

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年10月17日 (17.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/081594 A1

- (51) 国際特許分類: C10G 1/04, 49/04, 67/04 Kanagawa (JP). 藤村 靖 (FUJIMURA, Yasushi) [JP/JP]; 〒313-1313 茨城県 東茨城郡 大洗町成田町2205 日揮株式会社 技術研究所内 Ibaraki (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/03298
- (22) 国際出願日: 2002年4月2日 (02.04.2002) (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒169-8925 東京都 新宿区 高田馬場三丁目 2 3 番 3 号 O R ビル Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (30) 優先権データ: 特願2001-107530 2001年4月5日 (05.04.2001) JP (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日揮株式会社 (JGC CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0004 東京都 千代田区 大手町二丁目 2 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): 猪俣 誠 (INOMATA, Makoto) [JP/JP]; 〒220-6001 神奈川県 横浜市 西区みなとみらい二丁目3番1号 日揮株式会社内 Kanagawa (JP). 岡田 剛 (OKADA, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒220-6001 神奈川県 横浜市 西区みなとみらい二丁目3番1号 日揮株式会社内 Kanagawa (JP). 東 晃 (HIGASHI, Akira) [JP/JP]; 〒220-6001 神奈川県 横浜市 西区みなとみらい二丁目3番1号 日揮株式会社内 Kanagawa (JP). 佐々木 基 (SASAKI, Hajime) [JP/JP]; 〒220-6001 神奈川県 横浜市 西区みなとみらい二丁目3番1号 日揮株式会社内 Kanagawa (JP). 笠原 進 (KASAHARA, Susumu) [JP/JP]; 〒220-6001 神奈川県 横浜市 西区みなとみらい二丁目3番1号 日揮株式会社内
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 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。

(54) Title: HEAVY OIL REFINING METHOD

(54) 発明の名称: 重質油の精製方法

(57) Abstract: Heavy oil containing not greater than 12 wt% of hydrogen as a raw material oil is subjected to solvent extraction, so that the hydrogen content increases by 0.2 wt% or more with respect to the raw material oil. After this, hydrotreating is performed so that the hydrogen content increases by 0.5 wt% or more with respect to the extraction oil, thereby obtaining refined oil. Thus, it is possible to obtain refined oil by using cheap heavy oil as a raw material and by using a simple and reliable method.

(57) 要約:

水素含有量が12wt%以下の重質油を原料油として、水素含有量が原料油に対して0.2wt%以上増加するように溶剤抽出処理した後、水素含有量が抽出油に対して0.5wt%以上増加するように水素化精製処理して精製油を得る。これにより、安価な重質油を原料とし、簡単で確実な方法で、精製油が製造できる。



WO 02/081594 A1

1

明 細 書

重質油の精製方法

技術分野

本発明は、溶剤抽出処理と水素化精製処理とにより原油起源の不純物を効率的に除去できる重質油の精製方法に関し、特に、従来、低級オレフィン製造用原料に用いられなかった重質油から、低級オレフィン製造用原料にも適した精製油を得ることができる方法に関する。

背景技術

原油を出発物質とする石油製品は、原油中にその起源に由来する不純物が存在するため、常圧および減圧蒸留分離を始めとした物理的または化学的な各種の精製処理を施して生産されている。

一般に、石油留分すなわち、蒸留により塔頂から分離される留出油は、上記不純物が少なく、簡単な精製処理で不純物を除去できることから、高度に不純物が除去された高品質の石油製品である自動車燃料やガスタービン燃料等の高級燃料油や石油化学用原料等として利用されている。

一方、蒸留残渣油等の重質油に関しては、不純物が濃縮されてその量が多だけでなく、非常に除去されにくい形態で存在しており、基本的な精製手段である水素化精製ではその不純物除去に限界がある。特に高度に精製する場合には、水素と触媒の存在下で高温・高圧の過酷な反応条件が要求され、多量の水素や触媒を消費しかつ、設備費も含め多額の投資が必要となり経済的でないのが現状である。したがって、重質油から付加価値が高い、すなわち高度に不純物が除去された高品質な精製油を簡便に、かつ経済的に得る方法が待望されている。

高品質な精製油は、その用途の一つとして石油化学用の原料としての利用がある。石油化学分野の基幹物質であるエチレンやプロピレン等の低級オレフィンは、エタンやナフサ等の軽質な油が主な原料として熱分解により製造されているが、一部で軽質軽油や減圧軽油などの重質な留分も原料としても利用されている。天

然ガスが豊富で安価な米国や中東では前者のエタンを原料としたエチレンプラントが主流であるが、ナフサの方が安価な日本、アジア、ヨーロッパでは、後者のナフサを原料とする場合がほとんどである。

ナフサを原料としたエチレンプラントでは、タール、ピッチなどの副生成物の生成がエタンを原料とした場合より多くなるため、主反応器である熱分解管、その後段の急冷熱交換器でのコーキングやファウリングへの対応が必要となる。ナフサより分子量の大きく、金属や硫黄分が多い減圧軽油がエチレンプラントの原料として、商業運転が可能な限界と考えられている。

一方、原料供給量および原料コストの観点から、軽油留分より重質な原料油を低級オレフィン製造用原料として用いることができれば、原料コストが安価であるとともに石油資源の重質化に伴う原料油の安定供給上の問題も解決できることとなり、産業上極めて大きな貢献となる。

本発明は、上記の状況に鑑みて為されたものであり、原油起源の不純物を高い濃度で含有する重質油から付加価値の高い精製油を経済的に回収する方法を提供する。特に、低級オレフィン用原料としては従来不適とされてきた常圧残渣などの重質油を簡単で確実な方法で精製処理することにより、経済的に低級オレフィン製造用原料にも適した精製油を回収できる重質油の精製方法を提供する。

発明の開示

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、水素含有量が12wt%以下の重質油を原料とし、溶剤抽出により水素含有量を一定量以上増加するように処理し、続いて、得られた脱アスファルテン油を水素化精製処理により水素含有量を一定量以上増加するように処理することにより、重質油中の不純物が効率的に除去でき、高度に不純物が除去された高品質の精製油が得られることを見出した。

本発明の重質油の精製方法では、原料油を溶剤抽出処理して抽出油を得る溶剤抽出工程と、得られた抽出油を水素と触媒の存在下に水素化処理して精製油を得る水素化精製工程とを含む処理により、精製油を得る。前記原料油は、水素含有量が12wt%以下の重質油とする。

前記溶剤抽出工程では、前記原料油を水素含有量が原料油に対して0.2wt%以上増加するように溶剤抽出処理して、抽出油として脱アスファルテン油(DAO)を得る。前記水素化精製工程では、前記脱アスファルテン油を、水素含有量が前記脱アスファルテン油に対して0.5wt%以上増加するように水素化精製して精製油を得る。

このように、後段の水素化精製で除去されにくい不純物を予め溶剤抽出により一定量以上水素含有量が増加する条件で処理し、その後に水素化精製工程により一定量以上水素含有量が増加する条件で処理するため、それぞれの精製工程単独では予想できない高度に不純物が除去された高品質の精製油を、確実に得ることができる。

本発明者等は、溶剤抽出工程と水素化精製処理とを単純に実施するだけでは、不純物を確実に除去できないことに着目し、処理する重質油の水素含有量を指標として、溶剤抽出工程とそれに続く水素化精製工程でそれぞれ所定量の水素含有量を増加させるように処理することにより、確実に、かつ効率的に高度に不純物が除去された精製油を得ることができることを見出した。これにより、溶剤抽出工程と水素化精製工程の条件を過酷な条件とすることがなく、負荷のバランスが保たれる経済的な条件で得ることができる。

得られた精製油の水素含有量は11.5wt%以上であることが好ましく、より好ましくは12.0wt%以上である。この場合、石油化学用原料である低級オレフィン製造用原料に適用することにより、熱分解反応の際にもコーキングやファウリングの発生が抑えられて商業運転が可能となる。したがって、本発明では付加価値の高い精製油を確実にかつ効率的に得ることができ、経済的に優れている。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る重質油の精製方法の好適な実施例について説明する。ただし、本発明は以下の各実施例に限定されるものではなく、例えばこれら実施例の要素同士を適宜組み合わせてもよい。

本発明は、水素含有量が12wt%以下、好ましくは10~12wt%の重質

油を原料として、溶剤抽出工程と水素化精製処理工程においてそれぞれ所定の精製度を達成する条件でそれぞれ処理する。

本発明に用いる12wt%以下の重質油は、一般に常圧残油等の残渣油、超重質原油等が相当し、不純物濃度が高いためその用途が限定されていた。これら重質油の水素含有量は、一般に9~12.5wt%、多くは9~11.5wt%であり、従来は精製しても不純物が充分には除去できず低級オレフィン用などの石油化学用原料には不適とされて用いられていなかった。

本発明は、水素含有量が12wt%以下の重質油を原料油として、第1の工程として溶剤抽出処理を行い、水素含有量を0.2wt%以上増加した抽出油である脱アスファルテン油を回収する。この溶剤抽出処理工程では、水素含有量が少ないアスファルテン分を選択的に除去する。

このアスファルテン分は、縮合多環芳香族やシクロパラフィン環などの水素含有量が少ない化合物からなるミセル構造をしており、その内部には残留炭素やV、Niなどの金属類のポルフィリン化合物が含有され、不純物が濃縮されていることが知られている。アスファルテン分は、水素化精製反応を著しく抑制し、触媒の劣化を促進させることも知られており、本発明においては水素含有量が0.2wt%以上増加する条件で溶剤抽出処理することにより、その結果アスファルテンの所定量を選択的に除去する。

溶剤抽出処理は、従来知られている溶剤脱れき処理が適用でき、重質油を溶剤抽出塔においてC3~C5の溶剤と向流接触させることにより、脱アスファルテン油と、水素含有量が少なくかつメタルや残留炭素が濃縮されているアスファルテンとに分離する。用いる溶剤の種類や重質油に対する溶剤量、抽出温度条件を適宜に選択することにより、水素含有量を0.2wt%以上増加するように抽出処理条件を制御して本発明の抽出油を得ることができる。

C3~C5の溶剤としては、プロパン、ブタン、ペンタンから選ばれる少なくとも一つが好ましく用いられる。

脱アスファルテン油は、抽出塔の塔頂部から溶剤とともに抽出液として回収し、抽出液中の溶剤を超臨界状態で分離除去することによって得ることができる。アスファルテンについては、これを塔底部から一部の溶剤とともに抽残液として回

収し、抽残液中の溶剤を蒸発によって回収する。

本発明では、このような溶剤抽出処理工程で得られた脱アスファルテン油の水素含有量は、原料重質油の水素含有量より0.2wt%以上増加している。さらに、0.2~1.5wt%増加することが好ましく、0.2~1.2wt%増加することが特に好ましい。

原料重質油の水素含有量の値により、溶剤抽出処理の水素含有量の増加量を変えることが好ましい。すなわち、原料油の水素含有量が11wt%以上の場合には、溶剤抽出工程において原料油に対して0.2~1.0wt%、特に0.2~0.5wt%の水素含有量増加になるように抽出処理条件を制御することが好ましい。水素含有量が11.0wt%未満であれば、0.5~1.5wt%、特に0.8~1.3wt%の範囲の増加量が好ましい。

溶剤抽出工程における水素含有量の増加は、0.2wt%以下であると不純物であるアスファルテンの除去が不十分となり、後段の水素化精製工程で処理しても不純物の除去が十分にできなくなるため必須の条件である。その増加量の上限は精製度の観点からは大きければ大きいほどよいが、1.5wt%以上増加させる場合には脱アスファルテン油の回収率が低下するため経済的でない。

本発明は、上記の溶剤抽出処理で水素含有量が0.2wt%以上増加するように溶剤抽出処理した脱アスファルテン油を、続く第2の工程として水素化精製処理する。

本発明の水素化精製処理においては、水素含有量が0.5wt%以上増加する条件で処理する。この水素化精製処理は、触媒と水素の存在下、高温高圧で炭化水素を処理する代表的な精製処理であり、水素化分解、水素化脱硫、水素化脱金属、水素化脱窒素等の反応のすべてを含むことができる。すなわち、原料重質油から低分子量精製油を得る水素化分解、炭化水素中の硫黄化合物を水素と反応させ、硫化水素にして分離し、原料油より低硫黄濃度の精製油を得る水素化脱硫、高温高圧水素下で炭化水素中にある金属化合物を水素化し、元素状の金属にして触媒上に沈着させ、低金属濃度の精製油を得る水素化脱金属、高温高圧水素下で炭化水素中の窒素化合物を水素と反応させ、アンモニアにして分離し、原料油から低窒素濃度の精製油を得る水素化脱窒素等の反応の総てを含んでもよい。

6

重質油には不純物として硫黄分、金属等が含まれるが、前段の溶剤抽出処理工程で予め水素化精製工程のみで除去することが困難な不純物を除去しているため、過酷な条件にすることなく効率的に、不純物を低濃度まで除去できる。

本発明の水素化精製処理に用いられる触媒としては、水素化脱金属触媒、水素化脱硫触媒、水素化脱硫脱金属触媒、水素化分解触媒から選ばれる少なくとも2種類を組み合わせ用いることが好ましい。水素化精製に用いる触媒として好ましくは、Co/Mo、Ni/Co/Mo、Ni/Mo系である。

水素化精製反応の条件に特に制限はないが、一般的に行われている水素化精製反応条件の範囲が好ましい。すなわち、水素分圧は60～150 kg/cm²が好ましく、80～130 kg/cm²が特に好ましい。水素/油比は、400～1200 Nm³/klが好ましく、600～1000 Nm³/klが特に好ましい。LHSVは、0.1～1.0/hrが好ましく、0.2～0.8/hrが特に好ましい。反応温度は、340～440℃が好ましく、350～420℃が特に好ましい。

このような条件は水素化精製の一般的条件であり、本発明においては前段の溶剤抽出工程の後に水素含有量が0.5wt%以上増加する条件で水素化精製工程を行えば、最終精製油としての不純物を効率的に除去できる。

本発明では、原料油の水素含有量が11～12wt%である場合、水素化精製工程で得られる精製油の脱アスファルテン油に対する水素含有量の増加は、0.5～1.0wt%、特に0.5～0.9wt%であることが好ましい。原料油の水素含有量が11wt%未満である場合、水素化精製工程で得られる精製油の脱アスファルテン油に対する水素含有量の増加は、0.6～1.5wt%、特に0.8～1.3wt%であることが好ましい。

さらに、本発明の水素化精製処理工程における水素含有量の増加量は、前段の溶剤抽出工程で得られた脱アスファルテン油の水素含有量が11.5wt%以上であれば、0.5～1.0wt%の増加量であることが好ましく、11.5wt%未満であれば0.6～1.5wt%の増加量であることが好ましい。

水素化精製処理工程で水素含有量の増加量が0.5wt%未満であると、脱アスファルテン油の不純物除去が不十分になり、1.5wt%以上の増加量にする

場合には、水素分圧、反応温度、触媒充填量等の水素化精製反応の処理条件を過酷にしなければならないため経済的でない。

すなわち、水素化精製の反応条件の観点から述べれば、溶剤抽出処理工程において、水素化精製処理工程で除去されにくい不純物であるアスファルテン分を予め選択的に除去することにより、続く水素化精製処理工程において、水素分圧や反応温度を極端に高くすることなく、触媒量を大幅に増加させて反応時間を長くしなくても不純物を効率的に低濃度まで除去できる。

その結果、アスファルテン中に濃縮されて除去されにくい形態で存在しているコンラドソン残留炭素やNiやV等の金属分が溶剤抽出によって選択的に除去され、次いで水素化精製処理では、除去されやすい形態で存在している硫黄、NiやV等の金属等の不純物を集中的に除去できる。

上記の本発明による精製工程で処理した精製油は、低級オレフィン製造用原料に適用して高温熱分解する場合においても、コーキングやファウリングの原因物質となる不純物が確実に、かつ効率的に低減されているため、低級オレフィンの収率および連続運転性が高く、商業生産に好適である。従来、低級オレフィン原料としては不適と考えられていた残渣油や超重質原油などの重質油を出発物質として、簡便な精製により高品質な精製油を得られるためである。

本発明では、上記を満足する条件で処理した精製油であれば本発明の精製油として有効であるが、特に低級オレフィン製造用原料として用いる場合には、水素含有量が11.5wt%以上であることが必要であり、12.0wt%以上であることがより好ましい。

本発明では、重質油を溶剤抽出及び水素化精製の2段階の精製により得られた精製油の水素含有量は、原料重質油より0.7wt%以上増加していることが必要であり、0.8~2.7wt%であることが好ましく、さらに1.0~2.2wt%であることがより好ましい。低級オレフィン製造用原料として用いる場合には、最終精製油の水素含有量は、11.5wt%以上であることが好ましく、12.0~13.5wt%であることがさらに好ましい。

精製油の水素含有量が11.5wt%以上、かつ原料重質油より0.7wt%以上増加するように溶剤抽出処理及び水素化精製処理を行うことにより、各処理

における特性が相互に補完され、各工程の溶剤抽出および水素化精製のための装置に過大な負荷をかけることがなく、高度に精製された精製油を高収率で得ることができ、石油化学用原料に適用した場合においてもコーキングやファウリングが生じ難く、高収率で石油化学用原料に適した精製油を製造できる。

本発明の重質油を溶剤抽出処理する工程においては、その原料油の水素含有量を0.2wt%以上増加する条件で抽出操作するが、Ni+V金属は、残渣油、超重質原油中に数十~数千wtppm含まれている。これらはアスファルテンに濃縮されて存在しており、溶剤抽出工程ではアスファルテンを選択的に除去できるため、溶剤抽出処理で脱アスファルテン油中の含有量を抽出した精製油である脱アスファルテン油中のNi+Vのメタル濃度を70wtppm以下、特に50wtppm以下にすることが好ましい。また、残留炭素含量が15wt%以下、特に12wt%以下となるように溶剤抽出処理を行うことが好ましい。すなわち、溶剤抽出処理で水素含有量を0.2wt%増加させるとともに、Ni+V金属濃度を70wtppm以下、コンラドソン残留炭素を15wt%以下とすることが好ましく、これにより後段の水素化精製処理の条件を過酷にすることなく、確実に不純物を除去でき、高品質の精製油を得ることができる。

脱アスファルテン油の硫黄濃度を5wt%以下、特に4wt%以下とすることが好ましい。それにより、次の水素化精製処理で得られる最終精製油の硫黄分を0.5wt%以下、好ましくは0.3wt%以下となるように確実に処理できる。

脱アスファルテン油のNi+V濃度を70wtppm以下、残留炭素濃度が15wt%以下、硫黄濃度が5wt%以下とすることにより、続く水素化精製処理で得られる最終精製油のNi+V濃度を2wtppm以下、好ましくは1wtppm以下、残留炭素濃度を1wt%以下、硫黄濃度を0.5wt%以下、好ましくは0.3wt%以下となるように確実に処理できる。

最終精製油の硫黄分を0.5wt%以下とすることによって、低級オレフィン用原料油として用いた場合においても熱分解装置の腐食を材料の許容範囲内に抑えることができ、実質的な低級オレフィン用原料の商業的製造が可能になる。

本発明では、最終精製油のNi+V金属含有量が2wtppm以下、特に1.0wtppm以下となるように、溶剤抽出処理と水素化精製処理とを行うことが

好ましい。

溶剤抽出処理でNi + V金属含有量が70重量ppm以下になった脱アスファルテン油を、水素化精製でさらにNi + V金属含有量を1wtppm以下とすることにより、コーキングを著しく低減させることができ、高収率で精製油を得ることができ、その精製油を低級オレフィン製造用熱分解原料として用いることができる。

エチレンとプロピレンを含む低級オレフィンを熱分解反応により製造する工業的な方法においては、デコーキングや副生重質油によるファウリングに対するメンテナンス性とオレフィン収率がその経済性を左右し、特に低級オレフィンの収率25%以上が目安となる。さらに低級オレフィンを詳しく見れば、エチレン収率が15%以上、プロピレン収率10%以上が目安になる。

熱分解装置のメンテナンス性を左右するコーキングや副生重質油によるファウリングに関しては、定期的なデコーキング、クリーニングで対応している。特に、副生重質油に関しては、分解管で分解された高温の分解生成物は過度な分解を防ぐ為に下流の熱交換で急冷される際、重質油の生成量が多い場合には熱交換器や配管を閉塞し、長期連続運転を不能とする。

本発明のように、重質油から出発する場合には、熱分解反応における副生重質油の生成量を商業運転の目安とできる。

本発明で得られる精製油は、エチレンなどの低級オレフィン製造用原料には従来使用されない水素含有量が12wt%以下の重質油を精製処理したものであり、低級オレフィン製造用原料として提供した場合に、熱分解時におけるオレフィン収率およびコーキング特性が良好で、工業生産が可能である。

本発明では、原油等の単なる蒸留分離において得られる留出油中の不純物の含有量が少ない場合、または簡単な精製で不純物の含有量を低減できる場合には、原油を出発原料として留出油と残渣油とに分離し、残渣油である常圧蒸留残渣油や減圧蒸留残渣油を上記のように溶剤抽出及び水素化精製処理して精製油とし、この精製油に上記留出油を水素化精製した少なくとも一部を混合して精製油とすることもできる。

この場合、溶剤抽出工程と水素化精製工程とが本発明の水素含有量の増加基準

を満足するならば、不純物含有量の少ない留出油を混合することにより、全体の不純物濃度を減少させ、さらに精製油の供給量を増加させることができる。

低級オレフィン製造用原料油として供給する場合には、熱分解反応におけるコーキングやファウリングがさらに生じ難くなり、商業生産が可能になる。

実験例

次に実験例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実験例に限定されるものではない。

実験例 1

API比重が14.3の残渣油である重質油（水素含有量：11.25wt%、Ni+V金属：65wtppm、コンラドソン残留炭素（以下CCRという）：11.1wt%、S：3.95wt%）を原料油として溶剤抽出処理装置に導入し、ノルマルペンタン溶媒を用いて（solvent/Oil比：8/1）抽出率81wt%になるように抽出分離して脱アスファルテン油（以下DAOという）を得た後、この脱アスファルテン油を以下の水素化精製条件で精製処理して本発明の精製油1を得た。

水素化精製条件：Ni/Mo+Ni/Co/Mo触媒（体積比で1/9）、水素分圧：90atm、H₂/Oil比：600Nm³/kl、温度：380℃、LHSV：0.51/hr

得られた脱アスファルテン油および精製油1の原料油に対する得率、水素含有量、各工程における水素含有量の増加量、V+Ni含有量、CCR、硫黄濃度を表1に示す。水素含有量はCHN元素分析法により測定した。

実験例 2

実験例1で用いた原料油を溶剤抽出処理装置に導入し、ノルマルペンタン溶媒を用いて（solvent/Oil比：8/1）抽出率84wt%になるように抽出分離して脱アスファルテン油を得た後、DAOを実験例1と同様の条件で水素化精製して本発明の精製油2を得た。

得られたDAOおよび精製油2の原料油に対する得率、水素含有量、各工程における水素含有量の増加量、V+N i含有量、CCR、硫黄濃度を表1に示す。

実験例3

実験例1で用いた原料油を溶剤抽出処理装置に導入し、ノルマルペンタン溶媒を用いて(s o l v e n t / O i l比: 8 / 1)抽出率81wt%になるように抽出分離してDAOを得た後、DAOを以下の水素化精製条件で精製処理して本発明の精製油3を得た。

水素化精製条件: N i / M o + N i / C o / M o触媒(体積比で1 / 9)、水素分圧: 85 a t m、H₂ / O i l比: 600Nm³ / k l、温度: 360℃、L H S V: 0.51 / h r

得られたDAOおよび精製油3の原料油に対する得率、水素含有量、各工程における水素含有量の増加量、V+N i含有量、CCR、硫黄濃度を表1に示す。

実験例4

実験例1で用いた原料油を溶剤抽出処理装置に導入し、イソブタン/ノルマルペンタン混合溶媒を用いて(s o l v e n t / O i l比: 8 / 1)抽出率76wt%になるように抽出分離してDAOを得た後、DAOを以下の水素化精製条件で精製処理して本発明の精製油4を得た。

水素化精製条件: N i / M o + N i / C o / M o触媒(体積比で1 / 9)、水素分圧: 110 a t m、H₂ / O i l比: 800Nm³ / k l、温度: 380℃、L H S V: 0.31 / h r

得られたDAOおよび精製油4の原料油に対する得率、水素含有量、各工程における水素含有量の増加量、V+N i含有量、CCR、硫黄濃度を表1に示す。

表 1

	原料油	実験例 1		実験例 2		実験例 3		実験例 4	
		DAO	精製油 1	DAO	精製油 2	DAO	精製油 3	DAO	精製油 4
得率 (w t %)	100	81	77	84	79	81	78	76	72
水素含有量 (w t %)	11.25	11.55	12.33	11.50	12.28	11.55	12.14	11.75	12.65
水素含有量増加量 (w t %)	—	0.30	0.78	0.25	0.78	0.30	0.59	0.50	0.90
合計水素増加量 (w t %)	—	—	1.08	—	1.03	—	0.89	—	1.40
V + N i (wtppm)	65.0	7.3	<0.1	10.7	<0.1	7.3	<0.1	3.7	<0.1
コンラドソン残留炭素 (w t %)	11.10	2.60	0.41	3.20	0.62	2.60	0.76	1.80	0.21
S (w t %)	3.95	3.35	0.06	3.45	0.16	3.35	0.26	3.19	0.02

比較例 1

実験例 1 と同様の原料油を用いて、溶剤抽出率を 88% とした以外は実験例 1 と同様の抽出条件で抽出分離して DAO を得た後、DAO を以下の水素化精製条件で水素化精製して比較の精製油 A を得た。

水素化精製条件：Ni/Mo+Co/Mo 触媒（体積比で 1/9）、水素分圧：90 atm、H₂/Oil：600 Nm³/kl、温度：360℃、LHSV：0.5 1/hr

得られた DAO および精製油 A の原料油に対する得率、水素含有量、各工程における水素含有量の増加量、V+N i 含有量、CCR、硫黄濃度を表 2 に示す。

比較例 2

実験例 1 と同様の原料油を用いて、ノルマルペンタン溶媒を用いて（solvent/Oil 比：8/1）抽出率 86 wt% になるように抽出分離して DAO を得た後、DAO を以下の水素化精製条件で精製処理して比較の精製油 B を得た。

水素化精製条件：Ni/Mo+Co/Mo 触媒（体積比で 1/9）、水素分圧：90 atm、H₂/Oil：600 Nm³/kl、温度：360℃、LHSV：0.5 1/hr

得られた DAO および精製油 B の原料油に対する得率、水素含有量、各工程における水素含有量の増加量、V+N i 含有量、CCR、硫黄濃度を表 2 に示す。

比較例 3

実験例 1 と同様の原料油を用いて、ノルマルペンタン溶媒を用いて（solvent/Oil 比：8/1）抽出率 81 wt% になるように抽出分離して DAO を得た後、DAO を以下の水素化精製条件で精製処理して比較の精製油 C を得た。

水素化精製条件：Ni/Mo+Co/Mo 触媒（体積比で 1/9）、水素分圧：90 atm、H₂/Oil：600 Nm³/kl、温度：345℃、LHSV：0.6 1/hr

得られた DAO および精製油 C の原料油に対する得率、水素含有量、各工程に

における水素含有量の増加量、V+N i含有量、CCR、硫黄濃度を表2に示す。

比較例4

実験例1と同様の原料油を用いて、プロパン溶媒を用いて（solvent/Oil比：8/1）抽出率45wt%になるように抽出分離して比較の精製油Dを得た。

得られた精製油Dの原料油に対する得率、水素含有量、各工程における水素含有量の増加量、V+N i含有量、CCR、硫黄濃度を表2に示す。

比較例5

実験例1と同様の原料油を用いて、以下の水素化精製条件で精製処理して比較の精製油Eを得た。

水素化精製条件：Ni/Mo+Co/Mo触媒（体積比で1/9）、水素分圧：150atm、H₂/Oil：1000Nm³/kl、温度：380℃、LHSV：0.251/hr

得られた精製油Eの原料油に対する得率、水素含有量、各工程における水素含有量の増加量、V+N i含有量、CCR、硫黄濃度を表2に示す。

表 2

	原料油	比較例 1		比較例 2		比較例 3		比較例 4	比較例 5
		DAO	精製油 A	DAO	精製油 B	DAO	精製油 C	D (抽出のみ)	E (水素化のみ)
得率(wt%)	100	88	84	86	82	81	77	45	95
水素含有量(wt%)	11.25	11.37	11.79	11.40	12.08	11.55	11.90	11.95	12.10
水素含有量増加量(wt%)	—	0.15	0.42	0.15	0.68	0.30	0.35	0.70	0.85
合計水素増加量(wt%)	—	—	0.57	—	0.83	—	0.65	—	—
V + N i (wtppm)	65.0	16.8	<0.1	13.5	<0.1	7.3	<0.1	2.0	7.0
コンラドソン残留炭素 (wt%)	11.10	4.30	1.47	3.70	0.81	2.60	1.21	0.50	5.70
S (wt%)	3.95	3.57	1.03	3.51	0.32	3.35	0.83	3.07	0.50

低級オレフィン製造例

実験例 1～4 及び比較例 1～5 で得られた最終精製油をそれぞれ用いて、以下の条件で熱分解した。

反応条件：

反応管 : 内径 28 mm ϕ 、長さ 1440 mm (加熱部分 1200 mm) の HPM 材エチレン分解管を使用

原料供給 : 原料油 = 1.69 L/Hr、水は原料油に対して重量比で 1.0 になるよう供給量を調整

反応温度 : 900 $^{\circ}$ C

圧力 : 常圧

滞留時間 : 0.5 秒

得られた低級オレフィン (エチレンおよびプロピレン) の収率は、生成ガス量とガスクロを用いて分析した生成ガス中のガス組成から求めた。副生重質油の生成量は、熱分解ガスを冷却した後の生成油から蒸留によりナフサ留分を分離した後のボトム油量から求めた。

連続運転性の判断は、反応管から分岐する急冷却部に析出したファウリングの原因となる副生重質油を原料油に対する生成重量比で、30 wt % 以下 = \circ 、30 wt % 以上 = \times として判定した。

結果を表 3 に示す。

表 3

	実験例 1	実験例 2	実験例 3	実験例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
水素含有量(wt%)	12.33	12.28	12.14	12.65	11.79	12.08	11.90	11.95	12.10
エチレン収率(wt%)	16.7	16.1	15.9	18.1	11.5	13.1	13.4	13.1	14.0
プロピレン収率(wt%)	13.1	12.5	12.2	14.8	8.5	9.7	10.2	10.1	10.4
副生重質油(wt%)	28.1	28.7	29.5	24.5	36.5	33.2	34.8	34.6	32.9
連続運転性	○	○	○	○	×	×	×	×	×

本発明の実験例1～4では、溶剤抽出処理により得られるDAOを重質原料油に比べて水素含有量が0.2wt%以上増加するように抽出し、続く水素化精製油ではDAOに比べて水素含有量が0.5wt%以上増加するように処理し、結果として最終精製油は重質原料油に比べて0.7wt%以上増加するように処理した。本発明の精製油においては、いずれもV+Niは0.1wtppm以下、コンラドソン残留炭素が0.8wt%以下、硫黄濃度0.3wt%以下に不純物が除去された精製油が得られた。これに対し、本発明の水素含有量の増加を満足していない比較例1～5は、最終精製油のコンラドソン残留炭素が0.8wt%以上であり、硫黄濃度は0.3wt%以上である。

特に溶剤抽出処理のみではDAOの抽出率を小さくしても硫黄濃度が下がっておらず、水素化精製処理のみでは、水素消費量を大幅に増加してもコンラドソン残留炭素が除去できていないことがわかる。

得られた精製油を熱分解処理して低級オレフィンを製造した結果では、本発明の精製油ではいずれもエチレン収率が15%を超え、プロピレン収率は10%を超えており、さらに、副生重質油の生成状況から連続運転性は可能な範囲と判断された。一方、本発明を満足しない比較例では、エチレン収率が15%を超えておらず、さらに、副生重質油の生成量が多く連続運転性はいずれも問題があることがわかる。

実験例5

API比重4.2の残渣油である重質油（水素含有量：10.68wt%、Ni+V金属：246wtppm、CCR：25wt%、S：5.5wt%）を原料油として溶剤抽出処理装置に導入し、イソブタン溶媒を用いて（solvent/Oil比：8/1）抽出率63wt%になるように抽出分離してDAOを得た後、DAOを以下の条件で水素化精製して本発明の精製油5を得た。

水素化精製条件：Ni/Co/Mo+Co/Mo触媒（体積比で2/8）、水素分圧：110atm、H₂/Oil比：800Nm³/kl、温度：380℃、LHSV：0.31/hr

得られたDAOおよび精製油5の原料油に対する得率、水素含有量、各工程に

における水素含有量の増加量、V+N i含有量、CCR、硫黄濃度を表4に示す。

実験例6

実験例5と同様の原料油を用いて、イソブタン溶媒を用いて（solvent/Oil比：8/1）抽出率65wt%になるように抽出分離してDAOを得た後、DAOを以下の水素化精製条件で精製処理して本発明の精製油6を得た。水素化精製条件：Ni/Mo+Co/Mo触媒（体積比で2/8）、水素分圧：140atm、H₂/Oil：1000Nm³/kl、温度：375℃、LHSV：0.21/hr

得られたDAOおよび精製油6の原料油に対する得率、水素含有量、各工程における水素含有量の増加量、V+N i含有量、CCR、硫黄濃度を表4に示す。

表4

	原料油	実験例5		実験例6	
		DAO	精製油5	DAO	精製油6
得率(wt%)	100	63	59	65	59
水素含有量(wt%)	10.68	11.83	12.71	11.68	12.96
水素含有量増加量(wt%)	—	1.15	0.88	1.00	1.28
合計水素増加量(wt%)	—	—	2.03	—	2.28
V+N i (wtppm)	246.0	41.0	<0.1	45.0	<0.1
コンラドソン残留炭素(wt%)	25.00	11.60	0.56	11.90	0.36
S(wt%)	5.50	4.30	0.20	4.32	0.13

比較例6

実験例5と同様の原料油を用いて、イソブタン溶媒を用いて（solvent/Oil比：8/1）抽出率65wt%になるように抽出分離してDAOを得た後、DAOを以下の水素化精製条件で精製処理して比較の精製油Fを得た。

水素化精製条件：Ni/Mo+Co/Mo触媒（体積比で2/8）、水素分圧：80atm、H₂/Oil：800Nm³/kl、温度：340℃、LHSV：0.51/hr

得られたDAOおよび精製油Fの原料油に対する得率、水素含有量、各工程における水素含有量の増加量、V+N i含有量、CCR、硫黄濃度を表5に示す。

比較例 7

実験例 5 と同様の原料油を用いて、イソブタン溶媒を用いて (s o l v e n t / O i l 比 : 8 / 1) 抽出率 55 w t % になるように抽出分離して比較の精製油 G を得た。

得られた精製油 G の原料油に対する得率、水素含有量、各工程における水素含有量の増加量、V + N i 含有量、CCR、硫黄濃度を表 5 に示す。

比較例 8

実験例 5 と同様の原料油を用いて、以下の水素化精製条件で精製処理して比較の精製油 H を得た。

水素化精製条件 : N i / M o + C o / M o 触媒 (体積比で 3 / 7)、水素分圧 : 140 a t m、H₂ / O i l : 1000 N m³ / k l、温度 : 375 °C、L H S V : 0.21 / h r

得られた精製油 H の原料油に対する得率、水素含有量、各工程における水素含有量の増加量、V + N i 含有量、CCR、硫黄濃度を表 5 に示す。

表 5

	原料油	比較例 6		比較例 7	比較例 8
		DAO	精製油 F	G (抽出のみ)	H (水素化のみ)
得率(wt%)	100	65	61	55	91
水素含有量(wt%)	10.68	11.68	12.08	11.88	11.69
水素含有量増加量(wt%)	—	1.00	0.40	1.20	1.01
合計水素増加量(wt%)	—	—	1.40	1.20	1.01
V + N i (wtppm)	246.0	45.0	<0.1	26.0	32.0
コンラドソン残留炭素 (wt%)	25.00	12.20	3.91	9.20	9.25
S (wt%)	5.50	4.32	2.60	4.09	1.31

低級オレフィン製造例

実験例 5 ~ 6 及び比較例 6 ~ 8 で得られた最終精製油をそれぞれ用いて、前記

と同様の条件で熱分解し、得られた低級オレフィンの収率、副生重質油の生成率および連続運転性の判断結果を表6に示す。

表6

	実験例5	実験例6	比較例6	比較例7	比較例8
水素含有量(wt%)	12.71	12.96	12.08	11.88	11.69
エチレン収率(wt%)	18.1	19.1	13.5	13.1	12.1
プロピレン収率(wt%)	14.7	15.2	9.4	9.1	8.6
副生重質油(wt%)	25.0	23.8	33.2	35.9	36.1
連続運転性	○	○	×	×	×

本発明の実験例5～6では、溶剤抽出処理工程において重質原料油に比べて水素含有量が0.2wt%以上増加するように抽出し、続く水素化精製処理工程においてDAOに比べて水素含有量が0.5wt%以上増加するように処理しており、結果として最終精製油は、原料油に対して0.7wt%以上増加している。得られた本発明の精製油においては、いずれもNi+V濃度が0.1wtppm以下、CCRは1wt%以下、硫黄濃度は0.5wt%以下であり、高度に不純物が除去された高品質の精製油が得られている。

これに対し、溶剤抽出処理のみで精製した比較7では回収率を55%にまで低くして抽出精製しても不純物の除去が充分でないことがわかる。本発明の実験例6と水素化精製のみで精製した比較8とを比較すると、水素化精製は同一条件であるにもかかわらず、不純物の除去に大きな差があることがわかり、予め溶剤抽出処理により所定の水素含有量を増加した後、水素化精製処理することにより格段に不純物が除去されて高品質の精製油が得られていることがわかる。

さらに、得られた精製油を熱分解処理して低級オレフィンを製造した結果では、本発明の精製油ではエチレン収率が15%を超え、プロピレン収率は10%を超えており、さらに、副生重質油の生成状況から連続運転性は可能な範囲と判断された。一方、本発明の条件を満足しない比較例では、エチレン収率が15%を超えておらず、さらに、副生重質油の生成量が多く連続運転性はいずれも問題があることがわかる。

実験例 10：重質原油を出発ベースとした精製油の製造

API比重27.4のアラビアンヘビー原油を蒸留により留出油と残渣油に分離し、留出油の一部を水素化精製してGOを得た。一方、残渣油であるAPI比重10.9の重質油を原料油1として、本発明の実験例1と同様の条件で溶剤抽出処理と、水素化精製処理とを実施して精製油10を得た。

この精製油10の一部（原油100重量部に対して20重量部）と上記GOを原料油2との一部（原油100重量部に対して10重量部）を混合し、低級オレフィン製造用熱分解原料として用い、低級オレフィンを製造した。

実験例10の常圧残油、脱アスファルテン油、水素化精製脱アスファルテン油及び重質エチレン原料の得率、水素含有量、Ni+V金属含有量、CCR含有量、及びS含有量を表7に示す。

表 7

	原料油 1		原料油 2	原料油(1 + 2)
	常圧残油	精製油 10		
得率(wt%)	61	45	18	30
水素含有量(wt%)	11.20	11.95	13.70	12.53
水素含有量増加量(wt%)	—	0.53	—	—
合計水素増加量(wt%)	—	0.75	—	—
V + N i (wtppm)	153.0	0.7	<0.1	<0.1
コンラドソン残留炭素(wt%)	12.50	1.90	0.00	1.20
S (wt%)	4.70	0.40	0.05	0.27
エチレン収率(wt%)	—	—	—	17.6
プロピレン収率(wt%)	—	—	—	14.1
副生重質油(wt%)	—	—	—	25.8
連続運転性	—	—	—	○

実験例 10 では、残渣油を原料油として、本発明の精製処理を施して得られた精製油に、別途調製した不純物濃度が低い留出油を混合して低級オレフィン製造用原料としたものであり、エチレンおよびプロピレンの収率、連続運転性のいずれも満足できる結果であることを確認できた。

産業上の利用の可能性

本発明の精製方法を用いれば、水素含有量が 12 wt % 以下の重質油を、確実にかつ経済的に精製して不純物を低減した精製油を得ることが可能となり、従来限定されて重質油の用途が大幅に拡大させることができる。

本方法で得られた精製油を低級オレフィン製造用原料として用いた場合には、エチレンおよびプロピレンを経済的に見合う収率で製造することができ、さらに、連続運転性に関しても商業運転が可能な範囲とできる。

請求の範囲

1. 重質油の精製方法であって、

水素含有量が12wt%以下の重質油を原料油として、水素含有量が前記重質油に対して0.2wt%以上増加するように溶剤抽出処理し、抽出油として脱アスファルテン油(DAO)を得る溶剤抽出工程と、

前記脱アスファルテン油を、水素含有量が前記脱アスファルテン油に対して0.5wt%以上増加するように水素化精製して精製油を得る水素化精製工程とを有する重質油の精製方法。

2. 請求項1記載の重質油の精製方法であって、水素含有量が前記原料油に対して0.7wt%以上増加した前記精製油の水素含有量が11.5wt%以上である。

3. 請求項1記載の重質油の精製方法であって、前記脱アスファルテン油の前記原料油に対する水素含有量の増加が0.2~1.5wt%であり、前記精製油の前記脱アスファルテン油に対する水素含有量の増加が0.5~1.5wt%である。

4. 請求項1記載の重質油の精製方法であって、前記原料油の水素含有量が11~12wt%であり、前記溶剤抽出工程で得られる脱アスファルテン油の原料油に対する水素含有量の増加が0.2~1.0wt%であり、水素化精製工程で得られる精製油の脱アスファルテン油に対する水素含有量の増加が0.5~1.0wt%である。

5. 請求項1記載の重質油の精製方法であって、前記原料油の水素含有量が11wt%未満であり、前記溶剤抽出工程で得られる前記脱アスファルテン油の原料油に対する水素含有量の増加が0.5~1.5wt%であり、前記水素化精製工程で得られる前記精製油の前記脱アスファルテン油に対する水素含有量の増加が

0. 6 ~ 1. 5 w t %である。

6. 請求項1記載の重質油の精製方法であって、前記脱アスファルテン油中のN i とVの合計量が7 0 w t p p m以下で、コンラドソン残留炭素が1 5 w t %以下となるように溶剤抽出処理する。

7. 請求項1記載の重質油の精製方法であって、前記精製油のV + N i の含有量が2 w t p p m以下であり、コンラドソン残留炭素含有量が1 w t %以下であり、硫黄含有量が0. 5 w t %以下である。

8. 請求項1記載の重質油の精製方法であって、前記精製油の少なくとも一部を低級オレフィン製造用熱分解原料油として用いるとともに、その熱分解原料油中の水素含有量が1 2. 0 w t %以上である。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/03298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C10G1/04, 49/04, 67/04 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) Int.Cl ⁷ C10G1/04, 49/04, 67/04 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.
X Y	WO 00/01929 A1 (JGC Corp.), 13 January, 2000 (13.01.00), & JP 2000-080905 A	1-7 8
X Y	JP 63-258985 A (Kawasaki Heavy Industries, Ltd.), 26 October, 1988 (26.10.88), (Family: none)	1-7 8
X Y	JP 11-080755 A (Fuji Kosan Kabushiki Kaisha), 26 March, 1999 (26.03.99), (Family: none)	1-7 8
P,X P,Y	EP 1130080 A1 (JGC Corp.), 05 September, 2001 (05.09.01), & JP 2000-273467 A & WO 00/026325 A1	1-7 8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 16 July, 2002 (16.07.02)		Date of mailing of the international search report 06 August, 2002 (06.08.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.


INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03298

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-349961 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.),	1-7
Y	21 December, 1999 (21.12.99), (Family: none)	8
Y	EP 825243 A2 (Exxon Research and Engineering Co.), 25 February, 1998 (25.02.98), & JP 10-121059 A & CA 2212571 A1 & US 5770044 A	8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C10G1/04, 49/04, 67/04		
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 ⁷ C10G1/04, 49/04, 67/04		
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		
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 Y	WO 00/01929 A1 (日揮株式会社) 2000.01.13 & JP 2000-080905 A	1~7 8
X Y	JP 63-258985 A (川崎重工業株式会社) 1988.10.26 (ファミリーなし)	1~7 8
X Y	JP 11-080755 A (富士興産株式会社) 1999.03.26 (ファミリーなし)	1~7 8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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	16.07.02	国際調査報告の発送日 06.08.02
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) 原 健司	4V 7915 
		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
P, X P, Y	EP 1130080 A1 (日揮株式会社) 2001.09.05 & JP 2000-273467 A & WO 00/026325 A1	1~7 8
X Y	JP 11-349961 A (出光興産株式会社) 1999.12.21 (ファミリーなし)	1~7 8
Y	EP 825243 A2 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) 1998.02.25 & JP 10-121059 A & CA 2212571 A1 & US 5770044 A	8