

(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2005-514474

(P2005-514474A)

(43) 公表日 平成17年5月19日(2005.5.19)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C 1 O G 65/02	C 1 O G 65/02	4 H O 2 9
C 1 O G 2/00	C 1 O G 2/00	
C 1 O G 45/08	C 1 O G 45/08	Z
C 1 O G 45/60	C 1 O G 45/60	
C 1 O G 47/16	C 1 O G 47/16	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 17 頁)		

(21) 出願番号	特願2003-557971 (P2003-557971)	(71) 出願人	503148834 シェブロン ユー. エス. エー. インコーポレイテッド 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) (22) 出願日	平成14年12月5日 (2002. 12. 5)	(74) 代理人	100066692 弁理士 浅村 皓
(85) 翻訳文提出日	平成16年7月26日 (2004. 7. 26)	(74) 代理人	100072040 弁理士 浅村 肇
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/039273	(74) 代理人	100107504 弁理士 安藤 克則
(87) 国際公開番号	W02003/057651	(74) 代理人	100102897 弁理士 池田 幸弘
(87) 国際公開日	平成15年7月17日 (2003. 7. 17)		
(31) 優先権主張番号	10/023, 876		
(32) 優先日	平成13年12月21日 (2001. 12. 21)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィッシャー・トロプシュ軽質生成物を高級化する前に予備調整するための方法

## (57) 【要約】

本発明の態様は、フィッシャー・トロプシュ生成物にハイドロプロセスを行う方法を対象とする。それらの態様は、特に、フィッシャー・トロプシュ合成プロセスにより得られる炭化水素流から液体燃料を製造するための一体化された方法に関する。その方法は、フィッシャー・トロプシュ生成物を軽質留分と重質留分に分離する工程を含む。軽質留分は、個別に又は重質留分と合わせてからハイドロプロセスに供する以前に、予備調整してCO<sub>2</sub>のような汚染物を除去する。いずれのハイドロプロセッシング・ステップも、単一の反応器で達成することができる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

フィッシャー・トロプシュ合成プロセスにより炭化水素流を製造するための方法であって、

a) フィッシャー・トロプシュ合成プロセスの少なくとも一種の生成物から軽質留分及び重質留分を分離する工程、

b) 前記軽質留分から炭素酸化物含有化合物を除去して処理済み軽質留分及び炭素酸化物含有ガス状留分を生成させる工程、

c) 前記処理済み軽質留分を少なくとも一つのハイドロプロセッシング・ステップに供して流出物を生成させる工程、及び

d) 前記ハイドロプロセッシング・ステップの流出物から少なくとも一種の炭化水素流を分離する工程、

を含む、上記方法。

10

## 【請求項 2】

処理済み軽質留分が、LPG及び高沸点炭化水素を含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

処理済み軽質留分がC<sub>3</sub>及びC<sub>4</sub>成分を含み、軽質留分中のC<sub>3</sub>及びC<sub>4</sub>成分の少なくとも50体積%が、処理済み軽質留分中に回収される、請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

液体合成生成物中のC<sub>3</sub>及びC<sub>4</sub>成分の少なくとも70体積%が、処理済み軽質留分中に回収される、請求項 2 に記載の方法。

20

## 【請求項 5】

処理済み軽質留分に含有される炭素酸化物含有化合物が、約500ppmより少ない、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

処理済み軽質留分が、約600～750°Fの範囲の沸騰最終温度を有する、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 7】

重質留分が、約600～750°Fの範囲内の初期沸点を有する、請求項 1 に記載の方法。

30

## 【請求項 8】

軽質留分中に存在する炭素酸化物の少なくとも75%v/vが、炭素酸化物含有ガス状留分中に回収される、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 9】

炭素酸化物含有ガス状留分が、約50重量%より多い炭素酸化物含有化合物を含有する、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 10】

炭素酸化物含有ガス状留分が、約15重量%より少ないC<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>炭化水素を含有する、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 11】

重質留分をハイドロプロセッシングに供し、重質流出物を生成させる、請求項 1 に記載の方法。

40

## 【請求項 12】

重質流出物の少なくとも一部分を、処理済み軽質留分の少なくとも一部分と合わせ、得られる混合物中の重質流出物部分を、少なくとも一つの付加的ハイドロプロセッシング・ステップに供することができるようにする、請求項 11 に記載の方法。

## 【請求項 13】

処理済み軽質留分の少なくとも一部分を重質留分の少なくとも一部分と合わせて混合物を生成させ、それをハイドロプロセッシング・ステップに供する、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 14】

50

ハイドロプロセッシング・ステップが、水素化分解及び水素化処理からなる群より選択される、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

ハイドロプロセッシング・ステップに供する混合物を、更に、少なくとも一つの燃料生成物を生成する分離工程に供する、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 16】

ハイドロプロセッシング・ステップに供する混合物を、更に、少なくとも一種類の重質生成物を生成する分離工程に供する、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 17】

少なくとも一種類の重質生成物の少なくとも一部分を、第二ハイドロプロセッシング・ステップに供する、請求項 16 に記載の方法。 10

【請求項 18】

少なくとも一種類の重質生成物の少なくとも一部分に、更にハイドロプロセスを行い潤滑油基礎原料を製造する、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 19】

軽質留分から炭素酸化物含有化合物を除去することを含む工程を、その軽質留分を反応器の分離領域でストリッピング媒体と接触させることにより行う、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 20】

ハイドロプロセッシング・ステップの流出物から分離された炭化水素流が、少なくとも一種類の燃料生成物を生成する、請求項 1 に記載の方法。 20

【請求項 21】

少なくとも一種類の燃料生成物が、ディーゼル燃料である、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

ハイドロプロセッシング・ステップの流出物から少なくとも一種類の炭化水素流を分離する分離工程が、蒸留工程を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 23】

蒸留工程が、約 5 バールより大きい圧力で行われる、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

軽質留分から炭素酸化物含有化合物を除去する工程を、約 5 バールより大きい圧で行う、請求項 1 に記載の方法。 30

【請求項 25】

フィッシャー・トロプシュ合成プロセスにより炭化水素流を製造するための方法であって、

a) フィッシャー・トロプシュ合成プロセスの生成物から軽質留分及び重質留分を分離する工程、

b) 前記軽質留分から炭素酸化物含有化合物を除去して処理済み軽質留分及び炭素酸化物含有ガス状留分を生成させる工程、

c) 前記処理済み軽質留分をハイドロプロセッシング・ステップに供する工程、

d) ハイドロプロセスを行った処理済み軽質留分を重質留分の少なくとも一部分と合わせて混合物を形成する工程、及び 40

e) 前記混合物から、少なくとも一種類の炭化水素流を分離する工程、を含む、上記方法。

【請求項 26】

混合物から分離された少なくとも一種類の炭化水素流が、軽質炭化水素である、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

混合物から分離された少なくとも一種類の炭化水素流が、燃料生成物である、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 28】

混合物から分離された少なくとも一種類の炭化水素流が、更にヒドロプロセスを行い潤滑油基礎原料を製造し得る重質生成物である、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 29】

混合物から少なくとも一種類の炭化水素流を分離する分離工程が、蒸留工程を含む、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 30】

重質留分をヒドロプロセッシング・ステップに供し、ヒドロプロセスを行った重質留分を、ヒドロプロセスを行った処理済み軽質留分と合わせられるようにする、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 31】

処理済み軽質留分のためのヒドロプロセッシング・ステップが、水素化処理工程である、請求項 30 に記載の方法。

【請求項 32】

重質留分のためのヒドロプロセッシング・ステップが、水素化分解工程である、請求項 30 に記載の方法。

【請求項 33】

ヒドロプロセスを行った重質留分と、ヒドロプロセスを行った処理済み軽質留分とを合わせた流出物が、分離工程へ送られる、請求項 30 に記載の方法。

【請求項 34】

処理済み軽質留分をヒドロプロセッシング・ステップに供する前に、重質留分を処理済み軽質留分と合わせ、前記重質留分と前記処理済み軽質留分に同時にヒドロプロセスを行えるようにする、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 35】

ヒドロプロセッシング・ステップが、最初に水素化分解工程を行い、次いで水素化分解工程を行う、請求項 34 に記載の方法。

【請求項 36】

ヒドロプロセッシング・ステップが、最初に水素化分解工程を行い、次いで水素化分解工程を行う、請求項 34 に記載の方法。

【請求項 37】

ヒドロプロセッシング・ステップからの流出物が分離工程へ送られる、請求項 34 に記載の方法。

【請求項 38】

重質留分を水素化分解工程に供し、その重質留分水素化分解工程からの流出物を処理済み軽質留分と合わせる、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 39】

合わせた、水素化分解した重質留分と処理済み軽質留分とが、水素化分解工程へ送られる、請求項 38 に記載の方法。

【請求項 40】

水素化分解工程からの流出物が、分離工程へ送られる、請求項 39 に記載の方法。

【請求項 41】

軽質留分から除去された炭素酸化物含有化合物が、CO<sub>2</sub> である、請求項 25 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フィッシャー・トロプシュ (F T) 合成プロセス中に生じる副生成物の影響を減少させるための方法を対象とする。

【背景技術】

【0002】

炭素酸化物 (例えば、一酸化炭素及び二酸化炭素) は、シンガス (syngas) の製造中にお

10

20

30

40

50

いてもフィッシャー・トロプシュ炭化水素合成プロセスの結果としても生ずる。COはフィッシャー・トロプシュ法の反応体であり、フィッシャー・トロプシュ生成物中にはCOとCO<sub>2</sub>の両方が存在する。特にスラリー床フィッシャー・トロプシュ反応器から回収される軽質フィッシャー・トロプシュ炭化水素留分は、かなりの量の炭素酸化物を含有する。これらの炭素酸化物は、フィッシャー・トロプシュ軽質炭化水素留分中に残留させた場合、下流でのヒドロプロセッシング(hydroprocessing)中、かなりの量のH<sub>2</sub>を消費し、H<sub>2</sub>分圧を低下させ、下流でのヒドロプロセッシング中に触媒の急速な汚染を起こし(再循環ガス系中で希釈炭素酸化物ガスの量が多くなることによる)、反応器流出物、特に水を酸性化し(これは高価な設備の冶金を必要にする)、水素化触媒金属、特に貴金属を汚染し得る。従って、本発明の目的は、処理中の適当な点で炭素酸化物及び他の成分を除去することにある。

10

#### 【0003】

今日世界中で用いられている可燃性液体燃料の大部分は原油から誘導されている。しかし、燃料原料として原油を用いることには幾つかの制約があり、その多くは窒素-、硫黄-、及び芳香族-含有燃料を燃焼することによる環境に対する影響に関係するものである。可燃性液体燃料を開発するための代替原料が望ましい。そのような原料であって豊富な資源としてあるものの一つは天然ガスである。天然ガスの可燃性液体燃料への転化には、典型的には、殆どメタンである天然ガスを、シンガス(syngas)とも呼ばれ、一酸化炭素と水素との混合物である合成ガスへ転化するステップが含まれる。シンガスから製造される燃料を用いる利点は、それらが典型的には認め得る程の量の窒素及び硫黄を含まず、一般に芳香族化合物を含有しないことである。従って、それらは慣用的石油系燃料よりも環境に与える影響が少ない。フィッシャー・トロプシュ合成は、シンガスを一層大きい分子量の炭化水素生成物へ転化するために好ましい手段である。

20

#### 【発明の開示】

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0004】

#### 発明の概要

本発明は、メタンと同時に炭素酸化物も除去し、下流での処理での設備のコストを減少し、再循環ガス流中のメタンの希釈効果を減少する。本発明の方法は、一般にフィッシャー・トロプシュ軽質生成物を、高級化する前に予備調整するための方法を提供し、特にフィッシャー・トロプシュ・スラリー床反応による軽質合成炭化水素生成物を、高級化する前に予備調整するための方法を提供する。その利点は明らかになるであろう。

30

#### 【0005】

本発明の態様は、フィッシャー・トロプシュ・スラリー床反応器による軽質合成炭化水素生成物を、ヒドロプロセッシング装置中で高級化する前に予備調整するための方法を対象とする。これらの態様に従って、軽質炭化水素生成物の成分を除去する。なぜなら、それらは下流でのヒドロプロセッシング設備、触媒、及び操作経済性に有害だからである。本発明の態様は、フィッシャー・トロプシュ合成プロセスからの生成物中に含まれるCO<sub>2</sub>を除去し、任意選択的には回収するための方法を対象とする。その方法の一例は：

(a) フィッシャー・トロプシュ合成生成物から軽質留分及び重質留分を分離する工程、

40

(b) 前記軽質留分を炭素酸化物含有ガス状留分及び処理済み軽質留分へ分離する工程、

(c) 前記処理済み軽質留分をヒドロプロセッシング・ステップに供して軽質流出物を生成させる工程、及び

(d) ヒドロプロセッシング・ステップの流出物から、炭化水素、液体燃料、及び他の有用な生成物を回収する工程、を含む。

#### 【0006】

本方法のこの例の態様では、フィッシャー・トロプシュ合成プロセスからの軽質留分中

50

に含まれる炭素酸化物（即ち、 $\text{CO}_2$  及び  $\text{CO}$ ）は、好ましくはストリッピング、蒸留又は精留により、軽質留分中の炭化水素から分離される。分離工程からのガス流は、軽質留分中に含まれる炭素酸化物の 75% v/v より多く、好ましくは 85% v/v より多く、一層好ましくは 95% v/v より多くを含有する。このガス流は、最大量を占めない炭化水素を含有することができ、そこではメタンが最多の炭化水素成分であるのが典型的である。ガス留分は 50 重量% より多くの炭素酸化物を含有するのが好ましい。分離工程（b）からの処理済み液体留分は、痕跡量、好ましくは 500 ppm 未満、一層好ましくは 100 ppm 未満、最も好ましくは 50 ppm 未満の炭素酸化物を含有する。分離工程からのガス流は、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$  炭化水素の含有量が 15 重量% より少ないのが好ましい。

#### 【0007】

分離工程（b）から回収された処理済み軽質留分の少なくとも一部分は、更に転化して特定のプロセスの必要に合わせることができる。付加的処理工程の例には、芳香族及び/又はガソリンを生成させる脱水素化、エチレンのようなオレフィン生成させる熱又は水蒸気分解、分子量を減少させるための水素化分解、オレフィン及び酸素化物を除去するための水素化処理 (hydrotreating)、低流動点イソプラフィン形成する水素化異性化、ワックスを除去し、流動点を低下するための接触脱蠟、及び生成物の安定性を向上するためのヒドロフィニングが含まれる。好ましい態様では、650 ~ 750 °F の範囲の蒸留最終温度 (EP) を有する軽質留分及び 650 ~ 750 °F の範囲の初期沸点 (IBP) を有する重質留分が、フィッシャー・トロプシュ合成プロセスから回収される。これらの生成物は単独又は組合せて、ヒドロプロセスを行い、燃料及び/又は潤滑油基礎原料を製造することができる。

#### 【0008】

就中、本発明の態様は、炭化水素生成物の損失を全く又は殆ど起こすことなく、フィッシャー・トロプシュ合成生成物を処理して炭素酸化物を非常に低いレベルまで除去するための方法の発見に基づいている。この方法は、炭素酸化物を軽質炭化水素から効果的に分離し、その後、後者を更に処理して燃料及び、任意選択的には潤滑油を製造するか、又はその中へ混合する。本発明の利点には、フィッシャー・トロプシュ合成プロセスからの有益な生成物の収率を向上させることが含まれる。本発明の態様は、炭素酸化物、特に  $\text{CO}_2$  を、所望により、廃棄用の実質的に純粋な流れの形態で除去し、任意選択的には回収するための方法を提供する。

#### 【0009】

発明の詳細な説明

本発明の態様は、フィッシャー・トロプシュ生成物にヒドロプロセスを行うための方法を対象とする。特に或る態様は、フィッシャー・トロプシュ合成により得られる炭化水素流から液体燃料を製造するための一体化した方法 (integrated method) に関する。なお、その合成プロセスは、軽質炭化水素流を先ずシingasへ転化し、次いでそのシingasを一層大きな分子量の炭化水素生成物へ転化することを含んでいる。

#### 【0010】

本発明の特徴によれば、フィッシャー・トロプシュ・プロセスからの生成物は、軽質留分及び重質留分へ分離する（又は別法として、適当な原料からそのような留分を得る）。その軽質留分を予備調整に供し、それにより  $\text{CO}_2$  のような望ましくない成分を除去して処理済み流を生成させる。処理済み流は、次いで（分離するか、又は重質留分と再び合わせた後）、ヒドロプロセスを行って所望の生成物を生成させる。

#### 【0011】

全範囲のフィッシャー・トロプシュ合成生成物 ( $\text{C}_3+$ ) 及び/又は流れは、成功裡にコヒドロプロセス (co-hydroprocess)、即ち同時にヒドロプロセスを行い、直列流動方式で凝離又は処理する必要なく、所望の中間的蒸留生成物を高収率で生成させることができることが実証された。この技術革新は、前に述べたような炭素酸化物を除去することを別として、全フィッシャー・トロプシュ  $\text{C}_3+$  流を、何らの一次的又は中間的分離を行うことなく、単一の反応器中で単一の工程で処理することができるので、大きな経済的利

10

20

30

40

50

点を与える。

【0012】

より具体的には、所望の中間的蒸留物範囲で既に沸騰する一層軽質のフィッシャー・トロプシュ留分（凝集物）を、オレフィン、窒素及び酸素化物が選択的に除去され、燃料の所望のコールドフロー性を与えるのに十分な異性化が行われ、軽質生成物（ $C_4$ 、及びナフサ）への過剰分解を減少させるように、処理することができることが判明した。同じ反応器中で、同じ触媒系（一種類以上の触媒）を媒介として、フィッシャー・トロプシュ・ワックスは同時に水素化分解され、異性化されて、良好な燃焼特性（高セタン価）及び望ましいコールドフロー性を有する中間的蒸留物を高収率で生成する。

【0013】

本発明の方法は、分子篩成分を含むか又は含まない硫化卑金属又は非硫化貴金属水素化分解触媒を用いて、単一の反応器、多段床、消尽(extinction)再循環水素化分解器中で行うのが最も好ましい。

【0014】

定義

本明細書中で用いられる次の用語は、次に示す意味を有する。

【0015】

用語「軽質炭化水素供給原料」とは、メタン、エタン、プロパン、ブタン及びそれらの混合物を含むことができる供給原料をいう。更に、二酸化炭素、一酸化炭素、エチレン、プロピレン及びブテンが存在していてもよい。

【0016】

用語「軽質留分」とは、成分の少なくとも75重量%、一層好ましくは85重量%、最も好ましくは少なくとも90重量%が、約50~700°Fの範囲の沸点を有する留分をいう。軽質留分には、3~20個の範囲の炭素数、即ち、 $C_3$ ~ $C_{20}$ を有する成分を最大量含有する。特定の態様では、軽質留分は、少なくとも0.1重量%の酸素化物を含有する。

【0017】

用語「重質留分」とは、成分の少なくとも80重量%、一層好ましくは85重量%、最も好ましくは少なくとも90重量%が、650°Fより高い沸点を有する留分をいう。重質留分は、 $C_{20}$ +成分を最大量含有する。好ましい態様では、重質留分は、少なくとも80重量%のパラフィン含有し、一層好ましくは約1重量%以下の酸素化物を含有する。

【0018】

用語「650°F+含有生成物流」とは、ASTM D2887又は他の適当な方法により決定したとき、650°F以上で沸騰する化合物（650°F+物質）を75重量%より多く、好ましくは650°F+物質を85重量%より多く、最も好ましくは650°F+物質を90重量%より多く含有する生成物流をいう。用語「650°F-含有生成物流」は、同様に定義される。

【0019】

用語「パラフィン」とは、式 $C_n H_{2n+2}$ を有する炭化水素をいう。

【0020】

用語「オレフィン」とは、少なくとも一つの炭素・炭素二重結合を有する炭化水素をいう。

【0021】

用語「酸素化物」とは、少なくとも一つの酸素原子を含む炭化水素質化合物をいう。

【0022】

用語「蒸留物燃料」とは、約60~800°Fの沸点を有する炭化水素を含有する物質をいう。用語「蒸留物(distillate)」とは、この種の典型的な燃料が、原油の蒸留による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、従って、残留燃料は蒸気化でき

10

20

30

40

50

ない残留部分を構成する。蒸留物燃料の広い範囲内には、ナフサ、ジェット燃料、ディーゼル燃料、ケロセン、航空ガソリン、燃料油、及びそれらの混合物を含む特別な燃料がある。

【0023】

用語「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、次の仕様書の一つに一致する物質をいう：

A S T M 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)；

欧州規格(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 ( N C W M ) 1 9 9 7年ガイドライン；及び

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 )。

10

【0024】

用語「ジェット燃料」とは、例えば、航空機、又は次の仕様書の一つによって規制される他の用途で見出されるようなタービンエンジンで使用するのに適した物質をいう：

A S T M D - 1 6 5 ；

DEF STAN 91-91/3(DERD 2494), タービン燃料(TURBINE FUEL)、航空(AVIATION)、ケロシン型(KEROSINE TYPE)、ジェット(JET)A-1、NATOコード：F-35；及び

国際航空輸送協会(International Air Transportation Association)(IATA)、「航空のためのガイダンス材料」(Guidance Material for Aviation)第4版、2000年3月。

20

【0025】

用語「水素化処理(hydrotreating)」とは、製油所流を水素ガス $H_2$ を用いて接触処理し、望ましくない硫黄及び窒素含有化合物の含有量を減少させ、供給物を安定化する方法をいう。(用語「安定化」とは、オレフィンのような不飽和炭化水素を、パラフィンのような飽和化合物へ転化する方法をいう)。硫黄化合物を除去するため、コバルト・モリブデン触媒の使用が選択されるのが典型的である。同様に、窒素含有化合物を除去し、芳香環構造を飽和させるためには、ニッケル・モリブデン触媒が好ましい。

【0026】

用語「水素化分解(hydrocracking)」とは、その全般的な目的が、供給物の成分の沸点範囲を、その供給物自身に比較して低下させることにある方法をいう。水素化分解触媒は通常金属塩並びに硫黄及び窒素含有化合物により被毒され易いので、一般に水素化分解する前に供給物を水素化処理するのが好ましい。水素化分解は、オレフィンをパラフィンへ飽和する水素化反応を伴った接触分解法として考えることもできる。

30

【0027】

用語「ハイドロプロセッシング(hydroprocessing)」とは、水素化処理及び水素化分解の両プロセスが行われる方法をいい、換言すれば、望ましくない硫黄及び窒素含有化合物が供給物から除去されると共に、ハイドロプロセッシング反応の生成物の沸点範囲が、供給物自身の沸点範囲に比較して実質的に低下する方法をいう。

40

【0028】

シingas生成のための供給原料としての天然ガス

天然ガスは、軽質炭化水素供給原料の例である。メタンの外に、天然ガスは若干の一層重質の炭化水素(過半が $C_{2-5}$ パラフィン)及び他の不純物、例えばメルカプタン及び他の硫黄含有化合物、二酸化炭素、窒素、ヘリウム、水及び非炭化水素酸ガスを含有する。天然ガスの分野は、周囲条件で液体である、有意な量の $C_5+$ 物質をも含有するのが典型的である。

【0029】

メタン、及び任意選択的にはエタン及びノ又は他の炭化水素は、分離して、シingasを発生させるのに用いることができる。種々の他の不純物は容易に分離することができる。

50



窒素及びヘリウムのような不活性不純物は許容することができる。天然ガス中のメタンは、例えば、脱メタン化器で分離し、脱硫し、その後、シingas発生器へ送ることができる。

#### 【0030】

フィッシャー・トロプシュ法のための供給原料としてのシingas

メタン（及び/又はエタン及び一層重質の炭化水素）は、慣用的シingas発生器を通して送り、合成ガスを生成させることができる。典型的には、合成ガス〔任意選択的には「シingas (syngas)」と呼ばれる〕は水素及び一酸化炭素を含むが、最大量を占めない二酸化炭素、水、未転化軽質炭化水素供給原料成分、及び種々の他の不純物をも含み得る。硫黄、窒素、ハロゲン、セレン、燐、及び砒素を含有する汚染物が合成ガス中に存在することは望ましくない。このため、フィッシャー・トロプシュ法又は他の炭化水素合成を行う前に、供給物から硫黄及び他の汚染物を除去するのが好ましい。これら及び他の汚染物を除去するための方法は、当業者によく知られている。例えば、硫黄不純物を除去するためにはZnOガードベッド(guardbed)が好ましい。

10

#### 【0031】

蒸留生成物

本明細書に記載する中間的蒸留物留分は、適当なASTM試験法により求めたとき、約121~371（約250~700°F）の範囲で沸騰する。用語「中間的蒸留物」は、ディーゼル、ジェット燃料及びケロセン沸点範囲の留分を含むことが意図されている。ケロセン又はジェット燃料沸点範囲は、約138~274（約280~525°F）の温度範囲をいうことが意図されており、用語「ディーゼル沸点範囲」は、約121~371（250~700°F）の炭化水素沸点をいうことが意図されている。ガソリン又はナフサは、通常、C<sub>5</sub>から最終温度留分204（400°F）の入手可能な炭化水素である。任意の具体的な製油所又は合成プロセスで回収された種々の生成物留分の沸点範囲は、原料の特性、地域的市場条件又は需要、製品価格等のような因子によって変化するのである。ケロセン、ディーゼル及びナフサ燃料の性質についての一層の詳細については、ASTM標準D-975、D-3699-83及びD-3735を参照のこと。

20

#### 【0032】

フィッシャー・トロプシュ合成

フィッシャー・トロプシュ合成を行うための触媒及び条件は当業者によく知られており、例えば、EP 0921184A1（その内容は参照によりその全体を本明細書の記載の一部とする）に記載されている。フィッシャー・トロプシュ合成プロセスでは、H<sub>2</sub>及びCOの混合物を含有する合成ガス（シingas）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下で接触させ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、典型的には149~371（約300~700°F）、好ましくは204~228（400~550°F）の温度、典型的には約0.7~4.1バール（約10~600 psia）、好ましくは2~21バール（30~300 psia）の圧力、及び典型的には約100~10,000 cc/g/時、好ましくは300~3,000 cc/g/時の触媒空間速度で行われる。フィッシャー・トロプシュ法の生成物は、C<sub>5</sub>~C<sub>100+</sub>の範囲を最大多数とするC<sub>1</sub>~C<sub>200+</sub>の範囲にあることができる。

30

40

#### 【0033】

フィッシャー・トロプシュ合成反応は、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を含む種々の型の反応器で行うことができる。そのような反応プロセス及び反応器はよく知られており、文献に記載されている。本発明の態様に従う好ましいプロセスはスラリー・フィッシャー・トロプシュ法であり、反応器から熱を除去するのに優れた熱及び物質移動技術を用いているが、それは、フィッシャー・トロプシュ反応が極めて発熱性であるからである。このようにして、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。

#### 【0034】

50

スラリー法では、合成反応の炭化水素生成物を含む液体中にフィッシャー・トロプシュ型粒状触媒を分散懸濁することにより形成したスラリー中に、第三相として、 $H_2$ と $CO$ との混合物を含むシingasを気泡として通す。従って、炭化水素生成物は、反応条件において実質的に液体状になっている。水素対一酸化炭素のモル比は、約0.5～4の広範囲とすることができ、一層典型的には約0.7～2.75の範囲内にあり、好ましくは約0.7～2.5の範囲内にある。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、これも参照により全体として本明細書の記載の一部とする。

#### 【0035】

好適なフィッシャー・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、好適な触媒は、促進剤を含むことができる。従って、好ましいフィッシャー・トロプシュ触媒は、有効量のコバルト及び一種類以上の元素、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を含む材料に担持したものを含有。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～約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、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Irのような貴金属、Cu、Ag、及びAuのような貨幣金属、並びにFe、Mn、Ni、及びReのような遷移金属を含むこともできる。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む担体材料を用いることもできる。コバルト含有触媒に好ましい担体はチタニアを含む。代表的な触媒及びそれらの製造は、就中、米国特許第4,568,663号明細書に見出すことができる。

#### 【0036】

フィッシャー・トロプシュ合成からの生成物の分離

本発明の代表的態様では、フィッシャー・トロプシュ反応生成物の生成物から、軽質留分（凝縮留分、又は軽質液体留分とも呼ばれる）及び重質留分（ワックス状留分とも呼ばれる）を分離する。軽質液体反応生成物には、約700°Fより低い沸点の炭化水素（例えば、中間蒸留物からのテイルガスで、物質の量は約 $C_{30}$ に向かって次第に減少していく）が含まれ、好ましい沸点範囲は約 $C_3$ ～650°Fである。ワックス状反応生成物には、約600°Fより高い沸点の炭化水素が含まれる（例えば、重質パラフィンからの真空ガスオイルで、物質の量は約 $C_1$ に向かって次第に減少していく）。

#### 【0037】

本発明の代表的態様についての概観

本発明の代表的態様の概観を図1に図示する。図1を参照すると、シingas供給物100はフィッシャー・トロプシュ合成プロセス102へ送られるが、そこで軽質留分104及び重質留分106を含む排出流が生成され得る。軽質留分104は、 $CO_2$ 及び $CO$ のような炭素酸化物を軽質留分104からストリップするための容器108中で処理される。この容器には、ストリップング媒体及び/又は熱源109が供給されている。任意選択的には、プラント生成物収率に寄与しない軽質炭化水素は、同様に軽質留分104から除去される。炭素酸化物がガス状留分110として除去された後、処理済み軽質留分112が得られる。

#### 【0038】

本発明の態様によれば、重質留分106及び処理済み軽質留分112は、次いで種々の水素化処理及び水素化分解領域（総合的にハイドロプロセッシング領域と呼ばれる）114へ送られる。ハイドロプロセッシング反応領域114からの流出物は、次いで分離工程116へ送られ、分離後、水素含有ガス117、軽質炭化水素118、燃料120及び回収された重質生成物122を収集する。一態様の僅かな修正では、回収された重質生成物122からの流れ124を送り、潤滑油留分へと加工することができる。

#### 【0039】

フィッシャー・トロプシュ合成からの軽質留分の予備調整(pre-conditioning)

軽質留分 104 から望ましくない成分を除去して処理済み軽質留分 112 を生成するプロセスの部分について、次に一層詳細に記載する。上記軽質留分を処理して（予備調整して）その中の、下流でのハイドロプロセッシング設備及び触媒、並びに操作経済性に対して有害な若干の成分を除去する。CO<sub>2</sub> のような炭素酸化物の存在によって生ずる問題の外に、プラント生成物の収率に実質的に貢献しない軽質炭化水素は若干の設備問題を大きくし得るので、これらの軽質炭化水素は、所望により、除去することができる。望ましくない炭素酸化物化合物及び / 又は他の成分を除去する好ましい方法には、例えば、再沸騰、水蒸気ストリッピング、及びガスストリッピングのようなストリッピングプロセスが含まれ、それらについては当業者に知られている。典型的には、処理済み軽質留分流中の CO<sub>2</sub> レベルを約 1 ~ 500 ppm の範囲内、好ましくは約 10 ~ 100 ppm の範囲内へ減少させるのに十分な量の炭素酸化物を除去する。 10

#### 【0040】

軽質留分から CO<sub>2</sub> を除去するのに適した代表的な容器は、蒸気流の流れに対して向流方向に軽質留分を送るように設計されており、この場合その蒸気流は、水蒸気、窒素、水素、メタン又は他の軽質炭化水素等を含むことができる。軽質留分から CO<sub>2</sub> をストリップするためにこの種の蒸気流を用いた場合、得られる炭素酸化物含有ガス状留分の CO<sub>2</sub> 含有量は、添加したストリッピング蒸気によって希釈されることになろう。本発明による CO<sub>2</sub> 除去の有効性を決定する場合、ガス状留分中の CO<sub>2</sub> 濃度は、希釈剤を含まない場合を基準とする。そのような決定法は当業者の技術常識の範囲内に充分入るものである。 20

#### 【0041】

軽質留分から CO<sub>2</sub> を除去するための別の代表的な容器は、例えば、電気熱源、熱的熱源、リボイラーからの凝縮可能な高温蒸気、又は何らかの他の熱源によって加熱される。 20

#### 【0042】

予備調整（炭素酸化物分離）工程中に軽質留分から除去される液化石油ガス（LPG）の量を最小限にするため、概ね大気圧より高い圧力でその予備調整工程を行うのが好ましい。代表的な操作圧力は約 5 パールより大きく、最大圧力は、分離工程で用いられる容器の仕様によって設定される。 20

#### 【0043】

##### 付加的炭化水素流

上記軽質及び重質留分は、任意選択的には、他の流れ（例えば、石油精製からの流れや油井ガス分離からの凝縮物）からの炭化水素と合わせることができる。軽質留分は、原油の分別蒸留から得られる同様な留分と合わせることができる。重質留分は、石油脱油及び脱ワックス操作からのワックス粗製油、クルードオイル (crude oil) 及び / 又はスラック (slack) ワックスと合わせることができる。 30

#### 【0044】

##### 水素化処理前の軽質留分の任意選択的な調整

軽質留分は、モノ - オレフィン及びアルコールを含む、炭化水素の混合物を含むのが典型的である。モノ - オレフィンは、典型的には、留分の少なくとも約 5 . 0 重量% の量で存在する。アルコールは、通常典型的には少なくとも約 0 . 5 重量% 以上の量で存在する。 40

#### 【0045】

軽質留分は輸送され、ハイドロプロセッシング反応器中の、最後の水素化分解床より下方であるが、約 200 より高い温度を有する水素化処理床より上方か又はその中にある位置で導入される。導入に先立ち、軽質留分は加熱及び / 又は加圧され、好ましくは水素含有ガス流と混合される。 40

#### 【0046】

水素源は、水素化処理触媒に悪影響を与えるような有意な量の不純物を含まない、実質的に任意の水素含有ガスとすることができる。特に、この水素含有ガスは、所望の効果を達成するのに十分な量の水素を含有し、所望の最終生成物の形成に有害でなく、下流の触媒及び水素化処理設備の汚染を促進又は加速しない他のガスを含むことができる。可能な 50

水素含有ガスの例には、水素ガス及びシingasが含まれる。その水素は、水素プラント、ハイドロプロセシング装置中の再循環ガス源、又は同様なそのような源に由来するものとする事ができる。別法として、水素含有ガスは、重質留分を水素化分解するのに用いた水素の一部を含むことができる。

【0047】

水素含有ガスを留分中に導入した後、その留分を、もし必要ならば、熱交換器で予備加熱することができる。熱交換器中で留分を加熱する方法には、当業者に知られている任意の方法が含まれる。例えば、多管円筒型(shell and tube)熱交換器を用いることができ、この場合、その方法のどこかからの流れ又は反応生成物のような加熱された物質が外側の殻を通して送られ、内側の管の中の留分に熱を与え、それにより留分が加熱され、殻の中の加熱物質が冷却されるのである。別法として、留分は、加熱された管を通過させることにより直接加熱されてもよく、この場合、熱は、電気、燃焼、又は当業者に知られている他の任意の源によって供給することができる。

10

【0048】

ハイドロプロセシング反応器

本発明の方法の代表的態様を、次にハイドロプロセシング反応器に関連して記載する。反応器は、少なくとも一つの触媒床を含む降下流型反応器であるのが好ましい。複数の触媒床には、一般に床と床との間に床間再分配器が配備されている。

【0049】

図2を参照すると、本発明の方法の第一の態様を示されており、この場合、フィッシャー・トロプシュ合成102からの処理済み軽質留分112は、水素化処理工程204へ送られ、フィッシャー・トロプシュ合成102からの重質留分106は水素化分解工程206へ送られる。水素化分解工程206及び水素化処理工程204からの流出物は、次いで混合した後(図2では参照番号208で示されている)、分離工程116へ送られる。いずれの態様でも同じように、水素含有ガス117、軽質炭化水素118、燃料120、及び回収された重質生成物122は、分離工程116の後に収集される。勿論、水素化処理工程204及び水素化分解工程206は、夫々同じ反応器の異なった領域で行なってもよく、異なった反応器で行なってもよいことは当業者には分かるであろう。

20

【0050】

図2に示したように、重質再循環部分210を、回収された重質生成物流122から分離し、重質留分流106へ(それと混合して)戻し、再び水素化分解反応器206を通過させることができる。任意選択的には、水素含有ガス117の少なくとも一部分を水素化処理反応器204及び/又は水素化分解反応器206へ再循環することができる。本発明の第二の態様を図3に図示する。この態様では、フィッシャー・トロプシュ合成102からの処理済み軽質留分112及び重質留分106を、参照番号302で示したように合わせ、得られる混合物をハイドロプロセシング・ステップ304へ送る。ハイドロプロセシング・ステップ304は、一つ以上の水素化分解反応工程、又は一つ以上の水素化処理工程、又は一つ以上の水素化異性化工程、又はそれらの任意の組合せを、任意の順序で含むことができる。前の態様のように、水素含有ガス117、軽質炭化水素118、燃料120、及び回収された重質生成物122は、分離工程116の後に収集される。

30

40

【0051】

図3に示したように、重質再循環部分310は、回収された重質生成物流122から分離することができる。重質再循環部分310は、次いで重質/処理済み軽質混合物302と合わせ、再度ハイドロプロセシング・ステップ304を通過させる。任意選択的には、水素含有ガス117の少なくとも一部分を、ハイドロプロセシング・ステップ304へ再循環することができる。

【0052】

図4を参照すると、第三の態様を図示されており、この場合、フィッシャー・トロプシュ合成102からの重質留分106は水素化分解工程402へ送られ、然る後、混合物404として処理済み軽質留分112と合わされる。混合物404は次いで水素化処理工程

50

406へ送られ、そして分離工程116へ送られ、前と同じように、水素含有ガス117、軽質炭化水素118、燃料120、及び回収された重質生成物122を生成する。回収された重質生成物122からの流れ124を送り、潤滑油留分へと加工することができる。

#### 【0053】

また、図4に示したのは、重質再循環部分410が、回収された重質生成物流122から分離され、次いで重質留分106と合わされ、水素化分解反応器402を通過して再循環され得ることである。任意選択的には、水素含有ガス117の少なくとも一部分を、水素化分解反応器402及び水素化处理反応器406の一方又は両方へ再循環することができる。これらの態様では、水素化分解反応の生成物は床間で回収することができ、続く床では残留流の反応が継続する。米国特許第3,172,836号明細書には、二つの触媒床の間に配置された液体/蒸気分離領域が開示されており、最初の触媒床からガス状留分及び液体留分を抜き出す。そのような技術は、所望により、生成物を分離するために用いることができる。しかし、水素化分解反応の生成物は、反応温度ではガス状であるのが典型的であり、ガス状生成物の触媒床上の滞留時間は充分短く、更に生成物の水素化分解が最小限になることが期待されているので、そのような生成物の分離は不必要である。

#### 【0054】

水素化分解及び水素化处理反応を行なうための触媒及び条件は、下で一層詳細に論ずる。

#### 【0055】

##### 水素化分解

本発明の態様によれば、代表的な水素化分解反応領域206及び402は、水素化分解反応領域への真空ガスオイル(VGO)供給物の沸点範囲転化を行うのに十分な条件に維持され、水素化分解反応領域から回収された液体水素化分解物が、供給物の沸点範囲より低い通常の沸点範囲を持つようにされる。典型的な水素化分解条件には、一般に204~510(約400~950°F)、好ましくは343~454(約650~850°F)の反応温度範囲が含まれる。典型的な反応圧力は、3.5~34.5MPa(約500~5000psig)、好ましくは10.4~24.2MPa(1000~3500psig)の範囲にある。典型的な液体空間時速(LHSV)は、約0.1~15時<sup>-1</sup>(v/v)、好ましくは0.25~2.5時<sup>-1</sup>の範囲にある。代表的な水素消費速度は、液体炭化水素供給物1m<sup>3</sup>当たり89.1~445m<sup>3</sup>(供給物1バレル当たり約300~2500scf)のH<sub>2</sub>である。水素化分解触媒は、一般に分解成分、水素化成分及び結合剤を含有する。そのような触媒は当該技術分野でよく知られている。分解成分は、無定形シリカ/アルミナ相及び/又はY型又はUSY型ゼオライトのようなゼオライトを含有することができる。結合剤は一般にシリカ又はアルミナである。水素化成分は、第VI族、第VII族、第VIII族金属、又はそれらの酸化物又は硫化物、好ましくはモリブデン、タングステン、コバルト、又はニッケル、又はそれらの硫化物又は酸化物の種類以上とする。これらの水素化成分は、触媒中に存在する場合、一般に触媒の約5~40重量%を構成する。或いは、白金族金属、特に白金及び/又はパラジウムが、単独で、又は卑金属水素化成分であるモリブデン、タングステン、コバルト、又はニッケルと組合せて、水素化成分として存在することができる。白金族金属が存在する場合、それらは一般に触媒の約0.1~2重量%を構成する。

#### 【0056】

##### 水素化处理

本発明の態様によれば、代表的な水素化处理反応領域204及び406は、一般に204~482(約400~900°F)、好ましくは343~454(約650~850°F)の反応温度；一般に3.5~34.6MPa〔約500~5000psig(lb/in<sup>2</sup>ゲージ)〕、好ましくは7.0~20.8MPa(約1000~3000psig)の圧力；0.5~20時<sup>-1</sup>(v/v)の供給物速度(LHSV、即ち、触媒単位体積当たり1時間当たりの供給物体積)；及び液体炭化水素供給物1m<sup>3</sup>当たり53.4~35

6 m<sup>3</sup> [供給物 1 バレル当たり約 150 ~ 2000 scf (標準 ft<sup>3</sup>)] の H<sub>2</sub> の総水素消費率; を含む条件に維持される。床のための水素化処理触媒は、典型的には、アルミナのような多孔性耐火性基材に支持された、第 VI 族金属又はその化合物、及び第 VIII 族金属又はその化合物の複合体とする。水素化処理触媒の例は、アルミナ担体コバルト・モリブデン、硫化ニッケル、ニッケル・タングステン、コバルト・タングステン及びニッケル・モリブデンである。そのような水素化処理触媒は、予備硫化されているのが典型的である。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図 1】図 1 は、本発明の種々の態様の概観を図示する工程図であり、この場合、フィッシャー・トロプシュ (FT) 合成プロセスからの生成物の軽質留分は、ストリッパーを通過して炭素酸化物成分が除去され、処理済み軽質留分を形成する。 10

【図 2】図 2 は、本発明の第一の態様を図示する工程図であり、この場合、フィッシャー・トロプシュ合成プロセスからの重質留分は水素化分解反応領域へ送られ、フィッシャー・トロプシュ合成プロセスからの処理済み軽質留分は水素化処理反応領域へ送られる。

【図 3】図 3 は、本発明の第二の態様を例示する工程図であり、この場合、重質留分及び処理済み軽質留分は合わされた後、その混合物はハイドロプロセッシング反応領域へ送られるが、そこには別々の水素化分解工程及び水素化処理工程が含まれ得る。

【図 4】図 4 は、本発明の第三の態様を例示する工程図であり、この場合、重質留分は水素化分解反応領域へ送られ、水素化分解流出物は処理済み軽質留分と合わされ、得られた混合物は水素化処理領域へ送られる。 20

【符号の説明】

【0058】

- 100 シンガス供給物
- 102 フィッシャー・トロプシュ合成プロセス
- 104 軽質留分
- 106 重質留分
- 108 ストリッピング容器
- 109 熱源
- 110 ガス状留分
- 112 処理済み軽質留分
- 114 ハイドロプロセッシング反応領域
- 116 分離工程
- 117 水素含有ガス
- 118 軽質炭化水素
- 120 燃料
- 122 重質生成物
- 204 水素処理工程
- 206 水素化分解工程
- 210 重質再循環部分
- 304 ハイドロプロセッシング・ステップ
- 310 重質再循環部分
- 402 水素化分解領域
- 406 ハイドロプロセッシング・ステップ
- 410 重質再循環部分

30

40

【 図 1 】

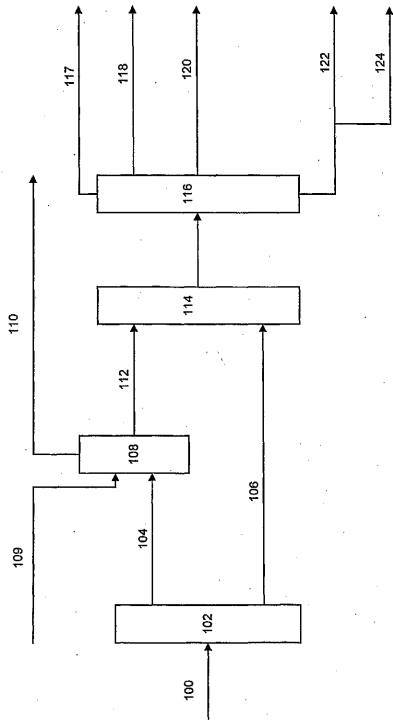


Figure 1

【 図 2 】

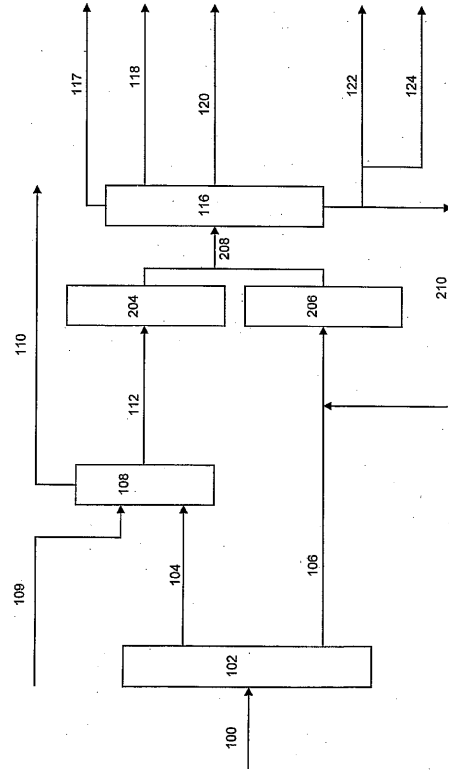


Figure 2

【 図 3 】

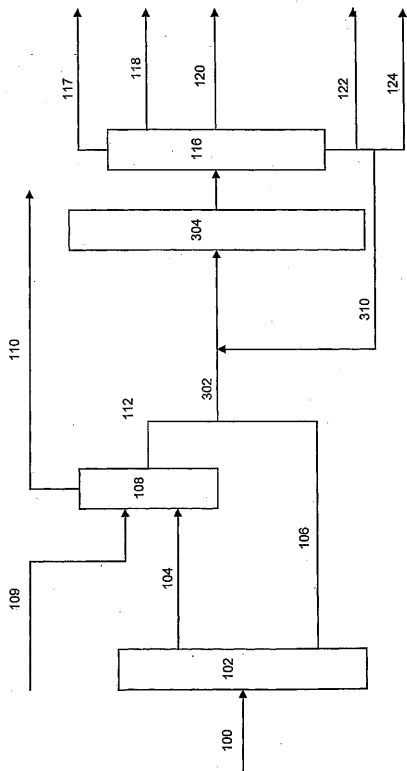


Figure 3

【 図 4 】

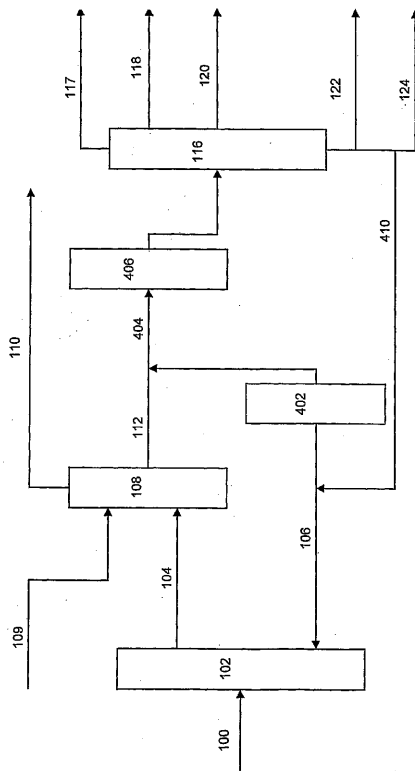


Figure 4

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International application No. PCT/US02/39273
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
IPC(7) : C07C 27/00; C10G 47/00, 51/06, 67/00, 47/02, 71/00, 35/04 US CL : 518/700; 208/58, 80, 97, 108, 19, 134 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; 208/58, 80, 97, 108, 19, 134		
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) WEST, EAST 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 6,296,757 A (Wittenbrink et al) 02 October 2001, entire document.	1-41
A	EP 0321305 A2 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) 21 June 1989, entire document.	1-41
A	WO 97/03750 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) 06 February 1997, entire document.	1-41
<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	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier application or patent published on or after the international filing date	"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
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"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
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"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 07 February 2003 (07.02.2003)		Date of mailing of the international search report 20 MAR 2003
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 <i>Valerie Bell-Harris</i> Jafar Parsa Telephone No. (703)308-1235



## 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,SI,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,M Z,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ムーア、リチャード、オー .、ジュニア

アメリカ合衆国、カリフォルニア、サン ラファエル、 マウント パロマー コート 6

(72)発明者 キャンベル、ポール、ディ .

アメリカ合衆国、カリフォルニア、マーティネス、 アルハムブラ、ヴァリー ロード 5 4 5 5

Fターム(参考) 4H029 CA00 DA00