(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2025-518012
(P2025-518012A)
(43)公表日　令和7年6月12日(2025.6.12)

| (51)国際特許分類 | | FI | | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|---|
| *Ｃ１０Ｇ* | *2/00 (2006.01)* | Ｃ１０Ｇ | 2/00 | | ４Ｇ１４０ |
| *Ｃ０１Ｂ* | *3/38 (2006.01)* | Ｃ０１Ｂ | 3/38 | | ４Ｇ１６９ |
| *Ｂ０１Ｊ* | *23/63 (2006.01)* | Ｂ０１Ｊ | 23/63 | Ｍ | ４Ｈ１２９ |
| *Ｂ０１Ｊ* | *29/40 (2006.01)* | Ｂ０１Ｊ | 29/40 | Ｍ | |

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全62頁）

(21)出願番号　特願2024-569353(P2024-569353)
(86)(22)出願日　令和5年5月22日(2023.5.22)
(85)翻訳文提出日　令和7年1月20日(2025.1.20)
(86)国際出願番号　PCT/US2023/023044
(87)国際公開番号　WO2024/096929
(87)国際公開日　令和6年5月10日(2024.5.10)
(31)優先権主張番号　63/344,599
(32)優先日　令和4年5月22日(2022.5.22)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(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
最終頁に続く

(71)出願人　591002016
ジーティーアイ エナジー
ＧＴＩ ＥＮＥＲＧＹ
アメリカ合衆国イリノイ州６００１８，デプレンヌス，サウス・マウント・プロスペクト・ロード １７００
(74)代理人　110001416
弁理士法人信栄事務所
(72)発明者　マーカー，テリー
アメリカ合衆国，６００６８，イリノイ，パーク リッジ，オーク ツリー レーン，２３８０
(72)発明者　ワンゲロー，ジム
アメリカ合衆国，６０３０２，イリノイ，オーク パーク，エドマー アヴェニュ
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　二酸化炭素と水素または水素源との組み合わせからの液体炭化水素の製造

(57)【要約】
ガソリンおよび／またはディーゼル沸点範囲の炭化水素を含む液体炭化水素生成物、および場合によっては非石油由来炭素を含む再生可能生成物を製造する経路が開示されている。代表的なプロセスでは、$CO_2$と$H_2$および／または$CH_4$（または$H_2$の他の炭化水素源）の組み合わせを含むガス状原料混合物が、必要に応じてさらにフィッシャー・トロプシュ（ＦＴ）合成および／またはクラッキングと組み合わせて使用される改質および／または逆水性ガスシフト（ＲＷＧＳ）反応によって変換される。好ましいガス状原料混合物は、バイオガス、または従来のプロセスでは容易にアップグレードされない$CO_2$と$H_2$の混合物を含む。本明細書に記載の触媒は、$CH_4$およびその他の軽質炭化水素（例えば、ＦＴ合成により生成され、軽留分としてプロセスに戻されるもの）の改質（乾式改質を含む）を触媒するとともに、ＲＷＧＳ反応を同時に触媒するような高い活性を有する。これらの属性により、効率的に変換できる組成物に関して柔軟性が得られる。必要に応じて、第１改質段階若しくは初期改質段階またはＲＷＧＳ段階で電気加熱改質

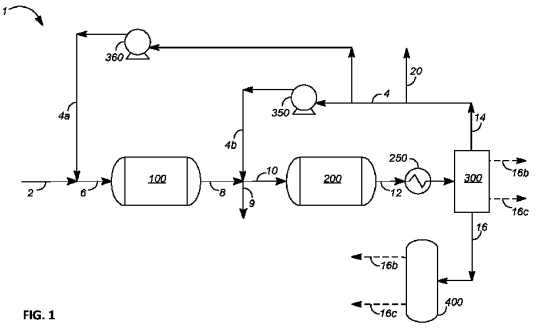


FIG. 1

【特許請求の範囲】
【請求項１】
$C_4^+$炭化水素を含む液体炭化水素生成物を製造するプロセスであって、
（ａ）改質段階またはＲＷＧＳ段階において、主に（ｉ）$H_2$および$CO_2$または（ｉｉ）水素源および$CO_2$を含むガス状原料混合物を改質／ＲＷＧＳ触媒と接触させて、$H_2$／ＣＯ混合物を含む合成ガス中間体を生成するステップ、および
（ｂ）フィッシャー・トロプシュ（ＦＴ）合成段階において、少なくとも部分的にＦＴ合成を介して、合成ガス中間体を前記液体炭化水素生成物に変換するステップを含む、プロセス。
【請求項２】
前記ガス状原料混合物は、（ｉ）前記$H_2$および前記$CO_2$を少なくとも約７５モル％の合計量で含むか、または（ｉｉ）前記水素源および前記$CO_2$を少なくとも約７５モル％の合計量で含む、請求項１に記載のプロセス。
【請求項３】
前記ガス状原料混合物は、ＣＯ、$H_2O$、および$O_2$のうちの１つまたは複数を、独立して、または合計で、約１０モル％未満の量で含む、請求項１または請求項２に記載のプロセス。
【請求項４】
前記ガス状原料混合物はバイオガスを含む、請求項１～３のいずれか１項に記載のプロセス。
【請求項５】
前記$C_4^+$炭化水素は、ナフサ沸点範囲の炭化水素、ジェット燃料沸点範囲の炭化水素、および／またはディーゼル沸点範囲の炭化水素を少なくとも約８０重量％の合計量で含む、請求項１～４のいずれか１項に記載のプロセス。
【請求項６】
回収された$C_4^+$炭化水素は、少なくとも約５５重量％の量のジェット燃料沸点範囲の炭化水素を含み、ナフサ沸点範囲の炭化水素とディーゼル沸点範囲の炭化水素との組み合わせは、前記回収された$C_4^+$炭化水素の少なくとも約４０重量％を占め、さらに、前記液体炭化水素生成物のいずれも前記プロセスにリサイクルされない、請求項１～５のいずれか１項に記載のプロセス。
【請求項７】
前記回収された$C_4^+$炭化水素は、少なくとも約８０重量％の量のジェット燃料沸点範囲の炭化水素を含み、ディーゼル沸点範囲の炭化水素は、前記回収された$C_4^+$炭化水素の少なくとも約１５重量％を占め、さらに、前記液体炭化水素生成物中のナフサ沸点範囲の炭化水素は前記プロセスにリサイクルされる、請求項１～５のいずれか１項に記載のプロセス。
【請求項８】
前記改質／ＲＷＧＳ触媒は、酸化セリウムを含む固体担体上の貴金属を含む、請求項１～７のいずれか１項に記載のプロセス。
【請求項９】
前記貴金属は、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｒｕ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｏｓ、Ｉｒ、およびＡｕからなる群から選択される、請求項８に記載のプロセス。
【請求項１０】
前記貴金属はＰｔである、請求項９に記載のプロセス。
【請求項１１】
前記酸化セリウムは固体担体の重量の少なくとも約６０重量％の量で存在する、請求項８～１０のいずれか１項に記載のプロセス。
【請求項１２】
前記固体担体はさらに酸化アルミニウムを含む、請求項８～１１のいずれか１項に記載のプロセス。

【請求項１３】
前記セリウム酸化物および前記アルミニウム酸化物は、前記固体担体の少なくとも約９５重量％の合計量で存在する、請求項１２に記載のプロセス。
【請求項１４】
ステップ（ｂ）は、前記ＦＴ合成とワックスクラッキングとの組み合わせを含む、請求項１～１３のいずれか１項に記載のプロセス。
【請求項１５】
前記ＦＴ合成段階は、ＦＴ触媒とクラッキング触媒との混合物を含む少なくとも１つのＦＴ反応器を含む、請求項１４に記載のプロセス。
【請求項１６】
前記ＦＴ合成段階は、少なくとも１つのＦＴ反応器の下流に少なくとも１つの研磨反応器をさらに含み、前記研磨反応器は、研磨触媒を含み、前記ＦＴ触媒は前記研磨反応器内に実質的に存在しない、請求項１５に記載のプロセス。
【請求項１７】
前記研磨触媒はクラッキング触媒と同じ組成および／または同じ形態を有する、請求項１６に記載のプロセス。
【請求項１８】
前記ＦＴ合成段階は、ＦＴ機能性成分とクラッキング機能性成分とを有する二機能性触媒を含む少なくとも１つのＦＴ反応器を含む、請求項１４に記載のプロセス。
【請求項１９】
ＦＴ合成段階は、少なくとも１つのＦＴ反応器の下流に少なくとも１つの研磨反応器をさらに含み、前記研磨反応器は研磨触媒を含み、前記研磨触媒には前記ＦＴ機能性成分が実質的に存在しない、請求項１８に記載のプロセス。
【請求項２０】
前記研磨触媒はクラッキング機能性成分と同じ組成を有する、請求項１９に記載のプロセス。
【請求項２１】
前記ガス状原料混合物は１つまたは複数のガス状原料混合物成分を含み、前記１つまたは複数のガス状混合物成分の一部は前記少なくとも１つの研磨反応器に直接供給される、請求項１６、１７、１９、および２０のいずれか１項に記載のプロセス。
【請求項２２】
前記１つまたは複数のガス状原料混合物成分は、１つまたは複数の新鮮なガス状原料混合物成分および／または１つまたは複数のリサイクルガス状原料混合物成分を含み、前記１つまたは複数のガス状原料混合物成分は前記１つまたは複数の新鮮なガス状原料混合物成分の１つであり、その一部が少なくとも１つの研磨反応器に直接供給される、請求項２１に記載のプロセス。
【請求項２３】
前記少なくとも１つの研磨反応器に直接供給される前記１つまたは複数のガス状混合物成分は、電気分解水素を含む新鮮な補給$H_2$含有原料である、請求項２２に記載のプロセス。
【請求項２４】
前記ガス状原料混合物中の$CO_2$炭素の少なくとも約７０％が$C_4^+$炭化水素を形成する、請求項１～２３のいずれか１項に記載のプロセス。
【請求項２５】
再生可能な炭素含有量が少なくとも約７０％であるナフサ沸点範囲の炭化水素、ジェット燃料沸点範囲の炭化水素、および／またはディーゼル沸点範囲の炭化水素を含む、液体炭化水素生成物。
【請求項２６】
前記液体炭化水素生成物の総炭素含有量の少なくとも約２０％が$CO_2$に由来する、請求項２５に記載の液体炭化水素生成物。

【請求項２７】
前記$CO_2$はバイオガス中に含まれている、請求項２６に記載の液体炭化水素生成物。
【請求項２８】
実質的に全てナフサ沸点範囲の炭化水素、ジェット燃料沸点範囲の炭化水素、および／またはディーゼル沸点範囲の炭化水素を含み、（ｉ）前記回収された$C_4^+$炭化水素分画の総炭素含有量の少なくとも約２０％が大気中の$CO_2$に由来し、および／または（ｉｉ）前記回収された$C_4^+$炭化水素分画の総水素含有量の少なくとも約２０％が電気分解水素に由来する、回収された$C_4^+$炭化水素分画。
【請求項２９】
ナフサ沸点範囲の炭化水素、ジェット燃料沸点範囲の炭化水素、および／またはディーゼル沸点範囲の炭化水素を含む液体炭化水素生成物を製造するプロセスであって、
（ａ）改質段階またはＲＷＧＳ段階において、主に（ｉ）$H_2$および$CO_2$または（ｉｉ）水素源および$CO_2$を含むガス状原料混合物を改質／ＲＷＧＳ触媒と接触させて、$H_2$／ＣＯ混合物を含む合成ガス中間体を生成するステップ、および
（ｂ） フィッシャー・トロプシュ（ＦＴ）合成段階において、ワックスクラッキングと組み合わせたフィッシャー・トロプシュ（ＦＴ）合成を介して、合成ガス中間体を前記液体炭化水素生成物に変換するステップを含む、プロセス。
【請求項３０】
前記ステップ（ｂ）は、$H_2$／ＣＯ混合物をＦＴ触媒とクラッキング触媒の混合物と接触させて、ＦＴ合成流出物を提供することを含む、請求項２９に記載のプロセス。
【請求項３１】
前記クラッキング触媒は、周期表の第１２～１４族から選択される１つまたは複数のクラッキング活性金属を含む、請求項３０に記載のプロセス。
【請求項３２】
前記ステップ（ｂ）は、ＦＴ触媒が実質的に存在しない状態でＦＴ合成流出物を研磨触媒と接触させて、研磨流出物を得ることをさらに含む、請求項３０または請求項３１に記載のプロセス。
【請求項３３】
前記ステップ（ｂ）は、$H_2$／ＣＯ混合物を、ＦＴ機能性成分およびクラッキング機能性成分を有する二機能性触媒と接触させて、ＦＴ合成流出物を提供することを含む、請求項３２に記載のプロセス。
【請求項３４】
前記クラッキング機能性成分は、周期表の第１２～１４族から選択される１つまたは複数のクラッキング活性金属を含む、請求項３３に記載のプロセス。
【請求項３５】
前記ステップ（ｂ）は、ＦＴ合成流出物を、ＦＴ機能性成分が実質的に存在しない研磨触媒と接触させて研磨流出物を得ることをさらに含む、請求項３３または請求項３４に記載のプロセス。
【請求項３６】
前記ステップ（ｂ）において、前記研磨触媒は、少なくとも約５０モル％の$H_2$を含み、前記研磨触媒に直接供給される新鮮な補給$H_2$含有原料に加えて、ＦＴ合成流出物と接触される、請求項３２または請求項３５に記載のプロセス。
【請求項３７】
前記１つまたは複数のクラッキング活性金属は固体酸性担体上に堆積される、請求項３１または請求項３４に記載のプロセス。
【請求項３８】
前記固体酸性担体は、シリカ対アルミナのモル骨格比が約５０未満のゼオライト分子ふるいを含む、請求項３７に記載のプロセス。
【請求項３９】
前記液体炭化水素生成物は前記ＦＴ合成流出物に含まれ、前記プロセスは、

$C_4^+$炭化水素を含む液体炭化水素生成物を前記ＦＴ合成流出物から分離するステップ、および
（ｉ）$H_2$および$CO_2$、または（ｉｉ）水素源および$CO_2$に富む分画を前記ＦＴ合成流出物から分離するステップをさらに含む、請求項１～１５、１８、２９～３１、３３、３４、３７、および３８のいずれか１項に記載のプロセス。
【請求項４０】
前記液体炭化水素生成物は研磨流出物に含まれ、前記プロセスは、
前記$C_4^+$炭化水素を含む液体炭化水素生成物を前記研磨流出物から分離するステップ、および、
（ｉ）$H_2$および$CO_2$、または（ｉｉ）水素源および$CO_2$に富む分画を、前記研磨流出物から分離するステップをさらに含む、請求項１６、１７、１９～２３、３２、３５、および３６のいずれか１項に記載のプロセス。
【請求項４１】
前記（ｉ）$H_2$および$CO_2$または（ｉｉ）水素源および$CO_2$に富む分画は$CH_4$を含む、請求項３９または請求項４０に記載のプロセス。
【請求項４２】
さらに、
（ｉ）$H_2$および$CO_2$または（ｉｉ）水素源および$CO_2$に富む分画を改質段階またはＲＷＧＳ段階にリサイクルするステップ、および／または
（ｉ）$H_2$と$CO_2$、または（ｉｉ）水素源と$CO_2$に富む分画をＦＴ合成段階にリサイクルするステップを含む、請求項３９～４１のいずれか１項に記載のプロセス。
【請求項４３】
前記液体炭化水素生成物を、ナフサ沸点範囲の炭化水素、ジェット燃料沸点範囲の炭化水素、またはディーゼル沸点範囲の炭化水素に富む１つまたは複数の分離された分画に分留するステップをさらに含む、請求項１～２４および２９～４２のいずれか１項に記載のプロセス。
【請求項４４】
前記１つまたは複数の分離された分画はナフサ沸点範囲の炭化水素分画を含み、前記プロセスは、前記ナフサ沸点範囲の炭化水素分画の少なくとも一部を改質段階またはＲＷＧＳ段階にリサイクルするステップをさらに含む、請求項４３に記載のプロセス。
【請求項４５】
前記ガス状原料混合物は、ガス状原料混合物中に新鮮なガス状原料混合物成分として存在するバイオガスを含む、請求項１～２４および２９～４４のいずれか１項に記載のプロセス。
【請求項４６】
前記ガス状原料混合物は、電気分解水素を含む新鮮な補給$H_2$含有原料を含む、請求項１～２４および２９～４５のいずれか１項に記載のプロセス。
【請求項４７】
前記新鮮な補給$H_2$含有原料の一部をＦＴ合成段階に直接供給するステップをさらに含む、請求項４６に記載のプロセス。
【請求項４８】
前記改質／ＲＷＧＳ触媒は、電気加熱改質反応器内の触媒床容積内に配置される、請求項１～２４および２９～４７のいずれか１項に記載のプロセス。
【請求項４９】
前記電気加熱改質反応器は、抵抗加熱素子および／または誘導加熱素子によって内部および／または外部から加熱される、請求項４８に記載のプロセス。
【請求項５０】
前記水素源は、$CH_4$、$C_2H_6$、$C_3H_8$、および$H_2O$のうちの１つまたは複数を含む、請求項１～２４および２９～４９のいずれか１項に記載のプロセス。
【請求項５１】

前記水素源は、（ｉ）$H_2$および$CO_2$または（ｉｉ）水素源および$CO_2$に富む分画中に存在する、$CH_4$、$C_2H_6$、$C_3H_8$のうちの１つまたは複数を含み、前記分画は、$C_4^+$炭化水素生成物を含むＦＴ合成段階の流出物から分離され、さらに改質段階またはＲＷＧＳ段階にリサイクルされる、請求項５０に記載のプロセス。

【請求項５２】

前記ＦＴ合成段階の流出物は前記ＦＴ合成流出物または前記研磨流出物である、請求項５１に記載のプロセス。

【請求項５３】

前記ガス状原料混合物は、プロセスへの入力となる新鮮な補給$H_2$含有原料の第１部分を含む、請求項１～２４および２９～５２のいずれか１項に記載のプロセス。

【請求項５４】

前記新鮮な補給$H_2$含有原料の第２部分をＦＴ合成段階に直接供給するステップをさらに含む、請求項５３に記載のプロセス。

【請求項５５】

前記新鮮な補給$H_2$含有原料の第２部分の供給速度は、ＦＴ合成段階におけるＣＯ分圧を維持するように調整される、請求項５４に記載のプロセス。

【請求項５６】

前記新鮮な補給$H_2$含有原料の第２部分を前記ＦＴ合成段階の研磨反応器に直接供給するステップを含み、前記研磨反応器はＦＴ反応器の下流にあり、前記新鮮な補給$H_2$含有原料の第２部分の供給速度は研磨反応器内のＣＯ分圧を維持するように調整される、請求項５５に記載のプロセス。

【請求項５７】

前記ＦＴ合成段階の流出物から分離された、（ｉ）$H_2$及び$CO_2$、または（ｉｉ）水素源及び$CO_2$に富む分画の一部をＦＴ合成段階に供給するステップを含む、請求項１～２４及び２９～５６のいずれか１項に記載のプロセス。

【請求項５８】

（ｉ）または（ｉｉ）に富む分画の部分がＦＴ反応器に供給されてＦＴ原料の少なくとも一部が提供され、（ｉ）または（ｉｉ）に富む分画が分離されたＦＴ合成段階の流出物は、ＦＴ合成流出物または研磨流出物である、請求項５７に記載のプロセス。

【請求項５９】

（ｉ）または（ｉｉ）に富む分画の一部の供給速度は、前記ＦＴ合成段階における$H_2$：ＣＯモル比を維持するように調整される、請求項５７または請求項５８に記載のプロセス。

【請求項６０】

（ｉ）または（ｉｉ）に富む分画の部分は第２部分であり、前記ガス状原料混合物は、（ｉ）または（ｉｉ）に富む前記分画の第１部分を含む、請求項５９に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

（関連出願の相互参照）

本願は、２０２２年５月２２日に提出された米国仮出願番号６３／３４４，５９９に対して優先権を主張しており、当該出願の全体は、参照により組み込まれている。

【０００２】

（技術分野）

本発明の態様は、二酸化炭素（$CO_2$）を含むガス状原料混合物から、ナフサ沸点範囲の炭化水素、ジェット燃料沸点範囲の炭化水素、および／またはディーゼル沸点範囲の炭化水素を含む液体炭化水素を製造するためのプロセスおよび関連する触媒に関する。このプロセスでは、改質（$CO_2$および／または水蒸気改質を含む）、逆水性ガスシフト（ＲＷＧＳ）、およびフィッシャー・トロプシュ（ＦＴ）合成の１つまたは複数の反応を利用し、必要に応じてワックスクラッキングおよび／または異性化と組み合わせて使用する。

【背景技術】
【０００３】
炭化水素生成物の従来の炭素源としての原油に代わる物質の継続的な探索は、さまざまな要因によって推進されている。これらには、石油埋蔵量の減少、予想されるエネルギー需要の増加、再生不可能な炭素（ここでは化石炭素を指す）の発生源からの温室効果ガス（ＧＨＧ）排出に対する懸念の高まりなどが含まれる。炭素含有量を非石油由来の炭素に置き換えるという観点から、産業上最も重要かつ興味深い炭化水素生成物には、輸送燃料や暖房燃料、特殊化学品の前駆物質などがある。液体炭化水素、つまり、室温で液体である炭化水素は、これらの炭化水素生成物の代表例である。
【０００４】
二酸化炭素（$CO_2$）は温室効果ガス排出の主な原因であり、エンジン、発電、商業用および住宅用の暖房で行われる燃焼によって生成されるガスに含まれている。一般的に、多数の小規模および大規模プロセスでは、上記の原油ベースの炭化水素生成物に由来する$CO_2$を含む廃ガスが発生する場合によっては、$CO_2$は、水素（$H_2$）および／またはメタン（$CH_4$）を含むガス混合物の成分として得られ得、インサイチュ合、$CO_2$は燃焼生成物である場合とそうでない場合がある。このような混合物の例としては、$CH_4$の改質による$H_2$の製造により得られる産業排ガスが挙げられ、この場合、$CO_2$は反応物として使用され（乾式改質の場合）、および／または水性ガスシフト反応によって生成される。加えて、天然ガスの源は主にメタンであるが、この資源から抽出される$CO_2$もかなり多く含まれ得る。$CO_2$と$CH_4$の他のガス状原料混合物には、後者の成分が再生可能な資源、例えば、特定のケースでは（ｉ）バイオ廃棄物の嫌気性細菌消化または廃水処理から得られるバイオガス、（ｉｉ）バイオマス変換（例えば、バイオマスのガス化、熱分解、または水素化熱分解、例えばバイオマスの超臨界水ガス化の場合）のガス状生成物、（ｉｉｉ）埋立地ガス、または（ｉｖ）二酸化炭素の電気化学的還元のガス状生成物などであるものが含まれる。
【０００５】
天然ガス埋蔵量と石油関連ガスに豊富に含まれていることから、メタンはさまざまな合成経路の焦点となっている。現在、天然ガスは化石資源の中で最も活用されていない資源であり、特に「燃焼された」天然ガスやその他の資源が孤立しすぎたり量が不足したりして、大規模な処理施設への輸送が経済的でない場合に、大量に燃やされることがよくある。加えて、水圧破砕技術により、米国では天然ガスの価格が下がり、この資源の供給は世界的に増加した。さらに、メタンは再生可能資源、特にバイオ廃棄物やバイオマス、および上記のような他の資源の処理から得られる資源から生成できる最も一般的な生成物の１つである。したがって、メタンの変換、特にバイオガスなどの供給源を含む非化石炭素（例えば、大気中の$CO_2$やバイオマス由来の炭素を含む）を指す「再生可能炭素」から得られるメタンの変換は、経済性が良好な産業規模での開発にとって非常に興味深い分野である。
【０００６】
メタンを燃料に変換する主要な商業プロセスは、合成ガス（シンガス）を生成する第１変換ステップと、それに続く下流のフィッシャー・トロプシュ（ＦＴ）変換ステップと、を含む。ＦＴの上流の第１変換ステップに関しては、メタンから合成ガスを生成するための既知のプロセスには、酸素によるメタンの高発熱酸化に基づく部分酸化改質と、酸素によるメタンの高発熱酸化と蒸気とメタンの高吸熱改質および弱吸熱水性ガスシフトの組み合わせに基づく自己熱改質（ＡＴＲ）があり、正味エンタルピーがほぼゼロのプロセスを生み出す。一方、水蒸気メタン改質法（ＳＭＲ）では、蒸気を酸化剤として使用するため、蒸気の生成自体にエネルギー投資が必要になるだけでなく、メタンと水が関与する反応が高度に吸熱的であるため、熱力学が大きく異なる。ＳＭＲ反応は次のように進行する。
【０００７】
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$
最近では、二酸化炭素をメタンの酸化剤として使用することも提案されており、最も酸

化された形の炭素と最も還元された形の炭素の以下のような反応によって目的の合成ガスが生成される。

【０００８】

$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$

【０００９】

この反応はメタンの「乾式改質」と呼ばれており、非常に吸熱性が高いため、メタンの乾式改質の熱力学はＡＴＲやＳＭＲに比べてあまり有利ではない。しかし、メタン１モルあたり二酸化炭素１モルの化学量論的消費は、液体燃料生産の全体的な炭素フットプリントを削減し、より「グリーン」なメタンの消費を実現する可能性がある。この原料１モルあたりの$CO_2$消費率は、高級炭化水素（例えば、$C_2$～$C_6$パラフィン）を改質する場合には増加するが、これは、例えば、水素製造（例えば、製油所プロセス用）が目的である場合に望ましいことがある。いずれにせよ、熱力学的障壁は依然として大きな課題であり、$CO_2$は完全に酸化され非常に安定しているため、酸化剤として活性化するにはかなりのエネルギーが必要であるという事実に関係している。これを考慮して、メタンの乾式改質の活性化エネルギー障壁を克服するための多くの触媒系が研究されており、これらは、例えば、Ｌａｖｏｉｅによるレビュー（Frontiers in Chemistry (Nov. 2014), Vol. 2 (81): 1-17）にまとめられており、この反応を実行するための触媒アプローチとしては不均一触媒系が最も人気があるとされている。

【００１０】

ニッケルベースの触媒は、上記の乾式改質反応の活性化エネルギーを下げるという点で有効性を示しているが、これらの触媒の炭素堆積率（コーキング）が高いこともＬａｖｏｉｅで報告されている。メタンの元素状炭素への望ましくない変換は、メタンの乾式改質に通常必要とされる反応温度で、メタンクラッキング（$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$）またはブドゥアール反応（$2CO \rightarrow C + CO_2$）によって進行する可能性がある。最近では、セリア含有担体上に貴金属を含むものを含む他のタイプの触媒が、ガステクノロジー研究所（イリノイ州デスプレーンズ）に譲渡された米国特許第１０，７３８，２４７号、米国特許第１０，９０６，８０８号、米国特許第２０２０／００８７１４４号、および米国特許第２０２０／００８７５７６号に記載されている。このような触媒は、$CO_2$単独または$CO_2$と水蒸気の組み合わせに基づく改質において高い活性と安定性（低いコークス化率）を示すことが実証されている。加えて、これらの触媒は硫黄含有汚染物質（例えば、$H_2S$）に対して高い耐性を示すため、通常は原料の前処理にかかるコストを削減する点でプロセスの経済性をさらに向上させることができる。

【００１１】

ＦＴ変換を伴う第２ステップでは、水素と一酸化炭素（ＣＯ）の混合物を含む合成ガスに対して、Ｃ－Ｏ結合の連続切断と、水素の取り込みによるＣ－Ｃ結合の形成が行われる。このメカニズムにより、ＦＴ反応条件（温度および供給ＣＯ：$H_2$比）と触媒特性を変化させることによって、ある程度制御できる分子量分布を持つ炭化水素、特に直鎖アルカンが生成される。このような特性には、細孔サイズや担体材料のその他の特性が含まれる。触媒の選択は、他の点でもＦＴ生成物の収率に影響を与える可能性がある。たとえば、鉄ベースのＦＴ触媒は酸素化合物をより多く生成する傾向があるが、活性金属としてのルテニウムはパラフィンのみを生成する傾向がある。ＦＴ合成の反応経路は統計的速度論モデルに従い、炭化水素の炭素数はアンダーソン・シュルツ・フローリー分布になる。低炭素数および高炭素数の炭化水素が常にＦＴ生成物スレートの部分を構成するが、変換レベルは、望ましい分子量を持つ炭化水素の生成に有利になるように適切に調整できる。全体として、最先端の技術は、$CO_2$と$H_2$および／または$CH_4$などの他の有利な反応物を含む工業的に利用可能なガス混合物を、例えばナフサ沸点範囲、ジェット燃料沸点範囲、またはディーゼル沸点範囲の炭化水素として特徴付けられる液体炭化水素を含む生成物に効率的に変換する技術から利益を受け得る。

【発明の概要】

【００１２】

本発明の態様は、気候変動に寄与する望ましくない大気汚染物質として認識されている$CO_2$を、輸送燃料として有用な液体炭化水素を含む貴重な炭化水素の製造においてその炭素含有量を有効に利用できるプロセスの発見に関連している。このようにして、$CO_2$は、石油やその他の化石由来の資源から精製された炭化水素燃料を置き換えるのに有利に働くことができる。直接空気回収経路などを介して空気から$CO_2$を濃縮する技術は利用可能であるが、本発明は、空気抽出された$CO_2$を利用して炭化水素を製造する実行可能な選択肢を提供し、これは工業規模で実施することができる。これは、例えば、比較的高価で容量の面でも制限がある$CO_2$隔離とは対照的である。

【００１３】

この点に関して、本発明は、$C_4^+$炭化水素（例えば、ナフサ沸点範囲の炭化水素、ジェット燃料沸点範囲の炭化水素、および／またはディーゼル沸点範囲の炭化水素を含む、またはそれらからなる分離され、任意選択で回収された分画）を製造するための新規な経路、すなわち、その炭素含有量の一部または全て（例えば、少なくとも約７０％）が（重量％またはモル％ベースで表すかどうかにかかわらず）、例えばこの炭素含有量が再生可能である場合のように石油に由来しない経路に関する。有利なことに、炭素含有量が再生可能な炭素であるかどうかに関わらず、本明細書に記載の代表的な液体炭化水素生成物（またはこれらの生成物に含まれる$C_4^+$炭化水素、またはこれらの生成物から分離され、任意選択で回収される特定の沸点範囲の分画）の全炭素含有量の少なくとも一部（例えば、少なくとも約２０％、少なくとも約３０％、または少なくとも約４０％）は、例えばガス状原料混合物中に最初に存在し、任意選択で空気から抽出される（例えば、直接空気回収による）$CO_2$から得ることができる。再生可能な炭素含有量が$CO_2$に由来する場合、そのような$CO_2$は、例えばバイオガス（すなわち、そのような$CO_2$は元々バイオガスに含まれている）から、またはバイオマスの分解、燃焼、またはガス化から生じるガスから得ることができる。$CO_2$由来の再生不可能な炭素含有量の場合、そのような$CO_2$は、例えば化石燃料の燃焼生成物として得られ得る。これらのいずれの場合においても、また一般に、$CO_2$が（ｉ）空気、（ｉｉ）バイオマス（例えば、バイオガスを生成する）、および／または（ｉｉｉ）燃焼生成物などの産業廃ガスなどのいずれから得られるかにかかわらず、炭素含有量の少なくとも一部を提供するために使用される$CO_2$は、大気中に残留したり放出されたりするのではなく、$C_4^+$炭化水素の製造に有利に利用されることが理解できる。

【００１４】

任意選択で、再生可能な$CO_2$を含む$CO_2$に由来する炭素含有量を上記の程度まで有することと組み合わせて、本明細書に記載の代表的な液体炭化水素生成物（これらの生成物に含まれる$C_4^+$炭化水素、およびこれらの生成物から分離され、任意選択で回収される特定の沸点範囲の分画を含む）は、少なくとも部分的に以下のものから由来する水素含有量を有し得る。（ａ）「電気分解水素」とは、ここでは太陽光、風力、原子力、水力エネルギーなどの再生可能電力を任意選択で利用して電気分解によって生成される水素を指し、（ｂ）「炭素回収・隔離（ＣＣＳ）による化石水素」とは、ここでは石炭ガス化または天然ガス改質と炭素回収・隔離を組み合わせて生成される水素を指し、（ｃ）「バイオガス化水素」とは、ここではバイオマスガス化によって生成される水素を指し、（ｄ）「メタン熱分解水素」とは、ここではメタン熱分解によって生成される水素を指す。例えば、本明細書に記載され、電気分解水素、ＣＣＳを伴う化石水素、バイオガス化水素、または新鮮な補給$H_2$含有原料中のメタン熱分解水素を利用するプロセスは、そのような$C_4^+$炭化水素およびそのような特定の沸点範囲の分画を含む本明細書に記載されたこれらの生成物を生成するために使用され得る。したがって、これらの生成物の総水素含有量の少なくとも一部は、電気分解水素、ＣＣＳによる化石水素、バイオガス化水素、またはメタン熱分解水素から得られ得る。

【００１５】

したがって、本発明の代表的な実施形態は、本明細書に記載のように分離され、任意選択で回収された$C_4^+$炭化水素分画、例えば本明細書に記載のプロセスで分離され、任意

選択で回収された液体分画を含む$C_4^+$炭化水素分画に関する。このような$C_4^+$炭化水素分画は、ナフサ沸点範囲の炭化水素、ジェット燃料沸点範囲の炭化水素、および／またはディーゼル沸点範囲の炭化水素を含み得、例えば、特定の$C_4^+$炭化水素分画は、ナフサ沸点範囲の炭化水素、ジェット燃料沸点範囲の炭化水素、またはディーゼル沸点範囲の炭化水素のいずれか１つを実質的に全て（例えば、約９５重量％超）含み得、あるいは、このような沸点範囲内の炭化水素から構成され得、または本質的に構成され得る。特定の実施形態によれば、（ｉ）本明細書に記載のこのような液体炭化水素生成物または$C_4^+$炭化水素分画の少なくとも約２０％、少なくとも約５０％、少なくとも約８０％、または少なくとも約９５％の全炭素含有量は、大気中の$CO_2$および／またはバイオガス$CO_2$および／またはバイオマスの分解、燃焼、またはガス化から生じるガス中の$CO_2$から得ることができ、および／または（ｉｉ）本明細書に記載のこのような液体炭化水素生成物または$C_4^+$炭化水素生成物の少なくとも約２０％、少なくとも約５０％、少なくとも約８０％、または少なくとも約９５％の全水素含有量は、電気分解水素、ＣＣＳによる化石水素、バイオガス化水素、またはメタン熱分解水素によるものであり得る。重要なことに、本明細書に記載されたプロセスによって生成される液体炭化水素生成物、ならびに本明細書に記載されたプロセスで分離され、任意選択で回収される$C_4^+$炭化水素分画は、（ｉ）大気中の$CO_2$（例えば、直接空気回収から得られる）および／またはバイオガス$CO_2$および／またはバイオマスの分解、燃焼、またはガス化から生じるガス中の$CO_2$に少なくとも部分的に由来し、おそらく実質的に完全に由来する炭素含有量、および／または（ｉｉ）電気分解水素（例えば、太陽光および／または風力発電から得られる電気から得られる）、ＣＣＳによる化石水素、バイオガス化水素、またはメタン熱分解水素に少なくとも部分的に由来し、おそらく実質的に完全に由来する水素含有量を有し得る。したがって、これらの生成物および分画は、本明細書に記載のプロセスに関連し得、そのプロセスでは、大気中の$CO_2$および／またはバイオマスの分解、燃焼、またはガス化から生じるガス中のバイオガス$CO_2$および／または$CO_2$は、新鮮な補給$CO_2$および／または$CH_4$含有原料（例えば、そのような原料は、大気中の$CO_2$および／またはバイオマスの分解、燃焼、またはガス化から生じるガス中のバイオガス$CO_2$および／または$CO_2$を含む、実質的に含む、それらから構成される、または本質的にそれら構成される）にそのようなプロセスへの入力として存在し、および／または電気分解水素、ＣＣＳによる化石水素、バイオガス化水素、またはメタン熱分解水素は、そのようなプロセスへの入力として、新鮮な補給$H_2$含有原料（例えば、そのような原料は、電気分解水素、ＣＣＳを伴う化石水素、バイオガス化水素、またはメタン熱分解水素を含む、実質的に含む、それらからなる、または本質的にそれらからなる）中に存在し得る。あらゆる$C_4^+$炭化水素分画、特に回収されたあらゆる$C_4^+$炭化水素分画は、このようなプロセスの出力となり得る。

【００１６】

本発明のさらなる態様は、一般的な$CO_2$源、特に$CO_2$のガス混合物を、$H_2$源および／または$H_2$源（すなわち、$CH_4$、$C_2H_6$、$C_3H_8$および／または$H_2O$などの水素源）と組み合わせて、液体炭化水素生成物の製造における原料として効率的に使用できるという発見に関連している。重要なのは、原料全体、したがってこれら全ての成分が、$C_4^+$炭化水素を得るために使用される、改質（$CO_2$および／または水蒸気改質を含む）、逆水性ガスシフト（ＲＷＧＳ）、およびフィッシャー・トロプシュ（ＦＴ）合成の１つまたは複数の反応における反応物となり得ることであり、必要に応じてワックスクラッキングおよび／または異性化と組み合わせて使用される。$CH_4$（水素源として）と$CO_2$の両方を含むガス状原料混合物の場合、例えば、バイオガスであるかバイオガスを含むガス状原料混合物の場合、これらの成分は、上記の乾式改質反応に従って改質段階で反応して、$H_2$とＣＯを含む合成ガス中間体、すなわち、$H_2$混合物を生成し得る。この中間体は、少なくとも部分的にはＦＴ合成によって、また任意選択でＦＴ合成とワックスクラッキングの組み合わせによって、液体炭化水素生成物に変換され得る。後者の反応は、ＦＴ合成のみから得られる炭化水素の炭素数分布を調整するために使用され得、特に、Ｆ

Ｔ合成流出物（クラッキングがない場合）に含まれるワックス分画（例えば、通常のＣ$_{20}^{+}$炭化水素を含む）を、プロセスからの液体炭化水素の収量に寄与する通常のまたは分岐したＣ$_4$～Ｃ$_{19}$炭化水素（例えば、回収されたＣ$_4^{+}$炭化水素分画に存在する液体炭化水素）に変換するのに使用し得る。

【００１７】

Ｈ$_2$とＣＯ$_2$の両方を含むガス状原料混合物の場合、例えば、蒸気メタン改質によって生成されたＨ$_2$を精製するために使用される圧力スイング吸収装置（ＰＳＡ）のテールガス（または同等のオフガス）などの産業オフガスである、またはそれを含むガス状原料混合物、またはバイオマスの分解、燃焼、またはガス化から生じるガス中の大気中のＣＯ$_2$および／またはバイオガスＣＯ$_2$および／またはＣＯ$_2$の混合物である、またはそれを含むガス状原料混合物と、電気分解水素、ＣＣＳを伴う化石水素、バイオガス化水素、またはメタン熱分解水素の混合物との組み合わせでは、Ｈ$_2$とＣＯ$_2$はＲＷＧＳ反応に従って反応して、少なくとも部分的にＦＴ合成を介して、また任意選択でＦＴ合成とワックスクラッキングの組み合わせを介して、上記のように液体炭化水素生成物に変換するための合成ガス中間体を生成し得る。当該技術分野で知られているように、ストリームメタン改質によって生成されたＨ$_2$を精製するために使用されるＰＳＡテールガスは、Ｈ$_2$と蒸気の改質とＲＷＧＳ反応の両方によるＣＨ$_4$の製造から得られる副産物であり、Ｈ$_2$とＣＯ$_2$のガス混合物にＣＨ$_4$が存在する場合、ＣＨ$_4$とＣＯ$_2$は、上記の乾式改質反応に従って反応し得、それによって合成ガス中間体中のＨ$_2$とＣＯの収率が増加し、ＣＯはＲＷＧＳと乾式改質の両方の組み合わせから得られる。

【００１８】

したがって、本発明の他の態様は、本明細書に記載の触媒が、ＣＨ$_4$および／またはＣ$_2$Ｈ$_6$、および／またはＣ$_3$Ｈ$_8$などの他の水素源の改質（乾式改質を含む）を触媒するような高い活性を有し、同じ条件下でＲＷＧＳ反応を触媒するのに同様に効果的であるという発見に関連している。したがって、このような触媒のこれらの特性は、本明細書に記載のように、特に、ＣＯ$_2$とＨ$_2$および／またはＨ$_2$源（すなわち、ＣＨ$_4$、Ｃ$_2$Ｈ$_6$、Ｃ$_3$Ｈ$_8$および／またはＨ$_2$Ｏなどの水素源）を含むガス状原料混合物から液体炭化水素生成物を製造するのに有利であり、これらの成分は全て、これらの反応における反応物として有利に利用し得る。このようなガス混合物は、そうでなければ、収益化が困難であり得、また、発熱量を得るために従来どおり燃焼され得る。いくつかの実施形態、例えば比較的小規模のガス混合物の処理を伴う実施形態によれば、第１段階または初期段階（例えば、改質段階またはＲＷＧＳ段階）で電気加熱改質反応器を使用してこれらの反応の１つまたは両方を実行すると、処理効率および装置のコンパクトさがさらに向上し、コストが削減され得る。小規模な操作には、例えば、低容量のバイオガス生産施設や滞留ガス埋蔵量から得られるガス状原料混合物の処理が含まれ得る。電気加熱式改質反応器には、１つまたは複数の抵抗加熱要素または誘導加熱要素が含まれ得、これらは、改質反応器を内部および／または外部から加熱し、それによって本明細書に記載のように改質／ＲＷＧＳ触媒床への局所的および全体的な熱入力を効果的に制御するためのものである。代表的な電気加熱式改質反応器は、正確な（例えば、軸方向および／または半径方向）応答性の高い床温度制御を提供し、これらの例は、同時係属中の米国出願第１７／４０２，８６５号に記載されており、米国出願第２０２２／０１３４２９８号として公開され、本明細書にその全体が参照により組み込まれている。

【００１９】

本発明の特定の実施形態は、液体炭化水素生成物（例えば、ナフサ沸点範囲の炭化水素、ジェット燃料沸点範囲の炭化水素、および／またはディーゼル沸点範囲の炭化水素を含む）を製造するためのプロセス、ならびに、プロセス内部のもの（例えば、本明細書に記載のＦＴ合成流出物または研磨流出物などのプロセスストリーム中に存在するもの）またはプロセス外部のもの（例えば、本明細書に記載の回収されたＣ$_4^{+}$炭化水素分画）を含む、そのようなプロセスから得られる液体炭化水素生成物を製造するためのプロセスに関する。これらには、これらの生成物に含まれる炭化水素の炭素含有量の少なくとも一部（

例えば、重量またはモル基準で少なくとも約７０％）が再生可能な炭素である液体炭化水素生成物が含まれる。代表的なプロセスは、改質および／またはＲＷＧＳ反応を実行するための第１段階、すなわち、改質段階、ＲＷＧＳ段階、または改質／ＲＷＧＳ段階で、ガス状原料混合物に対して実行される。これに続いて、第２段階、すなわちフィッシャー・トロプシュ（ＦＴ）合成段階は続き、第１段階で生成され、$H_2$と$CO$（すなわち、$H_2$／$CO$混合物）の両方を含む合成ガス中間体を変換する。特に、この中間体は、液体炭化水素生成物に含まれる$C_4^+$炭化水素に変換される。変換ステップは、少なくとも部分的にＦＴ合成を介して実行され、任意選択で、このステップは、ＦＴ合成とワックスクラッキングの両方の組み合わせを含み、任意選択でさらに異性化との組み合わせを含み、ワックスクラッキング反応は、ＦＴ合成のみから得られる炭化水素の分子量を低下させるのに役立ち（ワックスクラッキングがない場合）、好ましくは、ワックスクラッキングと異性化の反応の組み合わせは、室温で固体である通常の$C_{20}^+$炭化水素を含むワックス分画を含む、またはそれ以外の場合はそれを含む（ワックスクラッキングおよび異性化がない場合）ＦＴ合成流出物および／または研磨流出物を脱ワックスするのに寄与する。すなわち、ＦＴ合成と組み合わせたワックスクラッキング、好ましくはＦＴ合成と組み合わせたワックスクラッキングおよび異性化は、ＦＴ合成段階で研磨反応器が使用される場合、ＦＴ合成流出物および／または研磨流出物に含まれる通常の$C_{20}^+$炭化水素の量を効果的に低減または除去するのに寄与し得る。これは、上記のように、ＦＴ合成流出物（クラッキングがない場合）に含まれるワックス分画（例えば、通常の$C_{20}^+$炭化水素を含む）を、プロセスからの液体炭化水素の収率（例えば、本明細書に記載の回収された$C_4$～$C_{19}$炭化水素分画中に存在するそのような炭化水素の収率）に寄与する通常または分岐した$C_4^+$炭化水素に変換することによって達成される。

【００２０】

ワックスクラッキングは、任意選択で異性化と組み合わせて、ＦＴ合成の後に、例えば別の下流ワックスクラッキング反応器で実行されてもよいし、あるいは、ＦＴ反応器でＦＴ触媒と分解触媒の混合物を使用する場合、またはＦＴ機能性成分と分解機能性成分の両方を有する二機能ＦＴ／分解触媒を使用する場合など、ＦＴ合成と同時に実行されてもよい。独立したワックスクラッキング反応器、または少なくとも一部のワックスクラッキングが行われるＦＴ反応器のいずれの場合も、ＦＴ合成段階での順次または同時のワックスクラッキングから得られる流出物は、ＦＴ合成流出物と呼ばれ得る。より具体的な実施形態によれば、ＦＴ合成段階は、（ｉ）ＦＴ合成と同時にワックスクラッキングを、任意選択で異性化と組み合わせて（例えば、触媒混合物または二官能性触媒を使用して）行うためのＦＴ反応器、および（ｉｉ）ＦＴ合成とは別に、さらなるワックスクラッキングを、任意選択でさらなる異性化と組み合わせて行うためのＦＴ反応器の下流の研磨反応器の両方を含み得る。研磨反応器は、１つまたは複数の研磨触媒（例えば、少なくとも１つのそのような研磨触媒は、ＦＴ反応器に含まれるクラッキング触媒と同じ組成および／または同じ形態を有するが、ＦＴ触媒が存在しない、またはそうでなければ、ＦＴ反応器に含まれる二機能性触媒のクラッキング機能性成分と同じ組成を有し、例えば、この二機能性触媒と同じ組成を有するが、ＦＴ機能性成分は含まない）を含み得、その結果、ＦＴ反応器はＦＴ合成流出物を提供し、研磨反応器は研磨流出物を提供し得る。

【００２１】

具体的な実施形態によれば、第１段階では、主に（ｉ）$H_2$および$CO_2$、または（ｉｉ）水素源および$CO_2$を含むガス状原料混合物を、本明細書に記載の触媒（例えば、改質／ＲＷＧＳ触媒）と接触させて合成ガス中間体を生成する。他の特定の実施形態は、バイオガスを液体炭化水素生成物に変換する、上記のプロセスに関するものであり、すなわち、ガス状原料混合物はバイオガスであるか、またはバイオガスを含む。有利なことに、バイオガスは、主に$CH_4$および$CO_2$を含む、容易に入手可能なガス状原料混合物またはその一部を提供する。重要なのは、このようにして製造された液体炭化水素生成物の$C_4^+$炭化水素の炭素含有量は、有機廃棄物に由来する$CH_4$と$CO_2$に由来する、例えば、つまり炭素含有量は再生可能であることである。他の特定の実施形態は、上記のプロセ

スに関しており、それによれば、ＣＯ、$H_2$、$CO_2$、および任意選択で$CH_4$を含む、任意選択で補給な$H_2$を組み込んだ、分解、燃焼、またはガス化またはバイオマスから得られたガスは、液体炭化水素生成物に変換され、すなわち、ガス状原料混合物は、任意選択で補給な$H_2$を組み込んだ、分解、燃焼、またはガス化またはバイオマスから得られたガスであるか、またはそれを含む。これらの特定の実施形態による代表的なプロセスは、改質段階（および場合によっては改質／ＲＷＧＳ段階）において、$CO_2$と$H_2$および／または水素源、バイオガス（またはバイオガスを含むガス状原料混合物）、および／またはバイオマスの分解、燃焼、またはガス化から得られるガス（任意選択で、ＣＯ、$H_2$、$CO_2$、および任意選択で$CH_4$を含む追加の$H_2$を組み込んだもの）との組み合わせを含むガス混合物を、改質／ＲＷＧＳ触媒と接触させて、$H_2$／ＣＯ混合物を含む合成ガス中間体を生成するステップを含む。プロセスは、さらに、ＦＴ合成段階において、少なくとも部分的にはＦＴ合成を介して、場合によってはＦＴ合成とワックスクラッキングの両方の組み合わせを介して、必要に応じてさらに上記のように異性化と組み合わせて、合成ガス中間体を液体炭化水素生成物に変換するステップを含み得る。

【００２２】

さらなる態様は、ＦＴ合成段階から得られるＦＴ合成流出物または研磨流出物の一部をリサイクルする能力に関しており、ＦＴ合成流出物の場合、この流出物は、任意選択のワックスクラッキングおよび／または任意選択の異性化の後に得られるかどうかは関係ない。特に、ＦＴ合成流出物または研磨流出物は、液体炭化水素生成物とともに、（ｉ）$H_2$および$CO_2$または（ｉｉ）水素源および$CO_2$に富む分画を含み得、この分画の成分（ｉ）または（ｉｉ）は、ＦＴ合成段階（例えば、この段階で使用されるＦＴ反応器またはこの段階で使用される研磨反応器）から排出される未変換種および／または軽質炭化水素副産物（例えば、$CH_4$、$C_2H_6$、$C_3H_8$）を含み得る。代表的なプロセスは、さらに、ＦＴ合成流出物（任意選択のワックスクラッキングおよび／または任意選択の異性化の後に得られたかどうかにかかわらず）または研磨流出物から、（Ａ）$C_4^+$炭化水素を含む液体炭化水素生成物と、（Ｂ）（ｉ）$H_2$および$CO_2$または（ｉｉ）水素源および$CO_2$に富む分画とを分離するステップを含み得る。分画（Ｂ）は、改質段階、ＲＷＧＳ段階、または改質／ＲＷＧＳ段階にリサイクルされてもよいし、ＦＴ合成段階にリサイクルされてもよい。そうでなければ、分画（Ｂ）の一部はこれらのそれぞれの段階にリサイクルされ得る。このようにリサイクルして操作できるのは、本明細書に記載の改質／ＲＷＧＳ触媒が、（ｉ）$CO_2$と$H_2$（ＲＷＧＳ反応経由）から、また（ｉｉ）$CO_2$と水素源（乾式改質反応経由）から、合成ガス中間体中に$H_2$とＣＯを生成するのに有効であるためである。例えば、軽質アルカン炭化水素（例えば、$CH_4$、$C_2H_6$、$C_3H_8$）のうちの１つまたは複数）を含む水素源の場合、乾式改質反応は次の一般的な反応に従って進行することができる。

【００２３】

$$C_nH_{2n+2} + nCO_2 \rightarrow 2nCO + (n+1)H_2$$

【００２４】

ＦＴ合成流出物またはそのような流出物から液体炭化水素分画を分離して得られる研磨流出物の一部をリサイクルする操作は、ＲＷＧＳおよび乾式改質反応の反応物（$CO_2$を含む）が全て消滅するまでリサイクルされるため、$CO_2$（または、$CO_2$中に存在する炭素と、任意選択の炭化水素およびその他の炭素源からの炭素の組み合わせ）を含む入力炭素の全体的な変換率が１００％に近づくという利点があり、また、$CO_2$を含む入力炭素を、本明細書で説明する$C_4^+$炭化水素の形成に全体的に高く利用することができる。リサイクルされた分画は、ＦＴ合成流出物または研磨流出物と比較して、また合成ガス中間体と比較して、（ｉ）リサイクル分画中の合計量に基づく$H_2$および$CO_2$、または（ｉｉ）リサイクル分画中の合計量に基づく水素源および$CO_2$に富み得、通常は（ｉ）と（ｉｉ）の両方に富む。この点に関して、本発明に関連する重要な利点は、本明細書に記載の改質／ＲＷＧＳ触媒が、ＦＴ合成流出物または研磨流出物の（ｉ）または（ｉｉ）にと無「軽留分」分画を処理し、プロセスの第１段階にリサイクルされ、それによって最終

的に、プロセスに供給される炭素の実質的に全て、または全て$CO_2$、（例えば、新鮮な補給原料、またはより具体的には、新鮮な補給$CO_2$および／または$CH_4$含有原料中）を含む）を$C_4^+$炭化水素に化学量論的限界まで変換する能力に関係する。入力原料の組成は、$CO_2$を含むプロセスに供給される炭素のほぼ全て、または全てが$C_4^+$炭化水素に変換されるのに適した化学量論を有する原料を生成するように優先的に制御され得る。これにより、軽留分またはその大部分がリサイクルされないプロセスと比較して、プロセスに供給または入力される$CO_2$炭素に基づく液体炭化水素の優れた収率が得られる。例えば、リサイクルを伴う操作の場合、プロセスに供給される$CO_2$炭素の少なくとも約８０％、少なくとも約９０％、または少なくとも約９５％は、液体炭化水素生成物および／または分離され、任意選択で回収された$C_4^+$炭化水素分画中の$C_4^+$炭化水素に変換される。例えば、リサイクルを伴う操作の場合、プロセスに供給される入力炭素の少なくとも約８０％、少なくとも約９０％、または少なくとも約９５％は、液体炭化水素生成物および／または分離され、任意選択で回収された$C_4^+$炭化水素分画中の$C_4^+$炭化水素に変換される。

【００２５】

リサイクルを利用するさらに他の代表的なプロセスでは、分離された$C_4^+$炭化水素の分画の全てまたは一部を改質段階またはＲＷＧＳ段階にリサイクルして、プロセスから出力される回収された$C_4^+$炭化水素の生成物スレートの制御を改善し得る。例えば、プロセスの１つまたは複数の分離された分画は、ナフサ沸点範囲の炭化水素分画を含み得る。このような分画の全てまたは一部を、ナフサ沸点範囲の炭化水素を改質して追加の合成ガスを供給するプロセスの第１段階にリサイクルする場合、プロセスの生成物スレートまたは生成物収率は、これらの炭化水素に富む、それぞれ分離および回収された分画で得られるジェット燃料沸点範囲の炭化水素および／またはディーゼル沸点範囲の炭化水素などの他のタイプの炭化水素の回収にシフトされ得る。このように生成物スレートまたは生成物収率を制御することは、$CH_4$に加えて、多種多様な炭化水素を改質するという点で、改質／ＲＷＧＳ触媒の柔軟性によって可能になる。

【００２６】

全体として、本明細書では、$CO_2$を含む廃ガスを含む望ましくない$CO_2$から液体炭化水素生成物を製造するプロセスについて説明する。場合によっては、$CO_2$が空気から抽出されると、大気中の$CO_2$が炭化水素に戻されるため、炭化水素の燃焼による$CO_2$排出が効果的に逆転する。さらなる環境上の利点は、ガス状原料混合物中に存在する$H_2$が水の電気分解によって生成される実施形態、特に太陽光や風力エネルギー、ＣＣＳによる化石水素、バイオガス化水素、またはメタン熱分解水素などの再生可能なエネルギー源からの電力を使用して生成される実施形態において実現される。本開示の知識を有する当業者には理解できるように、本明細書に記載されたプロセスは、ガソリンやディーゼル燃料などの化石燃料から従来精製されていた液体炭化水素生成物を、大気から除去されたリサイクルされた$CO_2$から作られた再生可能な炭化水素生成物に置き換えることを期待できる。これらのプロセスは同様に、$CO_2$や再生可能な炭化水素（バイオガスに含まれるものや、一般的にバイオマスから得られるもの（例えば、ガス化やバイオマスの水素化熱分解から得られるもの）など）を変換することができる。

【００２７】

本発明に関するこれら及び他の実施形態、態様、及び利点は、以下の詳細な説明から明らかである。

【図面の簡単な説明】

【００２８】

本発明の例示的な実施形態およびその利点のより完全な理解は、液体炭化水素生成物を製造するプロセスのフロー図を提供する添付の図面を考慮した以下の説明を参照することによって得られ、同じ参照番号は同一または類似の特徴を識別するために使用されている。

【図１】２つの反応段階、すなわち改質段階またはＲＷＧＳ段階およびＦＴ合成段階を分

離段階と組み合わせて利用して、$C_4^+$炭化水素を含む液体炭化水素生成物を製造するプロセスの実施形態を示すフロー図を示す。有利なことに、ＦＴ合成段階の下流で分離された未変換のＣＯおよび$H_2$、ならびに$CO_2$および任意選択で軽質炭化水素（例えば、$CH_4$、$C_2H_6$）などの軽留分物質は、リサイクルすることができる。図２の特定の実施形態では、ＦＴ合成段階には、ＦＴ反応器と研磨反応器の両方が含まれる。

【図２】$C_4^+$炭化水素を含む液体炭化水素生成物を製造するプロセスの実施形態を示すフロー図であり、ＦＴ合成段階には、より具体的には、ＦＴ反応器と研磨反応器の両方が含まれ、新鮮な補給$H_2$含有原料の一部は、必要に応じて研磨反応器に直接供給される。この図は、図１に示した軽留分のリサイクルに加えて、ナフサ沸点範囲の炭化水素分画などの分離された$C_4^+$炭化水素分画の少なくとも一部の任意選択のリサイクルも示している。

【図３】ＦＴ合成から回収された液体炭化水素生成物について得られた蒸留曲線を示しており、ガソリン、ジェット燃料、およびディーゼル沸点範囲の炭化水素が区別されている。

【図４】５００時間を超える運転期間にわたって、総炭化水素変換率に関して、逆水性ガスシフト（ＲＷＧＳ）反応を触媒する活性も有する改質触媒の性能を示している。

【図５】図４に示す結果を得るために使用した改質触媒の性能を示しているが、運転期間中に生成された合成ガスの$H_2$：ＣＯモル比に関して示している。

【図６】図４および図５に示す結果を得るために使用された改質触媒の性能を、運転期間中の改質器生成物の組成の観点から示している。　図１および図２は、関連するプロセスと特定の原理を示すものとして理解されるべきである。なお、説明と理解を容易にするために、これらの図は簡略化された概要を示しているが、描かれている要素は必ずしも実際の縮尺どおりに描かれているわけではない。図１および２に示されているプロセスは、本明細書で説明されているいくつかの可能な特徴を示しており、これらの特徴は個別に、または任意選択の組み合わせで実装され得る。つまり、全ての特徴（（例えば、全ての個別の操作およびそれらに関連するプロセスストリームと機器）が、本明細書で説明するさまざまな発明の実施形態の実施に必要または不可欠というわけではなく、つまり、さまざまな特定の特徴が他の特徴とは独立して実装され得ることを理解する必要がある。説明と理解をさらに容易にするために、図１と図２では、ＦＴ合成と組み合わせた改質の実装に関するさまざまな特徴の概要を示す。特定の容器、熱交換器、バルブ、計装、ユーティリティなどの一部の関連機器は、それらの具体的な説明が本発明のさまざまな実施形態の理解または実施に関して必須ではないため、図示されていない。このような装置は、本開示の知識を有する当業者には容易に明らかである。本発明の範囲内の他の実施形態に従って、改質および／または$RWGS$の反応を介して、再生可能燃料などの液体炭化水素生成物を製造する他のプロセスも同様に明らかであり、それらの構成および成分は、特定の処理目的に応じて部分的に決定される。

【発明を実施するための形態】

【００２９】

本明細書では、「重量％」および「モル％」という表現は、それぞれ重量パーセンテージおよびモルパーセンテージを表すために使用される。「重量ｐｐｍ」および「モルｐｐｍ」という表現は、それぞれ重量およびモル分率を表す。理想的な気体の場合、「モル％」と「モルｐｐｍ」はそれぞれ体積パーセントと体積百万分率に相当する。場合によっては、重量パーセンテージで表してもモルパーセンテージで表しても、同じ値に対してパーセンテージ「％」が示されることがある。例えば、（ｉ）液体炭化水素生成物の$C_4^+$炭化水素を形成する原料炭素含有量のパーセンテージ、または（ｉｉ）再生可能炭素または$CO_2$由来の炭素である液体炭化水素生成物の炭素含有量のパーセンテージは、重量パーセンテージで表してもモルパーセンテージで表しても同じ値になる。

【００３０】

本明細書で使用される「実質的に」および「実質的な」という用語は、気体を指す場合には少なくとも９５モル％の程度を指し、液体または固体を指す場合には少なくとも９５

重量％の程度を指す。例えば、「実質的に全て」という語句は、状況に応じて「少なくとも９５モル％」または「少なくとも９５重量％」に置き換えられ得る。参照項目が「実質的に存在しない」または「実質的な不在」場合、これは、参照合計に対して、項目が最大５モル％または最大５重量％の量で存在することを意味すると理解されるべきである。好ましい実施形態では、「実質的に全て」は「全て」に置き換えられ、「実質的に存在しない」は「存在しない」に置き換えられ、「実質的な不在」は「不在」に置き換えられ得る。

【００３１】

「液体炭化水素生成物」という用語は、室温で液体である炭化水素を含む生成物を指す。これらの例としては、４個以上の炭素原子を有する炭化水素、すなわち、本明細書で言及される「$C_4^+$炭化水素」が挙げられる。

【００３２】

「水素源」とは、本明細書に記載され、改質段階、ＲＷＧＳ段階、または改質／ＲＷＧＳ段階で起こる様々な反応に従って水素を生成できる１つまたは複数の化合物を指す。このような化合物の例としては、$CH_4$、$C_2H_6$、$C_3H_8$、および$H_2O$が挙げられ、水素源はこれらの化合物の１つまたは複数を含み得る。特定の実施形態によれば、水素源は、本明細書に記載の乾式改質反応に従って水素を生成する$CH_4$、$C_2H_6$、$C_3H_8$のうちの１つまたは複数を含み得る。特定の実施形態によれば、水素源は、本明細書に記載の水蒸気改質反応に従って水素を生成する$CH_4$、$C_2H_6$、$C_3H_8$のうちの１つまたは複数を含み得る。例えば、本明細書に記載のいずれの実施形態に関しても、「水素源」は$CH_4$を指し得、水素源の量（例えば、濃度）はメタンのみを指し得る。あるいは、「水素源」は$CH_4$と$C_2H_6$の組み合わせを指し得、水素源の量（例えば、濃度）はメタンとエタンの合計量を指し得る。あるいは、「水素源」は$CH_4$、$C_2H_6$、および$C_3H_8$の組み合わせを指し得、水素源の量（例えば、濃度）はメタン、エタン、およびプロパンの合計量を指し得る。あるいは、「水素源」は、$CH_4$、$C_2H_6$、$C_3H_8$、および$_2$の組み合わせを指し得、水素源の量（例えば、濃度）は、メタン、エタン、プロパン、および水（例えば、蒸気の形態）の合計量を指し得る。

【００３３】

「ナフサ沸点範囲の炭化水素」という用語は、「ガソリン沸点範囲の炭化水素」と同義であり、この用語に置き換えられることもあるが、$C_5$炭化水素の初期（「フロントエンド」）蒸留温度特性内の沸点を有する炭化水素を含む炭化水素分画を指し、例えば、約３０℃（８６°Ｆ）～約４０℃（１０４°Ｆ）で、代表値は３５℃（９５°Ｆ）であり、終点蒸留温度は一般に約１３０℃（２６６°Ｆ）から約１６９℃（３３６°Ｆ）、典型的には約１４１℃（２８６°Ｆ）から約１６３℃（３２５°Ｆ）で、代表値は１５５℃（３１１°Ｆ）である。「ジェット燃料沸点範囲の炭化水素」および「ディーゼル沸点範囲の炭化水素」という用語は、前端蒸留温度範囲内の沸点が約１３５℃（２７５°Ｆ）～約１７５℃（３４７°Ｆ）であり、代表的な値は１５５℃（３１１°Ｆ）である炭化水素を含む炭化水素分画を指す。ジェット燃料沸点範囲の炭化水素の蒸留終点温度は、一般に約２７５℃（５２７°Ｆ）～約３００℃（５７２°Ｆ）で、代表的な値は２８５℃（５４５°Ｆ）であり、一方、ディーゼル燃料沸点範囲の炭化水素の蒸留終点温度は、一般に約３００℃（５７２°Ｆ）～約４００℃（７５２°Ｆ）で、代表的な値は３７０℃（６９８°Ｆ）である。これらの沸点温度は、石油由来のガソリン、ジェット燃料、およびディーゼル沸点範囲の各分率の特徴でもあり、ＡＳＴＭＤ８６に従って測定し得、終点は９５％回収値である。いくつかの実施形態によれば、（ｉ）ナフサ沸点範囲の炭化水素、（ｉｉ）ジェット燃料沸点範囲の炭化水素、および（ｉｉｉ）ディーゼル沸点範囲の炭化水素を特徴付ける目的で、これらはそれぞれ、標準沸点が（ｉ）３５℃（９５°Ｆ）～１３５℃（２７５°Ｆ）の間、（ｉｉ）１３５℃（２７５°Ｆ）～３００℃（５７２°Ｆ）の間、および（ｉｉｉ）３００℃（５７２°Ｆ）～４００℃（７５２°Ｆ）の間である炭化水素を含む炭化水素分画とみなし得る。このような分画は、例えば、本明細書に記載されたプロセスから得られた液体炭化水素生成物の分画（例えば、$H_2$／$CO_2$に富む分画または炭化水

素／$CO_2$に富む分画からの分離後）から容易に確認し得る。

【００３４】

本明細書に記載の代表的なプロセスでは、第１段階または初期段階は、改質反応と逆水性ガスシフト（ＲＷＧＳ）反応の両方がある程度発生することを示すために、「改質／ＲＷＧＳ段階」と呼ばれ得る。当該技術分野で理解されるように、また本開示の文脈において、改質とは、$CH_4$および／または場合によっては他の炭化水素（例えば、上記のように水素源に寄与する炭化水素、例えば$C_2H_6$および／または$C_3H_8$）と酸化剤との反応を指し、$H_2$および$CO$（合成ガス）が生成し、酸化剤は好ましくは$CO_2$を含むが、場合によっては$CO_2$、$H_2O$、および$O_2$のいずれか１つまたは複数を含む。ＲＷＧＳ反応は、当該技術分野では以下のように理解されている。

【００３５】

$$H_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO$$

より広い実施形態では、第１段階または初期段階は「改質段階」であり得、この段階では、上記のように$CH_4$および／または場合によっては他の炭化水素の改質が起こるが、ＲＷＧＳ反応は必ずしも起こらない。他のより広い実施形態では、第１段階または初期段階は「ＲＷＧＳ段階」であ得、この段階では、ＲＷＧＳ反応は上記のように起こるが、$CH_4$および／または場合によっては他の炭化水素の改質は必ずしも起こらない。例えば、$CH_4$と$_2$を含むガス状原料混合物の場合、第１段階は、これらの成分が反応して合成ガスを生成する改質段階であり得る。しかしながら、典型的には、反応混合物中に存在する合成ガス中の少なくとも一部の$H_2$は、ＲＷＧＳ反応に従って、反応混合物中に存在する$CO_2$と反応し、その結果、改質段階は、より具体的には「改質／ＲＷＧＳ段階」として特徴付けられ得る。$H_2$と$CO_2$を含むガス状原料混合物の場合、第１段階は、これらの成分が上記のように反応するＲＷＧＳ段階であり得る。したがって、$CO_2$とともに、$CH_4$（および／または$C_2H_6$および／または$C_3H_8$などの他の炭化水素）または$H_2$のいずれかを含むガス状原料混合物の場合、第１段階または初期段階は、改質段階またはＲＷＧＳ段階のいずれかになり得る。$CH_4$（および／または$C_2H_6$および／または$C_3H_8$などの他の炭化水素）と$CO_2$（例えば、$CH_4$、$CO_2$、および$H_2$を含む）を含むガス状原料混合物の場合、第１段階または初期段階は、変質／ＲＷＧＳ段階であり得る。

ガス状原料混合物

【００３６】

$C_4^+$炭化水素を含む液体炭化水素生成物を製造するための例示的なプロセスは、（ａ）改質段階またはＲＷＧＳ段階で、ガス状原料混合物を改質／ＲＷＧＳ触媒と接触させて、$H_2$／$CO$混合物を含む合成ガス中間体を生成すること、および（ｂ）少なくとも部分的にフィッシャー・トロプシュ（ＦＴ）合成を介して、合成ガス中間体を液体炭化水素生成物に変換するステップを含む。代表的なガス状原料混合物は、主に（ｉ）$H_2$および$CO_2$、または（ｉｉ）水素源および$CO_2$を含み、用語「主に」は、これらのガス状原料混合物が、（ｉ）$H_2$および$CO_2$の合計量が少なくとも５０モル％、または（ｉｉ）水素源（例えば、これは上記の１つまたは複数の化合物を含み得る）および$CO_2$の合計量が少なくとも５０モル％であることを指す。より具体的な実施形態では、ガス状原料混合物は、（ｉ）$H_2$および$CO_2$を少なくとも７５モル％、少なくとも約９０モル％、または少なくとも約９５モル％の合計量で含むか、または（ｉｉ）水素源および$CO_2$を少なくとも７５モル％、少なくとも約９０モル％、または少なくとも約９５モル％の合計量で含む。他の実施形態によれば、代表的なガス状原料混合物は、$CH_4$、$CO_2$、および$H_2$を、少なくとも５０モル％、少なくとも約７５モル％、少なくとも約９０モル％、または少なくとも約９５モル％の合計量で含み得る。他の実施形態によれば、代表的なガス状原料混合物は、少なくとも５０モル％、少なくとも約７５モル％、少なくとも約９０モル％、または少なくとも約９５モル％の合計量の$CO$、$CO_2$、および$H_2$を含み得る。あるいは、本明細書に記載されたいずれかの特徴と組み合わせて、代表的なガス状原料混合物は、他の成分をほとんどまたは全く含まない場合がある。例えば、主に（ｉ）$H_2$およ

びＣＯ$_2$を含むガス状原料混合物の場合、このようなガス状原料混合物は、約２５モル％未満、約１０モル％未満、約５モル％未満、または約１モル％未満の量の水素源（例えば、ＣＨ$_4$を含み、任意選択でＣ$_2$Ｈ$_6$および／またはＣ$_3$Ｈ$_8$などの他の炭化水素と組み合わせて含み得る）を含み得る。主に（ｉｉ）水素源（例えば、これは上記の１つまたは複数の化合物を含み得る）およびＣＯ$_2$を含むガス混合物の場合、そのようなガス状原料混合物は、約２５モル％未満、約１０モル％未満、約５モル％未満、または約１モル％未満の量のＨ$_2$を含み得る。主に（ｉ）Ｈ$_2$、ＣＯ$_2$およびＣＯを含むガス状原料混合物の場合、このようなガス状原料混合物は、約２５モル％未満、約１０モル％未満、約５モル％未満、または約１モル％未満の量の水素源（例えば、ＣＨ$_4$を含み、任意選択でＣ$_2$Ｈ$_6$および／またはＣ$_3$Ｈ$_8$などの他の炭化水素と組み合わせて含み得る）を含み得る。本明細書に記載のガス状原料混合物は、ＣＯ$_2$以外の酸素含有成分、例えばＣＯ、Ｈ$_2$Ｏ、およびＯ$_2$のうちの１つまたは複数を、それぞれ（個別に）または合計量で、約３５モル％未満、約１５モル％未満、約１０モル％未満、約５モル％未満、または約１モル％未満で含み得る。このような場合、ＣＯ$_2$以外の酸化剤の存在または不在が限られているため、改質段階または改質／ＲＷＧＳ段階で発生するＣＨ$_4$の改質は、実質的にまたは完全に乾式改質になり得、および／または実質的にまたは完全に部分酸化を伴わない可能性がある。

【００３７】

ガス状原料混合物が主に（ｉｉ）水素源（例えば、ＣＨ$_4$単独、または任意選択でＣ$_2$Ｈ$_6$および／またはＣ$_3$Ｈ$_8$などの他の炭化水素との組み合わせ）およびＣＯ$_2$を含む場合、ステップ（ａ）は、上記のように、改質段階、および任意選択で改質／ＲＷＧＳ段階であり得、それによれば、いずれの場合も、合成ガス中間体のＨ$_2$／ＣＯ混合物中のＨ$_2$およびＣＯは、ＣＨ$_4$とＣＯ$_2$の反応から生成され得る。主に（ｉ）Ｈ$_2$およびＣＯ$_2$を含むガス状原料混合物の場合、ステップ（ａ）は、上記のようにＲＷＧＳ段階、および任意選択で改質／ＲＷＧＳ段階であり得る。ステップ（ａ）がＲＷＧＳ段階である場合、合成ガス中間体のＨ$_2$混合物中のＨ$_2$／ＣＯは、上記のようにＨ$_2$とＣＯ$_2$のＲＷＧＳ反応において未反応であるか、または平衡量を表すＨ$_2$であり得るが、このＨ$_2$／ＣＯ混合物中のＣＯは、ＲＷＧＳ反応で生成されたＣＯであるか、または未反応のＣＯであり得る。ステップ（ａ）が改質／ＲＷＧＳ段階である場合、主に（ｉ）Ｈ$_2$およびＣＯ$_2$を含むガス状原料混合物は、さらにＣＨ$_4$を含み、任意選択でＣ$_2$Ｈ$_6$および／またはＣ$_3$Ｈ$_8$などの他の炭化水素と組み合わせて含み得る。したがって、合成ガス中間体のＨ$_2$／ＣＯ混合物中のＨ$_2$およびＣＯは、ＣＨ$_4$（任意選択でＣ$_2$Ｈ$_6$および／またはＣ$_3$Ｈ$_8$などの他の炭化水素と組み合わせて）とＣＯ$_2$の反応から生成され得る。さらに、ガス状原料混合物がＣＨ$_4$（任意選択でＣ$_2$Ｈ$_6$および／またはＣ$_3$Ｈ$_8$などの他の炭化水素と組み合わせて）を含み、Ｈ$_2$が改質によって生成されるかどうかにかかわらず、合成ガス中間体のＨ$_2$／ＣＯ混合物中のＨ$_2$およびＣＯは、ＲＷＧＳ反応における平衡量を表し得ることも理解できる。ガス状原料混合物がＣＨ$_4$（任意選択でＣ$_2$Ｈ$_6$および／またはＣ$_3$Ｈ$_8$などの他の炭化水素と組み合わせて）を含む特定の実施形態では、合成ガス中間体のＨ$_2$／ＣＯ混合物中のＨ$_2$およびＣＯは、改質反応とＲＷＧＳ反応の組み合わせにおける平衡量を表し得る。改質段階または改質／ＲＷＧＳ段階で、ＣＨ$_4$（任意選択でＣ$_2$Ｈ$_6$および／またはＣ$_3$Ｈ$_8$などの他の炭化水素と組み合わせて）およびＣＯ$_2$が上記の乾式改質反応に従って反応する限り、ＣＨ$_4$（任意選択でＣ$_2$Ｈ$_6$および／またはＣ$_3$Ｈ$_8$などの他の炭化水素と組み合わせて）と他の酸化剤Ｈ$_2$ＯおよびＯ$_2$の１つまたは両方との反応によって、合成ガス中間体のＨ２／ＣＯ混合物中にＨ$_2$および／またはＨ$_2$／ＣＯも生成され得る。例えば、これらの他の酸化剤もガス供給混合物中に存在し得、あるいは、ＲＷＧＳ反応の生成物としてＨ$_2$Ｏが反応混合物中に存在し得る（ガス供給混合物中に必ずしも存在するとは限らない）。

【００３８】

ガス状原料混合物、または少なくともこの混合物中に存在する化合物（例えば、ＣＯ$_2$、ＣＨ$_4$、および／またはＨ$_2$）は、さまざまな供給源から得られ得る。有利なことに、

このような発生源には、経済的価値がほとんどないか全くないと見なされる廃ガス、または経済的価値がほとんどないか全くないと見なされる廃棄物に由来するガスが含まれ、そうでなければ大気中の$CO_2$レベルに寄与し得る。例えば、ガス状原料混合物は、鉄鋼製造プロセスまたは非鉄生成物製造プロセスから得られる産業プロセス廃ガスであるか、またはそれを含み得る。ガス状原料混合物の全てまたは一部が得られるその他のプロセスには、石油精製プロセス（例えば、製油所の排ガスを生成するプロセス）、再生可能炭化水素燃料（バイオ燃料）製造プロセス（例えば、熱分解プロセス、例えば水素化熱分解プロセス、または脂肪酸／トリグリセリド水素化変換プロセス）、バイオマスおよび石炭（例えば、リグノセルロースおよび木炭）ガス化プロセス、電力製造プロセス、カーボンブラック製造プロセス、アンモニア製造プロセス、その他の化学薬品（例えば、メタノール）製造プロセス、およびコークス製造プロセスが含まれる。場合によっては、ガス状原料混合物は、（ｉ）メタンを含む坑口ガス、または（ｉｉ）二酸化炭素の電気化学的還元のガス状生成物であるか、またはこれらを含み得る。

【００３９】

いくつかの実施形態によれば、ガス状原料混合物は、直接空気回収（ＤＡＣ）から得られた$CO_2$（すなわち、大気から抽出された$CO_2$）を含み得る。代替的に、または組み合わせて、ガス状原料混合物は、再生可能電力（例えば、風力または太陽エネルギーから生成される）の使用などによる水の電気分解から得られる$H_2$を含み得る。例えば、ガス状原料混合物は、$CO_2$および$H_2$（例えば、上記のような組み合わせ量）を含み、$CO_2$の全てまたは実質的に全てが直接空気捕捉から得られ、および／または$H_2$の全てまたは実質的に全てが電気分解水素（すなわち、水の電気分解から得られる水素）である。あるいは、このような水素は、炭素回収・貯留（ＣＣＳ）による化石水素、バイオガス化水素、またはメタン熱分解水素であり得る。

【００４０】

特に興味深いガス状原料混合物はバイオガスであり、これにはバイオ廃棄物の嫌気性細菌消化産物と埋立地ガスが含まれると理解されている。典型的には、バイオガスは、約３５モル％～約９０モル％（例えば、約４０モル％～約８０モル％または約５０モル％～約７５モル％）の量のメタンと、約１０モル％～約６０モル％（例えば、約１５モル％～約５５モル％または約２５モル％～約５０モル％）の量の$CO_2$を含む。$N_2$、$H_2$、$H_2S$、および$O_2$の各ガスは、微量（例えば、合計量が２０モル％未満、または１０モル％未満）で存在し得る。したがって、いくつかの実施形態では、ガス状原料混合物はバイオガスであるか、またはバイオガスを含み得る。

【００４１】

対象となる別のガス状原料混合物は、約６５モル％～約９８モル％（例えば、約７０モル％～約９５モル％、または約７５モル％～約９０モル％）の量のメタンと、約３モル％～約３５モル％（（例えば、約５モル％～約３０モル％、または約１０モル％～約２５モル％）の量の$CO_2$とを含む天然ガスである。他の炭化水素（例えば、エタン、プロパン）や窒素も微量に存在し得る。特に興味深いのは、既知のプロセスを使用しても経済的なプロセスで合成ガス中間体に変換することが困難な、残留天然ガスである。したがって、いくつかの実施形態では、ガス状原料混合物は、例えば、少なくとも約１０モル％、または少なくとも約２５モル％などの比較的高い量の$CO_2$を含む天然ガスであるか、または天然ガスを含み得る。

【００４２】

さらに興味深いガス状原料混合物は、例えば、上記のように、水蒸気メタン改質（ＳＭＲ）を含む水素製造プロセスから得られる水素が減少したＰＳＡテールガスである。この混合物は、（ｉ）約５モル％～約４５モル％（例えば、約１０モル％～約３５モル％または約１５モル％～約２５モル％）の量のメタン、（ｉｉ）約２０モル％～約７５モル％（例えば、約２５モル％～約７０モル％または約３５モル％～約６０モル％）の量の$CO_2$、および（ｉｉｉ）$H_2$約１０モル％～約４５モル％（例えば、約１５モル％～約４０モル％または約２０モル％～約３５モル％）の量のＨ２を含む。このストリームの残りは主

に水蒸気および／またはＣＯを含み得る。したがって、いくつかの実施形態では、ガス状原料混合物は、水素が減少したＰＳＡテールガスであるか、またはそれを含み得る。

【００４３】

さらに興味深いガス状原料混合物は、水素製造プロセスと統合された生物学的（細菌）発酵からのガス流出物である。このような統合発酵プロセスは、例えば、米国出願第９，６０５，２８６号、米国出願第９，１４５，３００号、米国出願第２０１３／０２１００９６号、および米国出願第２０１４／００２８５９８号に記載されている。このようなガス状流出物は、（ｉ）約５モル％～約５５モル％（例えば、約５モル％～約４５モル％または約１０モル％～約４０モル％）の量のメタン、（ｉｉ）約５モル％～約７５モル％（例えば、約５モル％～約６０モル％または約１０モル％～約５０モル％）の量の$CO_2$、および（ｉｉｉ）約５モル％～約４０モル％（例えば、約５モル％～約３０モル％または約１０モル％～約２５モル％）の$H_2$を含み得る。このストリームの残りは主に水蒸気および／またはＣＯを含み得る。したがって、いくつかの実施形態では、ガス状原料混合物は、発酵からのそのようなガス状流出物であるか、またはそれを含み得る。

【００４４】

さらに興味深いガス状原料混合物は、バイオマスガス化からのガス状流出物であり、必要に応じて追加の$H_2$が補充される。このようなガス状流出物は、（ｉ）約０モル％～約１５モル％（例えば、約０モル％～約１０モル％または約０モル％～約５モル％）の量のメタン、（ｉｉ）約０モル％～約６０モル％（例えば、約５モル％～約５０モル％または約１５モル％～約４５モル％）の量の$CO_2$、および（ｉｉｉ）約５モル％～約４０モル％（例えば、約５モル％～約３０モル％、約１０モル％、または約１０モル％～約２５モル％の量の$H_2$を含み得る。このストリームの残りは主に水蒸気および／またはＣＯで構成され得る。したがって、いくつかの実施形態では、ガス状原料混合物は、バイオマスガス化からのガス状流出物であり得るか、またはそのような流出物を含み得、必要に応じて追加の$H_2$が補充され得る。

【００４５】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載のガス状原料混合物の組成は、改質段階またはＲＷＧＳ段階で使用される反応器に別々に供給される２つ以上のストリームの組み合わせ組成を表すものであり得る。別々のストリームは、例えば、リサイクルストリームまたは１種のストリーム、またはガス状原料混合物に対して１種のストリーム（例えば、$CH_4$に富むストリーム）を含み得る。リサイクルが利用される特定の実施形態では、ガス状原料混合物は、本明細書に記載のように、（Ａ）新鮮な補給原料と（Ｂ）（ｉ）$H_2$および$CO_2$または（ｉｉ）水素源および$CO_2$に富む分画との組み合わせとして、そのような反応器または反応段階に提供され得る。つまり、ガス状原料混合物は（Ａ）および（Ｂ）を含み得、その結果、本明細書に記載の「ガス状原料混合物」に関連する特定の実施形態によれば、新鮮な補給原料は、そのようなガス状原料混合物の一部であり得る。したがって、ガス状原料混合物の成分は、（Ａ）全体のプロセスへの入力として機能する新鮮なガス状原料混合物成分と、（Ｂ）リサイクルガス状原料混合物成分と、を含み得る。（Ａ）の特定の例としては、新鮮な補給$CO_2$および／または$CH_4$含有原料と、新鮮な補給$H_2$含有原料があり、前者にはＤＡＣから得られる$CO_2$、バイオマスの燃焼またはバイオマスのガス化に関連する排気が含まれ、後者には電気分解水素、炭素回収・隔離（ＣＣＳ）による化石水素、バイオガス化水素、またはメタン熱分解水素である$H_2$が含まれ得る。例示的な新鮮な補給$CO_2$および／または$CH_4$含有原料には、生物起源源などからの持続可能な炭素が含まれており、したがって、ＤＡＣから得られた（ａ）$CO_2$、バイオガスから得られた（ｂ）$CO_2$および／または$CH_4$、および／または（ｃ）バイオマスガス化から得られた$CO_2$、ＣＯ、および／または$CH_4$が含まれ得る。（Ｂ）の特定の例としては、（ｉ）$H_2$および$CO_2$または（ｉｉ）水素源および$CO_2$に富む分画、ならびに炭化水素リサイクル、すなわち、ナフサ沸点範囲の炭化水素に富む分画などの$C_4^+$炭化水素に富む分離された分画の少なくとも一部のリサイクルが含まれる。

【００４６】

ガス混合物の成分（Ａ）および（Ｂ）が、改質段階またはＲＷＧＳ段階で使用される反応器の前（上流）で結合されるか、またはそうでなければ別々の流れでこの反応器に直接添加され得る限り、「ガス状原料混合物」は、特定の実施形態では、この反応器内で形成される組成物（例えば、インサイチュで、反応器入口などで）または少なくとも成分（Ａ）および（Ｂ）を組み合わせることによって表される組成物を指し得ることが理解できる。ガス状原料混合物の様々な新鮮およびリサイクル成分に関して、またそのような成分の様々な可能な組み合わせを考慮すると、一般に、改質段階またはＲＷＧＳ段階で使用される反応器に供給されるガス状原料混合物は、$CO_2$、ＣＯ、$H_2$、および軽留分（例えば、$CH_4$、および任意選択で$C_2H_6$および$C_3H_8$などの他の軽質炭化水素）を含み、必要に応じて補助的な$H_2O$（蒸気）が追加され、ＳＭＲを促進し、合成ガス中間体の$H_2$：ＣＯモル比を調整し得る。（Ａ）新鮮なガス状原料混合物成分は、$CO_2$および$H_2$と組み合わせて軽質炭化水素（例えば、主に$CH_4$）を含み得、また、ＲＷＧＳ反応および／または（Ｂ）リサイクルガス状原料混合物成分のために、ガス状原料混合物に$H_2O$（蒸気）も存在し得る限り、プロセスの第１段階で使用される改質／ＲＷＧＳ反応器は、$H_2$／ＣＯ混合物を含む合成ガス中間体を生成するために、必要に応じて、（ｉ）乾式改質、（ｉｉ）蒸気改質、および（ｉｉｉ）ＲＷＧＳの反応を実行するために使用される限り、「トリコンバーティング」反応器と見なされ得る。

【００４７】

（ｉ）$H_2$および$CO_2$に富む分画、または（ｉｉ）水素源および$CO_2$に富む分画という説明は、代替実施形態によれば、図１および図２への参照を含む以下のさらなる開示と一致して、より具体的には、そのような分画（ｉ）または（ｉｉ）の「一部」、例えばこの分画のリサイクル部分、またはそのようなリサイクル部分の一部を指し得る。例えば、パージストリーム、サンプリングストリームなどは、（ｉ）$H_2$および$CO_2$、または（ｉｉ）水素源および$CO_2$に富むＦＴ合成流出物の分画から除去され、そのような分画（ｉ）または（ｉｉ）のリサイクル部分のみがプロセス、例えば第１段階（例えば、改質段階、例えば改質／ＲＷＧＳ段階、またはＲＷＧＳ段階）および／またはＦＴ合成段階に戻され、任意選択で、分画（ｉ）または（ｉｉ）のそのようなリサイクル部分の異なる部分が、異なる段階にルーティングされる。同様に、$C_4^+$炭化水素に富む分離された分画のリサイクルなどの炭化水素リサイクルのあらゆる説明は、より具体的にはそのような分画の一部を指し得る。上記の説明、およびリサイクル操作に関する本明細書のさらなる説明を考慮すると、ガス状原料混合物は、新鮮な補給原料を、任意選択で、ＦＴ合成流出物から分離された（ｉ）$H_2$および$CO_2$に富む分画、または（ｉｉ）水素源および$CO_2$に富む分画（またはそのような分画（ｉ）または（ｉｉ）の一部）のリサイクル部分と組み合わせて、および／または任意選択で炭化水素リサイクルと組み合わせて含み得る。

【００４８】

上記の説明によれば、いくつかの実施形態では、本明細書に記載のガス状原料混合物の組成は、改質段階またはＲＷＧＳ段階で使用される反応器に別々に供給される、または入力される２つ以上のストリームの組み合わせた組成を表し得る。別々のストリームは、例えば、新鮮な原料ストリームおよび／またはリサイクルストリーム（例えば、新鮮な補給原料ストリームおよび／または（Ａ）本明細書に記載の分画（ｉ）または（ｉｉ）、またはそのような分画のリサイクル部分および／または（Ｂ）炭化水素リサイクル）、または１つの成分のストリーム、またはガス状原料混合物に対して１つの成分に富むストリーム（例えば、$CH_4$に富むストリーム）が含まれ得る。ガス状原料混合物に関して上記で説明した組成特徴のいずれも、代替実施形態によれば、例えばリサイクル操作の場合のように、改質段階またはＲＷＧＳ段階で使用される反応器に供給される、または入力されるガス状原料混合物の一部であり得る新鮮な補給原料に適用され得る。

改質／ＲＷＧＳ触媒

【００４９】

上記のように、本発明に関連する重要な態様は、本明細書に記載の触媒が、炭化水素（例えば、$CH_4$、$C_2H_6$、および／または$C_3H_8$）の改質（乾式改質を含む）および

ＲＷＧＳ反応の両方を、上記のように特定のガス状原料混合物の組成および使用される特定の改質／ＲＷＧＳ条件に応じてさまざまな程度に触媒し得るという発見である。これにより、改質反応やＲＷＧＳ反応を使用して合成ガス中間体に処理できるガス状原料混合物の組成に関して、かなりの柔軟性が得られる。本明細書で使用される用語「改質／ＲＷＧＳ触媒」は、プロセスの初期段階（そのような段階が改質段階またはＲＷＧＳ段階として特徴付けられ得るかどうかに関係なく）で改質を触媒するための少なくともいくらかの活性および／またはＲＷＧＳを触媒するための少なくともいくらかの活性を有する触媒を指す。好ましい実施形態では、このような触媒は、使用されるガス状原料混合物および条件を考慮すると、改質／ＲＷＧＳ段階で、両方の反応を少なくともある程度触媒する。

【００５０】

代表的な実施形態は、改質段階またはＲＷＧＳ段階において、本明細書に記載のガス状原料混合物を改質／ＲＷＧＳ触媒と接触させることを含む。この接触はバッチ式で行われ得るが、好ましくは連続的に行われ、この段階で用いられる改質／ＲＷＧＳ触媒（例えば、この触媒が反応器内の触媒床容積内に配置されるように）を含む１つまたは複数の反応器（好ましくは単一の反応器）へのガス状原料混合物の連続流によって行われる。したがって、改質段階またはＲＷＧＳ段階には、同様に、$H_2$／ＣＯ混合物を含む合成ガス中間体を反応器（複数可）から連続的に取り出すことが含まれ得、すなわち、中間生成物は$H_2$とＣＯの両方が含まれ得、そのような$H_2$およびＣＯは、未反応ガス（ガス状原料混合物中に存在する）であるか、または上記の改質および／またはＲＷＧＳ反応から生成され得る。

【００５１】

本明細書に記載の触媒は、従来の改質触媒と比較して、特に、$C_2^+$オレフィン性炭化水素および／または$H_2S$またはその他の硫黄含有成分（例えば、メルカプタン）などのガス状原料混合物中に存在し得る特定の成分に対する耐性の点で、いくつかの重要な利点を示す。このような特性により、従来のプロセスの重要な前処理要件が軽減され、それによって、比較的小規模な操作規模であっても、そのような成分を高濃度で含む一般的なプロセスストリームから合成ガス中間体を経済的に製造するという点で柔軟性が向上する。いくつかの実施形態では、本明細書に記載のガス状原料混合物はいずれも、$CO_2$、$CH_4$、および／または$H_2$に加えて、ｏエチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、および／または$C_2^+$オレフィン炭化水素などの１つまたは複数の$C_6^+$オレフィン炭化水素を含み得る。一実施形態では、ガス状原料混合物は、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される１つまたは複数の$C_2^+$オレフィン性炭化水素を含み得る。これらのオレフィン系炭化水素のいずれか、またはオレフィン系炭化水素の組み合わせは、例えば、少なくとも約０．３モル％（例えば、約０．３モル％～約１５モル％）、例えば少なくとも約１モル％（例えば、約１モル％～約１０モル％）の量、または合計（組み合わせ）量で存在し得る。一般に、$CH_4$以外の炭化水素の１つまたは複数は、ガス状原料混合物中に、少なくとも約３モル％（例えば、約３モル％～約４５モル％）、例えば少なくとも約５モル％（例えば、約５モル％～約３０モル％）の量、または合計（組み合わせ）量で存在し得る。硫黄耐性の点では、本明細書に記載の改質／ＲＷＧＳ触媒は、その供給源に応じて$H_2S$またはその他の硫黄含有成分の形で硫黄を含み得る天然ガスを含む、または天然ガスから誘導されるものなどの硫黄含有ガス状原料混合物を処理する能力に関連するさらなる利点を提供する。一般に、ガス状原料混合物は、少なくとも約１モルｐｐｍ（例えば、約１モルｐｐｍ～約１モル％）の総硫黄（例えば、$H_2S$および／または他の硫黄含有成分として存在する）、例えば少なくとも約３モルｐｐｍ（例えば、約３モルｐｐｍ～約５０００モルｐｐｍ）の総硫黄、少なくとも約１０モルｐｐｍ（例えば、約１０モルｐｐｍ～約１０００モルｐｐｍ）の総硫黄、または少なくとも約１００モルｐｐｍ（例えば約１００モルｐｐｍ～約１０００モルｐｐｍ）総硫黄を含み得る。

【００５２】

本明細書に記載の改質／ＲＷＧＳ触媒の安定性の向上、特に本明細書に記載のように一

般に触媒の不活性化を促進する非$CH_4$炭化水素および／または硫黄含有成分を含むガス状原料混合物に関する安定性の向上は、少なくとも部分的には、より低い動作温度（反応器または触媒床）で現れるその高い活性に起因し得る。これにより、触媒表面でのコークの形成と堆積の速度が低下し、安定した運転が延長される。本明細書に記載の改質／ＲＷＧＳ触媒は、改質／ＲＷＧＳ条件として比較的低い動作温度（または平均触媒床温度）で、所定のまたは目標とするレベルの性能（例えば、$CH_4$変換に関して）を達成できることから、このような触媒は「クール」改質触媒とも呼ばれ、関連するプロセスは「クール」改質プロセスとも呼ばれ得る。

【００５３】

本明細書に記載の改質および／またはＲＷＧＳ反応を触媒するのに適した代表的な改質／ＲＷＧＳ触媒は、固体担体上に、貴金属、場合によっては２つ、または２つを超える貴金属を含む。固体担体は、酸化セリウム、または、より具体的には、適切な量（例えば、約５重量％～約３５重量％）の適切な結合剤（例えば、アルミナ）と組み合わせた酸化セリウムを含み、機械的強度を付与する。

【００５４】

「固体担体上」という語句は、活性金属（複数可）が担体表面上および／または担体の多孔質内部構造内にある触媒を包含することを意図している。固体担体は好ましくは金属酸化物を含み、特にセリウム酸化物が興味深い。酸化セリウムは、固体担体の重量に基づいて、少なくとも約６０重量％、好ましくは（例えば、固体担体中の金属酸化物（複数可）の総量に対して）少なくとも約７５重量％の量（複数可）で存在し得る。酸化物形態であるか否かに関わらず、セリウムは、触媒の約３０重量％～約８０重量％、好ましくは約４０重量％～約６５重量％の量で存在し得る。固体担体は、セリウム酸化物の全てまたは実質的に全て（例えば、約９５重量％を超える）を含み得、あるいは、セリウム酸化物と結合剤として機能する第２金属酸化物（例えば、酸化アルミニウム）との合計量の全てまたは実質的に全て（例えば、約９５重量％を超える）を含み得る。特定の実施形態によれば、改質／ＲＷＧＳ触媒は、上記の量（例えば、少なくとも約６０重量％）の酸化セリウムを含む固体担体上にＰｔなどの貴金属を含み、酸化アルミニウムが固体担体の残余の全てまたは実質的に全てを占め（例えば、酸化セリウムおよび酸化アルミニウムは、固体担体の少なくとも約９５重量％の合計量で存在し）、この量の酸化アルミニウムは、固体担体上に堆積された金属（例えば、Ｐｔ）を除いて、改質／ＲＷＧＳ触媒の残余の全てまたは実質的に全てに相当し得る。代表的な固体担体は、少なくとも約７０重量％、または少なくとも約７５重量％の酸化セリウムを含み得、少なくとも約１０重量％、または少なくとも約１５重量％の酸化アルミニウムを含み、固体担体の後者の成分は、機械的強度を付加する比較的非酸性の金属酸化物である。

【００５５】

固体担体には、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化鉄、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化タングステン、酸化ストロンチウムなど、酸化セリウム以外の金属酸化物の１つまたは複数が、個々の量で独立して存在してもよいし、あるいは、そのような他の金属酸化物が２種以上ある場合には組み合わせた量で存在してもよく、その量は、固体担体の約５０重量％未満、約３０重量％未満、約１０重量％未満、または約５重量％未満などの少量に相当する。好ましくは、固体担体には、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化鉄、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化タングステン、および酸化ストロンチウムの１つまたは複数が実質的に存在しない。例えば、これらの金属酸化物は、固体担体の約３重量％未満、約０．５重量％未満、または約０．１重量％未満の量で、独立して個々の量で存在してもよいし、または２つ以上のそのような他の金属酸化物の場合には組み合わせた量で存在してもよい。例示目的のために、特定の実施形態では、（ｉ）酸化ケイ素（シリカ）が固体担体の約０．５重量％未満の量で存在してもよいし、（ｉｉ）酸化ニッケルが固体担体の約０．５重量％未満の量で存在してもよいし、または（ｉｉｉ）酸化ケイ素および酸化ニッケルが固体担体の約０

．５重量％未満の合計量で存在してもよい。他の実施形態では、固体担体は、アルミニウム酸化物を含む他の金属酸化物の１つまたは複数を、個々の量で独立して含むか、または、他の金属酸化物の２つ以上である場合は組み合わせた量で含み、固体担体の約５０重量％超、約７０重量％超、または約９０重量％超などの主要な部分を占める。このような場合、固体担体は、固体担体の約５０重量％未満、約３０重量％未満、または約１０重量％未満などの少量を表す量の酸化セリウムを任意選択で含み得る。このような少量の酸化セリウムは、固体担体の、１つまたは複数のこのような他の金属酸化物によって表されない残余の全てまたは実質的に全てを表すこともできる。

【００５６】

特定の実施形態によれば、固体担体は、酸化セリウムに加えて、酸化セリウムの結合剤として機能する第２金属酸化物を含み得る。このような第２金属酸化物は、上記の他の金属酸化物、すなわち、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化鉄、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化タングステン、および酸化ストロンチウムの群から選択され得る。このような第２金属酸化物は、固体担体に対して、一般に約１重量％～約４５重量％、典型的には約５重量％～約３５重量％、多くの場合は約１０重量％～約２５重量％の量で存在し得る。好ましくは、固体担体は、固体担体の一般に少なくとも約８５重量％、典型的には少なくとも約９５重量％、多くの場合少なくとも約９９重量％の合計量の酸化セリウムと第二の金属酸化物を含む。固体担体は、改質／ＲＷＧＳ触媒の通常少なくとも約８５重量％、典型的には少なくとも約９２重量％、多くの場合少なくとも約９５重量％の合計量の酸化セリウムと第二の金属酸化物とを含み得る。酸化セリウムのバインダーとして作用する好ましい第２金属酸化物は、酸化アルミニウムである。

【００５７】

固体担体（例えば、主に酸化セリウムを含む）およびその結果としての改質／ＲＷＧＳ触媒の好ましい特性は、低酸性度である。この点では、担体または触媒上の過剰な酸性部位、特に強いブレンステッド酸部位は、改質および／またはＲＷＧＳ反応中のコークス化および触媒の不活性化に寄与すると考えられている。重要なことは、強酸部位が多くの重要な商業的反応の活性を促進することが知られているにもかかわらず、商業的に実現可能な触媒寿命を確立するという点で、低いブレンステッド酸部位の割合または濃度の利点が得られることである。固体材料の酸点強度の決定と定量化に広く使用されている方法は、分子プローブとしてアンモニアを使用した温度プログラム脱着（$NH_3$－ＴＰＤ）である。この方法によれば、水やその他の結合種を除去するために、高温および不活性環境で脱ガスおよび活性化を行うことにより固体材料のサンプルが準備される。次に、サンプルは飽和温度（例えば、１００℃）で$NH_3$により飽和され、続いて不活性ガス（例えば、ヘリウム）でパージされ、物理吸着した$NH_3$が除去される条件が提供される。活性化され飽和したサンプルの温度プログラム脱着は、不活性ガスのストリームの下で、所定の速度（例えば、１０℃／分）で最終温度（例えば、４００℃）まで温度を上昇させることによって開始される。このガス中の$NH_3$の濃度は、脱着温度の上昇に対応して強度が増す固体材料の酸性部位から排出されるため、継続的に測定される。流動する不活性ガス中の$NH_3$濃度の測定は、例えば、熱伝導率検出器を備えたガスクロマトグラフィー（ＧＣ－ＴＣＤ）を使用して行うことができる。

【００５８】

通常、$NH_3$濃度対温度プロファイルには、それぞれ比較的低い酸強度と高い酸強度を持つ固体材料の部位に対応する低温と高温でのピークが含まれる。これらのピークの下の面積は、異なる種類の酸強度の酸部位の相対濃度（例えば、総酸部位のパーセンテージとして表される）を提供することができ、あるいは、これらの面積を使用して、異なる種類の絶対濃度（例えば、固体材料１グラムあたりのミリ当量で表される）を決定することができる。関連する範囲、例えば１００℃～４００℃にわたって$NH_3$濃度対温度プロファイルに２つのピークを生成する固体担体または改質／ＲＷＧＳ触媒の場合、最初の低温ピークは弱いルイス酸部位に関連し、２番目の高温ピークは強いブレンステッド酸部位に関

連している可能性がある。代表的な固体担体（例えば、主に酸化セリウムを含む）およびそのような担体を有する改質／ＲＷＧＳ触媒（そのような担体上に堆積された触媒活性金属のＮＨ$_3$－ＴＰＤ分析への影響が比較的小さいか無視できる程度であることを考慮すると）の場合、１００℃～４００℃の温度範囲にわたるＮＨ$_3$－ＴＰＤ分析から得られるＮＨ$_3$濃度対温度プロファイル（そのようなプロファイルには、たとえば、２つの識別可能なピークがある）は、約３００℃未満（例えば、約１５０℃～約３００℃）、より典型的には約２５０℃未満の温度（例えば、約１５０℃～約２５０℃）の温度で最大ＮＨ$_3$濃度を示し得る。したがって、この最大ＮＨ$_3$濃度は、弱いルイス酸部位に対応する低温ピークと関連している可能性があり、最大ＮＨ$_3$濃度と、この濃度が示される温度によって、この低温ピーク上の点が定義される。この低温ピークのピーク面積を、強いブレンステッド酸部位に対応する高温ピークのピーク面積と比較すると、ルイス酸部位は、全酸部位（例えば、ルイス酸部位とブレンステッド酸部位を合わせた全酸部位）の少なくとも約２５％、少なくとも約３０％、または少なくとも約３５％を占め得る。高温ピークは、例えば、約３００℃～約３５０℃の温度、またはより典型的には、約３００℃～約３２５℃の温度で、最大ＮＨ$_3$濃度を示し得る。低温ピークに関連する最大ＮＨ$_3$濃度は、通常、高温ピークに関連する最大ＮＨ$_3$濃度よりも高く、これは、弱いルイス酸部位が固体担体または改質／ＲＷＧＳ触媒の全体的な酸部位のかなりの割合に寄与していることをさらに示している。代表的な実施形態では、固体担体または改質／ＲＷＧＳ触媒は、少なくとも約０．２５ミリ当量／グラム（ｍｅｑ／ｇ）（例えば、約０．２５ｍｅｑ／ｇ～約１．５ｍｅｑ／ｇ）、より典型的には少なくとも約０．３５ミリ当量／グラム（ｍｅｑ／ｇ）（例えば、約０．３５ｍｅｑ／ｇ～約０．８５ｍｅｑ／ｇ）のルイス酸部位濃度を有し得る。

【００５９】

固体担体（例えば、主に酸化セリウムを含む）、およびそのような担体を含む改質／ＲＷＧＳ触媒は、約１ｍ$^2$／ｇ～約１００ｍ$^2$／ｇ、例えば約１０$^2$／ｇ～約５０ｍ$^2$／ｇの表面積を有し得る。表面積は、窒素吸着（ＡＳＴＭ　Ｄ１９９３－０３（２００８））に基づくＢＥＴ（Ｂｒｕｎａｕｅｒ、Ｅｍｍｅｔｔおよびｔｅｌｌｅｒ）法に従って測定され得る。担体および／または触媒は、１．７～３００ナノメートル（ｎｍ）のサイズ範囲の細孔の総細孔容積が、約０．０１ｃｃ／ｇ～約０．５ｃｃ／ｇ、例えば約０．０８ｃｃ／ｇ～約０．２５ｃｃ／ｇであり得る。細孔容積は、水銀ポロシメトリーによって測定され得る。担体および／または触媒の平均細孔径は、約２～約７５ｎｍ、例えば約５～約５０ｎｍであり得る。担体および／または触媒は、（ｉ）その細孔容積の約１０％～約８０％、例えば約３０％～約５５％が５０ｎｍを超えるマクロ細孔に起因し、（ｉｉ）その細孔容積の約２０％～約８５％、例えば約３５％～約６０％が２～５０ｎｍのメソ細孔に起因し、および／または（ｉｉｉ）その細孔容積の約２％未満、例えば約０．５％未満が２ｎｍ未満のミクロ細孔に起因し得る。細孔サイズ分布は、Ｂａｒｒｅｔｔ、Ｊｏｙｎｅｒ、およびＨａｌｅｎｄａ法を使用して取得され得る。

【００６０】

貴金属は、酸化に耐性のある金属元素のクラスを指すと理解されている。代表的な実施形態では、改質／ＲＷＧＳ触媒の貴金属、場合によっては少なくとも２つの貴金属は、白金（Ｐｔ）、ロジウム（Ｒｈ）、ルテニウム（Ｒｕ）、パラジウム（Ｐｄ）、銀（Ａｇ）、オスミウム（Ｏｓ）、イリジウム（Ｉｒ）、および金（Ａｕ）からなる群から選択され得、用語「からなる」は、特定の実施形態に従って、貴金属（複数可）が選択されるグループのメンバーを示すためにのみ使用され、他の貴金属および／または他の金属全般の添加を排除するものではない。したがって、貴金属を含む触媒は、少なくとも２つの貴金属を含む触媒、および少なくとも３つの貴金属を含む触媒、同様に２つの貴金属、促進金属（例えば、遷移金属）などの第３非貴金属を含む触媒を含む。好ましい実施形態によれば、貴金属は、触媒の重量に基づいて、約０．０５重量％～約５重量％、約０．１重量％～約３重量％、約０．３重量％～約１重量％、または約０．５重量％～約２重量％の量で存在するか、または少なくとも２つの貴金属がそれぞれ独立して存在する。例えば、代表的な改質／ＲＷＧＳ触媒は、貴金属Ｐｔ、貴金属Ｒｈ、または２つの貴金属ＰｔとＲｈの組

み合わせを含み得、そのような貴金属（複数可）は、これらのいずれかの範囲内の量（例えば、約０．０５重量％～約５重量％）で独立して存在するか、そうでなければこれらのいずれかの範囲内の組み合わせた量で存在する。つまり、Ｐｔがそのような量で存在するか、Ｒｈがそのような量で存在するか、またはＰｔとＲｈの両方がそのような量で存在するかのいずれかであり得る。好ましい貴金属含有改質／ＲＷＧＳ触媒は、ＰｔおよびＲｈの一方または両方を含み、そのいずれも、単独で使用されるか、組み合わせて使用されるかにかかわらず、約０．３重量％～約１重量％の量で存在し得、上記のように、セリウム酸化物および任意選択で金属酸化物バインダー（例えば、酸化アルミニウム）を含む、実質的に全てを含む、または本質的にそれらからなる担体上に存在する。貴金属としては、特にＰｔが好ましい。使用される貴金属（複数可）やその使用量に関係なく、これらの貴金属は元素（金属または酸化ゼロの状態）の形態であることが好ましい。例えば、上記の好ましい貴金属含有改質／ＲＷＧＳ触媒に関して、そのような触媒はＰｔおよびＲｈの一方または両方を含み得、それらは、単独で使用されるか、または組み合わせて使用されるかにかかわらず、触媒の重量に基づいて、約０．３重量％～約１重量％の量でそれぞれの元素の形で存在し得る。Ｐｔおよび／またはＲｈの他の（化合物）形態も存在し得るが、好ましくは、非元素形態のＰｔおよび／またはＲｈ、または一般に非元素形態の貴金属は、改質／ＲＷＧＳ触媒の約１重量％未満、約０．５重量％未満、または約０．１重量％未満の個々の量で独立して存在するか、または２つ以上の貴金属の場合は組み合わせた量で存在する。

【００６１】

代表的な実施形態では、１つまたは２つの貴金属（例えば、Ｐｔおよび／またはＲｈ）が、実質的に、改質／ＲＷＧＳ触媒中に存在する唯一の１つまたは２つの貴金属であり、例えば、他の貴金属（複数可）は、触媒の重量に基づいて、約０．１重量％未満、または約０．０５重量％未満の量または合計量で存在する。さらに代表的な実施形態では、固体担体中に存在する金属（例えば、例えばセリウムは固体担体中に酸化セリウムとして存在する）を除いて、１つまたは２つの貴金属（例えば、Ｐｔおよび／またはＲｈ）が実質的に触媒中に存在する唯一の金属である。例えば、１つまたは２つの貴金属および固体担体の金属以外の任意選択の他の金属（複数可）は、触媒の重量に基づいて、約０．１重量％未満、または約０．０５重量％未満の量または合計量で存在し得る。いくつかの実施形態では、特定の金属は、元素形態であろうと化合物形態であろうと（例えば、固体担体の金属酸化物成分としての酸化物の形態であろうと）、触媒中に実質的に存在しない可能性がある。例えば、特定の金属は固体担体に望ましくない酸性度を与えたり、実質的な触媒活性を示さなかったり、望ましくない反応を触媒したりする可能性がある。特定の実施形態では、固体担体には、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｆｅ、Ｖ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｗ、およびＳｒのうちの１つまたは複数が実質的に存在しない。例えば、これらの金属は、改質／ＲＷＧＳ触媒または触媒の固体担体の約０．５重量％未満、約０．１重量％未満、または約０．０５重量％未満の量で、独立して個々の量で存在してもよいし、または２つ以上のそのような金属の場合は組み合わせた量で存在してもよい。例えば、Ｓｉ、Ｚｒ、Ｍｇ、Ｎｉのうちの１つまたは複数が、単独の量または組み合わせた量で存在し得る。触媒中に存在する貴金属（複数可）を含むあらゆる金属は、一般に約０．３ナノメートル（ｎｍ）～約２０ｎｍ、典型的には約０．５ｎｍ～約１０ｎｍ、多くの場合は約１ｎｍ～約５ｎｍの範囲の金属粒子サイズを有し得る。

【００６２】

貴金属（複数可）は、昇華、含浸、または乾式混合などの既知の触媒調製技術に従って固体担体に組み込み得る。好ましい技術である含浸の場合、極性（水性）または非極性（例えば、有機）溶媒中の１つまたは複数の貴金属の可溶性化合物の含浸溶液を、好ましくは不活性雰囲気下で固体担体と接触させ得る。例えば、この接触は、好ましくは撹拌しながら、窒素、アルゴン、および／またはヘリウムの周囲雰囲気中で、またはそうでなければ空気などの非不活性雰囲気中で行い得る。次に、加熱、ガス流、および／または真空条件などを使用して、溶媒を固体担体から蒸発させ、乾燥した貴金属含浸担体を残し得る。

貴金属（複数可）は、単一の貴金属（例えば、Ｐｔ）が含浸される場合、または２つの貴金属が同時に含浸され、両方が同じ含浸溶液に溶解される場合、またはそうでなければ異なる含浸溶液および接触ステップを使用して（例えば、順次）含浸される場合など、固体担体に含浸され得る。いずれにしても、貴金属含浸担体は、溶媒で洗浄して余分な貴金属（複数可）および不純物を除去し、さらに乾燥、焼成などのさらなる準備ステップを経て、改質／ＲＷＧＳ触媒を得ることができる。

【００６３】

固体担体自体は、円筒形粒子（押出物）を形成するための押し出し、または球形粒子を形成するための油滴下または噴霧乾燥などの既知の方法に従って調製し得る。固体担体および結果として生じる触媒粒子の特定の形状に関係なく、上記のように触媒中に存在する貴金属（複数可）の量は、粒子内の貴金属（複数可）の特定の分布とは無関係に、所定の触媒粒子（例えば、円筒形または球形などの任意選択の形状）中の平均貴金属（複数可）重量を指す。この点に関して、異なる調製方法により、固体担体の表面上またはその近くに貴金属（複数可）を主として堆積させたり、固体担体全体に貴金属（複数可）を均一に分布させたりといった、異なる分布が得られることが理解できる。一般に、本明細書に記載の重量パーセンテージは、固体担体の重量に基づいているか、または触媒の重量に基づいており、単一の触媒粒子の重量パーセンテージを指し得るが、より一般的には、改質および／またはＲＷＧＳを実行するための第１段階または初期段階で使用される反応器内の触媒床内の数など、多数の触媒粒子の平均重量パーセンテージを指す。

変質／ＲＷＧＳ条件

【００６４】

第１段階または初期段階では、改質および／またはＲＷＧＳ反応、好ましくは両方を同時に、ガス状原料混合物を、好ましくはプロセス効率を向上させるためにガス状原料混合物の流動ストリームを使用して連続的に、本明細書に記載の改質／ＲＷＧＳ触媒と接触させることによって行われる。例えば、接触は、本明細書に記載の貴金属含有改質／ＲＷＧＳ触媒を含む反応器（改質／ＲＷＧＳ反応器と呼ばれることもある）にガス状原料混合物を連続的に流すことによって行い得る。反応器は、改質／ＲＷＧＳ条件下で維持される。改質／ＲＷＧＳ条件とは、反応器容器内の条件、より具体的には、容器内に含まれる改質／ＲＷＧＳ触媒の床内の条件である。これらの条件には、改質を実行するためにこのような条件が使用される場合、メタン、および必要に応じて他の炭化水素を水素に効果的に変換するための温度、圧力、および流量が含まれる。あるいは、好ましくは組み合わせて、これらの条件は、$CO_2$を$CO$に変換するのに有効であり、それによってＲＷＧＳ反応が実行される。

【００６５】

これらの反応の一方または両方に有用な改質／ＲＷＧＳ条件には、一般に約６４９℃（１２００°Ｆ）～約９２７℃（１７００°Ｆ）の温度、典型的には約７２５℃（１３３７°Ｆ）～約９００℃（１６５２°Ｆ）の温度、多くの場合は約７５０℃（１３８２°Ｆ）～約８８０℃（１６１６°Ｆ）の温度が含まれる。好ましい実施形態では、本明細書に記載のプロセスは、触媒の高活性により、本明細書に記載の水素源（例えば、$CH_4$および／またはおそらく$C_2H_6$および／または$C_3H_8$などの他の炭化水素）を効果的に改質（酸化）し、および／またはＲＷＧＳ反応を、従来の代表的な改質温度である８１６℃（１５００°Ｆ）と比較して大幅に低い温度で実行することができる。例えば、改質／ＲＷＧＳ条件には、約６７７℃（１２５０°Ｆ）～約７８８℃（１４５０°Ｆ）、または約７０４℃（１３００°Ｆ）～約７６０℃（１４００°Ｆ）の範囲の温度が含まれ得る。ガス状原料混合物に改質用の酸化剤として$CO_2$が含まれ、$H_2O$および／または$O_2$が比較的少量または全く含まれていない場合に起こる乾式改質の場合、例えば約８４３℃（１５５０°Ｆ）～約１０１０℃（１８５０°Ｆ）、または約８８５℃（１６２５°Ｆ）～約９４１℃（１７２５°Ｆ）のより高い温度が使用され得る。$H_2S$および／またはその他の硫黄含有汚染物質がかなりの濃度（例えば、１００～１０００モルｐｐｍ）で存在する場合、所望の変換レベル（例えば、約８５％を超える$CH_4$変換）を維持するために、温度

を、例えば約７３２℃（１３５０°Ｆ）～約８４３℃（１５５０°Ｆ）の範囲、または約７６０℃（１４００°Ｆ）～約８１６℃（１５００°Ｆ）の範囲に上昇させる必要があり得る。有利なことに、ガス状原料混合物中の硫黄濃度の増加に応じて温度を上昇させる補償効果は、触媒の安定性に悪影響を及ぼさないことが発見された。つまり、ベースラインの硫黄を含まない操作と、より高い補償温度で実行される硫黄を含む操作との比較に関して、全体的な触媒寿命は本質的に変化しない。

【００６６】

特に大規模操作の場合、反応器は周囲への熱の放出が制限された状態で作動し（例えば、断熱操作の場合）、特定の反応が進行するにつれて触媒床温度が変化し得る（例えば、固定床温度プロファイルは、発熱反応または吸熱反応の場合に、それぞれ反応器の軸方向の長さに沿って増加または減少するプロファイルによって特徴付けられ得る）。したがって、ここで示されている改質／ＲＷＧＳ条件、またはその他の下流のＦＴ反応条件および／またはクラッキング反応条件に関連する温度は、平均（または加重平均）触媒床温度を意味するものと理解されるべきである。しかし、本明細書に記載の触媒組成物、特に改質／ＲＷＧＳ触媒の活性が高いことを考慮すると、本明細書に記載の温度、特に改質／ＲＷＧＳ条件に関連する温度は、いくつかの実施形態では、最大またはピーク触媒床温度であり得る。

【００６７】

さらに他の改質／ＲＷＧＳ条件には、大気圧以上の圧力、すなわち、ゲージ圧０ｋＰａ（０ｐｓｉｇ）を超える圧力（絶対圧１０１ｋＰａ（１４．７ｐｓｉａ）に相当）が含まれ得る。改質反応では、反応物質のモル数に対して生成物のモル数が多くなるため、場合によっては、比較的低い圧力で平衡が保たれ得る。代表的な改質／ＲＷＧＳ条件には、一般に約０ｋＰａ（０ｐｓｉｇ）～約２．００ＭＰａ（２９０ｐｓｉｇ）、典型的には約１００ｋＰａ（１５ｐｓｉｇ）～約１．５０ＭＰａ（２１８ｐｓｉｇ）、多くの場合は約５００ｋＰａ（７３ｐｓｉｇ）～約１．００ＭＰａ（１４５ｐｓｉｇ）のゲージ圧が含まれ得る。いくつかの実施形態によれば、例えば約２０７ｋＰａ（３０ｐｓｉｇ）～約５．２ＭＰａ（７５０ｐｓｉｇ）、例えば約１．４ＭＰａ（２００ｐｓｉｇ）～約３．４ＭＰａ（５００ｐｓｉｇ）の範囲のより高い圧力で作動することが望ましい場合がある。例えば、下流のＦＴ反応または任意選択のワックスクラッキングまたは異性化からリサイクルされたガス状流出物の圧力$P_{リサイクル}$は２．１ＭＰａ（３００ｐｓｉｇ）を超える場合があり、このようなリサイクルストリームの圧力を下げることに伴うエネルギー損失を最小限に抑えるために、このような場合には、改質／ＲＷＧＳ圧力を$P_{リサイクル}$に近づけるか同じになるように上げることができる（例えば、改質／ＲＷＧＳ反応器圧力は$P_{リサイクル}$の少なくとも５０％、または$P_{リサイクル}$の少なくとも７５％、$P_{リサイクル}$の９０％、またはリサイクルの少なくとも９５％になる）。代表的な改質／ＲＷＧＳ条件には、さらに、一般に約０．０５時間$^{-1}$～約１０時間$^{-1}$、典型的には約０．１時間$^{-1}$～約８．０時間$^{-1}$、多くの場合は約０．５時間$^{-1}$～約５．０時間$^{-1}$のＷＨＳＶが含まれ得る。当該技術分野で理解されているように、ＷＨＳＶは、ガス状原料混合物の重量流量（または、改質段階またはＲＷＧＳ段階で使用される１つまたは複数の反応器への全ての入力、または上記のガス状原料混合物の成分の合計重量流量）を、改質／ＲＷＧＳ反応器（複数可）内の触媒の総重量で割ったものであり、１時間あたりに処理されるガス状原料混合物（または全ての入力または成分）の等価触媒床重量を表す。ＷＨＳＶは、反応器滞留時間の逆数と関係がある。改質／ＲＷＧＳ触媒は、固定床の形で反応器（複数可）内に含まれ得るが、連続触媒再生を使用するプロセスで有利な移動床システムや流動床システムなど、他の触媒システムも使用され得る。特定の床構成に関係なく、触媒床は、モノリシックな触媒ではなく、改質／ＲＷＧＳ触媒の個別の粒子を含むことが好ましい。例えば、このような個別の触媒粒子は、球状または円筒状の直径が約１０ｍｍ未満、多くの場合約５ｍｍ未満（例えば、約２ｍｍまたは約３ｍｍ）であり得る。円筒形の触媒粒子（例えば、押し出し成形）の場合、これらは同等の長さ寸法（例えば、約１ｍｍ～約１０ｍｍ、例えば約５ｍｍ）を有し得る。

【００６８】
有利なことに、上記の温度範囲のいずれにおいても、$CH_4$を含むガス状原料混合物に関して、触媒の高い活性により、この成分の少なくとも約６０％（例えば、約６０％～約９９％）、少なくとも約７５％（例えば、約８０％～約９９％）、少なくとも約８５％（例えば、約８５％～約９９％）、または少なくとも約９０％（例えば、約９０％～約９７％）の変換を達成し得る。与えられたガス状原料混合物および改質／ＲＷＧＳ触媒に関する所望の変換レベルは、本開示から得られる知識を用いて、当業者であれば理解できるように、特定の反応器または触媒床の温度および／またはその他の改質／ＲＷＧＳ条件（例えば、ＷＨＳＶおよび／または圧力）を調整することによって達成または制御され得る。有利なことに、本明細書に記載の貴金属含有触媒は、最大約７３２℃（１３５０°Ｆ）の温度、または最大約７０４℃（１３００°Ｆ）（例えば、ピークまたは最大触媒床温度）の温度で、少なくとも約６０％または少なくとも約７５％などの有意な$CH_4$変換を安定的に達成するのに十分な活性を有し得る。乾式改質の場合、例えば、改質用の酸化剤（ガス状原料混合物の組成に応じて）が上記のように主に、実質的に全て、または全て$CO_2$である場合、このような$CH_4$変換レベルは、より高い温度、例えば最高で約９１８℃（１６８５°Ｆ）程度、または場合によっては最高で約８８５℃（１６２５°Ｆ）程度（例えば、ピークまたは最大触媒床温度として）で達成され得る。当該技術分野で理解されているように、$CH_4$の変換率は、以下の式に基づいて計算され得る。

$$100 * (CH4_{原料} - CH4_{生成物}) / CH4_{原料}$$

ここで、$CH4_{原料}$は、改質段階またはＲＷＧＳ段階で使用される１つまたは複数の反応器に供給されるガス状原料混合物（または全ての入力または全てのガス状原料混合物成分中の総量）中の$CH_4$の総量（例えば、総重量または総モル）であり、$CH4_{生成物}$は、この段階から得られる合成ガス中間体中の$CH_4$の総量である。連続プロセスの場合、これらの総量は、流量、または単位時間あたりの総量（例えば、総重量／時間または総モル／時間）でより便利に表現され得る。ガス状原料混合物中に$CH_4$の代わりに、より好ましくは$CH_4$と組み合わせて存在し得る$C_2H_6$および／または$C_3H_8$などの他の炭化水素に関して、同じまたはより高いレベルの変換を達成し得る。これらの$C_2$および／または$C_3$炭化水素は、一般に、特定の改質／ＲＷＧＳ条件下では、$CH_4$に比べて合成ガス中間体に変換されやすい。$C_2H_6$および／または$C_3H_8$の変換は、$CH_4$の変換の決定に関して上で説明したプロセスと同様のプロセスで決定され得る。これらの$CH_4$、$C_2H_6$、および／または$C_3H_8$の変換レベルは、改質／ＲＷＧＳ段階（例えば、この段階の改質／ＲＷＧＳ反応器）を１回通過することで達成される「パスごと」変換に基づく場合もあれば、本明細書で説明されているように、ＦＴ合成流出物または研磨流出物のリサイクル部分を改質／ＲＷＧＳ段階（例えば、この段階の改質／ＲＷＧＳ反応器）に戻すことによって達成される全体的な変換に基づく場合もある。この点に関して、（ｉ）$H_2$および$CO_2$に富む分画、または（ｉｉ）水素源および$CO_2$に富む分画（またはそのような分画（ｉ）または（ｉｉ）の一部）のリサイクル部分には、第１反応段階を連続的に通過して変換することができる未変換の$CH_4$、$C_2H_6$および／または$C_3H_8$が含まれ得、それによって全体的にこれらの軽質炭化水素の変換率が向上する。同様に、炭化水素の全体的な変換率は、ＦＴ合成流出物または研磨流出物のリサイクル部分、すなわち、分離された分画（ナフサ沸点範囲の炭化水素に富む分離された分画（ナフサ沸点範囲の炭化水素分画とも呼ばれる）など）の全てまたは一部から得られる炭化水素リサイクルを戻すことによって、パスごとの変換率と比較して増加させ得る。このような分画に$CH_4$、$C_2H_6$および／または$C_3H_8$、が含まれ得るので、炭化水素リサイクルを使用すると、全体的にこれらの軽質炭化水素の変換率も同様に向上し得る。

【００６９】
改質反応（例えば、$CH_4$、$C_2H_6$、および／または$C_3H_8$の改質）により$H_2$とＣＯの両方が生成される場合、合成ガス中間体（改質生成物）中のこれらの成分の濃度は、ガス状原料混合物（または改質段階またはＲＷＧＳ段階で使用される１つまたは複数の反応器に供給される組み合わせ入力、またはガス供給混合物成分）と比較して増加し得る

。ガス混合物中に$CO_2$が存在する場合、ＲＷＧＳ反応単独または改質との組み合わせにより、ＣＯ濃度が増加し得る。この点に関して、$CO_2$が平衡制約下でＣＯに変換されるＲＷＧＳ反応の程度は、$CH_4$変換の決定に関して上記で説明したプロセスと同様のプロセスで決定された、改質段階またはＲＷＧＳ段階での$CO_2$の変換が少なくとも約６０％、少なくとも約７０％、または少なくとも約８０％であることによって特徴付けられ得る。いくつかの実施形態では、ガス状原料混合物中の$H_2$濃度およびＲＷＧＳ反応の程度に応じて、ＣＯの濃度は増加し、$H_2$の濃度は減少し得る。代表的な実施形態では、合成ガス中間体は、少なくとも約５モル％（例えば、約５モル％～約５０モル％）または少なくとも約８モル％（例えば、約８モル％～約３５モル％）の量のＣＯを含み得る。他の実施形態では、$CH_4$、$C_2H_6$、および／または$C_3H_8$の高レベルの変換が達成され、合成ガス中間体は、少なくとも約３０モル％（例えば、約３０モル％～約６５モル％）または少なくとも約４０モル％（例えば、約４０モル％～約５５モル％）などのより大量のＣＯが含まれ得る。さらなる代表的な実施形態では、合成ガス中間体は、$H_2$少なくとも約３０モル％（例えば、約３０モル％～約９０モル％）または少なくとも約４０モル％（例えば、約４０モル％～約８０モル％）の量のガス状原料混合物に関しては、存在する$H_2$の量、ならびに存在する酸化剤$CO_2$および$H_2O$の量（これらは、例えば、$CH_4$と反応して、それぞれ１：１および３：１の$H_2$：ＣＯの化学量論モル比を生成する）に応じて、合成ガス中間体の$H_2$：ＣＯモル比は、約１．０～約７．０、例えば、高比の場合には約４．０～約６．５であり得る。そうでなければ、より低い比率の場合、合成ガス中間体の$H_2$：ＣＯモル比は、約１．０～約３．０、例えば約１．８～約２．４、または約２．１～約２．７であり得る。さらに他の実施形態によれば、例えば、大部分が、実質的に全てが、または全てが$CO_2$である酸化剤を用いて$CH_4$、$C_2H_6$、および／または$C_3H_8$を改質する場合、乾式改質反応のみの化学量論を考慮すると、合成ガス中間体の$H_2$：ＣＯモル比はより小さくなり得る。例えば、この$H_2$：ＣＯモル比は、約０．５～約１．５、例えば約０．８～約１．２であり得る。さらに他の実施形態によれば、合成ガス中間体の$H_2$：ＣＯモル比は、ガス混合物に入力される$H_2O$（蒸気）の量を「ハンドル」として使用して「調整」し得る。例えば、所望のまたは設定点の$H_2$：ＣＯモル比を得るために、より多いまたはより少ない$H_2$を追加し得るが、このような設定点は上記のいずれかの範囲内の個別の値である。改質段階またはＲＷＧＳ段階の操作には、例えば、合成ガス中間体の$H_2$：ＣＯモル比を約２．１～約２．５の値に調整することが含まれ得、より高いモル比に対応する蒸気入力量が多くなる。さらに別の実施形態によれば、ガス混合物が、さらに$H_2$を含む新鮮な補給原料を含む場合、そのような新鮮な補給原料中のそのような$H_2$の量を調整することは、ガス混合物に入力される蒸気の量を調整する代わりに、またはそれと組み合わせて、合成ガス中間体の$H_2$：ＣＯモル比を「調整」するためのさらに別の「ハンドル」となり得る。

【００７０】

いずれにしても、上記のモル比は、改質段階またはＲＷＧＳ段階で使用される反応器から直接得られる、ＦＴ合成に使用される合成ガス中間体またはその一部の代表値であり得、または、ＦＴ合成段階の前（例えば、上流）に、例えば、この中間体またはその一部に$H_2$源および／またはＣＯ源を添加するなどの介入操作に従って、$H_2$：ＣＯモル比を調整した後に得られ得る。$H_2$および／またはＣＯの代表的な供給源は、本明細書に記載のように、（ｉ）$H_2$および$CO_2$に富むＦＴ合成流出物の一部、または（ｉｉ）水素源および$CO_2$に富むＦＴ合成流出物の一部（またはそのような部分（ｉ）または（ｉｉ）の一部）のリサイクル部分である。$H_2$のもう１つの代表的な発生源は、精製された水素（例えば、ＰＳＡまたは膜分離による）であり、Ｈ２およびＣＯのもう一つの代表的な発生源は、水蒸気メタン改質から得られる未精製水素（例えば、合成ガス）である。他の実施形態では、（ａ）改質段階またはＲＷＧＳ段階と（ｂ）ＦＴ合成段階との間で、ＦＴ合成に使用される合成ガス中間体またはその一部から水が除去（例えば凝縮）され得る。

フィッシャー・トロプシュ（ＦＴ）合成

【００７１】

上記のように、$H_2$とＣＯの両方を含む合成ガス中間体（すなわち、$H_2$／ＣＯ混合物）が生成される第１または初期反応段階の後に、この合成ガス中間体を液体炭化水素生成物に含まれる$C_4^+$炭化水素に変換する第２段階が続き得る。第２段階では、通常、フィッシャー・トロプシュ（ＦＴ）合成が行われ、次の反応に従って高分子量の炭化水素が生成される。

$$(2n+1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

具体的には、ＦＴ合成反応は、上記のように特定の炭素数の分布を持つ２個以上の炭素原子を有するアルカン炭化水素を生成するために使用され得る。代表的なプロセスは、ＦＴ合成を介して合成ガス中間体の全てまたは一部を変換するステップを含み得、任意選択で、この中間体に対して１つまたは複数の介在操作を実行し、合成ガス中間体の組成および／または特性とは異なる組成および／または特性を有するＦＴ原料を提供するために使用され得る。このような介在操作には、冷却、加熱、加圧、減圧、１つまたは複数の成分の分離（例えば，、凝縮水の除去）、１つまたは複数の成分の添加（例えば、ＦＴ原料の$H_2$：ＣＯモル比を合成ガス中間体のそれに対して調整するための$H_2$および／またはＣＯの添加）、および／または１つまたは複数の成分の反応（例えば、別の水性ガスシフト反応または逆水性ガスシフト反応を使用した$H_2$および／またはＣＯの反応）が含まれ、これらの操作（複数可）は、ＦＴ合成段階のＦＴ反応器（複数可）にＦＴ原料を供給するために合成ガス中間体に対して実行される。ＦＴ合成段階のＦＴ反応器（複数可）で通常使用される温度および圧力と、改質段階またはＲＷＧＳ段階の反応器（複数可）で使用される温度および圧力とを比較すると、合成ガス中間体は冷却され、凝縮水から分離され、加圧され得る。いくつかの実施形態では、これらは、ＦＴ原料を提供するために合成ガス中間体が受ける唯一の介在操作であり得る。他の実施形態では、冷却および加圧が唯一の介在操作であり得る。さらに他の実施形態では、省略され得る介在操作には、合成ガス中間体を乾燥して蒸気相$H_2O$を除去すること（したがって、これは液相$H_2O$の凝縮とは異なり、例えば、５Ａ分子ふるいなどの水蒸気に選択的な吸着剤を使用することを含み得る）および／または従来の酸性ガス処理ステップ（例えば、アミン洗浄）に従って$CO_2$を除去することが含まれる。さらに他の実施形態では、介在操作は、（すなわち、合成ガス中間体またはその一部）（ｉ）$H_2$および$_2$に富むＦＴ合成流出物の一部、または（ｉｉ）水素源および$CO_2$に富むＦＴ合成流出物の一部（または（ｉ）または（ｉｉ）の一部、例えばそのリサイクル部分）の添加であり得る。いくつかの実施形態によれば、$CO_2$除去は、（例えば、介入操作として）ＦＴ合成段階の上流で合成ガス中間体に対して実行され得る。好ましくは、ＦＴ反応器（複数可）の前に、改質段階またはＲＷＧＳ段階の反応器（複数可）で生成された水が合成ガス中間体から凝縮され、および／または好ましくは、合成ガス中間体の$H_2$：ＣＯモル比は調整されない。改質段階またはＲＷＧＳ段階とＦＴ合成段階の間に介在操作を使用しない、介在操作を制限する、および／または介在操作を省略または特定の介在操作を省略すると、液体炭化水素生成物を製造するプロセス全体が簡素化されるという利点が得られる。

【００７２】

ＦＴ合成段階の条件、より具体的にはこの段階で使用されるＦＴ反応器（複数可）は、$H_2$およびＣＯから$C_4^+$炭化水素への変換に適している。代表的な実施形態では、少なくとも１つのＦＴ反応器、またはより具体的には、そのような反応器に含まれる触媒床で使用するのに適したＦＴ反応条件には、約１２１℃（２５０°Ｆ）～約２８８℃（５５０°Ｆ）、または約１９３℃（３８０°Ｆ）～約２６０℃（５００°Ｆ）の範囲のＦＴ反応温度が含まれ得る。ＦＴ反応圧力には、約６２１ｋＰａ（９０ｐｓｉｇ）～約５．００ＭＰａ（７２５ｐｓｉｇ）のゲージ圧力、または約２．５０ＭＰａ（３６２ｐｓｉｇ）～約３．５０ＭＰａ（５０８ｐｓｉｇ）のゲージ圧力が含まれる。

【００７３】

ＦＴ反応器（複数可）では、合成ガス中間体の全てまたは一部を表すＦＴ原料は、任意選択で、上記で説明した１つまたは複数の介在操作の後に、上記で説明した温度および／または圧力を含み得るＦＴ反応条件下で、適切なＦＴ触媒（例えば、ＦＴ反応器内に配置

されたＦＴ触媒粒子の床）と接触させ得る。代表的なＦＴ触媒は、ＦＴ活性金属（複数可）として、コバルト（Ｃｏ）、鉄（Ｆｅ）、ルテニウム（Ｒｕ）、ニッケル（Ｎｉ）から選択される１つまたは複数の遷移金属を含む。好ましいＦＴ触媒は、固体担体上に、一般に少なくとも約５重量％の遷移金属（複数可）、典型的には約５重量％～約１５重量％の遷移金属（複数可）、多くの場合は少なくとも約１５重量％の遷移金属（複数可）を含む。「固体担体上」という語句は、活性金属（複数可）が担体表面上および／または担体の多孔質内部構造内にある触媒を包含することを意図している。代表的な固体担体は、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化ストロンチウムなどからなる群から選択される１つまたは複数の金属酸化物を含む。固体担体は、このような金属酸化物の１つまたは複数を全てまたは実質的に全て（例えば、約９５重量％超）含み得る。好ましいＦＴ触媒は、酸化アルミニウム（アルミナ）を含む担体上に、上記量（例えば、少なくとも約１０重量％）の遷移金属コバルト（Ｃｏ）を含む。

【００７４】

本明細書に記載のＦＴ触媒およびＦＴ反応条件は、一般に、少なくとも約２０％（例えば、約２０％～約９９％または約２０％～約７５％）、少なくとも約３０％（例えば、約３０％～約９５％または約３０％～約６５％）、または少なくとも約５０％（例えば、約５０％～約９０％または約５０％～約８５％）の$_2$および／または$H_2$変換率またはＣＯ変換率）の変換率を達成するのに適している。これらのＦＴ変換レベルは、ＦＴ合成反応化学を考慮して、ＦＴ原料または合成ガス中間体でどの反応物が化学量論的に制限されているかに応じて、$H_2$変換またはＣＯ変換に基づくことができ、これらのＦＴ変換レベルは、$CH_4$変換の決定に関して上記で説明したプロセスと同様のプロセスで決定され得る。好ましくは、これらのＦＴ変換レベルはＣＯ変換に基づいている。これらのＦＴ変換レベルは、ＦＴ合成段階（例えば、この段階のＦＴ反応器）を１回通過することで達成される「パスごと」変換に基づく場合もあれば、本明細書で説明するように、ＦＴ生成物のリサイクル部分をＦＴ合成段階（例えば、この段階のＦＴ反応器）に戻すことによって達成される全体的な変換に基づく場合もある。

【００７５】

ＦＴ反応器（複数可）における所望の$H_2$変換率および／またはＣＯ変換率は、上記のＦＴ反応条件（例えば、ＦＴ反応温度および／またはＦＴ反応圧力）を調整し、および／または上で定義した重量時間空間速度（ＷＨＳＶ）を調整することによって達成され得る。ＦＴ反応条件には、一般に約０．０１$hr^{-1}$～約１０$hr^{-1}$、典型的には約０．０５$hr^{-1}$～約５$hr^{-1}$、多くの場合は約０．３$hr^{-1}$～約２．５$hr^{-1}$の重量空間速度（ＷＨＳＶ）が含まれる。変換レベル（例えば、ＣＯ変換）は、例えば圧力を上昇させ、ＷＨＳＶを低下させることによって上昇させ得、それぞれ反応物濃度と反応器滞留時間の増加という効果をもたらす。ＦＴ反応条件には、任意選択で、ＦＴ反応器から出たＦＴ生成物のリサイクル部分をＦＴ原料（または場合によっては合成ガス中間体）に戻してＦＴ原料と組み合わせる（または場合によっては合成ガス中間体と組み合わせる）か、あるいはＦＴ反応器自体に戻すことが含まれ得る。リサイクル操作により、ＦＴ反応器を通過する際の「パスごと」変換率は比較的低く抑えられ、リサイクルによって全体的な変換率は高くなる。いくつかの実施形態では、この低いパスごとの変換率により、ＦＴ合成反応から得られる炭化水素生成物分布の一部として生成され得る高分子量炭化水素（例えば、通常の$C_{20}^{+}$炭化水素）の量が有利に制限され得る。

【００７６】

しかし、好ましくは、ＦＴ反応条件には、ＦＴ生成物のリサイクルが比較的少ないか、まったく含まれない。例えば、ＦＴ反応条件には、リサイクルされたＦＴ生成物とＦＴ原料の重量比（すなわち、「リサイクル比」）が含まれ、このリサイクルされたＦＴ生成物とＦＴ原料（例えば、合成ガス中間体の全てまたは一部）が一緒になってＦＴ反応器への複合原料となり、一般に約１：１未満、典型的には約０．５：１未満、多くの場合は約０．１：１未満になる。場合によっては、リサイクル率が０になり得、これは、ＦＴ生成物のリサイクルが使用されないことを意味し、パスごとの変換が全体の変換と等しくなる。

このような低いリサイクル率では、プロセス効率および経済性の観点から、パスごとの$H_2$変換率またはＣＯ変換率が比較的高く、例えば少なくとも約５０％（例えば、約５０％～約９５％）、少なくとも約６０％（例えば、約６０％～約９２％）、または少なくとも約７０％（例えば、約７０％～約９０％）であることが望ましい。パスごとの変換レベルが増加すると、ＦＴ生成物内の炭化水素の分布は、炭素原子の数が増加したものにシフトすることがよくある。

【００７７】

したがって、本発明の実施形態は、$H_2$およびＣＯを含む合成ガス、例えば合成ガス中間体、または上記のようにこの中間体に対して実行される１つまたは複数の介在操作の後に得られるＦＴ原料から液体炭化水素生成物を製造するプロセスに関している。合成ガス中間体またはＦＴ原料は、一般に、上記のように改質反応および／またはＲＷＧＳ反応によって生成され得る。このプロセスは、合成ガスを、本明細書に記載のＦＴ触媒、例えば、少なくとも約５重量％のＣｏ、例えば約５重量％～約１５重量％のＣｏ、または少なくとも約１０重量％のＣｏ、および／または任意選択で他の遷移金属（複数可）を固体担体（例えば、アルミナなど）上に含む触媒と接触させるステップを含む。このプロセスは、合成ガス中の$H_2$およびＣＯを、$C_4^+$炭化水素を含む炭化水素に変換するステップを含む。

【００７８】

有利なことに、ＦＴ生成物のリサイクルがないため、圧縮コストが節約され、統合プロセスの全体的な設計が簡素化され得る。これには、パスごとの変換率の増加と、それに伴う、室温で固体であり、望ましくないワックス分画として得られる通常の$C_{20}^+$炭化水素を含む、炭素原子の数が多いものへのＦＴ生成物中の炭化水素の分布のシフトが必要である限りにおいて、本発明の態様は、これらの炭化水素をクラッキングによって$C_4$～$C_{19}$炭化水素に変換し、それによって液体炭化水素生成物の収率を高めるための、重要な、さらに下流の処理戦略の発見に関連していることを理解されたい。この点に関して、代表的なプロセスによれば、合成ガス中間体を$C_4^+$炭化水素に変換する第２段階は、ＦＴ合成とクラッキングとの組み合わせを含み、特に、ＦＴ合成から得られた通常の$C_{20}^+$炭化水素を変換することにより、炭化水素の分子量を低下させる。クラッキング単独よりも、ワックスクラッキングと異性化の組み合わせは、以下の点で特に有利であり得る。（ａ）一部の分岐$C_{20}^+$炭化水素は、望ましくないワックスに寄与しないという点で、直鎖（通常）炭化水素に比べて望ましいことを考慮して、通常の$C_{20}^+$炭化水素を実質的に全て除去すること、および（ｂ）分子構造の分岐が増加した$C_4$～$C_{19}$炭化水素を生成することにより、ジェットおよびディーゼル分画の凝固点を下げるなどして、液体炭化水素生成物の特性を改善すること。

ＦＴ合成（任意選択のダウンストリームまたはインサイチュクラッキング付き）

【００７９】

上記の説明によれば、$C_4^+$炭化水素を含む液体炭化水素生成物は、ＦＴ合成を介して合成ガス中間体を変換するステップの後に得られ得る。例えば、液体炭化水素生成物は、好ましい実施形態によれば、量および組成においてＦＴ合成流出物に対応するＦＴ生成物から分離され得る。液体炭化水素生成物は、より具体的には、当該技術分野で既知の技術（例えば、相分離および／または分留）を使用して、$C_4^+$炭化水素に富むＦＴ合成流出物の一部分として分離され得る。必要に応じて、上記の説明によるより具体的な実施形態では、液体炭化水素生成物は、クラッキングと組み合わせたＦＴ合成を介して合成ガス中間体を変換するステップの後に得られ得る。本開示全体を通じて用語「クラッキング」が、ＦＴ合成と同時に、および／またはＦＴ合成の下流で、生成された$C_{20}^+$炭化水素の分子量を低減するためにインサイチュで発生する追加の反応を説明するために使用されている限りにおいて、この用語は、好ましい実施形態では、本明細書に記載のクラッキング触媒がこれらの炭化水素のクラッキング活性を有し、任意選択で異性化も伴うことを考慮して、「異性化を伴うクラッキング」を包含すると理解されるべきであり、これらの反応は、室温で固体である炭化水素（すなわち、ワックス）を低減および／または除去する点

と、液体炭化水素の分子構造の分岐を増加させる点の両方で有利である。同様に、「研磨」という用語には、ＦＴ反応器の下流にある別のクラッキングまたは研磨反応器で発生する追加のクラッキング反応と追加の異性化反応が含まれる。

【００８０】

ＦＴ合成とクラッキングの組み合わせから液体炭化水素生成物が得られる場合、後者の反応は下流のクラッキング反応器および／または場合によってはＦＴ反応器自体、すなわち、インサイチュのいずれかで実行され得る。したがって、ＦＴ合成流出物の一部である液体炭化水素生成物は、より具体的には、インサイチュクラッキングを伴うＦＴ反応器の生成物として得られるそのようなＦＴ合成流出物の一部であり得る。上記のように、ＦＴ反応器内のインサイチュであれ、ＦＴ反応器の下流にある別の反応器であれ、クラッキングは異性化と組み合わせて実行され、液体炭化水素生成物からワックスを除去し得る（異性化と組み合わせる場合、液体炭化水素生成物の分子構造の分岐が増加する）。ワックスは、クラッキング（および任意選択の異性化）がない場合にＦＴ合成流出物中に存在し得る。この点に関して、ＦＴ反応器の下流に配置され、$C_4^+$炭化水素分画の分離および／または回収の前に、このようにして液体炭化水素生成物をコンディショニングする（ワックスを減らすか除去する）ために使用される別の「クラッキング反応器」は、「研磨反応器」と呼ばれ得る。ＦＴ合成流出物がＦＴ合成反応のみの後に得られたか、またはＦＴ合成反応とインサイチュクラッキング（例えば、インサイチュクラッキングとインサイチュ異性化の組み合わせ）の組み合わせの後に得られたかにかかわらず、液体炭化水素生成物は、ＦＴ反応器から得られたこのＦＴ合成流出物の一部であり、そこから分離され得る。ＦＴ合成の後に別のクラッキングまたは研磨反応器でクラッキングを行う場合、液体炭化水素生成物は研磨流出物の一部であり得る。この場合、ＦＴ合成流出物は別のクラッキングまたは研磨反応器でのクラッキング後に得られるため、ＦＴ反応器のすぐ下流の生成物（例えば、この反応器から取り出される）はＦＴ合成流出物であり得、その量と組成はクラッキング原料、またはクラッキングまたは研磨反応器への原料に対応し得る（例えば、ＦＴ反応器とクラッキングまたは研磨反応器の間で介在操作が実行されていない場合、ＦＴ合成流出物とクラッキング原料は同一であり得る）。

【００８１】

ＦＴ合成流出物が、インサイチュクラッキングと組み合わせたＦＴ合成反応の後に得られる場合、「ＦＴ生成物」は、ＦＴ合成流出物中に存在する炭化水素を含むが、ＦＴ合成流出物とは異なり、ＦＴ合成のみから得られる炭化水素（クラッキングなし）、特にワックス分画（例えば、通常の$C_{20}^+$炭化水素を含む）をさらに含む仮想（または一時的な中間）生成物と見なされ得る。ワックス分画は、ＦＴ合成流出物中では、通常のまたは分岐した$C_4$～$C_{19}$炭化水素に変換されており、ＦＴ合成流出物中に存在する液体炭化水素の収率に寄与している。したがって、ＦＴ生成物は、ＦＴ反応器がインサイチュクラッキングなしで動作している場合、ＦＴ合成流出物に対応し得る。

【００８２】

当業者には理解されるように、本開示から得られる知識を用いて、任意選択のおよび追加の分離および／または反応（例えば、クラッキング）ステップをそれぞれ実行して、（ｉ）液体炭化水素生成物中の$C_4^+$炭化水素の濃度を高め、および／または（ｉｉ）ガス状原料混合物中の炭素から得られる$C_4^+$炭化水素の収率を高め、その結果として液体炭化水素生成物の総収率を高めることができる。特定の実施形態によれば、炭化水素生成物または分画（例えば、ＦＴ合成流出物または研磨流出物からの分離後）は、少なくとも約６０重量％（例えば、約６０重量％～約１００重量％）、少なくとも約９０重量％（例えば、約９０重量％～約１００重量％）、または少なくとも約９５重量％（例えば、約９５重量％～約９９重量％）の合計量の液体炭化水素を含み得る。このような合計量と共に、または代わりに、炭化水素生成物または分画は、（ｉ）ナフサまたはガソリン沸点範囲の炭化水素に特徴的な炭化水素、例えば$C_4$～$C_9$炭化水素、（ｉｉ）ジェット燃料沸点範囲の炭化水素に特徴的な炭化水素、例えば$C_9$～$C_{16}$炭化水素、および／または（ｉｉ）ディーゼル沸点範囲の炭化水素に特徴的な炭化水素、例えば$C_{16}$～$C_{25}$炭化水素を

、少なくとも約２５重量％（例えば、約２５重量％～約８５重量％）、少なくとも約４０重量％（例えば、約４０重量％～約８０重量％）、または少なくとも約５０重量％（例えば、約５０重量％～約７５重量％）の量で含み得る。他の特定の実施形態（例えば、$H_2$／$CO_2$に富む分画または炭化水素／$CO_2$に富む分画のリサイクルをクラッキングと組み合わせて使用）によれば、少なくとも約４０％（例えば、約４０％～約９５％）、少なくとも約５５％（例えば、約５５％～約９５％）、または少なくとも約７０％（例えば、約７０％～約９５％）、または少なくとも約８０％（例えば、約８０％～約９９％）ガス状原料混合物の供給炭素含有量（例えば、この混合物中に存在する$CH_4$および／または$CO_2$の炭素含有量）は、液体炭化水素生成物を形成する。これらのパーセンテージは、重量％またはモル％で同等に表される。

【００８３】

さらなる実施形態によれば、液体炭化水素生成物の分離された分画、例えば、特に$C_4^+$炭化水素に富む分離された分画、例えば、（ｉ）ナフサまたはガソリン沸点範囲の炭化水素（すなわち、「ナフサ沸点範囲の炭化水素分画」）、（ｉｉ）ジェット燃料沸点範囲の炭化水素（すなわち、「ジェット燃料沸点範囲の炭化水素分画」）、または（ｉｉｉ）ディーゼル沸点範囲の炭化水素（すなわち、「ディーゼル沸点範囲の炭化水素分画」）に富む分離された分画のリサイクルは、プロセスから回収された$C_4^+$炭化水素の生成物スレートを変更するために使用され得、これは、プロセスの生成物収率に対応している。この点に関して、液体炭化水素生成物のいずれも（例えば、液体炭化水素生成物中の$C_4^+$炭化水素、例えば分離された分画中に存在するもの）プロセスに再循環されない特定のプロセスが実行され得、その結果、ナフサ沸点範囲の炭化水素、ジェット燃料沸点範囲の炭化水素、およびディーゼル沸点範囲の炭化水素が、（例えば、分離された分画として）プロセスの出力として回収または除去される。この場合、回収された$C_4^+$炭化水素には、少なくとも約５５重量％のジェット燃料沸点範囲の炭化水素が含まれ、残りの全てまたは実質的に全てはナフサ沸点範囲の炭化水素とディーゼル沸点範囲の炭化水素の組み合わせを含む。例えば、回収された$C_4^+$炭化水素は、ナフサ沸点範囲の炭化水素とディーゼル沸点範囲の炭化水素の組み合わせを少なくとも約４０重量％含み得る。しかし、他の特定のプロセスは、$C_4^+$炭化水素をリサイクルすることによって実行され得、例えば、特定の分離された分画の全てまたは一部をリサイクルする場合など、リサイクルされる炭化水素の種類の収率を減少させるか、またはなくし、代わりに他の種類の炭化水素を優先させる。例えば、液体炭化水素をリサイクルせずに上記で説明した回収された$C_4^+$炭化水素の収率と比較すると、液体炭化水素生成物中のナフサ沸点範囲の炭化水素（例えば、分離された分画に存在する）がプロセスにリサイクルされる場合、回収された$C_4^+$炭化水素には、少なくとも約８０重量％の量のジェット燃料沸点範囲の炭化水素が含まれ、ディーゼル沸点範囲の炭化水素が残り全てまたは実質的に全てを占め得る。例えば、回収された$C_4^+$炭化水素は、少なくとも約１５重量％のディーゼル沸点範囲の炭化水素を含み得る。

【００８４】

より一般的には、任意選択の炭化水素分画をリサイクルして、その炭化水素分画の収率を下げながら、１つまたは複数の他の炭化水素分画の収率を上げ得る。例えば、ジェット燃料沸点範囲の炭化水素の高収率で動作するプロセスは、必要に応じて、ナフサ沸点範囲の炭化水素およびディーゼル沸点範囲の炭化水素（例えば、分離された分画に存在する）の全てまたは実質的に全てをリサイクルし、同時に、ジェット燃料沸点範囲の炭化水素の全てまたは実質的に全てをプロセスから回収して除去することによって実装され得る。この操作上の柔軟性は、プロセスの第１段階にリサイクルされ得る不要な炭化水素部分を変換するための驚くべき「堅牢性」の点で、本明細書で説明する改質／ＲＷＧＳ触媒に有利に備わっている。これは、ディーゼル沸点範囲の炭化水素などの重い炭化水素分を安定的に変換する能力を欠く従来の改質触媒の特性とは異なる。特定の炭化水素分画のリサイクルを伴う操作により、特定の炭化水素に対する全体的なプロセス選択性を管理（増加または減少）するためのシンプルで直接的な戦略が提供される。

【００８５】
当業者は、本開示から得られた知識により、様々なタイプの$C_4^+$炭化水素をリサイクルすることが、プロセスから回収されるこれらの様々なタイプおよび他のタイプの$C_4^+$炭化水素の収率にどのような影響を与えるかをより一般的に理解する。重要なことは、本明細書に記載のクラッキングの使用により、炭化水素収率を管理できるさらに別のメカニズムが提供され、この場合は$C_{20}^+$炭化水素を削減または除去することによって実現されることである。いくつかの実施形態では、例えば、回収された$C_4^+$炭化水素は、クラッキングと組み合わせた炭化水素／$CO_2$に富む分画のリサイクルにより、ナフサ沸点範囲の炭化水素、ジェット燃料沸点範囲の炭化水素、および／またはディーゼル沸点範囲の炭化水素（例えば、４個未満の炭素原子または２０個を超える炭素原子を有する炭化水素を含まない）のいずれか１つまたは複数から構成されるか、または本質的に構成され得る。他の実施形態では、回収された$C_4^+$炭化水素は、クラッキングと組み合わせた炭化水素／$CO_2$に富む分画のリサイクルならびにナフサ沸点範囲の炭化水素のリサイクルにより、ジェット燃料沸点範囲の炭化水素および／またはディーゼル沸点範囲の炭化水素（例えば、９個未満の炭素原子または２０個を超える炭素原子を有する炭化水素を含まない）から構成されるか、または本質的に構成され得る。

【００８６】
ＦＴ反応器とは別に、任意選択の下流クラッキングまたは研磨反応器が、上記のように、ＦＴ反応器の下流のＦＴ合成流出物に、液体炭化水素生成物としての$C_4^+$炭化水素（例えば、$C_4$～$C_{19}$炭化水素）の総収率を高めるためにクラッキングされ得る相当量（例えば、少なくとも約１重量％、少なくとも約５重量％、少なくとも約１０重量％、または少なくとも約２０重量％）の通常の$C_{20}^+$炭化水素が含まれる実施形態では望ましい場合がある。このようなクラッキングまたは研磨反応器は、前述のように、ＦＴ反応器内でのインサイチュワックスクラッキングと組み合わせ得るが、これは、インサイチュクラッキングを行っても、ＦＴ合成流出物中にいくらかのワックスが残り得る。下流のクラッキングまたは研磨反応器へのクラッキングまたは研磨原料は、ＦＴ合成流出物の一部または全てを含み得、任意選択で、冷却、加熱、加圧、減圧、１つまたは複数の成分の分離、１つまたは複数の成分の添加、および／または１つまたは複数の成分の反応などの１つまたは複数の介在操作の後に続く。ＦＴ合成段階のクラッキングまたは研磨反応器（複数可）で通常使用される温度および圧力を、この段階のＦＴ反応器（複数可）で使用される温度および圧力と比較して考慮すると、ＦＴ合成流出物は、クラッキングまたは研磨の前に、本明細書で説明するように、クラッキングまたは研磨反応器に適した温度まで加熱し得る。いくつかの実施形態では、この加熱は、クラッキングまたは研磨原料を提供するために、ＦＴ合成流出物に施される唯一の介在操作であり得る。あるいは、操作の簡素化と効率をさらに高めるために、ＦＴ反応条件に、下流のクラッキングまたは研磨反応器で使用される温度と同じか、または実質的に同じ（例えば、約１０℃（１８°Ｆ）以内）の温度（例えば、クラッキングまたは研磨反応条件に関して以下に記載される温度範囲内）が含まれ得ることを考慮して、この加熱さえも省略され得る。他の実施形態では、クラッキングまたは研磨反応条件が、ＦＴ反応条件に関して上記で説明したのと同じまたは実質的に同じ圧力を含むことが有利であることが発見されたため、省略され得る介在操作には加圧および減圧が含まれる。たとえば、クラッキング反応器または研磨反応器内の圧力は、上流のＦＴ反応器内の圧力と同じになるが、これらの反応器間の配管やその他のプロセス機器に関連する公称圧力降下によって圧力が低下する。したがって、クラッキングまたは研磨反応器の上流におけるＦＴ合成流出物の加圧（圧縮）または減圧（膨張）にかかるコストを有利に回避できる。改質段階またはＲＷＧＳ段階とＦＴ合成段階との間の介在操作と同様に、ＦＴ反応器とＦＴ合成段階のクラッキング反応器または研磨反応器との間の介在操作を使用しない、介在操作を制限する、および／または特定の介在操作を省略すると、統合プロセスの全体的な簡素化に関連する利点が得られる。例えば、合成ガス中間体の全てまたは実質的に全てがＦＴ原料に使用され、および／またはＦＴ合成流出物の全てまたは実質的に全てがクラッキングまたは研磨原料に使用される場合、特別な利点が得られる

。他の実施形態では、合成ガス中間体の全てまたは実質的に全て（例えば、凝縮した水分含有部分を除く）がＦＴ原料に使用され、および／またはＦＴ合成流出物の全てまたは実質的に全てがクラッキングまたは研磨原料に使用される。

【００８７】

したがって、クラッキング反応器または研磨反応器（複数可）内の条件は、室温で固体である通常の$C_{20}^{+}$炭化水素を、室温で液体である追加の炭化水素、特に$C_4$～$C_{19}$炭化水素に変換するのに適している。クラッキングは、ＦＴ合成から得られる炭化水素のワックス部分を変換するために一般的に行われるため、用語（ｉ）「ワックスクラッキング」、「ワックスクラッキング反応器」、「ワックスクラッキング条件」、等は、本明細書で使用されている用語（ｉ）「クラッキング」、「研磨」、「（ｉｉ）クラッキング反応器」、「研磨反応器」、「（ｉｉｉ）クラッキング条件」、「研磨条件」、等の代わりに、または互換的に使用される。クラッキング反応器または研磨反応器は、例えば、単一容器内のＦＴ触媒床の直後、または少なくとも下流にクラッキング触媒床または研磨触媒床を使用することによって、またはそうでなければ単一容器内に２種類の触媒を散在させることによって、ＦＴ反応器に組み込み得る。あるいは、または組み合わせて、少なくとも１つの別個のクラッキングまたは研磨反応器（例えば、別個のクラッキング反応容器として）の使用が好ましく、これにより、クラッキング反応条件は、上記のようにＦＴ反応条件とは独立して維持され得る。別個のクラッキング反応器または研磨反応器は、例えば、（ｉ）ＦＴ反応器と比較して、ＦＴ合成段階で使用されるクラッキング触媒または研磨触媒の一部または全てを異なる反応器タイプで維持する場合、例えば、固定床反応器は通常、反応熱を除去する能力の点で同じ設計制約を伴わないため、ＦＴ反応器と比較して設計が通常より単純な固定床反応器でクラッキング触媒または研磨触媒を維持する場合、（ｉｉ）ＦＴ触媒の除去および／または交換と必ずしも一致しない時期（例えば、ＦＴ触媒の除去および／または交換に対する異なる間隔）でクラッキング触媒または研磨触媒を除去および／または交換する場合、および／または（ｉｉｉ）ＦＴ反応器と比較して、クラッキング触媒または研磨反応器を異なる温度（例えば、より高い温度）または他の異なる条件で動作させる場合に有利であり得る。「クラッキング触媒」という用語は、ＦＴ反応器内をインサイチュで含まれるクラッキング活性および任意選択で異性化活性を有する触媒を指し得るが、必ずしもそうではない。一方、「研磨触媒」という用語は、ＦＴ反応器の下流にある別の「研磨反応器」に含まれるクラッキング活性および／または異性化活性を有する触媒を指し得るが、必ずしもそうではない。ＦＴ反応器内で「クラッキング触媒」をインサイチュで使用し、別の研磨反応器内で１つまたは複数の「研磨触媒」の両方を使用する場合、そのような研磨触媒は、クラッキング触媒と同じ組成を有し、および／またはクラッキング触媒と同じ形状（例えば、球形または円筒形）であり得る。より一般的には、任意選択のＦＴ触媒またはクラッキング触媒は、改質／ＲＷＧＳ触媒に関して上記で説明した形状および／または寸法を独立して有し得る。研磨反応器には、ワックスクラッキング活性（および任意選択で異性化活性）を有する触媒と異性化活性（および任意選択でワックスクラッキング活性）を有する触媒の少なくとも２つが含まれていてもよいし、ワックスクラッキング活性のみ、異性化活性のみ、またはワックスクラッキング活性と異性化活性の両方を有する１つの触媒が含まれていてもよい。ＦＴ反応器と研磨反応器の設計が異なり、そのため含まれる触媒に対して異なる反応条件が提示される場合、クラッキング触媒は、ワックスクラッキング活性を有する１つまたは複数の研磨触媒のいずれかと異なる組成および／または形態を有し得る。

【００８８】

別個のクラッキングまたは研磨反応器の使用に関しては、ＦＴ合成から生成される炭化水素の炭素数の分布が大きいことを考慮すると、ＦＴ反応器の出口（流出物）からクラッキングまたは研磨反応器の入口までのＦＴ合成流出物（またはクラッキングまたは研磨反応器で使用されるこの流出物の少なくとも一部）を高温に維持して、液体炭化水素の凝縮および／または固体炭化水素の堆積を回避することが重要になり得る。このような凝縮および／または堆積は、ＦＴ合成流出物の全てまたは実質的に全てがＦＴ反応器の出口から

クラッキングまたは研磨反応器の入口まで気相で維持される場合に防止され得る。例えば、ＦＴ合成流出物は、本明細書に記載のように、ＦＴ合成流出物をこの温度からクラッキングまたは研磨反応条件を表す温度まで加熱する場合など、ＦＴ反応器の流出物からクラッキングまたは研磨反応器の入口まで、少なくとも約６６℃（１５０°Ｆ）、少なくとも約１２１℃（２５０°Ｆ）、少なくとも約２１６℃（４２０°Ｆ）、または少なくとも約３２７℃（６２０°Ｆ）の温度に維持され得る。このような温度（少なくとも１つのクラッキングまたは研磨反応器での使用に適している）は、約２００℃（３９２°Ｆ）～約４００℃（７５２°Ｆ）、または約２２５℃（４３７°Ｆ）～約３００℃（５７２°Ｆ）の範囲であり得る。他のクラッキング反応条件は、ゲージ圧力が約６２１ｋＰａ（９０ｐｓｉｇ）～約５．００ＭＰａ（７２５ｐｓｉｇ）、または約２．５０ＭＰａ（３６２ｐｓｉｇ）～約３．５０ＭＰａ（５０８ｐｓｉｇ）を含むことができる。

【００８９】

クラッキング反応器または研磨反応器（複数可）では、クラッキング原料は、クラッキング反応条件または研磨反応条件（上記の温度および／または圧力を含み得る）下で、適切なクラッキング触媒または異性化触媒（例えば、クラッキング反応器内に配置されたクラッキング触媒粒子の床）と接触され得る。クラッキング反応は、より具体的には水素化分解反応であり、これは、当該技術分野で理解されるように、炭化水素と水素との反応によって炭素原子の数が少なく、その結果分子量が低い炭化水素を生成することを指す。水素化分解は、ＦＴ生成物またはＦＴ合成流出物の炭素数分布に対応する可能性のあるクラッキングまたは研磨原料の炭素数分布に対する全体的な影響、特に、ＦＴ生成物またはＦＴ合成流出物に存在する可能性のあるクラッキング原料中に存在する通常の$C_{20}^{+}$炭化水素の重量パーセントを減らし、場合によっては除去し、液体炭化水素生成物の成分としての$C_4$～$C_{19}$炭化水素を優先させるという点で有利である。上記のように、研磨には、望ましくないワックスに寄与しない分岐炭化水素への通常の$C_{20}^{+}$炭化水素の異性化、および液体炭化水素の特性を改善する分岐炭化水素への液体炭化水素の異性化がさらに含まれ得、これらの異性化反応は、より具体的には水素異性化反応であり得る。水素化分解および水素化異性化を実行するために使用されるクラッキングまたは研磨反応器を考慮すると、このクラッキングまたは研磨反応器は、より一般的には水素化処理反応器とみなされ、この反応器に含まれるクラッキングまたは研磨触媒は、より一般的には水素化処理触媒とみなされる。

【００９０】

水素化分解反応および必要に応じて水素異性化反応には水素が必要であるため、いくつかの実施形態では、この水素は、分解または研磨反応器に入力される分解または研磨原料および／またはＦＴ合成流出物（またはその一部）内に存在する。例えば、下流のＦＴ反応器で変換されない合成ガス中間体中の水素により、クラッキング反応器または研磨反応器、あるいはＦＴ反応器の下流に追加の水素源を追加する必要なく、クラッキング反応器または研磨反応器を動作させ得る。いくつかの実施形態によれば、水素は、改質段階またはＲＷＧＳ段階で生成された水素および／または合成ガス中間体中に存在する水素以外の追加の水素源を導入することなく、少なくとも約５モル％（例えば、約５モル％～約５５モル％）、少なくとも約１０モル％（例えば、約１０モル％～約４５モル％）、または少なくとも約１５モル％（例えば、約１５モル％～約３５モル％）、または少なくとも約２０モル％（例えば、約２０モル％～約４０モル％）の濃度でクラッキングまたは研磨原料中に存在する。これらの水素濃度は、ＦＴ合成流出物中に存在する水素濃度に対応し得る。他の実施形態によれば、クラッキング反応器または研磨反応器に添加されるか、またはそのような反応器の上流（例えば、ＦＴ反応器の下流）に添加される水素の補給源が、そのような水素濃度を達成するために使用され得る。代表的な水素の補助源としては、精製された水素（例えば、ＰＳＡまたは膜分離による）または不純な水素（例えば、合成ガス）がある。代表的な水素の補給源は、１つまたは複数のガス状原料混合物成分であってもよく、たとえば、これらの成分のうち、通常は改質段階またはＲＷＧＳ段階に供給できるが、代わりに研磨またはクラッキング反応器に直接供給され、したがって実際にはガス状

混合物に寄与しない部分などである。例えば、１つまたは複数のガス状原料混合物成分には、本明細書に記載の１つまたは複数の新鮮なガス状原料混合物成分および／または１つまたは複数のリサイクルガス状原料混合物成分が含まれ、１つまたは複数の新鮮なガス状原料混合物成分の一部は、研磨反応器に直接供給され得る。より具体的な実施形態では、その一部が少なくとも１つの研磨反応器に直接供給される１つまたは複数の新鮮なガス状原料混合物成分は、少なくとも約５０モル％、少なくとも約８０モル％、少なくとも約９５モル％の量の水素を含む新鮮な補給$H_2$含有原料である。この水素の一部または全ては、より具体的には、電気分解水素、ＣＣＳによる化石水素、バイオガス化水素、またはメタン熱分解水素であり得る。

【００９１】

適切なクラッキング／水素化分解および／または異性化／水素化異性化反応は、同様に、または代わりに、クラッキングまたは研磨原料および／またはＦＴ合成流出物中に、例えば上流改質段階またはＲＷＧＳ段階で起こるＲＷＧＳ反応の生成物として存在し得る蒸気（$H_2O$）の存在下で行われ得る。例えば、補助的な蒸気源をクラッキング反応器または研磨反応器に追加したり、そのような反応器の上流（例えば、ＦＴ反応器の下流）に追加したりし得る。いくつかの実施形態によれば、蒸気は、改質段階またはＲＷＧＳ段階で生成される蒸気および／または合成ガス中間体中に存在する蒸気以外の蒸気の補給源の導入の有無にかかわらず、少なくとも約５モル％（例えば、約５モル％～約４５モル％）、少なくとも約１０モル％（例えば、約１０モル％～約４０モル％）、または少なくとも約１５モル％（例えば、約１５モル％～約３５モル％）の濃度で、クラッキングまたは研磨原料および／またはＦＴ合成流出物中に存在し得る。

【００９２】

代表的なクラッキング触媒または研磨触媒は、固体担体上の少なくとも１つのクラッキング活性金属を含んでいる。「固体担体上」という語句は、活性金属（複数可）が担体表面上および／または担体の多孔質内部構造内にある触媒を包含することを意図している。代表的なクラッキング活性金属または研磨活性金属は、周期表の１３族または１４族など、周期表の１２族～１４族から選択され得る。特にクラッキングや研磨に有効な金属はガリウムである。少なくとも１つのクラッキング活性金属は、クラッキング触媒または研磨触媒の重量に基づいて、例えば、約０．１重量％～約１０重量％、約０．５重量％～約８重量％、または約１重量％～約５重量％の量で存在し得る。周期表の第１２～１４族から選択された金属の組み合わせなど、クラッキング活性金属の組み合わせが使用される場合、そのような金属はこれらの範囲内において合計量で存在し得る。一般に、クラッキング触媒または研磨触媒は、上記クラッキング活性金属（複数可）または研磨活性金属以外の金属（複数可）を、クラッキング触媒または研磨触媒の重量に基づいて、約１重量％を超える量、または約０．５重量％を超える量、または合計量で担体上に含まないことがある（例えば、周期表の１２族から１４族の金属以外の金属、周期表の１３族または１４族の金属以外の金属、またはガリウム以外の金属は、この量または合計量で含まない）。好ましくは、クラッキング触媒または研磨触媒は、上記クラッキング活性金属（複数可）または研磨活性金属以外の金属を担体上に含まない（例えば、周期表の１２族～１４族の金属以外の金属を含まない、周期表の１３族または１４族の金属以外の金属を含まない、またはガリウム以外の金属を含まない）。

【００９３】

クラッキング活性を促進するために、クラッキング触媒または研磨触媒の固体担体は、より具体的には固体酸性担体であり得る。担体の酸性度は、すなわち、上記のように$NH_3$－ＴＰＤを使用して、一定量のアンモニアの温度プログラム脱着（ＴＰＤ）によって決定し得、この分析は、具体的には、アンモニアが物理吸着される温度を超える２７５℃（５２７°Ｆ）から５００℃（９３２°Ｆ）の温度で、担体のアンモニア飽和サンプルに対して実行される。したがって、酸点の量（担体１グラムあたりの酸点のミリモル数（ｍモル／ｇ）単位））は、この温度範囲で担体１グラムあたりに脱着されるアンモニアのミリモル数に対応する。代表的な固体担体は、ゼオライト系または非ゼオライト系分子ふるい

を含み、$NH_3$－ＴＰＤで測定して、少なくとも約１５ｍモル／ｇ（例えば、約１５～約７５ｍモル／ｇ）の酸性部位、または少なくとも約２５ｍモル／ｇ（例えば、約２５～約６５ｍモル／ｇ）の酸性部位を有する。ゼオライト分子ふるいの場合、酸性度はシリカ対アルミナ（$SiO_2$／$Al_2O_3$）のモル骨格比の関数であり、固体担体がゼオライト分子ふるい（ゼオライト）を含む実施形態では、そのシリカ対アルミナのモル骨格比は約６０未満（例えば、約１～約６０）、または約４０未満であり得る。（例えば、約５～約４０）。特定の固体担体は、ＦＡＵ、ｆｅｒ、ｍｅｌ、ｍｔｗ、ＭＷＷ、ｍｏｒ、ＢＥＡ、ｌｔｌ、ＭＦＩ、ｔａ、ｅｍｔ、ｅｒｉ、ｍａｚ、ｍｅｉ、およびｔｏｎからなる群から選択される構造型を有する１つまたは複数のゼオライト分子ふるい（ゼオライト）を含み得、好ましくは、ＦＡＵ、ｆｅｒ、ＭＷＷ、ＭＯＲ、ＢＥＡ、ｌｔｌ、およびＭＦＩの１つまたは複数から選択される。これらの構造タイプおよび他の構造タイプを持つゼオライトの構造については、Meier, W. M, et al., Atlas of Zeolite Structure Types, 4th Ed., Elsevier: Boston (1996)に記載されており、さらに参考文献も提供されている。具体的な例としては、ゼオライトＹ（ＦＡＵ構造）、ゼオライトＸ（ＦＡＵ構造）、ＭＣＭ－２２（ＭＷＷ構造）、ＺＳＭ－５（ＭＦＩ構造）などが含まれ、ＺＳＭ－５が代表的である。

【００９４】

ゼオライト系および非ゼオライト系分子ふるい以外の固体担体としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウムなどのうちの１つまたは複数の金属酸化物が含まれる。代表的な実施形態では、固体担体は、（ｉ）単一タイプのゼオライト分子ふるい、（ｉｉ）単一タイプの非ゼオライト分子ふるい、または（ｉｉｉ）単一タイプの金属酸化物を含み、ここで、（ｉ）、（ｉｉ）、または（ｉｉｉ）は、クラッキング触媒または研磨触媒の重量に基づいて、約７５重量％を超える量（例えば、約７５重量％～約９９．９重量％）、または約９０重量％を超える量（例えば、約９０重量％～約９９重量％）で存在する。バインダーや他の添加剤などの担体の他の成分は、クラッキング触媒または研磨触媒の重量に基づいて、約１０重量％未満（例えば、約１重量％～約１０重量％）の量または合計量などの微量で存在し得る。

【００９５】

例示的なクラッキング触媒は、クラッキング活性金属としてガリウムを含み、これは、上記の量（例えば、クラッキング触媒の重量に基づいて、約０．５重量％～約８重量％、例えば約１重量％～約５重量％）で、ＺＳＭ－５を含む、またはおそらく本質的にＺＳＭ－５からなる担体上に存在する。ＺＳＭ－５の代表的なシリカとアルミナのモル骨格比は上記に記載されている。

【００９６】

本明細書に記載のクラッキング触媒または研磨触媒およびそれらに関連する反応条件は、通常、通常の$C_{20}^+$炭化水素から$C_1$～$C_{19}$炭化水素への、少なくとも約５０％（例えば、約５０％～約１００％）、少なくとも約７０％（例えば、約７０％～約９８％または約７０％～約１００％）、または少なくとも約９０％（例えば、約９０％～約９５％または約９０％～約１００％）の変換を達成するのに適し得る。ＦＴ反応器に含まれるクラッキング触媒をインサイチュクラッキングに使用し、ＦＴ反応器の下流にある別の研磨反応器に含まれる研磨触媒の両方を使用する場合、これらの変換レベルは、クラッキング触媒と研磨触媒の組み合わせから得られる変換を表し得る（例えば、研磨流出物に残っている$C_{20}^+$炭化水素の量に基づいて決定される）。$C_{20}^+$炭化水素の変換は、インサイチュクラッキングまたは別の研磨反応器を使用せずにＦＴ合成段階を操作する場合と比較して、$C_4$～$C_{19}$炭化水素の収率、ひいては液体炭化水素生成物の総収率を向上させるために重要である。好ましくは、別個のクラッキングまたは研磨反応器の場合（ＦＴ反応器でのインサイチュクラッキングと組み合わせて使用されるかどうかにかかわらず）、ＦＴ合成流出物中の$C_{20}^+$炭化水素の少なくとも約４０％（例えば、約４０％～約１００％）、少なくとも約５５％（例えば、約５５％～約９８％または約５５％～約１００％）、または少なくとも約６５％（例えば、約６５％～約９７％または約６５％～約１００

％）が、Ｃ$_4$～Ｃ$_{19}$炭化水素に変換される。つまり、別のクラッキング反応器または研磨反応器での通常のＣ$_{20}^+$炭化水素の変換から得られるこれらの炭化水素の収率は、これらの範囲内である。好ましくは、研磨流出物（研磨反応器の生成物）は、室温で固体である炭化水素（例えば、通常のＣ$_{20}^+$炭化水素）を約１０重量％未満、または約５重量％未満含む。有利なことに、インサイチュクラッキングおよび／または別の研磨反応器を利用するＦＴ合成段階は、残留ワックスが全くないか実質的に全くない、または室温で固体である炭化水素の含有量が十分に低いＦＴ合成流出物および／または研磨流出物を効果的に提供することができ、その結果、これらの炭化水素は、プロセスの出力として得られる回収されたＣ$_4^+$炭化水素（例えば、回収されたディーゼル沸点範囲の炭化水素分画）中に可溶性のままである。

【００９７】

したがって、本発明の実施形態は、ＦＴ反応器の後にクラッキングまたは研磨反応器を使用して、クラッキングまたは研磨がない場合のＦＴ合成段階と比較して、すなわちつまり、インサイチュクラッキングまたは別の研磨反応器のないベースラインＦＴ合成段階と比較して、所望の生成物に対する全体的な選択性および収率を改善し、および／または望ましくない生成物に対する全体的な選択性および収率を低下させることに関する。例えば、代表的な実施形態では、Ｃ$_4$～Ｃ$_{19}$炭化水素に対する選択性および／または収率は、ベースラインＦＴ合成段階と比較して、インサイチュクラッキングおよび／または別の研磨反応器を使用するＦＴ合成段階で、少なくとも約１５％（例えば、約１５％～約７０％）、少なくとも約３０％（例えば、約３０％～約６５％）、または少なくとも約４５％（例えば、約４５％～約６０％）増加し得る。Ｃ$_4$～Ｃ$_{19}$炭化水素への選択性は、ＦＴによって変換されたＣＯ中の炭素の割合に基づいており、その結果、これらの炭化水素が生成される。Ｃ$_4$～Ｃ$_{19}$炭化水素の収率は、ＦＴ合成段階に導入されたＣＯ（例えば、ＦＴ原料とともに導入されたＣＯ、変換済みか未変換かに関係なく）中の炭素の割合に基づいており、その結果、これらの炭化水素が生成される。Ｃ$_4$～Ｃ$_{19}$炭化水素に対する選択性および／または収率のこれらの増加は、インサイチュクラッキングおよび／または別の研磨反応器を組み込む結果として、ベースラインＦＴ合成段階で得られるＣＯ変換率と、インサイチュクラッキングおよび／または別の研磨反応器を使用するＦＴ合成段階で得られるＣＯ変換率との間に大きな差を生じさせることなく達成することができる。例えば、両方のケースで得られたＣＯ変換値は、ＦＴ合成段階の性能基準に関して上記で説明した範囲内にあり得る。つまり、インサイチュクラッキングおよび／または別の研磨反応器の使用は、通常、ＦＴ合成段階で得られるＣＯ変換に大きな影響を与えず、そのため、ベースラインＦＴ合成段階と、インサイチュクラッキングおよび／または別の研磨反応器を使用するＦＴ合成段階の両方で達成されるＣＯ変換は同じまたは実質的に同じになり得る。代表的な実施形態では、Ｃ$_4$～Ｃ$_{19}$炭化水素に対するパスごとの選択性および／または収率は、インサイチュクラッキングおよび／または別の研磨反応器を使用するＦＴ合成段階において、少なくとも約４５％（例えば、約４５％～約８５％）、少なくとも約５０％（例えば、約５０％～約８０％）、または少なくとも約５５％（例えば、約５５％～約７５％）であり得る。

【００９８】

上記のように、クラッキング反応器または研磨反応器における変換レベルは、反応器を１回通過することで達成される「通過あたり」変換に基づく場合もあれば、ＦＴ合成に関して上記したように、研磨流出物のリサイクル部分をクラッキング反応器または研磨反応器に戻すことによって達成される全体変換に基づく場合もある。通常のＣ$_{20}^+$炭化水素の所望の変換は、上記のクラッキングまたは研磨反応条件（例えば、クラッキング反応温度および／または圧力）を調整し、および／または上記で定義した重量時間空間速度（ＷＨＳＶ）を調整することによって達成され得る。クラッキングまたは研磨反応条件には、一般に約０．０５ｈｒ$^{-1}$～約３５ｈｒ$^{-1}$、典型的には約０．１ｈｒ$^{-1}$～約２０ｈｒ$^{-1}$、多くの場合は約０．５ｈｒ$^{-1}$～約１０ｈｒ$^{-1}$の重量空間速度（ＷＨＳＶ）が含まれ得る。クラッキングまたは研磨反応条件には、クラッキングまたは研磨反応器から排

出される研磨流出物のリサイクル部分を、研磨原料と組み合わせるためにＦＴ合成流出物に戻すか、または研磨反応器自体に戻すことが任意選択で含まれ得る。リサイクル操作により、クラッキングまたは研磨反応器を通過する際の「パスごと」の変換率は比較的低く抑えられ、リサイクルによって全体的な変換率は高くなる。しかし、好ましくは、クラッキングまたは研磨反応条件には、研磨流出物のリサイクルがほとんど含まれないか、まったく含まれない。例えば、クラッキングまたは研磨反応条件には、リサイクルされた研磨流出物とクラッキング原料との重量比（すなわち、「リサイクル比」）が含まれ得、このリサイクルされた研磨流出物とＦＴ合成流出物が一緒になって、ＦＴ合成に関する上記のリサイクル比に対応する、クラッキングまたは研磨反応器への複合原料が提供される。好ましくは、リサイクル比は０であり得、これは研磨流出物のリサイクルが使用されないことを意味するため、パスごとの変換率は全体の変換率と等しくなる。有利なことに、研磨流出物のリサイクルがないので、ユーティリティコストが節約され、統合プロセスの全体的な設計が簡素化される。

【００９９】

したがって、本発明の実施形態は、上記のＦＴ合成流出物または研磨原料などの$C_4$～$C_{19}$炭化水素を含む原料中の通常の$C_{20}^+$炭化水素を変換するプロセスに関しており、上記のＦＴ生成物の全てまたは一部を含み得る。通常の$C_{20}^+$炭化水素を含む原料は、例えば、総炭化水素の重量に基づいて、または原料の重量に基づいて、少なくとも約４０重量％（例えば、約４０重量％～約９０重量％）、または少なくとも約５０重量％（例えば、約５０重量％～約８０重量％）の量の$C_4$～$C_{19}$炭化水素を含み得る。原料には、$H_2$および／または$H_2O$（例えば、ＦＴ合成流出物に関して上記で説明した量）、ＣＯ、および／または$CO_2$がさらに含まれ得る。このプロセスは、上記のように、例えば、周期表の第１２～１４族から選択される活性金属（例えば、ガリウム）をゼオライト分子ふるい担体（例えば、ＺＳＭ－５）上に含むクラッキング触媒と原料を接触させて、本明細書に記載のように、通常の$C_{20}^+$炭化水素を変換レベルで、また$C_4$～$C_{19}$炭化水素への収率および選択性で変換するステップを含む。

【０１００】

上記のように、合成ガス中間体を液体炭化水素生成物に変換するステップは、ＦＴ合成とクラッキングを組み合わせたステップの場合、ＦＴ反応器の使用を伴うことがあり、その中でインサイチュまたは統合クラッキングが実行される。このような反応器の例としては、ＦＴ触媒の固定床の下流（例えば、直後）にクラッキング触媒の固定床を含む単一の容器、または適切な重量比で２つの触媒が散在または混合された単一の固定床を含む単一の容器が含まれる。あるいは、本明細書に記載の２種類の触媒の流動床を使用することもできる。流動床反応器の動作の利点は、熱および質量移動が増加し、その結果、ＦＴおよびクラッキング反応条件が全体的に均一になることである。代替実施形態では、２つの触媒をスラリー床（例えば、スラリーバブル）構成で使用することも、あるいはこれらの触媒を多管構成の管に組み込み得る。沸騰床反応器も使用できる。スラリー反応器、多管式反応器、沸騰床反応器などのこれらの反応器構成はいずれも、この反応器にインサイチュまたは統合クラッキングを実行するための触媒または触媒機能性成分が含まれているかどうかに関係なく、一般にＦＴ反応器の特徴であり得る。したがって、本明細書に記載のＦＴ触媒およびクラッキング触媒の形態は、これらのさまざまな反応器構成に適しており、約１００μｍ～約１ｍｍ、または約２５０μｍ～約７５０μｍなどの比較的小さな平均直径を有する球形、および前述のような他の形態（例えば、円筒形）を含む一般に、ＦＴ合成とインサイチュまたは統合分解との組み合わせは、ＦＴ合成段階の少なくとも１つのＦＴ反応器を使用して、少なくともある程度、これらの両方の反応を実行することを指す。このような反応器における代表的な条件としては、上記のＦＴ反応条件またはクラッキング反応条件のいずれか、例えばこれらの条件に関して与えられた温度、圧力、およびＷＨＳＶの範囲のいずれかが含まれる。

【０１０１】

ＦＴ合成をインサイチュまたは統合クラッキングと組み合わせて行うためのさらなる実

施形態は、単一の触媒組成物、すなわち、ＦＴ機能性成分とクラッキング機能性成分の両方を含む二機能性触媒の使用を含み、これらの成分は、上記のようにＦＴ触媒およびクラッキング触媒に個別に相当する。例えば、クラッキング機能性成分の場合、これは周期表の１２～１４族から選択される１つまたは複数のクラッキング活性金属を含み得、１つまたは複数のクラッキング活性金属は固体酸性担体上に堆積し得、この固体酸性担体は、シリカ対アルミナのモル骨格比が約５０未満のゼオライト分子ふるいを含み得る。同様に、ＦＴ機能性成分の場合、特定の実施形態では、この成分は、上記のＦＴ触媒に対応する。

【０１０２】

単一の触媒組成物に組み合わせる場合、二機能性触媒の機能性成分は、等しいか、または実質的に等しい重量比で存在し得る。例えば、（ｉ）ＦＴ機能性成分および（ｉｉ）クラッキング機能性成分は、二機能性触媒中に、約１：１の（ｉ）：（ｉｉ）の重量比で存在してもよい。しかしながら、一般に、この重量比は変化してもよく、例えば、（ｉ）：（ｉｉ）の重量比は、約１０：１～約１：１０、例えば約５：１～約１：５、または約３：１～約１：３であり得る。したがって、代表的な二機能性触媒は、（ｉ）上記のように、（ａ）１つまたは複数のＦＴ活性金属および（ｂ）ＦＴ触媒の固体担体（例えば、１つまたは複数の金属酸化物を含む）の一方または両方を含むＦＴ機能性成分、および（ｉｉ）上記のように、（ａ）１つまたは複数のクラッキング活性金属および（ｂ）クラッキング触媒の固体担体（例えば、固体酸性担体）の一方または両方を含むクラッキング機能性成分を含み得る。上記の説明から、（ｉ）と（ｉｉ）を組み合わせることができる重量比を含め、（ｉ）の（ａ）と（ｂ）、および（ｉｉ）の（ａ）と（ｂ）は、上記のように、それぞれのＦＴ触媒およびクラッキング触媒に存在する量よりも少ない量で、全体として二機能性触媒中に存在し得ることが理解できる。例えば、二機能性触媒のＦＴ機能性成分の場合、このような二機能性触媒全体は、二機能性触媒の重量に基づいて、遷移金属（複数可）（すなわち、上記のＣｏなどの１つまたは複数のＦＴ活性金属）を、より少量、例えば少なくとも約３重量％（例えば、約３重量％～約３０重量％）、典型的には少なくとも約５重量％（例えば、約５重量％～約２５重量％）の量で含み得る。同様に、二機能性触媒のクラッキング機能性成分の場合、このような二機能性触媒全体は、二機能性触媒の重量に基づいて、約０．０３重量％～約２重量％、または約０．１重量％～約１重量％の量など、周期表の１２族～１４族の金属（複数可）（すなわち、上記の１つまたは複数のクラッキング活性金属）をより少ない量で含み得る。

【０１０３】

したがって、ＦＴ合成とクラッキングとの組み合わせにより、$H_2$／ＣＯ混合物を含む合成ガス中間体を液体炭化水素生成物に変換するステップは、クラッキングがインサイチュで実行されるか、または統合されたＦＴ反応器内で実行し得る。このステップは、より具体的には、合成ガス中間体（または$H_2$／ＣＯ混合物）を、ＦＴ機能性成分およびクラッキング機能性成分を有する二機能性触媒と接触させることを含み得る。

ワンススルーおよびリサイクル操作／例示的な実施形態

【０１０４】

本明細書に記載の液体炭化水素生成物を製造するプロセスは、一貫操作で（そのように構成されて）実行され得、これにより、ガス状原料混合物が入力され、液体炭化水素生成物（必要に応じて、上記のように、ＦＴ合成流出物または研磨流出物から分離した後）が、第１または第２反応段階で得られた材料のいかなる部分もリサイクルすることなく取り出される。ワンススルー操作の場合、「ガス状原料混合物」と「新鮮な補給原料」（複数の新鮮なガス供給成分の組み合わせを表し得る）は通常同等であり、プロセスから得られる変換レベルと生成物収率は、改質および／またはＲＷＧＳとＦＴ合成の段階を１回通過した場合の変換レベルと生成物収率を表す。上記のように、本発明の特定の態様は、ガス状原料混合物または新鮮な補給原料中に存在する$CO_2$の効果的な管理／変換を可能にする液体炭化水素製造プロセスに関連しており、これはリサイクル操作によって改善することができる。特に、$CO_2$（例えば、（ｉ）$H_2$および$CO_2$、または（ｉｉ）ＦＴ合成流出物または研磨流出物から分離され得る水素源および$CO_2$に富む分画中に存在する）

を第１段階（例えば、改質段階、例えば改質／ＲＷＧＳ段階）に戻し、および／またはさらなる反応のために第２ＦＴ合成段階に戻してリサイクルすると、完全な、または実質的に完全な全体的な変換が促進され得る。例えば、本明細書に記載のようにリサイクル操作が使用される代表的な実施形態では、新鮮な補給原料（「ガス状原料混合物」に関して上記で説明したような組成を有し、２つ以上の新鮮なガス状原料成分の組み合わせを表し得る）中に存在する$CO_2$の全体的な変換率は、少なくとも約９０％、少なくとも約９５％、または少なくとも約９９％である可能性があり、完全な変換率または１００％の変換率からの偏差は、実質的に、または少なくとも部分的に、このループ内の不要な不純物の蓄積を制御するために使用されるガス状リサイクルループから出るパージにおける$CO_2$の損失から生じる。つまり、いくつかの実施形態によれば、新鮮な補給原料でプロセスに導入された$CO_2$は、実質的に消滅するまでリサイクルされ得る。上記のように、ＦＴ合成流出物から分離および／または回収することができる分画に関しては、（ｉ）$H_2$および$CO_2$または（ｉｉ）水素源および$CO_2$に富む分画は、例えば、第１段階（例えば、改質段階、例えば改質／ＲＷＧＳ段階）および／または第２段階のＦＴ合成段階にリサイクルされ、本明細書で説明する重要な利点が得られる。場合によっては、分画（ｉ）または（ｉｉ）のリサイクル部分のみが第１段階にリサイクルされるか、または分画（ｉ）または（ｉｉ）のリサイクル部分の一部が第１段階および第２段階にリサイクルされる。本明細書でさらに説明するように、変換率および生成物収率は、液体炭化水素生成物中に存在する$C_4^+$炭化水素の少なくとも一部をリサイクルすることによって、例えば、ナフサ沸点範囲の炭化水素または別のタイプの炭化水素に富む分離された分画の全てまたは一部をリサイクルすることによってさらに調整され得る。この場合のリサイクルは、通常、第１段階まで行われ、そこでは、リサイクルされた炭化水素を改質して、$H_2$／ＣＯ混合物を含む合成ガス中間体の収率を高めることができる。

【０１０５】

液体炭化水素生成物を製造し、リサイクルを利用するプロセス１の例示的な実施形態が、図１に示されている。図示されているように、ガス状原料混合物６は、改質段階またはＲＷＧＳ段階１００に提供され、改質段階またはＲＷＧＳ段階１００には、ガス状原料混合物６を改質／ＲＷＧＳ触媒と接触させ、本明細書で説明されているように改質／ＲＷＧＳ条件下で反応させるための１つまたは複数の改質／ＲＷＧＳ反応器が含まれ得る。改質段階またはＲＷＧＳ段階１００で起こる反応により合成ガス中間体８が生成され、これは本明細書に記載の１つまたは複数の介在操作にかけられ得る。例えば、凝縮液体水９の形態などの水を合成ガス中間体８から分離して、ＦＴ原料１０を提供し得る。任意選択で、またはこの凝縮液体水９の除去と組み合わせて、ＦＴ合成流出物１２の分画１４の一部（本明細書で説明されているように、（ｉ）$H_2$および$CO_2$または（ｉｉ）水素源および$CO_2$に富む分画であり得る）を合成ガス中間体８に加えて、ＦＴ原料１０を提供し得る。

【０１０６】

ＦＴ合成流出物１２の分画１４は、より具体的には、液体炭化水素生成物１６およびＦＴ合成流出物１２と比較して、（ｉ）$H_2$および$CO_2$に富む分画であり得る。（ｉ）で富化されたこの分画は、$H_2$／$CO_2$濃縮分画とも呼ばれ、一般的にはガス状分画（例えば、実質的に完全に、または完全に気相の分画）であり、プロセスのガス状リサイクルループを形成するために使用され得る。この分画は、$H_2$および$CO_2$を、少なくとも約２０モル％（例えば、約２０モル％～約９５モル％）、少なくとも約４０モル％（例えば、約４０モル％～約９０モル％）、または少なくとも約６０モル％（例えば、約６０モル％～約８５モル％）の合計量で含み得る。この分画の残りは、ＣＯ、$CH_4$、$C_2H_6$、$C_3H_8$、および／または$H_2O$を含み得る。たとえば、バランスは、これらの成分の１つ全て、または実質的に全て、あるいはこれらの成分の２つ以上を含み得る。ＦＴ合成流出物１２の分画１４は、より具体的には、液体炭化水素生成物１６およびＦＴ合成流出物１２と比較して、（ｉｉ）水素源および$CO_2$に富む分画であり得る。（ｉｉ）で富化されたこの分画は、炭化水素／$CO_2$に富む分画（またはメタン／$CO_2$に富む分画）とも呼

ばれ、通常はガス状分画（例えば、実質的に完全に、または完全に気相の分画）であり、プロセスのガス状リサイクルループを形成するために使用され得る。この分画は、炭化水素（例えば、$CH_4$、$C_2H_6$、$C_3H_8$）のうちの１つまたは複数）を、少なくとも約２０モル％（例えば、約２０モル％～約９５モル％）、少なくとも約４０モル％（例えば、約４０モル％～約９０モル％）、または少なくとも約６０モル％（例えば、約６０モル％～約８５モル％）の合計量で含み得る。この分画の残りは、$H_2$、ＣＯ、および／または$H_2O$を含み得る。たとえば、バランスは、これらの成分の１つ全て、または実質的に全て、あるいはこれらの成分の２つ以上を含み得る。したがって、分画１４は、ＦＴ合成流出物１２（図１）または研磨流出物１３（図２）の「軽留分」分画と見なされ得、室温で気相にある炭化水素（例えば、$CH_4$、$C_2H_6$、および／または$C_3H_8$）を含み、ＦＴ合成の軽質炭化水素副産物として生成され、および／または水素源として新鮮な補給原料に導入される。

【０１０７】

さらに、図１に示す実施形態によれば、（ｉ）または（ｉｉ）に富む分画であり得るＦＴ合成流出物１２の分画１４の第２部分４ｂを合成ガス中間体８に添加（またはリサイクル）し得、その結果、合成ガス中間体８の組成に対するＦＴ原料１０の組成、より具体的にはＦＴ原料１０の$H_2$：ＣＯモル比が変化し得る。介在操作が行われるかどうかに関わらず、ＦＴ原料１０（介在操作がない場合には合成ガス中間体８と同じになる）またはその一部が、ＦＴ合成段階２００に提供され、ＦＴ合成段階２００には、ＦＴ原料１０（または合成ガス中間体８）をＦＴ合成触媒システムと接触させ、本明細書で説明するＦＴ反応条件下で反応させるための１つまたは複数のＦＴ反応器が含まれ得る。ＦＴ合成段階２００で起こる反応により、ＦＴ合成段階２００から直接得られ得るＦＴ合成流出物１２が生成される。ＦＴ合成流出物１２の全てまたは一部は、必要に応じて、冷却器２５０による冷却などのさらなる介入操作の後に、上記のようにさまざまな分画を分離するための分離段階３００に提供され得る。図１に示す特定の実施形態によれば、分離された分画には、（１つまたは複数の他の分画の中でも、例えば）（Ａ）（ｉ）または（ｉｉ）に富む分画１４、および（Ｂ）$CC_4^+$炭化水素を含み、前述のようにその組成に関してより具体的な特性のいずれかを有し得る液体炭化水素生成物１６が含まれるか、またはこれらから構成され得る。分離段階３００で行われる特定の操作に応じて、液体炭化水素生成物は、ジェット燃料沸点範囲の炭化水素に富む分画１６ｂやディーゼル沸点範囲の炭化水素に富む分画１６ｃなど、分離された分画１６ｂ、１６ｃの形で得られ得る。あるいは、液体炭化水素生成物１６は、分離段階の下流、例えば別の液体生成物分離段階４００で分離され得、この段階では、分留装置（例えば、蒸留塔）を使用して、ジェット燃料沸点範囲の炭化水素に富む分画１６ｂとディーゼル沸点範囲の炭化水素に富む分画１６ｃを分離し得る。分離された分画は、これらのそれぞれのタイプの炭化水素が豊富に含まれることに加えて、より具体的には、これらのそれぞれのタイプの炭化水素から構成されるか、または本質的に構成され得る。例えば、分離された分画１６ｂは、ジェット燃料沸点範囲の炭化水素から構成されるか、または本質的に構成され得、分離された分画１６ｃは、ディーゼルの沸点範囲の炭化水素から構成されるか、または本質的に構成され得る。分離された分画のさらなる例としては、図２に示す分離された分画１６ａが含まれ得、これはナフサ沸点範囲の炭化水素に富んでいるか、より具体的にはナフサ沸点範囲の炭化水素から構成されるか、または本質的にナフサ沸点範囲の炭化水素から構成され得る。図２に示す実施形態によれば、この分離された分画１６ａの少なくとも一部は改質段階またはＲＷＧＳ段階１００にリサイクルされるが、他の実施形態では、このような分離された分画はプロセスの出力として完全に回収され、それによってナフサ沸点範囲の炭化水素の収率に寄与し得る。

【０１０８】

全体的な$CO_2$変換および管理を改善するために、（ｉ）または（ｉｉ）で富化された分画１４の少なくとも一部は、改質段階またはＲＷＧＳ段階１００、および／またはＦＴ合成段階２００を含むプロセスの上流操作または段階にリサイクルされ得る。典型的には

、例えば、分画１４のリサイクル部分４（例えば、上記のように（ｉ）に富む分画（これは、$H_2$／$CO_2$に富む分画とも呼ばれる）、または上記のように（ｉｉ）に富む分画（これは、炭化水素／$CO_2$に富む分画とも呼ばれる）は、ガスリサイクルループにおける望ましくない不純物、特に、新鮮な補給原料２に存在し得る$N_2$などの非凝縮性不純物の蓄積を制限する役割を果たすパージ２０を除去した後に得られる。パージ２０を分離することにより、分画１４のリサイクル部分４が得られ、$H_2$／$CO_2$に富む分画１４は、リサイクル部分４として、様々な点でプロセス全体の性能を向上させるために有利に利用され得る。例えば、リサイクル部分４は、段階１００、２００のいずれかまたは両方にリサイクルされ、プロセス全体の$CO_2$変換率を高めることができる（例えば、いずれかの段階が単独で動作する場合、または両方の段階が一緒に動作する場合に基づいて得られる「パスごと」または一回通過の$CO_2$変換率を超える）。あるいは、または組み合わせて、分画１４またはそのリサイクル部分４に存在する$CO_2$は、段階１００、２００の一方または両方、特にＦＴ合成段階２００に導入されると、る（例えば、水性ガスシフト反応によって）その段階での純$CO_2$生成を有利に抑制または削減することができる。図１に示す特定の実施形態によれば、リサイクル部分４の第１部分４ａは、リサイクル部分４によって提供されるよりも高圧の供給ガスを段階１００が要求する場合にコンプレッサ３６０によって任意選択で圧縮された後、（例えば、新鮮な補給原料２と組み合わせることにより）改質段階またはＲＷＧＳ段階１００にリサイクルされ、および／または第２部分４ｂは、コンプレッサ３５０によって圧縮された後、（例えば、合成ガス中間体８またはＦＴ供給１０と組み合わせることにより）ＦＴ合成段階２００にリサイクルされる。一般に、部分４ａ、４ｂ、およびパージ２０とリサイクル部分４は、分画１４と同じ組成を有するが、一部の実施形態では、（例えば、パージ２０が、このストリームに特定の望ましくない不純物を豊富に含む分離の結果として提供される場合）必ずしもそうではない場合がある。

【０１０９】

プロセスの特定の段階への分画１４またはその任意の部分（複数可）をリサイクルするという観点から、特定のリサイクル構成を選択することは、プロセス全体の$CO_2$変換率の増加および／または特定の段階（複数可）での$CO_2$生成の抑制に関する上記の考慮事項に少なくとも部分的に依存し得る。本開示の知識を有する当業者は、これらの考慮事項およびその他の考慮事項が、発明の範囲内の特定のプロセスに適用可能であることを理解する。上記の説明から明らかなように、リサイクル部分４および異なる場所に送られ得るその部分４ａ、４ｂは全て、「分画の一部」１４を構成し、または代替的に「分画の一部」１４を構成し、この分画は、本開示全体にわたって説明されているように、（ｉ）または（ｉｉ）が豊富に含まれている。したがって、例えば、ガス状原料混合物６は、新鮮な補給原料２と分画１４の一部（例えば、リサイクル部分４の全て、またはこの部分の部分４ａ）との組み合わせとして、改質段階またはＲＷＧＳ段階１００に提供され得る。

【０１１０】

特定の実施形態によれば、新鮮な補給原料２は、バイオガスを含むか、または本質的にバイオガスから構成され得る。このような実施形態では、ガス状原料混合物６は、新鮮な補給原料として存在するバイオガス、または新鮮なガス状混合物供給混合物成分２ａ、２ｂ（図２）を含み得る。他の特定の実施形態によれば、新鮮な補給原料２は、大気から除去された（例えば、直接空気捕捉を介して）か、またはバイオマス燃焼の排気流から捕捉された$CO_2$を含み得、さらに、電気分解$H_2$（例えば、再生可能電力を使用して生成された）、ＣＣＳによる化石水素、バイオガス化水素、またはメタン熱分解水素を含み得る。さらに他の特定の実施形態によれば、新鮮な補給原料２は、バイオマスのガス化からの流出物、例えば$CO_2$、$H_2$、および$CO$、ならびに任意選択で$CH_4$を含み、さらに、電気分解$H_2$（例えば、再生可能電力を使用して生成される）、ＣＣＳによる化石水素、バイオガス化水素、またはメタン熱分解水素である補給$HH_2$を含み得る。さらに他の特定の実施形態によれば、新鮮な補給原料２は、例えば、$CO_2$、$H_2$、$CH_4$、および$CO$を含む残留ガスを含み得る。

【０１１１】
液体炭化水素生成物を製造するプロセス１のさらなる例示的な実施形態を図２に示す。図１と図２を比較すると、リサイクルストリームを他のプロセスストリームと組み合わせてからこれらの反応器に供給するのではなく、リサイクルストリームを反応器に直接入力する機能など、本明細書で説明するプロセスに関連するさまざまな態様が明らかになる。したがって、例えば、ガス状原料混合物６は、図１に示すように、分画１４の第１部分４ａと新鮮な補給原料２との組み合わせから生じるか、または、図２によれば新鮮なガス状原料混合物成分、すなわち新鮮な補給$CO_2$および／または$CH_4$含有原料２ａと新鮮な補給$H_2$含有原料２ｂとの組み合わせとして提供される、分画１４の第１部分４ａと新鮮な補給原料との組み合わせから、改質段階またはＲＷＧＳ段階１００の反応器内にてインサイチュで生じ得、ここで、原料２ａおよび２ｂは、特定の実施形態では、単一の組み合わせ供給から構成され得る。同様に、図１に示すＦＴ原料１０は、図２に示すＦＴ反応器２００ａ内で、分画１４の第２部分４ｂと合成ガス中間体８との組み合わせから、インサイチュで生成される。図２は、リサイクルガスコンプレッサー３５０および３６０に加えて合成ガス中間体／ＦＴ原料コンプレッサ１２５を使用するなどの圧縮のオプションをさらに示しており、コンプレッサ１２５は、本明細書に記載のＦＴ反応条件と一致するように、ＦＴ反応器２００ａ内で適切な圧力を得るために使用されている。図２は、凝縮した液体水９を除去する目的で液体生成物分離段階４００を使用するなどの水分除去のオプションをさらに示しており、任意選択で、図１に示すように、合成ガス中間体８からの水分除去と組み合わせて使用される。

【０１１２】
図２にさらに示すように、ＦＴ合成段階２００は、特定の実施形態によれば、ＦＴ反応器２００ａと下流の研磨反応器２００ｂの両方を含み得る。一般に、この図と一致するいくつかの実施形態では、ＦＴ合成段階は、ＦＴ触媒とクラッキング触媒（本明細書で説明するような組成を有する触媒など）の混合物を含む少なくとも１つのＦＴ反応器２００ａを含み得る。ＦＴ合成段階は、ＦＴ反応器２００ａがＦＴ合成流出物１２を供給する場合のように、少なくとも１つのＦＴ反応器２００ａの下流に少なくとも１つの研磨反応器２００ｂをさらに含み、プロセスは、ＦＴ合成流出物１２を研磨反応器２００ｂに供給することをさらに含む。研磨反応器には１つまたは複数の研磨触媒が含まれ得るが、研磨反応器２００ｂにはＦＴ触媒がまったくまたは実質的に存在しない。このＦＴ触媒は、研磨反応器内に完全にまたは実質的に存在しない可能性があり、ＦＴ反応器２００ａに含まれる特定のＦＴ触媒を指す場合もあれば、本明細書で説明する他のＦＴ触媒を指す場合もある。研磨触媒は、ＦＴ反応器に含まれるクラッキング触媒と同じ組成および／または同じ形態を有し得るが、ＦＴ反応器および研磨反応器の動作プロセスに応じて、これらの組成および／または形態は異なり得る。一般に、図２と一致する他の実施形態では、ＦＴ合成段階は、ＦＴ機能性成分とクラッキング機能性成分（本明細書で説明するような組成を有する機能性成分など）を有する二機能性触媒を含む少なくとも１つのＦＴ反応器を含み得る。ＦＴ合成段階は、ＦＴ反応器２００ａがＦＴ合成流出物１２を供給する場合のように、少なくとも１つのＦＴ反応器２００ａの下流に少なくとも１つの研磨反応器２００ｂをさらに含み、プロセスは、ＦＴ合成流出物１２を研磨反応器２００ｂに供給することをさらに含む。研磨反応器には研磨触媒が含まれ得るが、研磨触媒にはＦＴ機能性成分が実質的に存在しない。このＦＴ機能性成分は、研磨触媒に完全にまたは実質的に存在しない可能性があり、ＦＴ反応器２００ａに含まれる触媒の特定のＦＴ機能性成分を指すことも、本明細書で説明する他のＦＴ機能性成分を指すこともできる。研磨触媒は、ＦＴ反応器に含まれる二機能性触媒と同じ組成に対応するクラッキング機能性成分と同じ組成を有し得るが、ＦＴ機能性成分は除く。あるいは、ＦＴ反応器と研磨反応器の運転プロセスによっては、研磨触媒とクラッキング機能性成分の組成が異なり得る。

【０１１３】
一般に、図２と一致するいくつかの実施形態では、ＦＴ合成段階において、$H_2$／ＣＯ混合物を含む合成ガス中間体８を変換するステップは、この中間体またはこの混合物をＦ

Ｔ触媒とクラッキング触媒（例えば、ＦＴ反応器２００ａに含まれる）の混合物と接触させて、ＦＴ合成流出物１２を提供することを含み得る。$H_2$／ＣＯ混合物を含む合成ガス中間体８の変換は、ＦＴ合成流出物１２を研磨触媒（例えば、研磨反応器２００ｂに含まれる）と接触させること、例えばＦＴ触媒が実質的に存在しない状態で、研磨流出物１３を提供することをさらに含み得る。一般に、図２と一致する他の実施形態では、ＦＴ合成段階において、$H_2$／ＣＯ混合物を含む合成ガス中間体８を変換するステップは、この中間体またはこの混合物を、ＦＴ機能性成分およびクラッキング機能性成分を有する二機能性触媒（例えば、ＦＴ反応器２００ａに含まれる）と接触させて、ＦＴ合成流出物１２を提供することを含み得る。$H_2$／ＣＯ混合物を含む合成ガス中間体８の変換は、ＦＴ合成流出物１２を、例えばＦＴ機能性成分が実質的に存在しない研磨触媒（例えば、研磨反応器２００ｂに含まれる）と接触させて研磨流出物１３を提供することをさらに含み得る。いずれの実施形態においても、クラッキング触媒またはクラッキング機能性成分は、場合に応じて、本明細書に記載の任意選択の組成を有し得、例えば、このような触媒または機能性成分は、周期表の１２族～１４族から選択される１つまたは複数のクラッキング活性金属を含み得る。

【０１１４】

図２に示す実施形態から、ガス状原料混合物は、プロセスへの入力として新鮮なガス状原料混合物成分と、リサイクルガス状原料混合物成分とを成分として含み得ることが分かった。例えば、図１に示す新鮮な補給原料２に関しては、図２に示す新鮮なガス状原料混合成分、すなわち、本明細書に記載の新鮮な補給$CO_2$および／または$CH_4$含有原料２ａと新鮮な補給$H_2$含有原料２ｂとの組み合わせとして提供され得る。新鮮な補給$H_2$含有原料２ｂの全てまたは一部、例えば第１部分２５ａは、改質段階またはＲＷＧＳ段階１００（例えば、この段階で使用される改質／ＲＷＧＳ反応器）に直接添加され得、したがって、ガス状原料混合物の成分となり得る。新鮮な補給$H_2$含有原料２ｂの全てまたは一部（例えば第２部分２５ｂ）は、研磨反応器共原料として研磨反応器２００ｂに直接添加され得る。したがって、図２と一致する実施形態では、ＦＴ合成段階において、研磨触媒（例えば、研磨反応器２００ｂに含まれる）は、本明細書に記載の組成を有する新鮮な補給$H_2$含有原料２ｂまたはその一部２５ｂに加えて、ＦＴ合成流出物１２と接触され得る。この供給原料には、例えば、水の電気分解から得られる$H_2$、ＣＣＳによる化石水素、バイオガス化水素、またはメタン熱分解水素が含まれ得る。供給源に関係なく、$H_2$は、新鮮な補給$H_2$含有原料２ｂ中に存在し、その結果、同じ組成を有する部分２５ａ、２５ｂ中に、少なくとも約５０モル％の$H_2$の量で存在し得る。

【０１１５】

したがって、ガス状原料混合物は、新鮮な補給$H_2$含有原料２ｂの第１部分２５ａ、すなわち、改質段階またはＲＷＧＳ段階１００（例えば、この段階で使用される改質／ＲＷＧＳ反応器）に直接供給される部分を含み、プロセスへの入力を提供する。代表的なプロセスは、さらに、新鮮な補給$H_2$含有原料２ｂの第２部分２５ｂをＦＴ合成段階２００に直接供給すること、または、好ましい実施形態では、この段階で使用される研磨反応器２００ｂに直接供給することを含み得る。この点に関して、本発明の態様は、本明細書に記載のように、新鮮な補給$H_2$含有原料２ｂ中に存在する水素の都合の良い供給源を用いて、研磨反応器２００ｂに直接水素を供給することが、この反応器における水素化処理（例えば、水素化分解および水素化異性化）反応を促進するという点で有利であるという発見に関連している。重要なことは、この原料の部分２５ｂを、通常は部分２５ａとともに改質段階またはＲＷＧＳ段階１００に供給するが、これを研磨反応器２００ｂに直接導入すると、この反応器内のＣＯ分圧が低下し、それによって、この反応器に含まれる研磨触媒の性能が向上し、$C_{20}^{+}$炭化水素が変換され、および／またはこの触媒の安定性が向上する（すなわち、触媒の失活速度が低下する）ことである。上記のように、研磨反応器２００ｂに直接供給される部分２５ｂは、より具体的には、第２部分であり、第１部分２５ａは、改質段階またはＲＷＧＳ段階１００（例えば、この段階で使用される改質／ＲＷＧＳ反応器）に直接供給され得る。

【０１１６】
本発明の他の特定の態様は、本明細書に記載のプロセスにおけるフレッシュストリームおよびリサイクルストリームのフローが、ＦＴ合成段階のさまざまなポイント（測定ポイントまたは制御ポイント）でのＣＯ濃度（ＣＯモル％）またはＣＯ分圧、および$H_2$：ＣＯモル比（例えば、研磨反応器２００ｂでのＣＯモル％またはＣＯ分圧の制御、および／またはＦＴ反応器２００ａでの$H_2$：ＣＯモル比の制御）を含む関連プロセスパラメータを制御するための基礎として有利に調整できるという認識に関連している。ＣＯ濃度（ＣＯモル％）制御に関する特定の例示的な実施形態では、研磨反応器２００ｂへの新鮮な補給$H_2$含有原料の供給速度（例えば、第２部分２５ｂの供給速度）は、ＦＴ合成段階、例えばこの段階の研磨反応器２００ｂ内のＣＯモル％またはＣＯ分圧を維持するように調整される。例えば、この供給速度は、設定点または最大ＣＯモル％またはＣＯ分圧を維持するように調整され得、これは、研磨反応器２００ｂの場合、測定されたＣＯモル％またはＣＯ分圧、またはそうでなければ、反応器入口または反応器の上流（例えば、ＦＴ合成流出物または研磨原料内）での計算されたＣＯモル％またはＣＯ分圧（例えば、ＣＯモル％またはＣＯ分圧を示す他のパラメータに基づく）であり得る。供給速度は、例えば、設定点または最大値を超える測定または計算されたＣＯモル％またはＣＯ分圧に応じて増加され、逆に、設定点または最大値を下回る測定または計算されたＣＯモル％またはＣＯ分圧に応じて減少される。調整には、新鮮な補給$H_2$含有原料の流れを一時停止し（すなわち、供給速度をゼロに調整し）、その後流れを再開することも含まれ得る。段階２００ｂ（１２と２５ｂの組み合わせを含む）への全ガス供給における設定点または最大ＣＯモル％は、例えば、約５モル％～約２５モル％、約３モル％～約１５モル％、または約１モル％～約１０モル％の任意選択の離散値であり得る。設定点または最大ＣＯ分圧は、例えば、約３４ｋＰａ（５ｐｓｉ）～約１．３８ＭＰａ（２００ｐｓｉ）、約３４ｋＰａ（５ｐｓｉ）～約６８９ｋＰａ（１００ｐｓｉ）、または約６９ｋＰａ（１０ｐｓｉ）～約３４４ｋＰａ（５０ｐｓｉ）の任意選択の離散値であり得る。本明細書に記載されているように、好ましい実施形態によれば、第２部分２５ｂなどの新鮮な補給$H_2$含有原料は、ＦＴ反応器２００ａの下流に配置された研磨反応器２００ｂに直接供給され得る。

【０１１７】
ＦＴ合成段階で、ＣＯモル％制御またはＣＯ分圧制御の代わりに、またはそれらと組み合わせて制御できる別のプロセスパラメータは、$H_2$：ＣＯモル比であり、この段階のＦＴ反応器では操作上の観点から特に重要になり得る。本明細書で説明するように、代表的なプロセスは、（ａ）ＦＴ合成段階において、ＦＴ合成段階の流出物から分離された、（ｉ）$H_2$および$CO_2$または（ｉｉ）水素源および$CO_2$に富む分画の少なくとも一部を供給するステップ、および（ｂ）ＦＴ合成段階の流出物から分離された、（ｉ）$H_2$および$CO_2$または（ｉｉ）水素源および$CO_2$に富む分画の少なくとも一部を改質段階および／またはＲＷＧＳ段階に供給するステップを含む。例えば、分画１４の第２部分４ｂはＦＴ反応器２００ａに供給され、分画１４の第１部分４ａは改質および／またはＲＷＧＳ反応１００に供給され得る。ＦＴ反応器に供給される分画４ｂは、この反応器への原料の少なくとも一部（例えば、図１に示すようにＦＴ反応器の上流のＦＴ原料１０として、または図２に示すようにＦＴ反応器２００ａ内のインサイチュで）を提供する。（ｉ）または（ｉｉ）に富む分画が分離されるＦＴ合成段階の流出物は、より具体的には、図１に示すＦＴ合成流出物１２または図２に示す研磨流出物１３であり得る。（ｉ）または（ｉｉ）に富むこの分画４ｂの供給速度は、ＦＴ合成段階、より具体的には、図１に示すＦＴ供給１０または図２に示すＦＴ反応器２００ａにおいて、$H_2$：ＣＯモル比を特定の範囲内に維持するために調整され得る。同様に、改質／ＲＷＧＳ反応器に供給される分画４ａは、（例えば、図１の原料６の一部として、または図２の原料２ａおよび２５ａと一緒に）この反応器への原料の少なくとも一部を提供する。（ｉ）または（ｉｉ）に富むこの分画４ａの供給速度は、改質段階および／またはＲＷＧＳ段階への供給の化学量論を変更するように調整され得、これにより、改質段階および／またはＲＷＧＳ段階の流出物の$H_2$：ＣＯ比が変更され、これがＦＴ合成段階に供給され、それによってＦＴ合成段階における

設定値または最小の$H_2$：ＣＯモル比の維持に寄与し得る。このような設定点または最小の$H_2$：ＣＯモル比は、測定値または計算値（例えば、ＦＴ原料の測定された組成に基づいて計算）であり得、この設定点または最小の$H_2$：ＣＯモル比は、合成ガス中間体またはＦＴ原料に関して本明細書に記載された範囲内の任意選択の個別の値であり得る。例えば、設定点または最小の$H_2$：ＣＯモル比は、約２．１～約２．５の範囲内の任意選択の個別の値であり得る。（ｉ）または（ｉｉ）に富む分画の組成（例えば、水素含有量）に応じて、例えば、測定または計算された$H_2$：ＣＯモル比が目標範囲外である場合に、さらなる分画４ｂおよび４ａの供給速度を調整され得る。調整には、この分画またはこの分画の一部の流れを一時停止し（すなわち、供給速度をゼロに調整する）、その後流れを再開することも含まれ得る。調整は、流量の増加または減少、あるいは、ＦＴ合成段階（例えば、この段階のＦＴ反応器２００ａ）に供給される分画の一部によって表される割合の、全体の分画に対する増加または減少に基づいて行われ得る。本明細書に記載のように、（ｉ）または（ｉｉ）に富み、ＦＴ合成段階に供給される分画１４の部分は、第２部分４ｂであり得る。例えば、ガス状原料混合物は、リサイクルガス状原料混合物成分として第１部分４ａを含み、これは改質段階またはＲＷＧＳ段階１００（例えば、この段階の改質／ＲＷＧＳ反応器）に供給される。

【０１１８】

ＦＴ合成段階から得られた液体炭化水素生成物を分離および／または回収することに関して、この生成物を含むこの段階の流出物は、特定の実施形態によれば、図１に示されるようなＦＴ合成流出物１２、または図２に示されるような研磨流出物１３であり得る。研磨流出物１３がＦＴ合成流出物１２の下流にある限り、研磨流出物から液体炭化水素生成物を分離することは、同様に、それをＦＴ合成流出物から分離することを含み得る。したがって、代表的なプロセスによれば、液体炭化水素生成物は、ＦＴ合成流出物（例えば、ＦＴ反応器２００ａの流出物）または研磨流出物に含まれる可能性があり、そのようなプロセスは、$C_4^+$炭化水素を含む液体炭化水素生成物をそれぞれのＦＴ合成流出物または研磨流出物から分離することを含み得る。さらに、本明細書に記載のように、（ｉ）$H_2$および$CO_2$、または（ｉｉ）水素源および$CO_2$に富む分画も同様に、それぞれのＦＴ合成流出物または研磨流出物から分離することができる。例えば、図１は、ＦＴ合成流出物１２に対してこれらの分離（例えば、蒸気／液体分離）を実行するために分離段階３００を使用する様子を示しており、一方、図２は、研磨流出物１３に対してこれらの分離を実行するために同様のプロセスで分離段階３００を使用する様子を示している。いずれの場合も、分離段階３００の結果、室温で液体である$C_4^+$炭化水素を含む、それからなる、または本質的にそれからなる液体炭化水素生成物１６が得られ、この生成物はその後、液体生成物分離段階４００でさらに分離（例えば、分留）される。図１に示すように、ＦＴ合成流出物１２から分離され、（ｉ）または（ｉｉ）に富む分画をリサイクルすることに関して本明細書で説明したのと同じプロセスで、これらの分画は、図２に示すように、研磨流出物１３から分離されたときにも同様にリサイクルし得る。例えば、代表的なプロセスは、この分画を改質段階またはＲＷＧＳ段階１００（例えば、この段階の改質／ＲＷＧＳ反応器）にリサイクルすること、および／またはそれをＦＴ合成段階（例えば、この段階のＦＴ反応器）にリサイクルすること、好ましくは両方の段階にリサイクルすることをさらに含み得る。いくつかの実施形態では、（ｉｉ）水素源および$CO_2$に富む分画は、主に$CH_4$であり、プロセスに入力される水素源（例えば、新鮮なガス状原料混合物成分、例えば新鮮な補給$CO_2$および／または$CH_4$含有原料２ａ）に由来し、および／またはＦＴ合成の軽質炭化水素副産物として生成され、ＦＴ合成流出物の「軽留分」分画（ｉｉ）の成分となる。この分画には、$C_2H_6$および／または$C_3H_8$などの他の軽質炭化水素が含まれ得る。

【０１１９】

図１および図２の両方に示すように、プロセスは、例えば分離段階３００から得られた液体炭化水素生成物１６を、炭化水素の種類に富む１つまたは複数の分離された分画に分留することをさらに含み得る。例えば、図１および図２は、ジェット燃料沸点範囲の炭化

水素（ジェット燃料沸点範囲分画と呼ぶこともできる）に富む分離された分画１６ｂと、ディーゼル燃料沸点範囲の炭化水素（ディーゼル沸点範囲分画と呼ぶこともできる）に富む分離された分画１６ｃとを示しているが、図２は、ナフサ沸点範囲の炭化水素（ナフサ沸点範囲分画と呼ぶこともできる）に富む分離された分画１６ａも示している。これらの分離された分画がプロセスから出力として回収される限り、それらは$C_4^+$炭化水素の収率に寄与し得、凝縮した液体水９中に存在する可能性のあるこれらの炭化水素の残留量を除いて、液体炭化水素生成物中に存在する全てまたは実質的に全ての$C_4^+$炭化水素を表し得る。本明細書でさらに説明するように、代表的なプロセスは、分離された分画の全てまたは一部をリサイクルし、それによって回収される炭化水素の種類の割合に関して生成物スレートを調整することを含み得る。例えば、図２に示すように、ナフサ沸点範囲分画１６ａの少なくとも一部、例えば炭化水素リサイクル３０ｂは、改質段階またはＲＷＧＳ段階１００にリサイクルされ得る。一部のみがリサイクルされる場合、回収部分３０ａは、$C_4^+$炭化水素の収率に寄与するプロセスから回収された炭化水素を表し得る。

【０１２０】

以下の実施例は、本発明を代表するものとして記載される。これらの例は、本発明の範囲を制限するものとして解釈されるべきではなく、本開示および添付の特許請求の範囲を考慮すると、他の同等の実施形態が明らかとなる。

実施例１

ガス状原料混合物の改質

【０１２１】

パイロットプラント規模の実験では、酸化セリウム担体上に１重量％Ｐｔおよび１重量％Ｒｈの組成を持つ触媒粒子を含む反応器にガス混合物を連続的に供給した。改質／ＲＷＧＳシステムの性能は、０．９ｈｒ$^{-1}$ＷＨＳＶ、８６４℃（１５８７°Ｆ）、ゲージ圧力３４６ｋＰａ（５０ｐｓｉｇ）の条件でテストされた。試験したガス混合物は、メタン、エタン、プロパン、および$CO_2$に加えて$H_2O$を含む組成物（「$IH^2$型原料」）であり、バイオマスの水素化熱分解と水素化変換の組み合わせから得られるものをシミュレートし、その後、圧力スイング吸着（ＰＳＡ）によって水素の大部分を除去した。このガス状原料混合物およびこの原料から得られる合成ガス生成物（「$IH^2$タイプ生成物」）は、以下の表１にまとめられている。

【表１】

| | $IH^2$<br>原料 | $IH^2$タイプ<br>生成物 |
|---|---|---|
| メタン（モル%） | １１．１ | ０．３ |
| エタン（モル%） | ９．１ | ０ |
| プロパン（モル%） | ３．５ | ０ |
| $CO_2$（モル%） | ２．５ | １０．６ |
| 水（モル%） | ４９．５ | １２．７ |
| $H_2$（モル%） | １２．６ | ５１．３ |
| ＣＯ（モル%） | １１．６ | ２５．１ |
| 炭化水素変換率（%） | | ８９ |
| $H_2$：ＣＯモル比 | | ２．３７ |
| ガス流量（ｃｃ／分） | ８００ | ２６９０ |

【０１２２】
これらの結果から、$CO_2$－水蒸気改質触媒およびプロセスは、高い炭化水素変換率を示し、（このモル比を事前に（上流で）調整することなく）その後のフィッシャー・トロプシュ反応（例えば）による直接処理に適した$H_2$：ＣＯモル比を有する合成ガス生成物を提供できることが分った。
実施例２
フィッシャー・トロプシュ（ＦＴ）テスト
【０１２３】
ＦＴテストは、０．５インチ（６ｍｍ）の水ジャケット付き上向流反応器で、３５％の水素化分解／異性化触媒（１％Ｇａ－ＺＳＭ－５）と６５％のフィッシャー・トロプシュ触媒（２０％Ｃｏ－１％Ｐｔ、１％Ｒｈ）の混合物を使用して実施し、その後、１００％Ｇａ－ＺＳＭ－５触媒を使用した固定床研磨反応器で実施した。触媒は全て３５～６０メッシュサイズであった。得られた液体生成物を凝縮して除去した。この生成物から分離されたガスは、複製されたＦＴ＋研磨反応器システムに送られ、追加の液体生成物は凝縮されて除去された。このプロセスでは、２つの反応器段階のそれぞれで５０～６０％の変換率を達成でき、システムが定常状態に達するのに十分な時間が経過した後、２つの反応器段階を通した最終的な全体的な変換率は６５％をはるかに超える。次に、第２段階のガスから分離されたガスを測定し、分析した。断続的な停止と水素処理による再起動を繰り返す５００時間以上のテスト後でも、フィッシャー・トロプシュ触媒の不活性化は最小限に抑えられた。テスト期間中、数ガロンのフィッシャー・トロプシュ液が収集された。
【０１２４】
ＦＴシステムは、ガスが泡立つ上向きの液体充填反応器を利用した。この反応器は液体による良好な熱伝達と、反応熱を放散するウォータージャケットと希釈混合触媒による良好な温度均一性を備えていた。３回のテスト期間全体のＦＴテストの結果を表２に示す。

【表２】

| | テスト＃１ | テスト＃２ | テスト＃３ |
|---|---|---|---|
| **条件** | | | |
| 供給流量（ｃｃ／分） | ２２００ | ２２００ | ２２００ |
| 供給速度（ｇ／ｈ） | ５９．６ | ６０．０ | ５９．６ |
| 温度（℃　ＦＴ　Ｒｘ（平均）） | ２０７ | ２０７ | ２０７ |
| 温度（℃　ＨＣ／ＨＩ　Ｒｘ（平均）） | ２４３ | ２４３ | ２４３ |
| 圧力（ｐｓｉｇ） | ４５０ | ４７０ | ４７０ |
| ＷＨＳＶ　ＦＴ触媒（合計） | ．４２ | ．４２ | ．４２ |
| ＷＨＳＶ　ＨＣ／ＨＩ触媒（合計） | ．３５ | ．３５ | ．３５ |
| **原料組成** | | | |
| 原料モル％$H_2$ | ７０ | ６９．１ | ７０ |
| 原料モル％ＣＯ | ２７．２ | ２８．１ | ２７．２ |
| 原料モル％$CH_4$ | ．９ | ．９ | ．９ |
| 原料モル％$CO_2$ | ８．２ | １．８ | ８．２ |
| $H_2$：ＣＯモル比 | ２．５７ | ２．４５ | ２．５７ |
| **結果** | | | |
| 回収率（重量％） | ９７．５ | ９５．２ | ９６．９ |
| ガス生成物（ｃｃ／分） | ８５０ | ６７０ | ８５０ |
| ＣＯ変換率（重量％） | ７３．４ | ８０．６ | ７３．０ |
| ＨＣ液体（正規化）（ｇ／ｈｒ） | １６．２ | １６．９ | １５．７ |
| ワックス（正規化）（ｇ／ｈｒ） | ０（トレース） | ．９ | ０ |
| 水（正規化）（ｇ／ｈｒ） | １９．７ | ２０．８ | １９．８ |
| ガス（正規化）（ｇ／ｈｒ） | ３９．２ | ２１．４ | ３９．６ |
| ワックスに対する重量％ | ０ | １．５ | ０ |
| 液体％に対するＣ％の選択性 | ８３．２ | ７９．３ | ８２．７ |
| ガス％に対するＣ％の選択性 | １６．８ | １６．７ | １７．２ |
| ワックス％に対するＣ％の選択性 | ０ | ３．９ | ０ |

【０１２５】

ＦＴ生成物は、酸素含有量が０．６重量％未満で、水から簡単に分離できる高品質の無白色炭化水素液体生成物であった。この生成物の代表的な蒸留曲線を図３に示す。これは、ガソリン、ジェット燃料、およびディーゼル沸点範囲の炭化水素の相対量を示している。代表的なＦＴガス生成物の構成は表３に示されている。これは改質器で燃焼して熱エネルギーを供給するか、またはリサイクルして消滅させることができる。

【表３】

| | モル% |
|---|---|
| $H_2$ | ５９．９ |
| ＣＯ | ２４．２ |
| $CO_2$ | ４．３４ |
| メタン | ８．９１ |
| エタン | ．４３ |
| エチレン | ．０２ |
| プロパン | ．６３ |
| プロピレン | ．０６ |
| ブタン | ．５３ |
| ブテン | ．１８ |
| ペンタン | ．２６ |
| ペンテン | ．１７ |
| $C_6^+$ | ．３５ |
| 合計 | １００ |

実施例３

逆水性ガスシフト（ＲＷＧＳ）

【０１２６】

実施例１で改質反応を行うために使用した触媒は、ＲＷＧＳ反応を行うのにも効果的であった。低温では、平衡はメタン化と低ＣＯ生成に有利である。ＣＯＣＯ$_2$からＣＯへの高い変換率を達成するためには、ＲＷＧＳ反応を十分に高い温度で実行する必要がある。酸化セリウム触媒上のＰｔ／Ｒｈは、９１３℃（１６７５°Ｆ）およびゲージ圧１０３ｋＰａ（１５ｐｓｉｇ）で、生成物合成ガス中の$H_2$：ＣＯモル比２．９で、７５％の$CO_2$からＣＯへの変換を達成した。実験結果は表４にまとめられている。

【表４】

| | $CO_2+H_2$ | | $CO_2+H_2$ | |
|---|---|---|---|---|
| | 原料１ | 生成物１ | 原料２ | 生成物２ |
| メタン（モル%） | | ．２ | | ．２ |
| エタン（モル%） | | | | |
| プロパン（モル%） | | | | |
| $CO_2$（モル%） | ２４ | ７．２ | ３１ | ７．８ |
| 水（モル%） | | ２０．４ | | １０．０ |
| $H_2$（モル%） | ７６ | ５３．８ | ６９ | ６１．２ |
| CO（モル%） | | １８．４ | | ２０．８ |
| $CO_2$変換（%） | | ７５ | | ７３ |
| $H_2$：COモル比 | | ２．９２ | | ２．９２ |
| ガス流量（ｃｃ／分） | ６１５ | ４４０ | ９２０ | ７５０ |
| 回収率（重量%） | | ８９ | | ８５ |

【０１２７】

モデリング研究によると、生成ガス中の$H_2$：COモル比は２．９と一般的なＦＴ原料では高いのであるが、リサイクルされたＦＴガス生成物と組み合わせるとこの比は２．１に低下した。

実施例４

電気改質器の研究

【０１２８】

改質テストは、実施例１に記載の触媒と、約２４モル%の$IH^2$、１７．５モル%のメタン、１７．５モル%のプロパン、および４１モル%の$CO_2$の組成を有する「$H_2$型原料」を用いて、電気加熱式改質器を使用して実施した。電気反応器ヒーターは、プロセスガスへの暴露から保護するシース内に配置され、ヒーターが焼損した場合にも交換が容易になった。ガス状原料混合物から合成ガスを製造するための典型的な実験パラメータと結果を表５にまとめる。

【表５】

| | |
|---|---|
| 温度（℃（上部内部）） | ８１０ |
| 温度（℃（上部シース）） | ９００ |
| 圧力（ｐｓｉｇ） | ５０ |
| 改質器への供給 | |
| 水（ｇ／ｈ） | ９９６ |
| ガス（ｇ／ｈ） | １２３２ |
| ガス（ｌ／分） | １５．９ |
| 合計（ｇ／ｈ） | ２２２８ |
| ＷＨＳＶ | １．３ |
| 蒸気モル数／炭素モル数（ＣＯ＋$CO_2$を含む） | ．９６ |
| 蒸気モル数／炭素モル数（ＣＯ＋$CO_2$を除く） | １．９ |
| **改質器からの生成物** | |
| 収集された水（ｇ／ｈ） | ４４０ |
| ガス（ｇ／ｈ） | １６７１ |
| 合計（ｇ／ｈ） | ２１１１ |
| **生成物組成**（モル％） | |
| $H_2$（モル％） | ６０．９ |
| ＣＯ（モル％） | ２４．５ |
| $CO_2$（モル％） | １２．４ |
| メタン（モル％） | ２．２ |
| ガス（ｌ／分） | ４５ |
| $H_2$：ＣＯモル比 | ２．４９ |
| 炭化水素変換率（％） | ９０ |

【０１２９】

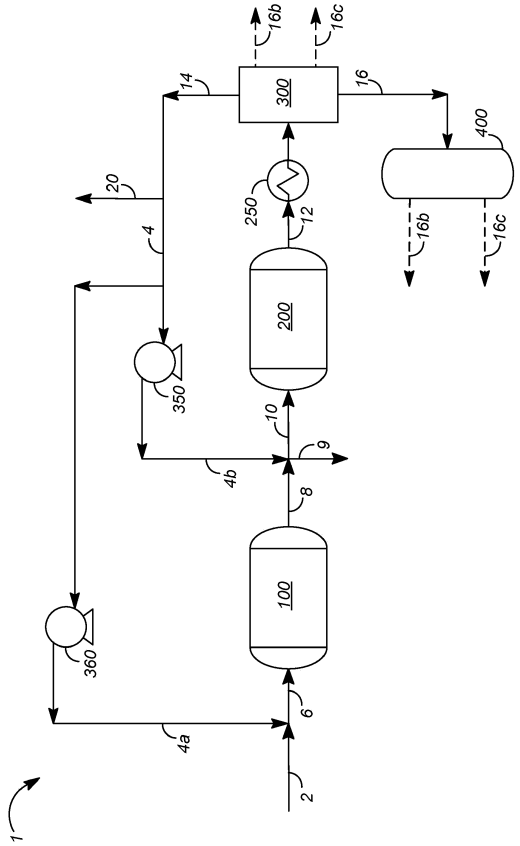
合計で、電気改質器は信頼性の高いプロセスで５００時間以上稼働し、ＷＨＳＶを０．７から１．５$hr^{-1}$に増加しても問題は発生しなかった。図４に示すように、改質器の炭化水素変換率は運転期間中概ね９０～９５％であり、図５に示すように、生成された合成ガスの$H_2$：ＣＯモル比もこの期間中一定であった。このモル比は２．４と低く測定されたが、平均値はより高く、実際には必要に応じてこの比率を調整できる。図６に示すように、改質生成物の組成も時間の経過に伴って安定していた。運転期間中の物質収支は１００％を中心としており、測定されたパラメータの信頼性を示している。全体的に、結果は、電気改質器がメタンと$CO_2$を含む混合物からの合成ガスの生産において、長時間運転にわたって良好に機能することを実証しており、バイオガスなどのさまざまな原料に対して好ましい結果をもたらすことが期待される。

【０１３０】

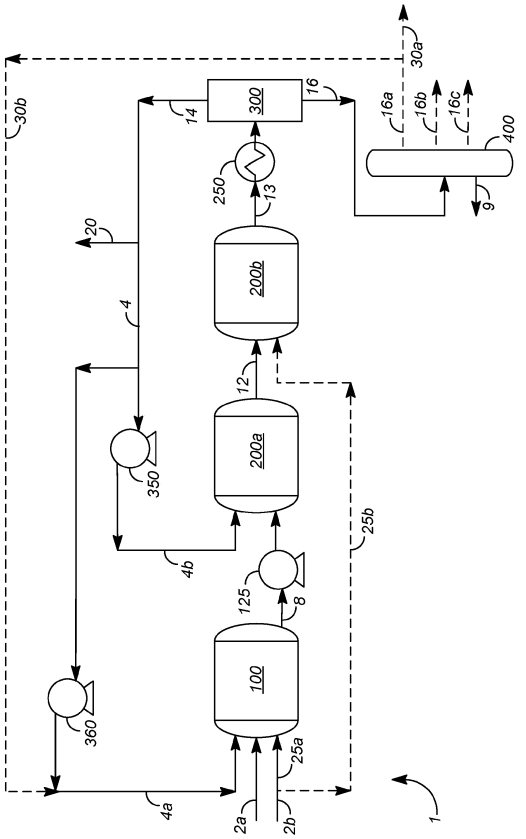
全体として、本発明の態様は、改質反応および／またはＲＷＧＳ反応を利用して、価値の低いガス状原料混合物を液体炭化水素生成物に変換するプロセスに関し、液体炭化水素生成物は、例えば、$CH_4$および$_2$（バイオガスの主成分）などの再生可能資源に由来する炭素を含む$C_4^+$炭化水素、および／または電気分解$H_2$、ＣＣＳによる化石水素、バイオガス化水素、またはメタン熱分解水素、および直接空気回収、バイオマスのガス化、またはバイオマスの燃焼から得られる$CO_2$を含む。追加の処理ステップには、必要に応じて、ＦＴ合成のみ、またはクラッキングと組み合わせて、所望の炭化水素分子量分布を達成することもできる。当業者は、本開示から得られた知識により、本開示の範囲から逸脱することなく、これらの利点およびその他の利点を達成するためにこれらのプロセスにさまざまな変更を加えることができることを認識する。したがって、本開示の特徴は、本開示の範囲から逸脱することなく、変更および／または置換され得ることが理解されるべきである。本明細書で示され、説明される特定実施形態は、説明の目的のためだけに使用され、添付の特許請求の範囲に記載された本発明を限定するものではない。

【図面】

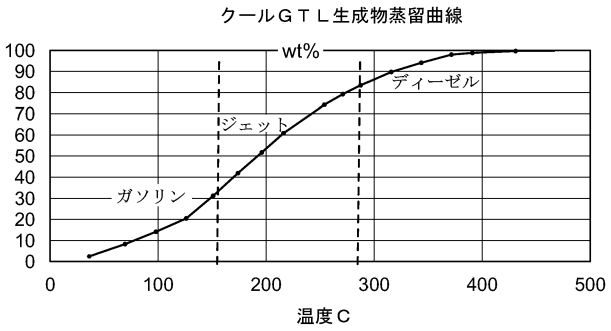
【図１】



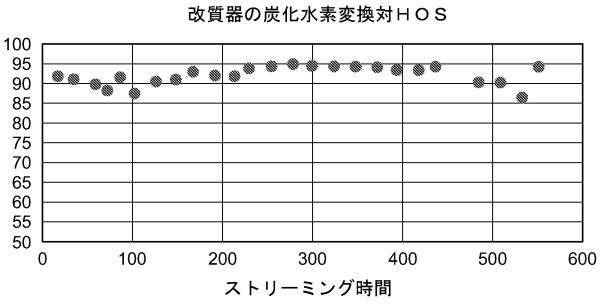

【図２】



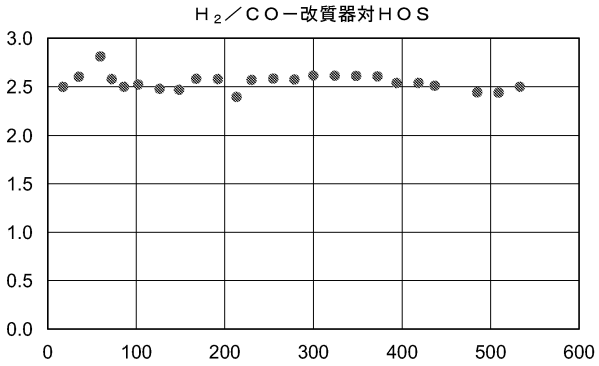
【図３】


クールＧＴＬ生成物蒸留曲線
wt%
ディーゼル
ジェット
ガソリン
温度Ｃ

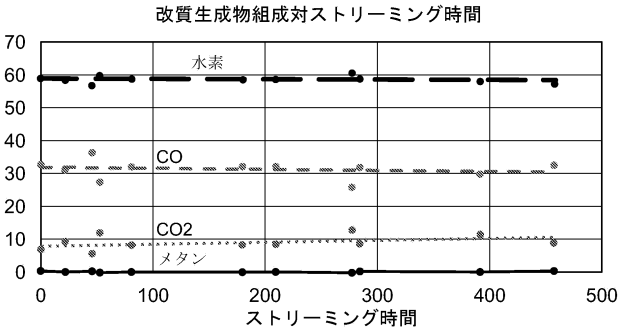
【図４】


改質器の炭化水素変換対ＨＯＳ
ストリーミング時間

【図５】


Ｈ２／ＣＯ－改質器対ＨＯＳ

【図６】


改質生成物組成対ストリーミング時間
水素
CO
CO2
メタン
ストリーミング時間

【国際調査報告】

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2023/023044

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10G69/04
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C10G C10K

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

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | GB 2 593 179 A (NORDIC BLUE CRUDE AS [NO])<br>22 September 2021 (2021-09-22)<br>page 6, line 4 - page 7, line 15; claim 1;<br>figure 1<br>page 10, line 1 - page 13, line 26 | 1-60 |
| X | EP 2 261 172 A1 (JAPAN OIL GAS & METALS<br>JOGMEC [JP]; INPEX CORP [JP] ET AL.)<br>15 December 2010 (2010-12-15)<br>paragraph [0058]; claim 1; figure 1 | 1-60 |
| X | US 2016/186071 A1 (MOON DONG JU [KR] ET<br>AL) 30 June 2016 (2016-06-30)<br>paragraph [0125]; claims 1,9; figure 1 | 1-60 |

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 18 June 2024 | 27/06/2024 |

| Name and mailing address of the ISA/ | Authorized officer |
|---|---|
| European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Deurinck, Patricia |

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

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2023/023044

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | WO 2022/079010 A1 (HALDOR TOPSOE AS [DK])<br>21 April 2022 (2022-04-21)<br>page 3, line 18 - line 26; claims 1,8;<br>figure 3<br>page 16, line 12 - line 19<br>page 17, line 1 - line 9 | 1-60 |
| X | US 2017/204335 A1 (RAVIKUMAR RAVI [US])<br>20 July 2017 (2017-07-20)<br>claims 1,7,12,13; figure 1 | 1-60 |
| X | EP 3 992 265 A1 (INERATEC GMBH [DE])<br>4 May 2022 (2022-05-04)<br>claims 8,13 | 1-60 |
| X | US 2019/144765 A1 (MARKER TERRY [US] ET AL) 16 May 2019 (2019-05-16)<br>paragraph [0071]; claims 1,4,7,15 | 1-60 |

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

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2023/023044

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---|---|
| GB 2593179 A | 22-09-2021 | CA 3171759 A1 | 23-09-2021 |
| | | EP 4121390 A1 | 25-01-2023 |
| | | GB 2593179 A | 22-09-2021 |
| | | JP 2023517755 A | 26-04-2023 |
| | | US 2023174376 A1 | 08-06-2023 |
| | | WO 2021185869 A1 | 23-09-2021 |
| EP 2261172 A1 | 15-12-2010 | AU 2009232664 A1 | 08-10-2009 |
| | | BR PI0909358 A2 | 29-09-2015 |
| | | CA 2718960 A1 | 08-10-2009 |
| | | CN 101980951 A | 23-02-2011 |
| | | EA 201071143 A1 | 29-04-2011 |
| | | EP 2261172 A1 | 15-12-2010 |
| | | JP 5424569 B2 | 26-02-2014 |
| | | JP 2009242154 A | 22-10-2009 |
| | | MY 150642 A | 14-02-2014 |
| | | US 2011015282 A1 | 20-01-2011 |
| | | WO 2009123247 A1 | 08-10-2009 |
| | | ZA 201006262 B | 25-05-2011 |
| US 2016186071 A1 | 30-06-2016 | KR 20160077860 A | 04-07-2016 |
| | | US 2016186071 A1 | 30-06-2016 |
| WO 2022079010 A1 | 21-04-2022 | NONE | |
| US 2017204335 A1 | 20-07-2017 | CA 3010217 A1 | 27-07-2017 |
| | | US 2017204335 A1 | 20-07-2017 |
| | | WO 2017127122 A1 | 27-07-2017 |
| EP 3992265 A1 | 04-05-2022 | AU 2021370113 A1 | 22-06-2023 |
| | | CA 3195310 A1 | 05-05-2022 |
| | | CL 2023001118 A1 | 17-11-2023 |
| | | CN 116507704 A | 28-07-2023 |
| | | EP 3992265 A1 | 04-05-2022 |
| | | EP 4237513 A1 | 06-09-2023 |
| | | JP 2023549739 A | 29-11-2023 |
| | | US 2023383193 A1 | 30-11-2023 |
| | | WO 2022089955 A1 | 05-05-2022 |
| US 2019144765 A1 | 16-05-2019 | AR 113510 A1 | 13-05-2020 |
| | | US 2019144765 A1 | 16-05-2019 |
| | | US 2020392416 A1 | 17-12-2020 |
| | | US 2023348800 A1 | 02-11-2023 |

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

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,CO,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,IR,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
ー，１１４０

(72)発明者　リンク，マーティン
アメリカ合衆国，６００９１，イリノイ，ウィルメット，ハリウッド コート，２０１０

Ｆターム（参考）　4G140　EA03 EA05
4G169　AA03 BA01A BA07B BA45A BB04A BB04B BC15A BC16A BC17B BC20A BC32A BC33A BC34A BC43A BC43B BC67B BC70A BC71A BC71B BC72A BC73A BC74A BC75A BC75B CC07 CC23 CC26 DA06 DA08 EA02Y EC27 FB63 FB67 ZA10B ZA11B ZF05B
4H129　AA01 BA12 BB07 BC44 KA12 KA15 KC02X KC03X KC16Y KC18X KD21Y KD22Y KD26Y KD29X KD31X KD31Y NA20 NA21 NA22 NA23

【要約の続き】
ば、ＦＴ合成により生成され、軽留分としてプロセスに戻されるもの）の改質（乾式改質を含む）を触媒するとともに、ＲＷＧＳ反応を同時に触媒するような高い活性を有する。これらの属性により、効率的に変換できる組成物に関して柔軟性が得られる。必要に応じて、第１改質段階若しくは初期改質段階またはＲＷＧＳ段階で電気加熱改質反応器を使用することで、小規模操作の経済性を向上させることができる。
【選択図】図１