。この時の各留分の性状を第5表に示す。

高圧高温気液分離後の水素化改質工程を経ることにより、灯油、軽油の品質は向上するが、実施例 1 に比べると、品質は劣り、軽油の硫黄分は 50 p p m を超えている。

〔比較例 2〕（抜頭原油の一括水素化脱金属、水素化分解、水素化脱硫処理油の気液分離後分離槽気相流体を水素化改質）

①一括水素化脱金属、水素化分解（従来触媒）、水素化脱硫処理

第 2 表に示す触媒 A を 28 容量%、触媒 D を 33 容量%この順序で 300 ミリリットルの反応管に、また触媒 C を 39 容量%同じく 300 ミリリットルの反応管に充填してこの順序で直列に連結して反応を行なった。その他の条件は、実施例 2 と同じである。

②高圧高温気液分離後の水素化改質

比較例 1 の②に示す方法により高温高圧気液分離槽の気相流体の組成と同じ組成の水素化原料油を調製しこれを水素化改質した。この時の各留分の性状を第 5 表に示す。

実施例 2 に比べて、灯油留分、軽油留分の硫黄分、芳香族分、多環芳香族の品質は劣る。軽油の硫黄含有量は 50 p p m を超えている。

第5表-1 各留分の性状

	項 目	得率対 原料原油 (vol%)	密度 (g/ml)	硫黄分 (ppm)	窒素分 (ppm)	全芳香族分 (vol%)	多環芳香 族分 (vol%)	セタン 指数
比較 例 1 (生成 油 A)	LPG留分	3.8	0.557	—	—	—	—	—
	ナフサ留分	37.1	0.729	22	1>	12.9	—	—
	灯油留分	19.9	0.797	5	2	19.0	0.4	—
	軽油留分	12.9	0.817	130	9	19.1	2.5	65.1
	常圧残油	33.3	0.958	18,000	2,520	—	—	—
	減圧軽油留分	(16.7)	0.889	6,100	610	—	—	—
	全留分	107.0	0.811	7,500	1,050	—	—	—
比較 例 1 (生成 油 C)	LPG留分	3.8	0.557	—	—	—	—	—
	ナフサ留分	37.1	0.728	1	1>	11.9	—	—
	灯油留分	19.9	0.796	3	1>	9.5	0.1	—
	軽油留分	12.9	0.816	90	6	10.1	1.9	69.9
	常圧残油	33.3	0.958	18,000	2,520	—	—	—
	減圧軽油留分	(16.7)	0.889	6,100	610	—	—	—
	全留分	107.0	0.810	7,500	1,050	—	—	—
比較 例 2 (生成 油 C)	LPG留分	3.0	0.558	—	—	—	—	—
	ナフサ留分	19.5	0.730	1	1>	11.8	—	—
	灯油留分	21.2	0.795	2	1>	9.8	0.2	—
	軽油留分	15.1	0.812	60	3	7.4	1.5	73.5
	常圧残油	33.2	0.963	18,400	2,470	—	—	—
	減圧軽油留分	(14.7)	0.881	5,800	450	—	—	—
	全留分	92.0	0.852	6,900	1,180	—	—	—

第5表-2 各留分の性状

	項 目	煙 点 (mm)	ペンタン 不溶解分 (質量%)	V 分 (ppm)	N i 分 (ppm)	残留炭素分 (質量%)
比較 例 1 (生成油 C)	L P G 留分	—	—	—	—	—
	ナフサ留分	—	—	—	—	—
	灯油留分	22.5	—	—	—	—
	軽油留分	—	—	—	—	—
	残油	—	2.90	22	14	12.8
	全留分	—	1.21	9.2	5.8	—
比較 例 1 (生成油 C)	L P G 留分	—	—	—	—	—
	ナフサ留分	—	—	—	—	—
	灯油留分	26.5	—	—	—	—
	軽油留分	—	—	—	—	—
	残油	—	2.90	22	14	12.8
	全留分	—	1.21	9.2	5.8	—
比較 例 2 (生成油 C)	L P G 留分	—	—	—	—	—
	ナフサ留分	—	—	—	—	—
	灯油留分	28.0	—	—	—	—
	軽油留分	—	—	—	—	—
	残油	—	2.91	23	13	12.6
	全留分	—	1.25	9.5	5.4	—

産業上の利用可能性

本発明によれば、原油またはナフサ留分等を除いた原油を一括して接触水素化处理を行なうにあたり、得られる生成油中の灯軽油の品質を大幅に向上させ、硫黄含有量 10 p p m 未満の超低硫黄灯軽油を生産できるような水素化处理方法及びその生成油から超低硫黄灯軽油を製造する方法を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 原油、又はナフサ留分及びそれより軽質な留分を除いた原油を一括して水素化脱金属処理し、次いで、水素化分解処理し、次いで、水素化脱硫処理する原油又はナフサ留分を除いた原油の接触水素化処理方法において、水素化分解処理触媒として、メソポア内表面にチタン族金属酸化物の超微粒子を複合化させたゼオライトからなる触媒担体に周期律表第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た触媒を使用することを特徴とする原油、又はナフサ留分及びそれより軽質な留分を除いた原油の接触水素化処理方法。
2. 原油、又はナフサ留分及びそれより軽質な留分を除いた原油を一括して水素化脱金属処理し、次いで、水素化脱硫処理し、次いで、水素化分解処理する原油又はナフサ留分を除いた原油の接触水素化処理方法において、水素化分解処理触媒として、メソポア内表面にチタン族金属酸化物の超微粒子を複合化させたゼオライトからなる触媒担体に周期律表第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た触媒を使用することを特徴とする原油、又はナフサ留分及びそれより軽質な留分を除いた原油の接触水素化処理方法。
3. 原油、又はナフサ留分及びそれより軽質な留分を除いた原油を一括して水素化脱金属処理し、次いで、水素化脱硫処理し、次いで、水素化分解処理し、さらに水素化脱硫する原油又はナフサ留分を除いた原油の接触水素化処理方法において、水素化分解処理触媒として、メソポア内表面にチタン族金属酸化物の超微粒子を複合化させたゼオライトからなる触媒担体に周期律表第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た触媒を使用することを特徴とする原油、又はナフサ留分及びそれより軽質な留分を除いた原油の接触水素化処理方法。

4. 前記触媒担体のゼオライト中に含まれるアルミニウムとケイ素との原子比 $[Al] / [Si]$ が $0.01 \sim 0.1$ の範囲にあるものである請求項1～3のいずれかに記載の原油、又はナフサ留分及びそれより軽質な留分を除いた原油の接触水素化処理方法。

5. 請求項1～4のいずれかの方法で生成した生成油を蒸留して超低硫黄灯油を製造する方法。

6. 請求項1～4のいずれかの方法で生成した生成油を蒸留して超低硫黄軽油を製造する方法。

図1

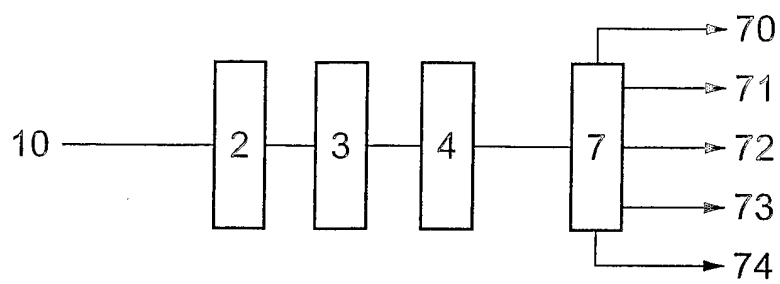


図2

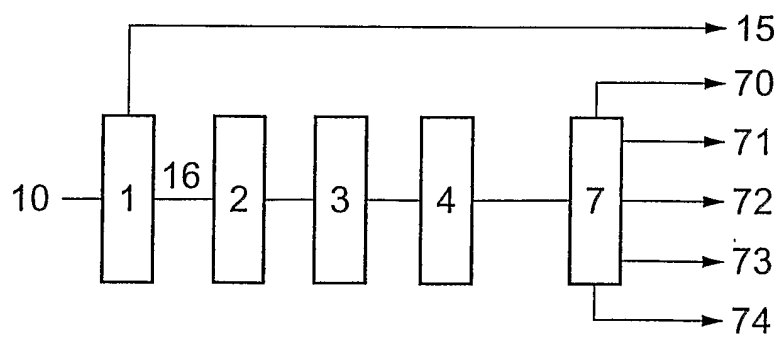


図3

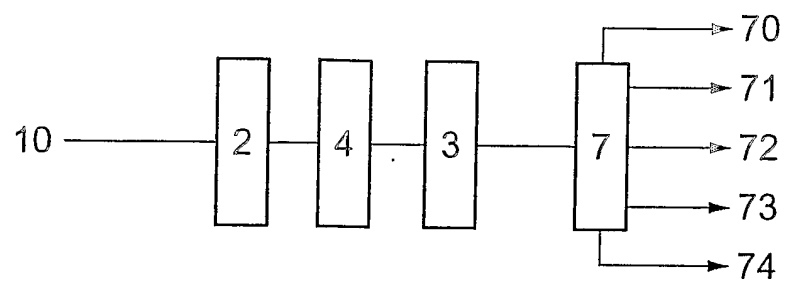


図4

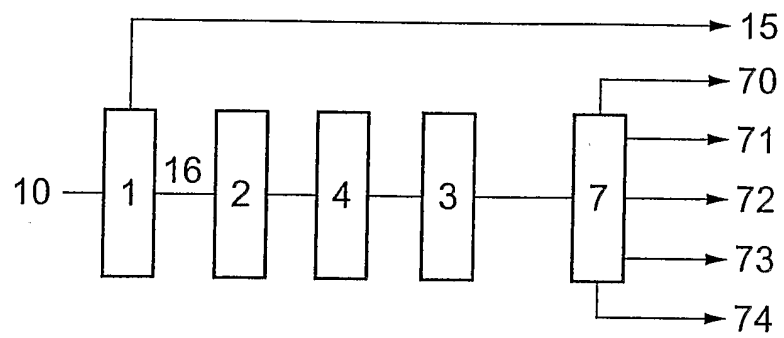


図5

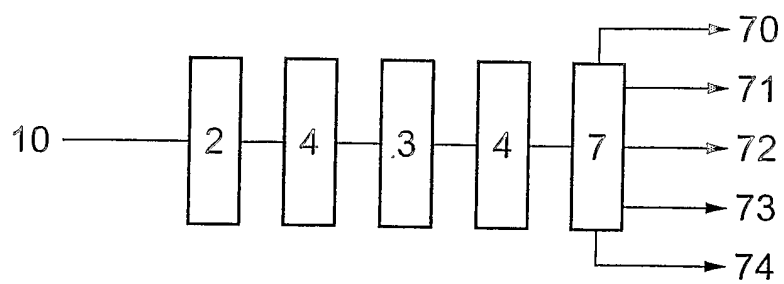


図6

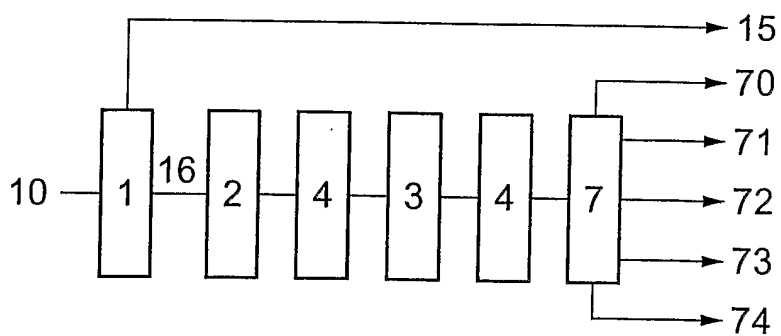


図7

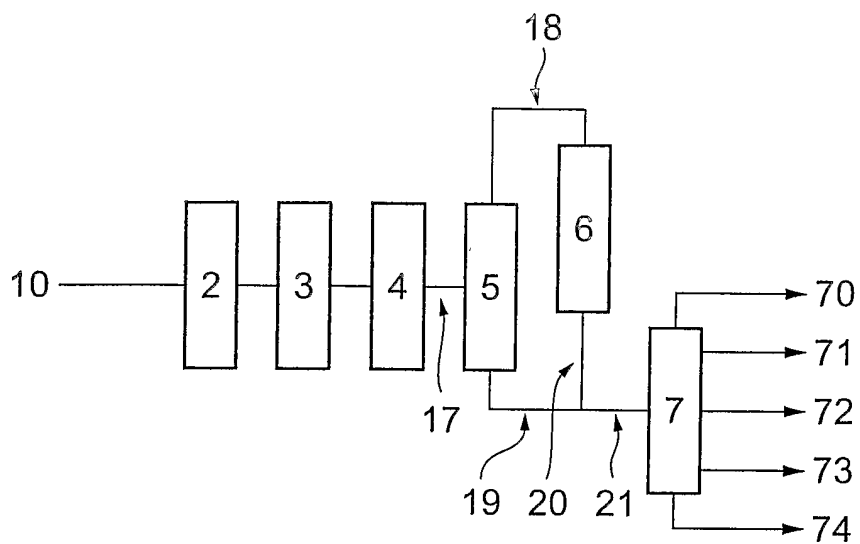
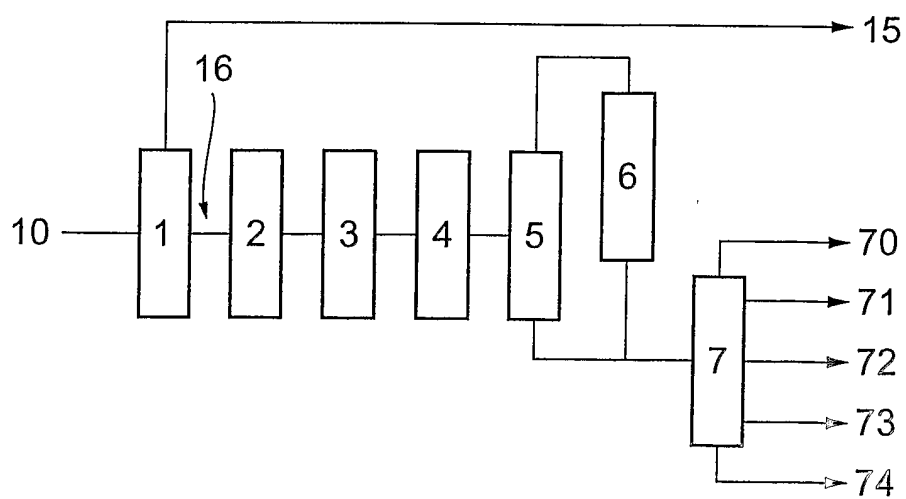


図8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002524

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C10G47/20, C10G65/12, B01J27/19, B01J23/882

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.Cl⁷ C10G47/20, C10G65/12, B01J27/19, B01J23/882

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.
Y	JP 2000-136391 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 16 May, 2000 (16.05.00), & GB 2340844 A & CN 1248610 A & US 6342152 B1	1-6
Y	JP 7-53968 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 28 February, 1995 (28.02.95), Claims (Family: none)	1-6
Y	JP 3341011 B2 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 23 August, 2002 (23.08.02), (Family: none)	1-6

☒ 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

24 May, 2004 (24.05.04)

Date of mailing of the international search report

15 June, 2004 (15.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002524

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2002/034865 A1 (JGC Corp.), 02 May, 2002 (02.05.02) & AU 1090902 A	1-6
Y	JP 61-126196 A (Jushitsuyu Taisaku Kenkyu Kumiai), 13 June, 1986 (13.06.86), Claims; page 3, lower right column, line 16 to page 4, upper left column, line 2 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷C10G47/20, C10G65/12, B01J27/19, B01J23/882

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. Cl⁷C10G47/20, C10G65/12, B01J27/19, B01J23/882

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
Y	J P 2000-136391 A (出光興産株式会社) 2000.05.16 &GB 2340844 A &CN 1248610 A & US 6342152 B1	1-6
Y	J P 7-53968 A (出光興産株式会社) 1995.02.28, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-6
Y	J P 3341011 B2 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2002.08.23 (ファミリーなし)	1-6

☒ 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

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

24.05.2004

国際調査報告の発送日

15.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

渡辺 陽子

4 V

9279

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
Y	WO 2002/034865 A1 (日輝株式会社) 2002.05.02 & AU 1090902 A	1-6
Y	J P 61-126196 A (重質油対策技術研究組合) 1986.0 6.13、特許請求の範囲および第3頁右下欄16行～第4頁左上欄 2行 (ファミリーなし)	1-6