

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4634032号
(P4634032)

(45) 発行日 平成23年2月16日(2011.2.16)

(24) 登録日 平成22年11月26日(2010.11.26)

(51) Int.Cl. F I
C 1 O L 1/24 (2006.01) C 1 O L 1/24
C 1 O L 1/04 (2006.01) C 1 O L 1/04

請求項の数 12 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2003-506400 (P2003-506400)	(73) 特許権者	503148834
(86) (22) 出願日	平成14年5月16日(2002.5.16)		シェブロン ユー. エス. エー. インコ
(65) 公表番号	特表2005-510582 (P2005-510582A)		ーボレイテッド
(43) 公表日	平成17年4月21日(2005.4.21)		アメリカ合衆国 カリフォルニア、サンラ
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/015723		モン、 ボリンガー キャニオン ロード
(87) 国際公開番号	W02002/102944		6001、 ビルディング ティ、サー
(87) 国際公開日	平成14年12月27日(2002.12.27)		ド フロアー
審査請求日	平成17年4月27日(2005.4.27)	(74) 代理人	100066692
(31) 優先権主張番号	09/882, 675		弁理士 浅村 皓
(32) 優先日	平成13年6月15日(2001.6.15)	(74) 代理人	100072040
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 浅村 肇
		(74) 代理人	100107504
			弁理士 安藤 克則
		(74) 代理人	100102897
			弁理士 池田 幸弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィッシャートロブシュ製品用一時酸化防止剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ブレンドした炭化水素系製品であって、

a) フィッシャートロブシュ由来製品、及び

b) 1 p p m から 1 w t % の一時酸化防止剤

を含み、

前記一時酸化防止剤が、前記ブレンドした炭化水素系製品中に存在する唯一の酸化防止剤であり、スートニング由来酸化防止剤であり、前記フィッシャートロブシュ由来製品よりも揮発性が高く、硫黄を含有する酸化防止剤であり、かつ、式 I



(式 I)

の化合物であって、R 及び R' が直鎖アルキル、分岐アルキル、及びシクロアルキルからなる群から独立に選択され、x が 1 から 4 の整数である、

上記ブレンドした炭化水素系製品。

【請求項 2】

フィッシャートロブシュ由来製品が、フィッシャートロブシュナフサ、フィッシャートロブシュジェット燃料、フィッシャートロブシュディーゼル燃料、フィッシャートロブシュ溶剤、フィッシャートロブシュ潤滑基剤、フィッシャートロブシュ潤滑基油、フィッシャートロブシュ L P G、フィッシャートロブシュ合成原油、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載のブレンドした炭化水素系製品。

【請求項 3】

10

20

一時酸化防止剤がフィッシャートロプシュ製品の 5 % 点よりも少なくとも 5 . 6 (1 0 ° F) 低い中間沸点を有する、請求項 1 に記載のブレンドした炭化水素系製品。

【請求項 4】

一時酸化防止剤がフィッシャートロプシュ製品の 5 % 点よりも少なくとも 1 1 . 1 (2 0 ° F) 低い中間沸点を有する、請求項 3 に記載のブレンドした炭化水素系製品。

【請求項 5】

一時酸化防止剤がフィッシャートロプシュ製品の 5 % 点よりも少なくとも 2 7 . 8 (5 0 ° F) 低い中間沸点を有する、請求項 4 に記載のブレンドした炭化水素系製品。

【請求項 6】

x が 2 である、請求項 1 に記載のブレンドした炭化水素系製品。

10

【請求項 7】

酸化防止剤が、ジメチルジスルフィド、メチルエチルジスルフィド、ジエチルジスルフィド、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載のブレンドした炭化水素系製品。

【請求項 8】

ブレンドした炭化水素系製品であって、

a) フィッシャートロプシュ由来製品、及び

b) 1 p p m から 1 w t % の、硫黄を含有する一時酸化防止剤を含有し、

前記硫黄を含有する一時酸化防止剤が、前記ブレンドした炭化水素系製品中に存在する唯一の酸化防止剤であり、スイートニング由来酸化防止剤であり、前記フィッシャートロプシュ由来製品よりも揮発性が高く、かつ、式 I

20

$$\text{R S}_x \text{R}' \quad \text{(式 I)}$$
 の化合物であって、R 及び R ' が直鎖アルキル、分岐アルキル、及びシクロアルキルからなる群から独立に選択され、x が 1 から 4 の整数であり、かつ、

前記ブレンドした炭化水素系製品の硫黄含量が 1 p p m を超える、
上記ブレンドした炭化水素系製品。

【請求項 9】

x が 2 である、請求項 8 に記載のブレンドした炭化水素系製品。

【請求項 10】

30

一時酸化防止剤がフィッシャートロプシュ製品の 5 % 点よりも少なくとも 5 . 6 (1 0 ° F) 低い中間沸点を有する、請求項 8 に記載のブレンドした炭化水素系製品。

【請求項 11】

一時酸化防止剤がフィッシャートロプシュ製品の 5 % 点よりも少なくとも 1 1 . 1 (2 0 ° F) 低い中間沸点を有する、請求項 10 に記載のブレンドした炭化水素系製品。

【請求項 12】

一時酸化防止剤がフィッシャートロプシュ製品の 5 % 点よりも少なくとも 2 7 . 8 (5 0 ° F) 低い中間沸点を有する、請求項 11 に記載のブレンドした炭化水素系製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、フィッシャートロプシュ由来製品における酸化防止剤の使用に関する。本発明はまた、フィッシャートロプシュ由来製品における酸化を抑制する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

今日、世界で使用されている可燃燃料の大部分は原油に由来するものである。原油を燃料源として使用するに際しては幾つかの制約がある。原油の供給には限りがあり、原油には、有害性あるいは刺激性のあることもある芳香族化合物が含まれ、また、たとえば酸性雨を生成することによって環境に悪影響を与え得る硫黄を含有する及び含窒素化合物が含まれている。

50

【 0 0 0 3 】

可燃性液体燃料は、天然ガスからも調製することができる。この調製では、大部分がメタンである天然ガスを、一酸化炭素と水素の混合物である合成ガス (s y n g a s) に変換することが必要である。合成ガスから調製された製品を使用することの利点の1つは、その製品が窒素及び硫黄を含まず、かつ一般には芳香族化合物を含まないことである。したがって、それらの製品は健康及び環境に悪影響を及ぼすことが少ない。

【 0 0 0 4 】

フィッシャートロプシュ化学は、一般に、合成ガスを各種製品、中でも可燃燃料を含む製品流系に変換するために使用される。これらフィッシャートロプシュ製品中の硫黄、窒素、芳香族及びシクロパラフィン濃度は極めて低い。フィッシャートロプシュ由来燃料は

10

【 0 0 0 5 】

これらのフィッシャートロプシュ製品は、環境には優しいが、空気に曝されると比較的急速に酸化される傾向がある。この急速な酸化は、硫黄化合物などの本来なら存在している酸化防止剤が欠如しているためかもしれない。さらに、フィッシャートロプシュ法で製造される製品の中にはワックス状のものがあり、これらの製品は加温して輸送されることが多い。加温して輸送するとフィッシャートロプシュ製品の酸化のされやすさが増大する。

【 0 0 0 6 】

20

輸送及び貯蔵中におけるフィッシャートロプシュ製品の酸化を防ぐために、様々な方法が提案されている。たとえば、エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング社の B e r l o w i t z 及び S i m o n は、国際公開 W O 0 0 / 1 1 1 1 6 A 1 及び W O 0 0 / 1 1 1 1 7 A 1 に、フィッシャートロプシュ由来ディーゼル燃料にガス田凝縮物又は水素化処理流系に由来する硫黄を含有する高沸点の流系をブレンドすることを記載している。B e r l o w i t z 及び S i m o n の方法で酸化を防ぐには、フィッシャートロプシュディーゼル燃料に高沸点の硫黄を含有する化合物を添加する。したがって、B e r l o w i t z 及び S i m o n の方法による製品には硫黄が含まれており、低硫黄で環境に優しい燃料としては使用できない。B e r l o w i t z 及び S i m o n の方法による製品のもう1つの好ましくない特徴は、その製品中の硫黄のかなりの部分がメルカプタン (R S H) の形で存在することである。メルカプタンが腐食の原因となることはよく知られている。したがって、B e r l o w i t z 及び S i m o n の方法によって処理された製品を輸送又は貯蔵する場合には、大型貯槽の腐食が問題となることがある。腐食損傷により、炭化水素製品の輸送及び貯蔵に使用する大型で高価な容器を交換せざるを得なくなることもある。

30

【 0 0 0 7 】

フィッシャートロプシュディーゼル燃料には、酸化を防ぐために、その他各種のよく知られた酸化防止剤が使用される。これら周知の酸化防止剤としてはフェノール性化合物及びジフェニルアミン化合物がある。しかし、これらの酸化防止剤は、大規模に使用する場合には高価なものとなりがちであり、しかもフィッシャートロプシュディーゼル燃料を生産している遠隔地まで輸送しなければならない。

40

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

汚染性のある硫黄、腐食性のあるメルカプタン、又はその他の好ましくない成分を最終製品に残すことのない、フィッシャートロプシュ由来製品用の適切な酸化防止剤、及び、フィッシャートロプシュ製品を生産している遠隔地まで輸送する必要のない酸化防止剤が求められている。また、フィッシャートロプシュ由来製品の酸化を抑制する効率的で経済的な方法が求められている。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

50

本発明の一態様は、a) フィッシャートロプシュ由来製品、及びb) ブレンドした炭化水素系製品の過酸化物価が7日後で5 ppm未満、好ましくは3 ppm未満、最も好ましくは1 ppm未満となるような有効量の一時酸化防止剤を含む、ブレンドした炭化水素系製品である。一時酸化防止剤は、石油製品に由来するものでもよい。一時酸化防止剤は、スルフィド、ジスルフィド、ポリスルフィド、及びこれらの混合物からなる群から選択できる。

【0010】

本発明のさらなる態様は、a) フィッシャートロプシュ由来製品、及びb) 硫黄を含有する一時酸化防止剤を含み、ブレンドした炭化水素系製品の硫黄含量が1 ppmである、ブレンドした炭化水素系製品である。

10

【0011】

本発明のさらなる態様は、

- a) フィッシャートロプシュ法によってフィッシャートロプシュ製品を合成する段階、
- b) 有効な量の一時酸化防止剤を添加して、7日後の最終過酸化物価が5 ppm未満、好ましくは3 ppm未満、最も好ましくは1 ppm未満である製品を得る段階、
- c) フィッシャートロプシュ製品と酸化防止剤をブレンドして、ブレンドした製品を得る段階、及び
- d) 酸化を防止しなければならない期間の後に、ブレンドした製品からその酸化防止剤の少なくとも一部を除去する段階を含むフィッシャートロプシュ製品の酸化を抑制する方法である。

20

【0012】

一時酸化防止剤は、石油製品から得ることができ、フィッシャートロプシュ製品を生産している場所又はその近隣で得ることができる。一時酸化防止剤は、スルフィド、ジスルフィド、ポリスルフィド、及びこれらの混合物からなる群から選択できる。一時酸化防止剤は、たとえば単蒸留又はストリッピングを含む各種の方法により除去できる。

【0013】

本発明のさらなる態様は、

- a) フィッシャートロプシュ法によってフィッシャートロプシュ製品を合成する段階、
- b) 有効な量の硫黄を含有する酸化防止剤を添加して、7日後の最終過酸化物価が5 ppm未満、好ましくは3 ppm未満、最も好ましくは1 ppm未満である製品を得る段階、
- c) フィッシャートロプシュ製品と酸化防止剤をブレンドして、ブレンドした製品を得る段階、及び
- d) 酸化を防止しなければならない期間の後に、ブレンドした製品を処理し、その硫黄の少なくとも一部を除去する段階を含むフィッシャートロプシュ製品の酸化を抑制する方法である。

30

【0014】

酸化防止剤は、一時酸化防止剤又はフィッシャートロプシュ製品とほぼ同様な沸点範囲を有する酸化防止剤でよい。酸化防止剤は、スルフィド、ジスルフィド、ポリスルフィド、メルカプタンなど、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の方法には、酸化が予想される期間が経過した後にブレンドした製品を処理し、硫黄の少なくとも一部を除去する段階を含んでいるので、本発明方法における酸化防止剤はメルカプタンであってもよい。酸化防止剤はメルカプタンでもよいが、メルカプタン以外の化合物が好ましい。

40

【0015】

ブレンドした製品を処理して硫黄を除去する段階には、たとえば水素化処理、水素化分解、水素異性可、抽出、吸着など、各種の方法が含まれる。水素で処理することを含む方法（すなわち、水素化処理、水素化分解、及び水素異性可）が好ましく、水素化処理が最も好ましい。

【0016】

50

本発明のさらなる態様は、

a) フィッシャートロブシュ法によってフィッシャートロブシュ製品を合成する段階、
b) フィッシャートロブシュ製品に対して有効な量の一時酸化防止剤を添加し、1 ppmから1 wt %の間の一時酸化防止剤、好ましくは10 ppmから1000 ppmの間の一時酸化防止剤を含む製品を得る段階、

c) フィッシャートロブシュ製品と酸化防止剤をブレンドして、ブレンドした製品を得る段階、及び

d) 酸化を防止しなければならない期間の後に、そのブレンドした製品から硫黄の少なくとも一部を除去する段階を含むフィッシャートロブシュ製品の酸化を抑制する方法である。

10

【0017】

一時酸化防止剤は、石油製品に由来してもよく、フィッシャートロブシュ製品を生産している場所又はその近隣で得ることができる。一時酸化防止剤は、スルフィド、ジスルフィド、ポリスルフィド、及びこれらの混合物からなる群から選択できる。一時酸化防止剤は、たとえば単蒸留又はストリッピングを含む各種方法により除去できる。

【0018】

定義

特記しない限り、本明細書及び特許請求の範囲中で使用される次の用語は以下に示す意味を有する。

【0019】

「酸化防止剤」とは、酸化を抑制することによって燃料の劣化する傾向を減少させる任意の化学化合物を意味する。

20

【0020】

「分岐指数」とは、化合物の主鎖に結合している側鎖の平均数を示すための数値指標である。たとえば、分岐指数が2である化合物は、その主鎖に平均で約2個の側鎖が付いた直鎖状主鎖を有する化合物を意味する。本発明の製品の分岐指数は次のようにして求めることができる。分子当たりの炭素原子の総数を求める。その算出法として好ましいのは分子量から炭素原子の総数を推定することである。45における浸透計内部のサンプルの蒸気圧がトルエンの蒸気圧より低い場合には、分子量の測定方法としてはASTM - 2503による蒸気圧浸透法が好ましい。トルエンよりも蒸気圧の高いサンプルに対しては、ベンゼンの凝固点降下によって分子量を測定するのが好ましい。凝固点降下によって分子量を測定するための市販の装置はKnauer社で製造されている。蒸気圧の測定にはASTM D2889を使用できる。別法としては、ASTM D-2887又はASTM D-86による蒸留結果を既知n-パラフィン標準品の沸点と対比することによって分子量を決定できる。

30

【0021】

各分岐型に寄与している炭素原子の割合は、炭素NMRスペクトルのメチル共鳴に基づいており、分子当たりの炭素数の決定又は推定を使用する。炭素総面積を分子1個の炭素数で除して炭素1個当たりの面積計数値を求める。炭素1個当たりの面積計数値をAと定義すると、個々の分岐型への寄与は次のように、それぞれの面積を面積Aで除したものになる。

40

2 - 分岐 = 22.5 ppmでのメチルの面積の半分 / A

3 - 分岐 = 19.1 ppmでの面積又は11.4 ppmでの面積（両方ではない） / A

4 - 分岐 = 14.0 ppm近傍の二重ピークの面積 / A

4 + 分岐 = 19.6 ppmの面積 / A マイナス 4 - 分岐

内部エチル分岐 = 10.8 ppmの面積 / A

分子当たりの総分岐（すなわち、分岐指数）は上記面積の合計である。

【0022】

これを求めるために、次の定量条件下、すなわち、10.8秒毎の45°パルス、取込み時間0.8秒中のゲート付きデカップリングでNMRスペクトルを測定した。7.4%

50

のデカップラーデューティサイクルは、オーバーハウザー効果の相違が共鳴強度に差を生じさせることのない十分な低さであることが既に知られている。

【 0 0 2 3 】

1つの具体例であるが、フィッシュートロブシュディーゼル燃料サンプルの分子量は、50%点が248 (478 °F)で、API比重が52.3であることに基いて240と計算された。 C_nH_{2n+2} の化学式を有するパラフィンでは、この分子量はnが平均で17である場合に相当する。

【 0 0 2 4 】

上述のようにして得られたNMRスペクトルは次の特性面積を有していた。

2 - 分岐 = 22.5 ppmでのメチルの面積の半分 / A = 0.30

3 - 分岐 = 19.1 ppmでの面積又は11.4 ppmでの面積 (両方ではない) / A = 0.28

4 - 分岐 = 14.0 ppm近傍の二重ピークの面積 / A = 0.32

4 + 分岐 = 19.6 ppmの面積 / A マイナス 4 - 分岐 = 0.14

内部エチル分岐 = 10.8 ppmの面積 / A = 0.21

このサンプルの分岐指数は1.25であることがわかった。

【 0 0 2 5 】

「分岐鎖アルキル」とは、炭素原子が3から6個の分岐飽和一価の炭化水素ラジカル、たとえばi - プロピル、i - ブチルなどを意味する。

【 0 0 2 6 】

「シクロアルキル」とは、環炭素が3から6個の飽和一価環状炭化水素ラジカル、たとえばシクロプロピル、シクロヘキシルなどを意味する。

【 0 0 2 7 】

「フィッシュートロブシュ由来製品」とは、フィッシュートロブシュ法によって得られる任意の炭化水素系製品を意味する。フィッシュートロブシュ由来製品には、たとえば、フィッシュートロブシュナフサ、フィッシュートロブシュジェット燃料、フィッシュートロブシュディーゼル燃料、フィッシュートロブシュ溶剤、フィッシュートロブシュ潤滑基剤、フィッシュートロブシュ潤滑基油、フィッシュートロブシュLPG、フィッシュートロブシュ合成原油、及びこれらの混合物が含まれる。

【 0 0 2 8 】

「炭化水素系」とは、水素及び炭素を含むこと、及び可能性としては酸素、硫黄、窒素などのヘテロ原子を含むことを意味する。

【 0 0 2 9 】

「炭化水素系製品」とは、石油に由来する炭化水素系製品及びフィッシュートロブシュ製品の双方を含む任意の炭化水素系製品を意味する。炭化水素系製品には、水素及び炭素原子が含まれており、酸素、硫黄、窒素などのヘテロ原子が含まれていてもよい。

【 0 0 3 0 】

「パラフィン」とは、任意の飽和炭化水素化合物、すなわち、式 C_nH_{2n+2} のアルカンを意味する。

【 0 0 3 1 】

「石油由来炭化水素系製品」とは、原油、又は、原油に由来する通常の石油製品から得られる任意の炭化水素系製品を意味する。石油由来炭化水素系製品には1 ppmを超える硫黄が含まれている。石油由来炭化水素系製品は、たとえば、通常の石油、通常のディーゼル燃料、通常の溶剤、通常のジェット燃料、通常のナフサ、通常の潤滑基剤、通常の潤滑基油、及びこれらの混合物から得ることができる。

【 0 0 3 2 】

「硫黄を含有する一時酸化防止剤」とは、硫黄を含有する任意の一時的酸化防止剤を意味する。硫黄を含有する一時酸化防止剤としては、たとえば、スルフィド、ジスルフィドなどがある。

【 0 0 3 3 】

「スイートニング由来酸化防止剤」とは、軽質炭化水素の脱硫及びスイートニング法に関連したスイートニング操作から取り出した流系から得られる任意の酸化防止剤である。これらの方法としては、たとえば、Mercox法、抽出Mercox法がある。

【0034】

「直鎖アルキル」とは、炭素原子が1から6個の直線状飽和一価炭化水素ラジカル、たとえば、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどを意味する。

【0035】

「一時酸化防止剤」とは、フィッシャートロプシュ製品よりも揮発性が高く、単蒸留やストリップングなどの方法によって除去可能な、任意の酸化防止剤を意味する。一時酸化防止剤は典型的には硫黄を含む化合物である。一時酸化防止剤には、たとえば、スルフィド、ジスルフィド、ポリスルフィドなどが含まれる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

炭化水素系製品は、消費されるまでの期間、貯蔵又は輸送されるのが一般的である。貯蔵及び／又は輸送中に、炭化水素系製品は酸化を促進する条件下に曝されることがある。輸送や貯蔵中及び消費前の酸化によって、製品の最終消費に関して様々な問題が生じることも多い。特に、フィッシャートロプシュ製品は、空気に曝されると比較的急速に酸化される傾向がある。本発明は、フィッシャートロプシュ製品の輸送及び貯蔵中に有効な酸化防止剤に対する必要性の増大に答えるための酸化防止剤に関するものである。

【0037】

20

フィッシャートロプシュ法

フィッシャートロプシュ法によって、天然ガスから可燃液体燃料を調製することができる。この調製には、大部分がメタンである天然ガスを一酸化炭素と水素の混合物である合成ガスに変換することが必要である。

【0038】

フィッシャートロプシュ合成を実施するための触媒及び諸条件は、当業者にとって周知であり、たとえばEP0921184A1に記載されている。フィッシャートロプシュ合成法では、 H_2 及びCOの混合物を含む合成ガスを、適切な温度及び加圧反応条件の下でフィッシャートロプシュ触媒と接触させることによって、液状及びガス状の炭化水素を形成させる。フィッシャートロプシュ反応は、典型的には約149～371 (300～700 °F)、好ましくは約204～228 (400～550 °F)の温度、約0.7～4.1バール(10～600 psia)、好ましくは2～21バール(30～300 psia)の圧力、及び約100～10,000 cc/g/hr、好ましくは300～3,000 cc/g/hrの触媒空間速度で実施される。

30

【0039】

生成物は、 C_1 から C_{200+} の範囲に及び、大部分は C_5 から C_{100+} の範囲である。反応は、たとえば、1種又は複数の触媒床を含む固定床反応器、スラリー反応器、流動床反応器、及び様々な方式の反応器を組み合わせたものなど、各種方式の反応器中で実施できる。このような反応方法及び反応器については周知であり文献に記載されている。スラリーフィッシャートロプシュ法は、本発明を実施するのに好ましいものであるが、激しい発熱合成反応に対するその優れた熱(及び物質)移動特性を利用しており、コバルト触媒を使用すると比較的高分子量のパラフィン性炭化水素を製造することが可能である。

40

【0040】

スラリー法では、反応条件下で液体である合成反応の炭化水素生成物を含むスラリー液体中に分散懸濁させた粒子状フィッシャートロプシュ型炭化水素合成触媒を含む反応器内スラリー中に、 H_2 及びCOの混合物を含む合成ガスを第三相として吹き込み上昇させる。一酸化炭素に対する水素のモル比は、約0.5～4の広範囲で変動可能であるが、より典型的には約0.7～2.75、好ましくは約0.7～2.5の範囲内である。特に好ましいフィッシャートロプシュ法は、EP0609079中に教示されており、そのすべてを参照として本明細書に組み込む。

50

【0041】

フィッシュार्टロブシュ触媒としてはFe、Ni、Co、Ru及びReなどの1種又は複数のV I I I族触媒金属を含むものが適している。さらに、助触媒を含む触媒も適している。たとえば、好ましくは1種又は複数の耐火性金属酸化物である適当な無機担体材料に担持させた、有効な量のコバルト、及びRe、Ru、Pt、Fe、Ni、Th、Zr、Hf、U、Mg、Laの1種又は複数を含むフィッシュार्टロブシュ触媒が好ましい。一般に、触媒中に存在するコバルト量は、触媒組成物全体の約1から約50重量%の間である。触媒にはThO₂、La₂O₃、MgO、TiO₂などの塩基性酸化物助触媒、ZrO₂、貴金属(Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir)、硬貨金属(Cu、Ag、Au)、及びFe、Mn、Ni、Reなどのその他遷移金属などの助触媒を含めることができる。アルミナ、シリカ、マグネシア、チタニア、及びこれらの混合物を含む担体材料を使用できる。コバルト含有触媒の担体としてはチタニアを含むものが好ましい。有用な触媒及びその調製法は公知であり、例示としての非限定的実施例が、たとえば米国特許第4,568,663号中に見出される。

10

【0042】

本発明における好ましいフィッシュार्टロブシュ製品は、分岐指数が5未満、好ましくは4未満、より好ましくは3未満のものである。フィッシュार्टロブシュ由来製品には、たとえばフィッシュार्टロブシュナフサ、フィッシュार्टロブシュジェット燃料、フィッシュार्टロブシュディーゼル燃料、フィッシュार्टロブシュ溶剤、フィッシュार्टロブシュ潤滑基剤、フィッシュार्टロブシュ潤滑基油、フィッシュार्टロブシュLPG、フィッシュार्टロブシュ合成原油、及びそれらの混合物が含まれる。

20

【0043】

フィッシュार्टロブシュ留出燃料はまた優れた燃焼特性を有し、パラフィン性が高い。部類として、パラフィン石油類の中では最も生分解性の高い化合物であり、微生物によって選択的に代謝される。パラフィンは、フィッシュार्टロブシュ留出物燃料中の主要成分(>50%)であり、70%、あるいは95%を越す場合もある。

【0044】

合成ガスから調製された燃料を使用する利点の1つは、その燃料が窒素及び硫黄を含まず、また一般に芳香族化合物を含んでいないことである。例を挙げれば、フィッシュार्टロブシュ留出燃料に含まれている硫黄は一般に重量で1ppm未満である。したがって、その燃料が健康及び環境に及ぼす影響は極めて小さいと思われる。これらのフィッシュार्टロブシュ由来燃料は、「グリーン燃料」と考えられ、環境に優しく望ましいものである。

30

【0045】

硫黄は環境的には望ましくないものであるが、石油由来炭化水素系製品の中など、炭化水素系製品の中では初めから存在している酸化防止剤として機能し、輸送及び貯蔵中の酸化を抑制する。フィッシュार्टロブシュ製品には本質的に硫黄又はその他の初めから存在している酸化防止剤はなにも含まれていないので、フィッシュार्टロブシュ製品は酸化されやすい。

【0046】

酸化防止剤

本発明は、フィッシュार्टロブシュ製品の輸送及び貯蔵中に有効な酸化防止剤に対する必要性が増加していることに対処するための酸化防止剤に関するものである。本発明の酸化防止剤は、本来的には環境に優しいフィッシュार्टロブシュ製品に望ましくない不純物を添加せずに、その酸化を防止するために有効でもある。

40

【0047】

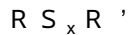
本発明の酸化防止剤は一時酸化防止剤でよい。本発明の一時酸化防止剤は、フィッシュार्टロブシュ製品に添加され、その酸化を防止し、かつ、たとえば酸化を防ぐべき期間が経過した後で製品の使用/販売の前にフィッシュार्टロブシュ製品から除去してもよい。一時酸化防止剤をフィッシュार्टロブシュ製品に添加、ブレンドし、輸送及び貯蔵中の酸

50

化を防止する。一時酸化防止剤は、酸化を防ぐべき期間が経過した後で製品の使用／販売の前にフィッシャートロプシュ製品から除去してもよい。本発明の一時酸化防止剤は、フィッシャートロプシュ製品から除去されるので、一時酸化防止剤がフィッシャートロプシュ製品に望ましくない不純物を持ち込むことはない。

【0048】

本発明の一時酸化防止剤は、典型的には硫黄を含む化合物である。これらの硫黄を含有する化合物としては次式 I の化合物が挙げられる。



式 I

ただし、式中、R 及び R' は独立に直鎖アルキル、分岐アルキル、又はシクロアルキルであり、x は 1 から 4、好ましくは 1 から 3 の整数である。たとえば、これらの硫黄を含有する化合物にはスルフィド、ジスルフィド、ポリスルフィド、及びこれらの混合物などがある。本発明の一時酸化防止剤としてはジスルフィドが好ましい。スルフィド及びジスルフィドは酸化されやすい製品に対する有効な酸化防止剤であり、優れた酸化防止能を示す。Gruse 及び Stevens による著書「Chemical Technology of Petroleum」第 3 版、1960 年、299 頁を参照されたい。

【0049】

望むなら、式 I の化合物をフィッシャートロプシュ工程から除去できる。式 I の化合物には、除去可能であることに加え、比較的非腐食性の硫黄を含有する化合物であるという利点がある。その結果、メルカプタン (RSH) を使用した場合に発生しがちな貯蔵容器の腐食を避けることができる。

【0050】

本発明の一時酸化防止剤は、本発明のフィッシャートロプシュ由来製品よりも揮発性が高い。一時酸化防止剤は、フィッシャートロプシュ製品の 5 % 点 (ASTM D - 2887 で測定して) よりも少なくとも 5 . 6 (10 ° F)、好ましくは 11 . 1 (20 ° F)、最も好ましくは 27 . 8 (50 ° F) 低い中間沸点を有することが好ましく、そのため一時酸化防止剤はフィッシャートロプシュ製品よりも揮発性が高い。したがって、本発明の一時酸化防止剤は、一般に、37 (ジメチルスルフィド) から 180、好ましくは 110 (ジメチルジスルフィド) から 150、より好ましくは 110 から 125 の沸点範囲を有する。本発明の最も好ましい一時酸化防止剤としてはジメチルジスルフィドがある。

【0051】

本発明の一時酸化防止剤としてはガス田凝縮物、未添加留出物、又は水素化处理流系から得られる酸化防止剤よりも軽質のものが好ましい。上に挙げた供給源から得られる酸化防止剤は約 180 以上で沸騰するものを含むことが予想され、そのため一般には燃料の沸点範囲で沸騰する。したがって、上に挙げた供給源から得られる酸化防止剤は本発明の一時酸化防止剤としては適さない。

【0052】

本発明の一時酸化防止剤は、フィッシャートロプシュ製品よりも軽質 (すなわち揮発性が高い) なので、望むならフィッシャートロプシュ製品から容易に除去することができる。一時酸化防止剤としては、その製品を販売及び / 又は使用するに至った場合、あるいは酸化の危険性が消滅した場合に、蒸留又はストリップングによって容易に除去できるものが好ましい。

【0053】

本発明の一時酸化防止剤は、典型的には石油製品から由来される、硫黄を含有する化合物である。たとえば、本発明の一時酸化防止剤は、フィッシャートロプシュ法のガス又は原油回収工程の軽質流系から取り出すことができる。例えば、本発明の一時酸化防止剤は、フィッシャートロプシュ法の軽質流系から取り出すことができる。

【0054】

比較的非腐食性である本発明の一時酸化防止剤の手近な供給源は軽質炭化水素の脱硫及びスウィートニング処理に関連したスウィートニング操作から抽出した流系である (スウィート

10

20

30

40

50

ニング由来酸化防止剤)。石油流系には一般にメルカプタン及び硫化水素が含まれている。これら石油流系の使用前に、メルカプタン及び硫化水素を除去することが望ましい。石油流系からメルカプタン及び硫化水素を除去することに関する従来法については、その総説がWilliam A. Gruse及びDonald R. Stevensの著書「Chemical Technology of Petroleum」第3版、301 - 304頁、MacGraw-Hill Book Companyなどに記載されている。

【0055】

メルカプタンは、一般に「スイートニング」又は「抽出スイートニング」法によって除去される。この種の方法では、一般に炭化水素流系(ガス又は液体)中のメルカプタン(RSH)を苛性溶液(NaOH)と反応させ、水及びメルカプチド(NaSR)を形成することが必要である。メルカプチドは苛性水相に分配され、密度差によって炭化水素流系から分離される。次いで、メルカプチドを含む苛性相を、通常は空気で、場合によってはジスルフィド(RSSR')を形成するための触媒の助けによって酸化し、苛性液を再生する。ジスルフィド及びスルフィドは軽質炭化水素流系で実施されるスイートニング工程によって生成される硫黄を含有する化合物の例である。ジスルフィドは苛性液にほとんど混和せず、密度差、あるいはジスルフィドを炭化水素流系に溶解させることによって分離することができる。ジスルフィドは廃棄もできるし、元の製品流系にブレンドすることも可能で、本発明のようにフィッシャートロプシュ製品とブレンドすることもできる。ジスルフィドにはメルカプタンに存在するような-SH官能基が含まれていないので、腐食性及び毒性が少なく、そのため工程全体を「スイートニング」と名づけている。

【0056】

メルカプチドからジスルフィドへの酸化及び苛性液の再生は各種の酸化剤(空気、純酸素、富化空気、過酸化水素などの化学酸化剤)又はこれらの混合物によって行うことができる。しかし、コストの低さから、最も一般的に使用される酸化剤は空気である。メルカプチドからジスルフィドへの酸化を触媒無しで行うこともできるが、反応が遅くなりがちである。一般には、触媒を組み込んでメルカプチドの酸化を加速することが好ましい。これらの触媒は典型的には金属であり、最も一般的な金属は、鉛(一般にはPbS)、銅(一般には塩化銅として)、及び、銅、鉄、ニッケル又はコバルト、好ましくはコバルトのフタロシアニン錯体である。メルカプチド酸化用のフタロシアニン錯体の調製と使用については、たとえばMazgarovらの米国特許第5,880,279号に記載されている。

【0057】

本発明の比較的非腐食性である一時酸化防止剤を得るに際して、軽質炭化水素のスイートニングに供給される原料は、具体的にはフィッシャートロプシュ法のガス貯留から引き出される流系である。ガス貯留を利用して、フィッシャートロプシュ法への供給原料としてのメタン及びその他の軽質炭化水素を得る。ガス貯留の炭化水素流系にはメルカプタンなどの不純物が含まれていることがある。フィッシャートロプシュ法を利用する前に貯留ガスを洗浄して不純物を除去する。このクリーニング法にはスイートニング工程が含まれており、メルカプタンからジスルフィドが形成される。

【0058】

本発明の一時酸化防止剤は、容易に除去可能で非腐食性であることに加え、効率的かつ経済的に使用できる。軽質炭化水素流系のスイートニングから得られる一時酸化防止剤は、普通は遠隔地にあるフィッシャートロプシュ製品を生産している場所又はその近傍(161km、100マイル内)で製造することができる。したがって、一時酸化防止剤を第三者から購入したり、遠隔地で生産したり、遠隔地から輸送したりする必要もなく、一時酸化防止剤は既に石油精製工程の中で製造されている。したがって、本発明の一時酸化防止剤を使用すれば効率的で経済的である。

【0059】

当業者が容易に理解し考案できることであるが、フィッシャートロプシュ製品には様々

10

20

30

40

50

な方法で酸化防止剤を添加し、ブレンドできる。例を挙げれば、酸化防止剤とフィッシャートロプシュ製品を混合し、次いでポンプで貯蔵又は輸送装置の中に送入してもよい。酸化防止剤をスイートニング工程からフィッシャートロプシュ製品に直接溶かし込むこともできる。さらに、酸化防止剤を空の貯蔵又は輸送装置に入れ、次いで攪拌しながらフィッシャートロプシュ製品を添加してもよい。

【0060】

本発明の一時酸化防止剤の有効量とは、製品の最終過酸化物価が7日後で5 ppm未満、好ましくは3 ppm未満、最も好ましくは1 ppm未満となる量である。ブレンドした製品の安定性をASTM D3703-99による過酸化物の蓄積を測定するための標準法に従って試験する。ASTM D3703-99は航空タービン燃料の過酸化物含量を対象としている。ASTM D3703-99には過酸化物mg数/サンプルkgで表される過酸化物価を測定する方法が記載されている。この方法では、サンプルのある量を1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタンに溶解する。この溶液をヨウ化カリウム水溶液と接触させると、存在する過酸化物はヨウ化カリウムによって還元され、等量のヨウ素が遊離して来るので、それをチオ硫酸ナトリウムで滴定する。結果はサンプルkg当たりの過酸化物のミリグラムとして計算される。過酸化物の生成は酸化の開始を示すものであり、酸化安定性の尺度となる。

【0061】

有効な量は様々であるが、一般に1 ppmから1 wt %の濃度で添加する。好ましくは一時酸化防止剤を10 ppmから1000 ppmの濃度で添加する。好ましくは得られたブレンド製品の硫黄含量が1 ppmより大きくなるように硫黄を含有する一時酸化防止剤を添加する。

【0062】

サンプル中での過酸化物の形成については、予定している輸送又は貯蔵の条件に類似した条件下で評価すべきである。素材は一般に液体として輸送又は貯蔵されるので、同様に試験を行うべきである。流動点が25 未満の素材の場合には25 で試験する。流動点が25 以上の素材の場合には流動点よりも10 高い温度で試験する。流動点はASTM D97により測定する。試験をするのに十分な量のサンプルを開口広口ビンに入れ、試験時間中継続して、試験温度に維持されたオープン中の空気と接触させる。サンプルを取り出し、その一部で過酸化物価の分析を行い、残りのサンプルをオープンに戻す。

【0063】

過酸化物の初期濃度が高い(5 ppm超)サンプルは既に酸化が進んでいるので、これらのサンプルについては酸化実験を行う前に吸着剤(アルミナ)と接触させて精製し、初期過酸化物価を1未満に減らしておくべきである。

【0064】

硫黄を含む酸化防止剤を使用すると、低硫黄で環境に優しいフィッシャートロプシュ燃料の硫黄含量を増大させることになり、その結果、フィッシャートロプシュ燃料の最も望ましい特性の1つ(すなわち、低硫黄含量)を失い、グリーン燃料としての使用が妨げられることになる。したがって、フィッシャートロプシュ製品を輸送又は貯蔵し、使用する体勢に入ったか、あるいは酸化の危険が無い状態になったら、一時酸化防止剤を除去し、フィッシャートロプシュ最終製品が低硫黄という本来の特性を保持するようにすることが望ましい。本発明の一時酸化防止剤はフィッシャートロプシュ製品から容易に除去できる。

【0065】

当業者の理解するところであるが、一時酸化防止剤をフィッシャートロプシュ製品から、たとえば、蒸留又はスチームストリッピング、水洗浄、苛性洗浄、固体担体への吸着、軽度水素化処理などを含む任意のいくつかの方法によって除去できる。例を挙げれば、抽出Mercox法と同様、苛性溶液による抽出を行うことができる。さらに、精製又は貯蔵施設内、あるいは輸送運搬具内で、使用直前に固体担体に吸着させることができる。好ましくは、単蒸留又はストリッピングによって一時酸化防止剤を除去する。上記方法のいず

れが一法によって一時酸化防止剤の少なくとも一部を除去し、最終製品の硫黄含量を100ppm未満、好ましくは10ppm未満、最も好ましくは1ppm未満にすることが望ましい。

【0066】

必要であれば、一時酸化防止剤を除去し販売用製品を得た後、その販売用製品に必要な通常の酸化防止剤を混合することができる。フィッシャートロプシュ潤滑基油の場合を例に挙げれば、一時酸化防止剤を除去した後、一括添加剤の形で通常の酸化防止剤を組み込み、販売用製品を酸化防止剤で保護する。当業者であれば容易に理解するところであるが、フィッシャートロプシュディーゼル燃料及びその他のフィッシャートロプシュ製品でも同様の方法を使用することができる。

10

【0067】

酸化抑制方法

本発明はまた、フィッシャートロプシュ製品の酸化を抑制する方法に関する。1つの方法はフィッシャートロプシュ法によってフィッシャートロプシュ製品を合成することを含む。フィッシャートロプシュ法から回収される製品は C_5 から C_{20+} の範囲に及び、1種又は複数の製品分画に分配される。フィッシャートロプシュ法では、一般に蒸留によってフィッシャートロプシュ製品を分離する。

【0068】

スラリー床反応器で実施されるフィッシャートロプシュ反応からの製品には、一般に軽質反応生成物とワックス状反応生成物が含まれている。軽質反応生成物（すなわち、凝縮液分画）には、主として C_5 から C_{20} の範囲であるが量は次第に減少するものの C_{30} まで含む、約371（700°F）以下で沸騰する炭化水素（たとえば中間留出物からのテールガス）が含まれる。ワックス状反応生成物（すなわちワックス分画）には、主として C_{20+} 領域であるが量は次第に減少するものの C_{10} まで含む、約315（600°F）以上で沸騰する炭化水素（たとえば重質パラフィンからの真空ガス油）が含まれる。軽質反応生成物及びワックス状生成物のいずれも実質的にはパラフィン性である。ワックス状生成物は一般に70%を超すノルマルパラフィンを含んでおり、80%を超すノルマルパラフィンを含むことも多い。軽質反応生成物には、かなりの割合のアルコール及びオレフィンを含むパラフィン性生成物が含まれている。場合によっては、軽質反応生成物には50%、あるいはそれ以上のアルコール及びオレフィンが含まれていることもある。

20

30

【0069】

フィッシャートロプシュ法からの生成物を、たとえば、水素化分解、水素異性可、水素化処理を利用してさらに処理できる。このような処理によって、大きな合成分子を、より望ましい沸点、流動点、粘土指数特性を有する燃料領域及び潤滑領域の分子に分解する。このような処理によって、酸素化物及びオレフィンを飽和させ、製油業者の特定の必要に対処することもある。これらの方法は当技術分野で周知であって、本明細書でのさらなる説明は不要であろう。

【0070】

フィッシャートロプシュ生成物に有効量の一時酸化防止剤を添加し、7日後の過酸化物価が5ppm未満、好ましくは3ppm未満、最も好ましくは1ppm未満である製品を得る。一時酸化防止剤をフィッシャートロプシュ製品と混合し、ブレンドした製品を得る。

40

【0071】

当業者であれば容易に理解し、考案できることであるが、フィッシャートロプシュ製品には様々な方法で一時酸化防止剤を添加できる。例を挙げれば、一時酸化防止剤とフィッシャートロプシュ製品を混合し、次いでポンプで貯蔵又は輸送装置内に送入してもよい。一時酸化防止剤をスイートニング工程から直接的にフィッシャートロプシュ製品に溶かし込んでもよい。さらに、一時酸化防止剤を空の貯蔵又は輸送装置に入れ、次いで攪拌しながらフィッシャートロプシュ製品を添加してもよい。

【0072】

50

混合すべき一時酸化防止剤の有効量とは、酸化を十分に抑制し、7日後のブレンドした製品の最終過酸化物価が5 ppm未満、好ましくは3 ppm未満、最も好ましくは1 ppm未満であるような量である。ブレンド製品の安定性は、前に説明したようにASTM D 3703 - 99による過酸化物の蓄積を測定するための標準法に従って試験する。過酸化物の形成は酸化の開始を意味し、酸化安定性の尺度となる。

【0073】

酸化を抑制すべき期間が経過した後、一時酸化防止剤の少なくとも一部を除去する。一時酸化防止剤を除去する段階は、たとえば、蒸留又はスチームストリッピング、水洗浄、苛性洗浄、固体担体への吸着などを含む任意の幾つかの方法によって達成できる。この段階には単蒸留又はストリッピングを含めることが好ましい。

10

【0074】

本発明の方法には軽質炭化水素流系のスイートニングによって一時酸化防止剤を生成させる段階をも含めることができる。一時酸化防止剤を生成させるために、メルカプタンを含む炭化水素流系を苛性液に接触させメルカプチドを形成できる。メルカプチドを酸化してジスルフィドを形成してもよく、ジスルフィドは蒸留又はスチームストリッピングによって苛性液から分離できる。これらのジスルフィドをフィッシャートロプシュ製品に添加できる。ジスルフィドは苛性液よりもフィッシャートロプシュ製品により溶解しやすいので、二つの流系を単に接触させ、次いで密度差によって双方を分離するだけでジスルフィドをフィッシャートロプシュ製品に移行させることが可能である。好ましい出発メルカプタンは(メチル)メルカプタン及び(エチル)メルカプタンであり、(メチル)メルカプタンが特に好ましい。

20

【0075】

ガス又は原油回収工程の軽質流系、あるいはフィッシャートロプシュ工程のガス貯留もまたメルカプタンを含む炭化水素流系として使用できる。前に述べたように、メルカプタンなどの不純物を除去するためにこれらの炭化水素流系を洗浄することによって、フィッシャートロプシュ製品用の一時酸化防止剤を得ることができる。

【0076】

本発明の一時酸化防止剤はスルフィド、ジスルフィド、及びポリスルフィドからなる群から選択される。

【0077】

30

本発明のもう1つの方法では、フィッシャートロプシュ製品をフィッシャートロプシュ法で合成する。フィッシャートロプシュ法から取り出される生成物は、 C_5 から C_{20+} の範囲に渡り、1種又は複数の製品分画に分配できる。フィッシャートロプシュ法では、一般に蒸留によって望ましいフィッシャートロプシュ製品を分離する。

【0078】

フィッシャートロプシュ製品に有効量の酸化防止剤を添加し、7日後の最終過酸化物価が5 ppm未満、好ましくは3 ppm未満、最も好ましくは1 ppm未満である製品を得る。酸化防止剤をフィッシャートロプシュ製品に混合し、ブレンドした製品を得る。当業者であれば容易に理解し、考案できることであるが、フィッシャートロプシュ製品には様々な方法で酸化防止剤を添加し混合できる。例を挙げれば、酸化防止剤とフィッシャートロプシュ製品を混合し、次いでポンプで貯蔵又は輸送装置内に送入してもよい。酸化防止剤をスイートニング工程から直接的にフィッシャートロプシュ製品に溶かし込んでもよい。さらに、酸化防止剤を空の貯蔵又は輸送装置に入れ、次いで攪拌しながらフィッシャートロプシュ製品を添加してもよい。

40

【0079】

酸化を抑制すべき期間が経過した後、酸化防止剤の少なくとも一部を除去する。酸化防止剤を除去する段階は、使用する酸化防止剤の種類に応じて任意の幾つかの方法によって達成できる。酸化防止剤を除去する段階は、たとえば、蒸留又はスチームストリッピング、水洗浄、苛性洗浄、固体担体への吸着、水素による処理(水素化処理、水素化分解、水素異性可)などによって達成できる。

50

【0080】

この実施形態では、酸化防止剤は、本発明の一時酸化防止剤、及びフィッシャートロブシュ製品と同様の沸点を有する酸化防止剤を含む、任意の適当な酸化防止剤でよい。好ましくは、酸化防止剤は硫黄を含む化合物であり、スルフィド、ジスルフィド、ポリスルフィド、メルカプタンなどからなる群から選択できる。この方法には、酸化が予想される期間が経過した後に、ブレンドした製品を水素で処理して硫黄の少なくとも一部分を除去する段階を含んでいるので、本発明のこの方法における酸化防止剤はメルカプタンでもよい。酸化防止剤はメルカプタンでもよいが、メルカプタン以外の酸化防止剤が好ましい。

【0081】

酸化防止剤がフィッシャートロブシュ製品と同一範囲内で沸騰する場合には、たとえば、固体担体への吸着、抽出、水素による処理などを含む、任意のいくつかの方法によって酸化防止剤を除去できる。フィッシャートロブシュ製品と同一範囲内で沸騰する酸化防止剤から硫黄を除去するための好ましい方法には、水素で処理すること（すなわち、水素処理、水添分解、水素異性化）を伴う方法が含まれ、水素化処理が最も好ましい。

【0082】

水素化処理は、炭化水素製品の混合物からヘテロ原子（すなわち、硫黄、窒素、酸素）又は硫黄、窒素、又は酸素を含む化合物などの不純物を除去するための方法である。典型的な水素化処理の条件は広範囲に変動する。一般に、総括 LHSV（液空間速度）は約 0.25 から 2.0 / hr、好ましくは約 0.5 から 1.0 / hr である。水素分圧は 1.38 MPa . abs (200 psia) より大きく、好ましくは約 3.42 MPa . abs (500 psia) から約 13.8 MPa . abs (2000 psia) の範囲である。水素再循環率は、典型的には 8.9 Nm³ / m³ (50 SCF / Bbl) より大きく、好ましくは 17.8 Nm³ / m³ (1000 SCF / Bbl) から 89.0 Nm³ / m³ (5000 SCF / Bbl) の間である。温度は約 149 (300 °F) から約 399 (750 °F) の範囲、好ましくは 232 (450 °F) から 316 (600 °F) の範囲である。

【0083】

本発明の方法では、ブレンドした製品を上述したように処理し、得られる最終製品の硫黄含量が 100 ppm 未満、好ましくは 10 ppm 未満、最も好ましくは 1 ppm 未満になるように、硫黄の少なくとも一部を除去する。得られる製品は環境に優しいグリーン燃料として使用できる。

【0084】

本発明のさらなる方法では、フィッシャートロブシュ製品をフィッシャートロブシュ法で合成する。フィッシャートロブシュ法から回収される生成物は、C₅ から C₂₀₊ の範囲に渡り、1 種又は複数の製品分画に分配される。フィッシャートロブシュ法では、一般に蒸留によって望ましいフィッシャートロブシュ製品を分離する。

【0085】

フィッシャートロブシュ製品に有効量の硫黄を含有する一時酸化防止剤を添加し 1 ppm を超える硫黄を含むブレンドした製品を得る。硫黄を含有する一時酸化防止剤をフィッシャートロブシュ製品に混合し、ブレンドした製品を得る。当業者であれば容易に理解し、考案できることであるが、フィッシャートロブシュ製品には様々な方法で硫黄を含有する一時酸化防止剤を添加し混合できる。例を挙げれば、硫黄を含有する酸化防止剤とフィッシャートロブシュ製品を混合し、次いでポンプで貯蔵又は輸送装置内に送入してもよい。硫黄を含有する酸化防止剤をスウィートニング工程から直接的にフィッシャートロブシュ製品に溶かし込んでよい。さらに、硫黄を含有する酸化防止剤を空の貯蔵又は輸送装置に入れ、次いで攪拌しながらフィッシャートロブシュ製品を添加してもよい。

【0086】

酸化を抑制すべき期間が経過した後、硫黄を含有する一時酸化防止剤の少なくとも一部を除去し、硫黄含量が 100 ppm 未満、好ましくは 10 ppm 未満、最も好ましくは 1 ppm 未満の最終製品を得る。硫黄を含有する一時酸化防止剤を除去する段階は、たとえば

、蒸留又はスチームストリッピング、水洗浄、苛性洗浄、固体担体への吸着などを含む任意の幾つかの方法によって達成できる。この段階には、単蒸留又はストリッピングを含めることが好ましい。

【 0 0 8 7 】

本発明の硫黄を含有する一時酸化防止剤はスルフィド、ジスルフィド、及びポリスルフィドからなる群から選択される。本発明の方法には、軽質炭化水素流系のスイートニングによって硫黄を含有する一時酸化防止剤を生成させる段階を含めることもできる。

【 0 0 8 8 】

実施例

本発明を以下の例示的实施例によってさらに説明するが、実施例に限定するものではない。

【実施例 1】

【 0 0 8 9 】

遠隔地の炭化水素原料流系は地下埋蔵地から得られる。流系はガス状製品と液状製品（原油）に分離される。ガス状製品には硫黄化合物、特にメルカプタンが含まれている。ガス状製品中のメルカプタンを苛性液で取り出し、酸化してジスルフィドに転換し、苛性液から分離する。精製したガス流系を合成ガスに転換し、さらに、フィッシャートロプシュ法を利用してより重質の炭化水素製品に変換する。フィッシャートロプシュ法からの製品を、回収したジスルフィドとブレンドし、酸化に抵抗性のある製品を形成する。典型的には、このブレンドした製品にはジスルフィドの形で 1 p p m を超える硫黄が含まれている。次いで、この耐酸化性製品を加工地点まで輸送し、蒸留によってフィッシャートロプシュ製品からジスルフィドを分離する。

【実施例 2】

【 0 0 9 0 】

遠隔地の炭化水素原料流系は地下埋蔵地から得られる。流系はガス状製品と液状製品（原油）に分離される。ガス状製品には硫黄化合物、特にメルカプタンが含まれている。原油にも硫黄が含まれている。ガス状製品中のメルカプタンを苛性液で取り出し、酸化してジスルフィドに転換し、苛性液から分離して廃棄する。精製したガスを合成ガスに転換し、さらに、フィッシャートロプシュ法を使用してより重質の炭化水素製品に転換する。フィッシャートロプシュ法からの製品を、回収原油（又は回収原油から得られる製品、たとえばディーゼル）とブレンドし、酸化に抵抗性のあるブレンド製品を形成する。典型的には、このブレンドした製品には 1 p p m を超える硫黄が含まれている。次いで、ブレンドした製品を加工地点まで輸送し、その場所で水素化処理によって硫黄化合物を分離する。水素化処理によって硫黄化合物を硫化水素に変換し、ブレンドした製品から蒸留によって硫化水素を分離する。

フロントページの続き

(72)発明者 オリアー、デニス、ジェイ
アメリカ合衆国 カリフォルニア、ペタルーマ、 アップランド ドライブ 40

審査官 藤代 亮

(56)参考文献 特表2004-534881(JP, A)
米国特許第06392108(US, B1)
特表平01-501235(JP, A)
特表平01-501319(JP, A)
特表平09-504336(JP, A)
特開平09-176671(JP, A)
特開平04-359091(JP, A)
国際公開第00/011116(WO, A1)
SAE Technical paper series, 1999年, report No. 1999-01-2251
Energy & Fuels, 1999年, Vol.13, No. 3, p. 756-760

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

- ・IPC
C10L 1/24
C10L 1/04
- ・DB
CAplus/REGISTRY(STN)
JSTPlus/JST7580(JDreamII)