

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 10 月 9 日 (09.10.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/120769 A1

(51) 国際特許分類:

C10L 3/06 (2006.01)

C07C 7/20 (2006.01)

C07C 5/00 (2006.01)

C07C 9/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2008/056246

(22) 国際出願日:

2008 年 3 月 28 日 (28.03.2008)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2007-093975 2007 年 3 月 30 日 (30.03.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井造船株式会社 (MITSUI ENGINEERING & SHIPBUILDING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048439 東京都中央区築地 5 丁目 6 番 4 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 正浩 (TAKAHASHI, Masahiro) [JP/JP]; 〒2908601 千葉県市原市八幡海岸通 1 番地 三井造船株式会社 千葉事業所内

Chiba (JP). 堀口 清司 (HORIGUCHI, Kiyoshi) [JP/JP]; 〒2908601 千葉県市原市八幡海岸通 1 番地 三井造船株式会社 千葉事業所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 小川 信一, 外 (OGAWA, Shin-ichi et al.); 〒1040045 東京都中央区築地 1 丁目 4 番 5 号 第 3 7 興和ビル 小川・野口・斎下特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

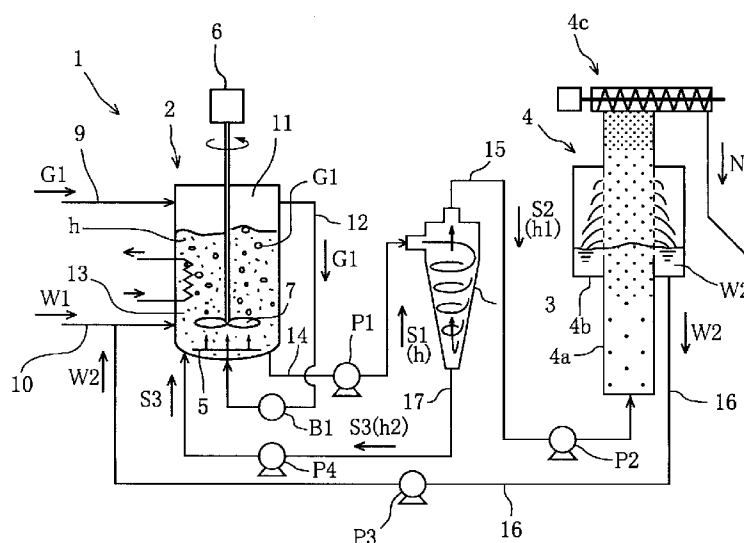
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING NATURAL GAS HYDRATE AND APPARATUS THEREFOR

(54) 発明の名称: 天然ガスハイドレートの製造方法及びその装置

[図1]



(57) Abstract: A process for producing a crystal of natural gas hydrate excelling in dehydration easiness; and an apparatus therefor. A crystal of natural gas hydrate formed by a reactor maintained at given pressure and temperature is separated by means of a liquid cyclone into a crystal of crude grain and a crystal of fine grain, and the crystal of fine grain is retreated by the above reactor.

(57) 要約: 脱水性に優れる天然ガスハイドレートの結晶体の製造方法及びその装置を提供する。 所定の圧力と温度とに保持された反応器で生成された天然ガスハイドレートの結晶体を、液体サイクロンによって粗粒の結晶体と微粒の結晶体とに分離し、微粒の結晶体を前記反応器で再処理する。

WO 2008/120769 A1



IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

天然ガスハイドレートの製造方法及びその装置

技術分野

- [0001] 本発明は、天然ガスハイドレートの製造方法及びその装置、より詳しくは、メタン等の原料ガスを原料水と反応させて天然ガスハイドレートを生成するガスハイドレートの製造方法及びその装置に関するものである。

背景技術

- [0002] 近年、クリーンなエネルギー源として、天然ガスなどのメタンを主成分とするガスが注目されている。そして、このような天然ガスの輸送や貯蔵のためにこれを液化した液化天然ガス(以下、LNG)とすることが行われている。しかしながら、このLNGによるガスの輸送及び貯蔵には、極低温状態を保つ必要があるため、生成装置はもちろんのこと輸送装置や貯蔵装置が高価なものになっている。
- [0003] かかることから、天然ガスと水とを反応させて天然ガスハイドレート(以下、単にガスハイドレートという)を製造し、このガスハイドレートを輸送又は貯蔵することが検討されている。このガスハイドレートは、その分解が抑制される温度(マイナス20～マイナス10℃)に保持するだけで、大気圧下で安定的に貯蔵できる特徴を有しており、LNGのように極低温に保持する必要がなく、しかも、ガスタンクのような大型の貯蔵設備が不要であるなどの保存上の利点がある。
- [0004] そして、大別して二つのガスハイドレートの製造方法が提案されている。例えば、温度が1～10℃、圧力が3～10MPaの中から選択された所定の温度と圧力に保持された反応器内に原料水を導入しておき、その原料水中に原料ガス(天然ガス)を吹き込みながら攪拌する方法(気液攪拌方式:例えば、特許文献1)と、所定の温度と圧力に保持されている反応器内に原料ガスを導入しておき、この原料ガス中に原料水を噴霧する方法(水スプレー方式:例えば、特許文献2)の二つである。

特許文献1:特開2000-302701号公報

特許文献2:特開2000-264852号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、前記した気液攪拌方式やスプレー方式によりガスハイドレートを製造する場合、ほぼ期待されるガスハイドレートを生成することができるものの、この生成されたガスハイドレートは、針状の結晶と板状の結晶よりなる結晶体であり、粗粒のものと微粒のものが混在する状態となっている。

[0006] 微粒なガスハイドレートは、単位重量当たりの比表面積が大きく分解し易いため、その長期に亘る貯蔵や輸送にとっては粒径を大きくすることが好ましい。加えて、ガスハイドレートは、未反応水中に結晶が存在する所謂スラリーとして反応器から排出され、このスラリーを脱水塔に導入して未反応水と結晶体のガスハイドレートとを分離することが行われているが、微粒な結晶体同士の間隙に未反応水が入り込んでおり、脱水効率の観点からも粒径を大きくすることが望まれている。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は前記したような従来の問題点を解決するためになされたものであって、本発明に係るガスハイドレートの製造方法は、

1) 所定の圧力と温度を保持した反応器内に原料ガスと原料水とを導入し、該原料ガスと原料水とを接触させて結晶体の天然ガスハイドレートを含有する第1のスラリーS1を生成する第1の工程と、前記第1のスラリーS1を分離器に導入して粗粒の結晶体の天然ガスハイドレートを含有する第2のスラリーS2と微粒の結晶体の天然ガスハイドレートを含有する第3のスラリーS3とを生成する第2の工程と、前記第3のスラリーS3を前記反応器に導入する第3の工程とよりなることを特徴とする。

2) 所定の圧力と温度を保持した反応器内に原料ガスと原料水とを導入し、該原料ガスと原料水とを接触させて結晶体の天然ガスハイドレートを含有する第1のスラリーS1を生成する第1の工程と、前記第1のスラリーS1を分離器に導入して粗粒の結晶体の天然ガスハイドレートを含有する第2のスラリーS2と微粒の結晶体の天然ガスハイドレートを含有する第3のスラリーS3とを生成する第2の工程と、前記第3のスラリーS3に含まれる微粒の結晶体の天然ガスハイドレートの少なくとも一部を原料ガスと原料水とに分解して前記反応器に導入する第3の工程とよりなることを特徴とする。

3) 所定の圧力と温度を保持した第1の反応器内に原料ガスと原料水とを導入し、該

原料ガスと原料水とを接触させて結晶体の天然ガスハイドレートを含有する第1のスラリーS1を生成する第1の工程と、前記第1のスラリーS1を分離器に導入して粗粒の結晶体の天然ガスハイドレートを含有する第2のスラリーS2と微粒の結晶体の天然ガスハイドレートを含有する第3のスラリーS3とを生成する第2の工程と、前記第3のスラリーS3を原料ガスが導入される第2の反応器に導入して微粒の結晶体の天然ガスハイドレートの粒径を増大させて粗粒の結晶体を含有する第4のスラリーS4を生成する第3の工程とよりなることを特徴とする。

4) 第3のスラリーS3を加熱または減圧して微粒の結晶体の天然ガスハイドレートの少なくとも一部を原料ガスと原料水とに分解することを特徴とする。

[0008] 更に、本発明に係るガスハイドレートの製造装置は、

5) 所定の圧力と温度を保持した本体内に原料ガスと原料水とを導入して結晶体の天然ガスハイドレートを含有する第1のスラリーS1を生成する反応器と、前記第1のスラリーS1を導入して粗粒の結晶体の天然ガスハイドレートを含有する第2のスラリーS2と微粒の結晶体の天然ガスハイドレートを含有する第3のスラリーS3とに分離する分離器とよりなり、前記第3のスラリーS3と前記未反応水とを前記反応器に導入することを特徴とする。

6) 所定の圧力と温度を保持した本体内に原料ガスと原料水とを導入して結晶体の天然ガスハイドレートを含有する第1のスラリーS1を生成する反応器と、前記第1のスラリーS1を導入して粗粒の結晶体の天然ガスハイドレートを含有する第2のスラリーS2と微粒の結晶体の天然ガスハイドレートを含有する第3のスラリーS3とを生成する分離器と、前記第3のスラリーS3に含まれる微粒の結晶体の天然ガスハイドレートの少なくとも一部を原料ガスと原料水とに分解する分解手段とよりなり、前記分解手段により生成した原料ガスと原料水と前記未反応水とを前記反応器に導入するように構成したことを特徴とする。

7) 所定の圧力と温度を保持した本体内に原料ガスと原料水とを導入し結晶体の天然ガスハイドレートを含有する第1のスラリーS1を生成する第1の反応器と、前記第1のスラリーS1を粗粒の結晶体の天然ガスハイドレートを含有する第2のスラリーS2と微粒の結晶体の天然ガスハイドレートを含有する第3のスラリーS3とに分離する分離

器と、前記第3のスラリーS3を導入して微粒の結晶体の天然ガスハイドレートを成長させて粗粒の結晶体の天然ガスハイドレートを含有する第4のスラリーS4とする第2の反応器とよりなり、前記未反応水を前記第1の反応器に導入するように構成したことを特徴とする。

8) 第3のスラリーS3に含まれる微粒の結晶体の天然ガスハイドレートの少なくとも一部を原料ガスと原料水とに分解する分解手段が、加熱装置または減圧装置の何れか一方で構成されていることを特徴とする。

発明の効果

[0009] 本発明に係るガスハイドレートの製造方法及び装置によれば、微細な結晶体のガスハイドレートを第1の工程に戻すと共に、粗粒の結晶体のガスハイドレートを含有する第2のスラリーS2を次工程、例えば脱水工程や造粒工程などに移送することができるようになる。すなわち、微細な結晶体のガスハイドレートは生成工程である第1工程に還流されて粗粒の結晶体となり、この粗粒の結晶体のガスハイドレートを含有する第2スラリーのみが常時安定的に次工程側に供給されることとなる。従って、ガスハイドレートの結晶体と未反応水とを分離しやすくなり、次工程における取り扱い性が向上すると共に、結晶体が大きく成長しているのでガスハイドレートの物理的安定性が向上する。よって、貯蔵・輸送に適したガスハイドレートを提供することができるのである。

[0010] また、反応器内で生成されるガスハイドレートは、針状結晶と板状結晶とからなる結晶体であり、その内、針状結晶は壊れやすいことが知られている。そのため、板状結晶をできるだけ多く形成させることが良い。しかしながら第3のスラリーS3中に含まれる微粒の結晶体のガスハイドレートは、針状結晶が多い。このようなガスハイドレートは、反応器内で再び針状のまま成長する。したがって、この第3のスラリーS3中に存在する微粒の結晶体のガスハイドレード、具体的には、針状結晶のガスハイドレートを原料ガスと原料水とに分解してこれらを反応器内に導入することにより製造されるガスハイドレートの性状を向上させることができるのである。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は本発明による第1の天然ガスハイドレートの製造方法を実施するための装

置の概略図である。

[図2]図2は本発明による第2の天然ガスハイドレートの製造方法を実施するための装置の概略図である。

[図3]図3は本発明による第3の天然ガスハイドレートの製造方法を実施するための装置の概略図である。

符号の説明

- [0012] P1, P2, P3, P4, P5 ポンプ
 B1, B2 ブロワ
 h ガスハイドレート
 h1 粗粒の結晶体のガスハイドレート
 h2 微粒の結晶体のガスハイドレート
 S1 第1のスラリー
 S2 第2のスラリー
 S3 第3のスラリー
 S4 第4のスラリー
 1 ガスハイドレート製造装置
 2 反応器
 3 分離器
 4 脱水塔
 5 ガス噴出管
 6 駆動機
 7 攪拌翼
 9 ガス供給ライン
 10 水供給ライン
 11 ガス層
 12、25 ガスライン
 13 水層
 14、15、24、26 スラリーライン

- 16、21 水戻しライン
- 17 スラリー戻しライン
- 18 加熱器
- 19 気液分離器
- 20 ガス戻しライン
- 22 第1の反応器
- 23 第2の反応器

発明を実施するための最良の形態

[0013] 以下、図1～図3に基づき本発明によるガスハイドレートの製造方法及びその装置の実施態様を説明する。

実施例 1

[0014] 図1は、本発明による第1のガスハイドレートの製造方法を実施するための装置の概略図であって、このガスハイドレート製造装置1は、反応器2と分離器3と脱水塔4とで構成されている。詳述すれば、反応器2の内側の下部にはガス噴出管5と駆動機6によって回転する攪拌翼7とが設けられるとともにその底部には、第1のスラリーS1のスラリーライン14が設けられている。

[0015] このように構成された反応器2内は、所定の圧力と温度、例えば、圧力が3～10MPa、温度が1～10℃内で選定された圧力と温度、が保持されており、この反応器2内にガス供給ライン9からメタン等の原料ガスG1と水供給ライン10から原料水W1とが供給されるようになっている。

[0016] そして、原料ガスG1は、反応器2の上部のガス層11からガスライン12とブロワB1とを介して反応器2の底部に配置されたガス噴出管5に供給され、このガス噴出管5から水層13中に供給される。そして、この原料ガスG1と原料水W1とは攪拌翼7により攪拌されながら反応して結晶体のガスハイドレートhが生成する。この結晶体のガスハイドレートhは、その形状が針状結晶と板状結晶とが混在している。

[0017] このようにして生成した結晶体のガスハイドレートhは、原料水W1のうちの未反応水に浮遊する第1のスラリーS1を形成し、この第1のスラリーS1がスラリーライン14とポンプP1を介して分離器3に導入される。分離器3は、例えば液体サイクロンが用いら

れ、この分離器3に導入された第1のスラリーS1は、粗粒の結晶体のガスハイドレートh1を含有する第2のスラリーS2と、微粒の結晶体のガスハイドレートh2を含有する第3のスラリーS3とに分離される。

[0018] そして、第2のスラリーS2はスラリーライン15とポンプP2を介して脱水塔4に導入され、ここで粗粒の結晶体のガスハイドレートh1と未反応水W2とに分離され、粉末状のガスハイドレートNとなり、この脱水塔4から後流側の成形装置(図示せず)等へ供給される。未反応水W2は、水戻しライン16とポンプP3を介して反応器2内に導入される。

[0019] 一方、分離器3で分離された第3のスラリーS3は、スラリー戻しライン17とポンプP4を介して反応器2内に導入され、ここで微粒の結晶体のガスハイドレートh2は再度原料ガスG1と原料水W1との反応によりその粒径は増大し、第1のスラリーS1に混合されて分離器3に導入されるのである。

[0020] すなわち、本発明により、分離器3により微粒の結晶体のガスハイドレートを再処理し、結晶体の粒径を増大させることができるのである。

[0021] したがって、脱水塔4には粗粒の結晶体のガスハイドレートh1を含有する第2のスラリーS2のみが供給されるためここでの脱水の効率を向上させることができるばかりでなく、この脱水塔4から取り出される結晶体のガスハイドレートNは、粗粒であるためその化学的安定性が向上する。

実施例 2

[0022] 図2は、本発明による第2のガスハイドレートの製造方法を実施するための装置の概略図であって、この図2において図1と同一符号は同一名称を示す。

[0023] この図2において、18は、スラリー戻しライン17に設けられた加熱装置としての加熱器で、19は、気液分離器であって、加熱器18は、第3のスラリーS3中に浮遊する微粒の結晶体のガスハイドレートh2の少なくとも一部を原料ガスG2と原料水W3とに分解するための分解手段として機能するものである。

[0024] すなわち、この第3のスラリーS3中に浮遊する微粒の結晶体のガスハイドレートh2は、針状結晶が壊れたものが多い。このような針状結晶は、反応器2内に導入するとこの針状結晶として成長し粒径が増大する。しかしながら、この粗粒の針状結晶のガ

スハイドレートは、表面積が大であるためより壊れやすくそのため後流側の分離装置等において微粒の結晶体となってガスハイドレートの性状を損なう恐れがある。

[0025] そのため、このような第3のスラリーS3中に浮遊する微粒の結晶体のガスハイドレートを原料ガスG2と原料水W3とに分解し、この原料ガスG2と原料水W3とを気液分離器19により分離し、原料ガスG2は、ガス戻しライン20とガスライン12とを経て、また原料水W3は水戻しライン21、16を経てそれぞれ反応器2内に導入するようになって

[0026] この第3のスラリーS3中には針状結晶と板状結晶とが浮遊しているが、分解手段による分解速度は針状結晶の方が板状結晶よりも早いので、ガスハイドレートの結晶として好ましくない針状結晶が先に分解され、そして、板状結晶の含有量が相対的に高まったスラリーが反応器2に導入される。従って、板状結晶を種として増粒することとなり性状の良いガスハイドレートを製造することができる。

[0027] 本実施例では、微粒の結晶体のガスハイドレートh2を分解するための分解手段として、加熱器18を用いたが、この分解手段としては、たとえば、スラリー戻しライン17内の圧力を減圧する手段を用いても良い。

実施例 3

[0028] 図3は、本発明による第3のガスハイドレートS3の製造方法を実施するための装置の概略図であって、この図3において図1及び図2と同一符号は同一名称を示す。この図3において、ガスハイドレート製造装置1は、第1の反応器22と分離器3と、第2の反応器23と脱水塔4とにより構成されている。

[0029] 第1の反応器22内では、前記実施例の反応器2と同様にして第1のスラリーS1が生成され、この第1のスラリーS1は、分離器3において粗粒の結晶体のガスハイドレートh1を含有する第2のスラリーS2と微粒の結晶体のガスハイドレートh2を含有する第3のスラリーS3とに分離され、第2のスラリーS2は、スラリーライン15とポンプP2を介して脱水塔4に供給される。

[0030] そして、第3のスラリーS3は、スラリーライン24とポンプP3を介して第2の反応器23に導入される。この第2の反応器23には原料ガスG1がガスライン25から供給されこの原料ガスG1と第3のスラリーS3内に浮遊する微粒の結晶体のガスハイドレートh2

が接触して、その結晶体を成長させる。すなわち増粒して粗粒の結晶体のガスハイドレートh3を含有する第4のスラリーS4を生成する。そして、この第4のスラリーS4は、スラリーライン26とポンプP4を介して脱水塔4に導入され第2のスラリーS2とともにここで脱水される。

[0031] したがって、脱水塔4に導入されるスラリーは、粗粒の結晶体のガスハイドレートh1, h3を含有するスラリーS2, S4のみであるため脱水率を向上させることができるばかりでなく脱水塔4から取り出されるガスハイドレートの性状を向上させることができる。

[0032] なお、第2の反応器23内には、攪拌翼7aを設けてもよいが、好ましくは微粒の結晶体のガスハイドレートが液面近傍に存在するように操作するのが良い。すなわち、微粒の結晶体のガスハイドレートが原料ガスG1と原料水W1が存在する部位に置くことによりその粒径を早期に増大させることができる。

[0033] 本実施例及び前記実施例1, 2においては、第1のスラリーS1を気液攪拌方式で生成する場合について説明したが、もちろんこの第1のスラリーS1は、スプレー方式で生成してもよい。

[0034] また、前記実施例1乃至3においては粗粒の結晶体のガスハイドレートを含むスラリーS2を脱水処理しているが、これに限定されるものではない。例えば、液体サイクロン3で分離された粗粒の結晶体のガスハイドレートS2を、さらに別のガスハイドレート生成器に導入し、大粒に成長させてもよい。これにより、一層耐分解性が向上するので、製品たるガスハイドレートペレット等の品質が向上する。

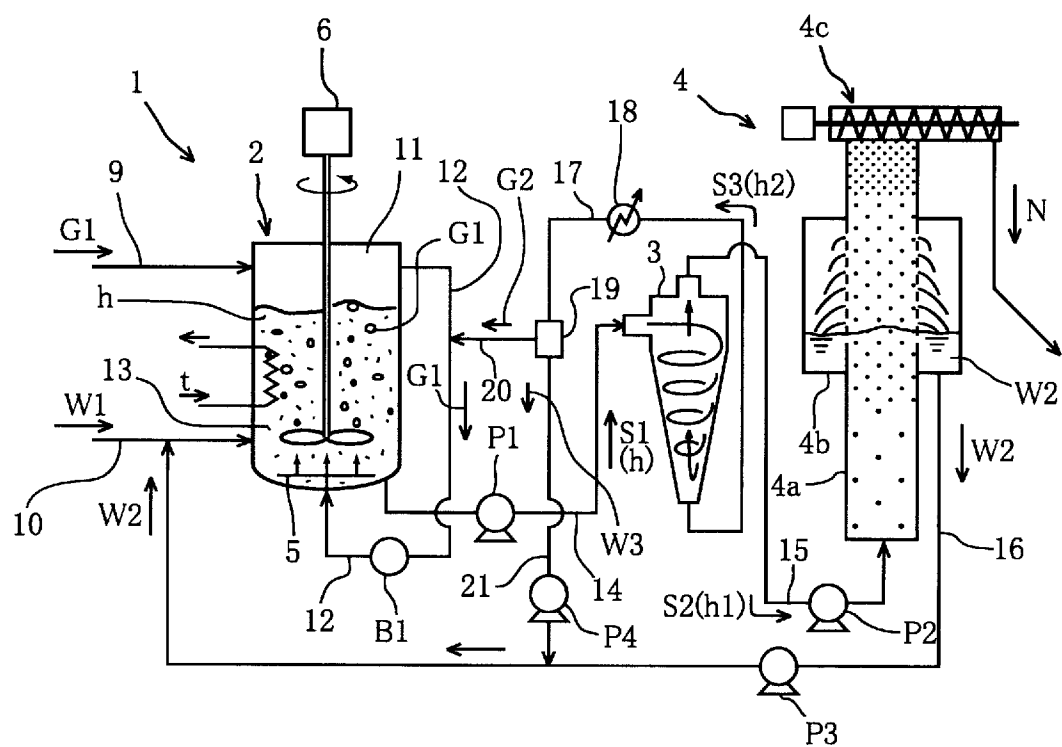
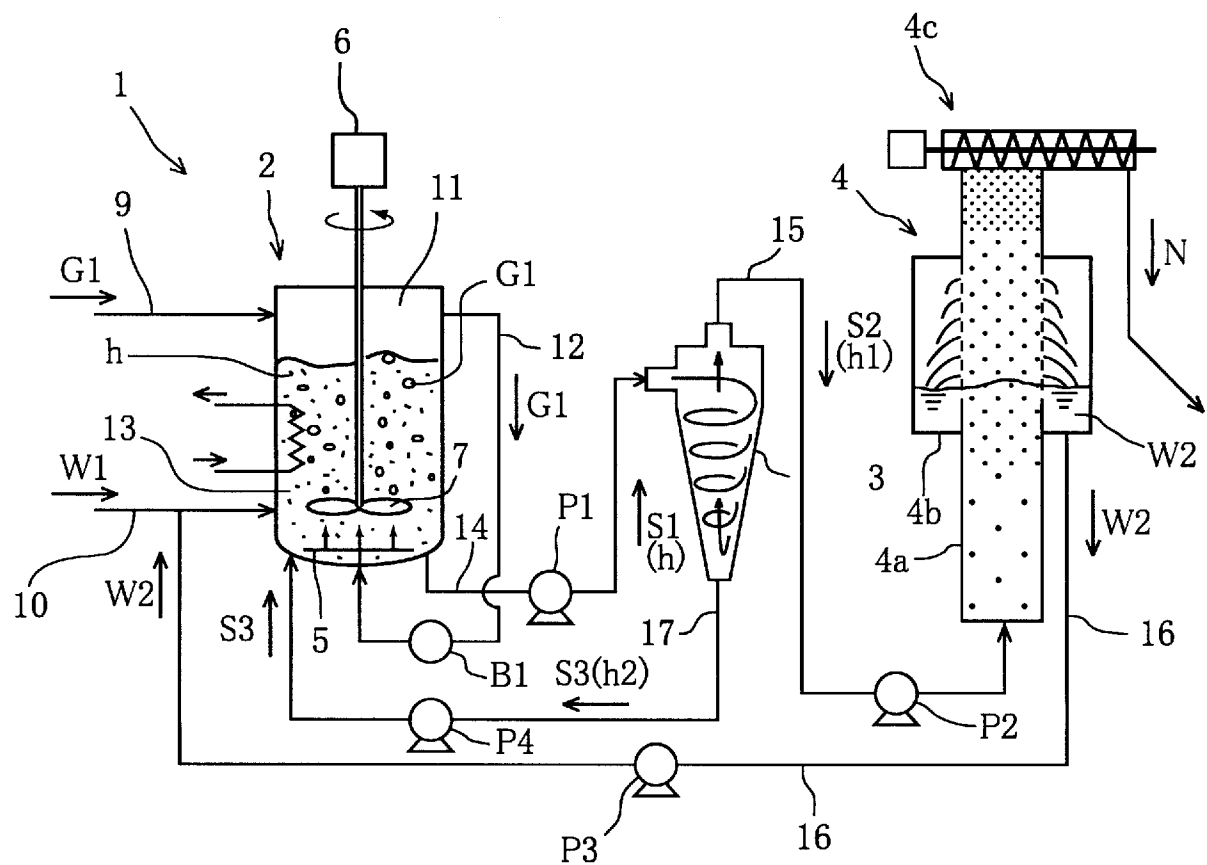
請求の範囲

- [1] 所定の圧力と温度を保持した反応器内に原料ガスと原料水とを導入し、該原料ガスと原料水とを接触させて結晶体のガスハイドレートを含有する第1のスラリー(S1)を生成する第1の工程と、
- 前記第1のスラリー(S1)を分離器に導入して粗粒の結晶体のガスハイドレートを含有する第2のスラリー(S2)と微粒の結晶体のガスハイドレートを含有する第3のスラリー(S3)とを生成する第2の工程と、
- 前記第3のスラリー(S3)を前記反応器に導入する第3の工程とよりなることを特徴とするガスハイドレートの製造方法。
- [2] 所定の圧力と温度を保持した反応器内に原料ガスと原料水とを導入し、該原料ガスと原料水とを接触させて結晶体のガスハイドレートを含有する第1のスラリー(S1)を生成する第1の工程と、
- 前記第1のスラリー(S1)を分離器に導入して粗粒の結晶体のガスハイドレートを含有する第2のスラリー(S2)と微粒の結晶体のガスハイドレートを含有する第3のスラリー(S3)とを生成する第2の工程と、
- 前記第3のスラリー(S3)に含まれる微粒の結晶体のガスハイドレートの少なくとも一部を原料ガスと原料水とに分解して前記反応器に導入する第3の工程とよりなることを特徴とするガスハイドレートの製造方法。
- [3] 所定の圧力と温度を保持した第1の反応器内に原料ガスと原料水とを導入し、該原料ガスと原料水とを接触させて結晶体のガスハイドレートを含有する第1のスラリー(S1)を生成する第1の工程と、
- 前記第1のスラリー(S1)を分離器に導入して粗粒の結晶体のガスハイドレートを含有する第2のスラリー(S2)と微粒の結晶体のガスハイドレートを含有する第3のスラリー(S3)とを生成する第2の工程と、
- 前記第3のスラリー(S3)を原料ガスが導入される第2の反応器に導入して微粒の結晶体のガスハイドレートの粒径を増大させて粗粒の結晶体を含有する第4のスラリー(S4)を生成する第3の工程とよりなることを特徴とするガスハイドレートの製造方法。

- [4] 第3のスラリー(S3)を加熱または減圧して微粒の結晶体のガスハイドレートの少なくとも一部を原料ガスと原料水とに分解することを特徴とする請求項2に記載のガスハイドレートの製造方法。
- [5] 所定の圧力と温度を保持した本体内に原料ガスと原料水とを導入して結晶体のガスハイドレートを含む第1のスラリー(S1)を生成する反応器と、
前記第1のスラリー(S1)を導入して粗粒の結晶体のガスハイドレートを含む第2のスラリー(S2)と微粒の結晶体のガスハイドレートを含む第3のスラリー(S3)とに分離する分離器とよりなり、
前記第3のスラリー(S3)と前記未反応水とを前記反応器に導入することを特徴とするガスハイドレートの製造装置。
- [6] 所定の圧力と温度を保持した本体内に原料ガスと原料水とを導入して結晶体のガスハイドレートを含む第1のスラリー(S1)を生成する反応器と、
前記第1のスラリー(S1)を導入して粗粒の結晶体のガスハイドレートを含む第2のスラリー(S2)と微粒の結晶体のガスハイドレートを含む第3のスラリー(S3)とを生成する分離器と、
前記第3のスラリー(S3)に含まれる微粒の結晶体のガスハイドレートの少なくとも一部を原料ガスと原料水とに分解する分解手段とよりなり、
前記分解手段により生成した原料ガスと原料水と前記未反応水とを前記反応器に導入することを特徴とするガスハイドレートの製造装置。
- [7] 所定の圧力と温度を保持した本体内に原料ガスと原料水とを導入し結晶体のガスハイドレートを含む第1のスラリー(S1)を生成する第1の反応器と、
前記第1のスラリー(S1)を粗粒の結晶体のガスハイドレートを含む第2のスラリー(S2)と微粒の結晶体のガスハイドレートを含む第3のスラリー(S3)とに分離する分離器と、
前記第3のスラリー(S3)を導入して微粒の結晶体のガスハイドレートを成長させて粗粒の結晶体のガスハイドレートを含む第4のスラリー(S4)とする第2の反応器とよりなり、
前記未反応水を前記第1の反応器に導入することを特徴とするガスハイドレートの

製造装置。

- [8] 第3のスラリー(S3)に含まれる微粒の結晶体のガスハイドレートของ少なくとも一部を原料ガスと原料水とに分解する分解手段が、加熱装置または減圧装置の何れか一方で構成されてなる請求項6記載のガスハイドレートの製造装置。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/056246

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10L3/06(2006.01)i, C07C5/00(2006.01)i, C07C7/20(2006.01)i, C07C9/04(2006.01)i

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)

C10L3/06, C07C5/00, C07C7/20, C07C9/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-055677 A (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.), 26 February, 2003 (26.02.03), (Family: none)	1-8
A	JP 2000-302702 A (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.), 31 October, 2000 (31.10.00), (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 May, 2008 (12.05.08)

Date of mailing of the international search report
20 May, 2008 (20.05.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C10L3/06(2006.01)i, C07C5/00(2006.01)i, C07C7/20(2006.01)i, C07C9/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C10L3/06, C07C5/00, C07C7/20, C07C9/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-055677 A (三井造船株式会社) 2003. 02. 26 (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 2000-302702 A (三井造船株式会社) 2000. 10. 31 (ファミリーなし)	1 - 8

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 2 . 0 5 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 5 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中野 孝一

4 V

9 1 5 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3