

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-511371
(P2025-511371A)

(43)公表日 令和7年4月15日(2025.4.15)

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

C 1 0 L 1/04 (2006.01) C 1 0 L 1/04

C 1 0 G 50/00 (2006.01) C 1 0 G 50/00

4 H 1 2 9

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全17頁)

(21)出願番号	特願2024-558988(P2024-558988)	(71)出願人	504143038
(86)(22)出願日	令和5年4月4日(2023.4.4)		アクセンス
(85)翻訳文提出日	令和6年12月3日(2024.12.3)		フランス国 9 2 5 0 0 リュエイユーマ
(86)国際出願番号	PCT/EP2023/058742		ルメゾン ブールヴァール フランクリン
(87)国際公開番号	WO2023/194338		ルーズヴェルト 8 9
(87)国際公開日	令和5年10月12日(2023.10.12)	(74)代理人	100106091
(31)優先権主張番号	2203113		弁理士 松村 直都
(32)優先日	令和4年4月5日(2022.4.5)	(74)代理人	100199369
(33)優先権主張国・地域又は機関	フランス(FR)		弁理士 玉井 尚之
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV	(74)代理人	100228175
	最終頁に続く		弁理士 近藤 充紀
		(72)発明者	ゲオルク ビエールーアントワヌ
			フランス国 9 2 5 0 0 リュエイユーマ
			ルメゾン ブールヴァール フランクリン
			ルーズヴェルト 8 9 アクセンス 内
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 優れた低温特性を有する再生可能ケロセン燃料

(57)【要約】

本発明は、最低60.0重量%のC3n炭化水素とC4n炭化水素の混合物を含むケロセンベースに関し、ここで、nは、3および4から選択される自然数であり、ケロセンベースの総重量の最低80重量%は、イソパラフィンであり、前記ケロセンベースは低温で優れた特性を有する。本発明は、前記ケロセンベースを含む任意の組成物、その調製方法、および航空分野における燃料としてのその使用にも関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

最低 60.0 重量%の C₃n 炭化水素および C₄n 炭化水素（n は、3 および 4 から選ばれる自然整数である）から構成される混合物を含んでいるケロセンベースであって、該ケロセンベースの総重量に相対して、最低 80 重量%のイソパラフィンを含む、ケロセンベース。

【請求項 2】

最低 90 重量%、好ましくは最低 95 重量%のイソパラフィンを含んでいる、請求項 1 に記載のケロセンベース。

【請求項 3】

最低 40 重量%、好ましくは最低 50 重量%、より好ましくは最低 70 重量%の多分枝パラフィンを含んでいる、請求項 1 または 2 に記載のケロセンベース。

【請求項 4】

最低 70.0 重量%、好ましくは最低 80.0 重量%、より好ましくは最低 90.0 重量%の C₃n および C₄n イソパラフィンの混合物を含んでいる、請求項 1 または 2 に記載のケロセンベース。

【請求項 5】

最低 40 重量%、好ましくは最低 50 重量%、より好ましくは最低 70 重量%の多分枝 C₃n および C₄n パラフィンを含んでいる、請求項 4 に記載のケロセンベース。

【請求項 6】

C₄n 炭化水素の C₃n 炭化水素に対する重量比 C₄n / C₃n が、0.10 以上、かつ好ましくは 1.1 以下、好ましくは 0.9 以下、より好ましくは 0.5 以下である、請求項 1～5 のいずれか 1 つに記載のケロセンベース。

【請求項 7】

初期沸点が 140℃以上である、請求項 1～6 のいずれか 1 つに記載のケロセンベース。

【請求項 8】

モダンカーボンの割合（%；pMC）が 1%以上、好ましくは 50%以上、より好ましくは 75%以上、より具体的には 90%以上、さらには 100%以上である、請求項 1～7 のいずれか 1 つに記載のケロセンベース。

【請求項 9】

凝固点が -50℃以下、好ましくは -60℃以下、より具体的には -70℃以下、より詳細には -80℃以下である、請求項 1～8 のいずれか 1 つに記載のケロセンベース。

【請求項 10】

オリゴマー化触媒の存在中での C₃～C₆、好ましくは C₃ および / または C₄ オレフィンのオリゴマー化の工程と、オリゴマー化工程からの反応流出物の少なくとも一部の水素化の工程とを含んでいる方法によって得られる、請求項 1～9 のいずれか 1 つに記載のケロセンベース。

【請求項 11】

請求項 1～10 のいずれか 1 つに記載のケロセンベース、好ましくは最低 5 重量%の請求項 1～10 のいずれか 1 つに記載のケロセンベースを含んでいる組成物。

【請求項 12】

請求項 1～10 のいずれか 1 つに記載のケロセンベース以外の少なくとも 1 種のバイオベースのケロセン生成物および / または少なくとも 1 種の化石ケロセン生成物をさらに含んでいる、請求項 11 に記載の組成物。

【請求項 13】

請求項 11 または 12 に記載の組成物を調製するための方法であって、請求項 1～10 のいずれか 1 つに記載のケロセンベースを、前記ケロセンベース以外の少なくとも 1 種のケロセン生成物と混合することを含んでいる、方法。

【請求項 14】

航空機エンジン用の燃料としての請求項 1 1 または 1 2 に記載の組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バイオベース燃料の分野に関し、より詳細には、好ましくは再生可能であり、現行の仕様、特に ASTM D7566 規格、より具体的には付属書 5 に規定された仕様を満たし、非常に有利には特に満足できる低温特性を有するケロセンベースに関する。本発明は、そのようなケロセンベースを含む任意の組成物にも関する。

【背景技術】

【0002】

航空会社は、特に 2021 年から民間航空におけるカーボンニュートラルな成長に注力しており、米国航空会社は、2050 年の CO₂ 排出量を 2005 年レベルに対して 50% 削減するという目標を設定している。しかしながら、航空機およびエンジン効率の改善が、カーボンニュートラルを達成するのに十分であることは証明されていない。持続可能な航空燃料 (sustainable aviation fuels、すなわち SAF) は、したがって、この目的を達成するために重要であると思われる。

【0003】

化石ケロセンのものと少なくとも同等の特性を有する少なくとも部分的にバイオベースのケロセンを開発することが、したがって、必要であると思われる。

【0004】

それ故に、特許文献 1 には、再生可能燃料の混合物を調製するための方法が提案されており、発酵性イソブタノールを合成型パラフィン系ケロセン (SPK) に転化することを含み、これは、ASTM D7566-10a 規格、付属書 1 の仕様を満たし、したがって、より具体的には最大 -40°C の凝固点を有する。

【0005】

特許文献 2 には、再生可能なケロセン燃料が開示されており、当該燃料は、少なくとも部分的にバイオマスから誘導され、5~20 重量%のイソパラフィンおよび 15~95 重量%のナフテンを含んでいる。より具体的には、特許文献 2 には、バイオマスから誘導され、凝固点がおそらくは約 -39°C、-40°C または -70°C であり、より詳細には 15°C (すなわち 60°F) での密度が 819~839 kg/m³ (0.8192 g/cc ~ 0.8393 g/cc) である再生可能ケロセン燃料が記載されている。前記ケロセン燃料が由来する燃料組成物は、主に n-パラフィン系 (40 重量%超) であり、約 7 重量%の C₉ 化合物、12 重量%の C₁₀ 化合物、8 重量%の C₁₁ 化合物、9 重量%の C₁₂ 化合物およびおよそ 11% の C₁₄+化合物を含み、したがって約 35 重量%の C₉ および C₁₂ 化合物を含む C₉+混合物に対応する。

【0006】

次いで、特許文献 3 には、再生可能なケロセン燃料化合物が開示されており、より具体的には、フィッシャー・トロプシュ方法によって得られ、主にイソパラフィンを含み、典型的には主に C₁₅~C₁₈ パラフィンを含み、C₁₅-パラフィン (そのため、15 個未満の炭素原子を含む) が 20 重量%未満の量で存在し、蒸留範囲は、より具体的には 145°C~280°C であり、凝固点は、約 -51°C である。特許文献 3 には、凝固点が -40°C 以下、より具体的には約 -53°C~約 -55°C の範囲である化石起源の (すなわち、石油からの) ケロセンとの混合物中にこの種の再生可能なケロセン成分を含む組成物も開示されている。

【0007】

特許文献 4 には、再生可能燃料生成物が記載され、当該生成物は、主にイソパラフィン (最低 86.7 重量%) から構成され、35.4~69.8 重量%の C₉~C₁₂ パラフィン (n-およびイソ-パラフィン)、すなわち 9~12 個の炭素原子を含むパラフィン、言い換えれば C₉、C₁₀、C₁₁ および C₁₂ パラフィンを含む。より詳細には、特許文献 4 には、再生可能ケロセン成分が記載され、当該成分は、86.7 重量%のイソパ

10

20

30

40

50

ラフィンを含み、69.8重量%程度でC9～C12パラフィン（*n*-およびイソパラフィン）から構成され、33.5重量%のC9およびC12パラフィン、19.5重量%のC10パラフィンおよび16.8重量%のC11パラフィンから構成され、凝固点は、 -54°C であり、密度は、 750.7 kg/m^3 である。

【0008】

しかしながら、従来技術文献のいずれにも、ケロセン、より具体的には、少なくとも部分的にバイオベースであり、現行の仕様の全てを満たす、特に密度が 15°C で $730\sim 770\text{ kg/m}^3$ であり、引火点が 38°C 以上であり、より具体的には優れた低温特性、より詳細には非常に低い凝固点、特に -60°C 以下、好ましくは -80°C 以下を有する、ケロセンは、記載されていない。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】 米国特許第8373012号明細書

【特許文献2】 国際公開第2013/085980号

【特許文献3】 国際公開第2018/224730号

【特許文献4】 国際公開第2022/008534号

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0010】

20

（発明の概要）

それ故に、本発明は、 C_{3n} 炭化水素および C_{4n} 炭化水素（式中、*n*は、3および4から選ばれる自然整数である）から構成される混合物を最低60.0重量%で含むケロセンベースであって、ケロセンベースの総重量に相対して最低80重量%のイソパラフィンを含む、ケロセンベースに関する。

【0011】

本発明の利点は、ケロセン、より具体的には航空機エンジン用のケロセンの混合物の低温特性における実質的な改善にあり、ケロセンの他の仕様基準の全て、より具体的には、航空向けの仕様基準、より詳細にはASTM D7566規格の仕様、特にASTM D7566規格の附属書5の仕様を満たし、例えば特に、引火点は、 38°C 以上であり、密度は、 15°C で $730\sim 770\text{ kg/m}^3$ である。実際、本発明によるケロセンベースの凝固点は、非常に低く、特に -60°C 以下、より詳細には -70°C 以下、好ましくは -80°C 以下であり、それを含む混合物の凝固点は、現行の仕様を満たしており、凝固点は、 -40°C 以下である。

30

【0012】

本発明の別の利点は、単独でまたはバイオベースおよび／または化石起源の他のケロセンとの混合物として用いられる、本発明によるケロセンベースが、有利には少なくとも部分的にバイオベースであり、これが、 CO_2 排出量、それ故にカーボンフットプリントを削減するという目的を航空会社が達成するのを支援することになるという事実にある。

【発明を実施するための形態】

40

【0013】

（実施形態の説明）

本発明によると、表現「AとBとの間の、またはA～Bの（of between A and B）」および「AとBとの間、またはA～B（between A and B）」は、同義であり、その間隔の両限界値（A、B）は、記載された値の範囲に含まれることを意味する。そのような情報がない場合および両限界値が記載された範囲に含まれていない場合、そのような情報が本発明によって導入されることになる。

【0014】

本発明の目的のために、種々の特徴のために与えられるパラメータの異なる範囲は、単独でまたは組み合わせで用いられてよい。

50

【0015】

本文の続きにおいて、本発明の具体的な実施形態が記載される場合がある。それらは、別個にまたは一緒に組み合わせられて実施されることができ、これが技術的に実行可能な場合には組み合わせの制限はない。

【0016】

用語「バイオベースの (biobased)」は、それが適格とする生成物／化合物が、炭素が大気中に存在する CO_2 を起源としているが、太陽エネルギー（光合成）によって最近になって（人類のスケールで）固定された有機生成物／化合物であることを意味する。陸上では、この CO_2 は、植物（例えば、農作物または森林材料）によって捕捉または固定される。海洋では、 CO_2 は、光合成細菌や植物プランクトンによって捕捉または固定される。例えば、バイオベースの材料の $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 同位体比は、0 超である。逆に、化石起源の材料の $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 同位体比は、約 0 である。用語「再生可能な」または「再生可能物から得られた」が用いられてもよい。生成物／化合物がバイオマスベース系であるかまたは再生可能物から得られるかどうかを決定するために、その現在の炭素含有率（または現炭素パーセント (percent modern carbon: pMC) は、ASTM D 6866-21 規格により測定される（「同位体および放射性炭素比質量分析法による分析を介した天然－範囲材料のバイオベース含有率の決定」）。この規格の方法は、実際に、サンプル中の $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 同位体比を測定し、それを規格バイオベース基準の $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 同位体比と比較して、サンプルのバイオベース含有率 (%) を与え、この基準は、1950 年における大気放射の割合と大雑把に同等の放射性炭素含有率を与える。標準的なバイオベースの基準材料の pMC は、したがって、100 % に等しい。化石起源の材料の pMC は、約 0 % である。バイオベース系材料の pMC は、厳密に 0 % より高く、例えば、1 % 以上である。現行のバイオベース系材料の pMC は、したがって、100 % を超える場合もあるかもしれない。

【0017】

本明細書において、用語「T95」または「T95 温度」は、互換可能であり、問題の生成物の 95 重量 % が蒸発した時の温度を示す。それは、規格化された方法 ASTM D2887 により決定される。並行して、「T5」または「T5 温度」は、問題の生成物の 5 重量 % が蒸発した時の温度であり、同一の標準化された方法 ASTM D2887 により決定される。

【0018】

本明細書において、用語「Cx」は、x 個の炭素原子を含む化合物を表す。例えば、C3 化学的化合物は、3 個の炭素原子を含有する。用語「Cx+」は、少なくとも x 個の炭素原子を含有している化合物を表す。例えば、C9+ 化合物は、少なくとも 9 個の炭素原子（すなわち、9 個以上の炭素原子）を含有している化合物である。用語「Cx-」は、最高 x 個の炭素原子を有している化合物を表す。

【0019】

本明細書において、用語「3n 個の炭素原子」または「C3n」および「4n 個の炭素原子」または「C4n」（式中、n は、3 または 4 から選ばれる自然整数である）は、それぞれに、 $3 \times n$ （文字通り 3 掛ける n）および $4 \times n$ （文字通り 4 掛ける n）個の炭素原子を意味し、すなわち、

- $n = 3$ の場合、 $3 \times 3 = 9$ 個および $4 \times 3 = 12$ 個の炭素原子（すなわち、C9 および C12）、
- $n = 4$ の場合、 $3 \times 4 = 12$ 個および $4 \times 4 = 16$ 個の炭素原子（すなわち、C12 および C16）である。

【0020】

同様に、用語「5n 個の炭素原子」または「C5n」（式中、n は、3 または 4 から選ばれる自然整数である）は、 $5 \times n$ （文字通り 5 掛ける n）個の炭素原子を意味する；すなわち、 $n = 3$ の場合、 $5 \times 3 = 15$ 個の炭素原子（すなわち、C15）であり、 $n = 4$ の場合、 $5 \times 4 = 20$ （すなわち、C20）である。

【0021】

本発明によると、用語「オレフィン」および「モノオレフィン」は、互いに区別せずに用いられ、単一の二重結合を含んでいる炭化水素を指す。

【0022】

本明細書において、煙点は、ASTM D1322/IP 598規格に記載されている標準化試験によって決定されるパラメータであり、オイルランプ（ウィック付きランプ）において煙を放出しない火炎の最大高さを測定することを含む。煙点は、mmで表される。より高い煙点は、低いC/H比を示し、C/H比は、炭素C原子と水素H原子との間の比を意味し、より良好なケロセン品質、より具体的には、より高い熱安定性の生成物と相関する。煙点は、油または脂肪が連続的に煙を放出しだす温度である。この温度を超えると、生成物は、分解し始め、変性する。ケロセンの場合、低いC/H比（または高いH/C比）が好適であるのは、ケロセンは、高い比エネルギーを有さなければならないからである。さらに、高いC/H比は、より高い火炎放射、航空機エンジン内の炭素堆積物の増加、それ故に煙点の増加を意味する。

10

【0023】

物質の凝固点は、物質の液体および固体の状態が平衡状態で共存することができる時の温度を定義する（ASTM D5972および／またはD7153）。

【0024】

より詳細には、本発明は、以下を含み、好ましくは以下からなるケロセンベースに関する：

20

- ー 最低60.0重量%、好ましくは最低70.0重量%、場合によっては最低75.0重量%、より好ましくは最低80.0重量%、さらには最低90.0重量%（100重量%が最高である）が、3n個の炭素原子を含有している炭化水素（C_{3n}炭化水素）および4n個の炭素原子を含有している炭化水素（C_{4n}炭化水素）から構成され、好ましくはそれらからなる混合物（nは、3および4から選ばれる自然整数である）である；混合物は、したがって、有利には、9個および12個の炭素原子を含有している炭化水素（すなわち、C₉およびC₁₂炭化水素）または12個および16個の炭素原子を含有している炭化水素（すなわち、C₁₂およびC₁₆炭化水素）から構成されている、
- ー ケロセンベースの総重量の最低80重量%、好ましくは最低90重量%、大いに好ましくは最低95重量%は、イソパラフィンである。

30

【0025】

有利には、ケロセンベースは、主として脂肪族、すなわち、主として非環式および非芳香族の炭化水素を含む；好ましくは、ケロセンベースは、最低90重量%、好ましくは最低95重量%、より好ましくは最低99重量%の脂肪族炭化水素を含む。好ましくは、ケロセンベースは、10重量%未満、好ましくは5重量%未満、より好ましくは1.0重量%未満、大いに好ましくは0.5重量%未満の環状のおよび／または芳香族の炭化水素化合物、例えば、ナフテン、ベンゼンおよび／またはナフタレンの化合物を含む。好適な方法において、ケロセンベースは、厳密に10重量%未満、好ましくは5重量%未満、より好ましくは1.0重量%未満、優先的には0.5重量%未満のナフテン化合物（シクロパラフィンとも呼ばれる）を含み、非常に好適な方法において、ナフテン化合物を含まない。実際、ナフテン化合物は、生成されたケロセンの密度を増加させ、炭素原子と水素原子との間のC/H比は、パラフィンの1よりも大きい。

40

【0026】

大いに有利には、ケロセンベースは、主に、アルカンあるいはパラフィンと呼ばれる水素化済み脂肪族炭化水素を含み、これは、ケロセンベースが、好ましくは最低90重量%、より好ましくは最低95重量%、さらに好ましくは最低99重量%のパラフィン、すなわち直鎖パラフィン（またはn-パラフィン）および分枝パラフィン（またはイソパラフィン）を含むことを意味する。より具体的には、ケロセンベースの混合物中のC_{3n}およびC_{4n}炭化水素は、主に水素化済み脂肪族炭化水素、すなわち、好ましくは最低90重量%、より好ましくは最低95重量%、よりなおさら好ましくは最低99重量%のC_{3n}

50

および C 4 n パラフィンである。

【0027】

ケロセンベースは、場合によっては、オレフィン、より具体的には C 3 n および C 4 n オレフィンを、好ましくは 5 重量%未満、好ましくは 1.0 重量%未満、大いに好ましくは 0.5 重量%未満の量で含んでよい。

【0028】

好ましくは、ケロセンベースは、主に、分枝パラフィン（またはイソパラフィン）を含み、すなわち、最低 80 重量%、好ましくは最低 90 重量%、より好ましくは最低 95 重量%の分枝パラフィン（またはイソパラフィン）を含む。優先的には、本発明によるケロセンベースの混合物中の C 3 n および C 4 n 炭化水素は、主に分枝水素化済み炭化水素であり、それ故に、最低 80 重量%、好ましくは最低 90 重量%、大いに好ましくは最低 95 重量%、C 3 n および C 4 n イソパラフィン、より具体的には C 9 および C 12 イソパラフィンまたは C 12 および C 16 イソパラフィンである。大いに有利には、イソパラフィン、すなわち分枝パラフィンは、主に多分枝である。優先的には、したがって、ケロセンベースは、最低 80 重量%、好ましくは最低 90 重量%、大いに好ましくは最低 95 重量%のイソパラフィン、および有利には最低 40 重量%、好ましくは最低 50 重量%、より好ましくは最低 70 重量%の多分枝パラフィンを含む。用語「多分枝パラフィン」は、前記パラフィンが 2 以上、かつ好ましくは 9 以下、大いに好ましくは 6 以下の分枝指数を有することを意味する。大いに好ましくは、ケロセンベースは、最低 60.0 重量%、好ましくは最低 70.0 重量%、より好ましくは最低 80.0 重量%、よりなおさら好ましくは最低 90.0 重量%の C 3 n および C 4 n イソパラフィンの混合物、より具体的には C 9 および C 12 イソパラフィンの混合物または C 12 および C 16 イソパラフィンの混合物、大いに有利には最低 40 重量%、好ましくは最低 50 重量%、より好ましくは最低 70 重量%の多分枝 C 3 n および C 4 n パラフィン、より具体的には多分枝 C 9 および C 12 パラフィンの混合物または多分枝 C 12 および C 16 イソパラフィンの混合物を含む。

10

20

【0029】

大いに好ましくは、ケロセンベースは、最高 10 重量%の n-パラフィン、好ましくは最高 7 重量%の n-パラフィン、より好ましくは最高 5 重量%の n-パラフィンを含み、例えば、最低 2 重量%の n-パラフィンを含んでよい。

30

【0030】

3 n および 4 n 個の炭素原子を含有している炭化水素は、好ましくは、C 4 n 炭化水素の C 3 n 炭化水素に対する重量比 C 4 n / C 3 n が 0.10 以上、かつ好ましくは 1.1 以下、好ましくは 0.9 以下、より好ましくは 0.5 以下になるような重量基準の量でケロセンベース中に存在する。

【0031】

有利には、ケロセンベースは、好ましくは 40 重量%未満、好ましくは 30 重量%未満、場合によっては 25 重量%未満、より好ましくは 20 重量%未満、さらには 10 重量%未満の m 個の炭素原子を含有している炭化水素を含み、m は、整数 3 n および 4 n とは異なる自然整数であり、n は、上に定義されるとおりであり、すなわち 3 および 4 から選ばれる自然整数であり、これは、m は、9 および 12 または 12 および 16 以外であることを意味する。言い換えれば、ケロセンベースは、好ましくは 40 重量%未満、好ましくは 30 重量%未満、場合によっては 25 重量%未満、より好ましくは 20 重量%未満、さらには 10 重量%未満の C m 炭化水素を含み、C m は、C 9 および C 12 または C 12 および C 16 以外である。特に、ケロセンベースは、混合物が C 9、C 12 または C 12、C 16 炭化水素を含み、好ましくはそれらからなる場合、好ましくは 40 重量%未満、好ましくは 30 重量%未満、場合によっては 25 重量%未満、より好ましくは 20 重量%未満、さらには 10 重量%未満の C 8-、C 10、C 11 および C 13+ または C 11-、C 13、C 14、C 15 および C 17+ 炭化水素をそれぞれに含む。ケロセンベースは、場合によっては、C 5 n 炭化水素を含んでよく、n は、上で定義したとおりであり、それ故

40

50

に、C 1 5 または C 2 0 炭化水素に対応し、好ましくは 1 5 重量 % 以下、好ましくは 1 0 重量 % 以下、好ましくは 5 重量 % 以下の量にある。

【0032】

有利には、本発明によるケロセンベースの初期沸点は、140℃以上である。

【0033】

ケロセンベースは、有利には、少なくとも部分的に、好ましくは完全にバイオベースである。好ましくは、本発明によるケロセンベースのモダンカーボンの割合 (percentage of modern carbon: pMC) は、1%以上、好ましくは50%以上、より好ましくは75%以上、より具体的には90%以上、さらには100%以上である。

【0034】

上記のケロセンベースは、好ましくは、不均一系オリゴマー化触媒の存在中で、C 3 (3個の炭素原子を含有している) ~ C 6 (6個の炭素原子を含有している)、好ましくは C 3 および / または C 4 オレフィンオリゴマー化工程と、オリゴマー化工程からの反応流出物の少なくとも一部を水素化する工程とを含んでいる方法によって得られる。前記オレフィンは、有利には、アルコール、より具体的には C 3 ~ C 6、好ましくは C 3 および / または C 4 アルコールを脱水するための方法から供給され、前記アルコールは、好ましくはバイオベースであり、例えば糖の発酵によって生じさせられる。当業者は、オレフィン系給送および用いられるオリゴマー化触媒の性質に特に応じて、温度、圧力および給送流量の条件をどのようにして調節するかを知っている。例えば、オリゴマー化工程は、オリゴマー化触媒として用いられるシリカーアルミナの存在中で実行されてよく、その際の温度は、20℃~300℃、好ましくは25~220℃、より好ましくは30℃~200℃であり、圧力は、1.5~6.5 MPa、好ましくは2.0~4.0 MPaであり、HSV (hourly space velocity: 時空間速度; 運転中の触媒の容積に相対するオレフィン系給送物の容積流量に対応する) は、0.1~0.5 h⁻¹、好ましくは0.2~0.3 h⁻¹である。オリゴマー化工程の終わりに得られた反応流出物は、好ましくは、ダイマーおよびトリマーを含んでいる少なくとも1つの第1の画分と、T 5 が有利には140℃以上である第2の画分とに分画され、前記第1の画分は、有利には、オリゴマー化工程の入口に少なくとも部分的にリサイクルされ、第2の画分は、有利には、少なくとも部分的に水素化工程に送られる。当業者は、水素化工程の操作条件を、例えば50~300℃、好ましくは60~200℃の温度、0.5~5.0 MPa、好ましくは1.0~5.0 MPaの圧力に、好ましくは、水素の存在中で、好ましくは、水素化工程に供給する第2の画分の一部の重量に相対して0.5~3重量%の量でどのように調節するのも知っている。

【0035】

より詳細には、上記のケロセンベースは、以下の工程を含む、好ましくは、それらからなる調製方法によって得られてよい:

a') 場合による、C 3 ~ C 6、好ましくは C 3 および / または C 4 オレフィン系給送物を前処理する工程: 好ましくは、少なくとも1つの吸着セクションおよび / または水洗セクションおよび / または水素化処理セクションおよび / または選択的水素化セクションを使用する;

a'') 場合による、オレフィン系給送物を分離する工程; 前記オレフィン系給送物中に存在する C 5 および C 6 化合物を少なくとも部分的に分離する;

a) オリゴマー化工程; 場合によっては前処理されかつ / または分離されたオレフィン系給送物、第1のリサイクルおよび第2のリサイクルによって少なくとも供給される; 第1のリサイクルは、オレフィン系給送物に相対して好ましくは0.3~1.5、好ましくは0.5~1.2の重量比にあり、第2のリサイクルは、オレフィン系給送物に相対して好ましくは0.5~10.0、好ましくは1.0~5.0、より好ましくは1.0~4.0の重量比にあり、前記工程 a) は、少なくとも1種の好ましくは固体オリゴマー化触媒の存在中、より具体的には、シリカーアルミナの存在中で操作され、その際の温度は、好ましくは20~500℃、より具体的には20℃~300℃、より詳細には25~220

10

20

30

40

50

℃、さらには30℃～200℃であり、その際の圧力は、好ましくは1.0～10MPa、より具体的には1.5～6.5MPa、より具体的には2.0～4.0MPaであり、HSVは、好ましくは0.1～0.5h⁻¹、より詳細には0.2～0.3h⁻¹である；ダイマー、トリマーおよびオリゴマーを含んでいる反応流出物を生じさせる；

b) 工程a)の終わりに得られた反応流出物を、以下のものに分画する工程：

ー 軽質画分；工程a)において転化されていないオレフィン系給送物の少なくとも一部を含んでいる；

ー 中間画分；工程a)において生じたダイマーおよびトリマーの少なくとも一部を含んでいる；および

ー 重質画分；反応流出物中に存在するオリゴマーを含んでいる；

c) リサイクル工程；以下のことを含んでいる：工程b)からの軽質画分の少なくとも一部を含み、好ましくはそれからなる第1のリサイクルの調製；工程b)からの中間画分の少なくとも一部を含み、好ましくはそれからなる第2のリサイクルの調製；および第1のリサイクルおよび第2のリサイクルのオリゴマー化工程a)への移送；

d) 工程b)において分離された重質画分の少なくとも一部を、水素の存在中で水素化する工程；少なくとも1つのケロセンベースを含んでいる水素化済み重質画分を与える；

e) 場合による、水素化済み重質画分を分離する工程；本発明による前記ケロセンベースを少なくとも分離する。

【0036】

大いに有利には、規定された通りの、より具体的には少なくとも部分的にバイオベースの本発明によるケロセンベースは、ケロセンについての、より具体的には航空についての現行の仕様、より詳細には、ASTM D7566規格の仕様、特にASTM D7566規格の付属書5に定義された仕様を満たす。より具体的には、ケロセンベースの最終沸点は、300℃以下であり、有利には、温度差T₉₀－T₁₀（試験された生成物の10%が回収され得る時の沸騰温度と、試験された生成物の90%が回収され得る時の沸騰温度との間の差）は、21℃以上、好ましくは40℃以上である。さらに、本発明によるケロセンベースの引火点は、有利には38℃以上であり、15℃時の密度は、好ましくは730～770kg/m³である。さらに、本発明によるケロセンベースの凝固点は、－40℃以下、より具体的には－50℃以下、より詳細には－60℃以下、さらにより詳細には－70℃以下、さらには－80℃以下である。

【0037】

本発明は、上記のケロセンベースを含んでいる任意の組成物、好ましくは最低5重量%の前記ケロセンベース、好ましくは最低10重量%の前記ケロセンベース、より好ましくは最低30重量%のケロセンベース、大いに好ましくは最低50重量%のケロセンベース、および場合によっては好ましくは90重量%未満、より好ましくは60重量%未満のケロセンベースを含んでいる組成物にも関する。ケロセンベースに加えて、前記組成物は、本発明によるケロセンベース以外の1つまたは複数のバイオベースのケロセン生成物、および／または化石起源の1つまたは複数のケロセン生成物（化石ケロセン生成物または再生不可能なケロセン生成物とも呼ばれる）、例えばいわゆる芳香族ケロセン生成物を含む。

【0038】

本発明は、このような組成物を調製するための方法であって、本発明によるケロセンベースを、前記ケロセンベース以外の少なくとも1つのケロセン生成物、より具体的にはバイオベースのおよび／または化石のケロセン生成物と、好ましくはケロセンベースの割合：組成物の総重量に相対して、最低5重量%、好ましくは最低10重量%、より好ましくは最低30重量%、大いに好ましくは最低50重量%で混合することを含む方法にも関する。有利には、組成物を調製するための前記方法は、前記ケロセンベースの前記ケロセンベース以外の前記少なくとも1つのケロセン生成物との混合の前に、上に記載の本発明によるケロセンベースを調製するための工程の全てを含む。

【0039】

そのような組成物およびそれらを調製するための方法は、ケロセンの他の特徴および特性を現行の仕様に維持しながら、ケロセン燃料、特に航空用途向けのもの低温特性を有利には簡単に改善することができるという利点を有する。これらの組成物のさらなる利点は、これらのモダンカーボンの割合（pMC）が1%以上、好ましくは10%以上、より好ましくは25%以上、より具体的には50%以上であることにある。それ故に、本発明によるケロセンベースを含んでいる、調製された組成物は、航空会社が、固定されたCO₂排出量の削減、より具体的には、2005年レベルに相対して2050年に50%のCO₂排出量の削減という目的を達成し、カーボンニュートラルを達成するのを支援する可能性がある。

【0040】

10

本発明は、航空機エンジン用の燃料としての上記組成物の使用にも関する。

【0041】

以下の実施例は、本発明、より具体的には本発明の特定の実施形態を例証するものであり、本発明の範囲を限定するものではない。

【0042】

（実施例）

（実施例1（本発明に合致する））

94.5重量%のイソブテンおよび5.5重量%のイソブタンを含んでいるバイオベースのオレフィン系給送物を、シリカ-アルミナ触媒の存在中、30~90℃の温度、3.5MPaの圧力および0.3h⁻¹のHSVでオリゴマー化する。オリゴマー化反応を直列の3基の反応器において実行する。各反応器の間の中間交換器を有している。水素化の後に得られた水素化された最終生成物の一部をオリゴマー化工程にリサイクルし、反応器内の発熱をコントロールする。

20

【0043】

オリゴマー化工程の終わりに得られた反応流出物を、蒸留によって以下のものに分離する：

- ー C4-留分；未反応給送物を含み、反応流出物の約7.1重量%に相当する；前記C4-留分を、その全体でオリゴマー化工程の入口に戻す；
- ー C5-140℃留分；反応流出物の約31.4重量%に相当する；その全体で、オリゴマー化工程の入口にリサイクルし、C5-140℃留分のフレッシュなバイオベースオレフィン系給送物に対する重量比は、2.0である；および
- ー 140-300℃留分；反応流出物の約61.5重量%に相当する；水素化工程に送る。

30

【0044】

水素化を、アルミナ担体上のニッケル触媒の存在中、180℃で、3.0MPaの水素下、0.5h⁻¹のHSVおよび50NL/hの水素流量により行う。

【0045】

水素化の後に観察されるオレフィン含有率は、非常に低く（臭素価<0.8g/100g）、これは、水素化の程度が高いことを意味する。

【0046】

40

得られた水素化流出物を、次に、蒸留セクションに送る。この蒸留セクションの終わりに、蒸留範囲が140℃~300℃であるケロセン留分を得る：これはケロセンベースに相当する。得られたケロセンベースを分析する：その特徴および特性を表1に示す。

【0047】

【表 1】

表 1

以下の化合物の量（重量％単位）：	
C 1 1－	0. 9
C 1 2	8 5. 7
C 1 3	－
C 1 4	－
C 1 5	－
C 1 6	1 0. 7
C 1 7＋	2. 7
比 C 1 6／C 1 2（重量／重量）	0. 1 2
オレフィンの量（重量％）	< 1 %
C 1 2およびC 1 6イソパラフィンの量（重量％）	9 6. 4
p M C	1 0 0 %
蒸留：	
初期沸点（℃）	1 6 8
最終沸点（℃）	2 8 2
T 9 0－T 1 0（℃）	4 2
1 5℃での密度（k g／m ³ ）	7 5 9
引火点（℃）	4 2. 5
凝固点（℃）	－ 8 0℃

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/EP2023/058742																		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C10L 1/08</i> (2006.01)i; <i>C10G 50/00</i> (2006.01)i; <i>C10G 69/12</i> (2006.01)i; <i>C10L 1/04</i> (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) C10L; 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 2019194559 A1 (MDLELENI MASIKANA MILLAN [ZA] ET AL) 27 June 2019 (2019-06-27) paragraphs [0069] - [0072], [0078] claim 1 table 9</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 1664249 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 07 June 2006 (2006-06-07) claim 1</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2022008534 A1 (TOTAL RAFFINAGE CHIMIE [FR]) 13 January 2022 (2022-01-13) cited in the application claim 1</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2021363448 A1 (KADLECEK DANIEL E [US] ET AL) 25 November 2021 (2021-11-25) claims 13, 18</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>FR 2995306 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 14 March 2014 (2014-03-14) claim 1</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 2019194559 A1 (MDLELENI MASIKANA MILLAN [ZA] ET AL) 27 June 2019 (2019-06-27) paragraphs [0069] - [0072], [0078] claim 1 table 9	1-14	A	EP 1664249 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 07 June 2006 (2006-06-07) claim 1	1-14	A	WO 2022008534 A1 (TOTAL RAFFINAGE CHIMIE [FR]) 13 January 2022 (2022-01-13) cited in the application claim 1	1-14	A	US 2021363448 A1 (KADLECEK DANIEL E [US] ET AL) 25 November 2021 (2021-11-25) claims 13, 18	1-14	A	FR 2995306 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 14 March 2014 (2014-03-14) claim 1	1-14
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	US 2019194559 A1 (MDLELENI MASIKANA MILLAN [ZA] ET AL) 27 June 2019 (2019-06-27) paragraphs [0069] - [0072], [0078] claim 1 table 9	1-14																		
A	EP 1664249 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 07 June 2006 (2006-06-07) claim 1	1-14																		
A	WO 2022008534 A1 (TOTAL RAFFINAGE CHIMIE [FR]) 13 January 2022 (2022-01-13) cited in the application claim 1	1-14																		
A	US 2021363448 A1 (KADLECEK DANIEL E [US] ET AL) 25 November 2021 (2021-11-25) claims 13, 18	1-14																		
A	FR 2995306 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 14 March 2014 (2014-03-14) claim 1	1-14																		
☐ 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 23 June 2023		Date of mailing of the international search report 04 July 2023																		
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Ruiz Martínez, C Telephone No.																		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2023/058742

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2019194559	A1	27 June 2019	AU	2017321991	A1	18 April 2019
				CA	3035590	A1	08 March 2018
				CN	110214171	A	06 September 2019
				EP	3507348	A1	10 July 2019
				JP	2019529613	A	17 October 2019
				US	2019194559	A1	27 June 2019
				WO	2018045397	A1	08 March 2018
EP	1664249	A1	07 June 2006	AU	2004272768	A1	24 March 2005
				BR	PI0414475	A	14 November 2006
				CA	2539038	A1	24 March 2005
				CN	1852967	A	25 October 2006
				EP	1664249	A1	07 June 2006
				JP	5053638	B2	17 October 2012
				JP	2007505961	A	15 March 2007
				KR	20060082080	A	14 July 2006
				MX	PA06002885	A	05 June 2006
				RU	2341554	C2	20 December 2008
				US	2005109672	A1	26 May 2005
				WO	2005026297	A1	24 March 2005
				ZA	200602098	B	30 May 2007
WO	2022008534	A1	13 January 2022	EP	4179046	A1	17 May 2023
				WO	2022008534	A1	13 January 2022
US	2021363448	A1	25 November 2021	CA	3179057	A1	25 November 2021
				EP	4153704	A1	29 March 2023
				US	2021363448	A1	25 November 2021
				WO	2021237030	A1	25 November 2021
FR	2995306	A1	14 March 2014	BR	112015005125	A2	04 July 2017
				EP	2895448	A1	22 July 2015
				FR	2995306	A1	14 March 2014
				US	2015246855	A1	03 September 2015
				WO	2014041285	A1	20 March 2014

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2023/058742

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10L1/08 C10G50/00 C10G69/12 C10L1/04 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C10L C10G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2019/194559 A1 (MDLELENI MASIKANA MILLAN [ZA] ET AL) 27 juin 2019 (2019-06-27) alinéas [0069] - [0072], [0078] revendication 1 tableau 9	1-14
A	----- EP 1 664 249 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 7 juin 2006 (2006-06-07) revendication 1	1-14
A	----- WO 2022/008534 A1 (TOTAL RAFFINAGE CHIMIE [FR]) 13 janvier 2022 (2022-01-13) cité dans la demande revendication 1 ----- --/--	1-14
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités : "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 23 juin 2023		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 04/07/2023
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Ruiz Martínez, C

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n°
PCT/EP2023/058742

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2021/363448 A1 (KADLECEK DANIEL E [US] ET AL) 25 novembre 2021 (2021-11-25) revendications 13, 18 -----	1-14
A	FR 2 995 306 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 14 mars 2014 (2014-03-14) revendication 1 -----	1-14

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2023/058742

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 2019194559 A1		27-06-2019	AU	2017321991 A1		18-04-2019
			CA	3035590 A1		08-03-2018
			CN	110214171 A		06-09-2019
			EP	3507348 A1		10-07-2019
			JP	2019529613 A		17-10-2019
			US	2019194559 A1		27-06-2019
			WO	2018045397 A1		08-03-2018

EP 1664249 A1		07-06-2006	AU	2004272768 A1		24-03-2005
			BR	PI0414475 A		14-11-2006
			CA	2539038 A1		24-03-2005
			CN	1852967 A		25-10-2006
			EP	1664249 A1		07-06-2006
			JP	5053638 B2		17-10-2012
			JP	2007505961 A		15-03-2007
			KR	20060082080 A		14-07-2006
			MX	PA06002885 A		05-06-2006
			RU	2341554 C2		20-12-2008
			US	2005109672 A1		26-05-2005
			WO	2005026297 A1		24-03-2005
			ZA	200602098 B		30-05-2007

WO 2022008534 A1		13-01-2022	EP	4179046 A1		17-05-2023
			WO	2022008534 A1		13-01-2022

US 2021363448 A1		25-11-2021	CA	3179057 A1		25-11-2021
			EP	4153704 A1		29-03-2023
			US	2021363448 A1		25-11-2021
			WO	2021237030 A1		25-11-2021

FR 2995306 A1		14-03-2014	BR	112015005125 A2		04-07-2017
			EP	2895448 A1		22-07-2015
			FR	2995306 A1		14-03-2014
			US	2015246855 A1		03-09-2015
			WO	2014041285 A1		20-03-2014

フロントページの続き

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,
ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,C
O,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,I
R,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MU,MW
,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SC,SD,SE,SG,SK,SL
,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

F ターム (参考) 4H129 AA02 CA02 DA13 KA04 KA05 KB03 KC03Y KC10Y KD24Y NA23