

(43) 国際公開日
2007 年 9 月 13 日 (13.09.2007)

PCT

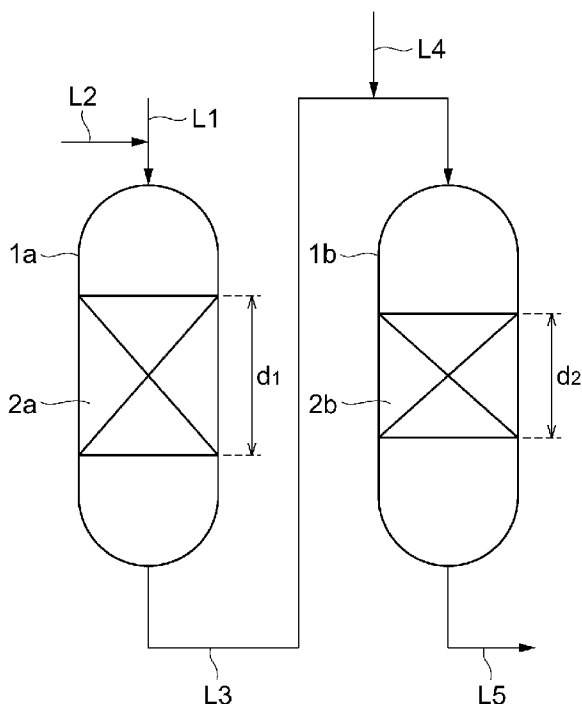
(10) 国際公開番号
WO 2007/102397 A1

- (51) 国際特許分類:
C10G 65/10 (2006.01) C10G 47/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/053931
- (22) 国際出願日: 2007 年 3 月 1 日 (01.03.2007)
- (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2006-059907 2006 年 3 月 6 日 (06.03.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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 1 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 関 浩幸 (SEKI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP). 紺野 博文 (KONNO, Hirofumi) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA, Yoshiki et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座一丁目 1 0 番 6 号銀座ファーストビル 創英国際特許法律事務所 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, 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, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR,

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF WAX HYDROCRACKING

(54) 発明の名称: ワックスの水素化分解方法



(57) Abstract: A method of wax hydrocracking, characterized by disposing in a fixed-bed reactor a first hydrocracking catalyst layer and a second hydrocracking catalyst layer respectively on the upstream side and downstream side in the reactor so as to satisfy the requirement represented by the following relationship (1), passing hydrogen and a wax through the first hydrocracking catalyst layer, additionally adding hydrogen to a decomposition product from the first hydrocracking catalyst layer upstream from the upstream end of the second hydrocracking catalyst layer, and passing a mixture comprising the decomposition product and the hydrogen additionally added through the second hydrocracking catalyst layer. $d_1/(d_1+d_2) \geq 1/3$ (1) [In the relationship (1), d_1 indicates the distance between the upstream end and downstream end of the first hydrocracking catalyst layer; and d_2 indicates the distance between the upstream end and downstream end of the second hydrocracking catalyst layer.]

(57) 要約: 本発明のワックスの水素化分解方法は、固定床反応装置の上流側に第1の水素化分解触媒層を、下流側に第2の水素化分解触媒層を、それぞれ下記式(1)で表される条件を満たすように設け、第1の水素化分解触媒層に水素及びワックスを流通させ、第2の水素化分解触媒層の上流端よりも上流側において第1の水素化分解触媒層からの分解生成物に水素を追添加し、分解生成物と追添加した水素とを含む混合物を第2の水素化分解触媒層に流通させることを特徴とする。

$d_1/(d_1+d_2) \geq 1/3$ (1) [式(1)中、 d_1 は第1の水素化

[続葉有]



KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, 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, 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, HU, IE,

IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

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。

明 細 書

ワックスの水素化分解方法

技術分野

[0001] 本発明はワックスの水素化分解方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、環境保護の立場から、ガソリンや軽油などの液体燃料中の硫黄分に対する規制が急速に厳しくなっている。そのため、硫黄分や芳香族炭化水素の含有量が低いクリーンな液体燃料への期待が高まってきている。

[0003] このようなクリーン燃料を製造する方法の一つとして、天然ガスの改質から得られる一酸化炭素と水素とを原料としたフィッシャー・トロプシュ (FT) 合成法、あるいはさらに FT 合成で生成したワックス (FTワックス) を水素化分解する方法などのいわゆるガス・トゥ・リキッド (GTL) 合成法が脚光を浴びている。FT 合成法で得られる燃料基材はノルマルパラフィンが主成分であるため、そのままガソリンや軽油として使用することには制限があるが、FTワックスの水素化分解で得られる燃料基材はイソパラフィンに富んだ特徴がある。GTLでは、通常、中間留分 (灯油や軽油などの燃料基材) の製造を目的としている。

[0004] ワックスを水素化分解して燃料基材を製造する技術はこれまでも検討されており、例えば下記特許文献1～3には特定の水素化分解触媒を用いた水素化分解方法が記載されている。

特許文献1:国際公開第2004/028688号パンフレット

特許文献2:特開2004-255241号公報

特許文献3:特開2004-255242号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、従来のワックスの水素化分解方法においては、上記特許文献1～3に記載されているように、高性能な水素化分解触媒の開発が中心であり、プロセスの改良による燃料基材の収率向上に関する報告は無いに等しい。また、プロセスの経

済性の観点から、水素化分解で使用する水素の消費量を低減することは重要であるが、このような観点から十分な検討がなされているとはいえない。

- [0006] 本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、中間留分の収率を十分に向上させることができ、かつ水素の消費量を十分に低減することができるワックスの水素化分解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

- [0007] 上記課題を解決するために、本発明のワックスの水素化分解方法は、固定床反応装置の上流側に第1の水素化分解触媒層を、下流側に第2の水素化分解触媒層を、それぞれ下記式(1)で表される条件を満たすように設け、第1の水素化分解触媒層に水素及びワックスを流通させ、第2の水素化分解触媒層の上流端よりも上流側において第1の水素化分解触媒層からの分解生成物に水素を追添加し、分解生成物と追添加した水素とを含む混合物を第2の水素化分解触媒層に流通させることを特徴とする。

$$d_1 / (d_1 + d_2) \geq 1/3 \quad (1)$$

[式(1)中、 d_1 は前記第1の水素化分解触媒層の上流端から下流端までの距離を示し、 d_2 は前記第2の水素化分解触媒層の上流端から下流端までの距離を示す。]

- [0008] 本発明のワックスの水素化分解方法によれば、第1及び第2の水素化分解触媒層を、それらの上流端から下流端までの距離(すなわち流通方向に沿った厚み) d_1 、 d_2 が上記式(1)で表される条件を満たすように設けると共に、第1の水素化分解触媒層への水素の供給とは別に、上記特定位置において第1の水素化分解触媒層からの分解生成物に水素を追添加することによって、第2の水素化分解触媒層からの分解生成物に含まれる中間留分の収率を十分に向上させることができる。また、第1の水素化分解触媒層にのみ水素を供給した場合に比べて、第1及び第2の水素化分解触媒層における水素消費量を十分に低減することができる。

- [0009] なお、第1の水素化分解触媒層からの分解生成物には未反応の水素が含まれ得るが、第2の水素化分解触媒層の上流端よりも上流側において分解生成物に追添加する水素は、上記未反応の水素とは区別されるものである。

- [0010] 本発明においては、第2の水素化分解触媒層の上流端よりも上流側において第1

の水素化分解触媒層からの分解生成物に追添加する水素量が、第1の水素化分解触媒層に供給される水素量に対して5容量%以上であることが好ましい

[0011] また、本発明においては、原料として使用されるワックスがフィッシャー・トロプシュ合成により得られるワックスであることが好ましい。

[0012] また、本発明においては、第1及び第2の水素化分解触媒層がそれぞれ超安定化Y型ゼオライト(USYゼオライト)を含有することが好ましい。

発明の効果

[0013] 以上の通り、本発明のワックスの水素化分解方法によれば、中間留分の収率を十分に向上させることができ、かつ水素の消費量を十分に低減することができるようになる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明で用いられる固定床反応装置の一例を示す説明図である。

[図2]本発明で用いられる固定床反応装置の他の例を示す説明図である。

符号の説明

[0015] 1a、1b、1c…反応塔、2a、2b…水素化分解触媒層。

発明を実施するための最良の形態

[0016] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

[0017] 図1は本発明の第1実施形態に用いられる固定床反応装置の好ましい一例を示す説明図である。図1に示した固定床反応装置においては、2つの反応塔1a、1bが移送ラインL3を介して直列に連結されている。そして、反応塔1a、1bそれぞれの内部には水素化分解触媒層2a、2bが、下記式(1)で表される条件を満たすように設けられている。なお、反応塔1a、1bが、相互に同一の形状を有する場合には、水素化分解触媒層2a、2bを構成する各水素化分解触媒の充填量の調整により d_1 、 d_2 を調整することができる。

$$d_1 / (d_1 + d_2) \geq 1/3 \quad (1)$$

[式(1)中、 d_1 は水素化分解触媒層2aの上流端から下流端までの距離を示し、 d_2 は水素化分解触媒層2bの上流端から下流端までの距離を示す。]

- [0018] また、中間留分の収率の向上および水素の消費量の低減を一層高水準で達成できることから、上記式(1)中の $d_1 / (d_1 + d_2)$ は、 $1/3 \sim 5/6$ であることが好ましく、 $7/12 \sim 9/12$ であることがより好ましい。
- [0019] 水素化分解触媒層2aを構成する水素化分解触媒と、水素化分解触媒層2bを構成する触媒とは相互に同一でも異なってもよい。
- [0020] 水素化分解触媒層2a、2bを構成する水素化分解触媒としては、水素化分解能を有するものであれば特に制限されないが、その担体として、シリカアルミナ、シリカジルコニア、アルミナボリア、シリカマグネシアなどのアモルファス固体酸や、USYゼオライト、モルデナイト、 β ゼオライト、ZSM-22、SAPO-11などの結晶性固体酸を含有することが好ましく、中でもUSYゼオライトを含有することが特に好ましい。
- [0021] 水素化分解触媒の担体がUSYゼオライトを含んで構成される場合、担体に占めるUSYゼオライトの割合は特に制限されないが、燃料基材の軽質化の抑制の点から、USYゼオライトの割合は、担体全量を基準として、15質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。
- [0022] また、USYゼオライトにおけるシリカ／アルミナのモル比は特に制限されないが、好ましくは30～200、より好ましくは30～100、最も好ましくは30～60である。また、USYゼオライトの平均粒子径は、好ましくは $1.0 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以下である。なお、USYゼオライトの平均粒子径が前記上限値より大きいと、得られる燃料基材が軽質化する傾向にある。
- [0023] また、水素化分解触媒は、担体成型のためのバインダーを更に含有してもよい。バインダーは特に制限されないが、好ましいバインダーとしてはアルミナまたはシリカが挙げられる。担体の形状は特に制限されず、粒状、円柱状(ペレット)などの形状とすることができる。
- [0024] また、水素化分解触媒としては、上記の担体上に、周期律表第VIII族の金属を担持させた触媒が好ましい。第VIII族の金属としては、具体的には、コバルト、ニッケル、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金などが挙げられる。これらの中でも、パラジウムおよび白金から選ばれる1種以上が好ましく、特に、油分を含んだスラックワックスを原料とする場合は、パラジウムおよび白金の双方を担体上に担持することが好まし

い。担体に担持させる金属量は特に制限はないが、好ましくは、担体に対して0.01～2質量%である。

[0025] 反応塔1aの頂部には、反応塔1a内に水素を供給するためのラインL1が連結されており、ラインL1の反応塔との連結部よりも上流側にはワックスを供給するためのラインL2が連結されている。これにより、ワックスを水素と共に反応塔1a内に導入し、水素化分解触媒層2を流通させて水素化分解を行うことが可能となっている。

[0026] 水素化分解に供されるワックスとしては、例えば炭素数が16以上、好ましくは炭素数が20以上のノルマルパラフィンを含む石油系または合成系ワックスが挙げられる。石油系ワックスとしてはスラックワックス、マイクロワックスなどを、合成系ワックスとしてはFT合成で製造されるいわゆるFTワックスを挙げることができる。

[0027] なお、図1には水素供給ラインL1とワックス供給ラインL2が合流している反応装置の例を示したが、水素供給ラインL1とワックス供給ラインL2とはそれぞれ別個に反応塔1aに連結されていてもよい。また、ワックスの流通方向は、図1に示したように反応塔1aの頂部側から底部側に向かう方向とすることが好ましい。

[0028] 反応塔1aにおいてワックスの水素化分解を行う際の条件は特に制限されないが、反応温度は250～370℃であることが好ましい。反応温度が370℃を超えると芳香族化合物が生成しやすくなり、クリーンな燃料基材を得るという観点からは好ましくない。また、反応圧力(水素分圧)は、好ましくは1～12MPa、より好ましくは2～6MPaである。反応圧力が上記下限値未満であると水素化分解触媒が劣化しやすくなり、また、上記上限値を超えると同一分解率を得るための反応温度が上昇する傾向にあるので、それぞれ好ましくない。また、液空間速度は特に制限されないが、好ましくは0.1～3.0h⁻¹である。また、供給する全水素量と油との比(水素/油比)に特に制限はないが、好ましくは100～850NL/L、より好ましくは200～650NL/Lである。

[0029] 反応塔1aにおける水素化分解により得られる分解生成物は、移送ラインL3を通じて反応塔1bに送られる。このとき、分解生成物には、移送ラインL3に連結された水素供給ラインL4からの水素が追添加される。

[0030] 水素供給ラインL4から分解生成物に追添加される水素の量は、反応塔1bでの水素化分解後に得られる中間留分の収率を一層向上できることから、水素供給ラインL

1から反応塔1aに供給される水素の量に対して5容量%以上であることが好ましい。

[0031] なお、図1には移送ラインL3に水素供給ラインL4が連結した装置の例を示したが、水素供給ラインL4の連結位置は水素化分解触媒層2aの下流端と水素化分解触媒層2bの上流端との間であればよく、例えば反応塔1bの頂部に水素供給ラインL4を連結して水素の追添加を行ってもよい。

[0032] このようにして水素が追添加された分解生成物について、反応塔1bの水素化分解触媒層2bを流通させることによって、さらに水素化分解を行う。反応塔1bにおける水素化分解の条件は、反応塔1aにおける水素化分解の条件と同様であるため、ここでは重複する説明を省略する。なお、反応塔1a及び反応塔1bにおける水素化条件は同一であっても異なってもよい。

[0033] 上記第1実施形態によれば、水素化分解触媒層2a、2bを、それらの上流端から下流端までの距離(すなわち流通方向に沿った厚み) d_1 、 d_2 が上記式(1)で表される条件を満たすように設けると共に、水素供給ラインL1から水素化分解触媒層2aへの水素の供給とは別に、第1の水素化分解触媒層からの分解生成物に水素供給ラインL4から水素を追添加することによって、水素化分解触媒層2bからの分解生成物に含まれる中間留分の収率を十分に向上させることができる。また、水素化分解触媒層2a、2bにおける水素消費量の合計は、水素供給ラインL1から水素化分解触媒層2aへの水素の供給のみを行った場合に比べて、十分に低減されたものとなる。なお、得られる分解生成物には、通常、中間留分の他に、ナフサ(沸点145℃未満の留分)およびワックス(沸点360℃を超える留分)が含まれるが、分解生成物を反応塔1bの底部に連結されたラインL5から抜き取り、蒸留等を行うことによって、上記留分を分離して各種用途に応じた基材を得ることができる。

[0034] 図2は本発明の第2実施形態に係る固定床反応装置の好ましい一例を示す説明図である。図2に示した固定床反応装置において、反応塔1c内には、水素化分解触媒層2a、2bが上記式(1)で表される条件を満たすように設けられている。

[0035] 反応塔1cの頂部には反応塔1c内に水素を供給するためのラインL1が連結されており、ラインL1の反応塔との連結部よりも上流側にはワックスを供給するためのラインL2が連結されている。これにより、ワックスを水素と共に反応塔1c内に導入し、水素

化分解触媒層2a、2bにこの順序で流通させてワックスの水素化分解を行うことが可能となっている。

[0036] また、水素化分解触媒層2aの下流端と水素化分解触媒層2bの上流端との間には空隙が設けられており、反応塔1cの側部の上記空隙に対応する位置には水素供給ラインL4が連結されている。これにより、水素化分解触媒層2aからの分解生成物に水素を追添加し、分解生成物と追添加された水素との混合物を水素化分解触媒層2bに流通させて水素化分解を行うことが可能となっている。

[0037] なお、本実施形態において、水素化分解触媒層2a、2bを構成する水素化分解触媒は、第1実施形態における水素化分解触媒と同様であるため、ここでは重複する説明を省略する。また、反応塔1cが、触媒充填領域を流れ方向に垂直な平面で切断したときの断面積が切断位置によらず一定となる形状(例えば円柱形状など)を有する場合には、水素化分解触媒層2a、2bを構成する各水素化分解触媒の充填量の調整により d_1 、 d_2 を調整することができる。

[0038] また、反応塔1cにおける水素化分解の条件は、第1実施形態における反応塔1a、1bでの水素化分解条件と同様とすることができる。

[0039] 上記第2実施形態によれば、水素化分解触媒層2a、2bを、それらの上流端から下流端までの距離(すなわち流通方向に沿った厚み) d_1 、 d_2 が上記式(1)で表される条件を満たすように設けると共に、水素供給ラインL1から水素化分解触媒層2aへの水素の供給とは別に、第1の水素化分解触媒層からの分解生成物に水素供給ラインL4から水素を追添加することによって、水素化分解触媒層2bからの分解生成物に含まれる中間留分の収率を十分に向上させることができる。また、水素化分解触媒層2a、2bにおける水素消費量の合計は、水素供給ラインL1から水素化分解触媒層2aへの水素の供給のみを行った場合に比べて、十分に低減されたものとなる。なお、得られる分解生成物には、通常、中間留分の他に、ナフサ(沸点145℃未満の留分)およびワックス(沸点360℃を超える留分)が含まれるが、分解生成物を反応塔1bの底部に連結されたラインL5から抜き取り、蒸留等を行うことによって、上記留分を分離して各種用途に応じた基材を得ることができる。

実施例

[0040] 以下、実施例および比較例に基づき本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

[0041] (実施例1)

シリカアルミナ(シリカ／アルミナのモル比:6.2)とアルミナバインダーとを用いて、 ϕ 約1.5mm、長さ3mmの円柱状の担体を成型した(シリカアルミナ／アルミナバインダー＝80:20(質量比))。この担体に塩化白金酸の水溶液を含浸し、担体に対して0.8質量%の白金を担持した。これを乾燥、焼成することで水素化分解触媒を得た。

[0042] 次に、得られた水素化分解触媒を、図1に示す構成を有する固定床反応装置の反応塔1a、1bにそれぞれ充填し、水素化分解触媒層2a、2bを形成した。本実施例では、反応塔1a、1bとして、触媒充填領域が円筒状である同一形状の反応塔を用い、水素化分解触媒の充填量を反応塔1aで60ml、反応塔1bで90mlとすることにより、上記式(1)中の $d_1 / (d_1 + d_2)$ を1/3に設定した。反応塔1a、1bの水素化分解触媒層2a、2bを構成する各水素化分解触媒については、水素化分解の開始前に水素気流下、345℃で4時間還元処理を行い、触媒を活性化した。

[0043] 次に、上記の固定床反応装置を用いてワックスの水素化分解を行った。原料ワックスとしてはFTワックス(炭素数:21～80、ノルマルパラフィンの含有量:95質量%)を用いた。ワックスの水素化分解の際には、水素供給ラインL1から反応塔1aに供給する水素の流速を200NL/hとし、反応塔1aからの分解生成物に追添加する水素供給ラインL4からの水素の流速を50NL/hとした。また、反応塔1a、1bにおいて、原料の液空間速度は 2.0 h^{-1} (液流速として300ml/h)、水素分圧は3.5MPaとし、原料ワックスの質量に対する沸点360℃以下の軽質留分の質量が80質量%になるように反応温度(反応塔1a、1b共に同一温度)を調節した。本実施例における反応温度は355℃であった。

[0044] 水素化分解により得られた分解生成物についてガスクロマトグラフィー分析を行い、中間留分(145～360℃の留分)の収率を求めた。また、水素消費量はオフガス中の水素を定量し、供給量との差から算出した。得られた結果を表1に示す。

[0045] (実施例2)

水素供給ラインL1から反応塔1aに供給される水素の流速を20NL/hとしたこと以外は実施例1と同様にして、ワックスの水素化分解を行い、中間留分の収率及び水素消費量を求めた。得られた結果を表1に示す。なお、本実施例において、実施例1と同様に原料ワックスの質量に対する沸点360℃以下の軽質留分の質量が80質量%になるように反応温度(反応塔1a、1b共に同一温度)を調節したところ、反応温度は358℃であった。

[0046] (比較例1)

反応塔1aからの分解生成物に水素供給ラインL4からの水素を追添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして、ワックスの水素化分解を行い、中間留分の収率及び水素消費量を求めた。得られた結果を表1に示す。なお、本比較例において、実施例1と同様に原料ワックスの質量に対する沸点360℃以下の軽質留分の質量が80質量%になるように反応温度(反応塔1a、1b共に同一温度)を調節したところ、反応温度は360℃であった。

[0047] (比較例2)

触媒充填量を反応塔1aで30ml、反応塔1bで120mlとしたこと以外は実施例1と同様にして、ワックスの水素化分解を行い、中間留分の収率及び水素消費量を求めた。得られた結果を表1に示す。なお、本比較例において、実施例1と同様に原料ワックスの質量に対する沸点360℃以下の軽質留分の質量が80質量%になるように反応温度(反応塔1a、1b共に同一温度)を調節したところ、反応温度は356℃であった。

[0048] (実施例3)

USYゼオライト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40\text{mol/mol}$)とシリカジルコニア(シリカ/ジルコニア=1.5mol/mol)とアルミナバインダーとを用いて、 ϕ 約1.5mm、長さ3mmの円柱状の担体を成型した(USYゼオライト/シリカジルコニア/アルミナバインダー=3:7:90(質量比))。この担体に塩化白金酸の水溶液を含浸し、担体に対して0.8質量%の白金を担持した。これを乾燥、焼成することで水素化分解触媒を得た。

[0049] このようにして得られた水素化分解触媒を用いたこと以外は実施例1と同様にして、ワックスの水素化分解を行い、中間留分の収率及び水素消費量を求めた。得られた

結果を表1に示す。なお、本実施例において、実施例1と同様に原料ワックスの質量に対する沸点360℃以下の軽質留分の質量が80質量%になるように反応温度(反応塔1a、1b共に同一温度)を調節したところ、反応温度は311℃であった。

[0050] (比較例3)

反応塔1aの供給口3bから水素を供給しなかったこと以外は実施例3と同様にして、ワックスの水素化分解を行い、中間留分の収率及び水素消費量を求めた。得られた結果を表1に示す。なお、本比較例において、実施例1と同様に原料ワックスの質量に対する沸点360℃以下の軽質留分の質量が80質量%になるように反応温度(反応塔1a、1b共に同一温度)を調節したところ、反応温度は313℃であった。

[0051] [表1]

	$d_1/(d_1+d_2)$	水素の追添加の有無	中間留分の収率 (質量%)	水素消費量 (SCF/B)
実施例 1	1/3	あり	57.4	520
実施例 2	1/3	あり	56.1	530
比較例 1	1/3	なし	54.6	570
比較例 2	1/5	あり	55.2	570
実施例 3	1/3	あり	60.4	510
比較例 3	1/3	なし	55.6	580

[0052] 表1に示したように、実施例1～3においては、水素化分解触媒層2a、2bを、それらの上流端から下流端までの距離 d_1 、 d_2 が式(1)で表される条件を満たすように設けると共に、水素化分解触媒層2aへの水素の供給とは別に、水素化分解触媒層2aと水素化分解触媒層2bとの間において水素化分解触媒層2aからの分解生成物に水素を追添加することによって、中間留分の収率を十分に向上させることができ、また、水素消費量を十分に低減することができた。

産業上の利用可能性

[0053] 本発明のワックスの水素化分解方法によれば、中間留分の収率を十分に向上させることができ、かつ水素の消費量を十分に低減することができるようになる。

請求の範囲

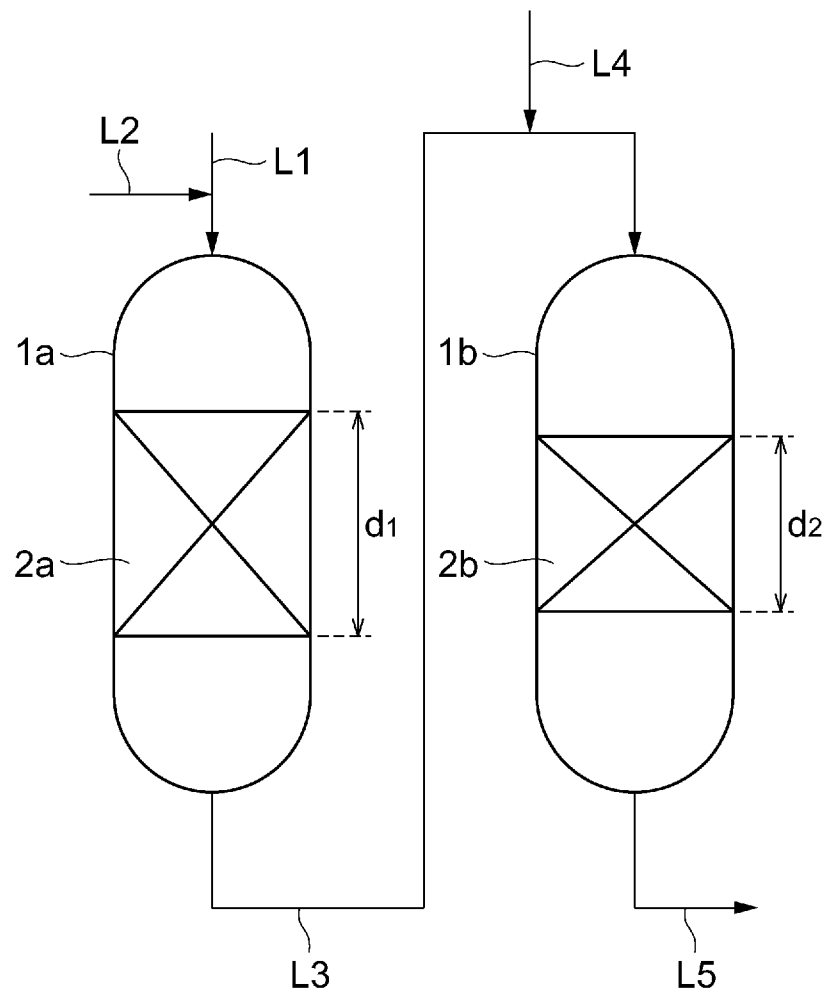
- [1] 固定床反応装置の上流側に第1の水素化分解触媒層を、下流側に第2の水素化分解触媒層を、それぞれ下記式(1)で表される条件を満たすように設け、前記第1の水素化分解触媒層に水素及びワックスを流通させ、前記第2の水素化分解触媒層の上流端よりも上流側において前記第1の水素化分解触媒層からの分解生成物に水素を追添加し、前記分解生成物と追添加した前記水素とを含む混合物を前記第2の水素化分解触媒層に流通させることを特徴とするワックスの水素化分解方法。

$$d_1 / (d_1 + d_2) \geq 1/3 \quad (1)$$

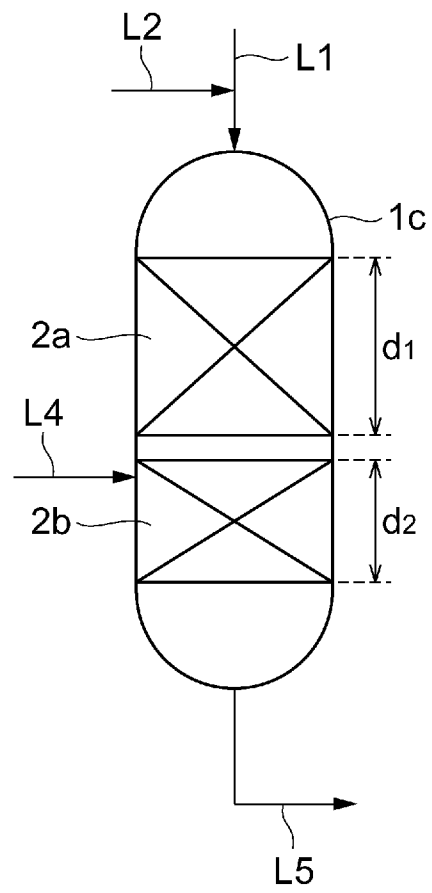
[式(1)中、 d_1 は前記第1の水素化分解触媒層の上流端から下流端までの距離を示し、 d_2 は前記第2の水素化分解触媒層の上流端から下流端までの距離を示す。]

- [2] 前記第2の水素化分解触媒層の上流端よりも上流側において前記第1の水素化分解触媒層からの分解生成物に追添加する水素量が、前記第1の水素化分解触媒層に供給される水素量に対して5容量%以上であることを特徴とする、請求項1に記載のワックスの水素化分解方法。
- [3] 前記ワックスがフィッシャー・トロプシュ合成により得られるワックスであることを特徴とする、請求項1または2に記載のワックスの水素化分解方法。
- [4] 前記第1及び第2の水素化分解触媒層がそれぞれ超安定化Y型ゼオライトを含有することを特徴とする、請求項1～3のうちのいずれか1項に記載のワックスの水素化分解方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/053931

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10G65/10(2006.01) i, C10G47/00(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

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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.
A	JP 5-506463 A (Mobil Oil Corp.), 22 September, 1993 (22.09.93), Full text & US 4935120 A & WO 1991/015560 A1 & AU 5423290 A & CA 2081371 A & AU 640136 B	1-4
A	US 2005/0103683 A1 (CHEVRON TEXACO CORP.), 19 May, 2005 (19.05.05), Full text & WO 2005/052090 A2 & CA 2545541 A	1-4
A	US 3254017 A (Esso Research and Engineering Co.), 31 May, 1966 (31.05.66), Full text (Family: none)	1-4

☒ 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
18 May, 2007 (18.05.07)

Date of mailing of the international search report
05 June, 2007 (05.06.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/053931

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2952626 A (Union Oil Company of California), 13 September, 1960 (13.09.60), Full text (Family: none)	1-4

Claim 1 of this application involves all wax hydrocracking methods which includes

"disposing in a fixed-bed reactor a first hydrocracking catalyst layer and a second hydrocracking catalyst layer respectively on the upstream side and downstream side in the reactor so as to satisfy the requirement represented by the following relationship (1)," and

in which the kinds of the catalysts in the first and second hydrocracking catalyst layers and the temperature, pressure, and other conditions for hydrogenation are not specified at all.

However, the hydrocracking methods which are disclosed in the meaning of Article 5 of the PCT are limited to ones in which the catalyst-packed region for the first hydrocracking catalyst layer and that for the second hydrocracking catalyst layer are in reaction columns of the same cylindrical shape. In these methods, the first hydrocracking catalyst layer and the second hydrocracking catalyst layer are equal in hydrogenation conditions including the kind of catalyst, hydrogenation temperature, and partial hydrogen pressure. In addition, the hydrocracking methods are conducted using a catalyst comprising specific ingredients under conditions including a hydrogenation temperature in a specific range and a partial hydrogen pressure in a specific range. Claim 1 is hence considered to lack a support by the description in the meaning of Article 6 of the PCT.

Therefore, a search was made for the methods which are specified in the description, i.e., ones employing the hydrogenation conditions shown in Examples 1 to 3 which include the shape of each catalyst layer, catalyst ingredients for the first hydrocracking catalyst layer and second hydrocracking catalyst layer, hydrogenation temperature, and partial hydrogen pressure.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C10G65/10(2006.01)i, C10G47/00(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 (I P C))

Int.Cl. C10G1/00-75/04

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2007年
日本国実用新案登録公報	1996-2007年
日本国登録実用新案公報	1994-2007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)

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 5-506463 A (モービル オイル コーポレーション) 1993.09.22, 全文参照 &US 4935120 A &WO 1991/015560 A1 &AU 5423290 A &CA 2081371 A &AU 640136 B	1-4
A	US 2005/0103683 A1 (CHEVRON TEXACO CORPORATION) 2005.05.19, 全文参照 &WO 2005/052090 A2 &CA 2545541 A	1-4

☒ 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

18.05.2007

国際調査報告の発送日

05.06.2007

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / 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)

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
A	US 3254017 A (Esso Research and Engineering Company) 1966. 05. 31, 全文参照 (ファミリーなし)	1-4
A	US 2952626 A (Union Oil Company of California) 1960. 09. 13, 全文参照 (ファミリーなし)	1-4

この出願の請求の範囲 1 は、

「固定床反応装置の上流側に第 1 の水素化分解触媒層を、下流側に第 2 の水素化分解触媒層を、それぞれ下記式 (1) で表される条件を満たすよう設け」

たものを全てを包含し、第 1 及び第 2 の水素化分解触媒層の触媒の種類、水素化の温度、圧力他の水素化条件は一切特定されないものである。

しかし、PCT 第 5 条の意味において開示されているのは、第 1 の水素化分解触媒層、第 2 の水素化分解触媒層の触媒充填領域は、それぞれ円筒状である同一形状の反応塔を用いたもので、第 1 の水素化分解触媒層、第 2 の水素化分解触媒層の触媒の種類、水素化の温度、水素分圧などの水素化条件が同じ条件であるとともに、特定の成分からなる触媒、特定の範囲の水素化の温度、水素分圧など条件下での水素化分解方法に限られるから、PCT 第 6 条の意味での明細書の開示による裏付けを欠くものと認められる。

よって、調査は明細書に具体的に記載されている実施例 1 ～ 3 の、触媒層の形状、第 1 の水素化分解触媒層、第 2 の水素化分解触媒層の触媒の成分、水素化の温度、水素分圧などの水素化条件であるものについて行った。