

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-501139

(P2005-501139A)

(43) 公表日 平成17年1月13日(2005.1.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C 1 O G 57/00	C 1 O G 57/00	4 G O 6 9
B O 1 J 23/75	B O 1 J 29/48	4 H O 2 9
B O 1 J 29/48	C 1 O G 2/00	
C 1 O G 2/00	C 1 O G 17/04	
C 1 O G 17/04	B O 1 J 23/74 3 1 1 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 42 頁)		

(21) 出願番号	特願2003-523185 (P2003-523185)	(71) 出願人	503148834
(86) (22) 出願日	平成14年8月12日 (2002.8.12)		シェブロン ユー. エス. エー. インコーポレイテッド
(85) 翻訳文提出日	平成16年2月20日 (2004.2.20)		アメリカ合衆国 カリフォルニア、サンラモン、ボリンガー キャニオン ロード 6001、ビルディング ティ、サード フロアー
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/025690	(74) 代理人	100066692
(87) 国際公開番号	W02003/018519		弁理士 浅村 皓
(87) 国際公開日	平成15年3月6日 (2003.3.6)	(74) 代理人	100072040
(31) 優先権主張番号	09/938, 069		弁理士 浅村 肇
(32) 優先日	平成13年8月23日 (2001.8.23)	(74) 代理人	100107504
(33) 優先権主張国	米国 (US)		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】 合成ガスを炭化水素質生成物へ転化する方法

## (57) 【要約】

本発明は、合成ガスを炭化水素質生成物へ転化する方法において、(a) 合成ガスの第一部分を二機能合成ガス転化工程にかけて、芳香族及びイソパラフィン含有第一炭化水素質生成物を含む第一流出物を形成し、(b) 合成ガスの第二部分をフィッシャー・トロプシュ合成工程にかけて、直鎖パラフィン及び直鎖オレフィン含有第二炭化水素質生成物を含む第二流出物を形成し、そして(c) 前記直鎖オレフィンを前記イソパラフィンでアルキル化し、高オクタン価ガソリン範囲アルキレートを生成させる、諸工程を行う転化方法を開示している。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

合成ガスを炭化水素質生成物へ転化する方法において、

a) 合成ガスの第一部分を二機能合成ガス転化工程にかけて、芳香族及びイソパラフィンを含む第一炭化水素質生成物を含む第一流出物を形成し、

b) 合成ガスの第二部分をフィッシャー・トロプシュ合成工程にかけて、直鎖パラフィン及び直鎖オレフィンを含む第二炭化水素質生成物を含む第二流出物を形成し、そして

c) 前記直鎖オレフィンをイソパラフィンでアルキル化し、高オクタン価ガソリン範囲アルキレートを生成させる、

諸工程を行う合成ガス転化法。

10

## 【請求項 2】

第一炭化水素質生成物のイソパラフィンが、イソブタンを含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

第一炭化水素質生成物が、高オクタン価芳香族ガソリンを含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

第二炭化水素質生成物の直鎖オレフィンが、 $C_3 \sim C_5$  の範囲のオレフィンである、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

第二炭化水素質生成物が、直鎖アルコール、直鎖酸、及びナフサを含む、請求項 1 に記載の方法。

20

## 【請求項 6】

第二炭化水素質生成物が、70%より多くのパラフィンを含む、 $C_{10}+$  範囲の物質を含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 7】

合成ガスの第一部分及び合成ガスの第二部分を、合成ガスの共通原料から誘導する、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 8】

合成ガスの第一部分及び合成ガスの第二部分を、合成ガスの異なった原料から誘導する、請求項 1 に記載の方法。

30

## 【請求項 9】

第一流出物が、合成ガスの未反応部分を含み、合成ガスの第二部分が合成ガスの未反応部分を含む、請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 10】

更に、工程 (b) の前の第一流出物から、合成ガスの第二部分を分離することを含む、請求項 9 に記載の方法。

## 【請求項 11】

更に、第二炭化水素質生成物を処理して、ジェット燃料、ディーゼル燃料、他の蒸留物燃料、潤滑油基礎原料、又は潤滑油基礎原料供給物の少なくとも一種類にすることを含む、請求項 1 に記載の方法。

40

## 【請求項 12】

高オクタン価芳香族ガソリン及び高オクタン価ガソリン範囲アルキレートを混合して、高オクタン価ガソリン混合物成分を生成させる、請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 13】

高オクタン価ガソリン混合物成分が、10%より多い芳香族及び10%より多いジメチルイソパラフィンを含む、 $C_5 \sim C_{10}$  範囲の物質を含む、請求項 12 に記載の方法。

## 【請求項 14】

更に、第二炭化水素質生成物を処理して、ジェット燃料、ディーゼル燃料、他の蒸留物燃料、潤滑油基礎原料、又は潤滑油基礎原料供給物の少なくとも一種類にすることを含む、請求項 12 に記載の方法。

50

## 【請求項 15】

合成ガスを炭化水素質生成物へ転化する方法において、

- a) 合成ガスを与え、
  - b) 前記合成ガスの少なくとも一部分を二機能合成ガス転化工程にかけて未反応合成ガス含有第一流出物、及び芳香族及びイソパラフィン含有第一炭化水素質生成物を形成し、
  - c) 前記未反応合成ガスをフィッシャー・トロプシュ合成工程にかけ、直鎖パラフィン及び直鎖オレフィン含有第二炭化水素質生成物を含む第二流出物を形成し、そして
  - d) 前記直鎖オレフィンを、前記イソパラフィンの少なくとも一部分でアルキル化して高オクタン価ガソリン範囲のアルキレートを生成させる、
- 諸工程を行う合成ガス転化方法。

10

## 【請求項 16】

第一炭化水素質生成物のイソパラフィンが、イソブタンを含む、請求項 15 に記載の方法。

## 【請求項 17】

第一炭化水素質生成物が、高オクタン価芳香族ガソリンを含む、請求項 15 に記載の方法。

## 【請求項 18】

第二炭化水素質生成物の直鎖オレフィンが、 $C_3 \sim C_5$  の範囲のオレフィンである、請求項 15 に記載の方法。

## 【請求項 19】

第二炭化水素質生成物が、直鎖アルコール、直鎖酸、及びナフサを含有する、請求項 15 に記載の方法。

20

## 【請求項 20】

第二炭化水素質生成物が、70%より多くのパラフィンを含有する $C_{10+}$  範囲の物質を含む、請求項 15 に記載の方法。

## 【請求項 21】

合成ガスを与える工程が、メタン、軽質炭化水素、石炭、石油生成物、又はそれらの組合せから合成ガスを生成させることを含む、請求項 15 に記載の方法。

## 【請求項 22】

更に、工程(c)の前の第一流出物から、合成ガスの未反応部分を分離することを含む、請求項 15 に記載の方法。

30

## 【請求項 23】

更に、第二炭化水素質生成物を処理して、ジェット燃料、ディーゼル燃料、他の蒸留物燃料、潤滑油基礎原料、又は潤滑油基礎原料供給物の少なくとも一種類にすることを含む、請求項 15 に記載の方法。

## 【請求項 24】

高オクタン価芳香族ガソリン及び高オクタン価ガソリン範囲アルキレートを混合して、高オクタン価ガソリン混合物成分を生成させる、請求項 17 に記載の方法。

## 【請求項 25】

高オクタン価ガソリン混合物成分が、10%より多い芳香族及び10%より多いジメチルイソパラフィンを含有する $C_5 \sim C_{10}$  範囲の物質を含む、請求項 24 に記載の方法。

40

## 【請求項 26】

更に、第二炭化水素質生成物を処理して、ジェット燃料、ディーゼル燃料、他の蒸留物燃料、潤滑油基礎原料、又は潤滑油基礎原料供給物の少なくとも一種類にすることを含む、請求項 24 に記載の方法。

## 【請求項 27】

二機能合成ガス転化工程を、フィッシャー・トロプシュ合成工程よりも高い圧で行う、請求項 15 に記載の方法。

## 【請求項 28】

二機能合成ガス転化工程を、フィッシャー・トロプシュ合成工程よりも高い温度で行う、

50

請求項 15 に記載の方法。

【請求項 29】

更に、工程 (c) 前の第一流出物から合成ガスの未反応部分を分離することを含み、然も、

- a) 第一炭化水素質生成物のイソパラフィンがイソブタンを含み、
- b) 第二炭化水素質生成物の直鎖オレフィンが  $C_3 \sim C_5$  の範囲のオレフィンであり、
- c) 第二炭化水素質生成物が、直鎖アルコール、直鎖酸、及びナフサを含み、
- d) 第二炭化水素質生成物が、70%より多くのパラフィンを含有する  $C_{10}^+$  範囲の物質を含み、そして
- e) 高オクタン価ガソリン混合物成分が、10%より多くの芳香族及び10%より多くのジメチルイソパラフィンを含有する  $C_5 \sim C_{10}$  範囲の物質を含む、

請求項 26 に記載の方法。

【請求項 30】

合成ガスを炭化水素質生成物へ転化する方法において、

- a) 合成ガスを与え、
  - b) 前記合成ガスの少なくとも一部分を二機能合成ガス転化工程にかけて未反応合成ガス、二酸化炭素、水の第一部分、及び芳香族及びイソブタン含有第一炭化水素質生成物を含む第一流出物を形成し、
  - c) 前記第一炭化水素質生成物を、軽質ガス留分、イソブタン含有流、及び高オクタン価芳香族ガソリン混合物成分へ分離し、
  - d) 前記未反応合成ガスをフィッシャー・トロプシュ合成工程にかけて水、未反応合成ガスの第二部分、及び直鎖パラフィン及び直鎖オレフィン含有第二炭化水素質生成物を含む第二流出物を形成し、
  - e) 前記第二炭化水素質生成物を、軽質ガス流、 $C_3 \sim C_4$  オレフィン含有流、及び  $C_5^+$  流へ分離し、
  - f) 前記オレフィン含有流をイソブタン含有流でアルキル化し、然も、アルキル化反応器への供給物の酸素含有量が 4000 ppm より少なく、高オクタン価イソパラフィンガソリン範囲アルキレートを生産させる、
- 諸工程を行う、合成ガス転化方法。

【請求項 31】

二機能合成ガス転化工程を、50気圧の圧力及び400の温度を有する合成ガスの第一部分を用い、亜鉛、クロム、酸性形の ZSM-5 ゼオライトからなる二機能合成ガス転化触媒を用いて行う、請求項 30 に記載の方法。

【請求項 32】

フィッシャー・トロプシュ合成工程を、20気圧の圧力及び245の温度を有する合成ガスの第二部分を用い、コバルト触媒を含むフィッシャー・トロプシュ合成触媒を用いて行う、請求項 30 に記載の方法。

【請求項 33】

フィッシャー・トロプシュ合成工程を、20気圧の圧力及び245の温度を有する合成ガスの第二部分を用い、コバルト触媒を含むフィッシャー・トロプシュ合成触媒を用いて行う、請求項 31 に記載の方法。

【請求項 34】

$C_5^+$  流を高級化して、ナフサ、蒸留物燃料、及び潤滑油混合原料からなる群の少なくとも一種類を形成する、請求項 30 に記載の方法。

【請求項 35】

高オクタン価芳香族ガソリン混合物成分を、高オクタン価イソパラフィンガソリン範囲アルキレートと混合し、芳香族及び高度に分岐したイソパラフィンを含有する高オクタン価ガソリン混合物  $C_5^+$  成分を生産させる、請求項 30 に記載の方法。

【請求項 36】

高オクタン価芳香族ガソリン混合物成分を、高オクタン価イソパラフィンガソリン範囲ア

ルキレートと混合し、芳香族及び高度に分岐したイソパラフィンを含む高オクタン価ガソリン混合物成分を生成させる、請求項 34 に記載の方法。

【請求項 37】

工程 (h) のアルキル化を、硫酸上で 20 で行う、請求項 33 に記載の方法。

【請求項 38】

更に、第一流出物から二酸化炭素及び未反応合成ガスの第一部分を分離し、然る後、第一炭化水素質生成物を分離し、そして第二流出物から水の第二部分及び未反応合成ガスの第二部分を分離し、然る後、第二炭化水素質生成物を分離することを行う、請求項 30 に記載の方法。

【請求項 39】

二機能合成ガス転化工程を、50 気圧の圧力及び 400 の温度を有する合成ガスの第一部分を用い、亜鉛、クロム、酸性形の ZSM-5 ゼオライトからなる二機能合成ガス転化触媒を用いて行い、

フィッシャー・トロプシュ合成工程を、20 気圧の圧力及び 245 の温度を有する合成ガスの第二部分を用い、コバルト触媒を含むフィッシャー・トロプシュ合成触媒を用いて行い、

工程 (f) のアルキル化を硫酸上で 20 で行い、

C<sub>5</sub> + 流を高級化して、ナフサ、蒸留物燃料、及び潤滑油混合物原料からなる群の少なくとも一種類を形成し、そして

高オクタン価芳香族ガソリン混合物成分を、高オクタン価イソパラフィンガソリン範囲アルキレートと混合し、芳香族及び高度に分岐したイソパラフィンを含む高オクタン価ガソリン混合物成分を生成させる、

請求項 38 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、合成ガスから炭化水素質生成物を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

合成ガスを炭化水素質生成物へ転化するため種々の方法がよく知られている。例えば、フィッシャー・トロプシュ合成は、関係の薄い天然ガスを、液化石油ガス (LPG)、凝縮物、ナフサ、ジェット燃料、ディーゼル燃料、他の蒸留物燃料、潤滑油基礎原料 (lube base stock)、及び潤滑油基礎原料供給物 (lube base stock feedstock) のような市場性のある製品へ転化するためのよく知られた方法である。フィッシャー・トロプシュ合成法は、主に線状炭化水素である生成物を生ずる。これらの線状炭化水素は、環式炭化水素を含まないので、蒸留物燃料、及び潤滑油基礎原料供給物として用いるのに望ましい。炭化水素の線状構造は、燃料として用いた場合優れた燃焼性を与え、潤滑油基礎原料として用いた場合、高い粘度指数を与える。フィッシャー・トロプシュ合成から生じた非パラフィン系直鎖炭化水素 (例えば、オレフィン及びアルコール) は、水素化 (例えば、水素化処理、水素化仕上げ、及び / 又は水素化分解) により、直鎖パラフィンへ転化することができる。

【0003】

しかし、フィッシャー・トロプシュ法からの生成物は、ガソリン混合原料として又は石油化学操作で用いるには理想的なものではない。これらの用途は、芳香族か又は高度に分岐したイソパラフィンの存在を必要とし、それらを製造するにはナフサ改質及び / 又はアルキル化法を用いる必要がある。フィッシャー・トロプシュ法の、直鎖オレフィンに富む低分子量生成物は、もしイソブタン原料が入手できるならば、高オクタン価アルキレートへ転化することができるであろう。イソブタンは慣用的フィッシャー・トロプシュ法により、ブタン流を飽和した後、異性化することにより製造することができるが、その方法は高価になるであろう。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 4 】

合成ガスを炭化水素質生成物へ転化する別の方法は、二機能合成ガス転化法 (dual functional syngas conversion process) である。この方法は 1930 年代にトリア触媒を用いて高圧で低分子量イソパラフィンを製造する目的でドイツで開発された方法であるイソ合成から発展したものである。最近、イソ合成は、少なくとも二種類の異なった触媒を使用し、その両方がメタノールの生成とその消費を行うように発展してきた。この場合もイソパラフィンは生成物の主要な成分であり、この二機能合成ガス転化法は、最新式イソ合成と呼ぶこともできる。最新式二機能合成ガス転化反応器からの生成物は、低分子量イソパラフィンと芳香族に富む生成物との混合物である。

## 【 0 0 0 5 】

しかし、二機能合成ガス転化法は、ジェット燃料、ディーゼル燃料、他の蒸留物燃料、潤滑油基礎原料、又は潤滑油基礎原料供給物へ容易に転化することができる生成物を生じない。二機能合成ガス転化法により生成する軽質ガスはイソブタンに富むが、この生成物を燃料へ転化することは容易ではない。なぜなら、そうするには脱水素化、オリゴマー化、及びアルキル化の処理工程を必要とするからである。

## 【 0 0 0 6 】

従って、合成ガスを全範囲の炭化水素質生成物へ転化するための経済的で効率的な方法が当分野では要求されている。

## 【 0 0 0 7 】

本発明は、合成ガスを炭化水素質生成物へ転化するための方法に関する。本発明の一つの態様として、(a) 合成ガスの第一部分を二機能合成ガス転化工程にかけて、芳香族及びイソパラフィンを含有する第一炭化水素質生成物を含む第一流出物を形成し、(b) 合成ガスの第二部分をフィッシャー・トロプシュ合成工程にかけて、直鎖パラフィン及び直鎖オレフィンを含有する第二炭化水素質生成物を含む第二流出物を形成し、そして(c) 前記直鎖オレフィンをイソパラフィンでアルキル化し、高オクタン価ガソリン範囲アルキレートを生成させる、諸工程を行う、合成ガスを炭化水素質生成物へ転化するための方法が与えられる。

## 【 0 0 0 8 】

本発明の別の態様として、(a) 合成ガスを与え、(b) 前記合成ガスの少なくとも一部分を二機能合成ガス転化工程にかけて、未反応合成ガス、及び芳香族及びイソパラフィン含有第一炭化水素質生成物を含む第一流出物を形成し、(c) 前記未反応合成ガスをフィッシャー・トロプシュ合成工程にかけ、直鎖パラフィン及び直鎖オレフィンを含有する第二炭化水素質生成物を含む第二流出物を形成し、そして(d) 前記直鎖オレフィンを、前記イソパラフィンの少なくとも一部分でアルキル化して、ガソリン範囲の高オクタン価アルキレートを生成させる、諸工程を行う、合成ガスを炭化水素質生成物へ転化する方法が与えられる。

## 【 0 0 0 9 】

本発明の更に別な態様として、(a) 合成ガスを与え、(b) 前記合成ガスの少なくとも一部分を二機能合成ガス転化工程にかけて未反応合成ガスの第一部分、二酸化炭素、水の第一部分、及び芳香族及びイソブタン含有第一炭化水素質生成物を含む第一流出物を形成し、(c) 前記第一炭化水素質生成物を、軽質ガス留分、イソブタン含有流、及び高オクタン価芳香族ガソリン混合成分へ分離し、(d) 前記未反応合成ガスをフィッシャー・トロプシュ合成工程にかけて、水の第二部分、未反応合成ガスの第二部分、及び直鎖パラフィン及び直鎖オレフィン含有第二炭化水素質生成物を含む第二流出物を形成し、(e) 前記第二炭化水素質生成物を、軽質ガス流、 $C_3 \sim C_4$  オレフィン含有流、 $C_3 \sim C_4$  アルコール含有流、及び $C_5^+$  流へ分離し、(f) 前記 $C_3 \sim C_4$  オレフィン含有流、及び $C_3 \sim C_4$  アルコール含有流を一緒にして併合流を形成し、(g) 前記併合流の酸素含有量を脱水素化により 4000 ppm より低く減少し、そして(h) 前記併合流をイソブタン含有流でアルキル化し、高オクタン価イソパラフィンガソリン範囲アルキレートを生成させる、諸工程を行う、合成ガスを炭化水素質生成物へ転化する方法が与えられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 0 】

本明細書及び特許請求の範囲で用いられている次の用語は、別に述べない限り、下に与える意味を有する。

## 【 0 0 1 1 】

「芳香族」とは、少なくとも一つの芳香族機能を有する分子状物質を意味する。

## 【 0 0 1 2 】

「ジェット燃料」とは、航空機のためのタービンエンジンでの使用、又は次の仕様書の少なくとも一つの現代版に合った他の用途に適した物質を意味する：

- ・ ASTM D 1 6 5 5 - 9 9
- ・ DEF STAN 9 1 - 9 1 / 3 ( DERD 2 4 9 4 ) , タービン燃料 ( TURBIN E FUEL ) 、航空 ( AVIATION ) 、ケロシン型 ( KEROSINE TYPE ) 、ジェット ( J E T ) A - 1 , NATOコード：F - 3 5
- ・ 国際航空輸送協会 ( International Air Transpotation Association ( IATA ) ) 、 「航空タービン燃料仕様書のためのガイダンス材料」 ( Guidance Material for Aviation Turbine Fuels Specifications ) 第 4 版、2 0 0 0 年 3 月
- ・ 米国軍事ジェット燃料仕様書 ( United States Military Jet Fuel Specifications ) 、 MIL - DTL - 5 6 2 4 ( JP - 4 and JP - 5 用 ) and MIL - DTL - 8 3 1 3 3 ( JP - 8 用 )

## 【 0 0 1 3 】

「ディーゼル燃料」とは、ディーゼルエンジンで使用するのに適し、次の仕様書の少なくとも一つの現代版に一致する物質を意味する：

- ・ ASTM D 9 7 5 - 「ディーゼル燃料油のための標準仕様書」 ( Standard Specification for Diesel Fuel Oils )
- ・ 欧州等級 ( European Grade ) C E N 9 0
- ・ 日本燃料規格 ( Japanese Fuel Standards ) 、 J I S K 2 2 0 4
- ・ プレミアム・ディーゼル燃料のための全米度量衡協議会 ( The United States National Conference on Weights and Measures ( NCWM ) ) 1 9 9 7 年ガイドライン
- ・ プレミアム・ディーゼル燃料のための米国エンジン製造業者協会 ( The United States Engine Manufacturers Association ) 推奨ガイドライン ( F Q P - 1 A )

## 【 0 0 1 4 】

「ガソリン」とは、次の仕様書の少なくとも一つの現代版に合致する、自動車及び軽トラックのためのスパーク点火内燃機関で使用するのに適した物質 ( モーターガソリン ) 及びピストンエンジン航空機で使用するのに適した物質 ( 航空ガソリン ) を意味する：

- ・ モーターガソリンのための ASTM D 4 8 1 4
- ・ モーターガソリンのための欧州規格 ( European Standard ) E N 2 2 8
- ・ モーターガソリンのための日本規格 ( Japanese Standard ) J I S K 2 2 0 2
- ・ 航空ガソリンのための ASTM D 9 1 0
- ・ ASTM D 6 2 2 7 、 「等級 8 2 無鉛航空ガソリンのための標準仕様書」 ( Standard Specification for Grade 82 Unleaded Aviation Gasoline )
- ・ 英国国防省規格 ( UK Ministry of Defense Standard ) 、 91-90/Issue 1 ( DERD 2485 ) , ガソリン ( GASOLINE ) , 航空 ( AVIATION ) , 等級 ( GRADES ) 8 0 / 8 7 , 1 0 0 / 1 3 0 及び 1 0 0 / 1 3 0 低鉛 ( LOW LEAD )

## 【 0 0 1 5 】

「蒸留物燃料」とは、約 6 0 ° F ~ 1 1 0 0 ° F の沸点を有する炭化水素を含有する物質を意味する。用語「蒸留物」とは、この種の典型的な燃料が、原油を蒸留することにより塔頂蒸気流から生成させることができることを意味する。これに対し、残留燃料は、原油の蒸留による塔頂蒸気流からは生成させることができず、不揮発性の残留部分である。蒸留物燃料の広い範疇内には、特別な燃料があり、それにはナフサ、ジェット燃料、ディーゼル燃料、ケロセン、航空ガス、燃料油、及びそれらの混合物が含まれる。

## 【 0 0 1 6 】

「潤滑油基礎原料」とは、 $40$  で  $3 \text{ cSt}$  に等しいか又はそれより大きい粘度、 $20$  より低く、好ましくは  $0$  以下の流動点、及び  $70$  より大きく、好ましくは  $90$  より大きい  $VI$  を有する物質を意味する。場合により完成潤滑剤を形成するために、それは添加剤及び/又は他の基礎原料と一緒に用いられる。完成潤滑剤は、乗用車モーター油、工業用油、及び他の用途で用いることができる。乗用車モーター油のために用いる場合には、基礎原料は、API 基礎油交換ガイドライン  $1509$  の現代版の定義に合致する。

【0017】

「ナフサ」とは、ガソリン、溶媒の製造及びエチレンのための供給原料として用いられる  $C_5 \sim C_9$  炭化水素質化合物からなる軽質炭化水素留分を意味する。

【0018】

「イソパラフィン」とは、式  $C_n H_{2n+2}$  を有する非環式及び非直鎖パラフィンを意味する。

【0019】

「合成ガス」、即ち「シンガス (syngas)」とは、水素と一酸化炭素とのガス状混合物を意味し、水、二酸化炭素、未転化軽質炭化水素供給原料、及び硫黄又は硫黄化合物及び窒素のような種々の不純物の一種以上を含んでいてもよい。本発明で用いられる合成ガス（一種又は多種）は、例えば、メタン、軽質炭化水素、石炭、石油生成物、又はそれらの組合せのような種々の原料から誘導することができる。そのような原料は、例えば水蒸気改質、部分的酸化、合成ガスのガス化精製、及びそれらの方法の組合せのような方法により合成ガスを発生させるように用いることができる。合成ガス発生のための方法の一層特別な例には、メタンの改質、或は石炭又はレジド (rsid) のような石油生成物のガス化が含まれる。

【0020】

「炭化水素質」とは、水素及び炭素原子を含むことを意味し、酸素、硫黄、又は窒素のようなヘテロ原子を含むこともある。

【0021】

「全範囲の炭化水素質生成物」とは、高オクタン価混合物流、ジェット燃料、ディーゼル燃料、他の蒸留物燃料、潤滑油基礎原料、及び潤滑油基礎原料供給物を含めた炭化水素質生成物の範囲を意味するが、それらに限定されるものではない。

【0022】

「高オクタン価ガソリン範囲アルキレート」とは、高いオクタン価を有するアルキル化処理の生成物である。

【0023】

「高オクタン価芳香族ガソリン」とは、 $25$  重量% より多い芳香族、好ましくは  $50$  重量% より多い芳香族を含有する高オクタン価ガソリンを意味する。「高オクタン価ガソリン混合物」又は「高オクタン価ガソリン混合物成分」とは、オクタン価リサーチ法により  $85$  より大きく、好ましくは  $90$  に等しいか又はそれより大きく、最も好ましくは  $95$  に等しいか又はそれより大きいオクタン価を有する物質を意味する。リサーチ法オクタン価は、ASTM D2699、「スパーク点火エンジン燃料のリサーチ法オクタン価のための標準試験法」(Standard Test Method for Research Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuels) により測定される。

【0024】

例証的態様についての詳細な説明

本発明により、二機能合成ガソリン転化工程及びフィッシャー・トロプシュ合成工程を用いることにより、合成ガスを炭化水素質生成物へ転化する方法が与えられる。本発明は、フィッシャー・トロプシュ合成又は二機能合成ガス転化をそれらだけ用いたのでは、典型的には生じない全範囲の炭化水素質生成物を生ずることができる。

【0025】

本発明の方法は、合成ガス（一種又は多種）を与え、合成ガスの第一部分を二機能合成ガス転化工程にかけ、合成ガスの第二部分をフィッシャー・トロプシュ合成工程にかけるこ

10

20

30

40

50



とを含んでいる。二機能合成ガス転化工程で生成した直鎖オレフィンを、フィッシャー・トロプシュ合成工程で生じたイソパラフィンでアルキル化し、高オクタン価ガソリン範囲アルキレートを形成する。本発明により生成することができる他の生成物には、高オクタン価芳香族ガソリン、高オクタン価ガソリン混物流、ジェット燃料、ディーゼル燃料、他の蒸留物燃料、潤滑油基礎原料、及び潤滑油基礎原料供給物が含まれる。二機能合成ガス転化工程とフィッシャー・トロプシュ合成工程は、平行して（即ち、並べて）操作するか、又は直列に操作して希望の生成物を生ずるようにしてもよく、下で一層詳細に論ずる。

#### 【0026】

二機能合成ガス転化工程及びフィッシャー・トロプシュ合成工程は、合成ガスの同じ原料又は合成ガスの別々の原料を用いて操作することができる。二機能合成ガス転化工程及びフィッシャー・トロプシュ合成工程のための合成ガスの組成は、同じにすることができるが、そうする必要はない。供給流として共通の合成ガス原料を用い、異なったCO対H<sub>2</sub>比が望まれる場合、それら流れの一方又は両方の比率を、CO又はH<sub>2</sub>を添加又は除去するか、又は水性ガスシフト反応（water gas shift reaction）又は逆水性ガスシフト反応を行うことにより調節することができる。合成ガス組成の調節は、二つの工程を直列で操作した場合、それらの段階の間で行うこともできる。もし望むならば、フィッシャー・トロプシュ及び/又は二機能合成ガス転化反応器で処理する前に、合成ガスに水を添加するか、又はそれから除去することもできる。

#### 【0027】

二機能合成ガス転化（又は最新式イソ合成）法は、合成ガスを、メタノール中間体を経て高分子量生成物へ転化する方法である。この方法は少なくとも二種類の異なった触媒を用い、一つの触媒でメタノール中間体を作り、次に反応混合物が同じ反応器中に存在している間に第二の触媒でその中間体を迅速に消費することを含んでいる。二機能合成ガス転化法の生成物は、オレフィン（例えばエチレン）、芳香族、イソパラフィンを、少量のシクロパラフィン（芳香族の水素化により生成）及びC<sub>5</sub>-直鎖n-パラフィン（殆どプロパン）及びそれらの組合せと共に含んでいることがある。生成物中にメタノールが存在することは検出しにくい。なぜなら、それは反応性中間体であり、それが生成すると直ぐに消費されるのが典型的だからである。

#### 【0028】

一般的メタノール合成触媒には、亜鉛、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、トリウム、ロジウム及び/又はオスミウムの金属又は酸化物が含まれ、クロミア、銅、アルミナ、及びそれらの変性物を含んでいてもよい。合成ガスをメタノールへ転化するのに好ましい触媒には、一種類以上の遷移金属が含まれ、少なくとも銅、クロム、アルミナ、又は亜鉛を含むのが典型的である。

#### 【0029】

メタノールを芳香族及びイソパラフィンへ転化するのに有用な触媒には、一種類以上のゼオライト及び/又は非ゼオライト分子篩が含まれるのが典型的であり、その触媒は、固体強酸でもよい。比較的酸性のゼオライトは芳香族を一層多く生成する傾向があり、比較的非酸性ゼオライトは、イソパラフィンを一層多く形成する傾向がある。

#### 【0030】

二機能合成ガス転化触媒が、メタノール合成成分の外にゼオライトを含む場合には、そのゼオライトの性質が反応生成物の性質を決定する。ゼオライトが酸性になると、水素の移動が起きる。水素の移動は、高分子量炭化水素の成長断片の幾らかを芳香族へ転化する。この反応からの水素は、H<sub>2</sub>分子として気相中へ遊離されるのではなく、むしろ低分子量オレフィンへ移動する。これらの低分子量オレフィンは、価値の低いLPGへ転化される。更に、芳香族からの水素はCOを還元してメタンにすることがある。従って、酸性触媒を用いた二機能合成ガス転化法による生成物は、芳香族に富むガソリン及び軽質ガスを含む。価値の低い軽質ガスの生成は、一層価値のあるガソリン（石油化学級芳香族）の生成を低下する。

10

20

30

40

50

## 【0031】

しかし、ゼオライトの酸性度が低下すると、水素の移動が減少し、炭化水素が、芳香族へ転化するよりもむしろ成長し続けてジェット及びディーゼル範囲へ入る。また、水素移動が減少するので、軽質ガスの生成は減少する。前の研究では、もしゼオライトの酸性度が減少すると、ガスの生成が減少し、芳香族生成物が減少し、非常に大きな割合のイソパラフィンが生成することを実証している。

## 【0032】

二機能合成ガス転化工程の処理条件を、次の表に要約する。

変数	広い範囲	好ましい範囲
圧力、気圧	25-100	35-75
温度、℃	300-500	375-425
CO転化率、%	20-80	30-50
H <sub>2</sub> /CO比	1.25-3.0	1.5-1.75

10

## 【0033】

上昇させた温度及び圧力の条件下で気相反応物及び固体触媒を用いて複数の反応を同時に行うのに用いることができるどのような反応容器でも用いることができる。そのような反応容器は当業者によく知られている。好ましい反応容器は、反応器の異なった点で冷却合成ガスを導入するように、熱を除去するための設備又は水蒸気発生コイルを具えた固定床触媒系である。

20

## 【0034】

本発明により、下に記載する二機能合成ガス転化工程及びフィッシャー・トロプシュ合成工程は、並列又は直列で行うことができる。二機能合成ガス転化工程とフィッシャー・トロプシュ合成工程とは直列で操作するのが好ましく、最も好ましくは二機能合成ガス転化工程を先に行う。

## 【0035】

二機能合成ガス転化工程を先に行うのには幾つかの利点がある。二機能合成ガス転化工程は、フィッシャー・トロプシュ合成工程よりも高い圧力及び温度で操作されるのが典型的であり、二機能合成ガス転化工程を最初に行えば、フィッシャー・トロプシュ工程の前に圧縮及び加熱を行う必要がなくなる。更に、二機能合成ガス転化工程で用いられる触媒は、硫黄によって被毒されず、それを吸着する働きを行うことができる。それに比較して、フィッシャー・トロプシュ合成工程の触媒は非常に硫黄で被毒され易く、二機能合成ガス転化工程を先に行うことにより、フィッシャー・トロプシュ触媒に対する幾らかの保護対策を与える。

30

## 【0036】

本発明では、合成ガスの第一部分を、二機能合成ガス転化反応器又は反応領域で二機能合成ガス転化工程にかけ、第一炭化水素質生成物を含む流出物を形成する。二機能合成ガス転化工程は、適当な触媒を用い、芳香族及びイソパラフィンを僅かな直鎖炭化水素と共に含む炭化水素質生成物を生ずる適当な処理条件下で行うのが好ましい。イソ合成反応器からの生成物の直鎖C<sub>4</sub>+炭化水素含有量は、20%より低く、最も一般的には10%より低い。炭化水素質生成物は、高オクタン価芳香族ガソリンを含み、イソブタンを含む低分子量イソパラフィンを含むのが好ましい。炭化水素質生成物は、5~35% w/wの芳香族を含むのが好ましく、一層好ましくは15~30% w/w芳香族を含有する。炭化水素質生成物中に含まれる芳香族は、主にC<sub>7</sub>~C<sub>9</sub>芳香族であり、含まれるC<sub>6</sub>及びC<sub>10</sub>芳香族の量は少ない。

40

## 【0037】

メタン収率は、典型的には低く、10重量%より低く、好ましくは5%より低く、最も好ましくは2重量%より低い。比較として、FT工程からのメタン収率は、比較的高いのが

50

最も頻繁である。メタンは、一般に他のものと比較して望ましくないか又は価値の低い生成物であり、イソ合成を使用することによりその生成を最小にする方法を与える。

#### 【0038】

下に一層完全に論ずるように、二機能合成ガス転化反応器から生成したイソブタンを用いて、フィッシャー・トロプシュ合成工程で生じた直鎖オレフィンをアルキル化して価値のある高オクタン価ガソリン範囲のアルキレートを形成する。このアルキレートを、二機能合成ガス転化反応器で生じた高オクタン価芳香族ガソリンと混合して、高オクタン価ガソリン混合物成分を形成することができる。

#### 【0039】

二機能合成ガス転化工程を最初に行なった場合、流出物は合成ガスの未反応部分を含むのが好ましく、その部分を後のフィッシャー・トロプシュ合成工程で用いることができる。二機能合成ガス転化反応器からの炭化水素質生成物を、未反応合成ガスから分離し、然後、合成ガスをフィッシャー・トロプシュ反応器へ送るか、又は全流出物をフィッシャー・トロプシュ反応器へ送ることができる。

#### 【0040】

フィッシャー・トロプシュ合成工程では、 $H_2$  と  $CO$  との混合物を含む合成ガス（シンガス）と、フィッシャー・トロプシュ触媒とを適当な温度及び圧力反応条件で接触することにより、液体及び気体炭化水素が形成される。フィッシャー・トロプシュ反応は、約  $149 \sim 371$  ( $300 \sim 700^\circ F$ )、好ましくは約  $204 \sim 228$  ( $400 \sim 550^\circ F$ ) の温度及び約  $0.7 \sim 4.1$  バール ( $10 \sim 600$  psia)、好ましくは  $2 \sim 21$  バール ( $30 \sim 300$  psia) の圧力、及び約  $100 \sim 10,000$  cc/g/時、好ましくは  $300 \sim 3,000$  cc/g/時の触媒空間時速で行われるのが典型的である。

#### 【0041】

生成物は  $C_1 \sim C_{200+}$  の範囲にあり、大部分は  $C_5 \sim C_{100+}$  の範囲にある。反応は種々の型の反応器で行うことができ、例えば、一つ以上の触媒床を有する固定床反応器、スラリー反応器、流動床反応器、又は異なった型の反応器の組合せで行うことができる。そのような反応工程及び反応器はよく知られており、文献に記載されている。スラリーフィッシャー・トロプシュ工程は、強い発熱合成反応に対しては優れた熱（及び質量）移動特性を用い、コバルト触媒を用いた場合、比較的大きな分子量のパラフィン系炭化水素を生成することができる。

#### 【0042】

スラリー法では、フィッシャー・トロプシュ型炭化水素合成粒状触媒を、反応条件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したものが入った反応器中で、スラリーを通して第三相として  $H_2$  と  $CO$  との混合物を含む合成ガスを気泡として通す。水素対一酸化炭素モル比は、広い範囲として約  $0.5 \sim 4$  でもよく、一層典型的には約  $0.7 \sim 2.75$  の範囲内にあり、好ましくは約  $0.7 \sim 2.5$  である。特に好ましいフィッシャー・トロプシュ法は、EP 0609079 に教示されており、全ての目的に対し参考としてここに完全に入れてある。

#### 【0043】

適当なフィッシャー・トロプシュ触媒は、Fe、Ni、Co、Ru 及び Re のような一種類以上の第VIII族触媒金属を含有する。更に、適当な触媒は、促進剤を含んでもよい。従って、好ましいフィッシャー・トロプシュ触媒は、効果的量のコバルト及び一種類以上の Re、Ru、Pt、Fe、Ni、Th、Zr、Hf、U、Mg、及び La を適当な無機担体材料、好ましくは一種類以上の耐火性金属酸化物からなる担体材料に付着させてなるものからなる。一般に、触媒中に存在するコバルトの量は、全触媒組成物の約  $1 \sim 50$  重量%である。それらの触媒は、 $ThO_2$ 、 $La_2O_3$ 、 $MgO$ 、及び  $TiO_2$  のような塩基性酸化物促進剤、 $ZrO_2$  のような促進剤、貴金属（Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir）、貨幣金属（Cu、Ag、Au）、及び Fe、Mn、Ni、及び Re のような他の遷移金属を含んでもよい。アルミナ、シリカ、マグネシア、及びチタニア、又はそれらの混合物を含めた担体材料を用いることができる。コバルト含有触媒に好まし

い担体はチタニアからなる。有用な触媒及びその製造は知られており、例えば、米国特許第4,568,663号明細書に例示的例を見出すことができるが、それらに限定されるものではない。

#### 【0044】

フィッシャー・トロプシュ合成は、LPG ( $C_3$  及び  $C_4$ )、凝縮物 ( $C_5$  及び  $C_6$ )、ナフサ ( $C_5 \sim C_9$ )、ジェット燃料、ディーゼル燃料、他の蒸留物燃料、潤滑油基礎原料及び潤滑油基礎原料供給物のような生成物を製造するためのよく知られた方法である。フィッシャー・トロプシュ合成工程の生成物は主に直鎖炭化水素であり、直鎖パラフィンと少量の直鎖オレフィン及び直鎖アルコールを含み、更に一層少量の直鎖酸及び他の化合物さえも含まれている。

10

#### 【0045】

本発明では、合成ガスの第二部分を、フィッシャー・トロプシュ反応器又は反応領域でフィッシャー・トロプシュ合成工程にかけ、第二炭化水素質生成物を含む第二流出物を形成する。フィッシャー・トロプシュ合成工程は、直鎖パラフィン及び直鎖オレフィンを含む第二炭化水素質生成物を生成するのに適当な触媒及び適当な工程条件で行うのが好ましい。直鎖オレフィンは、 $C_3 \sim C_5$  (プロピレン、1-ブテン、及び1-ペンテン)の範囲にあるオレフィンであるのが好ましい。第二炭化水素質生成物は、70%より多いパラフィンを含む  $C_{10}+$  範囲の物質を含むのが好ましく、第二炭化水素質生成物は、直鎖アルコール、直鎖酸、及びナフサを含んでいてもよい。

#### 【0046】

フィッシャー・トロプシュ反応器でナフサが製造される場合、それは主に直鎖炭化水素からなり、比較的僅かな量しか生成しない。ナフサはエチレン分解器供給物として用いるか、又は異性化及び/又はナフサ改質を用いることにより、改良されたガソリン混合物生成物へ転化することができる。ナフサ流は、水素化して、酸素化物 (oxygenate) 及びオレフィンを除去し、然る後、エチレン分解器、異性化器又はナフサ改質器中で処理する。

20

#### 【0047】

フィッシャー・トロプシュ反応器で生成した  $C_3 \sim C_5$  オレフィンは、二機能合成ガス転化反応器で生成したイソブタンのようなイソパラフィンでアルキル化し、価値のある高オクタン価ガソリン範囲アルキレートを形成することができる。このアルキレートは二機能合成ガス転化反応器で形成された高オクタン価芳香族ガソリンと一緒にし、高オクタン価ガソリン混合物成分を生成することができる。高オクタン価ガソリン混合物成分は、10%より多くの芳香族及び10%より多くのジメチルイソパラフィンを含む  $C_5 \sim C_{10}$  範囲の物質からなるのが好ましい。

30

#### 【0048】

アルキル化は、当分野でよく知られた慣用的方法である。アルキル化中、イソパラフィン又はイソパラフィン混合物を、一種類以上のオレフィンと酸性触媒の存在下で接触させる。イソブタンはアルキル化処理のためのイソパラフィンとして有用であるが、イソペンタンも単独で、又はイソブタンとの混合物として用いることができる。プロピレン、ブテンは有用なオレフィン原料であるが、ペンテンも有用なことがある。最も頻繁に用いられる酸触媒は、液体状の硫酸及びフッ化水素酸である。

40

#### 【0049】

これらの液体酸を用いたアルキル化反応の圧力は、反応温度でオレフィン及びイソパラフィンを液相に維持するのに充分である。反応は発熱反応であり、入口温度は周囲条件に近い。反応熱を除去するために内部冷却が一般に用いられている。硫酸アルキル化プラントは、45~55°Fで操作され、反応熱を制御するため冷却系を用いるのが典型的である。フッ化水素酸プラントは、反応熱を制御するのに冷却水を用い、90~100°Fで操作されるのが典型的である。イソパラフィン対オレフィンのモル比は、重合を回避するためには常に1.0より大きい。一般に、典型的なモル比は4より大きく、最も典型的には4~12である。アルキル化触媒として硫酸を用いた場合、最も典型的な比率は5~10

50

であり、フッ化水素酸を用いた場合、最も典型的な比率は 8 ~ 12 である。混合器中の接触時間は 1 分を越えるが、1 時間より短く、例えば 10 ~ 40 分であるのが典型的である。

#### 【0050】

反応後、アルキル化生成物、未反応イソブタン、及び少量の未反応オレフィンを含む炭化水素相を、密度差により酸相から分離する。酸は反応器へ再循環し、この再循環操作中に冷却することができる。炭化水素生成物は、蒸留により分離し、高沸点高オクタン価の高度に分岐したイソパラフィン生成物及び未反応イソブタンを回収する。未反応イソブタンは反応器へ再循環する。両方の触媒は供給原料中の水と反応し、希釈される。硫酸を用いた場合、供給物から取り込まれていた水を分離するため、コワレッサー (coalescer) の場合を除き、特別な注意を払う必要はない。フッ化水素酸を用いた場合、供給物原料は吸着剤 (典型的にはゼオライト) の上に通すことにより乾燥し、水含有量を低い値 (典型的には 50 ppm より低く、好ましくは 10 ppm より低い値) まで減少する。

10

#### 【0051】

2000 年 10 月 24 日に公告された米国特許第 6,137,021 号明細書及び 2001 年 2 月 27 日に公告された米国特許第 6,194,625 号明細書にはそのような方法が記載されており、参考のためここに入れてある。アルキル化法も、例えばヘルマン・パインズ (Herman Pines) による「発見物語：アルキル化」(Saga of a Discovery: Alkylation)、Chemtech, March 1982, pp. 150-154; ルイス・シュマーリング (Louis Schmerling)、*「パラフィンのアルキル化の機構」* (The Mechanism of Alkylation of Paraffins)、Industrial and Engineering Chemical, Feb 1946, pp. 275-281; カール B. リン (Carl B. Linn) 及びアリストッド V. グロッセ (Aristid V. Grosse)、*「フッ化水素の存在下でのオレフィンによるイソパラフィンのアルキル化」* (The Alkylation of Iso-Paraffins by Olefins in the Presence of Hydrogen Fluoride)、American Chemical Society Cleveland Meeting, April 2-7, 1944; 及びライル・アルブライト (Lyle Albright) *「H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HF 法の比較、及び明らかになった新規な技術」* (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF processes compared, and new technologies revealed)、Oil and Gas Journal, Nov. 26, 1990。

20

#### 【0052】

アルキル化工程への供給物の酸素含有量は、4000 ppm の酸素に限定されるのが望ましく、好ましくは 2500 ppm より少ない酸素、最も好ましくは 1000 ppm より少ない酸素に限定される。酸素化物は、FT 反応器からの C<sub>3</sub> ~ C<sub>4</sub> オレフィン生成物から来ることがあるが、イソ合成反応器からのイソブタン生成物からは来ない。アルキル化反応器への供給物の酸素含有量は、例えば、酸素化物の混入を避けるため FT オレフィン生成物の蒸留により、且つ / 又はフィッシャー・トロプシュからのオレフィン流を水洗することにより調節することができる。

30

#### 【0053】

好ましい態様として、本発明の方法は、慣用的方法により、第二炭化水素質生成物を処理して次の生成物の少なくとも一種類、一層好ましくは二種類以上にすることを含んでいる：ジェット燃料、ディーゼル燃料、他の蒸留物燃料、潤滑油基礎原料及び潤滑油供給原料。

40

#### 【0054】

図 1 は、本発明の方法の一つの好ましい態様を例示している。水素対炭素モル比が 1.50 である合成ガス 10 を、酸素と水蒸気とを使用することにより天然ガスの改質により与える。合成ガス 10 を、反応領域又は反応器 12 中で、50 気圧に圧縮し、400 °C へ加熱し、二機能合成ガス転化触媒上に通し、第一流出物 14 を生成する。二機能合成ガス転化触媒は、亜鉛、クロム、及び ZSM-5 ゼオライトを含有し、その ZSM-5 ゼオライトは酸性形になっている。ガス流量は、合成ガス中の一酸化炭素の 40% が二機能合成ガス転化反応器 12 中で転化するように選択する。

#### 【0055】

第一流出物 14 は、第一炭化水素質生成物 (芳香族に富む生成物、イソブタン、及び他の

50

軽質ガスを含む)、未反応合成ガス、二酸化炭素、及び水を含有する。第一流出物を第一分離器 16 へ移動させ、そこでその流出物を冷却し、液体を凝縮する。分離器 16 中で、密度差により水 18 を他の生成物から分離する。未反応合成ガス 20 を分離器 16 から取り出し、下に記載するフィッシャー・トロプシュ工程で使用する。第一分離器 16 からの炭化水素質生成物 17 は第二分離器 22 (蒸留複合器) へ送り、そこで炭化水素質生成物を精留し、軽質ガス留分 24、イソブタン含有流 26、及び高オクタン価芳香族ガソリン混合物成分 28 を形成する。イソブタン含有流を用いて、下に論ずるフィッシャー・トロプシュ工程から誘導されたオレフィンをアルキル化する。

#### 【0056】

二機能合成ガス転化反応器からの未反応合成ガス 20 は、20 気圧まで減圧し、245 へ加熱し、コバルト触媒の入ったスラリー相フィッシャー・トロプシュ合成反応器又は反応領域 50 へ送る。残留合成ガスの 60% がこの反応器で転化する。フィッシャー・トロプシュ合成工程は、水、第二炭化水素質生成物、及び未反応合成ガス 58 を含む第二流出物 52 を生ずる。第二流出物を第一分離器 54 へ送り、そこで水 56 を密度差により分離し、未反応合成ガス 58 の少なくとも一部分を分離し、フィッシャー・トロプシュ反応器へ再循環する。第一分離器からの第二炭化水素質生成物を第二分離器 62 (蒸留複合器) へ送り、そこで精留して軽質ガス流 64、含有酸素が 4000 ppm より少なく、好ましくは酸素が 2500 ppm より少なく、最も好ましくは酸素が 1000 ppm より少ない  $C_3 \sim C_4$  オレフィン含有流 66、及び高沸点 (即ち、 $C_5^+$ ) 流 68 を形成する。流れ 68 は幾らかの  $C_3^+$  アルコールを含有し、それは  $C_5^+$  炭化水素範囲で沸騰する。高沸点流を次に高級化して市場性のあるナフサ、蒸留物粘度及び/又は潤滑油混合原料を形成する。

10

20

#### 【0057】

次に  $C_3 \sim C_4$  オレフィン含有流を、二機能合成ガス転化反応器からのイソブタン含有流 26 と混合し、複合流 72 を生成させ、それを液・液接触アルキル化反応器 74 中で約 20 で硫酸上でアルキル化にかけ、滞留時間を 30 分とし、次に相分離する。図 1 には示されていないが、過剰のイソブタンを再循環してアルキル化反応器中のイソブタン対オレフィンのモル比を 5:1 に維持する。高度に分岐した高オクタン価イソパラフィンアルキレート 76 がそのアルキル化から得られ、次に二機能合成ガス転化反応器からの高オクタン価芳香族ガソリン混合成分 28 と混合し、芳香族及び高度に分岐したイソパラフィンを含有する高オクタン価ガソリン混合物成分 78 を形成する。

30

#### 【0058】

本発明をその特定の態様に関連して詳細に記述してきたが、本発明の本質及び範囲から離れることなく、種々の変更及び修正を行えることは当業者に明らかになるであろう。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0059】

【図 1】図 1 は、本発明の一つの態様により、合成ガスを炭化水素質生成物へ転化する方法を例示する図である。

#### 【符号の説明】

#### 【0060】

40

- 10 合成ガス
- 12 反応器又は領域
- 14 第一流出物
- 16 第一分離器
- 17 炭化水素質生成物
- 18 水
- 20 未反応合成ガス
- 22 第二分離器
- 24 軽質ガス留分
- 26 イソブタン含有流

50

2 8 高オクタン価芳香族ガソリン混合物成分  
5 0 フィッシャー・トロプシュ反応器又は領域  
5 2 第二流出物  
5 4 第一分離器  
5 6 水  
5 8 未反応合成ガス  
6 2 第二分離器  
6 4 軽質ガス流  
6 6 オレフィン含有流  
6 8  $C_5^+$  流  
7 2 複合流  
7 4 液・液接触アルキル化反応器  
7 6 アルキレート  
7 8 高オクタン価混合物成分

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
6 March 2003 (06.03.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/018519 A1

- (51) International Patent Classification: C07C 27/00, 1/00, 2/56, 2/58
- (21) International Application Number: PCT/US02/25690
- (22) International Filing Date: 12 August 2002 (12.08.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/958,069 23 August 2001 (23.08.2001) US
- (71) Applicant: CHEVRON U.S.A. INC. [US/US]; 2613 Camino Ramon - 3rd Floor, San Ramon, CA 94583 (US).
- (72) Inventor: O'REAR, Dennis, J.; 40 Upland Drive, Petaluma, CA 94952 (US).
- (74) Agents: ZAVELL, A., Stephen et al.; Chevrontexaco Corporation, Law Department, Post Office Box 6006, San Ramon, CA 94583-0806 (US).
- (81) Designated States (national): AI, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, GR, GU, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GI, GM, KI, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:  
— with international search report  
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/018519 A1

(54) Title: PROCESS FOR CONVERTING SYNTHESIS GAS INTO HYDROCARBONACEOUS PRODUCTS

(57) Abstract: The present invention discloses a process for converting synthesis gas into hydrocarbonaceous products including the steps of: (a) subjecting a first portion of synthesis gas to a dual functional syngas conversion process to form a first effluent comprising a first hydrocarbonaceous product including aromatics and iso-paraffins; (b) subjecting a second portion of synthesis gas to a Fischer-Tropsch synthesis process to form a second effluent comprising a second hydrocarbonaceous product including linear paraffins and linear olefins; and (c) alkylating the linear olefins with the iso-paraffins to produce high octane gasoline range alkylate.



WO 03/018519

PCT/US02/25690

**PROCESS FOR CONVERTING SYNTHESIS GAS INTO  
HYDROCARBONACEOUS PRODUCTS**

**FIELD OF THE INVENTION**

[0001] The present invention relates to a process for producing hydrocarbonaceous products from synthesis gas.

**BACKGROUND OF THE INVENTION**

[0002] Various processes for converting synthesis gas into hydrocarbonaceous products are well known. For example, Fischer-Tropsch synthesis is a well known method for the conversion of remote natural gas into salable products such as liquefied petroleum gas (LPG), condensate, naphtha, jet fuel, diesel fuel, other distillate fuels, lube base stock, and lube base stock feedstock. The Fischer-Tropsch synthesis process produces products that are predominantly linear hydrocarbons. These linear hydrocarbons are desirable for use in distillate fuels and as a lube base stock feedstock because they do not contain cyclic hydrocarbons. The linear structure of the hydrocarbons give them excellent burning properties when used as fuels and a high viscosity index when used as a lube base stock. The non-paraffinic linear hydrocarbons produced from the Fischer-Tropsch synthesis (e.g., olefins and alcohols) can be converted into linear paraffins by hydrogenation (e.g., hydrotreating, hydrofinishing, and/or hydrocracking).

[0003] The products from the Fischer-Tropsch process are not ideal, however, for use as a gasoline blend stock or in petrochemical operations. These uses require the presence of either aromatics or highly branched iso-paraffins, the production of which requires the use of naphtha reforming and/or alkylation processes. The low molecular weight products of the Fischer-Tropsch process that are rich in linear olefins could be converted to high octane alkylate if a source of iso-butane were available. Although iso-butane could be made from a conventional Fischer-Tropsch

WO 03/018519

PCT/US02/25690

process by saturation of a butane stream followed by isomerization, the process would be expensive.

[0004] Another process for converting synthesis gas into hydrocarbonaceous products is the dual functional syngas conversion process. This process was developed from Isosynthesis, a process developed in Germany in the 1930's with the objective of making low molecular weight iso-paraffins using Thoria catalysts at high pressures. More recently, Isosynthesis has evolved to use at least two different types of catalysts that both make methanol and consume it. Iso-paraffins are again a major component of the product, and this dual functional syngas conversion process can also be referred to as modern Isosynthesis. The products from the modern dual functional syngas conversion reactor are a mixture of low molecular weight iso-paraffins and an aromatic-rich product.

[0005] However, the dual functional syngas conversion process does not make products that can readily be converted into jet fuel, diesel fuel, other distillate fuels, lube base stock, or lube base stock feedstock. Light gases produced by the dual functional syngas conversion process are rich in iso-butane, but it is not easy to convert this product into fuels because to do so would require the process steps of dehydrogenation, oligomerization, and alkylation.

[0006] Accordingly, there is a need in the art for an economic and efficient process for converting synthesis gas into a full range of hydrocarbonaceous products.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

[0007] The present invention relates to processes for converting synthesis gas into hydrocarbonaceous products. In one aspect of the present invention, a process for converting synthesis gas into hydrocarbonaceous products is provided comprising the steps of (a) subjecting a first portion of synthesis gas to a dual functional syngas conversion process to form a first effluent comprising a first hydrocarbonaceous product including aromatics and iso-paraffins; (b) subjecting a second portion of synthesis gas to a Fischer-Tropsch synthesis process to form a second effluent comprising a second hydrocarbonaceous product including linear

paraffins and linear olefins; and (c) alkylating the linear olefins with the iso-paraffins to produce high octane gasoline range alkylate.

[0008] In another aspect of the invention, a process for converting synthesis gas into hydrocarbonaceous products is provided comprising the steps of (a) providing a synthesis gas; (b) subjecting at least a portion of the synthesis gas to a dual functional syngas conversion process to form a first effluent comprising unreacted synthesis gas and a first hydrocarbonaceous product including aromatics and iso-paraffins; (c) subjecting the unreacted synthesis gas to a Fischer-Tropsch synthesis process to form a second effluent comprising a second hydrocarbonaceous product including linear paraffins and linear olefins; and (d) alkylating the linear olefins with at least a portion of the iso-paraffins to produce high octane gasoline range alkylate.

[0009] In a further aspect of the present invention, a process for converting synthesis gas into hydrocarbonaceous products is provided that comprises the steps of (a) providing a synthesis gas; (b) subjecting at least a portion of the synthesis gas to a dual functional syngas conversion process to form a first effluent comprising a first portion of unreacted synthesis gas, carbon dioxide, a first portion of water, and a first hydrocarbonaceous product including aromatics and iso-butane; (c) separating the first hydrocarbonaceous product into a light gas fraction, an iso-butane-containing stream, and a high octane aromatic gasoline blend component; (d) subjecting the unreacted synthesis gas to a Fischer-Tropsch synthesis process to form a second effluent comprising a second portion of water, a second portion of unreacted synthesis gas, and a second hydrocarbonaceous product including linear paraffins and linear olefins; (e) separating the second hydrocarbonaceous product into a light gas stream, a C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> olefin-containing stream, a C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> alcohol-containing stream, and a C<sub>5</sub><sup>+</sup> stream; (f) combining the C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> olefin-containing stream and the C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> alcohol-containing stream to form a combined stream; (g) reducing the oxygen content of the combined stream to below 4000 ppm by dehydration; and (h) alkylating the combined stream with the iso-butane-containing stream to produce high octane iso-paraffinic gasoline range alkylate.

[0010] Unless otherwise stated, the following terms used in the specification and claims have the means given below:

WO 03/018519

PCT/US02/25690

[0011] "Aromatic" means a molecular species that contains at least one aromatic function.

[0012] "Jet fuel" means a material suitable for use in turbine engines for aircraft or other uses meeting the current version of at least one of the following specifications:

- ASTM D1655-99
- DEF STAN 91-91/3 (DERD 2494), TURBINE FUEL, AVIATION, KEROSENE TYPE, JET A-1, NATO CODE: F-35
- International Air Transportation Association (IATA) "Guidance Material for Aviation Turbine Fuels Specifications", 4th edition, March 2000
- United States Military Jet fuel specifications MIL-DTL-5624 (for JP-4 and JP-5) and MIL-DTL-83133 (for JP-8)

[0013] "Diesel fuel" means a material suitable for use in diesel engines and conforming to the current version at least one of the following specifications:

- ASTM D 975 - "Standard Specification for Diesel Fuel Oils"
- European Grade CEN 90
- Japanese Fuel Standards JIS K 2204
- The United States National Conference on Weights and Measures (NCWM) 1997 guidelines for premium diesel fuel
- The United States Engine Manufacturers Association recommended guideline for premium diesel fuel (FQP-1A)

[0014] "Gasoline" means a material suitable for use in spark-ignition internal-combustion engines for automobiles and light trucks (motor gasoline) and in piston engine aircraft (aviation gasoline) meeting the current version of at least one of the following specifications:

- ASTM D4814 for motor gasoline

WO 03/018519

PCT/US02/25690

- European Standard EN 228 for motor gasoline
- Japanese Standard JIS K2202 for motor gasoline
- ASTM D910 for aviation gasoline
- ASTM D6227 "Standard Specification for Grade 82 Unleaded Aviation Gasoline".
- UK Ministry of Defense Standard 91-90/Issue 1 (DERD 2485), GASOLINE, AVIATION; GRADES 80/87, 100/130 and 100/130 LOW LEAD

[0015] "Distillate fuel" means a material containing hydrocarbons with boiling points between approximately 60°F to 1100°F. The term "distillate" means that typical fuels of this type can be generated from vapor overhead streams from distilling petroleum crude. In contrast, residual fuels cannot be generated from vapor overhead streams by distilling petroleum crude, and are then non-vaporizable remaining portion. Within the broad category of distillate fuels are specific fuels that include: naphtha, jet fuel, diesel fuel, kerosene, aviation gas, fuel oil, and blends thereof.

[0016] "Lube base stock" means a material having a viscosity greater than or equal to 3 cSt at 40°C, a pour point below 20°C preferably at or below 0°C, and a VI greater than 70, preferably greater than 90. It is optionally used with additives, and/or other base stocks, to make a finished lubricant. The finished lubricants can be used in passenger car motor oils, industrial oils, and other applications. When used for passenger car motor oils, base stocks meet the definitions of the current version of API Base Oil Interchange Guidelines 1509.

[0017] "Naphtha" means a light hydrocarbon fraction composed of C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> hydrocarbonaceous compounds used in the production of gasoline, solvents, and as a feedstock for ethylene.

[0018] "Iso-paraffin" means a non-cyclic and non-linear paraffin with the formula C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>.

WO 03/018519

PCT/US02/25690

[0019] "Synthesis gas" or "syngas" means a gaseous mixture of hydrogen and carbon monoxide, and may also contain one or more of water, carbon dioxide, unconverted light hydrocarbon feedstock, and various impurities such as sulfur or sulfur compounds and nitrogen. The synthesis gas or gases used in the present invention may be derived from a variety of sources such as, for example, methane, light hydrocarbons, coal, petroleum products, or combinations thereof. Such sources can be used to generate synthesis gas through processes such as, for example, steam reforming, partial oxidation, gasification purification of synthesis gas, and combinations of these processes. More specific examples of processes for generating synthesis gas include the reforming of methane or the gasification of coal or petroleum products such as resid.

[0020] "Hydrocarbonaceous" means containing hydrogen and carbon atoms and potentially also containing heteroatoms such as oxygen, sulfur, or nitrogen.

[0021] "Full range of hydrocarbonaceous products" means a range of hydrocarbonaceous products including, but not limited to, high octane blend streams, jet fuel, diesel fuel, other distillate fuels, lube base stock, and lube base stock feedstock.

[0022] "High octane gasoline range alkylate" is a product of an alkylation process having high octane.

[0023] "High octane aromatic gasoline" means a Gasoline with a high octane containing greater than 25 wt% aromatics preferably greater than 50 wt% aromatics. "High octane gasoline blend" or "high octane gasoline blend component" means is a material that has greater than 85 octane by the research octane method, preferably greater than or equal to 90, most preferably greater than or equal to 95. Research Octane Numbers are measured by ASTM D2699 "Standard Test Method for Research Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuels"

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0024] Figure 1 illustrates a process for converting synthesis gas into hydrocarbonaceous products according to one embodiment of the present invention.

**DETAILED DESCRIPTION OF ILLUSTRATIVE EMBODIMENTS**

[0025] According to the present invention, a process is provided for converting synthesis gas into hydrocarbonaceous products by utilizing a dual functional syngas conversion process and a Fischer-Tropsch synthesis process. The present invention can produce a full range of hydrocarbonaceous products that are typically not produced when using either Fischer-Tropsch synthesis or dual functional syngas conversion by themselves.

[0026] The process of the present invention involves providing a synthesis gas or gases, subjecting a first portion of synthesis gas to a dual functional syngas conversion process, and subjecting a second portion of synthesis gas to a Fischer-Tropsch synthesis process. Linear olefins produced in the dual functional syngas conversion process are alkylated with iso-paraffins produced in the Fischer-Tropsch synthesis process to form high octane gasoline range alkylate. Other products that may be produced by the present invention include high octane aromatic gasoline, high octane gasoline blend streams, jet fuel, diesel fuel, other distillate fuels, lube base stock, and lube base stock feedstock. The dual functional syngas conversion process and the Fischer-Tropsch synthesis process may be operated in parallel (i.e., side by side) or in series to produce the desired products and are discussed in more detail below.

[0027] The dual functional syngas conversion process and the Fischer-Tropsch synthesis process may be operated using the same source of synthesis gas or separate sources of synthesis gas. The composition of the synthesis gas for the dual functional syngas conversion process and Fischer-Tropsch synthesis process can be, but does not need to be, the same. If a common source of synthesis gas is used as a feed stream, and different CO to H<sub>2</sub> ratios are desired, the ratio of one or both of the streams can be adjusted by adding or removing CO or H<sub>2</sub> or by conducting water gas shift or reverse water gas shift reactions. The tailoring of the synthesis gas composition can also be done between the stages when the two processes are operated in series. If desired, water can be either added or removed from the synthesis gas prior to processing in the Fischer-Tropsch and/or the dual functional syngas conversion reactors.

[0028] Dual functional syngas conversion (or "modern Isosynthesis") is a process for the conversion of syngas to higher molecular weight products via a methanol intermediate. The process uses at least two different types of catalysts and involves making a methanol intermediate over one catalyst followed by the rapid consumption of that intermediate over a second catalyst while the reaction mixture remains in the same reactor. The products of the dual functional syngas conversion process can include olefins (such as ethylene), aromatics, iso-paraffins, with smaller amounts of cycloparaffins (from hydrogenation of aromatics) and C5- normal n-paraffins (mostly propane) and combinations thereof. The presence of methanol is difficult to detect in the products since it is a reactive intermediate and is typically consumed as rapidly as it is made.

[0029] Common methanol synthesis catalysts include the metals or oxides of zinc, iron, cobalt, nickel, ruthenium, thorium, rhodium and/or osmium and can also include chromia, copper, alumina, and modifications thereof. Preferred catalysts for converting syngas to methanol may include one or more transition metals and typically include at least copper, chromium, alumina, or zinc.

[0030] Catalysts useful for converting methanol to aromatics and iso-paraffins typically include one or more zeolites and/or non-zeolitic molecular sieves and the catalyst may be a strong solid acid. Those zeolites which are relatively acidic tend to produce more aromatics, and those which are relatively non-acidic tend to form more iso-paraffins.

[0031] When the dual functional syngas conversion catalyst includes a zeolite in addition to the methanol synthesis component, the properties of the zeolite determine the nature of the product of the reaction. When the zeolite becomes acidic, hydrogen transfer occurs. Hydrogen transfer converts some of the higher molecular weight growing hydrocarbon fragments into aromatics. The hydrogen from this reaction is not released into the gas phase as molecular H<sub>2</sub>, but rather shuttles to lower molecular weight olefins. These lower molecular weight olefins are converted into less valuable LPG. In addition, the hydrogen from the aromatics can reduce CO to methane. Therefore, the products from a dual functional syngas conversion process using an acidic catalyst include an aromatic-rich gasoline and



light gases. The production of the less valuable light gases negates the production of the more valuable gasoline (or petrochemical grade aromatics).

[0032] If the acidity of the zeolite is reduced, however, hydrogen transfer is reduced and the hydrocarbons continue to grow into the jet and diesel range rather than being converted to aromatics. Also, since hydrogen transfer is reduced, the production of light gases is reduced. Previous studies have demonstrated that if the acidity of the zeolite is reduced, gas production is reduced, product aromatics are reduced, and a very high proportion of iso-paraffins are produced.

[0033] Process conditions for the dual functional syngas conversion process are summarized in the following table.

Variable	Broad	Preferred
Pressure, Atmospheres	25-100	35-75
Temperature, °C	300-500	375-425
CO conversion, %	20-80	30-50
H <sub>2</sub> /CO ratio	1.25 - 3.0	1.5-1.75

[0034] Any reaction vessel that is capable of being used to conduct a plurality of simultaneous reactions using gas phase reactants and solid catalysts under conditions of elevated temperature and pressure can be used. Such reaction vessels are well known to those skilled in the art. The preferred reaction vessel is a fixed bed catalyst system equipped with facilities to remove heat, such as introduction of cooled synthesis gas at different points in the reactor or with steam-generation coils.

[0035] According to the present invention, the dual functional syngas conversion process and the Fischer-Tropsch synthesis process described below may occur in parallel or in series. Preferably, the dual functional syngas conversion process and the Fischer-Tropsch synthesis process operate in series, most preferably with the dual functional syngas conversion process occurring first.

[0036] There are several advantages to performing the dual functional syngas conversion process first. The dual functional syngas conversion process is typically operated at a higher pressure and temperature than the Fischer-Tropsch synthesis process, and performing the dual functional syngas conversion process first

eliminates the need for compression and heating before the Fischer-Tropsch process. In addition, the catalysts used in the dual functional syngas conversion process are not poisoned by sulfur, but can act to adsorb it. In comparison, the catalyst in the Fischer-Tropsch synthesis process is very susceptible to sulfur poisoning and performing the dual functional syngas conversion process first provides some measure of protection to the Fischer-Tropsch catalyst.

[0037] In the present invention, a first portion of synthesis gas is subjected to a dual functional syngas conversion process in a dual functional syngas conversion reactor or reaction zone to form an effluent comprising a first hydrocarbonaceous product. The dual functional syngas conversion process is preferably conducted with an appropriate catalyst and under appropriate process conditions to produce a hydrocarbonaceous product including aromatics and iso-paraffins with few linear hydrocarbons. The linear C<sub>4</sub>+ hydrocarbon content of the product from the Isosynthesis reactor will be less than 20% most commonly less than 10%. The hydrocarbonaceous product preferably includes high octane aromatic gasoline and low molecular weight iso-paraffins that include iso-butane. The hydrocarbonaceous product preferably contains between 5 and 35% w/w of aromatics, more preferably between 15 and 30% w/w aromatics. The aromatics contained in the hydrocarbonaceous product are principally C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> aromatics, with lesser amounts of C<sub>6</sub> and C<sub>10</sub> aromatics.

[0038] Methane yields are typically low, below 10 wt%, preferably below 5%, and most preferably below 2 wt%. In comparison, methane yields from the FT step are most often relatively higher. Methane is generally an undesired or less valuable product in comparison to others, and use of Isosynthesis provides a way to minimize its production.

[0039] As discussed more fully below, the iso-butane that is produced from the dual functional syngas conversion reactor is used to alkylate linear olefins produced in the Fischer-Tropsch synthesis process to form valuable high octane gasoline range alkylate. This alkylate may be combined with the high octane aromatic gasoline made from the dual functional syngas conversion reactor to form a high octane gasoline blend component.

[0040] When the dual functional syngas conversion process is performed first, the effluent preferably includes an unreacted portion of synthesis gas which may be used in the subsequent Fischer-Tropsch synthesis process. The hydrocarbonaceous products from the dual functional syngas conversion reactor may be separated from the unreacted synthesis gas prior to passing the synthesis gas to the Fischer-Tropsch reactor or the entire effluent can be fed to the Fischer-Tropsch reactor.

[0041] In the Fischer-Tropsch synthesis process, liquid and gaseous hydrocarbons are formed by contacting a synthesis gas (syngas) comprising a mixture of  $H_2$  and CO with a Fischer-Tropsch catalyst under suitable temperature and pressure reactive conditions. The Fischer-Tropsch reaction is typically conducted at temperatures of about from 300 to 700°F (149° to 371°C) preferably about from 400° to 550°F (204° to 228°C); pressures of about from 10 to 600 psia (0.7 to 41 bars), preferably 30 to 300 psia (2 to 21 bars); and catalyst space velocities of about from 100 to 10,000 cc/g/hr., preferably 300 to 3,000 cc/g/hr.

[0042] The products may range from  $C_1$  to  $C_{200+}$  with a majority in the  $C_3$ - $C_{100+}$  range. The reaction can be conducted in a variety of reactor types for example, fixed bed reactors containing one or more catalyst beds, slurry reactors, fluidized bed reactors, or a combination of different type reactors. Such reaction processes and reactors are well known and documented in the literature. Slurry Fischer-Tropsch processes utilize superior heat (and mass) transfer characteristics for the strongly exothermic synthesis reaction and are able to produce relatively high molecular weight, paraffinic hydrocarbons when using a cobalt catalyst.

[0043] In a slurry process, a syngas comprising a mixture of  $H_2$  and CO is bubbled up as a third phase through a slurry in a reactor which comprises a particulate Fischer-Tropsch type hydrocarbon synthesis catalyst dispersed and suspended in a slurry liquid comprising hydrocarbon products of the synthesis reaction which are liquid at the reaction conditions. The mole ratio of the hydrogen to the carbon monoxide may broadly range from about 0.5 to 4, but is more typically within the range of from about 0.7 to 2.75 and preferably from about 0.7 to 2.5. A particularly preferred Fischer-Tropsch process is taught in EP0609079, completely incorporated herein by reference for all purposes.

[0044] Suitable Fischer-Tropsch catalysts comprise one or more Group VIII catalytic metals such as Fe, Ni, Co, Ru and Re. Additionally, a suitable catalyst may contain a promoter. Thus, a preferred Fischer-Tropsch catalyst comprises effective amounts of cobalt and one or more of Re, Ru, Pt, Fe, Ni, Th, Zr, Hf, U, Mg, and La on a suitable inorganic support material, preferably one which comprises one or more refractory metal oxides. In general, the amount of cobalt present in the catalyst is between about 1 and about 50 weight percent of the total catalyst composition. The catalysts can also contain basic oxide promoters such as ThO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, and TiO<sub>2</sub>, promoters such as ZrO<sub>2</sub>, noble metals (Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir), coinage metals (Cu, Ag, Au), and other transition metals such as Fe, Mn, Ni, and Re. Support materials including alumina, silica, magnesia and titania or mixtures thereof may be used. Preferred supports for cobalt containing catalysts comprise titania. Useful catalysts and their preparation are known, and illustrative but nonlimiting examples may be found, for example, in U.S. Pat. No. 4,568,663.

[0045] The Fischer-Tropsch synthesis is a well known method for the production of products such as LPG (C<sub>3</sub> and C<sub>4</sub>), condensate (C<sub>5</sub> and C<sub>6</sub>), naphtha (C<sub>7</sub> to C<sub>9</sub>), jet fuel, diesel fuel, other distillate fuels, lube base stock, and lube base stock feedstock. The products of the Fischer-Tropsch synthesis process are predominantly linear hydrocarbons and include linear paraffins with smaller amounts of linear olefins and linear alcohols, and even smaller amounts of linear acids and other compounds.

[0046] In the present invention, a second portion of synthesis gas is subjected to a Fischer-Tropsch synthesis process in a Fischer-Tropsch reactor or reaction zone to form a second effluent comprising a second hydrocarbonaceous product. The Fischer-Tropsch synthesis process is preferably conducted with an appropriate catalyst and under appropriate process conditions to produce a second hydrocarbonaceous product including linear paraffins and linear olefins. The linear olefins are preferably olefins in the range of C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> (propylene, 1-butene, and 1-pentene). The second hydrocarbonaceous product preferably includes a C<sub>10+</sub> range material comprising greater than 70% paraffins, and the second hydrocarbonaceous product may include linear alcohols, linear acids, and naphtha.

[0047] When naphtha is made in the Fischer-Tropsch reactor, it is predominantly composed of linear hydrocarbons and only a relatively small amount is produced. The naphtha can be used as an ethylene cracker feed or converted to an improved gasoline blend component by use of isomerization and/or naphtha reforming. Preferably, the naphtha stream is hydrogenated to remove oxygenates and olefins prior to processing in an ethylene cracker, isomerizer, or naphtha reformer.

[0048] The C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> olefins that are produced from the Fischer-Tropsch reactor can be alkylated with the iso-paraffins such as iso-butane that are produced from the dual functional syngas conversion reactor to form valuable high octane gasoline range alkylate. This alkylate can be combined with the high octane aromatic gasoline made from the dual functional syngas conversion reactor to produce a high octane gasoline blend component. The high octane gasoline blend component preferably comprises a C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> range material including greater than 10% aromatics and greater than 10% dimethyl iso-paraffins.

[0049] Alkylation is a conventional process which is well-known in the art. During alkylation, an iso-paraffin or mixture of iso-paraffins are contacted with one or more olefins in the presence of an acidic catalyst. Iso-butane is useful as the iso-paraffin for alkylation processes, but iso-pentane can also be used either by itself or as a mixture with iso-butane. Propylene, butenes, but also possibly pentene are useful sources of olefin. The most frequently used acid catalysts are sulfuric and hydrofluoric acids in the liquid form.

[0050] The pressure of the alkylation reaction using these liquid acids is sufficient to keep the olefins and iso-paraffin in the liquid phase at reaction temperature. The reaction is exothermic, and inlet temperature are near to ambient conditions. Internal cooling is commonly used to remove the heat of reaction. Sulfuric acid alkylation plants typically operate at between 45° and 55°F and use a refrigeration system to control the heat of reaction. Hydrofluoric acid plants typically operate at between 90° and 100°F using cooling water to control the heat of reaction. The molar ratio of iso-paraffin to olefin is always greater than 1.0 in order to avoid polymerization. In general the typical molar ratios are above 4 and most typically between 4 and 12. With sulfuric acid as the alkylation catalyst, the most

typical ratios are between 5 and 10, and with hydrofluoric acid, the most typical ratios are between 8 and 12. Contact times in the mixer are in excess of 1 minute but typically less than 1 hour, e.g. 10-40 minutes.

[0051] After the reaction, the hydrocarbon phase comprising the alkylation product, unreacted iso-butane and lesser amounts of unreacted olefin is separated from the acid phase by density difference. The acid is recycled to the reactor, and can be cooled during this recycle operation. The hydrocarbon products are separated by distillation to recover the high boiling high octane highly branched iso-paraffinic product and unreacted iso-butane. The unreacted iso-butane is recycled to the reactor. Both catalysts will react with water in the feedstock to become diluted. With sulfuric acid, no special precautions need to be taken except for a coalescer to separate entrained water from the feed. With hydrofluoric acid, the feedstock is dried by passage over an adsorbent (typically a zeolite) to reduce the water content to low values (typically below 50 ppm, preferably below 10 ppm).

[0052] U.S. Pat. No. 6,137,021, issued Oct. 24, 2000 and U.S. Pat. No. 6,194,625, issued Feb. 27, 2001 describe such processes and are incorporated herein by reference. Alkylation processes are also described in, for example: "Saga of a Discovery: Alkylation", Herman Pines, Chemtech, March 1982 pages 150-154; "The Mechanism of Alkylation of Paraffins", Louis Schmerling, Industrial and Engineering Chemistry, Feb 1946, pages 275-281; "The Alkylation of Iso-Paraffins by Olefins in the Presence of Hydrogen Fluoride", Carl B. Linn and Aristid V. Grosse, American Chemical Society, Cleveland Meeting, April 2-7, 1944; and "H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF processes compared, and new technologies revealed", Lyle Albright, Oil and Gas Journal, Nov 26, 1990.

[0053] It is desirable that the oxygen content of the feed to the alkylation process be limited to 4000 ppm oxygen, preferably less than 2500 ppm oxygen, and most preferably less than 1000 ppm oxygen. Oxygenates can come from the C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> olefin product from FT reactor, but not from the iso-butane product from Isosynthesis reactor. The oxygen content of the feed to the alkylation reactor may be controlled by, for example, distillation of the FT olefin product to avoid inclusion of oxygenates, and/or water washing the olefin stream from the Fischer-Tropsch.

[0054] In a preferred embodiment, the process of the present invention includes processing, by conventional methods, the second hydrocarbonaceous product into at least one, and more preferably more than one, of the following products: jet fuel, diesel fuel, other distillate fuels, lube base stock, and lube base feed stock.

[0055] Figure 1 illustrates one preferred embodiment of the process of the present invention. Synthesis gas 10 with a hydrogen to carbon molar ratio of 1.50 is provided by reforming of natural gas by use of oxygen and steam. The synthesis gas 10 is compressed to 50 atmospheres, heated to 400°C, and passed over a dual functional synthesis gas conversion catalyst in a reaction zone or reactor 12 to produce a first effluent 14. The dual functional synthesis gas conversion catalyst contains zinc, chromium, and ZSM-5 zeolite, the ZSM-5 zeolite being in the acidic form. The gas rate is selected so that 40% of the carbon monoxide in the synthesis gas is converted in the dual functional syngas conversion reactor 12.

[0056] The first effluent 14 comprises a first hydrocarbonaceous product (including an aromatic rich product, iso-butane, and other light gases), unreacted syngas, carbon dioxide, and water. The first effluent is moved to a first separator 16 where the effluent is cooled and the liquids are condensed. Water 18 is separated from the other products in separator 16 by density difference. The unreacted synthesis gas 20 is removed from the separator 16 to be used in a Fischer-Tropsch process discussed below. The hydrocarbonaceous product 17 from the first separator 16 is sent to a second separator 22 (a distillation complex) where the hydrocarbonaceous product is fractionated to form a light gas fraction 24, an iso-butane-containing stream 26, and high octane aromatic gasoline blend component 28. The iso-butane-containing stream is used to alkylate olefins derived from the Fischer-Tropsch process discussed below.

[0057] The unreacted synthesis gas 20 from the dual functional syngas conversion reactor is reduced in pressure to 20 atmospheres, heated to 245°C, and fed to a slurry phase Fischer-Tropsch synthesis reactor or reaction zone 50 which contains a cobalt catalyst. Sixty percent of the remaining synthesis gas is converted in this reactor. The Fischer-Tropsch synthesis process produces a second effluent 52 comprising water, a second hydrocarbonaceous product, and unreacted synthesis gas

58. The second effluent is passed to a first separator 54 where the water 56 is separated by density difference and at least a portion of the unreacted synthesis gas 58 is separated and recycled to the Fischer-Tropsch reactor. The second hydrocarbonaceous product from the first separator is sent to a second separator 62 (a distillation complex) where it is fractionated to form a light gas stream 64, a C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> olefin-containing stream 66 containing less than 4000 ppm oxygen, preferably less than 2500 ppm oxygen, and most preferably less than 1000 ppm oxygen, and a higher boiling (i.e., C<sub>5</sub><sup>+</sup>) stream 68. Stream 68 may contain some C<sub>3</sub><sup>+</sup> alcohols that will boil in the C<sub>5</sub><sup>+</sup> hydrocarbon range. The higher boiling stream is subsequently upgraded to form salable naphtha, distillate fuels, and/or lube blend stocks.

[0058] The C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> olefin-containing stream is then mixed with the iso-butane-containing stream 26 from the dual functional syngas conversion reactor to produce a composite stream 72, which is subjected to alkylation over sulfuric acid at about 20°C in a liquid-liquid contacting alkylation reactor 74 with a residence time of 30 minutes followed by phase separation. Although not shown in Figure 1, excess iso-butane is recycled to maintain a molar ratio of iso-butane to olefin in the alkylation reactor of 5:1. A high octane highly branched iso-paraffinic alkylate 76 is obtained from the alkylation and then mixed with the high octane aromatic gasoline blend component 28 from the dual functional syngas conversion reactor to form a high octane gasoline blend component 78 containing aromatics and highly branched iso-paraffins.

[0059] While the invention has been described in detail and with reference to specific embodiments thereof, it will be apparent to one skilled in the art that various changes and modifications can be made without departing from the spirit and scope of the invention.



WO 03/018519

PCT/US02/25690

## THAT WHICH IS CLAIMED IS:

1. A process for converting synthesis gas into hydrocarbonaceous products, the process comprising the steps of:
  - a) subjecting a first portion of synthesis gas to a dual functional syngas conversion process to form a first effluent comprising a first hydrocarbonaceous product including aromatics and iso-paraffins;
  - b) subjecting a second portion of synthesis gas to a Fischer-Tropsch synthesis process to form a second effluent comprising a second hydrocarbonaceous product including linear paraffins and linear olefins; and
  - c) alkylating the linear olefins with the iso-paraffins to produce high octane gasoline range alkylate.
2. The process of claim 1 wherein the iso-paraffins of the first hydrocarbonaceous product include iso-butane.
3. The process of claim 1 wherein the first hydrocarbonaceous product includes high octane aromatic gasoline.
4. The process of claim 1 wherein the linear olefins of the second hydrocarbonaceous product are olefins in the range of C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>.
5. The process of claim 1 wherein the second hydrocarbonaceous product includes linear alcohol, linear acid, and naphtha.
6. The process of claim 1 wherein the second hydrocarbonaceous product includes a C<sub>10</sub>+ range material comprising greater than 70% paraffins.

7. The process of claim 1 wherein the first portion of synthesis gas and the second portion of synthesis gas are derived from a common source of synthesis gas.
8. The process of claim 1 wherein the first portion of synthesis gas and the second portion of synthesis gas are derived from different sources of synthesis gas.
9. The process of claim 7 wherein the first effluent includes an unreacted portion of synthesis gas and the second portion of synthesis gas comprises the unreacted portion of synthesis gas.
10. The process of claim 9 further comprising separating the second portion of the synthesis gas from the first effluent before step (b).
11. The process of claim 1 further comprising processing the second hydrocarbonaceous product into at least one of jet fuel, diesel fuel, other distillate fuel, lube base stock, or lube base feed stock.
12. The process of claim 3 wherein the high octane aromatic gasoline and the high octane gasoline range alkylate are mixed to produce a high octane gasoline blend component.
13. The process of claim 12 wherein the high octane gasoline blend component comprises a C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> range material including greater than 10% aromatics and greater than 10% dimethyl iso-paraffins.
14. The process of claim 12 further comprising processing the second hydrocarbonaceous product into at least one of jet fuel, diesel fuel, other distillate fuel, lube base stock, or lube base feed stock.
15. A process for converting synthesis gas into hydrocarbonaceous products, the process comprising the steps of:
  - a) providing a synthesis gas;

WO 03/018519

PCT/US02/25690

- b) subjecting at least a portion of the synthesis gas to a dual functional syngas conversion process to form a first effluent comprising unreacted synthesis gas and a first hydrocarbonaceous product including aromatics and iso-paraffins;
  - c) subjecting the unreacted synthesis gas to a Fischer-Tropsch synthesis process to form a second effluent comprising a second hydrocarbonaceous product including linear paraffins and linear olefins; and
  - d) alkylating the linear olefins with at least a portion of the iso-paraffins to produce high octane gasoline range alkylate.
- 16. The process of claim 15 wherein the iso-paraffins of the first hydrocarbonaceous product include iso-butane.
  - 17. The process of claim 15 wherein the first hydrocarbonaceous product includes high octane aromatic gasoline.
  - 18. The process of claim 15 wherein the linear olefins of the second hydrocarbonaceous product are olefins in the range of C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>.
  - 19. The process of claim 15 wherein the second hydrocarbonaceous product includes linear alcohol, linear acid, and naphtha.
  - 20. The process of claim 15 wherein the second hydrocarbonaceous product includes a C<sub>10+</sub> range material comprising greater than 70% paraffins.
  - 21. The process of claim 15 wherein the step of providing a synthesis gas comprises producing a synthesis gas from methane, light hydrocarbons, coal, petroleum products, or combinations thereof.
  - 22. The process of claim 15 further comprising separating the unreacted portion of the synthesis gas from the first effluent before step (c).

23. The process of claim 15 further comprising processing the second hydrocarbonaceous product into at least one of jet fuel, diesel fuel, other distillate fuel, lube base stock, or lube base feed stock.
24. The process of claim 17 wherein the high octane aromatic gasoline and the high octane gasoline range alkylate are mixed to produce a high octane gasoline blend component.
25. The process of claim 24 wherein the high octane gasoline blend component comprises a C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> range material including greater than 10% aromatics and greater than 10% dimethyl iso-paraffins.
26. The process of claim 24 further comprising processing the second hydrocarbonaceous product into at least one of jet fuel, diesel fuel, other distillate fuels, lube base stock, or lube base feed stock.
27. The process of claim 15 wherein the dual functional syngas conversion process occurs at a higher pressure than the Fischer-Tropsch synthesis process.
28. The process of claim 15 wherein the dual functional syngas conversion process occurs at a higher temperature than the Fischer-Tropsch synthesis process.
29. The process of claim 26 further comprising separating the unreacted portion of the synthesis gas from the first effluent before step (c), and wherein:
  - a) the iso-paraffins of the first hydrocarbonaceous product include iso-butane;
  - b) the linear olefins of the second hydrocarbonaceous product are olefins in the range of C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>;

- c) the second hydrocarbonaceous product includes linear alcohol, linear acid, and naphtha;
  - d) the second hydrocarbonaceous product includes a C<sub>10+</sub> range material comprising greater than 70% paraffins; and
  - e) the high octane gasoline blend component comprises a C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> range material including greater than 10% aromatics and greater than 10% dimethyl iso-paraffins.
30. A process for converting synthesis gas into hydrocarbonaceous products, the process comprising the steps of:
- a) providing a synthesis gas;
  - b) subjecting at least a portion of the synthesis gas to a dual functional syngas conversion process to form a first effluent comprising a first portion of unreacted synthesis gas, carbon dioxide, a first portion of water, and a first hydrocarbonaceous product including aromatics and iso-butane;
  - c) separating the first hydrocarbonaceous product into a light gas fraction, an iso-butane-containing stream, and a high octane aromatic gasoline blend component;
  - d) subjecting the unreacted synthesis gas to a Fischer-Tropsch synthesis process to form a second effluent comprising a second portion of water, a second portion of unreacted synthesis gas, and a second hydrocarbonaceous product including linear paraffins and linear olefins;
  - e) separating the second hydrocarbonaceous product into a light gas stream, a C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> olefin-containing stream, and a C<sub>5</sub><sup>+</sup> stream;

- f) alkylating the olefin-containing stream with the iso-butane-containing stream, wherein the oxygen content of the feed to the alkylation reactor is below 4000 ppm, to produce high octane iso-paraffinic gasoline range alkylate.
31. The process of claim 30 wherein the dual functional syngas conversion process is conducted with the first portion of the synthesis gas having a pressure of 50 atmospheres and a temperature of 400° C and using a dual functional synthesis gas conversion catalyst comprising zinc, chromium, and ZSM-5 zeolite in an acidic form.
32. The process of claim 30 wherein the Fischer-Tropsch synthesis process is conducted with the second portion of the synthesis gas having a pressure of 20 atmospheres and a temperature of 245° C and using a Fischer-Tropsch synthesis catalyst comprising a cobalt catalyst.
33. The process of claim 31 wherein the Fischer-Tropsch synthesis process is conducted with the second portion of the synthesis gas having a pressure of 20 atmospheres and a temperature of 245° C and using a Fischer-Tropsch synthesis catalyst comprising a cobalt catalyst.
34. The process of claim 30 wherein the C<sub>5</sub><sup>+</sup> stream is upgraded to form at least one of the group consisting of naphtha, distillate fuel, and lube blend stock.
35. The process of claim 30 wherein the high octane aromatic gasoline blend component is mixed with the high octane iso-paraffinic gasoline range alkylate to produce a high octane gasoline blend component containing aromatics and highly branched iso-paraffins.
36. The process of claim 34 wherein the high octane aromatic gasoline blend component is mixed with the high octane iso-paraffinic gasoline range alkylate to produce a high octane gasoline blend component containing aromatics and highly branched iso-paraffins.

37. The process of claim 33 wherein the alkylation of step (h) is conducted at 20° C over sulfuric acid.

38. The process of claim 30 further comprising separating the carbon dioxide and the first portion of unreacted syngas from the first effluent before separating the first hydrocarbonaceous product and separating the second portion of water and the second portion of unreacted syngas from the second effluent before separating the second hydrocarbonaceous product.

39. The process of claim 38 wherein:

the dual functional syngas conversion process is conducted with the first portion of the synthesis gas having a pressure of 50 atmospheres and a temperature of 400° C and using a dual functional synthesis gas conversion catalyst comprising zinc, chromium, and ZSM-5 zeolite in an acidic form;

the Fischer-Tropsch synthesis process is conducted with the second portion of the synthesis gas having a pressure of 20 atmospheres and a temperature of 245° C and using a Fischer-Tropsch synthesis catalyst comprising a cobalt catalyst;

the alkylation of step (f) is conducted at 20° C over sulfuric acid;

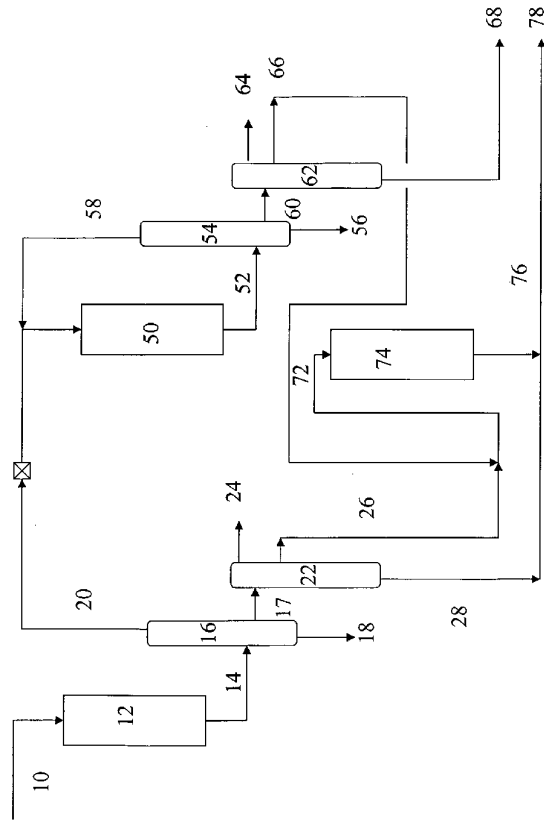
the C<sub>5+</sub> stream is upgraded to form at least one of the group consisting of naphtha, distillate fuel, and lube blend stock; and

the high octane aromatic gasoline blend component is mixed with the high octane iso-paraffinic gasoline range alkylate to produce a high octane gasoline blend component containing aromatics and highly branched iso-paraffins.

WO 03/018519

PCT/US02/25690

FIGURE 1





## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/US02/25690
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
IPC(7) : C07C 27/00, 1/00, 2/56, 2/58 US CL : 518/700, 706, 714, 715; 585/331, 709, 731 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 518/700, 706, 714, 715; 585/331, 709, 731		
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) EAST, WEST AND CAS ONLINE		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4,218,388 A (SCHAPER et al.) 19 August 1980, entire document.	1-39
A	US 4,279,830 A (HAAG et al.) 21 July 1981, entire document.	1-39
A	US 5,489,728 A (BENAZZI et al.) 06 February 1996, entire document.	1-39
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	
"E" earlier application or patent published on or after the international filing date	"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	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claims or other special reason (as specified)	"A" document member of the same patent family	
"O" document referring to its oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 15 December 2002 (15.12.2002)	Date of mailing of the international search report <b>29 JAN 2003</b>	
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703)305-3230	Authorized officer John A. Bridges Telephone No. (703)308-1235	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(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、 ペタルマ、 アップランド ドライブ 4 0

F ターム(参考) 4G069 AA02 AA03 BA04B BA07A BA07B BB04A BB04B BB08B BB10B BC35A

BC35B BC58A BC58B BC67A BC67B BD01A BD01B BD15B CC11 CC23

ZA11A ZA11B ZD01

4H029 CA00 DA00