

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年6月25日 (25.06.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/078332 A1

(51) 国際特許分類:
C10G 2/00 (2006.01)

(NAKASHIZU, Shigenori) [JP/JP]; 〒3400193 埼玉県幸手市権現堂1134-2 コスモ石油株式会社中央研究所内 Saitama (JP). 宮田 豊 (MIYATA, Yutaka) [JP/JP]; 〒3400193 埼玉県幸手市権現堂1134-2 コスモ石油株式会社中央研究所内 Saitama (JP). 佐藤一仁 (SATO, Kazuhito) [JP/JP]; 〒3400193 埼玉県幸手市権現堂1134-2 コスモ石油株式会社中央研究所内 Saitama (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/072520

(22) 国際出願日: 2008年12月11日 (11.12.2008)

(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 2007-326927
2007年12月19日 (19.12.2007) JP

(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (JAPAN OIL, GAS AND METALS NATIONAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒2128554 神奈川県川崎市幸区大宮町1310番 Kanagawa (JP). 國際石油開発帝石株式会社 (INPEX CORPORATION) [JP/JP]; 〒1076332 東京都赤坂五丁目3番1号 赤坂Bizタワー Tokyo (JP). 新日本石油株式会社 (NIPPON OIL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058412 東京都港区西新橋一丁目3番12号 Tokyo (JP). 石油資源開発株式会社 (JAPAN PETROLEUM EXPLORATION CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目7番12号 Tokyo (JP). コスモ石油株式会社 (COSMO OIL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058528 東京都港区芝浦1-1-1 Tokyo (JP). 新日鉄エンジニアリング株式会社 (NIPPON STEEL ENGINEERING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 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, 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, ST, 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).

(72) 発明者; および

添付公開書類:

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 中静 茂徳

— 国際調査報告書

(54) Title: METHOD FOR MANAGEMENT OF WAX FRACTION STORAGE TANK

(54) 発明の名称: ワックス留分貯蔵タンクの管理方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for the management of a wax fraction storage tank, which enables the management of a tank for storing a wax fraction produced by Fischer-Tropsch synthesis until the wax fraction is subjected to hydrogenolysis. The method is characterized by keeping the temperature in the tank at a temperature ranging from 90 to 130°C and maintaining the inside of the tank in an inert gas atmosphere.

(57) 要約: 本発明は、フィッシャートロプッシュ合成によって生成したワックス留分を水素化分解するまでの間貯蔵するタンクの管理方法であって、前記タンク内を温度90~130°Cに維持するとともに、タンク内の雰囲気を不活性ガス雰囲気下に維持することを特徴とするワックス留分貯蔵タンクの管理方法に関する。

A1

WO 2009/078332

明細書

ワックス留分貯蔵タンクの管理方法

技術分野

[0001] 本発明は、GTL(Gas to Liquids)プロセスにおけるFT反応器と水素化分解反応器の間に設けられているワックス留分貯蔵タンクの管理方法に関する。より詳しくは、スタートアップ時や運転条件の変更時などに対応するために、水素化分解の原料であるワックス留分を貯蔵するために設けられているワックス留分貯蔵タンク内を、特定の雰囲気下に維持することにより、水素化分解工程で使用する触媒の活性低下の原因となる物質が生成するのを抑制する方法を提供するものである。

背景技術

[0002] FT合成は、一般に、一酸化炭素と水素からなる混合ガス(合成ガス)を原料としてガスから固体までの炭化水素類を生成するもので、その生成物はノルマルパラフィンを主成分とするものであり、硫黄分、窒素分、芳香族分が含まれず、クリーンな燃料油を製造することが可能である。FT生成物は炭素数1から100程度までの広い分布を持つノルマルパラフィンが主成分のため、例えばディーゼル燃料油を製造するためには、炭素数10～21程度の中間留分の水素化異性化処理や、常温では固体の炭素数22以上のワックス留分を水素化分解処理して中間留分とし、ディーゼル燃料油を得る。このように、FT合成で得られた生成物は、一般的には水素化異性化や水素化分解といったアップグレーディング工程を経てクリーンで低温流動性に優れた燃料油に変換される。

[0003] FT合成反応器と各アップグレーディング工程との反応器との間には、スタートアップ時や原料投入量の増減などの運転変更、プロセス異常時に対応するため、FT合成工程で得られアップグレーディング工程での原料となる中間留分やワックス留分を貯蔵するバッファータンクが設置されている。

[0004] FT合成生成物の内、ワックス留分は、前述の通り炭素数20付近から100のノルマルパラフィンが主であり、常温では固体状態で流動性がない。そのため、ワックス留分が流れるプロセスラインは、通常スチームトレースによるラインやタンクヒーティング

が行われ、流動性が保たれている。

[0005] しかし、ワックス留分中には、FT反応条件やFT触媒種で変動はあるものの、微量ではあるが含酸素化合物やオレフィン分などの不純物が含まれている。そのため、ワックス留分を一定期間タンクで貯蔵しようとする場合、その貯蔵条件によっては、過酸化物やガム分などの重合物等が生成し、その生成物が水素化分解工程での触媒活性に影響を与える場合がある。一方、ワックス留分中の不純物の除去手段やFT製品の酸化抑制に関する技術が検討されている(例えば特許文献1および2)。

特許文献1:特表2005-502739号公報

特許文献2:特表2004-534881号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、過酸化物等の生成を、ワックス留分貯蔵タンク内で抑制する手段については未だ検討されていない。すなわち従来技術では、通常、FT反応器より低圧で運転されるワックス留分貯蔵タンクにおいて発生するガス成分を、外部に逃す為の圧力調節弁およびラインが設けられている。しかし、この方法では、運転負荷の変更等によりワックス留分貯蔵タンクの液面が変動する際、外部より空気の進入を招く場合がある。また、ワックス留分貯蔵タンク内の温度が低すぎればワックスが固化し流動性が保てず、また、その温度が高温になれば前述の空気進入と相まって、貯蔵タンク内ワックス留分に、過酸化物等の不純物の生成を助長するという問題があった。そこで、このような状況下、水素化分解工程で触媒に悪影響を及ぼさず安定的な運転を可能とすべく、水素化分解の原料となるワックス留分を貯蔵するタンクにおいて、触媒活性低下の原因となる物質が生成するのを抑制する、ワックス留分貯蔵タンクの的確な管理方法が必要とされている。

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、FT合成で得られたワックス留分を原料とする水素化分解工程において、水素化分解触媒の活性低下の原因となる物質が生成するのを抑制し、安定的な水素化分解工程の運転を可能とする、水素化分解工程の原料を貯蔵するワックス留分貯蔵タンクの管理方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記目的を達成するために銳意研究を行った結果、ワックス留分貯蔵タンク内の温度と雰囲気を特定の条件下とすることにより、ワックス留分の流動性を保ちつつ、かつ過酸化物等、触媒活性低下の原因となる物質が発生するのを抑制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、以下に示すワックス留分貯蔵タンクの管理方法、に関する。

本発明の態様は、フィッシャートロプロッシュ合成によって生成したワックス留分を水素化分解するまでの間貯蔵するタンクの管理方法であって、

前記タンク内を温度90～130°Cに維持するとともに、タンク内の雰囲気を不活性ガス雰囲気下に維持することを特徴とするワックス留分貯蔵タンクの管理方法である。

本発明の態様において、前記タンク内温度は、100～130°Cに維持することが好ましく、さらに105～130°Cに維持することがより好ましい。

また、前記タンク内の雰囲気を不活性ガス雰囲気下に維持するために、窒素、ヘリウム、アルゴン及び二酸化炭素からなる群から選択される少なくとも一種の不活性ガスを用いることが好ましい。

さらに、前記タンク内の雰囲気を窒素又はヘリウム雰囲気下に維持することがより好ましい。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、水素化分解工程の原料となるワックス留分の貯蔵タンク内において、水素化分解工程での触媒活性低下の原因となる過酸化物等の生成を抑制することができる。これにより、安定的な水素化分解工程の運転が可能となる。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 以下、本発明の内容をさらに詳しく説明する。

フィッシャートロプロッシュ(以下「FT」ともいう。)合成は当業者にとって周知の方法で行われ、Fe、Co、Ni、RuなどのFT反応に活性な金属種を含む触媒を用い、H₂およびCOからなる合成ガスから炭化水素類が生成される。一般的には反応温度は200～400°C、反応圧力は0.1～4MPaで行われる。

[0011] FT合成によって得られる生成物のほとんどがノルマルパラフィンであるが、これ以

外に、オレフィンや含酸素化合物(アルコール、アルデヒド、酸、エステルなど)等が不純物として含まれる。これらオレフィンや含酸素化合物は中間留分以下(例えば炭素数で5~20のノルマルパラフィン)での含有量が多く、FT反応条件やFT触媒種によって異なるがオレフィンで数%から数十%、含酸素化合物で数%程度含まれる場合がある。炭素数で20以上が主な成分となるワックス留分中にはこれら不純物の含有量は少なくなる傾向にあるが、場合によっては%レベルで含まれる可能性がある。

- [0012] FT合成で生成するワックス留分は、水素化分解処理によって低温流動性に優れるディーゼル燃料油へと変換される。ワックス留分の水素化分解に用いられる触媒は一般的には貴金属やVI族、VIII族金属などをゼオライトや無機酸化物担体に担持した触媒が用いられ、反応温度200~400°C、反応圧力1~10MPa、H₂/Oil比100~1000L/L、LHSV=0.1~3h⁻¹の条件で行われる。貴金属としてはPt、Pd、Rhが挙げられ、VI族やVIII族金属としてはMoやCo、Niなどが挙げられる。また、ゼオライト担体としてはUSY、Y、モルデナイト、βなどが上げられ、無機酸化物担体としては例えば、シリカ、アルミナ、ボリア、マグネシア、チタニアまたはそれらの複合体などの金属酸化物や、モンモリロナイト、カオリナイト、ベントナイトなどの粘土鉱物が挙げられる。
- [0013] FT合成反応で生成するワックス留分を水素化分解処理する工程において、通常のプラントでは、水素化分解の原料であるワックス留分を貯蔵するための中間タンクを設置している。これは、プラントスタートアップ時に水素化分解工程をスムーズに立ち上げるために、ある程度の原料ワックス留分をため込むために用いたり、FT合成工程や水素化分解工程の反応条件変更時やトラブル発生時にともなうワックス留分の流量変動を吸収するためのバッファーとしての役割を持つ。
- [0014] このようなワックス留分の貯蔵タンクの規模は、プロセス規模や流量変動範囲を勘案して変動を充分吸収可能なサイズであることが望ましい。また、タンクの形状に関しては円筒型、円錐屋根型、丸屋根型、浮屋根型、球型などがあるが特に制限はない。
- [0015] ワックス留分は前述のとおり、20以上の炭素数のノルマルパラフィンが主成分であるため、常温では固体状であり流動性がない。FT合成で得られるワックス留分の融

点は蒸留による留分分画の違いや、FT反応条件によっても異なるが、一般的に70～100°C程度であり、この温度以上で流動性が確保可能となる。よって、FT合成工程から水素化分解工程間の中間タンクを含めたプロセスラインは、少なくともワックス留分が流動性を示す温度以上に加熱する必要がある。

- [0016] しかし、ワックス留分を必要以上に酸素雰囲気下で加熱すると、先に述べたワックス留分中に含まれるオレフィンや含酸素化合物が酸化劣化し過酸化物価が上昇すると共に、このようなワックス留分を原料油に用いた水素化分解反応において反応活性が低下する現象が認められた。
- [0017] このような中で、ワックス留分の貯蔵における加熱温度を制御し、不活性ガス雰囲気下とすることで水素化分解工程における活性低下を抑えられることが明らかとなつた。
- [0018] ワックス留分貯蔵タンク内の温度は90～130°C、好ましくは100～130°C、より好ましくは105～130°Cに維持する。貯蔵温度が90°Cを下回るとワックス留分の流動性が低下し、固化による配管閉塞などの不具合が発生するおそれがあるため、90°C以上に保つことが望ましい。また、130°C以下に保つことにより、過酸化物などの生成を抑制し、結果として、ワックス留分が酸化劣化することを抑制することができる。
- [0019] 貯蔵タンク内の温度を維持するには、スチームトレースによる加熱や、電気トレース、バーナーによる加熱が挙げられるが、スチームトレースによる加熱が一般的である。スチームトレースでは可燃物を扱うプロセスにおいて安全性が高いと共に、スチームの圧力を調整することによって加熱温度を容易に変更することが可能であるため好ましい。
- [0020] さらに、貯蔵タンク内雰囲気を不活性ガス雰囲気下に維持する。不活性ガス雰囲気下とは、基本的には酸素が存在しない雰囲気下を指し、不活性ガスによるページ率が95%以上、好ましくはページ率が98%以上、より好ましくはページ率99%以上である。
- [0021] また、不活性ガスによるページは、ワックス留分が加熱貯蔵されているタンク中の気相部分に存在する酸素を置換するためであり、気相部分へ直接吹き付けることで可能である。このとき、ページガスの流量や圧力は、タンクの形状や設計による圧力以

内になるよう制御する。

[0022] 不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素など、ワックス留分の酸化劣化を抑制可能なガスであれば特に制限されるものでもない。これら不活性ガスのうち一種又は二種以上を組合せて用いることが可能であるが、ワックス留分の酸化劣化を効果的に抑制できる点で、窒素又はヘリウムガスを用いることが好ましい。特に、前記貯蔵タンク内雰囲気を窒素又はヘリウム雰囲気下とした場合には、ワックス留分の酸化劣化を効果的に防止することができる。また、一般的なプラント等でも不活性バージガスとして用いられるとともに、コスト面からも最適であることから、窒素を用いることが最も好ましい。

実施例

[0023] 以下、実施例および比較例によりさらに具体的に本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0024] (実施例1～2、比較例1～3)

表1にフィッシャートロプシュワックス留分(WAX-aと記す)の組成、密度、融点、過酸化物価を示す。なお、本ワックス留分を80°Cに加熱してもほとんど溶融せず、80°C以下の温度では流動性は確保できなかった。

[0025] [実施例1]

WAX-a 100gを500mlのビーカーに採り、窒素気流中(100ml/min)でページしながら110°Cで3時間マグネチックスターラーで加熱攪拌処理を行った(WAX-bとする)。処理後の過酸化物価を表2に示す。

なお、過酸化物価は石油学会規格の「灯油の過酸化物価試験方法」やASTM D 1832「石油ワックスの過酸化物価試験方法」を参考にして求めた。測定法の概要は以下の通りである。試料にトルエンを加えて、60°C～65°Cに加熱し溶解した。これに、酢酸溶液を加え窒素ガスを吹き込みながらヨウ化カリウム溶液を加えて攪拌し、指示薬を加えた後、チオ硫酸ナトリウム標準液で滴定し、過酸化物価を求めた(以下同様)。

[0026] [実施例2]

WAX-aをヘリウム気流中130°Cで処理する以外は、実施例1と同様の処理を行

ったワックス留分(WAX-c)の過酸化物価を表2に示す。

[0027] [比較例1]

WAX-aを特段のページをせずに空気中150°Cで処理する以外は、実施例1と同様の処理を行ったワックス留分(WAX-d)の過酸化物価を表2に示す。

[0028] [比較例2]

WAX-aを特段のページをせずに空気中130°Cで処理する以外は、実施例1と同様の処理を行ったワックス留分(WAX-e)の過酸化物価を表2に示す。

[0029] [比較例3]

WAX-aを窒素気流中150°Cで処理する以外は、実施例1と同様の処理を行った。ワックス留分(WAX-f)の過酸化物価を表2に示す。

[0030] [表1]

フィッシャートロプシュワックス留分の性状		
組成	炭素数21以下のノルマルパラフィン(質量%)	31.1
	炭素数22以上のノルマルパラフィン(質量%)	62.8
100°Cにおける密度(g/cm ³)		0.729
融点(°C)		88
過酸化物価(ppm)		510

[0031] [表2]

ワックス留分中の過酸化物価						
	WAX-a	実施例1 WAX-b	実施例2 WAX-c	比較例1 WAX-d	比較例2 WAX-e	比較例3 WAX-f
ワックス留分温度(°C)	-	110	130	150	130	150
ビーカー内雰囲気	-	窒素	ヘリウム	空気	空気	窒素
過酸化物価(ppm)	510	515	530	1540	820	752

[0032] 表2の結果から、実施例1および実施例2の方法で貯蔵した場合、貯蔵後のワックス留分の過酸化物価は貯蔵前(WAX-a)の値とほとんど変化が無かった。一方、比較例1～比較例3では過酸化物価の値は貯蔵前(WAX-a)に比較して増加した。特に加熱温度が高い比較例1では増加が顕著であった。

[0033] (実施例3、比較例4～6)

続いて、ワックス留分の水素化分解処理を実施した。

分解処理についての評価方法としては「水素化分解反応においてワックス留分の

分解率が50%を示すために必要な反応温度」を指標とした。一般に、水素化分解反応において同一分解率を得るための反応温度が低いほど、触媒活性は高い。一方、反応温度が高すぎると分解生成物の過分解が進行し、目的の中間留分の収率を低下させる要因となる。更には、通常、水素化分解反応の長期運転における触媒活性の低下は反応温度によって補償する運転を行うこととなる。こうした要因から、初期の反応温度が低いほど、温度補償の余裕代が多くなり、触媒寿命の向上、触媒交換コストの低減に繋がるため好ましい。

- [0034] ここで、ワックス留分の分解率は、原料ワックス留分中の炭素数22以上の留分割合(質量%)をA、生成物中の炭素数22以上の留分割合(質量%)をBとし、次のように定義したものである。

$$\text{ワックス留分の分解率}(\%) = (A - B) / A \times 100$$

原料ワックス留分中の炭素数22以上の留分割合A(質量%)は、原料ワックス留分についてガスクロマトグラフで分析して求めたものである。

生成物中の炭素数22以上の留分割合B(質量%)は、分解反応後の生成物を、液状生成物は高圧気液分離器および氷冷トラップに回収し、ガス生成物はサンプリングバックに捕集し、それぞれガスクロマトグラフで分析して求めたものである。

- [0035] 上記のようにしてワックス留分の分解率(%)を算出し、その値が50%となった時の反応温度を測定し、水素化分解処理についての評価指標とした。

- [0036] [実施例3]

WAX-aを実施例1と同等の加熱温度、雰囲気下になるように原料油タンク(20L)の温度を110°Cに保持し、窒素バージを行ったワックス留分を原料油として、USYゼオライト担体(Si/Al=3 mol/mol)に、触媒基準、金属換算で、白金0.5質量%を含有した白金族系触媒を用い、反応圧力3.0MPa、LHSV=1h⁻¹、H₂/Oil=58.7L/Lの条件で、水素化分解処理を実施した。ここで、原料ワックス留分は固定床流通式反応装置にその頂部から下向きに供給した。反応管のサイズは、内径23mmで、触媒150mlを充填した。なお、分解反応に先立って、水素流通下、300°C、2時間の触媒還元処理を施した。結果を表3に示す。ワックス留分の分解率が50%を示すために必要な反応温度は約245°Cであった。

[0037] [比較例4]

WAX-aを比較例1と同等の加熱温度、雰囲気下になるように原料油タンクの温度を150°Cに保持し、特段のページを行わなかつたワックス留分を原料油とする以外は実施例3と同様の評価を行つた。結果を表3に示す。このときのワックス留分の分解率が50%を示すために必要な反応温度は約288°Cであった。

[0038] [比較例5]

WAX-aを比較例2と同等の加熱温度、雰囲気下になるように原料油タンクの温度を130°Cに保持し、特段のページを行わなかつたワックス留分を原料油とする以外は実施例3と同様の評価を行つた。結果を表3に示す。このときのワックス留分の分解率が50%を示すために必要な反応温度は約267°Cであった。

[0039] [比較例6]

WAX-aを比較例3と同等の加熱温度、雰囲気下になるように原料油タンクの温度を150°Cに保持した以外は実施例3と同様の評価を行つた。結果を表3に示す。このときのワックス留分の分解率が50%を示すために必要な反応温度は約266°Cであった。

[0040] [表3]

水素化分解処理結果				
	実施例3	比較例4	比較例5	比較例6
タンク内温度 (°C)	110	150	130	150
タンク内雰囲気	窒素	空気	空気	窒素
反応温度 (°C) (ワックス分解率 50 %)	245	288	267	266

[0041] 以上の結果より、ワックス留分を適正な温度で維持するとともに、不活性ガス雰囲気下を維持することで、酸化劣化による過酸化物の生成を抑制することができる。ワックス留分中の過酸化物は水素化分解工程における触媒活性の低下を引き起こす要因になっていることが推察され、本発明のワックス留分の貯蔵方法において適正な管理を行うことにより、水素化分解活性を高いレベルで維持することが可能となることが分かる。

産業上の利用可能性

[0042] 本発明は、GTL(Gas to Liquids)プロセスにおけるFT反応器と水素化分解反応器の間に設けられているワックス留分貯蔵タンクの管理方法に関し、安定的な水素化分解工程の運転が可能となる。したがって、本発明は、GTL(Gas to Liquid)・石油精製等の産業分野で高い産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

- [1] フィッシャートロプッシュ合成によって生成したワックス留分を水素化分解するまでの間貯蔵するタンクの管理方法であって、
前記タンク内を温度90～130°Cに維持するとともに、タンク内の雰囲気を不活性ガス雰囲気下に維持することを特徴とするワックス留分貯蔵タンクの管理方法。
- [2] 前記タンク内を温度100～130°Cに維持することを特徴とする請求項1記載のワックス留分貯蔵タンクの管理方法。
- [3] 前記タンク内を温度105～130°Cに維持することを特徴とする請求項1記載のワックス留分貯蔵タンクの管理方法。
- [4] 窒素、ヘリウム、アルゴン及び二酸化炭素からなる群から選択される少なくとも一種の不活性ガスを用いることにより、前記タンク内の雰囲気を不活性ガス雰囲気下に維持することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のワックス留分貯蔵タンクの管理方法。
- [5] 前記タンク内の雰囲気を窒素雰囲気下に維持することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のワックス留分貯蔵タンクの管理方法。
- [6] 前記タンク内の雰囲気をヘリウム雰囲気下に維持することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のワックス留分貯蔵タンクの管理方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/072520

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C10G2/00 (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, C10L1/04-1/08

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-523554 A (Exxonmobil Research and Engineering Co.), 30 July, 2002 (30.07.02), Claims; Par. No. [0008] & US 6162956 A & EP 1112338 A1 & WO 2000/011116 A1 & DE 69904062 T & NO 20010798 A & BR 9913096 A & CA 2340115 A & AT 228159 T	1-6
A	JP 2004-534881 A (Chevron USA Inc.), 18 November, 2004 (18.11.04), Claims & US 6833484 B2 & GB 2380487 A & GB 2396622 A & WO 2002/102749 A1 & BR 210395 A & NL 1020877 A & NL 1020877 C & AU 4574702 A	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
09 March, 2009 (09.03.09)

Date of mailing of the international search report
17 March, 2009 (17.03.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2008/072520

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-510582 A (Chevron USA Inc.), 21 April, 2005 (21.04.05), Claims & US 6878854 B2 & GB 2380488 A & WO 2002/102944 A1 & BR 210394 A & NL 1020875 A & NL 1020875 C & AU 4574602 A & AU 785219 B	1-6
A	JP 2007-91983 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 12 April, 2007 (12.04.07), Claims; Par. Nos. [0011], [0012] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C10G2/00(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, C10L1/04-1/08

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	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009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）

CAplus(STN), JSTPlus(JDreamII)

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
A	JP 2002-523554 A (エクソンモービル リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー) 2002.07.30, 特許請求の範囲、【0008】 &US 6162956 A &EP 1112338 A1 &WO 2000/011116 A1 &DE 69904062 T &NO 20010798 A &BR 9913096 A &CA 2340115 A &AT 228159 T	1-6
A	JP 2004-534881 A (シェブロン ユー.エス.エー. インコーポレイテッド) 2004.11.18,	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 09.03.2009	国際調査報告の発送日 17.03.2009
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 4V 9158

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
	特許請求の範囲 &US 6833484 B2 &GB 2380487 A &GB 2396622 A &WO 2002/102749 A1 &BR 210395 A &NL 1020877 A &NL 1020877 C &AU 4574702 A	
A	JP 2005-510582 A (シェブロン ユー.エス.エー. インコーポレ イテッド) 2005.04.21, 特許請求の範囲 &US 6878854 B2 &GB 2380488 A &WO 2002/102944 A1 &BR 210394 A &NL 1020875 A &NL 1020875 C &AU 4574602 A &AU 785219 B	1-6
A	JP 2007-91983 A (出光興産株式会社) 2007.04.12, 特許請求の範囲、【0011】、【0012】 (ファミリーなし)	1-6