

(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2006-519836

(P2006-519836A)

(43) 公表日 平成18年8月31日(2006.8.31)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 2/66 (2006.01)</b>	C07C 2/66	4H006
<b>C07C 15/107 (2006.01)</b>	C07C 15/107	
<b>C07C 11/02 (2006.01)</b>	C07C 11/02	
<b>C07C 1/04 (2006.01)</b>	C07C 1/04	
<b>C07C 2/00 (2006.01)</b>	C07C 2/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-506309 (P2006-506309)	(71) 出願人	504385719
(86) (22) 出願日	平成16年3月10日 (2004. 3. 10)		サソル テクノロジー (プロプライエタリ)
(85) 翻訳文提出日	平成17年10月28日 (2005. 10. 28)		) リミテッド
(86) 国際出願番号	PCT/IB2004/000653		南アフリカ共和国. 2196 ヨハネスバ
(87) 国際公開番号	W02004/080926		ーグ, ローズバンク, スターディー アヴ
(87) 国際公開日	平成16年9月23日 (2004. 9. 23)		ェニュー 1
(31) 優先権主張番号	60/453, 437	(74) 代理人	100106002
(32) 優先日	平成15年3月10日 (2003. 3. 10)		弁理士 正林 真之
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	イワン グレーガー
(31) 優先権主張番号	60/453, 418		南アフリカ共和国 サンドオーナー スビ
(32) 優先日	平成15年3月10日 (2003. 3. 10)		カ ロード バルセロナ 11 86
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ジャン ヘンドリック シュルツ
(31) 優先権主張番号	2003/1937		南アフリカ共和国 パークビュー セルキ
(32) 優先日	平成15年3月10日 (2003. 3. 10)		ルク 35
(33) 優先権主張国	南アフリカ (ZA)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 直鎖アルキルベンゼンの生成

(57) 【要約】

【課題】直鎖アルキルベンゼンの生成工程に関し、オレフィン、パラフィン及び酸素添加物を含む炭化水素濃縮物を低温フィッシャー-トロプシュ反応から得る諸段階を含む。

【解決手段】(a) 炭化水素濃縮物の流れを形成する段階、(b) 酸素添加物を抽出してオレフィンとパラフィンを含む流れを形成する段階、(c) 段階(b)からの流れと段階(g)からの流れとを混合する段階、(d) 段階(c)からの流れとベンゼンを混合した流れの中でオレフィンをアルキル化する段階、(e) 直鎖アルキルベンゼンを回収する段階、(f) 未反応のパラフィンを回収する段階、(g) 未反応のパラフィンを脱水素してオレフィンとパラフィンを含む注入原料の流れを形成する段階、及びh) オレフィンとパラフィンを含む注入原料の流れを段階(g)から段階(c)に送る段階。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

直鎖アルキルベンゼンの生成工程であって、低温フィッシャー - トロプシュ反応からのオレフィンと、パラフィンと、酸素添加物と、を含む炭化水素濃縮物を得る以下の諸段階を包含する工程。

( a ) 炭化水素濃縮物から所望の炭素数の化合物の分布を分画して、分画された炭化水素濃縮物の流れを形成する段階、

( b ) 段階 ( a ) からの前記分画された炭化水素濃縮物の流れから酸素添加物を抽出してオレフィンと、パラフィンと、を含む流れを形成する段階、

( c ) 段階 ( b ) からの前記オレフィンと、パラフィンと、を含む流れと、段階 ( g ) からの注入原料の流れと、を混合した混合の流れを形成する段階、 10

( d ) アルキル化反応器内の適当なアルキル化触媒の存在下、段階 ( c ) からの流れと、ベンゼンと、の混合の流れの中で、オレフィンをアルキル化する段階、

( e ) アルキル化反応器から直鎖アルキルベンゼンを回収する段階、

( f ) アルキル化反応器から未反応のパラフィンを回収する段階、

( g ) 前記未反応のパラフィンを適当な脱水素触媒の存在下に脱水素して、オレフィンと、パラフィンと、を含む注入原料の流れを形成する段階、及び

( h ) 前記オレフィンと、パラフィンと、を含む注入原料の流れを、段階 ( g ) から段階 ( c ) へ送る段階。 20

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載の工程であって、低温フィッシャー - トロプシュ反応がスラリーベッド反応器内で 160 から 280 の温度でコバルト触媒の存在下に行われて、60 から 80 質量%のパラフィンと、10 から 30 質量%のオレフィンと、を含む炭化水素濃縮物を提供する工程。

## 【請求項 3】

請求項 2 に記載の工程であって、前記フィッシャー - トロプシュ反応が 210 から 260 の温度で行われる工程。

## 【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれかに記載の工程であって、前記フィッシャー - トロプシュ反応がコバルト触媒の存在下に行われる工程。 30

## 【請求項 5】

請求項 2 から 4 のいずれかに記載の工程であって、前記炭化水素濃縮物が 25 質量%以下のオレフィンを含む工程。

## 【請求項 6】

請求項 2 から 5 に記載の工程であって、前記炭化水素濃縮物中のオレフィンが 92%以上の直鎖性を有する工程。

## 【請求項 7】

請求項 6 に記載の工程であって、前記炭化水素濃縮物中の前記オレフィンが 95%以上の直鎖性を有する工程。

## 【請求項 8】

請求項 1 から 7 のいずれかに記載の工程であって、前記炭化水素濃縮物中のパラフィンが 92%以上の直鎖性を有する工程。 40

## 【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれか一つに記載の工程であって、前記炭化水素濃縮物が、段階 ( a ) において、 $C_8$  から  $C_{16}$  の範囲に分画される工程。

## 【請求項 10】

請求項 9 に記載の工程であって、炭化水素濃縮生成物が、段階 ( a ) において、 $C_{10}$  から  $C_{13}$  の範囲に分画される工程。

## 【請求項 11】

請求項 10 に記載の工程であって、分画された前記炭化水素生成物が、92%以上の直 50

鎖性を有するオレフィンを10質量%から30質量%含む工程。

【請求項12】

請求項1から11のいずれかに記載の工程であって、酸素添加物が、段階(b)において、蒸留、脱水、或いは液体・液体抽出法によって抽出される工程。

【請求項13】

請求項12に記載の工程であって、前記酸素添加物が液体・液体抽出法によって抽出される工程。

【請求項14】

請求項13に記載の工程であって、前記液体・液体抽出法に軽い溶媒が使用される工程。

10

【請求項15】

請求項14に記載の工程であって、前記軽い溶媒がメタノールと水との混合物である工程。

【請求項16】

請求項15に記載の工程であって、前記酸素添加物の抽出工程は、メタノールと、水との混合物を溶媒として使用して抽出カラムで行われる液体・液体抽出の工程であり、前記液体・液体抽出からの抽出物は溶媒回収カラムに送られ、そのカラムからメタノールと、オレフィンと、パラフィンと、を含む上部生成物が前記抽出カラムに再循環されることにより、オレフィン、とパラフィンと、の全般的回収率を向上させる工程。

【請求項17】

請求項16に記載の工程であって、前記溶媒回収カラムからの底部生成物が前記抽出カラムに再循環される工程。

20

【請求項18】

請求項15から17のいずれかに記載の工程であって、前記溶媒は3質量%以上の水含量を有する工程。

【請求項19】

請求項18に記載の工程であって、前記溶媒は5質量%から15質量%の水含量を有する工程。

【請求項20】

請求項16から19のいずれかに記載の工程であって、前記抽出カラムからの不溶解性成分は揮散カラムに送られ、そこから90質量%以上のパラフィンと、オレフィンと、0.2質量%以下の前記酸素添加物と、を含む炭化水素の注入原料の流れが底部生成物として出て行く工程。

30

【請求項21】

請求項20に記載の工程であって、前記炭化水素の注入原料の流れが0.02質量%以下の前記酸素添加物を含む工程。

【請求項22】

請求項1から21のいずれかに記載の工程であって、抽出段階(b)にわたって、前記炭化水素注入原料の流れの中のオレフィンと、パラフィンと、の回収率が70%以上である工程。

40

【請求項23】

請求項22に記載の工程であって、前記炭化水素注入原料の流れの中の前記オレフィンと、前記パラフィンと、の回収率は80%以上である工程。

【請求項24】

請求項1から23のいずれかに記載の工程であって、分画された前記炭化水素の注入原料の流れ(a)のオレフィン/パラフィンの比が、抽出段階(b)全般にわたって実質的に保持されている工程。

【請求項25】

請求項1から24のいずれかに記載の工程であって、段階(g)における脱水素反応が10%から15%の転換率で行われる工程。

50

## 【請求項 26】

請求項 25 に記載の工程であって、段階 (b) からの分画された炭化水素濃縮物は 10 質量% から 30 質量% のオレフィン濃度を有し、段階 (g) からの注入原料の流れは 10 質量% から 15 質量% のオレフィン濃度を有し、段階 (c) における混合された流れは 12.5 質量% から 22.5 質量% のオレフィン濃度を有する工程。

## 【請求項 27】

フィッシャー - トロプシュ反応からの分画された炭化水素濃縮生成物であって、 $C_8$  から  $C_{16}$  の範囲にあり、92% 以上の直鎖性を有するオレフィンを含む、直鎖アルキルベンゼンの製造工程に使用される炭化水素濃縮生成物。

## 【請求項 28】

請求項 27 に記載の分画された炭化水素濃縮生成物であって  $C_8$  から  $C_{13}$  の範囲にある前記分画された炭化水素濃縮生成物。

10

## 【請求項 29】

請求項 27 または 28 に記載の分画された炭化水素濃縮物であって、オレフィンが 95% 以上の直鎖性を有する分画された炭化水素濃縮物。

## 【請求項 30】

フィッシャー - トロプシュ反応の生成物であるオレフィンのアルキル化から形成された直鎖アルキルベンゼン生成物であって、当該直鎖アルキルベンゼン生成物が 92% 以上の直鎖性を有する直鎖アルキルベンゼン生成物。

## 【請求項 31】

請求項 30 に記載の直鎖アルキルベンゼン生成物であって、前記直鎖アルキルベンゼン生成物が 93% 以上の直鎖性を有する直鎖アルキルベンゼン生成物。

20

## 【請求項 32】

炭化水素濃縮物及びフィッシャー - トロプシュ反応からのワックス画分生成物の流れから三種の炭化水素画分を生成する工程であって、前記炭化水素画分は、

(1) 炭化水素画分 A であって、25 以上の沸点と 200 以下の最終沸点を有する炭化水素画分、

(2) 炭化水素画分 B であって、少なくとも、100 から 300 の範囲の沸点を有するアルカン、アルケンおよび酸素添加物の混合物を含む炭化水素画分、及び

(3) 炭化水素画分 C であって、120 から 400 の範囲の沸点を有する炭化水素画分であり、

30

当該工程の方法は以下の段階を包含する工程、

(a) フィッシャー - トロプシュ反応からの炭化水素濃縮物の流れ、またはその誘導体を分画して少なくとも三種の分画された炭化水素濃縮物の流れを形成する段階であって、上記三種の分画された炭化水素濃縮物の流れの一つは炭化水素画分 B である段階、

(b) フィッシャー - トロプシュ反応からの少なくともワックス画分生成物の流れ、またはその誘導体を水素添加転換する段階、

(c) 段階 (b) からの水素添加転換されたワックス生成物を分画して少なくとも水素添加転換された軽い炭化水素の流れと、水素添加転換された蒸留物の流れと、を得る段階、

40

(d) 段階 (a) と (c) の生成物を選択的に混和して炭化水素画分 A と C を得る段階、及び

(e) 炭化水素濃縮物の流れを、炭化水素画分 B を構成する段階 (a) から直鎖アルキルベンゼンの生成工程に移す段階。

## 【請求項 33】

請求項 32 に記載の工程であって、段階 (b) からのワックス性未転換画分を、溶媒抽出或いは触媒による脱ワックス処理によって高粘度指数の基油を生成する工程に移す追加の段階を含む工程。

## 【請求項 34】

請求項 32 に記載の工程であって、前記フィッシャー - トロプシュ反応は、スラリーベ

50

ッド反応器内で160 から280 の温度で、コバルト触媒の存在下に行われる低温フィッシャー-トロプシュ反応であり、60質量%から80質量%のパラフィンと、10質量%から30質量%のオレフィンと、を含む前記炭化水素濃縮物を提供する工程。

【請求項35】

請求項34に記載の工程であって、前記低温フィッシャー-トロプシュ反応は、前記スラリーベッド反応器内で210 から260 の温度で行われる工程。

【請求項36】

請求項35に記載の工程であって、前記炭化水素濃縮物は25質量%以下のオレフィンを含む工程。

【請求項37】

請求項32に記載の工程であって、前記炭化水素画分Aは30 以上の沸点及び175 以下の終末沸点を有する工程。

10

【請求項38】

請求項37に記載の工程であって、前記炭化水素画分Aは、160 以下の終末沸点を有する工程。

【請求項39】

請求項32に記載の工程であって、前記炭化水素画分Bは、145 から255 の範囲の沸点を有する工程。

【請求項40】

請求項39に記載の工程であって、温度範囲が165 から240 である工程。

20

【請求項41】

請求項32に記載の工程であって、前記炭化水素画分Cは、150 から380 の範囲の沸点を有する工程。

【請求項42】

請求項41に記載の工程であって、前記炭化水素画分Cは、160 から360 の範囲の沸点を有する工程。

【請求項43】

請求項32に記載の工程であって、段階(e)における直鎖アルキルベンゼンの生成工程がアルキル化及び触媒脱水素化を含む工程。

【請求項44】

請求項32に記載の工程であって、追加の炭化水素画分が生成され、前記追加の炭化水素画分は、中分子から高分子のアルカン分子を含み、直鎖及び異性体のいずれも380 以上の沸点を有する炭化水素画分Dである工程。

30

【請求項45】

請求項44に記載の工程であって、前記炭化水素画分Dは、沸点400 以上の沸点を有する中分子から高分子のパラフィンを含む工程。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は直鎖アルキルベンゼンの生成工程に関する。

40

【背景技術】

【0002】

アルキルベンゼンスルホン酸のようなアルキルベンゼン誘導体は、なかならず、合成洗剤及び界面活性剤製品への応用に使用されている。環境法は、これらの生成物が生分解性であることを要求している。生分解性であるためには、アルキル鎖が直鎖であり、即ち、ごく僅かしか或いは全く分枝しておらず、また、四級炭素原子は、もしあったとしても、低級であることが重要であることはよく知られている。

【0003】

直鎖アルキルベンゼンを生成するための従来の工程においては、存在する可能性のある

50

硫黄、窒素および酸素混入物のような混入物を除去するために、炭化水素の流れは水素添加される。水素添加は、また、上記の流れ中のオレフィン類をパラフィン類に転換する。水素添加反応後、その結果生じたパラフィンの流れは種々の炭素数の範囲に分画される。

【0004】

炭素数の範囲、例えば、分枝パラフィンを含む $C_8$ から $C_{16}$ の範囲は分子ふるいを通される。分枝パラフィンは、溶剤不溶解成分として除外され、一方、直鎖パラフィンは脱水素反応器を通してオレフィン/パラフィン混合物を形成する。この混合物は次いでアルキル化装置に注入され、ベンゼンと反応して直鎖アルキルベンゼン(LAB)を形成する。直鎖アルキルベンゼンは次いでスルホン化されて、直鎖のアルキルベンゼンスルホン酸(LAS)を形成する。

10

【0005】

【特許文献1】英国特許第669313号

【特許文献2】米国特許第3674885号

【0006】

カリフォルニアリサーチコーポレーションの名による特許文献1においては、アルキルベンゼン生成における石油化学原料としてフィッシャー-トロプシュ工程からの炭化水素濃縮物の使用を開示している。

【0007】

特許文献1は、「高温」のフィッシャー-トロプシュ工程の使用に限定されており、フィッシャー-トロプシュ反応は、炭化水素濃縮物の生成のために約300 またはそれ以上の温度で行われる。高温のフィッシャー-トロプシュ工程は、炭化水素濃縮物が高濃度のオレフィンを、通常およそ70%前後の範囲で含有しているので適切であることが見出されている。本参考文献における炭化水素濃縮物生成のためのフィッシャー-トロプシュ工程の好適な触媒は、鉄含有触媒である。本参考文献は、生成されたフィッシャー-トロプシュ工程の石油化学原料が、当該フィッシャー-トロプシュ工程の石油化学原料のカルボニル、即ち、酸素添加物含量によって引き起こされる臭気及びぬれ問題のために結果的に品質のよくない直鎖アルキルベンゼンになると述べている。

20

【0008】

この問題に対処するための好適な方法は、防御ベッドにおいて、活性炭とシリカゲルを用いてフィッシャー-トロプシュ工程の石油化学原料からカルボニル化合物を吸着することによるものである。この方法は酸素添加物濃度の低い原料にのみ適している。また、この参考文献における実施例では、オレフィンの回収は25%以下であり、即ち、オレフィン含量は保持されていない。

30

【0009】

アトランティック リッチフィールド社の名による特許文献2においては、フィッシャー-トロプシュ反応器から得られたパラフィン/オレフィン混合物が、塩化パラフィンと共に高温においてアルキル化を行うことによりアルキル化出来ることを示すことを目指している。新鮮なフィッシャー-トロプシュ法の原料を塩化パラフィンと混合してアルキル化反応器に投入し、未反応パラフィンは分離され、塩素化によって部分的に活性化され、次いで、アルキル化の前に、新鮮なフィッシャー-トロプシュ法に基づく原料と混合される。合成ドデカンとドデセンの混合物が、フィッシャー-トロプシュ法の原料を代表して実施例で使用されている。この参考文献はフィッシャー-トロプシュ法の原料をアルキル化への使用を試みる際に遭遇する困難を認知しておらず、本発明に適切とは考えられない。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従来の方法についての問題は、パラフィン系出発原料が比較的高価であることと、石油化学原料からの直鎖パラフィン生成に伴うコストが高いことである。

【課題を解決するための手段】

50

## 【0011】

本発明の第一の態様においては、直鎖アルキルベンゼンの生成工程が提供され、当該工程はオレフィン、パラフィン及び酸素添加物を含む炭化水素濃縮物を低温のフィッシャー・トロプシュ反応から得るための以下の諸段階を含む。

(a) 炭化水素濃縮物から所望の炭素数の化合物の分布を分画して、分画された炭化水素濃物の流れを形成する段階、

(b) 段階(a)からの前記分画された炭化水素濃縮物の流れから酸素添加物を抽出してオレフィンと、パラフィンと、を含む流れを形成する段階、

(c) 段階(b)からの前記オレフィンと、パラフィンと、を含む流れと、段階(g)からの注入原料の流れと、を混合した混合の流れを形成する段階、

(d) アルキル化反応器内の適当なアルキル化触媒の存在下、段階(c)からの流れと、ベンゼンと、の混合の流れの中で、オレフィンをアルキル化する段階、

(e) アルキル化反応器から直鎖アルキルベンゼンを回収する段階、

(f) アルキル化反応器から未反応のパラフィンを回収する段階、

(g) 前記未反応のパラフィンを適当な脱水素触媒の存在下に脱水素して、オレフィンと、パラフィンと、を含む注入原料の流れを形成する段階、及び

(h) 前記オレフィンと、パラフィンと、を含む注入原料の流れを、段階(g)から段階(c)へ送る段階。

10

## 【0012】

典型的には、低温のフィッシャー・トロプシュ反応はスラリーベッド(泥漿床)反応器内で160 から280、好ましくは210 から260の温度でコバルト触媒の存在下に行われて、60質量%から80質量%のパラフィンと、10質量%から30質量%、典型的には25質量%以下のオレフィンを含む炭化水素濃縮物を提供する。このように生成されたオレフィンは、92%以上の、好ましくは95%以上の直鎖性を有する。このようにして生成されたパラフィンは92%以上の直鎖性を有する。

20

## 【0013】

段階(b)において、酸素添加物は蒸留、脱水素或いは液体・液体抽出により、好ましくは液体・液体抽出により抽出されてもよい。メタノールと水の混合物のような軽い溶媒が液体・液体抽出に好適に使用される。

## 【0014】

本発明の好適な実施例において、酸素添加物の抽出工程は液体・液体抽出工程であり、好ましくはメタノールと水の混合物を溶媒として使用して抽出カラムで行われ、液体・液体抽出からの抽出物は溶媒回収カラムに送られ、そこからメタノール、オレフィン類およびパラフィン類からなる主要生成物は抽出カラムに再循環されてオレフィン類およびパラフィン類の全般的な回収を向上する。溶媒回収カラムからの底部生成物もまた抽出カラムに再循環されてもよい。溶媒は3質量%以上の、さらに望ましくは約5質量%から15質量%の水分を含む。

30

## 【0015】

抽出カラムからの溶媒不溶解成分(ラフィネート)は揮散カラムに送られてもよく、そこから90質量%以上のオレフィンとパラフィンならびに、典型的には0.2質量%以下、望ましくは0.02質量%以下の酸素添加物を含む炭化水素注入原料の流れが底部生成物として出て行く。好ましくは、炭化水素注入原料の流れ中のオレフィンとパラフィンの回収率は70%以上、より好ましくは80%以上であり、一方、オレフィン/パラフィンの比率は少なくとも実質的には保持される。

40

## 【0016】

典型的には、段階(g)の脱水素反応は転換率10% - 15%で行われる。

## 【0017】

一般に、段階(b)からの分画された炭化水素濃縮物は、10質量%から30質量%のオレフィン濃度を有し、段階(g)からの注入原料の流れは10質量%から15質量%のオレフィン濃度を有し、段階(c)における混合流れは12.5質量%から22.5質量

50

%のオレフィン濃度を有する。

【0018】

本発明はまた直鎖アルキルベンゼン製造工程に使用される、92%以上の、典型的には95%以上の高度の直鎖性を持つ10から30質量%、典型的には25質量%以下のオレフィンを含むC<sub>10</sub>からC<sub>13</sub>の範囲の低温フィッシャー-トロプシュ反応からの分画された炭化水素濃縮生成物に関する。

【0019】

本発明はまた低温フィッシャー-トロプシュ反応からの生成物であるオレフィンのアルキル化から形成された直鎖アルキルベンゼンに関し、当該直鎖アルキルベンゼンは90%以上の、好ましくは93%以上の直鎖性を有する。

10

【0020】

本発明のもう一つの態様に従い、フィッシャー-トロプシュ反応からの炭化水素濃縮物とワックス画分から三つの炭化水素画分を生成する工程が提供され、それらの炭化水素画分は以下の通りである。

炭化水素濃縮物及びフィッシャー-トロプシュ反応からのワックス画分生成物の流れから三種の炭化水素画分を生成する工程であって、前記炭化水素画分は、

(1) 炭化水素画分Aであって、25以上の沸点と200以下の最終沸点を有する炭化水素画分、

(2) 炭化水素画分Bであって、少なくとも、100-300の範囲の沸点を有するアルカン、アルケンおよび酸素添加物の混合物を含む炭化水素画分、及び

20

(3) 炭化水素画分Cであって、120-400の範囲の沸点を有する炭化水素画分であり、

当該工程の方法は以下の段階を包含する工程、

(a) フィッシャー-トロプシュ反応からの炭化水素濃縮物の流れ、またはその誘導体を分画して少なくとも三種の分画された炭化水素濃縮物の流れを形成する段階であって、上記三種の分画された炭化水素濃縮物の流れの一つは炭化水素画分Bである段階、

(b) フィッシャー-トロプシュ反応からの少なくともワックス画分生成物の流れ、またはその誘導体を水素添加転換する段階、

(c) 段階(b)からの水素添加転換されたワックス生成物を分画して少なくとも水素添加転換された軽い炭化水素の流れと、水素添加転換された蒸留物の流れと、を得る段階

30

(d) 段階(a)と(c)の生成物を選択的に混和して炭化水素画分AとCを得る段階、及び

(e) 炭化水素濃縮物の流れを、炭化水素画分Bを構成する段階(a)から直鎖アルキルベンゼンの生成工程に移す段階。

【0021】

当該工程は、段階(b)からのワックス状の未転換画分を、溶媒抽出或いは触媒による脱ワックス法(isodewaxing)による高粘度指数の基油の生成工程に送る付加段階を含んでもよい。

【0022】

40

典型的には、フィッシャー-トロプシュ反応は低温のフィッシャー-トロプシュ反応であり、スラリーベッド(泥漿床)反応器内で160から280、好ましくは210から260の温度でコバルト触媒の存在下に行われて、60から80質量%のパラフィンと、10から30質量%、典型的には25質量%以下のオレフィンを含む炭化水素濃縮物を提供するものである。

【0023】

典型的には、炭化水素画分Aは、沸点30以上、及び最終沸点175以下、好ましくは160以下を有する。

【0024】

典型的には、炭化水素画分Bは145から255の範囲の、好ましくは165から2

50



40 の範囲の沸点を有する。

【0025】

典型的には、炭化水素画分Cは、150から380 の範囲の、より典型的には160から360 の範囲の沸点を有する。

【0026】

段階(e)に引用されている直鎖アルキルベンゼンの生成工程はアルキル化と接触脱水素反応とからなってもよい。

【0027】

本発明のもう一つの態様に従って、典型的には380 以上の、より典型的には400 以上の沸点を有する直鎖ならびに異性化された両方の、中分子量から高分子量のアルカンを含む炭化水素画分Dである追加の炭化水素画分の生成法が提供される。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

本発明は、直鎖アルキルベンゼンの生成における低温フィッシャー-トロプシュ反応からの炭化水素濃縮物の流れの使用に関する。

【0029】

フィッシャー-トロプシュの工程において、石炭のガス化或いは天然ガスの再構成から得られた合成ガス(一酸化炭素及び水素)がフィッシャー-トロプシュ触媒上で反応してメタンからワックスの範囲にわたる炭化水素とより少量の酸素添加物の混合物を生成する。

20

【0030】

低温フィッシャー-トロプシュ反応においては、反応はスラリーベッド反応器或いは固定ベッド反応器、好ましくはスラリーベッド反応器内で、160 から280、好ましくは210 から260 の範囲の温度で、18から50パールの範囲の、好ましくは20から30パール間の圧力で、触媒の存在下に起こる。触媒は鉄、コバルト、ニッケル或いはルテニウムを含んでもよい。しかしながら、コバルトを基盤とする触媒が低温反応には好ましい。通常、コバルト触媒はアルミナ支持体上に支持されている。

【0031】

低温フィッシャー-トロプシュ反応の間に、より軽い炭化水素の蒸気相は、より重い炭化水素生成物からなる液相から分離される。より重い液状炭化水素生成物(ワックス様生成物)は本反応の主生成物であり、例えば、水素添加分解されてディーゼル油及びナフサを生成してもよい。

30

【0032】

ガス状の炭化水素生成物、未反応の合成ガス及び水からなるより軽い炭化水素の蒸気相は濃縮されて、水相と炭化水素濃縮生成物相からなる「濃縮生成物」を提供する。

【0033】

炭化水素濃縮生成物は、C<sub>4</sub> からC<sub>26</sub> の範囲のオレフィンとパラフィン、及びアルコール、エステル、アルデヒド、ケトンならびに酸を含む酸素添加体を包含する。典型的には、炭化水素濃縮生成物はC<sub>8</sub> からC<sub>16</sub> の範囲に、好ましくはC<sub>10</sub> からC<sub>13</sub> の範囲に分画される。

40

【0034】

コバルト触媒の場合、大部分は オレフィンであるオレフィンは、分画された炭化水素濃縮生成物のおよそ10から30質量%を占めるに過ぎない。一般にこの生成物は、酸素添加物の除去を要するために、直鎖アルキルベンゼン形成のためのアルキル化反応に有用とは考えられない。

【0035】

酸素添加物の除去は、酸素添加物は後に控える触媒の活性を損なうので必要である。酸素添加物は、触媒の寿命に否定的な影響を与えて、より頻繁に触媒の取替えの必要をもたらすのでUOP社のデタール(商品名)触媒のような固体酸性触媒には特に有害である。しかしながら、オレフィンは95%以上の極めて高い直鎖性を持ち、たとえ質量で炭水化

50

物濃縮生成物の10から30%を占めるに過ぎないとしても、この生成物は直鎖アルキルベンゼン生成のための優秀な注入原料であり、高度に直鎖性のアルキルベンゼン生成のための経済的に優位な方法を提供することが見出されている。

【0036】

炭水化物濃縮生成物中のパラフィン類もまた高度の直鎖性を有する。これらのパラフィン類はアルキル化反応では反応せず、高品質のパラフィン生成物として回収され、脱水素されてアルキル化反応に再循環される。脱水素工程からの反応器の生成物は、比較的低いオレフィン濃度(10質量%から15質量%)を有し、この注入原料の流れと低温フィッシャー-トロプシュ反応からの炭化水素濃縮物とを混合すると、低温フィッシャー-トロプシュ反応からの炭化水素濃縮物中のより高いオレフィン濃度のためにアルキル化反応に提供される混合注入原料中のオレフィン濃度を増大する。この結果、再循環流速を低下することになり、資本投資ならびに運転経費両方の節約となる。

10

【0037】

本発明の第一の態様の実施例として図1を参照すると、コバルト触媒を使用する低温フィッシャー-トロプシュ反応からの炭化水素濃縮生成物10は、オレフィンを20質量%、パラフィンを74質量%、及び酸素添加物を6質量%含有する。炭化水素濃縮生成物10は分画カラム12を通されて、 $C_{10}$ - $C_{13}$ 画分14が分離される。画分14はオレフィンを22質量%、パラフィンを71質量%、及び酸素添加物を7質量%含有する。画分14は次いで酸素添加物除去装置16に送られて、酸素添加物18は除去されて、オレフィンを23質量%、パラフィンを77質量%、及び酸素添加物を0.2質量%以下、好ましくは0.015質量%以下含有する炭化水素注入原料の流れ24を提供する。

20

【0038】

上述のように、画分14中のオレフィン濃度は低い。従って、オレフィン濃度を保持する酸素添加物除去段階を使用することが望ましい。先行技術においては、炭化水素の流れ中から酸素添加物を抽出する多数の方法が示唆されている。このような除去方法は、水素添加、共沸蒸留、抽出蒸留、蒸気相脱水、液相脱水及び液体・液体抽出を含む。蒸留、液体・液体抽出及び脱水工程がオレフィン濃度を保持する傾向があるので好ましいことが見出されている。典型的には、流れ24中の要求されるオレフィンとパラフィンの回収率は、流れ14中のパラフィンとパラフィンの70%以上であり、この間、少なくともオレフィン/パラフィンの比率は実質的に維持されることが求められる。

30

【0039】

図2を参照すると、本発明の液体・液体抽出は抽出カラム20を含む。上述の低温フィッシャー-トロプシュ反応の分画された濃縮生成物14は、抽出カラム20に、その底部或いはその近傍で注入され、メタノールと水の混合物からなる溶媒流21が、抽出カラム20にそのトップまたはその近傍で注入される。溶媒流21は、好ましくは、5質量%以上、典型的には6質量%の水を含む。溶媒の流れ中に注入される溶媒の比率は低く、典型的には1.5以下、通常は約1.25である。

【0040】

オレフィン及びパラフィンならびに少量の溶媒を含む、抽出カラム20の上部からの溶剤不溶解分(ラフィネート)22は、溶剤不溶解分分解カラム23に入り、90質量%以上のオレフィンとパラフィン、通常は99質量%に及ぶオレフィンとパラフィン、及び、0.2質量%以下、好ましくは0.02質量%以下の酸素添加物からなる炭化水素生成物が底部生成物24として出てくる。

40

【0041】

オレフィン及びパラフィンの90%を超える全般的回収を示す底部生成物24は、20質量%以上の $n$ -オレフィン及び70質量%以上の $n$ -パラフィンを含む。このようにして、炭化水素生成物のオレフィン含量(直鎖アルキルベンゼン生成への使用を意図する)が保持される。主として、メタノール(90質量%以上)及び低濃度の水(5質量%以下)ならびにオレフィン/パラフィン(5質量%以下)からなる溶媒が上部生成物25として出てきて、溶媒注入の流れ21に戻される。底部生成物24を蒸気流として回収するこ

50

とが望まれるならば、これは最終蒸気流をカラム 20 から取り出すことによって行われる。カラム 20 からの液性生成物は、次いで、極少量の流出液の流れとなる。

【0042】

抽出物 26 は抽出カラム 20 の底部から引き出されて溶媒回収カラム 27 に供給される。溶媒回収カラム 27 からの上部生成物 29 は、90 質量% 以上のメタノール、及びオレフィンならびにパラフィンからなる。抽出物 26 からのオレフィンとパラフィンの 60% までが上部生成物 29 に回収される。主生成物は次いで溶媒の流れ 21 に再循環される。

【0043】

上部生成物 29 の酸素添加物含量は、抽出カラム 20 で使用される溶媒対注入原料比次第で 50 ppm 程度にまで低くなり得る。溶媒回収カラム 27 からの底部生成物 28 は、主として水、酸素添加物及びオレフィン/パラフィン類からなる。この底部生成物 28 は二液相を形成してデカンター 30 に注ぐことが出来る。有機相は酸素添加物、オレフィン及びパラフィン流 31 であり、生成物として工程を離脱する。

10

【0044】

水相は流れ 32 であり、抽出カラム 20 に再循環される。この流れ 32 は、溶媒の流れ 21 と共に抽出カラム 20 に上部から、或いはそれより少し下から入って、この流れの中に存在すると思われる少量の酸素添加物が不溶解成分の流れ 22 中へ出現することを防止する。

【0045】

通常、液体・液体抽出には高沸点の溶媒が好ましい。それは、抽出後の溶媒回収工程が低沸点溶媒の場合よりもエネルギーの要求が低いからである。しかしながら、低沸点溶媒であるメタノールと水の混合物は、低い溶媒対注入原料比で効果的であり得るのでこの欠点に悩まされないことが見出されている（もし、必要な酸素添加物の抽出がそれ程深刻でなければ、この比は 1 以下である）。

20

【0046】

注入原料中の構成成分と水との間に存在する異なった共沸混合物を検討すれば、溶媒回収カラム 27 において、酸素添加物を同じく大気中に共沸することなく水を大気中に蒸留することが不可能であると誰しも予想するに至るであろう。驚くべきことに、これがそうではないことが判明している。メタノールはそこに存在する他のいかなる種類の溶媒とも共沸混合物を形成せず、水/酸素添加物の共沸混合物がパラフィン及びオレフィンと同じ温度で蒸留してしまうことを防止する。これは抜き取り蒸留効果によるものと思われる。

30

【0047】

さらに、パラフィンとオレフィンを上部で蒸留し、一方で酸素添加物を最終生成物として回収することも可能である。このことは、この工程のパラフィンとオレフィンの全般的回収を向上する効果を有し、それは、溶媒回収カラム 27 の上部蒸留分 29 は抽出カラム 20 に再循環されて、パラフィン及びオレフィンは生成物の流れ 24 内で強制的に工程を離脱させられるからである。

【0048】

従って、抽出カラム内で向流溶媒を使用することなく全般的に高回収のオレフィン及びパラフィンを有する炭化水素の流れ 24 を得ることが可能である。この操作様式において、すべてのメタノールと水の一部（10 から 50%）もまた上部蒸留分の流れ 29 に回収される。

40

【0049】

上述の様式で溶媒回収カラムを操作する場合、ある種の物質がカラムに捕捉される可能性が予測される。これらの物質種は蓄積して、工程において溶媒回収カラムの不安定な作動を引き起こす。このような物質種は、本件においては、典型的により重いオレフィンとパラフィン、或いはより軽い酸素添加物である。側方から少量引き出しながら溶媒回収カラムを操作すれば、このような物質種の蓄積を防止して操作系の運転性を大いに改善する結果になる可能性がある。

【0050】

50

異なったメタノール/水の比で、抽出カラム20と溶媒回収カラム27を操作することも可能である。このことは、抽出カラム20において、高水分含量は溶媒対注入原料の比率を増大する結果となり（酸素添加物の溶媒への溶解性の低下の理由で）、一方、一定量の水はメタノールと混合してすべてのパラフィンとオレフィンとを溶媒回収カラム27において上部生成物として回収するための選別蒸留効果を達成するので望ましい可能性がある。二つのカラム（20と27）における異なったメタノール/水の比は、流れ32中の水の一部を流れ33によって流れ26に振り向けることによって達成し得る。

**【0051】**

上述の $C_{10} - C_{13}$ の炭化水素注入原料の流れを、メタノール（95質量%）と水（5質量%）との混合物及び溶媒対注入原料比1.25を用いて上記の酸素添加物抽出工程に通した後、精製された炭化水素の注入原料の流れ24は、22質量%のオレフィン及び76質量%のパラフィンならびに0.02質量%以下の酸素添加物を含有する。

10

**【0052】**

この抽出工程は、良好なオレフィンとパラフィンの回収と共に酸素添加物を抽出するのみならず、炭化水素注入原料のオレフィン含量をもまた保持する。オレフィンとパラフィンの回収は89.9%であり、一方、オレフィン対パラフィンの比は実質的に保持される。オレフィンを含む精製された炭化水素の注入原料の流れは特に直鎖アルキルベンゼンの生成に有用である。

**【0053】**

酸素添加物除去工程は、最終吸収段階を含んで、さらに酸素添加物含量を0.015%以下に低減してもよい。さらに低減された酸素添加物のレベルは、選択されたアルキル化系の要求次第であり、0.0001%程度に低いこともあり得る。

20

**【0054】**

もどって図1を参照すると、本発明に従い、酸素添加物除去工程16からの液状炭化水素生成物24は、全般的に数字40で示されるアルキル化/脱水素化回路に供給される。アルキル化/脱水素化回路40は、アルキル化反応器42と脱水素化工程44とを含む。アルキル化反応器42内のアルキル化反応は、 $AlCl_3$ 、 $H_2SO_4$ 、 $BF_3$ 、 $HF$ のようなフリーデルクラフト型の縮合触媒或いは固体酸性触媒を使用して行われてもよい。

**【0055】**

本件においては、UPO社のデタール（商品名）の固体酸性触媒のアルキル化技法が使用される。典型的には、アルキル化反応は、100以上の温度、約300kPa（絶対）の圧力で、UPO社専売のデタール（商品名）触媒の存在下に行われる。（スミス・R（Smith, R）著、「不均一系触媒による直鎖アルキルベンゼン」（Linear Alkylbenzene by heterogeneous catalysts）、ピー・イー・ピー・レビュー（PEP Review）No. 90-2-4、エス・アール・アイ・インターナショナル（SRI International）、1991年参照。）

30

**【0056】**

また、反応性蒸留（触媒蒸留としても知られている）を使用してアルキル化段階を行うことも可能であり、この段階では触媒は蒸留カラム内部に含まれて、未反応の試薬と生成物の分離は生成物が形成されると速やかに起こる。この様式においては、反応器と生成物精製機能は部分的に単一装置操作中に組み合わせられている。

40

**【0057】**

アルキル化後、未反応のベンゼンは回収されてアルキル化反応器42に再循環される。パラフィン類は回収されて脱水素化工程44に送られる。本件においては、パラフィン類の活性化のためにUPO社のパコル（Pacol（商品名））脱水素技法が使用される。

**【0058】**

典型的には、脱水素反応は400-500と300kPa（絶対）で、酸化アルミニウム基板上の改変白金触媒の存在下に行われる。パラフィンのオレフィンへの転換率は、モノオレフィンがさらにディエン類や環状体へと脱水素することを制限するために10か

50

ら15%に止められる。UPO社の触媒DEFINE(登録商標)(商品名)及びPEP(商品名)工程が使用されて、脱水素の間に形成されたパコレイト(pacolate)から望ましくない副産物をさらに除去する。DEFINE(登録商標)工程は選択的にディエン類をモノオレフィン類に水素化し、一方、PEP(商品名)工程はパコレイトから環状化合物を除去する。

【0059】

アルキル化脱水素化回路40を参照すると、オレフィン-パラフィン注入原料46は、アルキル化反応器42に導入され、この反応器にはまたベンゼン48も供給される。オレフィン-パラフィン注入原料46からのオレフィン類はアルキル化反応器42内でベンゼン48と反応して直鎖のアルキルベンゼン50、未反応のパラフィン52及び未反応のベンゼン54を提供する。未反応のベンゼン54はアルキル化反応器に再循環される。未反応のパラフィン52は回収されて脱水素工程44に送られてパラフィンオレフィン系列46に供給されるパラフィンオレフィンの混合物46A及び水素54を生成する。

10

【0060】

アルキル化反応器42から出ていくパラフィン類52は高品質であり、実質的に100%のパラフィンからなる。本例において、脱水素工程44は12%のパラフィン転換率で作動し、脱水素器44から出て行くパラフィンオレフィン混合物46Aは12%のオレフィン濃度と88%のパラフィン濃度を有する。

【0061】

炭化水素生成物24は、パラフィンオレフィンの流れ46に沿って途中で導入される。本例においての炭化水素生成物24は23%のオレフィン濃度と77%のパラフィン濃度を有し、46Aからのパラフィンオレフィンと混合して、13.5%のオレフィン濃度と86.5%のパラフィン濃度を持つパラフィンオレフィン注入原料の流れ46Bを形成する。オレフィンパラフィン注入原料46中のオレフィン濃度のこの増大の結果、直鎖アルキルベンゼンの固定生産に対する脱水素工程44とアルキル化反応器42を通しての再循環流速を低下することになる。

20

【0062】

このようにして、オレフィンパラフィン注入原料46中のオレフィン濃度のこの増大は、資本支出及び作動経費の潜在的節約となって現れる。資本支出の見通しから、低減された再循環流速は、固定残留時間に対する脱水素工程44における脱水素反応器の大きさの縮小ならびにアルキル化反応器42の大きさの縮小を考慮し、低減されたパラフィンの流速は、パラフィン回収カラムと補助装置の大きさの縮小を考慮することを可能にする。

30

【0063】

作動経費の節約は、脱水素反応器44を通しての物量の流速の低減を含み、ディエンの選択的水素添加に対して要求される必要な水素の流れを減少する結果となり、パラフィン流速の減少は、冷却水、蒸気(または熱い油)及び電気等の公共料金の節約を可能にする。

【0064】

それ故、本発明の工程のアルキル化回路を、本発明の背景に記述されたような直鎖アルキルベンゼン生成用の従来工程のアルキル化回路と比較する時、生成された直鎖アルキルベンゼンの一定量に対して従来工程に対するよりも小さなアルキル化回路で間に合うと結論出来る。

40

【0065】

本工程の最終段階において、92%以上の直鎖性を持つ高度直鎖性アルキルベンゼン44がスルホン化反応器52に導入されて、硫酸、発煙硫酸或いは三酸化硫黄を用いてスルホン化される。三酸化硫黄は現在のところ好ましい工程である。スルホン化工程の結果、高度直鎖性のアルキルベンゼンスルホン酸の生成となる。

【0066】

本発明の工程は、直鎖アルキルベンゼンの生成に相応しいとは期待されない低温フィッシャー-トロプシュ反応からの濃縮生成物の形態の注入原料の流れを利用する。本工程は

50

、望ましい高度直鎖性アルキルベンゼン生成物を生成し、一方で、高品質のパラフィン生成物を生成して、このものは脱水素化されてアルキル化反応に再循環される。

【0067】

脱水素工程からの注入原料の流れは、オレフィン濃度が比較的 low (10 質量% から 15 質量%)、この注入原料の流れと低温フィッシャー - トロプシュ反応からの炭化水素濃縮物を混合すると、アルキル化反応器へ供給される混合注入原料中のオレフィンの濃度が増大されて、結果として資本出資と作動経費両者における節約となる。

【0068】

本発明の第二の態様はフィッシャー - トロプシュ反応からの生成物の流れから三種の所定の炭化水素画分を生成する或いは作り上げる工程に関する。これら三種の所定の炭化水素画分は以下のものを含む。

1) 炭化水素画分 A であって、沸点が 250 以上、さらに典型的には 300 以上で、最終沸点が 200 以下、好ましくは 175 以下、なおさらに好ましくは 160 以下の炭化水素画分、

2) 炭化水素画分 B であって、60 質量% から 80 質量% のアルカン、15 から 30 質量% のオレフィン及び 5 質量% から 10 質量% の酸素添加物の混合物を含み、好ましくは 100 から 300、さらに好ましくは 165 から 240 の範囲で沸騰し、混合物の一般的な直鎖性が 92% 以上、好ましくは 95% 以上の炭化水素画分、及び

3) 炭化水素画分 C であって、120 から 400 の範囲、さらに典型的には 150 から 380 で、好ましくは 240 から 360 の範囲で沸騰する炭化水素画分。

【0069】

本発明はまた範囲を広げて、典型的には 380 以上、好ましくは 400 以上で沸騰する直鎖と異性化された両方の中分子或いは高分子量のアルカンを含む第四の炭化水素画分 D を生成し或いは作り上げる。

【0070】

提案されたように工程は以下の有利な特徴を含む。

1) 直鎖アルキルベンゼン生成用の改善された合成石油化学原料、即ち、炭化水素画分 B の生成。画分 B は酸素添加物を含み、オレフィン含量は低いが、この画分は驚くべきことに経済的に且つ有利に利用されて本発明の第一の態様に記載の工程を使用して直鎖のアルキルベンゼンを生成する。

2) 炭化水素画分 C の密度及び熱含量 (熱容量) の改善が、炭化水素画分 B が除去されなかった工程全体にわたって観察される。

3) 高粘度指数 (HVI) の基油である石油化学原料、炭化水素画分 D の生成。この生成物はまた直鎖及び異性化アルカンの両者からなる水素添加ワックスを回収する結果となり、及び、

4) 技術文献に記載のように低級オレフィンの生成に適した高性能石油化学原料の生成 (「蒸気分解変換物としてのサソル SPD ナフサの性能」(Performance of the Sasol SPD Naphtha as Steam Cracking Feedstock) (アメリカ化学会 - 要旨 561040、ボストンにおける学会発表、2002 年 8 月))。

【0071】

本発明のこの態様の主題を形成する生成物あるいは研究の方法は、フィッシャー - トロプシュ反応に由来する二つの生成物、即ち、ワックス画分生成物の流れ及び炭化水素濃縮物の流れの工程に基づいている。

【0072】

ワックス画分生成物の流れは、典型的には約 70 から 700 の範囲の、さらに典型的には 80 から 650 の範囲の真正沸点 (TBP) を有する。

【0073】

炭化水素濃縮物は、典型的には -70 から 350 の範囲の、さらに典型的には -10 から 340 の範囲の真正沸点 (TBP) を有する。

10

20

30

40

50

## 【0074】

ワックス画分生成物の流れと炭化水素濃縮物の典型的な組成を表1に示す。

## 【表1】

蒸留物の容量パーセント

蒸留範囲	炭化水素濃縮物	ワックス画分生成物の流れ
5℃—160℃	44	3
160—270℃	43	4
270—370℃	13	25
370—500℃	未確認	40
500℃以下	未確認	28
合計	100	100

10

## 【0075】

炭化水素濃縮物は $C_4$ から $C_{26}$ の範囲のオレフィン及びパラフィンを含み、酸素添加物はアルコール、エステル、アルデヒド、ケトン、アセタール及び酸を含有する。

## 【0076】

本発明のこの第二の態様の実施例は図3を参照して例示される。本実施例において、二つの液性炭化水素生成物は、合成ガスの転換からフィッシャー-トロプシュ反応装置8におけるフィッシャー-トロプシュ反応によって分離される。

## 【0077】

炭化水素濃縮物は流れ10として回収され、常圧蒸留装置(ADU)12に移されて、三つの流れに分離される。より軽い流れ13は、完全飽和及び異種原子除去のための水素添加処理器60に運ばれる(この段階は本工程では随意である)。その結果生じた生成物は、流れ17として集められる。中間の流れ14は第二の生成物として集められて、直鎖アルキルベンゼン加工処理操作に移される。より重い炭化水素画分は流れ15として集められて、水素添加装置70に運ばれる。

20

## 【0078】

フィッシャー-トロプシュ反応装置8からのワックス画分生成物の流れ9は、流れ7として水素添加転換装置70に運ばれる前にADU12からの流れ15と混和される。ここで、少なくとも三種の生成物ならびにガス気流としての軽い炭化水素の混合物(図には示されていない)が生成される。軽い炭化水素生成物の流れ71及び重い炭化水素生成物の流れ72は貯蔵所に運ばれる。

30

## 【0079】

生成される第四の流れ(これも図には示されていない)があり、これはすべての重い未転換の炭化水素種を含む。この流れは、通常、再循環されて水素添加転換装置70内で消滅する。本工程の別法として、重い水素添加転換物の流れが流れ73として回収されて、溶媒抽出或いは触媒による脱ワックス処理によって高粘度指数(HVI)の基油の生成に利用し得るようにすることが出来る。

## 【0080】

これら二つの加工処理の選択は、当分野では周知のことであり、ここでは詳細には述べられない。もし、溶媒抽出が使用されるならば、副産物として高度のパラフィン様の水素添加されたワックスが得られる可能性がある。

40

## 【0081】

ADU12からの中間の流れである流れ14は、合成オレフィンの石油化学原料を含み、装置16で始まる直鎖アルキルベンゼン加工工程へ送られる。装置16は図2に図示されているように酸素添加物除去装置の操作を行うものである。酸素添加物除去装置16から二つの流れが得られ、酸素添加物に富む流れ18は貯蔵部に送られ、流れ24は殆んどパラフィンとオレフィンとからなる。この流れが100から300の範囲の沸点を持つ流れ「B」である。

## 【0082】

50

この流れ 24 はアルキル化装置 42 に送られ、貯蔵部から送られたベンゼン 48 をアルキル化する。アルキル化装置 42 からの生成物は、二つの流れ、直鎖アルキルベンゼン生成物 50 と未転換物の流れ 52 とに分離される。後者の流れ 52 はパラフィンからなり、脱水素化装置 44 に送られて接触脱水素処理を受ける。一旦処理されると、このものは流れ 46 を介してアルキル化装置 42 に戻される。

【0083】

二つの軽い炭水化物の流れ、水素添加処理された生成物 17 と水素添加転換処理された生成物 71 は混和されて高度にパラフィン性の単一の流れ 19 を形成する。

【0084】

フィッシャー - トロプシュ反応装置からの流れの水素添加処理及び水素添加転換処理の操作条件を変更して広範な範囲の生成物の組成を達成することが出来る。操作条件は、通常、広範な実験後に苦労して選択されて得量、操作性能及び触媒寿命を最適にする。表 2 はこのような典型的な条件の組み合わせのリストであり、フィッシャー - トロプシュ反応の流れの水素添加処理の操作条件である。表 2 中「転換」は操作中に消失する 370 以上で沸騰する物質（質量％）である。

10

【表 2】

条件の組み合わせ	水素添加処理の範囲		水素添加転換処理の範囲	
	広範	好適	広範	好適
温度 °C	150-450	250-350	150-450	340-400
圧力 bar-g	10-200	30-80	10-200	30-80
H <sub>2</sub> 注入速度 m <sup>3</sup> n / m <sup>3</sup>	100-2000	800-1600	100-2000	800-1600
転換（註 1）	データなし	データなし	30-80	50-70

20

【実施例】

【0085】

本発明の抽出段階を以下の実施例を参照してさらに詳細に記述するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

30

【0086】

< 実施例 >

本実施例は本発明に従う一工程を示すものである。抽出カラム 20 は溶媒対注入原料比 1.25 及び温度 50 で運転される。流れ 24 中の全般的オレフィン / パラフィンの回収率は 89.9% である。注入原料中のオレフィン / パラフィン比は 1 : 3.7 であり、酸素添加物抽出後は 1 : 3.6 である。それ故、オレフィン / パラフィン比は実質的に維持されていた。



【表 3】

抽出カラム20 流れ	14		21		22		26	
	化合物 (質量%)	流速 (k g/時)	化合物 (質量%)	流速 (k g/時)	化合物 (質量%)	流速 (k g/時)	化合物 (質量%)	流速 (k g/時)
総量	100	3000	100	3750	100	2530	100	4220
総C10-C13(パラフィン/オレフィン)	92.7	2779.7	2.16	81.0	99.1	2507.9	6.20	261.7
総酸素添加物	7.3	217.7	0.000	0.000	0.0144	0.365	5.78	243.7
軽と重炭水化物	0.057	1.7	0.004	0.144	0.0104	0.263	0.00480	0.202
水	0.031	0.934	6.01	225.6	0.0073	0.184	5.74	242.4
メタノール	0.000	0.000	91.7	3443.3	0.842	21.31	82.3	3472.0

10

20

30

40

【表 4】

不溶性成分揮散カラム23 流れ	22		25		24	
	化合物 (質量%)	流速 (k g/時)	化合物 (質量%)	流速 (K g/時)	化合物 (質量%)	流速 (k g/時)
総量	100	2530	100	30	100	2500
総C10-C13(パラフィン/オレフィン)	99.1	2507.9	2.63	0.793	99.97	2499.4
総酸素添加物	0.0144	0.365	0.00163	0.000491	0.0145	0.363
軽と重炭水化物	0.0104	0.263	0.0887	0.0267	0.00808	0.202
水	0.0073	0.184	1.52	0.456	0.00115	0.0288
メタノール	0.842	21.31	95.4	28.7	0.000	0.000

10

20

30

40

【表 5】

溶媒回収カラム27 流れ	26		29		28	
	化合物 (質量%)	流速 (kg/時)	化合物 (質量%)	流速 (kg/時)	化合物 (質量%)	流速 (kg/時)
総量	100	4220	100	3584	100	636
総C10-C13(パラフィン/オレフィン)	6.20	261.7	2.37	85.1	27.6	175.8
総酸素添加物	5.78	243.7	0.00140	0.0503	42.0	267.0
軽と重炭水化物	0.00480	0.202	0.00747	0.268	0.00279	0.0177
水	5.74	242.4	1.30	46.8	29.3	186.6
メタノール	82.3	3472.0	96.2	3451.9	1.04	6.63

10

20

30

40

【図面の簡単な説明】

【0087】

【図1】直鎖アルキルベンゼンを生成するための本発明の第一の態様に従った工程の模式

50

図である。

【図2】図1の工程で使用された炭化水素生成物から酸素添加物を抽出する工程の模式図である。

【図3】本発明の第二の態様に従った統合工程の模式図である。

【図1】

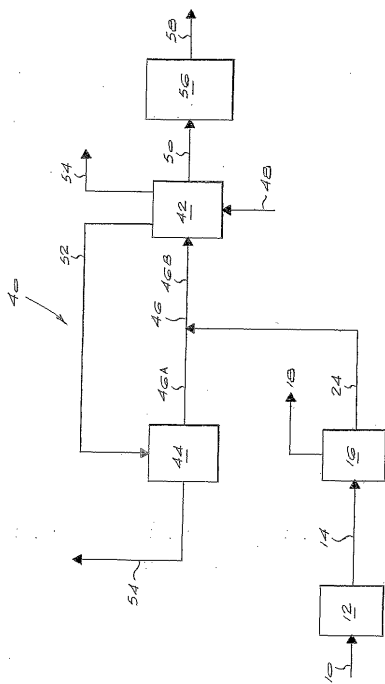


Fig.1

【図2】

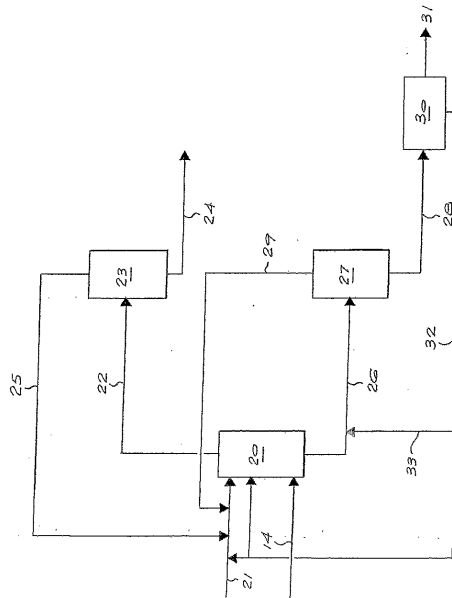
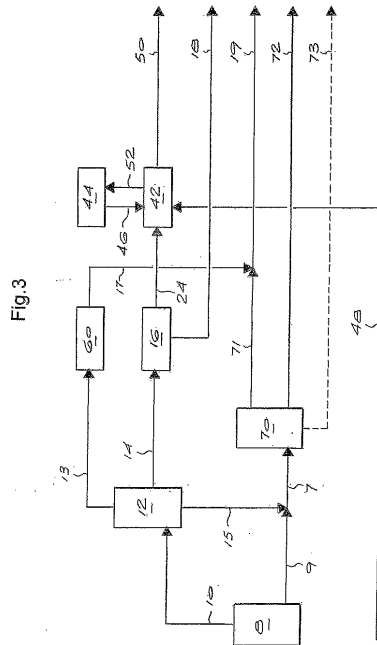


Fig.2

【 図 3 】



## 【 手続補正書 】

【 提出日 】平成17年5月6日(2005.5.6)

## 【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】明細書

【 補正対象項目名 】0 0 1 1

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 0 0 1 1 】

本発明の第一の態様においては、直鎖アルキルベンゼンの生成工程が提供され、当該工程はオレフィン、パラフィン及び酸素添加物を含む炭化水素濃縮物を低温のフィッシャー・トロプシュ反応から得るための以下の諸段階を含む。

- (a) 炭化水素濃縮物から所望の炭素数の化合物の分布を分画して、フィッシャー・トロプシュ反応の生成物である分画された炭化水素濃縮物の流れを形成する段階、
- (b) 段階(a)からの前記分画された炭化水素濃縮物の流れから、流れの中のオレフィン/パラフィン比を維持しながら都合よく酸素添加物を抽出して、フィッシャー・トロプシュ反応の生成物であるオレフィンと、パラフィンと、を含む流れを形成する段階、
- (c) フィッシャー・トロプシュ反応の生成物である段階(b)からの前記オレフィンと、パラフィンと、を含む流れと、段階(g)からの注入原料の流れと、を混合した混合の流れを形成する段階、
- (d) アルキル化反応器内の適当なアルキル化触媒の存在下、段階(c)からの流れと、ベンゼンと、の混合の流れの中で、オレフィンをアルキル化する段階、
- (e) アルキル化反応器から直鎖アルキルベンゼンを回収する段階、
- (f) アルキル化反応器から未反応のパラフィンを回収する段階、
- (g) 前記未反応のパラフィンを適当な脱水素触媒の存在下に脱水素して、オレフィンと、パラフィンと、を含む注入原料の流れを形成する段階、及び

(h) 前記オレフィンと、パラフィンと、を含む注入原料の流れを、段階(g)から段階(c)へ送る段階。

【手続補正2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

直鎖アルキルベンゼンの生成工程であって、低温フィッシャー-トロプシュ反応からのオレフィンと、パラフィンと、酸素添加物と、を含む炭化水素濃縮物を得る以下の諸段階を包含する工程。

(a) 炭化水素濃縮物から所望の炭素数の化合物の分布を分画して、フィッシャー-トロプシュ反応の生成物である分画された炭化水素濃縮物の流れを形成する段階、

(b) 段階(a)からの前記分画された炭化水素濃縮物の流れから、流れの中のオレフィン/パラフィン比を維持しながら都合よく酸素添加物を抽出して、フィッシャー-トロプシュ反応の生成物であるオレフィンと、パラフィンと、を含む流れを形成する段階、

(c) フィッシャー-トロプシュ反応の生成物である段階(b)からの前記オレフィンと、パラフィンと、を含む流れと、段階(g)からの注入原料の流れと、を混合した混合の流れを形成する段階、

(d) アルキル化反応器内の適当なアルキル化触媒の存在下、段階(c)からの流れと、ベンゼンと、の混合の流れの中で、オレフィンをアルキル化する段階、

(e) アルキル化反応器から直鎖アルキルベンゼンを回収する段階、

(f) アルキル化反応器から未反応のパラフィンを回収する段階、

(g) 前記未反応のパラフィンを適当な脱水素触媒の存在下に脱水素して、オレフィンと、パラフィンと、を含む注入原料の流れを形成する段階、及び

(h) 前記オレフィンと、パラフィンと、を含む注入原料の流れを、段階(g)から段階(c)へ送る段階。

【請求項2】

請求項1に記載の工程であって、前記抽出段階(b)において、パラフィンに対するオレフィンの比率が実質的に保持される工程。

【請求項3】

請求項1または2に記載の工程であって、低温フィッシャー-トロプシュ反応がスラリ-ベッド反応器内で160 から280 の温度でコバルト触媒の存在下に行われて、60質量%から80質量%のパラフィンと、10質量%から30質量%のオレフィンと、を含む炭化水素濃縮物を提供する工程。

【請求項4】

請求項3に記載の工程であって、前記フィッシャー-トロプシュ反応が210 から260 の温度で行われる工程。

【請求項5】

請求項1から4のいずれかに記載の工程であって、前記フィッシャー-トロプシュ反応がコバルト触媒の存在下に行われる工程。

【請求項6】

請求項3から5のいずれかに記載の工程であって、前記炭化水素濃縮物が25質量%以下のオレフィンを含む工程。

【請求項7】

請求項3から6に記載の工程であって、前記炭化水素濃縮物中のオレフィンが92%以上の直鎖性を有する工程。

【請求項8】

請求項7に記載の工程であって、前記炭化水素濃縮物中の前記オレフィンが95%以上

の直鎖性を有する工程。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれかに記載の工程であって、前記炭化水素濃縮物中のパラフィンが 92% 以上の直鎖性を有する工程。

【請求項 10】

請求項 1 から 9 のいずれか一つに記載の工程であって、前記炭化水素濃縮物が、段階 (a) において、 $C_8$  から  $C_{16}$  の範囲に分画される工程。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の工程であって、炭化水素濃縮生成物が、段階 (a) において、 $C_{10}$  から  $C_{13}$  の範囲に分画される工程。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の工程であって、分画された前記炭化水素生成物が、92% 以上の直鎖性を有するオレフィンを 10 質量% から 30 質量% 含む工程。

【請求項 13】

請求項 1 から 12 のいずれかに記載の工程であって、酸素添加物が、段階 (b) において、蒸留、脱水、或いは液体・液体抽出法によって抽出される工程。

【請求項 14】

請求項 13 に記載の工程であって、前記酸素添加物が液体・液体抽出法によって抽出される工程。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の工程であって、前記液体・液体抽出法に軽い溶媒が使用される工程。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の工程であって、前記軽い溶媒がメタノールと水との混合物である工程。

【請求項 17】

請求項 16 に記載の工程であって、前記酸素添加物の抽出工程は、メタノールと、水との混合物を溶媒として使用して抽出カラムで行われる液体・液体抽出の工程であり、前記液体・液体抽出からの抽出物は溶媒回収カラムに送られ、そのカラムからメタノールと、オレフィンと、パラフィンと、を含む上部生成物が前記抽出カラムに再循環されることにより、オレフィン、とパラフィンと、の全般的回収率を向上させる工程。

【請求項 18】

請求項 17 に記載の工程であって、前記溶媒回収カラムからの底部生成物が前記抽出カラムに再循環される工程。

【請求項 19】

請求項 16 から 18 のいずれかに記載の工程であって、前記溶媒は 3 質量% 以上の含水量を有する工程。

【請求項 20】

請求項 19 に記載の工程であって、前記溶媒は 5 質量% から 15 質量% の含水量を有する工程。

【請求項 21】

請求項 17 から 20 のいずれかに記載の工程であって、前記抽出カラムからの不溶解性成分は揮散カラムに送られ、そこから 90 質量% 以上のパラフィンと、オレフィンと、0.2 質量% 以下の前記酸素添加物と、を含む炭化水素の注入原料の流れが、底部生成物として出て行く工程。

【請求項 22】

請求項 21 に記載の工程であって、前記炭化水素の注入原料の流れが 0.02 質量% 以下の前記酸素添加物を含む工程。

【請求項 23】

請求項 1 から 22 のいずれかに記載の工程であって、抽出段階 (b) にわたって、前記

炭化水素注入原料の流れの中のオレフィンと、パラフィンと、の回収率が70%以上である工程。

【請求項24】

請求項23に記載の工程であって、前記炭化水素注入原料の流れの中の前記オレフィンと、前記パラフィンと、の回収率は80%以上である工程。

【請求項25】

請求項1から24のいずれかに記載の工程であって、分画された前記炭化水素の注入原料の流れ(a)のオレフィン/パラフィンの比が、抽出段階(b)全般にわたって実質的に保持されている工程。

【請求項26】

請求項1から25のいずれかに記載の工程であって、段階(g)における脱水素反応が10%から15%の転換率で行われる工程。

【請求項27】

請求項26に記載の工程であって、段階(b)からの分画された炭化水素濃縮物は10質量%から30質量%のオレフィン濃度を有し、段階(g)からの注入原料の流れは10質量%から15質量%のオレフィン濃度を有し、段階(c)における混合された流れは12.5質量%から22.5質量%のオレフィン濃度を有する工程。



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. IB2004/000653
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07C/10 C10G21/16 C07C2/70 C10G65/04 C10G65/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07C C10G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 392 109 B1 (O'REAR DENNIS J ET AL) 21 May 2002 (2002-05-21) the whole document	1-31
Y	WO 02/31085 A (SASOL TECHNOLOGY PTY LTD ; SCHOLTZ JACOB JOHANNES (ZA); WET JOHAN PETE) 18 April 2002 (2002-04-18) page 3, paragraph 3 - page 4, paragraph 4 claims 1-16	1-26
Y	DE 199 11 910 A (LINDE AG) 21 September 2000 (2000-09-21) column 1, line 1 - line 23 column 1, line 48 - line 59 column 3, line 8 - line 29 claim 1	1-26
----- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 2 November 2004		Date of mailing of the international search report 16. 11. 2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer O'Sullivan, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

IB2004/000653

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 686 317 A (QUANN RICHARD J ET AL) 11 August 1987 (1987-08-11) column 1, line 10 - line 17 table 2	1-14, 22-26
X	US 2002/115732 A1 (JONES CLIVE ET AL) 22 August 2002 (2002-08-22) paragraphs '0030! - '0038!	32-45
A	WO 00/14184 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 16 March 2000 (2000-03-16) the whole document	32-45
A	US 6 375 830 B1 (CLARK JANET R ET AL) 23 April 2002 (2002-04-23) the whole document	32-45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/IB2004/000653**Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
  
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/IB2004 /000653

**FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210**

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-31

A process for producing linear alkyl benzene, the fractionated hydrocarbon condensate product resulting therefrom and the linear alkyl benzene product formed therefrom.

---

2. claims: 32-45

A process for producing three hydrocarbon fractions from a hydrocarbon condensate and a wax fraction product stream from a Fischer-Tropsch reaction

---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

IB2004/000653

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date				
US 6392109	B1	21-05-2002	AU 2327001 A	30-08-2001			
			AU 4332301 A	12-09-2001			
			BR 0108768 A	03-12-2002			
			GB 2369124 A , B	22-05-2002			
			JP 2003525322 T	26-08-2003			
			NL 1017470 C2	18-02-2002			
			NL 1017470 A1	30-08-2001			
			WO 0164610 A1	07-09-2001			
			ZA 200101668 A	31-08-2001			
WO 0231085	A	18-04-2002	AU 9408101 A	22-04-2002			
			CN 1468292 T	14-01-2004			
			EP 1328608 A2	23-07-2003			
			WO 0231085 A2	18-04-2002			
			JP 2004511620 T	15-04-2004			
			US 2004044263 A1	04-03-2004			
DE 19911910	A	21-09-2000	DE 19911910 A1	21-09-2000			
			ZA 200001295 A	11-10-2000			
US 4686317	A	11-08-1987	ZA 8608851 A	27-07-1988			
US 2002115732	A1	22-08-2002	AU 1567402 A	22-08-2002			
			BR 0207339 A	06-07-2004			
			GB 2375770 A , B	27-11-2002			
			JP 2004528413 T	16-09-2004			
			NL 1020016 C2	15-11-2002			
			NL 1020016 A1	22-08-2002			
			WO 02066582 A1	29-08-2002			
			ZA 200201391 A	29-08-2002			
			WO 0014184	A	16-03-2000	US 6179994 B1	30-01-2001
AU 752602 B2	26-09-2002						
AU 5693899 A	27-03-2000						
BR 9913412 A	22-05-2001						
CA 2340627 A1	16-03-2000						
EP 1144552 A2	17-10-2001						
JP 2002527530 T	27-08-2002						
NO 20011000 A	04-05-2001						
WO 0014184 A2	16-03-2000						
US 6375830 B1	23-04-2002						
US 6375830	B1	23-04-2002				US 6179994 B1	30-01-2001
						AU 752602 B2	26-09-2002
						AU 5693899 A	27-03-2000
			BR 9913412 A	22-05-2001			
			CA 2340627 A1	16-03-2000			
			EP 1144552 A2	17-10-2001			
			JP 2002527530 T	27-08-2002			
			NO 20011000 A	04-05-2001			
			WO 0014184 A2	16-03-2000			

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
<b>C 0 7 C</b>	<b>9/15</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 C	9/15		
<b>C 0 7 C</b>	<b>9/22</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 C	9/22		

(31)優先権主張番号 2003/1938  
 (32)優先日 平成15年3月10日(2003.3.10)  
 (33)優先権主張国 南アフリカ(ZA)  
 (31)優先権主張番号 2003/2868  
 (32)優先日 平成15年4月11日(2003.4.11)  
 (33)優先権主張国 南アフリカ(ZA)  
 (31)優先権主張番号 60/462,180  
 (32)優先日 平成15年4月11日(2003.4.11)  
 (33)優先権主張国 米国(US)  
 (31)優先権主張番号 2003/6524  
 (32)優先日 平成15年8月21日(2003.8.21)  
 (33)優先権主張国 南アフリカ(ZA)  
 (31)優先権主張番号 60/496,816  
 (32)優先日 平成15年8月21日(2003.8.21)  
 (33)優先権主張国 米国(US)

(81)指定国 AP(BW, 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, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, 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, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, 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, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ジョアン ピーター デ ウェット  
 南アフリカ共和国 ヴァンダーベルパーク ベートーベン ストリート 6 5  
 (72)発明者 ミーケ アン デスメ  
 南アフリカ共和国 ウェルテヴレデンパーク サンドキアット アヴェニュー 4  
 (72)発明者 ウィルヘルミナ ジャンセン  
 南アフリカ共和国 ヴァンダーベルパーク デオ ボレント モーツアルト ストリート 1 4  
 (72)発明者 ポール ヤコブソン  
 南アフリカ共和国 サソルブルク サスレイ コート トゥーン ヴァン デア ヒーヴァー ス  
 トリート 1 4  
 (72)発明者 ルイス パブロ フィーデル ダンカート  
 南アフリカ共和国 ヴァールパーク ロンバード ストリート 2 0  
 Fターム(参考) 4H006 AA02 AC21 AC29 BA09 BA20 BA37 BA63 BA68 BC10