(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2008-520786
(P2008-520786A)
(43)公表日　平成20年6月19日(2008.6.19)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C10G 65/14	(2006.01)	C10G	65/14	4H029
C10G 67/02	(2006.01)	C10G	67/02	
C10G 2/00	(2006.01)	C10G	2/00	

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 17 頁）

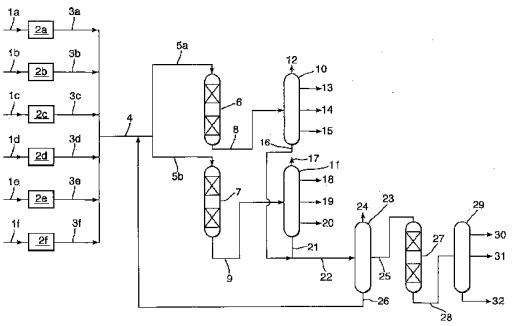
(21)出願番号　特願2007-541959 (P2007-541959)
(86)(22)出願日　平成17年11月18日 (2005.11.18)
(85)翻訳文提出日　平成19年5月17日 (2007.5.17)
(86)国際出願番号　PCT/EP2005/056052
(87)国際公開番号　WO2006/053893
(87)国際公開日　平成18年5月26日 (2006.5.26)
(31)優先権主張番号　04105883.5
(32)優先日　平成16年11月18日 (2004.11.18)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

(71)出願人　390023685
シエル・インターナシヨネイル・リサーチ・マーチヤツピイ・ベー・ウイ
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ BESLOTEN VENNOOTSHAP
オランダ国　２５９６　ハーエル，ザ・ハーグ，カレル・ヴァン・ビラントラーン　３０
(74)代理人　100064355
弁理士　川原田　一穂

最終頁に続く

(54)【発明の名称】基油の製造方法

(57)【要約】
【課題】フィッシャー・トロプシュ誘導合成生成物からの基油の収率を最適化すること。
【解決手段】（ａ）フィッシャー・トロプシュ誘導原料の一部に対し水素化転化／水素化異性化工程を行う工程、（ｂ）フィッシャー・トロプシュ誘導原料の他の一部に対し、工程（ａ）での転化率よりも高い転化率で水素化転化／水素化異性化工程を行う工程、及び（ｃ）工程（ａ）及び（ｂ）で得られた２つの反応混合物から蒸留により、基油範囲の沸点を有するフラクションを単離し、引続き該フラクションに対し流動点降下工程を行う工程を含むフィッシャー・トロプシュ誘導原料からの基油の収率を最適化する方法。
【選択図】図２



【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）フィッシャー・トロプシュ誘導原料の一部に対し水素化転化／水素化異性化工程を行う工程、
（ｂ）フィッシャー・トロプシュ誘導原料の他の一部に対し、工程（ａ）での転化率よりも高い転化率で水素化転化／水素化異性化工程を行う工程、及び
（ｃ）工程（ａ）及び（ｂ）で得られた２つの反応混合物から、蒸留により基油範囲の沸点を有するフラクションを単離し、引続き該フラクションに対し流動点降下工程を行う工程、
を含む、フィッシャー・トロプシュ誘導原料からの基油の収率を最適化する方法。
【請求項２】
工程（ａ）及び工程（ｂ）の各原料流の２０重量％以上、好ましくは４０重量％以上、更に好ましくは７０重量％以上は、沸点が３６０℃を超える化合物を含む請求項１に記載の方法。
【請求項３】
工程（ａ）での転化率が、４０～５５重量％の範囲であり、工程（ｂ）での転化率が、５０～６５重量％の範囲である請求項１又は２に記載の方法。
【請求項４】
工程（ａ）と工程（ｂ）との転化率の差が、５～３５重量％、好ましくは１０～３０重量％の範囲である請求項１～３のいずれか１項に記載の方法。
【請求項５】
工程（ａ）及び（ｂ）の水素化転化／水素化異性化工程が、各々、不均質水素化転化／水素化異性化触媒を備えた２つの並列した連続操作式反応器内で行われる請求項１～４のいずれか１項に記載の方法。
【請求項６】
２つの並列操作式反応器が同じ大きさである請求項５に記載の方法。
【請求項７】
工程（ｃ）において、工程（ａ）及び（ｂ）で得られる２つの反応生成物からの基油範囲の沸点を有するフラクションの単離が、同じ蒸留工程で行われる請求項１～６のいずれか１項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
発明の分野
本発明は、フィッシャー・トロプシュ誘導合成生成物から基油を製造する方法に向けたものである。
【背景技術】
【０００２】
発明の背景
ＷＯ－Ａ－０２０７０６９２には、フィッシャー・トロプシュ誘導合成生成物に対し水素化転化／水素化異性化工程を行い、得られた分解流出流からガス油フラクション及び残留物を単離して、フィッシャー・トロプシュ誘導合成生成物からガス油生成物及び基油生成物を製造する方法が記載されている。得られたガス油のイソパラフィン含有量は８０重量％である。残留物は更に蒸留して、沸点範囲が３７０～５１０℃の蒸留物フラクションを得る。この沸点範囲が３７０～５１０℃のフラクションに対し接触脱蝋工程を行って、各種基油グレードを得る。
【特許文献１】ＷＯ－Ａ－０２０７０６９２
【特許文献２】ＥＰ－Ａ－７７６９５９

【特許文献３】ＥＰ－Ａ（又はＢ）－６６８３４２
【特許文献４】ＵＳ－Ａ－４９４３６７２
【特許文献５】ＵＳ－Ａ－５０５９２９９
【特許文献６】ＷＯ－Ａ－９９３４９１７
【特許文献７】ＷＯ－Ａ－９９２０７２０
【特許文献８】ＷＯ－Ａ－９４１０２６４
【特許文献９】ＥＰ－Ａ－０５８２３４７
【特許文献１０】ＵＳ－Ａ－５０５９２９９
【特許文献１１】ＷＯ－Ａ－９２２０７５９
【特許文献１２】ＷＯ－Ａ－９２０１６５７
【特許文献１３】ＥＰ　５８７２４６
【特許文献１４】ＵＳ－Ａ－４８５９３１１
【特許文献１５】ＷＯ－Ａ－９７１８２７８
【特許文献１６】ＵＳ－Ａ－５０５３３７３
【特許文献１７】ＵＳ－Ａ－５２５２５２７
【特許文献１８】ＵＳ－Ａ－４５７４０４３
【特許文献１９】ＵＳ－Ａ－５１５７１９１
【特許文献２０】ＷＯ－Ａ－２０００２９５１１
【特許文献２１】ＷＯ－Ａ－２０００２９５１１
【特許文献２２】ＥＰ－Ｂ－８３２１７１
【非特許文献１】Ｒｙｌａｎｄ，Ｌｌｏｙｄ　Ｂ．，Ｔａｍａｌｅ，Ｍ．Ｗ．及びＷｉｌｓｏｎ，Ｊ．Ｎ．，Ｃｒａｃｋｉｎｇ　Ｃａｔａｌｙｓｔｓ，Ｃａｔａｌｙｓｉｓ；第ＶＩＩ巻、編集Ｐａｕｌ　Ｈ．Ｅｍｍｅｔｔ，Ｒｅｉｎｈｏｌｄ　Ｐｕｂｌｉｓｈｉｎｇ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ，Ｎｅｗ　Ｙｏｒｋ、１９６０、ｐｐ．５－９

【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００３】
本発明の目的は、フィッシャー・トロプシュ誘導合成生成物からの基油の収率を最適化することである。
【課題を解決するための手段】
【０００４】
発明の概要
以下の方法は前記課題を解決する。
（ａ）フィッシャー・トロプシュ誘導原料の一部に対し水素化転化／水素化異性化工程を行う工程、
（ｂ）フィッシャー・トロプシュ誘導原料の他の一部に対し、工程（ａ）での転化率よりも高い転化率で水素化転化／水素化異性化工程を行う工程、及び
（ｃ）工程（ａ）及び（ｂ）で得られた２つの反応混合物から、蒸留により基油範囲の沸点を有するフラクションを単離し、引続き該フラクションに対し流動点降下工程を行う工程、
を含むフィッシャー・トロプシュ誘導原料からの基油の収率を最適化する方法。
【発明の効果】
【０００５】
出願人は、工程（ａ）及び（ｂ）を異なる転化レベルで並列して行うと、蝋状ラフィネートフラクションの収率、したがって該フラクションに対し流動点降下工程を行った後、得られる基油の収率を最適化できることを見出した。
【０００６】
図面の簡単な説明
図１は、実施例１及び比較例Ａの結果を示すグラフである。
図２は、本発明方法の一実施態様を示す概略図である。

【発明を実施するための最良の形態】
【０００７】
発明の詳細な説明
工程（ａ）及び（ｂ）で使用されるフィッシャー・トロプシュ誘導原料は、フィッシャー・トロプシュ合成生成物を含む。フィッシャー・トロプシュ合成生成物とは、フィッシャー・トロプシュ合成反応で直接得られる生成物を意味し、該生成物は任意に蒸留及び／又は水素化工程を行ったものでもよい。フィッシャー・トロプシュ合成生成物は、周知の方法、例えばいわゆるＳａｓｏｌの商用スラリー相蒸留物（Ｓｌｕｒｒｙ　Ｐｈａｓｅ　Ｄｉｓｔｉｌｌａｔｅ）技術、Ｓｈｅｌｌ中間蒸留物（Ｍｉｄｄｌｅ　Ｄｉｓｔｉｌｌａｔｅ）合成法又は非商用“ＡＧＣ－２１”Ｅｘｘｏｎ　Ｍｏｂｉｌ法により得られる。これらの方法及びその他の方法は、例えばＥＰ－Ａ－７７６９５９、ＥＰ－Ａ－６６８３４２、ＵＳ－Ａ－４９４３６７２、ＵＳ－Ａ－５０５９２９９、ＷＯ－Ａ－９９３４９１７及びＷＯ－Ａ－９９２０７２０に更に詳細に記載されている。これら方法の殆どは、２００～２８０℃、特に２１０～２６０℃の範囲の温度で行われる。触媒は、多くの場合、コバルト又は鉄、好ましくはコバルトを含有する。圧力は、通常、１０～８０バール、特に２０～６５バールの範囲である。反応は、通常、固定床反応器又はスラリー反応器で行われる。通常、これらフィッシャー・トロプシュ合成生成物は、炭素原子数が１～１００、更には１００を超え、例えば２００以下、場合により更にはそれ以上の炭化水素を含有する。この炭化水素生成物は、ノーマルパラフィン、イソパラフィン、酸素化生成物及び不飽和生成物を含有する。パラフィン及び不飽和生成物、特にオレフィン、更に特にα－オレフィンは、フィッシャー・トロプシュ誘導原料の主成分である。実際の反応条件により、オレフィンの量は、全原料流に対し５～９０重量％の範囲で変化できる。イソパラフィン（及びイソオレフィン）の量も実際の反応条件に依存する。イソ化合物の量は、全原料流に対し、通常、２５重量％以下、好適には１～２０重量％、特に３～１５重量％の範囲である。酸素化物の量は、全原料流に対し、通常、１０重量％以下、好適には０．５～６重量％の範囲である。
【０００８】
本発明方法の原料は、好適にはフィッシャー・トロプシュ法の完全C_5＋フラクション、即ち、このフラクションからは重質化合物は除去されていないものである。他の好適な原料は、フィッシャー・トロプシュ法の完全C_{12}＋フラクション又は完全C_{18}＋フラクション、即ち、フィッシャー・トロプシュ法の２００℃＋フラクション又は３１０℃＋フラクションである。沸点が３８０℃を超えるフラクション又は更には７５０℃を超えるフラクションも任意に使用してよい。好ましくは充分に高沸点のフラクションが使用され、即ち、重質化合物、例えばC_{21}＋化合物はフィッシャー・トロプシュ生成物から除去されない。本発明方法は、比較的重質の生成物であるフィッシャー・トロプシュ原料で行うことが好ましい。工程（ａ）で使用される比較的重質のフィッシャー・トロプシュ生成物は、炭素原子数が３０以上の化合物を３０重量％以上、好ましくは５０重量％以上、更に好ましくは５５重量％以上含有する。更に、フィッシャー・トロプシュ生成物中の、炭素原子数６０以上の化合物と炭素原子数３０以上の化合物との重量比は少なくとも０．２、好ましくは少なくとも０．４、更に好ましくは少なくとも０．５５である。好ましくはフィッシャー・トロプシュ生成物は、ＡＳＦ?アルファ値（フィッシャー・トロプシュ生成物流のC_{20}化合物及びC_{40}化合物から誘導されたＡｎｄｅｒｓｏｎ－Ｓｃｈｕｌｚ－Ｆｌｏｒｙ連鎖生長ファクター）が少なくとも０．９２５、好ましくは少なくとも０．９３５、更に好ましくは少なくとも０．９４５、なお更に好ましくは少なくとも０．９５５のC_{20}＋フラクションを含有する。
【０００９】
炭素原子数４以下の化合物及びその沸点範囲の沸点を有する化合物は、いずれも工程（ａ）又は（ｂ）でフィッシャー・トロプシュ合成生成物を使用する前に、フィッシャー・トロプシュ合成生成物から分離することが好ましい。
【００１０】

フィッシャー・トロプシュ誘導原料は、単に２つの均等な部分に分割してもよく、これら２つの部分は、工程（ａ）及び（ｂ）において原料として使用される。本発明では、これら２つの部分は同じ容積である必要はない。例えば全原料の２５～５０重量％を工程（ａ）に通し、７５～５０重量％を工程（ｂ）に通してよい。更に１種以上の並列操作式フィッシャー・トロプシュ合成反応器種、例えばスラリー泡立ち反応器又は多管反応器からのフィッシャー・トロプシュ生成物を工程（ａ）に供給し、一方、他の１種以上の並列操作式フィッシャー・トロプシュ反応器種のフィッシャー・トロプシュ生成物を工程（ｂ）の原料とすることが考えられる。全ての又は殆ど全てのフィッシャー・トロプシュ合成反応器の生成物をいわゆる共通ヘッダーで混合し、こうして組合わせた生成物から工程（ａ）及び（ｂ）の原料が得られることも考えられる。また工程（ａ）及び（ｂ）の他に、更に並列操作式水素化異性化／水素化分解反応器が存在することも本発明の一部である。次いで、フィッシャー・トロプシュ誘導原料は、本発明に従って少なくとも２種の反応器を異なる転化率で操作するならば、３つ以上の原料に分割してもよい。工程（ａ）及び（ｂ）の原料流は、同じ原料流であってもよいし、或いは異なる原料流であってもよいが、好ましくは同じである。各原料流は、沸点が３６０℃を超える化合物を、原料流に対し、好ましくは２０重量％以上、更に好ましくは４０重量％以上、更に好ましくは６０重量％以上、なお更に好ましくは８５重量％以上含有する。

【００１１】

フィッシャー・トロプシュ誘導原料に次いで、工程（ａ）及び（ｂ）用の原料は、原油誘導フラクション及び／又はガス田凝縮物で構成してもよい。これら追加の硫黄含有共（ｃｏ－）原料は、工程（ａ）及び（ｂ）で硫化触媒を用いる場合、有利である。原料中の硫黄は、触媒を硫化物形態に保持する。硫黄は、加硫の処理ユニットで除去してもよいし、或いは硫黄量が微量であれば，本発明生成物の一部になってもよい。

【００１２】

工程（ａ）及び（ｂ）の水素化転化／水素化異性化反応は、水素及び触媒の存在下で行うことが好ましい。このような触媒は、該反応に好適であるとして当業者に知られているものから選択できる。触媒は，原則として、当該技術分野でパラフィン系分子の異性化に好適であることが知られているいかなる触媒であってもよい。一般に好適な水素化転化／水素化異性化触媒は、非晶質シリカ－アルミナ（ＡＳＡ）、アルミナ、弗素化アルミナ、モレキュラシーブ（ゼオライト）又はこれら２種以上の混合物のような耐火性酸化物担体上に水素化成分を担持して構成される。本発明の水素化転化／水素化異性化工程に適用される好ましい触媒の第一の種類は、水素化成分として白金及び／又はパラジウムを含む水素化転化／水素化異性化触媒である。非常に好ましい水素化転化／水素化異性化触媒は、非晶質シリカ－アルミナ（ＡＳＡ）担体上に白金及びパラジウムを担持して構成される。白金及び／又はパラジウムは、担体の全重量に対し元素として計算して、好適には０．１～５．０重量％、更に好適には０．２～２．０重量％存在する。両方存在する場合、白金対パラジウムの重量比は、広範な限界内で変化してよいが、好適には０．０５～１０、更に好適には０．１～５の範囲である。ＡＳＡ触媒上の好適な貴金属の例は、例えばＷＯ－Ａ－９４１０２６４及びＥＰ－Ａ－０５８２３４７に開示されている。弗素化アルミナ担体上の白金のような他の好適な貴金属基触媒は、例えばＵＳ－Ａ－５０５９２９９及びＷＯ－Ａ－９２２０７５９に開示されている。

【００１３】

好適な第二の種類の水素化転化／水素化異性化触媒は、少なくとも１種の第ＶＩＢ族金属、好ましくはタングステン及び／又はモリブデンと、少なくとも１種の第ＶＩＩＩ族非貴金属、好ましくはニッケル及び／又はコバルトとを水素化成分として含む触媒である。通常、両金属は酸化物、硫化物又はそれらの組合わせで存在してよい。第ＶＩＢ族金属は、触媒の全重量に対し元素として計算して、好適には１～３５重量％、更に好適には５～３０重量％の量で存在する。第ＶＩＩＩ族非貴金属は、担体の全重量に対し元素として計算して、好適には１～２５重量％、好ましくは２～１５重量％の量で存在する。特に好適であることが判っている、この種の水素化転化触媒は、弗素化アルミナ上にニッケル及び

タングステンを担持してなる触媒である。

【００１４】

前記非貴金属系触媒は硫化物形態で使用することが好ましい。使用中、触媒を硫化物形態に維持するには、原料中に若干の硫黄が存在する必要がある。原料中には硫黄が好ましくは１０ｐｐｍ以上、更に好ましくは５０～１５０ｐｐｍの範囲で存在する。

【００１５】

非硫化物形態で使用できる好ましい触媒は、第ＶＩＩＩ族非貴金属、例えば鉄、ニッケルを、第ＩＢ族金属、例えば銅と共同で酸性支持体上に担持して構成される。銅は、パラフィンのメタンへの水素化分解を抑えるために存在することが好ましい。触媒の細孔容積は、水吸収法で測定して好ましくは０．３５～１．１０ｍｌ／ｇｍの範囲であり、表面積はＢＥＴ窒素吸着法で測定して好ましくは２００～５００ｍ^2／ｇｍの範囲であり、また嵩密度は０．４～１．０ｇ／ｍｌの範囲である。触媒支持体は、アルミナが５～９６重量％、好ましくは２０～８５重量％の広範囲で存在してよい非晶質シリカ－アルミナ製が好ましい。シリカ含有量は、SiO_2として、好ましくは１５～８０重量％の範囲である。支持体は、バインダー、例えばアルミナ、シリカ、第ＩＶＡ族金属酸化物、及び各種粘土、マグネシア等、好ましくはアルミナ又はシリカを少量、例えば２０～３０重量％含有してもよい。

【００１６】

非晶質シリカ－アルミナ微小球体の製造については、Ｒｙｌａｎｄ，Ｌｌｏｙｄ Ｂ．，Ｔａｍａｌｅ，Ｍ．Ｗ．及びＷｉｌｓｏｎ，Ｊ．Ｎ．，Ｃｒａｃｋｉｎｇ Ｃａｔａｌｙｓｔｓ，Ｃａｔａｌｙｓｉｓ；第ＶＩＩ巻、編集Ｐａｕｌ Ｈ．Ｅｍｍｅｔｔ，Ｒｅｉｎｈｏｌｄ Ｐｕｂｌｉｓｈｉｎｇ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ，Ｎｅｗ Ｙｏｒｋ、１９６０、ｐｐ．５－９に記載されている。

【００１７】

この触媒は、溶液からこれら金属を支持体上に同時に含浸し、１００～１５０℃で乾燥し、次いで空気中、２００～５５０℃で焼成して製造される。第ＶＩＩＩ族金属は約１５重量％以下、好ましくは１～１２重量％の量で存在し、一方、第ＩＢ族金属は、通常、これより少量、第ＶＩＩＩ族金属に対して、例えば１：２～約１：２０の重量比の量で存在する。

【００１８】

通常の触媒を以下に示す。

Ｎｉ、重量％	２．５～３．５
Ｃｕ、重量％	０．２５～０．３５
Al_2O_3－SiO_2重量％	６５～７５
Al_2O_3（バインダー）重量％	２５～３０
表面積	２９０～３２５ｍ^2／ｇ
細孔容積（Ｈｇ）	０．３５～０．４５ｍｌ／ｇ
嵩密度	０．５８～０．６８ｇ／ｍｌ

【００１９】

他の種類の好適な水素化転化／水素化異性化触媒は、ゼオライト材料、好適には少なくとも１種の第ＶＩＩＩ族金属成分、好ましくはＰｔ及び／又はＰｄを水素化成分として含有するゼオライト材料をベースとする触媒である。好適なゼオライト材料及びその他のアルミノシリケート材料としては、ゼオライトβ、ゼオライトＹ、超安定Ｙ、ＺＳＭ－５、ＺＳＭ－１２、ＺＳＭ－２２、ＺＳＭ－２３、ＺＳＭ－４８、ＭＣＭ－６８、ＺＳＭ－３５、ＳＳＺ－３２、フェリエライト、モルデナイト、及びＳＡＰＯ－１１、ＳＡＰＯ－３１のようなシリカ－アルミノホスフェートが挙げられる。好適な水素化転化／水素化異性化触媒の例は、例えばＷＯ－Ａ－９２０１６５７及びＥＰ ５８７２４６に記載されている。

【００２０】

前記触媒は、使用前に還元することが好ましい。この金属触媒は、酸化物触媒又は予備

還元触媒として得られる。硫化物形態で使用される前記触媒は、酸化物、予備硫化物又は予備硫酸化物の形態で得られる。触媒製造の始動手順に従うことが好ましい。触媒を金属形態で使用するための予備還元は、触媒を水素と接触させる還元により現場で行なってもよい。好ましくは接触は、例えば窒素混合物流中で触媒を高温で水素と接触させて行なわれる。更に好ましくは水素含有量は、経時により増加させ、及び／又は温度は徐々に上昇させる。当業者ならば、一般に適用される技術を適用して、首尾よく還元を行うことができる。

【００２１】

工程（ａ）及び（ｂ）では原料は、触媒の存在下、高温高圧で水素と接触させる。温度は通常、１７５～４２５℃、好ましくは２５０℃より高く、更に好ましくは２８０～４００℃の範囲である。水素の部分圧は通常、１０～２５０バール、好ましくは２０～８０バールの範囲である。水素は、ガスの１時間当り空間速度　１００～１００００Ｎｌ／ｌ／ｈｒ、好ましくは５００～５０００Ｎｌ／ｌ／ｈｒで供給できる。炭化水素原料は、重量の１時間当り空間速度　０．１～５ｋｇ／ｌ／ｈｒ（原料質量／触媒床容積／時間）、好ましくは０．５ｋｇ／ｌ／ｈｒを超え、更に好ましくは２ｋｇ／ｌ／ｈｒ未満で供給してよい。水素は、水素対炭化水素原料比１００～５０００Ｎｌ／ｋｇ、好ましくは２５０～２５００Ｎｌ／ｋｇの範囲で供給してよい。

【００２２】

工程（ａ）及び（ｂ）は、前述のような不均質触媒床を備えた反応器中で行なうことが好ましい。好ましくは反応器の大きさは同じである。好ましくは反応器は同じ種類の触媒を有する。

【００２３】

１パス当たり３７０℃よりも高い沸点を有する原料が、３７０℃より低い沸点を有するフラクションまで反応する原料の重量パーセントとして定義する、工程（ａ）及び（ｂ）での転化率は、２０重量％以上、好ましくは２５重量％以上であるが、好ましくは９０重量％以下である。工程（ａ）及び（ｂ）での転化率の差は、好ましくは５重量％を超え、更に好ましくは１０重量％を超え、なお更に好ましくは１５重量％を超える。この差は、好ましくは３５重量％以下、更に好ましくは３０重量％以下、なお更に好ましくは２５重量％以下である。工程（ａ）での転化率は、好ましくは３０～６０重量％、更に好ましくは４０～５５重量％の範囲であり、工程（ｂ）での転化率は、好ましくは５０～９５重量％、更に好ましくは４０～８０重量％の範囲である。前記定義で使用される原料は、工程（ａ）及び（ｂ）の全炭化水素原料であり、したがって以下の工程（ｃ）において真空蒸留又は常圧蒸留で得られるような高沸点フラクションを任意に再循環させた分も含まれる。

【００２４】

水素化転化／水素化異性化工程（ａ）及び（ｂ）を行う前に、フィッシャー・トロプシュ反応の反応生成物中に存在する若干の酸素化物、飽和物及びオレフィン化合物を除去すると共に、原料に対して任意にマイルドな水素化処理を行ってもよい。この水素化工程は、赤外線分光分析で測定して酸素化物を１５０ｐｐｍ未満のレベルまで低下させると共に、不飽和化合物を赤外線分光分析の検出限界未満まで低下させる。

【００２５】

このような水素化処理は、例えばＥＰ－Ｂ－６６８３４２に記載されている。水素化処理工程のマイルド性は、この工程での転化程度が好ましくは２０重量％未満、更に好ましくは１０重量％未満、なお更に好ましくは５重量％未満として表わされる。ここで転化率は、３７０℃よりも高い沸点を有する原料が、３７０℃より低い沸点を有するフラクションまで反応する該原料の重量パーセントとして定義する。このようなマイルドな水素化処理後、炭素原子数４以下の低沸点化合物及びその沸点範囲の他の化合物は、工程（ａ）で使用する前に、流出流から除去することが好ましい。好適な触媒の例は、例えば白金系水素化触媒のような貴金属触媒又はニッケル含有量の多いニッケル触媒のような非貴金属触媒である。

【００２６】
工程（ｃ）では、基油の沸点範囲の沸点を有する工程（ａ）及び（ｂ）の反応生成物からフラクションが得られる。一実施態様では、工程（ａ）及び（ｂ）の流出流を組合わせ、次いで蒸留する。或いは工程（ａ）及び（ｂ）の流出流を別々に蒸留した後、これらのフラクションを組合わせる。工程（ａ）及び（ｂ）で得られた中間蒸留物及び低沸点生成物を単離するため、好適にはまず常圧蒸留を行なう。この蒸留の残留物フラクションの沸点は、好適には基油の沸点範囲である。このフラクションのＴ１０重量％沸点は、好ましくは２００～４５０℃、更に好ましくは３００～４２０℃の範囲である。フラクションは、常圧蒸留の全残留物フラクションを含有してよい。このような残留物フラクションのＴ９８重量％回収点は、６００℃を超えてよい。原料は工程（ａ）及び（ｂ）流出流のフラクションでもあり得る。このようなフラクションは、好ましくは真空蒸留工程で得られ、１００℃での動粘度が３～９ｃＳｔの範囲の基油を目標とする場合、Ｔ９０重量％沸点は４００～５５０℃、好ましくは４５０～５５０℃の範囲である。これに関連して、Ｔｘｘ重量％（但し、ｘｘは１～９８の範囲である）はＩＰ　４８０－０２のガスクロマトグラフィーシミュレーションで測定した真の沸点分布でのｘｘパーセンタイル順位である。

【００２７】
流動点降下工程は溶剤脱蝋処理であってよい。この処理は、接触的流動点降下処理工程が好ましい。接触的流動点降下処理とは、処理毎に基油の流動点が、ＡＳＴＭ　Ｄ９７で測定して、１０℃より大きく、好ましくは２０℃より大きく、更に好ましくは２５℃より大きく降下するものと理解する。

【００２８】
流動点降下処理は、触媒及び水素の存在下で処理後のフラクションの流動点を前記規定したように、改良するいかなる方法でも実施できる。好適な脱蝋触媒は、モレキュラーシーブ及び任意に第ＶＩＩＩ族金属のような水素化機能を有する金属を組合せた不均質触媒である。好ましいモレキュラーシーブは中間細孔サイズのゼオライトである。中間細孔サイズのゼオライトの細孔径は、好ましくは０．３５～０．８ｎｍの範囲である。好適な中間細孔サイズゼオライト及び他のアルミノシリケート材料は、ゼオライトβモルデナイト、ＺＳＭ－５、ＺＳＭ－１２、ＺＳＭ－２２、ＺＳＭ－２３、ＭＣＭ－６８、ＺＳＭ－３５、ＳＳＺ－３２及びＺＳＭ－４８である。他の好ましいモレキュラーシーブは、シリカ－アルミナホスフェート（ＳＡＰＯ）材料であり、この中、ＳＡＰＯ－１１は、例えばＵＳ－Ａ－４８５９３１１に記載されるように、最も好ましい。ＺＳＭ－５は、第ＶＩＩＩ族金属の不存在下でＨＺＳＭ－５の形態で任意に使用してよい。他のモレキュラーシーブは、第ＶＩＩＩ族金属又はそれらの混合物を添加し、組合わせて使用することが好ましい。好適な第ＶＩＩＩ族金属は、ニッケル、コバルト、白金及びパラジウムである。可能な組合わせの例は、Ｐｔ／ゼオライトβ、ＰｔＰｄ／ゼオライトβ、Ｎｉ／ＺＳＭ－５、Ｐｔ／ＺＳＭ－２３、Ｐｄ／ＺＳＭ－２３、Ｐｔ／ＺＳＭ－４８、Ｐｔ／ＺＳＭ－１２及びＰｔ／ＳＡＰＯ－１１である。好適なモレキュラーシーブ及び脱蝋条件の更なる詳細及び例は、例えばＷＯ－Ａ－９７１８２７８、ＵＳ－Ａ－５０５３３７３、ＵＳ－Ａ－５２５２５２７及びＵＳ－Ａ－４５７４０４３に記載されている。

【００２９】
アルミノシリケートゼオライトの微結晶サイズは、１００μほどの大きさであってよい。最適の触媒活性を得るには、小さい微結晶を使用することが好ましい。好ましくは１０μ未満、更に好ましくは１μ未満の微結晶が使用される。実用的な下限は、ＸＲＤライン拡大法により測定して、好適には０．１μである。測定する臨界サイズは、細孔方向での微結晶の長さである。

【００３０】
脱蝋触媒は、好適にはバインダーも含有する。バインダーは合成又は天然産の（無機）物質、例えば粘土及び／又は金属酸化物であり得る。天然産の粘土は、例えばモンモリロナイト及びカオリン属である。バインダーは好ましくは多孔質バインダー材料、例えば耐火性酸化物、例えばシリカ、アルミナ、シリカ－アルミナ、シリカ－マグネシア、シリカ

－ジルコニア、シリカ－トリア（酸化トリウム）、シリカ－ベリリア（酸化ベリリウム）、シリカ－チタニアや三元組成物、例えばシリカ－アルミナ－トリア、シリカ－アルミナ－ジルコニア、シリカ－アルミナ－マグネシアおよびシリカ－マグネシア－ジルコニアがある。本質的にアルミナを含まない低酸性度の耐火性酸化物バインダー材料を使用することが更に好ましい。これらバインダー材料の例は、シリカ、ジルコニア、二酸化チタン、二酸化ゲルマニウム及び前述のようなこれら２種以上の混合物である。最も好ましいバインダーはシリカである。

【００３１】

好ましい種類の脱蝋触媒は、前述のような中間ゼオライト微結晶及び本質的にアルミニウムを含まない低酸性度耐火性酸化物を含む。このゼオライトは、蒸煮のような脱アルミナ処理を施したものが好ましい。更に好ましくは、このアルミノシリケートゼオライト微結晶の表面は、表面脱アルミナ処理により変性したものである。好ましい脱アルミナ処理は、例えばＵＳ－Ａ－５１５７１９１又はＷＯ－Ａ－２０００２９５１１に記載されるように、バインダー及びゼオライトの押出物をフルオロシリケート塩の水溶液と接触させることによる。前述のような好適な脱蝋触媒の例は、例えばＷＯ－Ａ－２０００２９５１１及びＥＰ－Ｂ－８３２１７１に記載されるようなシリカ結合脱アルミナＰｔ／ＺＳＭ－５、シリカ結合脱アルミナＰｔ／ＺＳＭ－２３、シリカ結合脱アルミナＰｔ／ＺＳＭ－１２、シリカ結合脱アルミナＰｔ／ＺＳＭ－２２である。

【００３２】

接触脱蝋条件は当該技術分野で公知であり、通常、２００～５００℃、好適には２５０～４００℃の範囲の操作温度、１０～２００バール、好ましくは１５～１００バールの範囲の水素圧、１時間当り触媒１リットル当り油０．１～１０ｋｇ（ｋｇ／ｌ／ｈｒ）、好適には０．２～５ｋｇ／ｌ／ｈｒ、更に好適には０．５～３ｋｇ／ｌ／ｈｒの範囲の重量の時間当り空間速度（ＷＨＳＶ）、及び油１リットル当り水素１００～２，０００標準リットルの範囲の水素対油比である。接触脱蝋工程では、１５～１００バールの圧力で温度を２８０～３８０℃の範囲に変化させることにより、好適には約－６０℃から０℃までの最低測定可能な流動点よりも低い温度から変化する種々の流動点を有する基油を製造することが可能である。

【００３３】

流動点降下処理後、必要ならば、好適には該処理中に形成された低沸点化合物は、好ましくは真空蒸留、フラッシング工程、ストリッピング工程又はこれら工程の組合わせにより除去する。脱蝋生成物の蒸留により１種以上の基油グレードが得られる。このような蒸留は、低圧下で行うことが好ましい。

【００３４】

これらの基油生成物は、他の種類の基油、例えば原油供給源から得られた基油又は低級オレフィン、例えばC_3～C_{12}オレフィンのオリゴマー化により、及び／又はC_4～C_{12}ジオレフィンから製造した基油とブレンドしてよい。好ましくは、これら他の基油は、工程（ｃ）で得られたフラクションと共に、流動点降下工程に供給することが好ましい。このようにして、丁度、目標とする流動点、粘度及びＮｏａｃｋ揮発減量を有する基油が有利に得られる。

【００３５】

基油生成物は、１００℃での動粘度が３．０～５．６ｃＳｔの中質グレード基油及び１００℃での動粘度が６ｃＳｔを超える重質グレード基油で少なくとも構成されることが好ましい。粘度の上限は、接触脱蝋ユニットの原料中になお存在する重質フィッシャー・トロプシュ化合物のフラクションに依存し、１００℃で３０ｃＳｔまでの範囲であってよい。中質グレード基油のＮｏａｃｋ揮発減量は、好ましくは９～４０％、更に好ましくは９～２５％の範囲である。現在の一般的な基油の揮発度規格を有する基油を得るには、通常の蒸留操作が適している。粘度指数は、低粘度グレードについては１１０から更に粘稠なグレードについては１７０までの範囲であってよい。粘度指数（ＶＩ）は、脱漏工程の厳蜜性にも依存し、流動点の低い基油では低ＶＩ値が見られる。

【００３６】
図面の詳細な説明
図２は、本発明方法を好適に行える工程図を示す。図２において、一酸化炭素と水素との混合物（１ａ～１ｆ）は、６つの並列操作式フィッシャー・トロプシュ合成反応器（２ａ～２ｆ）に供給される。これらの反応器で製造されたフィッシャー・トロプシュ生成物（３ａ～３ｆ）は、通常、液体生成物及びガス状生成物として回収される。ガス状生成物は凝縮されて、液体生成物と配合される。この部分は、図面を非常に複雑化するため、図に示していない。異なる生成物（３ａ～３ｆ）は、１つの生成物流（４）に組合わされる。生成物流（４）は、再循環流（２６）と混合されて、２つの原料（５ａ、５ｂ）に分割され、それぞれ２つの並列操作式水素化転化／水素化異性化反応器（６、７）に供給される。これらの反応器は、本発明方法に従って異なる転化率を得るため、異なる条件で操作する。反応器（６、７）は、概略的に描いたように、積重ね触媒床を備える。反応器（６、７）の流出流（８、９）は、大気条件で操作する蒸留塔（１０、１１）で別々に蒸留される。これらの塔では、異なる蒸留生成物、即ち、軽質の塔頂生成物（１２、１７）、ナフサ生成物（１３、１８）、ケロシン生成物（１４、１９）、ガス油生成物（１５、２０）及び蒸留残留物フラクション（１６、２１）が得られる。これら２種の残留物フラクションは組合わされて（２２）、更に減圧で蒸留され、真空ガス油フラクション（２３）、蝋状ラフィネート（２５）及び塔底フラクション（２６）が生成する。蝋状ラフィネートフラクションは、反応器（２７）中で接触脱蝋され、脱蝋油（２８）を生成する。脱蝋油（２８）は、減圧で操作される蒸留塔（２９）中で異なる粘度を有する複数の基油（３０、３１、３２）に分離される。基油の沸点範囲は、好適には１５０℃以上、好ましくはＴ１０重量％が２００～４５０℃の範囲及び最終沸点が８５０℃まで、好ましくはＴ９０重量％が４００～５５０℃の範囲である。
本発明を以下の非限定的実施例により説明する。
【実施例】
【００３７】
実施例１
水素と一酸化炭素との合成ガス（H_2：ＣＯ＝２．０５モル／モル）を管状フィッシャー・トロプシュ反応器中で重質パラフィンに転化した。このフィッシャー・トロプシュ反応に用いた触媒は、前述のＷＯ－Ａ－９９３４９１７に記載されるチタニア担持コバルト／マンガン触媒である。圧力は６１バール、温度は、触媒床１m^3当たり時間当たり生成物２０８ｋｇの空間時間収量（ＳＴＹ）を維持するように調節した。フィッシャー・トロプシュ合成工程のα値は０．９６であった。C_4化合物及びC_4化合物より低沸点の化合物は分離し、更に第１表に記載したような実質的にC_5＋のフラクションが、液体蝋及びガス状フラクションとして得られ、引続きガス状フラクションは凝縮した。
【００３８】
【表１】
第１表

原料として使用したﾌｨｯｼｬｰ･ﾄﾛﾌﾟｼｭ合成生成物はF-T反応で得られた凝縮生成物と蝋との混合物である。	凝縮生成物	蝋
原料の空間速度(原料 kg/l 触媒床/h)	.1	.9
密度(kg/m³)	754.9(15℃)	749.1(150℃), 733.3(175℃)
初期沸点(℃)	<5	139
T10 重量%沸点(℃)	72	403
T30 重量%沸点(℃)	151	560
T50 重量%沸点(℃)	209	680
T70 重量%沸点(℃)	254	741
T90 重量%沸点(℃)	318	>746
最終沸点(℃)	450	>746
IR 吸収分光測定による酸素化物		
ｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ＋ｹﾄﾝ(ppmw 0)	615	360
ｴｽﾃﾙ(ppmw 0)	130	400
酸＋無水物(ppmw 0)	<5	145
第一ｱﾙｺｰﾙ(ppmw 0)	1135	450
第二ｱﾙｺｰﾙ(ppmw 0)	820	375

【００３９】
第１表の生成物を同じ特性を有する２つのフラクションに等分した。両フラクションに

対し並列操作式水素化転化／水素化異性化工程を行なった。即ち、原料を非晶質シリカ－アルミナ担体上の白金０．８重量％と接触させた。両水素化転化／水素化異性化工程の条件は、新鮮原料重量の時間当たり空間速度（ＷＨＳＶ）＝１．０ｋｇ（ｌ．ｈ）、水素ガス速度＝１０００Ｎｌ／ｋｇ原料である。第一反応器での全圧は３１バールである。水素化異性化工程の流出流中の沸点が５４０℃を超えるフラクションは水素化転化／水素化異性化工程に再循環した。

【００４０】

両反応器の温度については、第一反応器では１パス当たりの転化率が４１重量％になるように、また第二反応器では１パス当たりの転化率が６０重量％になるように変化させた。２つの水素化異性化流出流は組合わせた。この組合わせ流出流から、第２表に示すような特性及び収量の蝋状ラフィネートを単離した。

【００４１】

この蝋状ラフィネートに対し接触脱蝋工程を行った。即ち、蝋状ラフィネートをＰｔ－ＺＳＭ－１２／シリカ結合触媒と温度２９９℃、水素圧３０バール、水素ガス速度１０００Ｎｌ／ｋｇ原料で接触させて、１００℃での動粘度が４ｃＳｔ、沸点範囲が４０５～４７０℃及び流動点が－１９℃の基油が得られた。

【００４２】

比較例Ａ

ガス油及び蝋状ラフィネートを１パス当たりの転化率５３重量％で第一反応器中でのみ作った他は、実施例１を繰り返した。流出流から、第２表に示すような特性及び収量の蝋状ラフィネートを単離した。

【００４３】

【表２】

第２表

	実施例１ 反応器１	実施例１ 反応器２	比較例Ａ
転化率	41	60	53
沸点範囲 400～540℃の蝋状ラフィネートの収量（トン／時間）	26	18	18
蝋状ラフィネートの蝋含有量（重量％）	6.1	2.5	3.8
沸点範囲 300～500℃，流動点-21℃の蝋状ラフィネートの収量（トン／時間）	5.9	4.0	4.0

新鮮原料＝100 トン／時間

【００４４】

第２表の結果を図１にプロットした。この図から判るように、実施例１の反応器１、２での蝋状ラフィネートの組合わせ収率は、比較例Ａよりも３重量％（絶対値）多い。この収率差は、転化率５３重量％での収率点と、転化率４１重量％及び６０重量％間の直線との垂直差である。これは、２つの水素化転化反応器を異なる転化レベルで並列操作することが有利であることを明確に示している。

【図面の簡単な説明】

【００４５】

【図１】実施例１及び比較例Ａの結果を示すグラフである。

【図２】本発明方法の一実施態様を示す概略図である。

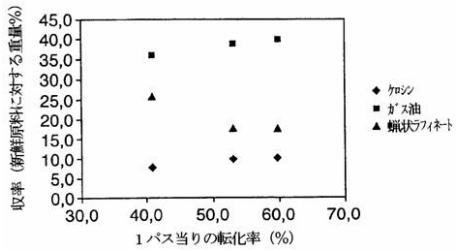
【符号の説明】

【００４６】

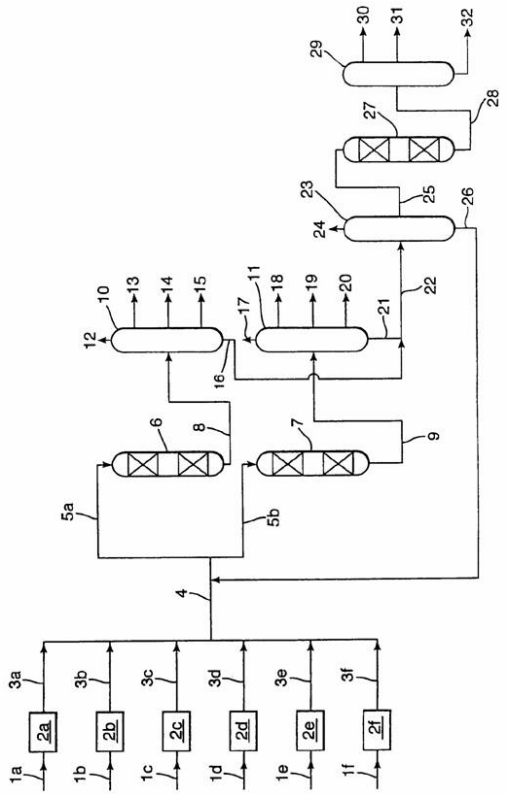
１ａ～１ｆ	一酸化炭素と水素との混合物
２ａ～２ｆ	並列操作式フィッシャー・トロプシュ合成反応器
３ａ～３ｆ	フィッシャー・トロプシュ生成物
４	生成物流
５ａ、５ｂ	原料
６、７	並列操作式水素化転化／水素化異性化反応器
８、９	流出流
１０、１１	蒸留塔

１２、１７	軽質の塔頂生成物
１３、１８	ナフサ生成物
１４、１９	ケロシン生成物
１５、２０	ガス油生成物
１６、２１	蒸留残留物フラクション
２２	残留物フラクションの組合わせ
２３	真空ガス油フラクション
２５	蝋状ラフィネート
２６	塔底フラクション又は再循環流
２７	接触脱蝋反応器
２８	脱蝋油
２９	蒸留塔
３０、３１、３２	基油

【図１】



【図２】



【手続補正書】
【提出日】平成18年9月15日(2006.9.15)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）沸点が３６０℃を超える化合物を原料流に対し２０重量％以上含有するフィッシャー・トロプシュ誘導原料の一部に対し水素化転化／水素化異性化工程を行う工程、
（ｂ）沸点が３６０℃を超える化合物を原料流に対し２０重量％以上含有するフィッシャー・トロプシュ誘導原料の他の一部に対し、工程（ａ）での転化率よりも高い転化率で水素化転化／水素化異性化工程を行う工程、及び
（ｃ）工程（ａ）及び（ｂ）で得られた２つの反応混合物から、蒸留により基油範囲の沸点を有するフラクションを単離し、引続き該フラクションに対し流動点降下工程を行う工程、
を含む、フィッシャー・トロプシュ誘導原料からの基油の収率を最適化する方法。
【請求項２】
工程（ａ）及び工程（ｂ）の各原料流の４０重量％以上、好ましくは７０重量％以上は、沸点が３６０℃を超える化合物を含む請求項１に記載の方法。
【請求項３】
工程（ａ）での転化率が、４０～５５重量％の範囲であり、工程（ｂ）での転化率が、５０～６５重量％の範囲である請求項１又は２に記載の方法。
【請求項４】
工程（ａ）と工程（ｂ）との転化率の差が、５～３５重量％、好ましくは１０～３０重量％の範囲である請求項１～３のいずれか１項に記載の方法。
【請求項５】

工程（ａ）及び（ｂ）の水素化転化／水素化異性化工程が、各々、不均質水素化転化／水素化異性化触媒を備えた２つの並列した連続操作式反応器内で行われる請求項１～４のいずれか１項に記載の方法。

【請求項６】

２つの並列操作式反応器が同じ大きさである請求項５に記載の方法。

【請求項７】

工程（ｃ）において、工程（ａ）及び（ｂ）で得られる２つの反応生成物からの基油範囲の沸点を有するフラクションの単離が、同じ蒸留工程で行われる請求項１～６のいずれか１項に記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/056052

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C10G65/16 C10G65/00 C10G65/04

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)
C10G

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 practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2003/119924 A1 (MOORE RICHARD O ET AL) 26 June 2003 (2003-06-26) paragraphs '0019!, '0060!, '0075!, '0082!; figures 1,2	1-5
Y	WO 02/070629 A (SHELL INTERNATIONALE RESERACH MAATSCHAPPIJ B.V; GERMAINE, GILBERT, ROB) 12 September 2002 (2002-09-12) cited in the application claim 1	1-5
A	US 2 833 698 A (PATTON JAMES L ET AL) 6 May 1958 (1958-05-06) the whole document	1-5

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

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
2 March 2006	14/03/2006

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Deurinck, P

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2005/056052

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003119924 A1	26-06-2003	AU 2002362104 A1	24-07-2003
		BR 0215092 A	16-11-2004
		GB 2385861 A	03-09-2003
		JP 2005514474 T	19-05-2005
		NL 1022195 C2	28-07-2004
		NL 1022195 A1	24-06-2003
		WO 03057651 A1	17-07-2003
		ZA 200210238 A	04-07-2003
WO 02070629 A	12-09-2002	AT 277993 T	15-10-2004
		BR 0207890 A	23-03-2004
		BR 0207891 A	23-03-2004
		CA 2440053 A1	12-09-2002
		CA 2440071 A1	12-09-2002
		CN 1500133 A	26-05-2004
		CN 1500134 A	26-05-2004
		DE 60201421 D1	04-11-2004
		DE 60201421 T2	13-10-2005
		EA 5089 B1	28-10-2004
		WO 02070630 A1	12-09-2002
		WO 02070636 A1	12-09-2002
		ES 2230488 T3	01-05-2005
		JP 2004528426 T	16-09-2004
		JP 2004526831 T	02-09-2004
		JP 2004522848 T	29-07-2004
		MX PA03007980 A	04-12-2003
		MX PA03007991 A	04-12-2003
		NO 20033903 A	04-11-2003
		NO 20033905 A	04-11-2003
		NZ 527907 A	24-03-2005
		NZ 527945 A	25-02-2005
		PL 367202 A1	21-02-2005
		US 2004099571 A1	27-05-2004
		US 2004079675 A1	29-04-2004
		US 2004045868 A1	11-03-2004
US 2833698 A	06-05-1958	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ヤン・ロデヴィヤク・マリア・ディーリックス
オランダ国 エヌエル－１０３１ シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ ３
(72)発明者 アレンド・ホエク
オランダ国 エヌエル－１０３１ シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ ３
(72)発明者 リプ・ピアン・クーエ
オランダ国 エヌエル－１０３１ シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ ３

Ｆターム(参考) 4H029 DA01 DA11 DA12 DA14