

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5692545号  
(P5692545)

(45) 発行日 平成27年4月1日(2015.4.1)

(24) 登録日 平成27年2月13日(2015.2.13)

(51) Int.Cl.	F I
C 1 O G 65/12 (2006.01)	C 1 O G 65/12
C 1 O G 45/08 (2006.01)	C 1 O G 45/08 Z
C 1 O G 45/06 (2006.01)	C 1 O G 45/06 Z
C 1 O G 45/64 (2006.01)	C 1 O G 45/64
C 1 O G 45/44 (2006.01)	C 1 O G 45/44

請求項の数 11 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2013-35145 (P2013-35145)	(73) 特許権者	509349451
(22) 出願日	平成25年2月25日(2013.2.25)		エスケールブリカンツカンパニーリ
(62) 分割の表示	特願2011-514477 (P2011-514477)		ミテッド
原出願日	平成20年8月7日(2008.8.7)		大韓民国 ソウル 110-110 ゾン
(65) 公開番号	特開2013-151685 (P2013-151685A)	(74) 代理人	100068618
(43) 公開日	平成25年8月8日(2013.8.8)		弁理士 粵 経夫
審査請求日	平成25年3月25日(2013.3.25)	(74) 代理人	100104145
(31) 優先権主張番号	10-2008-0056855		弁理士 宮崎 嘉夫
(32) 優先日	平成20年6月17日(2008.6.17)	(74) 代理人	100104385
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		弁理士 加藤 勉
		(74) 代理人	100163360
			弁理士 伴 知篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高品質のナフテン系ベースオイルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガソリンの沸点よりもより高い沸点を有する、ヘテロ原子種および芳香族物質を含有する炭化水素供給原料からナフテン系ベースオイルを製造する方法であって、

- (a) 流動接触分解で得られる留分から軽質サイクルオイルを分離する段階と、
- (b) 前記(a)段階で分離された軽質サイクルオイルを水素化処理触媒を用いて水素化処理して、ヘテロ原子種の量を減少させる段階と、
- (c) 前記(b)段階で得られた水素化処理された留分の全量を脱蠟触媒を用いて脱蠟して流動点を降下させる段階と、
- (d) 前記(c)段階で得られた脱蠟された留分を水素化仕上げ触媒を用いて水素化仕上げ処理すると共に、製品規格に応じて芳香族の含量を調節する段階と、
- (e) 前記(d)段階で得られた水素化仕上げ処理された留分を粘度の範囲によって分離する段階とを含み、

前記段階(b)、段階(c)、及び段階(d)は連続に行われ、

前記軽質サイクルオイル中の全芳香族含量は60wt%以上であり、

前記(b)段階で水素化処理された留分は200ppm未満の硫黄含量および100ppm未満の窒素含量、60wt%未満の芳香族含量および5wt%以下の多環芳香族含量を有し、

前記(c)段階で使用される脱蠟触媒は、分子篩、アルミナ、およびシリカ-アルミナからなる群から選択される酸点を有する担体、ならびに水素化活性を有する金属成分とし

て ( i ) N i または C o、および ( i i ) M o または W の組み合わせを含み、かつ、

前記ナフテン系ベースオイルは 85 以下の粘度指数、A S T M D - 2 1 4 0 による分析で炭素結合の中で少なくとも 30 % のナフテン系組成、200 ppm 未満の硫黄含量、および 40 wt % 以上のナフテン含量を有することを特徴とするナフテン系ベースオイルの製造方法。

【請求項 2】

前記 ( b ) 段階で使用される、水素化処理段階で導入される軽質サイクルオイルの硫黄含量が 0.5 wt % 以上であり、窒素含量が 1000 ppm 以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記 ( b ) 段階での水素化処理は、280 乃至 430 の温度、30 乃至 220 kg / cm<sup>2</sup> の圧力、0.1 乃至 3.0 h<sup>-1</sup> の液空間速度 ( L H S V ) および 500 乃至 2500 Nm<sup>3</sup> / m<sup>3</sup> の供給原料に対する水素の体積比である操作条件で行われることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記 ( b ) 段階で使用される水素化処理触媒は、周期律表の第 6 族、第 9 族および第 10 族の金属から選択される金属を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記 ( b ) 段階で使用される水素化処理触媒は、C o M o、N i M o、および C o M o と N i M o との組み合わせから選択された一種以上の成分を含むことを特徴とする、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記 ( c ) 段階での脱蠟は、250 乃至 430 の温度、10 乃至 200 kg / cm<sup>2</sup> の圧力、0.1 乃至 3 h<sup>-1</sup> の液空間速度 ( L H S V )、および 300 乃至 1000 Nm<sup>3</sup> / m<sup>3</sup> の供給原料に対する水素の体積比である操作条件で行われることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記酸点を有する担体は、S A P O - 1 1、S A P O - 4 1、Z S M - 5、Z S M - 1 1、Z S M - 2 2、Z S M - 2 3、Z S M - 3 5、Z S M - 4 8、F A U、B e t a および M O R から選択される少なくとも一種の分子篩であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記 ( d ) 段階の水素化仕上げ処理は、150 乃至 400 の温度、10 乃至 200 kg / cm<sup>2</sup> の圧力、0.1 乃至 3.0 h<sup>-1</sup> の液空間速度 ( L H S V )、および 300 乃至 1000 Nm<sup>3</sup> / m<sup>3</sup> の流入された留分に対する水素の体積比である操作条件で行われることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記 ( d ) 段階で使用される水素化仕上げ処理触媒は、周期律表の第 6 族、第 8 族、第 9 族、第 10 族および第 11 族の金属から選択される一種以上の金属を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記 ( d ) 段階で使用される金属は P t、P d、N i、C o、M o および W からなる群から選択される一種以上の金属を含むことを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記 ( e ) 段階での分離は 40 での動粘度を基準として行うものであって、前記分離によって、前記水素化仕上げされた留分を、40 での動粘度が 3 乃至 5 c S t、8 乃至 10 c S t、18 乃至 28 c S t、43 乃至 57 c S t、90 乃至 120 c S t、200 乃至 240 c S t、および 400 c S t 以上のナフテン系ベースオイル製品に分離されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、芳香族含量が高く且つ多量の不純物が含有された炭素水素留分からナフテン系ベースオイルを製造する方法に係り、より具体的には、流動接触分解（FCC、Fluidized Catalytic Cracking）工程から排出されるスラリーオイル（SLO、Slurry Oil）を溶剤脱瀝（SDA、Solvent De-Asphalting）工程によって処理して得た脱瀝油（DAO、De-asphalted Oil）を供給原料として、水素化処理工程、および脱蠟／水素化仕上げ工程に通過させることにより、高品質のナフテン系ベースオイルを製造する方法に関する。

## 【背景技術】

10

## 【0002】

ナフテン系ベースオイルとは、85以下の粘度指数を有し、ASTM D-2140に準拠した分析において炭素結合の少なくとも30%がナフテン系組成を有するベースオイルを意味する。

近年、ナフテン系ベースオイルは、変圧器油、絶縁油、冷凍器油、ゴムおよびプラスチックのプロセスオイル、プリントインクまたはグリース（Grease）の基礎物質、および金属加工油のベースオイルなどの用途に使用されるなど、多様な産業分野で多様な用途で広く用いられている。

ナフテン系ベースオイルを製造する従来の方法は、ナフテン含量が高いナフテン系原油（ナフテン含量30乃至40%）を供給原料として用い、減圧蒸留装置を経てパラフィン成分を分離し、抽出および／または水素化工程によって芳香族成分を分離および／またはナフテン化し、その後不純物を除去する方式で行われることが大部分であった。

20

ところが、この従来の方法は、供給原料が本質的にナフテン成分含量の高いナフテン系原油に限定されることにより、原料供給上の限界があり、更に芳香族成分の抽出のための抽出過程を行わなければならないことにより、製品の全体収率および製品の品質が低下するという問題点を抱えている。

## 【0003】

一方、特許文献1では、多様な工程から流出する混合物を供給原料とし、これを水素化精製して得られた留分をストリッピングすることにより、一定範囲の沸点を有する留分のみを分離し、分離された留分を脱蠟処理してナフテン系ベースオイルを製造する方法が開示されている。ところが、前記方法は、水素化仕上げ工程の流出物のうち、軽質留分と重質塔底留分を除去した一部の中間留分のみをナフテン系ベースオイルの生産に活用するようにするものであって、全体的な製品収率が低くなるという問題点がある。更に水素化仕上げ工程での不純物除去が十分に行われなため、ストリッピングによって分離された中間留分に硫黄が多量含有され、これにより、後段の脱蠟工程に使用される触媒の活性度および選択性が大幅低下するという問題点があった。

30

上述した問題点の他にも、工程全体の収率を高めるための方法が求められている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

40

【特許文献1】国際特許公報WO2004/094565号

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

そこで、本発明は、芳香族含量が高く且つ多量の不純物が含有された安価な炭化水素供給原料から高価なナフテン系ベースオイルを高収率で製造する方法を提供しようとするものであり、このために、流動接触分解工程（FCC）の流出物であるスラリーオイルを溶剤脱瀝工程で処理することにより、安定に処理可能なスラリーオイル留分の収率を増大させ、結果として損失または除去される留分を最小化しようとするものである。

## 【課題を解決するための手段】

50

## 【 0 0 0 6 】

本発明によれば、ガソリンより高い沸点を有する、ヘテロ原子種および芳香族物質を含有する炭化水素供給原料からナフテン系ベースオイルを製造する方法であって、(a)流動接触分解工程(FCC)で得られる留分から軽質サイクルオイルおよびスラリーオイルを分離する段階と、(b)前記(a)段階で分離されたスラリーオイルを溶剤脱瀝工程によって脱瀝油とピッチ(pitch)に分離する段階と、(c)前記(a)段階で分離された軽質サイクルオイル、前記(b)段階で分離された脱瀝油、またはこれらの混合物を水素化処理触媒を使用して水素化処理しヘテロ原子種を減少させる段階と、(d)前記(c)段階で得られた水素化処理した留分を脱蠟触媒を使用し脱蠟して流動点を低下させる段階と、(e)前記(d)段階で得られた脱蠟された留分を水素化仕上げ触媒を使用して水素化仕上げ処理し、製品規格に応じて芳香族含量を調節する段階と、(f)前記(e)段階で得られた留分を粘度の範囲によって分離する段階とを含むことを特徴とする、ナフテン系ベースオイルの製造方法を提供する。

10

## 【 0 0 0 7 】

すなわち、本発明は、

[1] ガソリンの沸点よりもより高い沸点を有する、ヘテロ原子種および芳香族物質を含有する炭化水素供給原料からナフテン系ベースオイルを製造する方法であって、

(a) 流動接触分解で得られる留分から軽質サイクルオイルを分離する段階と、  
(b) 前記(a)段階で分離された軽質サイクルオイルを水素化処理触媒を用いて水素化処理して、ヘテロ原子種の量を減少させる段階と、

20

(c) 前記(b)段階で得られた水素化処理された留分を脱蠟触媒を用いて脱蠟して流動点を降下させる段階と、

(d) 前記(c)段階で得られた脱蠟された留分を水素化仕上げ触媒を用いて水素化仕上げ処理して、製品規格に応じて芳香族の含量を調節する段階と、

(e) 前記(d)段階で得られた水素化仕上げ処理された留分を粘度の範囲によって分離する段階とを含み、

前記段階(b)、段階(c)、及び段階(d)は連続に行われ、

前記軽質サイクルオイル中の全芳香族含量は60wt%以上であり、

前記(b)段階で水素化処理された留分は200ppm未満の硫黄含量および100ppm未満の窒素含量、60wt%未満の芳香族含量および5wt%以下の多環芳香族含量を有し、

30

前記(c)段階で使用される脱蠟触媒は、分子篩、アルミナ、およびシリカ-アルミナからなる群から選択される酸点を有する担体、ならびに水素化活性を有する金属成分として(i)NiまたはCo、および(ii)MoまたはWの組み合わせを含み、かつ、

前記ナフテン系ベースオイルは85以下の粘度指数、ASTM D-2140による分析で炭素結合の中で少なくとも30%のナフテン系組成、200ppm未満の硫黄含量、および40wt%以上のナフテン含量を有することを特徴とするナフテン系ベースオイルの製造方法、

[2] 前記(b)段階で使用される、水素化処理段階で導入される軽質サイクルオイルの硫黄含量が0.5wt%以上であり、窒素含量が1000ppm以上であることを特徴とする、[1]に記載の方法、

40

[3] 前記(b)段階での水素化処理は、280乃至430の温度、30乃至220kg/cm<sup>2</sup>の圧力、0.1乃至3.0h<sup>-1</sup>の液空間速度(LHSV)および500乃至2500Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>の供給原料に対する水素の体積比である操作条件で行われることを特徴とする、[1]に記載の方法、

[4] 前記(b)段階で使用される水素化処理触媒は、周期律表の第6族、第9族および第10族の金属から選択される金属を含むことを特徴とする、[1]に記載の方法、

[5] 前記(b)段階で使用される水素化処理触媒は、CoMo、NiMo、およびCoMoとNiMoとの組み合わせから選択された一種以上の成分を含むことを特徴とする、[4]に記載の方法、

50

[ 6 ] 前記 ( c ) 段階での脱蠟は、250乃至430 の温度、10乃至200 kg / cm<sup>2</sup>の圧力、0.1乃至3 h<sup>-1</sup>の液空間速度 ( L H S V )、および300乃至1000 Nm<sup>3</sup> / m<sup>3</sup>の供給原料に対する水素の体積比である操作条件で行われることを特徴とする、[ 1 ] に記載の方法、

[ 7 ] 前記酸点を有する担体は、SAPO - 11、SAPO - 41、ZSM - 5、ZSM - 11、ZSM - 22、ZSM - 23、ZSM - 35、ZSM - 48、FAU、BetaおよびMORから選択される少なくとも一種の分子篩であることを特徴とする、[ 1 ] に記載の方法、

[ 8 ] 前記 ( d ) 段階の水素化仕上げ処理は、150乃至400 の温度、10乃至200 kg / cm<sup>2</sup>の圧力、0.1乃至3.0 h<sup>-1</sup>の液空間速度 ( L H S V )、および300乃至1000 Nm<sup>3</sup> / m<sup>3</sup>の流入された留分に対する水素の体積比である操作条件で行われることを特徴とする、[ 1 ] に記載の方法、

[ 9 ] 前記 ( d ) 段階に使用される水素化仕上げ処理触媒は、周期律表の第6族、第8族、第9族、第10族および第11族の金属から選択される一種以上の金属を含むことを特徴とする、[ 1 ] に記載の方法、

[ 10 ] 前記 ( d ) 段階に使用される金属はPt、Pd、Ni、Co、MoおよびWからなる群から選択される一種以上の金属を含むことを特徴とする、[ 9 ] に記載の方法、

[ 11 ] 前記 ( e ) 段階での分離は40 での動粘度を基準として行うものであって、前記分離によって、前記水素化仕上げされた留分を、40 での動粘度が3乃至5 cSt、8乃至10 cSt、18乃至28 cSt、43乃至57 cSt、90乃至120 cSt、200乃至240 cSt、および400 cSt以上のナフテン系ベースオイル製品に分離されることを特徴とする、[ 1 ] に記載の方法である。

#### 【 0008 】

また、本発明は、

[ 1' ] ガソリンの沸点よりもより高い沸点を有する、ヘテロ原子種および芳香族物質を含有する炭化水素供給原料からナフテン系ベースオイルを製造する方法であって、

( a ) 流動接触分解で得られる留分から軽質サイクルオイルおよびスラリーオイルを分離する段階と、

( b ) 前記 ( a ) 段階で分離されたスラリーオイルを溶剤脱瀝によって脱瀝油とピッチに分離する段階と、

( c ) 前記 ( a ) 段階で分離された軽質サイクルオイル、( b ) 段階で分離された脱瀝油、またはこれらの混合物を水素化処理触媒を用いて水素化処理して、ヘテロ原子種の量を減少させる段階と、

( d ) 前記 ( c ) 段階で得られた水素化処理された留分を脱蠟触媒を用いて脱蠟して流動点を降下させる段階と、

( e ) 前記 ( d ) 段階で得られた脱蠟された留分を水素化仕上げ触媒を用いて水素化仕上げ処理し、製品規格に応じて芳香族の含量を調節する段階と、

( f ) 前記 ( e ) 段階で得られた水素化仕上げ処理された留分を粘度の範囲によって分離する段階とを含むことを特徴とする、ナフテン系ベースオイルの製造方法、

[ 2' ] 前記 ( c ) 段階で使用される、軽質サイクルオイル、脱瀝油、またはこれらの混合物は、硫黄含量が0.5 wt %以上であり、窒素含量が1000 ppm以上であり、芳香族含量が60 wt %以上であることを特徴とする、[ 1' ] に記載の方法、

[ 3' ] 前記 ( b ) 段階での分離は、アスファルテン分離機の圧力を40乃至50 kg / cm<sup>2</sup>、脱瀝油とピッチの分離抽出温度を40乃至180 、溶媒：オイルの比 ( L / kg ) を4 : 1乃至12 : 1とする操作条件で行われることを特徴とする、[ 1' ] に記載の方法、

[ 4' ] 前記 ( c ) 段階での水素化処理は、280乃至430 の温度、30乃至220 kg / cm<sup>2</sup>の圧力、0.1乃至3.0 h<sup>-1</sup>の液空間速度 ( L H S V ) および500乃至2500 Nm<sup>3</sup> / m<sup>3</sup>の供給原料に対する水素の体積比である操作条件で行われることを

10

20

30

40

50

特徴とする、[ 1 ' ]に記載の方法、

[ 5 ' ]前記(c)段階で使用される水素化処理触媒は、周期律表の第6族、第9族および第10族の金属から選択される金属を含むことを特徴とする、[ 1 ' ]に記載の方法、

[ 6 ' ]前記(c)段階で使用される水素化処理触媒は、CoMo、NiMo、およびCoMoとNiMoとの組み合わせから選択された一種以上を含むことを特徴とする、[ 5 ' ]に記載の方法、

[ 7 ' ]前記(d)段階での脱蠟は、250乃至430の温度、10乃至200kg/cm<sup>2</sup>の圧力、0.1乃至3h<sup>-1</sup>の液空間速度(LHSV)、および300乃至1000Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>の供給原料に対する水素の体積比である操作条件で行われることを特徴とする、[ 1 ' ]に記載の方法、

10

[ 8 ' ]前記(d)段階で使用される脱蠟触媒は、分子篩、アルミナ、およびシリカ-アルミナから選択される酸点を有する担体、および周期律表の第6族、第9族および第10族から選択される1種以上の金属を含むことを特徴とする、[ 1 ' ]に記載の方法、

[ 9 ' ]前記酸点を有する担体は、SAPO-11、SAPO-41、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48、FAU、BetaおよびMORから選択される少なくとも一種の分子篩であることを特徴とする、[ 8 ' ]に記載の方法、

[ 10 ' ]前記周期律表の第6族、第9族および第10族の金属から選択される一種以上の金属は、白金、パラジウム、モリブデン、コバルト、ニッケルおよびタングステンから選択される一種以上の金属を含むことを特徴とする、[ 8 ' ]に記載の方法、

20

[ 11 ' ]前記(e)段階の水素化仕上げ処理は、150乃至400の温度、10乃至200kg/cm<sup>2</sup>の圧力、0.1乃至3.0h<sup>-1</sup>の液空間速度(LHSV)、および300乃至1000Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>の流入された留分に対する水素の体積比である操作条件で行われることを特徴とする、[ 1 ' ]に記載の方法、

[ 12 ' ]前記(e)段階に使用される水素化仕上げ処理触媒は、周期律表の第6族、第8族、第9族、第10族および第11族の金属から選択される一種以上の金属を含むことを特徴とする、[ 1 ' ]に記載の方法、

[ 13 ' ]前記(e)段階に使用される水素化仕上げ処理触媒の一種以上の金属はPt、Pd、Ni、Co、MoおよびWの中から選択される一種以上の金属を含むことを特徴とする、[ 12 ' ]に記載の方法、

30

[ 14 ' ]前記(f)段階での分離は40での動粘度を基準として行うものであって、前記分離によって、前記水素化仕上げされた留分を、40での動粘度が3乃至5cSt、8乃至10cSt、18乃至28cSt、43乃至57cSt、90乃至120cSt、200乃至240cSt、および400cSt以上のナフテン系ベースオイル製品に分離されることを特徴とする、[ 1 ' ]に記載の方法、

[ 15 ' ]前記ナフテン系ベースオイルの硫黄含量が200ppm以下であり、ナフテン含量が40wt%以上であることを特徴とする、[ 1 ]乃至[ 14 ]のいずれか1つに記載の方法

である。

40

#### 【発明の効果】

#### 【0009】

本発明では、流動接触分解(FCC)工程から排出されたスラリーオイルを溶剤脱瀝(SDA)工程によって処理して得た脱瀝油(DSO)を原料として活用した。溶剤抽出による分離を行うことにより、脱瀝油は単純蒸留によるスラリーオイルに比べて不純物(硫黄、窒素、多核芳香族化合物および各種金属成分)含量が相対的に低減するという利点があり、これにより、後段の水素化処理工程の過酷な処理条件を緩和することができ、使用する触媒の寿命を延長することができるという利点がある。また、安定に処理可能なスラリーオイル留分の収率が增大して最終的に工程全体の収率が增大するという効果がある。

#### 【図面の簡単な説明】

50

## 【 0 0 1 0 】

【 図 1 】 図 1 は本発明に係るナフテン系ベースオイルの製造工程を示す概略工程図である。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 1 】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明に係るナフテン系ベースオイルの製造工程は、図 1 に示すように、石油系炭化水素の流動接触分解 ( F C C ) 工程で生産されるスラリーオイル ( S L O ) を溶剤脱瀝工程 ( S D A ) によって処理し、脱瀝油 ( D A O ) を生成する段階と、軽質サイクルオイル ( L C O ) 、脱瀝油 ( D A O ) 、またはこれらの混合物を水素化処理工程に供給して水素化処理 ( H D T 、 H y d r o t r e a t i n g ) する段階と、前記水素化処理された留分を脱蠟工程に供給して脱蠟 ( D W 、 D e w a x i n g ) する段階と、前記脱蠟された留分の水素化仕上げ段階と、水素化仕上げ留分を粘度の範囲によって分離する段階とを含んでなる。

10

## 【 0 0 1 2 】

本発明に係るナフテン系ベースオイルの製造方法は、石油系炭化水素の流動接触分解工程 ( F C C ) で得られる流出生産物から分離された、芳香族含量が高く且つ多量の不純物を有する軽質サイクルオイルまたはスラリーオイルからナフテン系ベースオイルを製造することを特徴とする。

## 【 0 0 1 3 】

本発明に使用される軽質サイクルオイルまたはスラリーオイルは、流動接触分解工程 ( F C C ) から生産されるものである。F C C ( F l u i d C a t a l y t i c C r a c k i n g 、流動接触分解) 工程は、一般に、常圧残渣留分を原料として流動接触分解反応によって 5 0 0 乃至 7 0 0 、 1 乃至 3 気圧の温度 / 圧力条件で軽質石油製品を生産する工程を意味する。このような F C C 工程によって主要製品としての揮発留分、および副産物としてのプロピレン、重質分解ナフサ ( H C N ) 、軽質サイクルオイル、スラリーオイルなどが生産される。この過程で生産される軽質留分を除いた軽質サイクルオイルまたはスラリーオイルは分離塔を用いて分離される。これらのオイルは、多量の不純物を有し、ヘテロ原子種および芳香族物質の含量が高いため、価値が高い製品である軽質留分として使用され難く、主に高硫黄軽油製品または安価の重質燃料油として使用されることが一般的である。

20

30

## 【 0 0 1 4 】

本発明に係る方法では、図 1 に示すように、常圧残渣油 ( A R ) を前記 F C C 工程に導入して得られた軽質サイクルオイル ( L C O ) およびスラリーオイル ( S L O ) を互いに分離し、前記スラリーオイルを溶剤脱瀝工程によって処理することにより作られた脱瀝油、または軽質サイクルオイルと脱瀝油との混合物から高級ナフテン系ベースオイルを製造することができる。軽質サイクルオイルはガソリンより高い 3 0 0 乃至 3 8 0 の沸点を有し、多量の芳香族含有量を有する留分であり、スラリーオイルはガソリンより高い 3 5 0 乃至 5 1 0 の沸点を有し、多量の芳香族含有量を有する留分である。

## 【 0 0 1 5 】

溶剤脱瀝 ( S D A ) 工程は、炭素原子数 3 または 4 ( C 3 または C 4 ) の炭化水素を溶媒として使用して抽出によって留分を分離する工程であって、アスファルテン分離機の圧力を 4 0 乃至 5 0 k g / c m <sup>2</sup> とし、脱瀝油とピッチの分離温度を 4 0 乃至 1 8 0 とし、溶媒 : オイルの比 ( L / k g ) を 4 : 1 乃至 1 2 : 1 とする条件で行われる。

40

## 【 0 0 1 6 】

比較のために、供給原料として使用される軽質サイクルオイル、脱瀝油およびこれらの混合物の特性を下記表 1 にまとめた。

## 【 0 0 1 7 】

【表 1】

		LCO	DAO	LCO+DAO
収率 (wt%)		100	70	
流動点	°C	0	11	3
Kvis (動粘度)	40°C	8.717	75.04	23.16
	100°C	2.046	5.954	3.413
硫黄	wt. ppm	6600	6004	6300
窒素	wt. ppm	1166	1425	1851
HPNA	11環+	70	93	169
	合計	239	394	481
HPLC	MAH%	5.40	5.83	6.1
	DAH%	13.70	7.33	19
	PAH%	55.80	59.08	42.89
	TAH%	74.80	72.24	67.99

\*HPNA：重質多核芳香族化合物(Heavy PolyNuclear Aromatics)

\*MAH：単環芳香族炭化水素(mono-aromatic hydrocarbon)

\*DAH：二環芳香族炭化水素(di-aromatic hydrocarbon)

\*PAH：多環芳香族炭化水素(poly-aromatic hydrocarbon)

\*TAH：全芳香族炭化水素(total aromatic hydrocarbon)

## 【0018】

前記表 1 に示すように、前記供給原料の場合、硫黄および窒素の含量がそれぞれ 0.5 wt%、1000 ppm を超える。総芳香族含量が 60% 以上の本発明の供給原料は、一般的なナフテン系ベースオイル製造で供給原料として使用されているナフテン系原油と比較すると、不純物と芳香族の含量が非常に高いことが分かる。参考として、一般のナフテン系原油の芳香族の含量は約 10 乃至 20%、硫黄の含量は 0.1 乃至 0.15%、窒素の含量は約 500 乃至 1000 ppm である。

## 【0019】

供給される原料としての軽質サイクルオイル、脱瀝油、またはこれらの混合物は芳香族と不純物を多量に含有しているので、まず、水素化処理工程(HDT)により、それらに含有された硫黄、窒素、酸素および金属成分などを除去する一方で、水素飽和反応により、含有する芳香族成分をナフテン系成分に転換させる。

## 【0020】

本発明に係るナフテン系ベースオイルの製造方法において、水素化処理工程(HDT)は、280 乃至 430 の温度、30 乃至 220 kg/cm<sup>2</sup>の圧力、0.1 乃至 3.0 h<sup>-1</sup>の液空間速度(LHSV)および 500 乃至 2500 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>の供給原料に対する水素の体積比とする条件下で行われる。多量の水素を供給し、過酷な温度および圧力条件を適用することにより、供給原料に含有された芳香族および不純物の量を画期的に減少させることができる。

## 【0021】

水素化処理工程に使用される水素化処理触媒は、周期律表の第 6 族、第 9 族および第 10 族の金属から選択される金属を含み、特に CoMo、NiMo、および CoMo と NiMo との組み合わせから選ばれた一種以上の成分を含有する。ところが、本発明に使用される水素化処理触媒は、これに限定されず、水素飽和反応および不純物の除去に効果を有するものであれば、いずれの触媒も使用し得る。

## 【0022】

水素化処理された留分は顕著に減少した不純物と芳香族含量を有する。本発明に係る方

10

20

30

40

50



法による場合、水素化処理された留分は200ppm未満の硫黄含量、100ppm未満の窒素含量および60wt%未満の芳香族含量を有する。それらの中でも、特に多環芳香族炭化水素の含量が5%以下に減少する。

#### 【0023】

本発明に係る方法において、水素化処理工程(HDT)を経た留分は非常に低い水準の不純物を含有するため、後段の反応がより安定に起こり、不純物の含量が低いうえ、ナフテン成分にも富んだ製品を高い収率で製造することができる。

前述したように最適化された操作条件で水素化処理が行われる場合には、水素化処理された留分から軽質留分または塔底留分を別途分離または除去する必要がなく、放出されるガス成分を唯一の例外として、全量を脱蠟工程(DW)へ供給する。

10

#### 【0024】

本発明に係る脱蠟工程は、クラッキング(Cracking)反応または異性化(Isomerization)反応によって直鎖パラフィン(Normal Paraffin)の量が低減するための操作をいう。

脱蠟工程で、パラフィン留分の選択的反応と異性化反応により、製品の低温性能に直結する流動点の規格は実現される。

より具体的に、本発明に係る脱蠟工程(DW)は、250乃至430の温度、10乃至200kg/cm<sup>2</sup>の圧力、0.1乃至3h<sup>-1</sup>の液空間速度(LHSV)および300乃至1000Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>の供給原料に対する水素の体積比の条件下で行われる。

#### 【0025】

20

脱蠟工程(DW)に使用される触媒は、分子篩、アルミナ、およびシリカ-アルミナから選択される、酸点を有する担体と、周期律表の第6族、第9族および第10族の金属から選択される一つ以上の金属、好ましくはプラチナ、パラジウム、モリブデン、コバルト、ニッケルおよびタングステンから選択される水素化活性を有する金属を含有する触媒である。

#### 【0026】

酸点を有する担体の種類は分子篩、アルミナ、シリカ-アルミナなどを含む。これらの中でも、分子篩は、結晶性アルミノケイ酸塩(ゼオライト)、SAPO、ALPOなどをいうものであって、10員酸素環を有する中孔(Medium Pore)分子篩としてはSAPO-11、SAPO-41、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48などが含まれ、12員酸素環を有する大孔径(Large pore)分子篩としてはFAU、BetaおよびMORが含まれる。

30

#### 【0027】

また、前記水素化活性を有する金属は、周期律表の第6族、第8族、第9族、および第10族の金属の中から選ばれた少なくとも一つの金属を含む。特に第9族および第10族(すなわち、VIII族)金属の中ではCo、Niが好ましく、第6族(すなわち、VIB族)金属の中ではMo、Wが好ましい。

#### 【0028】

さらに詳しくは、本発明では、Ni(Co)/Mo(W)で構成される脱蠟触媒を使用した。これによる効果は次のとおりである。すなわち、i)性能の面では、上記触媒は、慣用の脱蠟触媒と比較して同等水準の脱蠟性能を示し、ii)経済的側面では、上記触媒は、工程の発熱反応が抑制され且つ水素消費量が低減する効果があり、触媒中に貴金属類を含有しないので触媒の価格が節減される効果もあるうえ、iii)特性および安定性の確保の面では、上記触媒は、単環芳香族成分の飽和反応を抑制し、後段の水素化仕上げ工程において使用する水素化仕上げ触媒の反応温度調節によるナフテン系ベースオイル製品のガス吸湿性の調節を可能にすることにより、結果として水素化仕上げ工程で製品別要求規格に合う特性および安定性の確保を可能にし、iv)供給原料条件の面では、貴金属触媒は留分内の不純物含量の規格制限がさらに厳しいため、脱蠟工程に使用可能な供給原料の制約条件を緩和させ、v)そして、脱蠟触媒寿命の面では、水素化処理工程で精製された留分の供給を受けることにより、脱蠟触媒の寿命を延長させる効果がある。

40

50

## 【0029】

次に、本発明の水素化仕上げ工程は、水素化仕上げ触媒の存在下に製品別要求規格を満たすため脱蠟処理された留分の芳香族含量、ガス吸湿性および酸化安定性を調節する段階である。一般に、150乃至400の温度、10乃至200 kg/cm<sup>2</sup>の圧力、0.1乃至3.0 h<sup>-1</sup>の液空間速度(LHSV)および300乃至1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>の流入された留分に対する水素の体積比の条件で行われる。

水素化仕上げ工程に使用される触媒は、水素化活性を有する周期律表の第6族、第8族、第9族、第10族、および第11族の金属から選択された少なくとも一つの金属を含み、好ましくはNi-Mo、Co-Mo、およびNi-Wから選択される複合金属、またはPtおよびPdから選択される貴金属を含む。

10

## 【0030】

担体としては、表面積の広いシリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、チタニア、ジルコニア、及びゼオライトを使用することができ、特に有用なものはアルミナ、シリカ-アルミナを使用する。担体は、前記金属の分散度を高めて水素化性能を向上させる役割を果たす。この担体の役割として、生成物のクラッキング(cracking)とコーキング(coking)を防止するための酸点の制御が重要である。

## 【0031】

前記触媒(水素化処理、脱蠟、および水素化仕上げに使用される触媒)の活性化および前処理のために、乾燥(Drying)、還元(Reduction)、予備-硫化処理(Pre-sulfidation)が要求される。このような前処理過程は必要に応じて省略または変更可能である。

20

## 【0032】

水素化処理、脱蠟および水素化仕上げ工程を全て経た流出物は、最終的にそのままナフテン系ベースオイルとして使用することも可能であるが、本発明では、ナフテン系ベースオイルの多様な用途を考慮し、各用途に適した粘度範囲を有する多数のベースオイルに分離して使用できるように最終留分に対して精留塔(fractionator)による分離工程を行う。例えば、このような分離工程によって留分は40での動粘度が3乃至5 cSt、8乃至10 cSt、18乃至28 cSt、43乃至57 cSt、90乃至120 cSt、200乃至240 cSt、および400 cSt以上のナフテン系ベースオイル製品などに分離され得る。

30

## 【実施例】

## 【0033】

以下、本発明を下記の実施例によってより具体的に説明するが、これらの実施例は本発明の範疇を限定するものではない。

## 【0034】

実施例1：軽質サイクルオイルからナフテン系ベースオイルの製造

流動接触分解工程(FCC)流出物から沸点300乃至380の軽質サイクルオイル留分を分離して水素化処理反応器に供給した。

水素化処理工程は、水素化処理用触媒としてニッケル-モリブデン組み合わせ触媒を使用し、LHSVは0.1乃至3.0 h<sup>-1</sup>とし、供給原料に対する水素の体積比は500乃至2500 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>とし、反応圧力および温度はそれぞれ30乃至220 kg/cm<sup>2</sup>、280乃至430とする条件で行った。

40

水素化処理を済ませた中間留分は、200 ppm未満の硫黄含量、100 ppm未満の窒素含量および70 wt%未満の芳香族含量を有し、好ましい実施態様では100 ppm未満の硫黄含量、100 ppm未満の窒素含量および50 wt%未満の芳香族含量を有した。

## 【0035】

脱蠟工程はNiMo/ゼオライト触媒を、水素化仕上げ工程はPtPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を用いて行った。これらの工程は、LHSVは0.1乃至3.0 h<sup>-1</sup>、供給原料に対する水素の体積比は300乃至1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、反応圧力は10乃至200 kg/cm<sup>2</sup>

50

とする条件で行った。脱蠟工程は250乃至430、水素化仕上げ工程は150乃至400の反応温度で行った。本実施例の場合、別途の分離工程を経ることなく、水素化仕上げを経た留分全体を製品として使用することができた。

【0036】

下記表2は本実施例の反応原料(LCO)と、その反応原料から水素化処理および脱蠟を経て製造されたナフテン系ベースオイル(製品N9)との主要物性を比較したものである。下記表2から分かるように、本発明に係る方法によって、ナフテン含量が約57.7%であり、40での動粘度が約9.314cStであり、硫黄および窒素の量と芳香族の含量が供給原料に比べて顕著に少ない、ナフテン成分に富んだ高品質のナフテン系ベースオイルが生産された。

【表2】

		LCO	N9
流動点	℃	0	-50
Kvis (動粘度)	40℃	8.717	9.314
	100℃	2.046	2.286
硫黄	w t. p p m	6600	14.3
窒素	w t. p p m	1166	1.89
炭化水素	C n %	-	57.7
ガス吸湿性			+8.51
HPLC (芳香族分析)	MAH%	5.4	43.94
	DAH%	13.7	2.7
	PAH%	55.8	0.35
	TAH%	74.8	46.99

【0037】

参考例2：脱瀝油からナフテン系ベースオイルの製造

参考例2は、スラリーオイルを溶剤脱瀝工程で処理して得た脱瀝油を供給原料としてナフテン系ベースオイルを製造する方法に関するもので、溶媒としてプロパンを活用してスラリーオイルを溶剤抽出した脱瀝油を実際反応原料としてナフテン系ベースオイルを製造した。

スラリーオイル前処理のための溶剤脱瀝の操作条件は、アスファルテン分離機の圧力を40乃至50kg/cm<sup>2</sup>、脱瀝油/ピッチの分離抽出温度を40乃至180、溶媒：オイルの比(L/kg)を4：1乃至12：1とする範囲である。

【0038】

水素化処理工程は、実施例1の使用触媒と同一のニッケル-モリブデン組み合わせ触媒を用いて行った。この工程は、LHSVは0.1乃至3.0h<sup>-1</sup>、水素消費量はH<sub>2</sub>/オイルの基準で500乃至2500Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、反応圧力および温度はそれぞれ30乃至220kg/cm<sup>2</sup>、280乃至430とする条件で行った。

脱蠟工程はNiMo/ゼオライト触媒、水素化仕上げ工程はPtPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を用いて行った。これらの工程は、LHSVは0.1乃至3.0h<sup>-1</sup>、水素消費量はH<sub>2</sub>/オイルの基準で300乃至1000Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、反応圧力は10乃至200kg/cm<sup>2</sup>とする条件で行った。脱蠟は250乃至430、水素化仕上げは150乃至400の反応温度で行った。

【0039】

表3に本参考例の最初の原料(SLO)、実際反応原料(DAO)及びDW以後の留分(精留塔を用いた分離前)の特性を示す。

【表 1】

		S L O	DAO	DW以後
流動点	℃	10	9	-45
K v i s (動粘度)	40℃	-	75.04	20.39
	100℃	14.35	5.95	3.557
硫黄	w t . p p m	7200	6004	27.33
窒素	w t . p p m	2895	1425	1.78
HPNA	11環+	202	93	12
	合計	1251	394	26
炭化水素	C n %	-	-	61
H P L C	MAH%	5.2	5.8	22.2
	DAH%	8.2	7.3	0.7
	PAH%	72.4	59.1	3.3
	TAH%	85.8	72.2	26.2

10

## 【0040】

溶剤脱瀝工程によって分離された脱瀝油は、最初に原料として使用したスラリーオイルに比べて硫黄含量が約16.67%、窒素含量が約50.77%減少し、総芳香族含量はさらに15.85%減少した。脱蠟された留分全体をそのまま製品として使用することも

20

できるが、多様な製品を確保するために、水素化仕上げ工程で精留塔によって分離した。最終製品の特性は表4のとおりである。

## 【0041】

N9製品の場合、ガス吸湿性が+14.96であって、水素化仕上げを用いた芳香族含量の調節によって、製品の規格であるガス吸湿性を調節しうることを確認した。

【表 4】

		N 9	N 4 6	N 1 1 0	N 5 4 0
流動点	℃	-48	-27	-21	-12
K v i s (動粘度)	40℃	9.8	21.7	108.3	532.7
	100℃	2.3	4.8	7.4	20.1
硫黄	w t . p p m	5.39	6.21	16.7	152.3
窒素	w t . p p m	0.52	3.67	5.02	40.52
炭化水素	C n %	65.2	59.6	54	38
ガス吸湿性		+14.96	-	-	-
H P L C (芳香族 分析)	MAH%	29.44	46.04	41.18	31.22
	DAH%	1.19	4.43	6.66	3.47
	PAH%	0.27	1.07	1.97	2.15
	TAH%	30.9	51.54	49.81	36.84

30

40

## 【0042】

本参考例によって、脱瀝油内の不純物および芳香族含量が軽質スラリーオイルに比べて大幅低くなったことを確認することができ、これにより水素化処理工程の過酷度が相当緩和したものと考えられる。最終留分は、水素化仕上げ工程の精留塔によってN9/46/110/540を含む多様な製品に分離された。

## 【0043】

さらに、脱蠟工程でNiMo/ゼオライト触媒を使用することにより、単環芳香族成分の過度な飽和反応を抑制して後段の水素化仕上げ工程で適切な量の芳香族成分を残すことができるようにした。芳香族飽和反応を所望の水準に調節したときに、製品別規格に該当するガス吸湿性および酸化安定性などを適切に調整することができる。

50

## 【 0 0 4 4 】

参考例 3：脱瀝油と軽質サイクルオイルとの混合留分からのナフテン系ベースオイルの製造

参考例 3 は、スラリーオイルを溶剤脱瀝工程で処理して得た脱瀝油 ( D A O ) と軽質サイクルオイル ( L C O ) との混合留分を供給原料としてナフテン系ベースオイルを製造する方法に関するものである。

## 【 0 0 4 5 】

溶剤脱瀝工程は、溶媒としてプロパンを使用し、アスファテン分離機の圧力を 4 0 乃至 5 0 k g / c m<sup>2</sup>、脱瀝油 / ピッチの分離抽出温度を 4 0 乃至 1 8 0 、溶媒 : オイルの比 ( L / k g ) を 4 : 1 乃至 1 2 : 1 とする条件で行った。

前記脱瀝油 ( D A O ) 留分を軽質サイクルオイルと約 1 : 1 の質量比で混合した。

## 【 0 0 4 6 】

水素化処理工程は、参考例 2 で使用した触媒と同一のニッケル / モリブデン組み合わせ触媒を使用し、L H S V を 0 . 1 乃至 3 . 0 h<sup>-1</sup>、水素消費量を H<sub>2</sub> / オイルの基準で 5 0 0 乃至 2 5 0 0 N m<sup>3</sup> / m<sup>3</sup>、反応圧力および温度をそれぞれ 3 0 乃至 2 2 0 k g / c m<sup>2</sup>、2 8 0 乃至 4 3 0 とする条件で行った。

## 【 0 0 4 7 】

脱蠟工程は N i M o / ゼオライト触媒、水素化仕上げ工程は P t P d / A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を用いて行った。これらの工程は、L H S V を 0 . 1 乃至 3 . 0 h<sup>-1</sup>、水素消費量を H<sub>2</sub> / オイルの基準で 3 0 0 乃至 1 0 0 0 N m<sup>3</sup> / m<sup>3</sup>、反応圧力を 1 0 乃至 2 0 0 k g / c m<sup>2</sup> とする条件で行った。また、脱蠟は 2 5 0 乃至 4 3 0 、水素化仕上げは 1 5 0 乃至 4 0 0 の反応温度で行った。

## 【 0 0 4 8 】

表 5 に本参考例の最初の原料 ( L C O / S L O ) 及び実際の反応原料 ( L C O + D A O ) の物性分析結果を示す。

## 【表 2】

		L C O	S L O	DAO	L C O + DAO
流動点	℃	0	10	9	3
K v i s (動粘度)	4 0 ℃	8.717	-	75.04	23.16
	1 0 0 ℃	2.046	14.35	5.95	3.413
硫黄	w t . p p m	6600	7200	6004	6300
窒素	w t . p p m	1166	2895	1425	1851
HPNA	1 1 環+	70	202	93	169
	合計	239	1251	394	481
H P L C (芳香族 分析)	MAH%	5.40	5.2	5.8	6.1
	DAH%	13.70	8.2	7.3	19
	PAH%	55.80	72.4	59.1	42.89
	TAH%	74.80	85.8	72.2	67.99

## 【 0 0 4 9 】

脱蠟工程を通過した流出物を粘度別に最終製品に分離した。その製品の主要特性を下記表 6 にまとめた。

【表 6】

		N 5	N 9	N 4 6	N 2 2 0
流動点	°C	-50	-48	-27	-22
K v i s (動粘度)	4 0 °C	4.3	9.2	44.5	219
	1 0 0 °C	1.5	2.3	4.8	12.14
硫黄	w t . p p m	4.64	5.6	23.6	25.8
窒素	w t . p p m	3.82	3.59	5.7	4.59
炭化水素	C n %	59.4	57.7	55.6	50.3
ガス吸湿性		-	+15.3	-	-
H P L C (芳香族 分析)	MAH%	20.82	33.06	36.65	26.48
	DAH%	0.22	0.65	1.77	2.22
	PAH%	0.05	0.12	0.41	0.86
	TAH%	21.09	33.83	38.83	29.56

10

## 【 0 0 5 0 】

本参考例の場合も、前述した例のように最終生成留分をそのまま製品として使用することもできるが、ナフテン系ベースオイルの多様な用途に適するように精留塔を用いて40での動粘度を基準として合計4つの製品に分離した。生産製品の硫黄、窒素含量などが原料のそれらと比べて急激に減少した、ナフテン含量に富んで低温性能に優れた多様な粘度規格の製品が製造された。

20

## 【符号の説明】

## 【 0 0 5 1 】

&lt; 符号の説明 &gt;

A R : 常圧残渣油

F C C : 流動接触分解工程

L C O : 軽質サイクルオイル

S L O : スラリーオイル

D A O : スラリーオイルを溶剤脱瀝工程によって処理して得た脱瀝油

H D T : 水素化処理

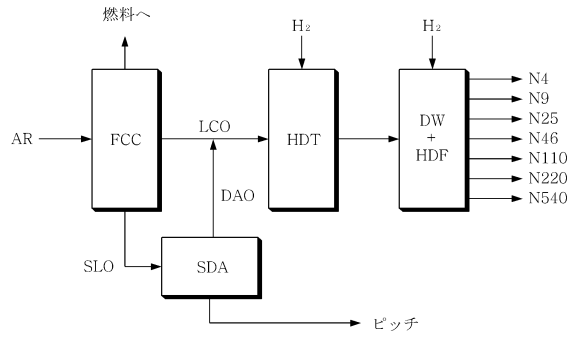
D W : 脱蠟

H D F : 水素化仕上げ

N 4 / 9 / 2 5 / 4 6 / 1 1 0 / 2 2 0 / 5 4 0 : ナフテン系ベースオイル製品名 ( 数字は40での動粘度を意味する )

30

【図1】



## フロントページの続き

- (72)発明者 キム、チャン クック  
大韓民国、135-280、ソウル、ガンナム-グ、ダイチ-ドン、ウンマ アパート、30-1  
207
- (72)発明者 シン、ジ ション  
大韓民国、152-090 ソウル、グロ-グ、ゲボン-ドン、288-8、3-7
- (72)発明者 ノ、キョン ショック  
大韓民国、480-010 ギョンギ-ド、ウイジョンブ-シ、ウイジョンブ-ドン、401-3  
9
- (72)発明者 リ、ジュ ヒュン  
大韓民国、305-509 ダイジョン、ユション-グ、ガンピュン-ドン、ハンファ クムエグ  
リーン アパート 1001-1202
- (72)発明者 リ、ピュン イン  
大韓民国、302-772 ダイジョン、ショ-グ、ドン-サン1-ドン、クローバー アパート  
106-1203
- (72)発明者 リ、ション ウ  
大韓民国、305-509 ダイジョン、ユション-グ、ガンピュン-ドン、テクノバリー 5-  
ダンジ アパート、514-701
- (72)発明者 キム、ド ワン  
大韓民国、305-761 ダイジョン、ユション-グ、ジョンミン-ドン、エキスポ アパート  
、106-703
- (72)発明者 パク、サム リョン  
大韓民国、305-509 ダイジョン、ユション-グ、ガンピュン-ドン、テクノ-バリー ア  
パート、407-1102
- (72)発明者 ソン、ション ハン  
大韓民国、411-310 ギョンギ-ド、ゴヤン-シ、イルサンショ-グ、イルサン-ドン、1  
093、フゴック マウル、1305-1002
- (72)発明者 キム、ギュン ロック  
大韓民国、305-761 ダイジョン、ユション-グ、ジョンミン-ドン、エキスポ アパート  
、303-1502
- (72)発明者 ファン、ウン メン  
大韓民国、305-729 ダイジョン、ユション-グ、ジョンミン-ドン、チョング ナレ ア  
パート、108-1304

審査官 澤村 茂実

- (56)参考文献 特表2006-524288(JP,A)  
特表平03-504866(JP,A)  
特開平10-183144(JP,A)  
特開昭63-101488(JP,A)  
特開昭61-004786(JP,A)  
特表2010-533224(JP,A)  
特表2003-531276(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10G 1/00-99/00