

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/156890 A1

- (51) 国際特許分類:
C10G 2/00 (2006.01) B03B 5/64 (2006.01)
B01J 8/22 (2006.01) B03C 1/00 (2006.01)
B03B 5/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/057553
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 19 日(19.03.2014)
- (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 2013-065192 2013 年 3 月 26 日(26.03.2013) JP
- (71) 出願人: 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (JAPAN OIL, GAS AND METALS NATIONAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目 1 0 番 1 号 Tokyo (JP). 国際石油開発帝石株式会社 (INPEX CORPORATION) [JP/JP]; 〒1076332 東京都港区赤坂五丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP). J X 日鉱日石エネルギー株式会社 (JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目

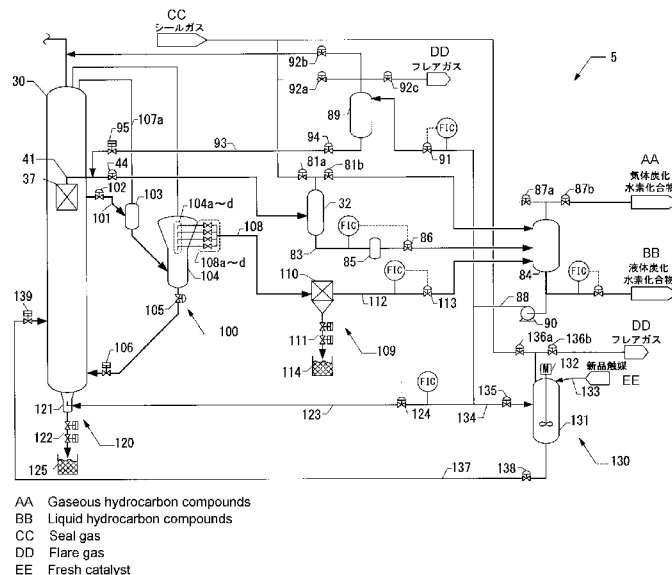
6 番 3 号 Tokyo (JP). 石油資源開発株式会社 (JAPAN PETROLEUM EXPLORATION CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目 7 番 1 2 号 Tokyo (JP). コスモ石油株式会社 (COSMO OIL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058528 東京都港区芝浦 1-1-1 Tokyo (JP). 新日鉄住金エンジニアリング株式会社 (NIPPON STEEL & SUMIKIN ENGINEERING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418604 東京都品川区大崎一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者: 村田 篤 (MURATA Atsushi); 〒1418604 東京都品川区大崎一丁目 5 番 1 号 大崎センタービル 新日鉄住金エンジニアリング株式会社内 Tokyo (JP). 山田 栄一 (YAMADA Eiichi); 〒1418604 東京都品川区大崎一丁目 5 番 1 号 大崎センタービル 新日鉄住金エンジニアリング株式会社内 Tokyo (JP). 村橋 一毅 (MURAHASHI Kazuki); 〒1418604 東京都品川区大崎一丁目 5 番 1 号 大崎センタービル 新日鉄住金エンジニアリング株式会社内 Tokyo (JP). 加藤 譲 (KATO Yuzuru); 〒1418604 東京都品川区大崎一丁目 5 番 1 号 大崎センタービル 新日鉄住金エンジニアリング株式会社内 Tokyo (JP). 大西 康博 (ON-

[続葉有]

(54) Title: HYDROCARBON SYNTHESIS APPARATUS

(54) 発明の名称: 炭化水素合成反応装置



(57) Abstract: This hydrocarbon synthesis apparatus is provided with: a reactor for bringing a syngas which comprises carbon monoxide gas and hydrogen gas as main components into contact with a slurry obtained by suspending a solid catalyst in a liquid hydrocarbon compound, and thus synthesizing liquid hydrocarbon compounds by a Fischer-Tropsch process; a filter which is provided in the reactor and which separates the liquid hydrocarbon compounds from the catalyst; and a pulverized catalyst particles discharging means for discharging pulverized catalyst particles to the outside of the reactor, said pulverized catalyst particles being formed by pulverization of the solid catalyst contained in the slurry.

(57) 要約: この炭化水素合成反応装置は、一酸化炭素ガス及び水素ガスを主成分とする合成ガスを、液体炭化水素化合物中に固体触媒を懸濁させてなるスラリーに接触させてフィッシャー・トロプッシュ反応により液体炭化水素化合物を合成する反応容器と、前記反応容器内に設けられ、前記触媒から前記液体炭化水素化合物を分離させるフィルタと、前記スラリー中の前記固体触媒のうち粉化した触媒粒子を前記反応容器の外部へ排出させる粉化触媒粒子排出手段を備える。



WO 2014/156890 A1



ISHI Yasuhiro); 〒1810015 東京都三鷹市大沢 2 - 2 1 - 2 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG,

SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：炭化水素合成反応装置

技術分野

[0001] 本発明は炭化水素合成反応装置に関する。

本願は、2013年3月26日に、日本に出願された特願2013-065192号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、天然ガスから液体燃料を合成するための方法の一つとして、天然ガスを改質して一酸化炭素ガス(CO)と水素ガス(H₂)とを主成分とする合成ガスを生成し、この合成ガスを原料ガスとしてフィッシャー・トロプシュ合成反応(以下、「FT合成反応」という。)により触媒を用いて炭化水素を合成し、さらにこの炭化水素を水素化・精製することで、ナフサ(粗ガソリン)、灯油、軽油、ワックス等の液体燃料製品を製造するGTL(Gas To Liquids: 液体燃料合成)技術が開発されている。

[0003] このGTL技術に用いられる炭化水素合成反応装置では、媒体液(例えば、液体炭化水素化合物など)中に固体の触媒粒子(例えば、コバルト触媒など)を懸濁させてなるスラリーが収容された反応容器の内部で、合成ガス中の一酸化炭素ガスと水素ガスをFT合成反応させることで炭化水素を合成する。

[0004] この種の炭化水素合成反応装置では、FT合成反応により生成した液体炭化水素化合物を反応容器の外部へ払い出すため、反応容器内に設置したフィルタによって液体炭化水素化合物と触媒粒子を分離し、分離した液体炭化水素化合物を反応容器外へ払い出している(例えば、下記特許文献1参照)。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特再表2010-038396号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] この種の炭化水素合成反応装置では、合成ガスを反応容器内部に供給し、反応容器内でスラリーを攪拌しながら合成ガスと反応させる。反応容器内では触媒粒子を出来るだけ均一に分散させることが肝要であるが、反応容器内部に供給すべき合成ガスの流量には制限があるため、触媒粒子の粒径が大きすぎると、触媒粒子の沈降速度が大きくなり過ぎてしまい、合成ガスとの反応が十分になされない場合がある。一方、合成された液体炭化水素化合物を、触媒粒子と分けて回収するという観点から、粒子径は小さすぎてはいけない。その結果、例えば、通常の液と固体の比重差の場合、触媒粒子径は、100ミクロンオーダーの一定範囲に制約される。
- [0007] こうした触媒粒子は、スラリーの攪拌流動によって分散されると共に、機器や他粒子との衝突、摩耗によって、時間と共に大なり小なりの割れや粉化が生じる。その結果、初期の触媒粒子径の範囲を下回る微小な触媒粒子が発生する。
- [0008] そして、長期間の運転によって反応容器内の微小な触媒粒子の量が著しく増加した場合、上流側のフィルタ濾過面に形成するケーキ層が緻密化して、濾過差圧（フィルタの上流側と下流側との差圧）が上昇し、反応生成量に見合った液体炭化水素化合物の回収が困難となるおそれがあった。
- [0009] しかも、微小な触媒粒子の径とフィルタメッシュの目開きとの関係が一定の条件を満たすとフィルタは目詰まりし、逆洗による再生が困難となるおそれもある。反応容器内に設置したフィルタは、運転中に取り外して触媒粒子等の閉塞物を洗浄除去するようなメンテナンスを行うことができず、濾過差圧が設計上の数値を上回ったりフィルタが目詰まりを起こしたりすると、運転継続が困難になるおそれがあった。
- [0010] さらに、粉化した触媒粒子は沈降速度が小さく、反応容器出口から流出するオフガスの気流に随伴し、上部ガス系に飛散流出してしまうおそれもあった。
- [0011] また、固体触媒は、一般に、還元金属を活性元素としており、反応生成物

などの酸素や水の存在により、活性元素が酸化して酸化物になると、重量増を招くと共に活性を失う。さらに、酸化過程で粒子同士が結合して塊状化することもある。

[0012] このような酸化や塊状化した触媒は、粒子重量の増加や粒子径が大きくなる事により、沈降しやすくなる。このような粒子が反応容器内に蓄積すると、重い粒子ほど沈み易くなるために触媒の不均一分散という流動不良を生じるおそれがあった。

[0013] 以上のような課題に起因して、反応容器内の触媒量の減少や触媒活性の劣化によって、液体炭化水素化合物の生産性が低下していく恐れがあった。

[0014] 本発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、反応容器内部のフィルタが粉化した微小な触媒粒子の付着によって閉塞するのを防止し、これによって液体炭化水素化合物を反応容器の外部へ安定して払い出すことができる炭化水素合成反応装置を提供することにある。さらに、スラリー中を沈降しやすい塊状化した触媒粒子が反応容器内に濃縮するのを防止し、触媒が不均一に分散してスラリーの流動性が低下するのを抑制できる炭化水素合成反応装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明の炭化水素合成反応装置は、一酸化炭素ガス及び水素ガスを主成分とする合成ガスを、液体炭化水素化合物中に固体触媒を懸濁させてなるスラリーに接触させてフィッシャー・トロプッシュ反応により液体炭化水素化合物を合成する反応容器と、前記反応容器内に設けられ、前記触媒から前記液体炭化水素化合物を分離させるフィルタと、前記スラリー中の前記固体触媒のうち粉化した触媒粒子を前記反応容器の外部へ排出させる粉化触媒粒子排出手段を備える。

[0016] 上記の炭化水素合成反応装置によれば、スラリー中の固体触媒のうち粉化した微小な触媒粒子を、粉化触媒粒子排出手段によって連続的にまたは定期的に反応容器の外部へ排出する。このため、想定以上の触媒粉化が進むか、あるいは長期間運転する場合であっても、反応容器内の微小な触媒粒子の量

が著しく増加することがない。これにより、微小な触媒粒子によってフィルタが閉塞されるのを未然に防止することができる。この結果、反応容器内で合成された液体炭化水素化合物をフィルタにより触媒から分離させ、反応容器の外部へ安定して払い出すことができる。

[0017] また、粉化した微小な触媒粒子を反応容器の外部へ積極的に排出するから、反応容器の頂部から排出される未反応ガスに同伴される触媒粒子の量を低減することもできる。このため、ライトオイル（軽油）中に含まれる触媒粒子の量も低減され、ライトオイル処理系の後段で、ライトオイルを水素化分解するプロセス等で触媒毒の原因となる元素の混入が少なくなり、結果的に、製品の歩留まりが向上する。

[0018] 本発明の炭化水素合成反応装置において、前記粉化触媒粒子排出手段は、前記スラリー中の前記固体触媒から、前記粉化した触媒粒子を、液中における粒子の沈降速度差を利用して分離する第一分級装置と、前記第一分級装置で分離された前記粉化した触媒粒子を、前記液体炭化水素化合物とともに前記第一分級装置の外部へ流出させる流出路と、前記流出路に設けられ、前記粉化した触媒粒子を捕獲する粉化粒子分離装置とを備えてもよい。

[0019] 第一分級装置により、スラリー中の固体触媒から、粉化した触媒粒子が分離される。つまり、第一分級装置の下部には比較的重い触媒粒子が集まり、第一分級装置の上部には粉化した触媒粒子など比較的軽い触媒粒子が集まる。第一分級装置の上部に集まった微小な触媒粒子は、液体炭化水素化合物とともに第一分級装置の上部から流出路を通じて第一分級装置の外部へ流出する。第一分級装置の外部に流出した微小な触媒粒子は、粉化粒子分離装置に捕獲される。

これにより、粉化した微小な触媒粒子を連続的にまたは定期的に捕獲することができる。なお、微小な触媒粒子を分離された液体炭化水素化合物は、反応容器内に戻して再利用しても良いし、反応容器内のフィルタ逆洗用の液体として利用しても良い。

[0020] 本発明の炭化水素合成反応装置は、前記流出路中の、前記粉化した触媒粒

子を含む前記液体炭化水素化合物の流出速度を調整する流出速度調整部を備えてもよく、さらに前記第一分級装置の上部はコーン状に形成されるとともに、前記コーン状に形成された前記第一分級装置の内部に、高さ方向に配列された複数のスラリー拔出ノズルが設けられてもよい。

[0021] コーン状に形成された第一分級装置の内部に、複数のスラリー拔出ノズルを高さを違えて配置するとともに、粉化した触媒粒子を含む液体炭化水素化合物の流出速度を調整することで、第一分級装置によって分離される微小な触媒粒子の粒径、及び回収される液体炭化水素化合物の流量を広い範囲で調整することができる。つまり、下方に位置する拔出ノズルからスラリーを抜き出すと、触媒粒子を含む液体炭化水素化合物の流出速度が速まり、比較的粒径の大きな触媒粒子が流出路を通じて第一分級装置から外部へ流出する。一方、上方に位置する拔出ノズルからスラリーを抜き出すと、触媒粒子を含む液体炭化水素化合物の流出速度が遅くなり、比較的粒径の小さな触媒粒子が流出路を通じて第一分級装置から外部へ流出する。

[0022] 本発明の炭化水素合成反応装置において、前記粉化粒子分離装置には、フィルタ濾過方式、重力沈降方式、サイクロン方式、遠心分離方式、磁気分離方式のいずれかの方式が採用されてもよい。

[0023] 本発明の炭化水素合成反応装置は、前記スラリー中の前記固体触媒のうち塊状化した触媒粒子を前記反応容器の外部へ排出させる塊状粒子排出手段を備えてもよい。

塊状化して重量を増した劣化触媒は、塊状粒子排出手段によって定期的に反応容器の外部へ排出される。このため、スラリー中を沈降しやすい塊状の劣化触媒が反応容器内に濃縮することを防止できる。この結果、触媒が不均一に分散してスラリーの流動性が低下するのを抑制できる。

[0024] 本発明の炭化水素合成反応装置において、前記塊状粒子排出手段は、前記スラリー中の前記固体触媒から、前記塊状化した触媒粒子を、液中における粒子の沈降速度差を利用して分離する第二分級装置と、前記第二分級装置で分離された前記塊状化した触媒粒子を、前記第二分級装置の外部へ排出する

排出路とを備えてもよい。

[0025] 第二分級装置により、スラリー中の固体触媒から、塊状化した触媒粒子が分離される。つまり、第二分級装置の下部に比較的重い塊状化した触媒粒子が集まる。第二分級装置の下部に集まった塊状触媒粒子は、排出路を通じて第二分級装置の外部へ流出する。これにより、塊状化した触媒粒子を連続的にまたは定期的に捕獲することができる。

[0026] 本発明の炭化水素合成反応装置は、前記第二分級装置に前記液体炭化水素化合物を供給する連通管中の、前記液体炭化水素化合物の供給流量を調整する供給流量調整部を備えてもよく、さらに前記第二分級装置の上部はコーン状に形成されるとともに、前記第二分級装置に供給される液体炭化水素化合物が、前記コーン状に形成された前記第二分級装置の内部で上向きに吹き出されてもよい。

[0027] コーン状に形成された第二分級装置に供給される液体炭化水素化合物の供給流量を調整することで、第二分級装置の内部における触媒粒子の浮遊し易さを変化させることができる。つまり、液体炭化水素化合物の供給流量を減らすと、比較的粒径の小さな触媒粒子が液体炭化水素化合物から分離されて回収される。液体炭化水素化合物の供給流量を増やすと、比較的粒径の大きな触媒粒子でも第二分級装置の内部を浮遊し易くなるので、塊状化した触媒粒子が液体炭化水素化合物から分離されて回収される。

[0028] 本発明の炭化水素合成反応装置は、前記反応容器に、新品の触媒粒子を前記反応容器内の前記スラリーに追加する触媒粒子追加手段をさらに備えてもよい。

[0029] 前記粉化触媒粒子排出手段及び前記塊状粒子排出手段によって前記反応容器外に排出された劣化触媒の不足分を補うために、前記反応容器内に新品の触媒粒子を補充することで、触媒量の減少や触媒活性の劣化に伴う液体炭化水素化合物の生産量の減少を抑制することができる。

発明の効果

[0030] 本発明によれば、反応容器内部のフィルタが粉化した微小な触媒粒子の付

着によって閉塞するのを防止し、これによって液体炭化水素化合物を反応容器の外部へ安定して払い出すことができる。

また、スラリー中を沈降しやすい塊状化した触媒粒子が反応容器内に濃縮するのを防止し、触媒が不均一に分散してスラリーの流動性が低下するのを抑制できる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]本発明の炭化水素合成反応装置の一実施形態を備える液体燃料合成システムの全体構成を示す系統図である。

[図2]図1に示す炭化水素合成反応装置の要部の概略構成を示す系統図である。

発明を実施するための形態

[0032] 以下、本発明の炭化水素合成反応装置を含む炭化水素合成反応システムの一実施形態を、図面を参照しながら説明する。

[0033] (液体燃料合成システム)

図1は本発明の炭化水素合成反応装置のスタートアップ方法の一実施形態を実施する液体燃料合成システムの全体構成を示す系統図である。図1に示すように、液体燃料合成システム(炭化水素合成反応システム)1は、天然ガス等の炭化水素原料を液体燃料に転換するGTLプロセスを実行するプラント設備である。この液体燃料合成システム1は、合成ガス生成ユニット3と、FT合成ユニット(炭化水素合成反応装置)5と、アップグレーディングユニット7とから構成される。合成ガス生成ユニット3は、炭化水素原料である天然ガスを改質して一酸化炭素ガスと水素ガスを含む合成ガスを製造する。FT合成ユニット5は、製造された合成ガスからFT合成反応により液体の炭化水素化合物を生成する。アップグレーディングユニット7は、FT合成反応により合成された液体の炭化水素化合物を水素化・精製して液体燃料その他の製品(ナフサ、灯油、軽油、ワックス等)を製造する。以下、これら各ユニットの構成要素について説明する。

[0034] まず、合成ガス生成ユニット3について説明する。

合成ガス生成ユニット 3 は、例えば、脱硫反応器 10 と、改質器 12 と、排熱ボイラー 14 と、気液分離器 16 および 18 と、脱炭酸装置 20 と、水素分離装置 26 とを備えている。脱硫反応器 10 は、水素化脱硫装置等で構成されて原料である天然ガスから硫黄成分を除去する。改質器 12 は、脱硫反応器 10 から供給された天然ガスを改質して、一酸化炭素ガス（CO）と水素ガス（H₂）とを主成分として含む合成ガスを製造する。排熱ボイラー 14 は、改質器 12 にて生成した合成ガスの排熱を回収して高圧スチームを発生する。気液分離器 16 は、排熱ボイラー 14 において合成ガスとの熱交換により加熱された水を気体（高圧スチーム）と液体とに分離する。気液分離器 18 は、排熱ボイラー 14 にて冷却された合成ガスから凝縮分を除去し気体分を脱炭酸装置 20 に供給する。

[0035] 脱炭酸装置 20 は、吸収塔 22 と、再生塔 24 と、を有する。吸収塔 22 では、気液分離器 18 から供給された合成ガスに含まれる炭酸ガスが吸収液によって吸収される。再生塔 24 では、炭酸ガスを吸収した吸収液が炭酸ガスを放散し、吸収剤が再生される。水素分離装置 26 は、脱炭酸装置 20 により炭酸ガスが分離された合成ガスから、当該合成ガスに含まれる水素ガスの一部を分離する。ただし、上記脱炭酸装置 20 は場合によっては設けないこともある。

[0036] 改質器 12 では、例えば、下記の化学反応式（１）、（２）で表される水蒸気・炭酸ガス改質法を用い、二酸化炭素と水蒸気によって天然ガスが改質され、一酸化炭素ガスと水素ガスを主成分とする高温の合成ガスが製造される。なお、この改質器 12 における改質法は、上記の水蒸気・炭酸ガス改質法に限定されない。例えば、水蒸気改質法、酸素を用いた部分酸化改質法（POX）、部分酸化改質法と水蒸気改質法の組合せである自己熱改質法（ATR）、炭酸ガス改質法などを利用することもできる。

[0037] [化1]



[0038] 水素分離装置 26 は、脱炭酸装置 20 又は気液分離器 18 と気泡塔型反応器 30 とを接続する主配管から分岐した分岐ライン上に設けられる。この水素分離装置 26 は、例えば、圧力差を利用して水素の吸着と脱着を行う水素 P S A (Pressure Swing Adsorption: 圧力変動吸着) 装置などで構成できる。この水素 P S A 装置は、並列配置された複数の吸着塔 (図示せず。) 内に吸着剤 (ゼオライト系吸着剤、活性炭、アルミナ、シリカゲル等) を有している。各吸着塔で水素の加圧、吸着、脱着 (減圧)、パージの各工程を順番に繰り返すことで、合成ガスから分離した純度の高い水素ガス (例えば 99.999% 程度) を、連続して供給することができる。

[0039] 水素分離装置 26 における水素ガス分離方法は、上記の水素 P S A 装置による圧力変動吸着法に限定されない。例えば、水素吸蔵合金吸着法、膜分離法、或いはこれらの組合せなどを用いてもよい。

[0040] 水素吸蔵合金法は、例えば、冷却／加熱されることで水素を吸着／放出する性質を有する水素吸蔵合金 ($TiFe$ 、 $LaNi_5$ 、 $TiFe_{0.7\sim0.9}Mn_{0.3\sim0.1}$ 、又は $TiMn_{1.5}$ など) を用いて、水素ガスを分離する手法である。水素吸蔵合金法では、例えば水素吸蔵合金が収容された複数の吸着塔において、水素吸蔵合金の冷却による水素の吸着と、水素吸蔵合金の加熱による水素の放出とが交互に繰り返される。これにより、合成ガス中の水素ガスを分離・回収することができる。

[0041] 膜分離法は、芳香族ポリイミド等の高分子素材の膜を用いて、混合ガスから膜透過性に優れた水素ガスを分離する手法である。この膜分離法は、分離対象の相変化を必要としないため、運転に必要なエネルギーが小さくて済み、ランニングコストが小さい。また、膜分離装置の構造が単純でコンパクトなため、設備コストが低く設備の所要面積も小さくて済む。さらに、分離膜には駆動装置がなく、安定運転範囲が広いため、保守管理が容易であるという利点がある。

[0042] 次に、F T 合成ユニット 5 について説明する。

F T 合成ユニット 5 は、例えば、気泡塔型反応器 (反応容器) 30 と、気

液分離器 31 と、気液分離器 32 と、気液分離器 33 と、第 1 精留塔 34 とを備えている。気泡塔型反応器 30 は、上記合成ガス生成ユニット 3 で製造された合成ガス、即ち、一酸化炭素ガスと水素ガスとから F T 合成反応により液体炭化水素化合物を合成する。

[0043] 気液分離器 31 は、気泡塔型反応器 30 内に配設された冷却管 35 内を通過して加熱された水を、水蒸気（中圧スチーム）と液体とに分離する。気液分離器 32 は、気泡塔型反応器 30 内の一次フィルタ 37 に接続され、一次フィルタ 37 を通過した液体炭化水素化合物中に含有されるガス分を分離する。気液分離器 33 は、気泡塔型反応器 30 の塔頂に接続され、未反応合成ガス及び気体炭化水素化合物を冷却することにより、液体炭化水素化合物と未反応合成ガスを含むガスとに分離する。このガスには、系内において不要なメタン等の成分が含まれているので、一部をオフガスとしてオフガス排出路 39 から系外に排出する。第 1 精留塔 34 は、気泡塔型反応器 30 から気液分離器 32 を介して供給された液体炭化水素化合物を各留分に分留する。

[0044] このうち、気泡塔型反応器 30 は、合成ガスから液体の炭化水素化合物を合成する反応容器の一例であり、F T 合成反応により合成ガスから液体の炭化水素化合物を合成する F T 合成用反応容器として機能する。この気泡塔型反応器 30 は、例えば、塔型の容器内部に主に触媒粒子と媒体油（媒体液、液体の炭化水素）とからなるスラリーが収容された気泡塔型スラリー床式反応器で構成される。この気泡塔型反応器 30 は、F T 合成反応により合成ガスから気体又は液体の炭化水素化合物を合成する。詳細には、この気泡塔型反応器 30 では、原料ガスである合成ガスは、気泡塔型反応器 30 の底部のスパージャーから気泡となって供給され、媒体油中に触媒粒子が懸濁されたスラリー内を通過する。そして、懸濁状態の中で下記化学反応式（3）に示すように、合成ガスに含まれる水素ガスと一酸化炭素ガスとが反応して炭化水素化合物が合成される。

[0045] [化2]



[0046] ここで、このような反応において、F T合成ユニット5に供給された一酸化炭素ガス(CO)に対して、反応器内で消費された一酸化炭素ガスの割合を、本願では「CO転化率」としている。このCO転化率は、F T合成ユニット5に単位時間当たりに流入するガス中の一酸化炭素ガスのモル流量(合成ガスCOモル流量)と、F T合成ユニット5からオフガス排出路39より単位時間当たりに抜き出されるオフガス中の一酸化炭素ガスのモル流量(オフガスCOモル流量)とから、百分率で算出される。すなわち、CO転化率は、以下の式(4)によって求められる。

[0047] [数1]

$$\text{CO転化率} = \frac{[\text{合成ガスCOモル流量} - \text{オフガスCOモル流量}]}{\text{合成ガスCOモル流量}} \times 100 \quad \dots (4)$$

[0048] このF T合成反応は発熱反応であるため、気泡塔型反応器30は内部に冷却管35が配設された熱交換器型になっている。気泡塔型反応器30には、冷媒として例えば水(BFW: Boiler Feed Water)が供給され、上記F T合成反応の反応熱を、スラリーと水との熱交換により中圧スチームとして回収できるようになっている。

[0049] 次に、アップグレーディングユニット7について説明する。アップグレーディングユニット7は、例えば、ワックス留分水素化分解反応器50と、中間留分水素化精製反応器52と、ナフサ留分水素化精製反応器54と、気液分離器56, 58, 60と、第2精留塔70と、ナフサ・スタビライザー72とを備える。ワックス留分水素化分解反応器50は、第1精留塔34の塔底に接続されている。

[0050] 中間留分水素化精製反応器52は、第1精留塔34の中央部に接続されている。ナフサ留分水素化精製反応器54は、第1精留塔34の塔頂に接続されている。気液分離器56, 58, 60は、これら水素化反応器50, 52, 54のそれぞれに対応して設けられている。第2精留塔70は、気液分離器56, 58から供給された液体炭化水素化合物を分留する。ナフサ・スタ

ビライザー 72 は、気液分離器 60 から供給された、及び第 2 精留塔 70 から分留されたナフサ留分の液体炭化水素化合物を精留する。その結果、ナフサ・スタビライザー 72 は、ブタン及びブタンより軽質の成分をオフガスとして排出し、炭素数 5 以上の成分を製品のナフサとして回収する。

[0051] 次に、以上のような構成の液体燃料合成システム 1 により、天然ガスから液体燃料を合成する定格運転時の工程（GTL プロセス）について説明する。

液体燃料合成システム 1 には、天然ガス田又は天然ガスプラントなどの外部の天然ガス供給源（図示せず。）から、炭化水素原料としての天然ガス（主成分が CH_4 ）が供給される。上記合成ガス生成ユニット 3 は、この天然ガスを改質して合成ガス（一酸化炭素ガスと水素ガスを主成分とする混合ガス）を製造する。

[0052] 具体的には、まず、上記天然ガスは、水素分離装置 26 によって分離された水素ガスとともに脱硫反応器 10 に導入される。脱硫反応器 10 では、導入された水素ガスと水素化脱硫触媒により、天然ガスに含まれる硫黄分が硫化水素に転換される。更に、脱硫反応器 10 では、生成した硫化水素が例えば ZnO 等の脱硫剤により吸着除去される。このようにして天然ガスを予め脱硫しておくことにより、改質器 12 及び気泡塔型反応器 30 等で用いられる触媒の活性が硫黄により低下することを防止できる。

[0053] このようにして脱硫された天然ガス（二酸化炭素を含んでもよい。）は、二酸化炭素供給源（図示せず。）から供給される二酸化炭素（ CO_2 ）ガスと、排熱ボイラー 14 で発生した水蒸気とが混合された上で、改質器 12 に供給される。改質器 12 では、例えば、上述した水蒸気・炭酸ガス改質法により、二酸化炭素と水蒸気とにより天然ガスが改質され、一酸化炭素ガスと水素ガスとを主成分とする高温の合成ガスが製造される。このとき、改質器 12 には、例えば、改質器 12 が備えるバーナー用の燃料ガスと空気（エア）とが供給されている。そして、当該バーナーにおける燃料ガスの燃焼熱により、吸熱反応である上記水蒸気・炭酸ガス改質反応に必要な反応熱がまかな

われている。

[0054] このようにして改質器 12 で製造された高温の合成ガス（例えば、900℃、2.0 MPa G）は、排熱ボイラー 14 に供給され、排熱ボイラー 14 内を通過する水との熱交換により冷却（例えば 400℃）される。そして、合成ガスの排熱が水により回収される。

このとき、排熱ボイラー 14 において合成ガスにより加熱された水は気液分離器 16 に供給される。そして、この合成ガスにより加熱された水は、気液分離器 16 において高压スチーム（例えば 3.4～10.0 MPa G）と、水とに分離される。分離された高压スチームは、改質器 12 または他の外部装置に供給され、分離された水は排熱ボイラー 14 に戻される。

[0055] 一方、排熱ボイラー 14 において冷却された合成ガスは、凝縮した液体分が気液分離器 18 において分離・除去された後、脱炭酸装置 20 の吸収塔 22、又は気泡塔型反応器 30 に供給される。吸収塔 22 では、吸収塔 22 の内部に貯留されている吸収液によって、合成ガスに含まれる炭酸ガスが吸収され、当該合成ガスから炭酸ガスが除去される。吸収塔 22 内で炭酸ガスを吸収した吸収液は、吸収塔 22 から排出され、再生塔 24 に導入される。再生塔 24 に導入された吸収液は、例えばスチームで加熱されてストリッピング処理され、炭酸ガスを放散する。放散された炭酸ガスは、再生塔 24 から排出されて改質器 12 に導入され、上記改質反応に再利用される。

[0056] このようにして、合成ガス生成ユニット 3 で製造された合成ガスは、上記 FT 合成ユニット 5 の気泡塔型反応器 30 に供給される。このとき、気泡塔型反応器 30 に供給される合成ガスの組成比は、FT 合成反応に適した組成比（例えば、 $H_2 : CO = 2 : 1$ （モル比））に調整されている。なお、気泡塔型反応器 30 に供給される合成ガスは、脱炭酸装置 20 と気泡塔型反応器 30 とを接続する配管に設けられた第 1 コンプレッサ（図示せず）により、FT 合成反応に適した圧力（例えば 3.6 MPa G 程度）まで昇圧される。

[0057] また、上記脱炭酸装置 20 により炭酸ガスが分離された合成ガスの一部は、水素分離装置 26 にも供給される。水素分離装置 26 では、上記のように

圧力差を利用した吸着、脱着（水素P S A）により、合成ガスに含まれる水素ガスが分離される。当該分離された水素は、ガスホルダー（図示せず。）等から圧縮機（図示せず。）を介して、液体燃料合成システム1内において水素を利用して所定反応を行う各種の水素利用反応装置（例えば、脱硫反応器10、ワックス留分水素化分解反応器50、中間留分水素化精製反応器52、ナフサ留分水素化精製反応器54など）に連続して供給される。

[0058] 次いで、上記F T合成ユニット5は、上記合成ガス生成ユニット3によって製造された合成ガスから、F T合成反応により、液体炭化水素化合物を合成する。

[0059] 具体的には、上記脱炭酸装置20において炭酸ガスが分離された合成ガスは、気泡塔型反応器30に導入され、気泡塔型反応器30内に収容された触媒を含むスラリー内を通過する。この際、気泡塔型反応器30内では、上述したF T合成反応により、当該合成ガスに含まれる一酸化炭素ガスと水素ガスとが反応して、炭化水素化合物が生成する。さらに、このF T合成反応時には、気泡塔型反応器30の冷却管35内を通過する水によって、F T合成反応の反応熱が回収され、反応熱によって加熱された水が気化して水蒸気となる。この水蒸気は気液分離器31に供給されて凝縮した水と気体分に分離され、水は冷却管35に戻されて、気体分は中圧スチーム（例えば1.0～2.5MPaG）として外部装置に供給される。

[0060] このようにして、気泡塔型反応器30で合成された液体炭化水素化合物は、気泡塔型反応器30の中央部から一次フィルタ37によって触媒粒子を除去された状態で排出されて、気液分離器32に導入される。気液分離器32では、導入された液体炭化水素化合物からガス分が分離される。分離された液体炭化水素化合物は第1精留塔34に導入される。

気泡塔型反応器30の塔頂からは、F T合成反応において反応しなかった合成ガスと、F T合成反応により生成した気体炭化水素化合物と、を含む気体副生成物が排出される。気泡塔型反応器30から排出された気体副生成物は、気液分離器33に導入される。気液分離器33では、導入された気体副生

成物が冷却され、凝縮した液体炭化水素化合物と、ガス分とに分離される。

分離された液体炭化水素化合物は、気液分離器 33 から排出され、第 1 精留塔 34 に導入される。

[0061] 分離されたガス分は、気液分離器 33 から排出され、その一部が気泡塔型反応器 30 に再導入される。気泡塔型反応器 30 では、再導入されたガス分に含まれる未反応の合成ガス (CO と H_2) が F T 合成反応に再利用される。また、気液分離器 33 から排出されたガス分の一部は、オフガスとしてオフガス排出路 39 から系外に排出され、燃料に使用されたり、このガス分から LPG (液化石油ガス) 相当の燃料が回収されたりする。

[0062] 第 1 精留塔 34 では、上記のようにして気泡塔型反応器 30 から気液分離器 32 を介して供給された液体炭化水素化合物 (炭素数は多様) が、ナフサ留分 (沸点が約 150°C より低い) と、中間留分 (沸点が約 $150\sim 360^\circ\text{C}$) と、ワックス留分 (沸点が約 360°C を超える) とに分留される。この第 1 精留塔 34 の塔底から排出されるワックス留分の液体炭化水素化合物 (主として C_{22} 以上) は、ワックス留分水素化分解反応器 50 に導入される。第 1 精留塔 34 の中央部から排出される灯油・軽油に相当する中間留分の液体炭化水素化合物 (主として $\text{C}_{11}\sim\text{C}_{21}$) は、中間留分水素化精製反応器 52 に導入される。第 1 精留塔 34 の塔頂から排出されるナフサ留分の液体炭化水素化合物 (主として $\text{C}_5\sim\text{C}_{10}$) は、ナフサ留分水素化精製反応器 54 に導入される。

[0063] ワックス留分水素化分解反応器 50 は、第 1 精留塔 34 の塔底から排出された炭素数の多いワックス留分の液体炭化水素化合物 (概ね C_{22} 以上) を、上記水素分離装置 26 から供給された水素ガスを利用して水素化分解して、炭素数を 21 以下に低減する。この水素化分解反応では、炭素数の多い炭化水素化合物の C-C 結合が切断される。これにより、炭素数の多い炭化水素化合物が炭素数の少ない炭化水素化合物へと転換される。また、ワックス留分水素化分解反応器 50 においては、水素化分解反応と並行して、直鎖状飽和炭化水素化合物 (ノルマルパラフィン) を水素化異性化して分枝状飽和炭

化水素化合物（イソパラフィン）を生成する反応も進行する。これにより、ワックス留分水素化分解生成物の、燃料油基材として要求される低温流動性が向上する。さらに、ワックス留分水素化分解反応器 50 においては、原料であるワックス留分に含まれるアルコール等の含酸素化合物の水素化脱酸素反応及びオレフィンの水素化反応も進行する。水素化分解されワックス留分水素化分解反応器 50 から排出された液体炭化水素化合物を含む生成物は、気液分離器 56 に導入され、気体と液体とに分離される。分離された液体炭化水素化合物は、第 2 精留塔 70 に導入され、分離された気体分（水素ガスを含む。）は、中間留分水素化精製反応器 52 及びナフサ留分水素化精製反応器 54 に導入される。

- [0064] 中間留分水素化精製反応器 52 では、第 1 精留塔 34 の中央部から排出された炭素数が中程度である灯油・軽油に相当する中間留分の液体炭化水素化合物（概ね $C_{11} \sim C_{21}$ ）が水素化精製される。中間留分水素化精製反応器 52 では、水素分離装置 26 からワックス留分水素化分解反応器 50 を介して供給された水素ガスが、水素化精製に用いられる。この水素化精製反応においては、上記液体炭化水素化合物中に含まれるオレフィンが水素化されて飽和炭化水素化合物を生成するとともに、上記液体炭化水素化合物中に含まれるアルコール等の含酸素化合物が水素化脱酸素され飽和炭化水素化合物と水とに転換される。更に、この水素化精製反応においては、直鎖状飽和炭化水素化合物（ノルマルパラフィン）を異性化して分枝状飽和炭化水素化合物（イソパラフィン）に転換する水素化異性化反応が進行し、生成油の燃料油として要求される低温流動性を向上させる。水素化精製された液体炭化水素化合物を含む生成物は、気液分離器 58 で気体と液体に分離される。分離された液体炭化水素化合物は、第 2 精留塔 70 に導入され、気体分（水素ガスを含む。）は、上記水素化反応に再利用される。

- [0065] ナフサ留分水素化精製反応器 54 では、第 1 精留塔 34 の上部から排出された炭素数が少ないナフサ留分の液体炭化水素化合物（概ね C_{10} 以下）が、水素化精製される。ナフサ留分水素化精製反応器 54 では、水素分離装置 2

6からワックス留分水素化分解反応器50を介して供給された水素ガスが、水素化精製に用いられる。このナフサ留分の水素化精製反応においては、主としてオレフィンの水素化及びアルコール等の含酸素化合物の水素化脱酸素が進行する。水素化精製された液体炭化水素化合物を含む生成物は、気液分離器60で気体と液体に分離される。分離された液体炭化水素化合物は、ナフサ・スタビライザー72に導入され、分離された気体分（水素ガスを含む。）は、上記水素化反応に再利用される。

[0066] 第2精留塔70では、上記のようにしてワックス留分水素化分解反応器50及び中間留分水素化精製反応器52から供給された液体炭化水素化合物を C_{10} 以下の炭化水素化合物（沸点が約 150°C より低い）と、灯油（沸点が約 $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ ）と、軽油（沸点が約 $250\sim 360^{\circ}\text{C}$ ）と、ワックス留分水素化分解反応器50からの未分解ワックス分（沸点が約 360°C を超える）とに分留する。第2精留塔70の塔底からは未分解のワックス留分が得られ、これはワックス留分水素化分解反応器50の上流にリサイクルされる。第2精留塔70の中央部からは灯油及び軽油が排出される。一方、第2精留塔70の塔頂からは、 C_{10} 以下の炭化水素化合物が排出されて、ナフサ・スタビライザー72に導入される。

[0067] さらに、ナフサ・スタビライザー72では、上記ナフサ留分水素化精製反応器54から供給された、及び第2精留塔70において分留された C_{10} 以下の炭化水素化合物が蒸留され、製品としてのナフサ（ $C_5\sim C_{10}$ ）が得られる。これにより、ナフサ・スタビライザー72の塔底からは、高純度のナフサが排出される。一方、ナフサ・スタビライザー72の塔頂からは、製品対象外である炭素数が所定数以下（ C_4 以下）の炭化水素化合物を主成分とするオフガスが排出される。このオフガスは、燃料ガスとして使用されたり、このオフガスからLPG相当の燃料が回収されたりする。

[0068] 次にFT合成ユニット5の要部の構成について図2を参照しながら説明する。

図2は図1に示すFT合成ユニット（炭化水素合成反応装置）5の要部の

概略構成を示す系統図である。

気泡塔型反応器 30 内に設けられた一次フィルタ 37 からは連通管 41 が気泡塔型反応器 30 の側壁を貫通して外部まで延びて気液分離器 32 に接続されている。連通管 41 には濾過弁 44 が介装されている。また、図 2 では一次フィルタ 37 はひとつしか表示されていないが、この実施形態では、一次フィルタ 37 は複数群に配列されていて、各群毎に濾過弁 44 および後述する逆洗弁 95 がそれぞれ接続されている。

[0069] 気液分離器 32 の頂部から延びる配管には加圧側の圧力調整弁 81 a と減圧側の圧力調整弁 81 b が接続されており、これら圧力調整弁 81 a、81 b が開閉操作されることによって、気液分離器 32 の内部圧力が気泡塔型反応器 30 内の圧力に対して所定の差圧となるように調整される。この結果、運転中において気泡塔型反応器 30 内のスラリー液面は一定高さに保たれる。

[0070] 気液分離器 32 の底部からは連通管 83 が延びており、連通管 83 の先端は気液分離器 84 に接続されている。連通管 83 には二次フィルタ 85 と流量調整弁 86 が介装されている。また、流量調整弁 86 によって気液分離器 32 内の液面が一定に保たれるよう、連通管 83 内を流れる液体炭化水素化合物の流量が調整される。

気液分離器 84 の頂部から延びる配管には加圧側の圧力調整弁 87 a と減圧側の圧力調整弁 87 b が接続されており、これら圧力調整弁 87 a、87 b が開閉操作されることによって、気液分離器 84 の内部圧力が調整される。

[0071] 気液分離器 84 の底部からは連通管 88 が延びており、連通管 88 の先端は逆洗ドラム 89 に接続されている。連通管 88 には逆洗ポンプ 90 と流量調整弁 91 が介装されている。逆洗ポンプ 90 によって気液分離器 84 から逆洗ドラム 89 へ液体炭化水素化合物が移送される。また、流量調整弁 91 によって連通管 88 内を流れる液体炭化水素化合物の流量が調整され、これによって、逆洗ドラム 89 内の液面が一定に保たれる。

[0072] 逆洗ドラム 89 の頂部から延びる配管には加圧側の圧力調整弁 92 a と減圧側の圧力調整弁 92 b あるいは 92 c が接続されており、これら圧力調整弁 92 a、92 b、92 c が開閉操作されることによって、逆洗ドラム 89 の内部圧力が調整される。

逆洗ドラム 89 の底部からは連通管 93 が延びており、連通管 93 の先端は前記連通管 41 の一次フィルタ 37 と濾過弁 44 との間の部分に接続されている。連通管 93 には流量調整弁 94 と逆洗弁 95 がそれぞれ介装されている。流量調整弁 94 によって連通管 93 内を流れる液体炭化水素化合物の流量が調整される。逆洗弁 95 が開閉操作されることによって、逆洗ドラム 89 から連通管 41 へ液体炭化水素化合物の流れが許容あるいは遮断される。

[0073] 気泡塔型反応器 30 には、気泡塔型反応器 30 内のスラリー中に存在する粉化した触媒粒子を気泡塔型反応器 30 の外部へ排出させる粉化触媒粒子排出手段 100 が設けられている。粉化触媒粒子排出手段 100 は、気泡塔型反応器 30 内のスラリーを気泡塔型反応器 30 の外部へ引き出す外部循環路 101 と、外部循環路 101 に介装された第一分級装置 104 と、第一分級装置 104 の上部に流出路 108 を介して接続された粉化粒子分離装置 110 とを備えている。

[0074] すなわち、気泡塔型反応器 30 の中間部には外部循環路 101 の基端が接続され、外部循環路 101 の先端は気泡塔型反応器 30 の底部に接続されている。また、外部循環路 101 には調整弁 102、気液分離器 103、第一分級装置 104、流量調整弁 105 及び開閉弁 106 が、基端側から先端側に向けて順に介装されている。

調整弁 102 及び開閉弁 106 は外部循環路 101 を気泡塔型反応器 30 内に連通あるいは遮断操作するものであり、通常の運転時には、開状態とされて外部循環路 101 を気泡塔型反応器 30 内に連通させている。また、流量調整弁 105 は、外部循環路 101 内を流れるスラリーの流量を調整する。

[0075] 気液分離器 103 は、気泡塔型反応器 30 から排出されるスラリーに含有されるガス分を分離する。気液分離器 103 の頂部は連通管 107a を介して気泡塔型反応器 30 の頂部と連通している。

第一分級装置 104 は、気液分離器 103 で分離されたスラリーに含まれる触媒を、沈降速度差を利用することにより、粉化した触媒粒子と、その粉化した触媒粒子よりも粒径が大きな触媒粒子とに分離する。第一分級装置 104 の上部は上向きに広がるコーン状の構造となっている。また、第一分級装置 104 の内部には、高さ方向に配列された複数のスラリー抜出ノズル 104a～d が備えられており、スラリー抜出路 108a～d を介してスラリ一流出路 108 に接続されている。尚、図 2 中では一例として 4 セットのスラリー抜出ノズル 104a～d とスラリー抜出路 108a～d とが設けられているが、これらは複数設けることが肝要であり、その数は 4 セットに限定するものではない。

[0076] 第一分級装置 104 の上部はスラリ一流出路 108 を介して粉化粒子捕獲部 109 に接続されている。粉化粒子捕獲部 109 は、粉化した触媒粒子をスラリー中から捕獲する粉化粒子分離装置 110 と、粉化粒子分離装置 110 に接続され、捕獲された触媒粒子を含むスラリーを回収するための抜出路 111 を備える。粉化粒子分離装置 110 の分離方式は特定されない。例えば、フィルタ濾過方式、重力沈降方式、サイクロン方式、遠心分離方式、磁気分離方式等が考えられる。粉化粒子捕獲部 109 からは連通管 112 が延びており、連通管 112 の先端は気液分離器 84 に接続されている。連通管 112 には流量調整弁（流出速度調整部）113 が介装され、この流量調整弁 113 が操作されることにより、該連通管 112 内を流れる液体炭化水素化合物の流出速度が調整される。

[0077] 気泡塔型反応器 30 の底部には、気泡塔型反応器 30 内のスラリー中で塊状化して沈降しやすい状態となった触媒粒子を、気泡塔型反応器 30 の外部へ排出させる塊状粒子排出手段 120 が設けられている。塊状粒子排出手段 120 は、沈降速度の差によってより大きな粒子を分離する第二分級装置 1

21と、分離・濃縮した塊状化した触媒粒子を含むスラリーを回収するための抜出路122を備える。第二分級装置121の上部は上向きに広がるコーン状の構造となっている。また、連通管88から分岐した連通管123が第二分級装置121に接続されており、第二分級装置121内で液体炭化水素化合物が上向きに吹き出すようになっている。連通管123には流量調整弁（供給流量調整部）124が介装され、この流量調整弁124によって、第二分級装置121に供給される液体炭化水素化合物の流量が調節される。

[0078] 気泡塔型反応器30には、触媒粒子追加手段130によって新品の触媒粒子を含むスラリーが供給される。触媒粒子追加手段130は、新品の触媒粒子を含むスラリーの調製槽131と、調製槽131と気泡塔型反応器30を接続する供給路137とを備えている。調製槽131には、連通管88から分岐し調整弁135を介装する連通管134と、新品の触媒粒子を投入するための投入路133とが接続され、更に攪拌機132を備える。

調製槽131の頂部から延びる配管には加圧側の圧力調整弁136aと減圧側の圧力調整弁136bが接続されている。これら圧力調整弁136a、136bが開閉操作されることによって、調製槽131の内部圧力が気泡塔型反応器30内の圧力に対して所定の差圧となるように調整され、調整弁138、開閉弁139を介装する供給路137を通じて、調製槽131のスラリーが気泡塔型反応器30に供給される。

[0079] 次に、上記構成のFT合成ユニット5の作用について説明する。

気泡塔型反応器30内でFT合成反応により生成された液体炭化水素化合物は、一次フィルタ37を通過するときには大半の触媒が除去され、連通管41を通して気液分離器32に導かれる。この気液分離器32でガス分を取り除かれた後に排出される液体炭化水素化合物は、さらに二次フィルタ85を通過し、その後気液分離器84に送られる。二次フィルタ85は、一次フィルタ37の破損等による後段への触媒流出を防ぐためのものである。

気液分離器84に送られた液体炭化水素化合物の一部は、逆洗ポンプ90によって逆洗ドラム89に送られる。逆洗ドラム89に送られた液体炭化水

素化合物は、逆洗弁 9 5 が開操作されかつ濾過弁 4 4 が閉操作された状態で、連通管 9 3 及び連通管 4 1 の一部を介して一次フィルタ 3 7 に送られる。これにより、一次フィルタ 3 7 の逆洗が行なわれる。

なお、通常の運転時では、逆洗弁 9 5 が閉操作されかつ濾過弁 4 4 が開操作された状態となって、一次フィルタ 3 7 によるスラリー濾過が行なわれる。

[0080] 一方、一次フィルタ 3 7 を通過したスラリーは、外部循環路 1 0 1 を介して気泡塔型反応器 3 0 の外部へ取り出され、粉化触媒粒子排出手段 1 0 0 によってスラリーに含まれる触媒粒子のうち粉化した微小な触媒粒子のみが除去される。この処理が行なわれた後に、スラリーは外部循環路 1 0 1 を介して再び気泡塔型反応器 3 0 内に戻される。

すなわち、気泡塔型反応器 3 0 内のスラリーの一部は、通常、調整弁 1 0 2 及び開閉弁 1 0 6 が開操作されているため、外部循環路 1 0 1 を介して気液分離器 1 0 3 へ導かれる。ここで、スラリー中のガス分が除去された後、該スラリーはさらに第一分級装置 1 0 4 へ導かれる。この第一分級装置 1 0 4 で、スラリーに含まれる触媒は、沈降速度差により、粉化した触媒粒子と、その粉化した触媒粒子よりも粒径が大きな触媒粒子とに分離される。

[0081] スラリーから分離された微小な触媒粒子は、液体炭化水素化合物とともに流出路 1 0 8 から粉化粒子捕獲部 1 0 9 の粉化粒子分離装置 1 1 0 に導かれ、この粉化粒子分離装置 1 1 0 によって捕獲される。粉化粒子分離装置 1 1 0 により微小な触媒粒子が取り除かれた後の液体炭化水素化合物は、連通管 1 1 2 を介して気液分離器 8 4 に導かれ、捕獲された微小な触媒粒子は、抜出路 1 1 1 を介して、微小触媒濃縮スラリー 1 1 4 として排出される。

[0082] 一方、第一分級装置 1 0 4 で分離された粒子触媒は、液体炭化水素化合物とともに外部循環路 1 0 1 を介して気泡塔型反応器 3 0 の底部に戻される。

[0083] 以上説明したように、この F T 合成ユニット 5 では、粉化触媒粒子排出手段 1 0 0 を備えており、この粉化触媒粒子排出手段 1 0 0 によってスラリー中にある粉化した触媒粒子を連続的に気泡塔型反応器 3 0 の外部へ排出する

。このため、想定以上の触媒の粉化が進んだり、あるいは長期間運転したりする場合であっても、気泡塔型反応器 30 内に存在する微小な触媒の量が著しく増加するのを防止できる。この結果、多量に存在する粉化した触媒粒子に起因して一次フィルタ 37 が閉塞されるのを未然に防止できる。このため、合成された液体炭化水素化合物を一次フィルタ 37 により触媒から分離させて気泡塔型反応器 30 の外部へ安定して払い出すことができる。

[0084] また、上記 F T 合成ユニット 5 では、前述したように粉化した触媒粒子を気泡塔型反応器 30 の外部へ積極的に排出しているから、気泡塔型反応器 30 の頂部から排出される未反応ガス及び気体炭化水素化合物を含む気体副生成物に同伴される微小な触媒粒子の量も低減できる。このため、ライトオイル（軽油）中に含まれる微小な触媒粒子の量も低減され、ライトオイル処理系の後段で、ライトオイルを水素化分解するプロセス等で触媒毒の原因となる元素の混入が少なくなり、結果的に、製品の歩留まりが向上する。

[0085] また、連通管 112 に流量調整弁 113 が設けられ、この流量調整弁 113 の操作と、スラリー抜出ノズル 104 a～d 及びスラリー抜出路 108 a～d のどれを選択するかによって、連通管 112 内を流れる液体炭化水素化合物の流出速度、ひいては、第一分級装置 104 によって分離される触媒粒子の粒径を変化させることができる。つまり、抜出高さを低い位置とし、第一分級装置 104 からのスラリーの流出速度を速めると、径の比較的大きな触媒粒子が流出路 108 に流出し、抜出高さを高い位置とし、第一分級装置 104 からのスラリーの流出速度を遅くすると、径の比較的小さな触媒粒子が流出路 108 に流出する。

[0086] 気泡塔型反応器 30 内で、塊状化・重量増加した触媒粒子は、塊状粒子排出手段 120 によって、気泡塔型反応器 30 外に排出される。これは、気泡塔型反応器 30 底部に位置する第二分級装置 121 において、沈降速度差を利用して分離した塊状粒子を、塊状粒子抜出路 122 を介して、塊状粒子濃縮スラリー 125 として排出するものである。ここで、第二分級装置 121 は、気泡塔型反応器 30 内と同様に触媒スラリーで満たされた状態にあるが

、上向きに広がるコーン形状とした第二分級装置 1 2 1 上部と、連通管 1 2 3 を介して、第二分級装置 1 2 1 内で上向きに吹出すように液体炭化水素化合物を供給する方法により、分離回収すべき劣化した触媒粒子の粒径および重量を調整することができる。つまり、連通管 1 2 3 に介装する流量調整弁 1 2 4 の操作によって第二分級装置 1 2 1 に供給される液体炭化水素化合物の流量を調整することにより、第二分級装置内 1 2 1 の粒子の浮遊しやすさを変えることが出来るため、容易に沈降する塊状粒子を第二分級装置 1 2 1 底部に濃縮し、塊状粒子よりも小さい触媒粒子と分けて、分離・排出する。

[0087] 以上説明したように、この F T 合成ユニット 5 では、塊状粒子排出手段 1 2 0 を備えており、この塊状粒子排出手段 1 2 0 によって気泡塔型反応器 3 0 に存在する塊状化した劣化触媒を、気泡塔型反応器 3 0 の外部へ排出する。

[0088] 気泡塔型反応器 3 0 には、触媒粒子追加手段 1 3 0 によって新品の触媒粒子を含むスラリーが供給される。調製槽 1 3 1 には、連通管 8 8 を介して液体炭化水素化合物が、投入路 1 3 3 を介して新品の触媒粒子が供給され、攪拌機 1 3 2 によって攪拌することで所定の濃度のスラリーが調製される。所定濃度のスラリーが調製された調製槽 1 3 1 を、圧力調整弁 1 3 6 a、1 3 6 b の操作によって、気泡塔型反応器 3 0 よりも高い圧力に保持し、調整弁 1 3 8、開閉弁 1 3 9 の開操作により供給路 1 3 7 を通じて、調製槽 1 3 1 内のスラリーを気泡塔型反応器 3 0 に圧送する。急激なスラリーの供給は、気泡塔型反応器 3 0 の運転に影響を及ぼす可能性があるため、調整弁 1 3 8 の開度調整によって、供給量を調整する。

[0089] 以上説明したように、この F T 合成ユニット 5 では、触媒粒子追加手段 1 3 0 を備えており、この触媒粒子追加手段 1 3 0 によって、新品の触媒粒子を含むスラリーを気泡塔型反応器 3 0 に供給する。気泡塔型反応器 3 0 内の触媒量の減少や触媒活性劣による液体炭化水素化合物の生産性低下を計測し、これに見合った新品の触媒粒子を気泡塔型反応器 3 0 に補充することで、炭化水素合成反応装置としての所定性能（液体炭化水素化合物生産量）の低

下を抑制することができる。

[0090] 以上、本発明の実施形態について図面を参照して詳述したが、具体的な構成はこの実施形態に限られるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲の設計変更等も含まれる。

産業上の利用可能性

[0091] 本発明は、一酸化炭素ガス及び水素ガスを主成分とする合成ガスを、液体炭化水素化合物中に固体触媒を懸濁させてなるスラリーに接触させてフィッシャー・トロプッシュ反応により液体炭化水素化合物を合成する反応容器と、前記反応容器内に設けられ、前記触媒から前記液体炭化水素化合物を分離させるフィルタと、前記スラリー中の前記固体触媒のうち粉化した触媒粒子を前記反応容器の外部へ排出させる粉化触媒粒子排出手段を備える炭化水素合成反応装置に関する。

本発明によれば、反応容器内部で生成された液体炭化水素化合物を、反応容器の外部へ安定して払い出すことができる。

符号の説明

- [0092] 3 合成ガス生成ユニット
5 FT合成ユニット（炭化水素合成反応装置）
7 アップグレーディングユニット
30 気泡塔型反応器（反応容器）
32 気液分離器
37 一次フィルタ（フィルタ）
44 濾過弁
84 気液分離器
85 二次フィルタ
89 逆洗ドラム
90 逆洗ポンプ
95 逆洗弁
100 粉化触媒粒子排出手段

- 1 0 1 外部循環路
- 1 0 3 気液分離器
- 1 0 4 第一分級装置
- 1 0 4 a ~ d スラリー拔出ノズル
- 1 0 5 流量調整弁
- 1 0 8 流出路
- 1 0 9 粉化粒子捕獲部
- 1 1 0 粉化粒子分離装置
- 1 1 1 拔出路
- 1 1 2 連通管
- 1 1 3 流量調整弁（流出速度調整部）
- 1 1 4 微小触媒濃縮スラリー
- 1 2 0 塊状粒子排出手段
- 1 2 1 第二分級装置
- 1 2 2 塊状粒子拔出路（排出路）
- 1 2 3 連通管
- 1 2 4 流量調整弁（供給流量調整部）
- 1 2 5 塊状粒子濃縮スラリー
- 1 3 0 触媒粒子追加手段
- 1 3 1 調製槽
- 1 3 2 攪拌機
- 1 3 3 投入路
- 1 3 7 供給路
- 1 3 8 調整弁

請求の範囲

- [請求項1] 一酸化炭素ガス及び水素ガスを主成分とする合成ガスを、液体炭化水素化合物中に固体触媒を懸濁させてなるスラリーに接触させてフィッシャー・トロプッシュ反応により液体炭化水素化合物を合成する反応容器と、
- 前記反応容器内に設けられ、前記触媒から前記液体炭化水素化合物を分離させるフィルタと、
- 前記スラリー中の前記固体触媒のうち粉化した触媒粒子を前記反応容器の外部へ排出させる粉化触媒粒子排出手段を備える炭化水素合成反応装置。
- [請求項2] 前記粉化触媒粒子排出手段は、
- 前記スラリー中の前記固体触媒から、前記粉化した触媒粒子を、液中における粒子の沈降速度差を利用して分離する第一分級装置と、
- 前記第一分級装置で分離された前記粉化した触媒粒子を、前記液体炭化水素化合物とともに前記第一分級装置の外部へ流出させる流出路と、
- 前記流出路に設けられ、前記粉化した触媒粒子を捕獲する粉化粒子分離装置とを含む請求項1に記載の炭化水素合成反応装置。
- [請求項3] 前記流出路中の、前記粉化した触媒粒子を含む前記液体炭化水素化合物の流出速度を調整する流出速度調整部をさらに備え、
- 前記第一分級装置の上部がコーン状に形成され、
- 前記コーン状に形成された前記第一分級装置の内部に、高さ方向に配列された複数のスラリー拔出ノズルが設けられる請求項2に記載の炭化水素合成反応装置。
- [請求項4] 前記粉化粒子分離装置に、フィルタ濾過方式、重力沈降方式、サイクロン方式、遠心分離方式、磁気分離方式のいずれかの方式が採用される請求項2に記載の炭化水素合成反応装置。
- [請求項5] 前記スラリー中の前記固体触媒のうち塊状化した触媒粒子を前記反

応容器の外部へ排出させる塊状粒子排出手段をさらに備える請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の炭化水素合成反応装置。

[請求項6]

前記塊状粒子排出手段は、

前記スラリー中の前記固体触媒から、前記塊状化した触媒粒子を、液中における粒子の沈降速度差を利用して分離する第二分級装置と、

前記第二分級装置で分離された前記塊状化した触媒粒子を、前記第二分級装置の外部へ排出する排出路とを含む請求項 5 に記載の炭化水素合成反応装置。

[請求項7]

前記第二分級装置に前記液体炭化水素化合物を供給する連通管中の、前記液体炭化水素化合物の供給流量を調整する供給流量調整部をさらに備え、

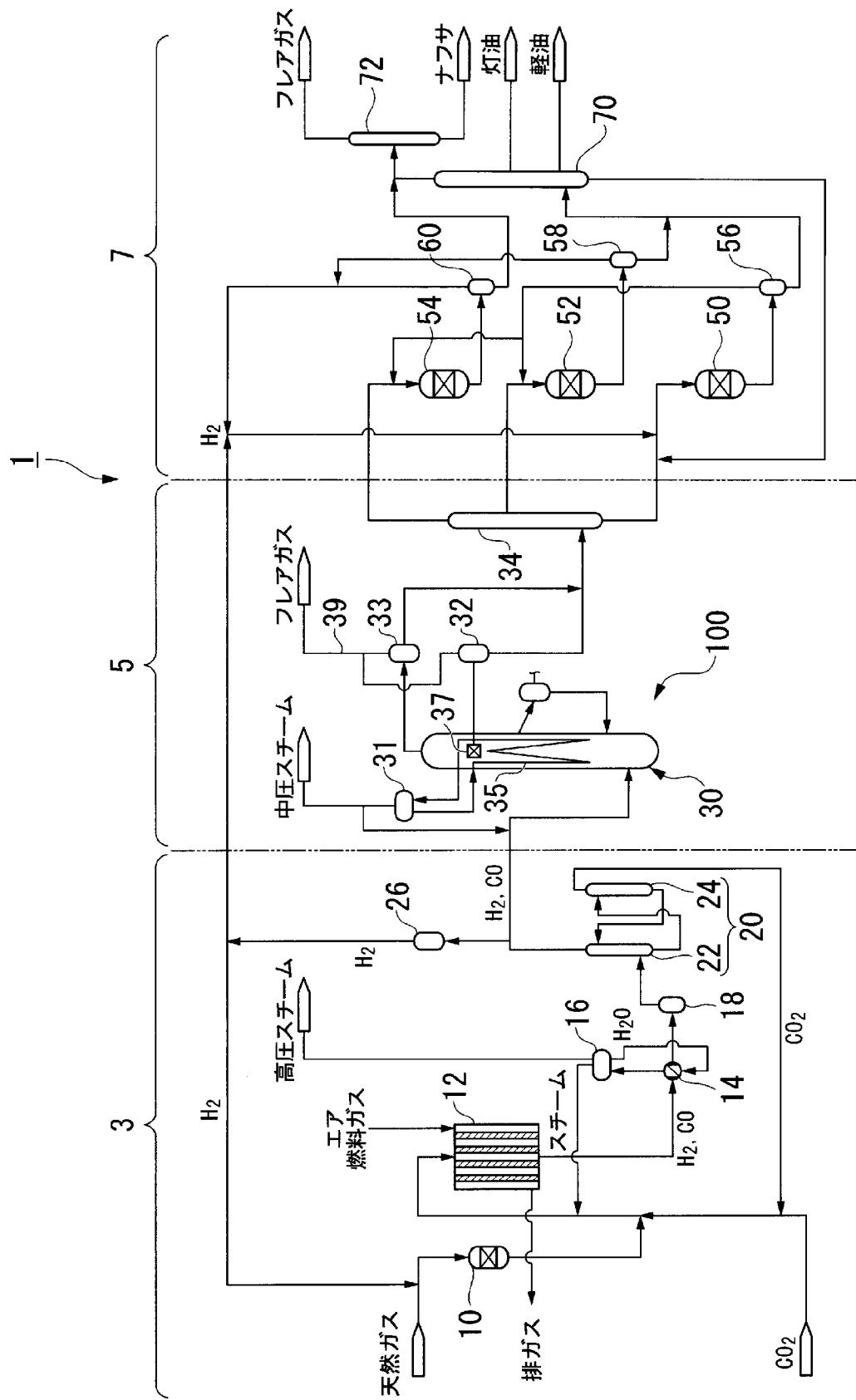
前記第二分級装置の上部がコーン状に形成され、

前記第二分級装置に供給される液体炭化水素化合物が、前記コーン状に形成された前記第二分級装置の内部で上向きに吹き出される請求項 6 に記載の炭化水素合成反応装置。

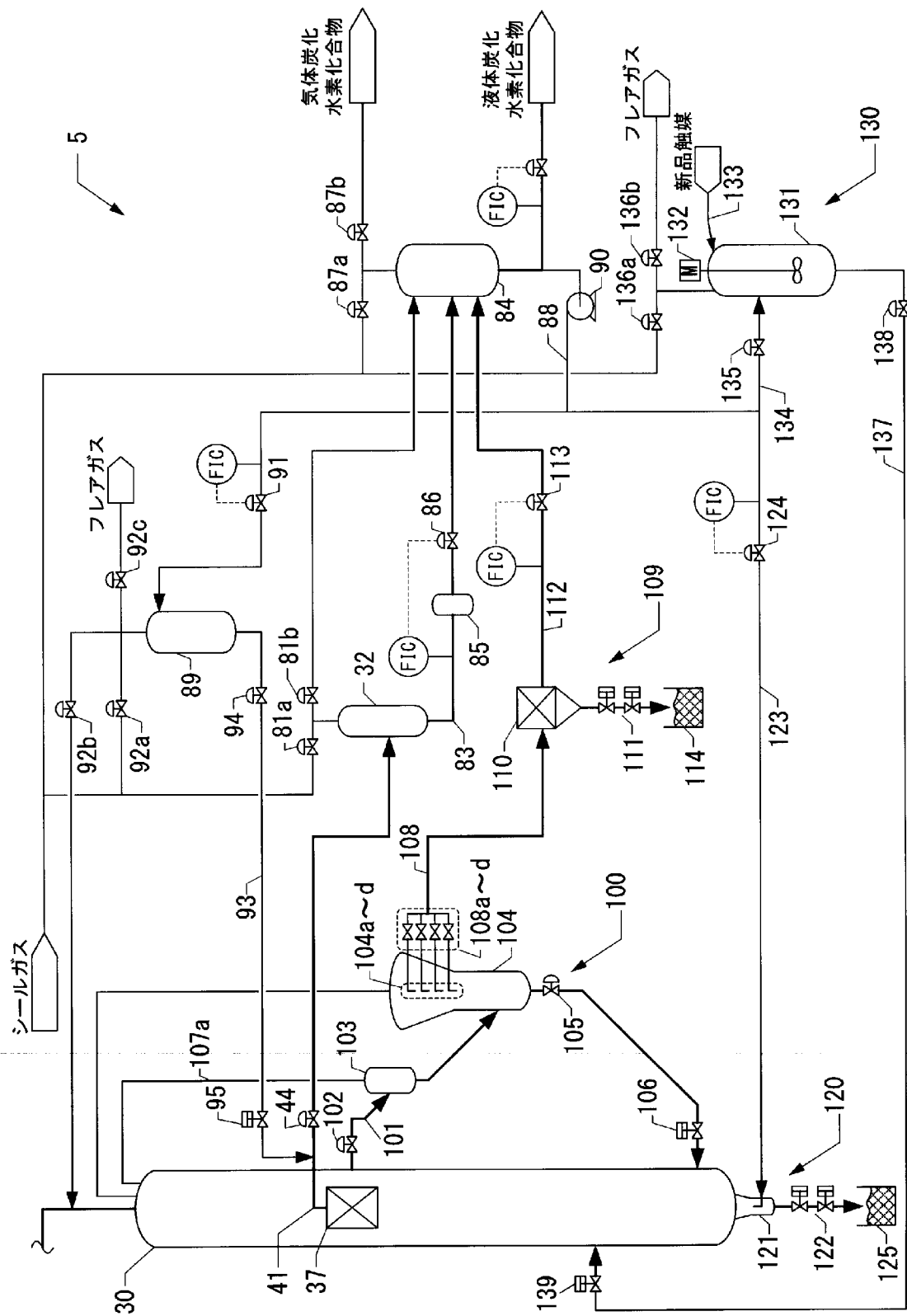
[請求項8]

前記反応容器に、新品の触媒粒子を前記反応容器内の前記スラリーに追加する触媒粒子追加手段をさらに備える請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の炭化水素合成反応装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057553

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10G2/00(2006.01)i, B01J8/22(2006.01)i, B03B5/28(2006.01)i, B03B5/64(2006.01)i, B03C1/00(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)

C10G2/00, B01J8/22, B03B5/28, B03B5/64, B03C1/00

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
Y A	WO 2011/034036 A1 (Japan Oil, Gas and Metals National Corp., Inpex Corp., JX Nippon Oil & Energy Corp., Japan Petroleum Exploration Co., Ltd., Cosmo Oil Co., Ltd., Nippon Steel Engineering Co., Ltd.), 24 March 2011 (24.03.2011), paragraphs [0020] to [0032]; claim 3; fig. 1 to 2 & JP 2011-63700 A & US 2012/0178831 A1 & EP 2479241 A1 & CA 2773067 A1 & CN 102498191 A & EA 201270344 A1	1, 5, 8 2-4, 6-7

☒ 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
11 June, 2014 (11.06.14)

Date of mailing of the international search report
24 June, 2014 (24.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057553

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2010/038396 A1 (Japan Oil, Gas and Metals National Corp., Inpex Corp., Nippon Oil Corp., Japan Petroleum Exploration Co., Ltd., Cosmo Oil Co., Ltd., Nippon Steel Engineering Co., Ltd.), 08 April 2010 (08.04.2010), paragraphs [0045] to [0054]; claim 1; fig. 2 & US 2011/0190403 A1 & EP 2336271 A1 & CA 2737881 A1 & CN 102165037 A & EA 201170394 A1	1, 5, 8
Y	WO 2012/132920 A1 (Japan Oil, Gas and Metals National Corp., Inpex Corp., JX Nippon Oil & Energy Corp., Japan Petroleum Exploration Co., Ltd., Cosmo Oil Co., Ltd., Nippon Steel Engineering Co., Ltd.), 04 October 2012 (04.10.2012), paragraphs [0089] to [0090]; claim 1; fig. 2 to 4 & JP 2012-201842 A & US 2014/0018449 A1 & EP 2692834 A1 & CA 2830615 A1 & CN 103562350 A & EA 201391219 A1	1, 5, 8
Y A	WO 2012/036377 A2 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY), 22 March 2012 (22.03.2012), claims 1, 15; fig. 3 & JP 2013-543018 A & US 2013/0171040 A1 & EP 2617486 A2 & KR 10-2012-0029522 A & CA 2812364 A1 & CN 103260739 A	5 4
A	WO 2009/113613 A1 (Nippon Steel Engineering Co., Ltd., Japan Oil, Gas and Metals National Corp., Inpex Corp., Nippon Oil Corp., Japan Petroleum Exploration Co., Ltd., Cosmo Oil Co., Ltd.), 17 September 2009 (17.09.2009), paragraphs [0029] to [0043]; claim 1; fig. 1 to 3 & US 2011/0044859 A1 & EP 2258812 A1 & CA 2718077 A1 & CN 101970606 A & EA 201071008 A1	1-8
A	WO 2009/113614 A1 (Japan Oil, Gas and Metals National Corp., Inpex Corp., Nippon Oil Corp., Japan Petroleum Exploration Co., Ltd., Cosmo Oil Co., Ltd., Nippon Steel Engineering Co., Ltd.), 17 September 2009 (17.09.2009), paragraph [0023]; claims 1 to 2; fig. 1 & JP 2009-221300 A & JP 2009-221302 A & US 2011/0039952 A1 & EP 2261307 A1 & CA 2718163 A1 & CN 101970604 A & EA 201070958 A1	4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C10G2/00(2006.01)i, B01J8/22(2006.01)i, B03B5/28(2006.01)i, B03B5/64(2006.01)i, B03C1/00(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. C10G2/00, B01J8/22, B03B5/28, B03B5/64, B03C1/00

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 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 請求項の番号
Y A	WO 2011/034036 A1（独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構、 国際石油開発帝石株式会社、J X 日鉱日石エネルギー株式会社、石 油資源開発株式会社、コスモ石油株式会社、新日鉄エンジニアリン グ株式会社） 2011.03.24, [0020]-[0032]、[請求項 3]、[図 1]-[図 2] & JP 2011-63700 A & US 2012/0178831 A1 & EP 2479241 A1 & CA 2773067 A1 & CN 102498191 A & EA 201270344 A1	1, 5, 8 2-4, 6-7

☒ 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 1 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 6 . 2 0 1 4

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）

相澤 啓祐

4 V

4 0 3 7

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

C (続き) . 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 請求項の番号
Y	WO 2010/038396 A1 (独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構、 国際石油開発帝石株式会社、新日本石油株式会社、石油資源開発株 式会社、コスモ石油株式会社、新日鉄エンジニアリング株式会社) 2010.04.08, [0045]-[0054]、[請求項 1]、[図 2] & US 2011/0190403 A1 & EP 2336271 A1 & CA 2737881 A1 & CN 102165037 A & EA 201170394 A1	1, 5, 8
Y	WO 2012/132920 A1 (独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構、 国際石油開発帝石株式会社、J X 日鉱日石エネルギー株式会社、石 油資源開発株式会社、コスモ石油株式会社、新日鉄エンジニアリン グ株式会社) 2012.10.04, [0089]-[0090]、[請求項 1]、[図 2]-[図 4] & JP 2012-201842 A & US 2014/0018449 A1 & EP 2692834 A1 & CA 2830615 A1 & CN 103562350 A & EA 201391219 A1	1, 5, 8
Y A	WO 2012/036377 A2 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 2012.03.22, [請求項 1]、[請求項 15]、[Fig. 3] & JP 2013-543018 A & US 2013/0171040 A1 & EP 2617486 A2 & KR 10-2012-0029522 A & CA 2812364 A1 & CN 103260739 A	5 4
A	WO 2009/113613 A1 (新日鉄エンジニアリング株式会社、独立行政法 人石油天然ガス・金属鉱物資源機構、国際石油開発帝石株式会社、 新日本石油株式会社、石油資源開発株式会社、コスモ石油株式会社) 2009.09.17, [0029]-[0043]、請求の範囲[1]、[図 1]-[図 3] & US 2011/0044859 A1 & EP 2258812 A1 & CA 2718077 A1 & CN 101970606 A & EA 201071008 A1	1-8
A	WO 2009/113614 A1 (独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構、 国際石油開発帝石株式会社、新日本石油株式会社、石油資源開発株 式会社、コスモ石油株式会社、新日鉄エンジニアリング株式会社) 2009.09.17, [0023]、請求の範囲[1]-[2]、[図 1] & JP 2009-221300 A & JP 2009-221302 A & US 2011/0039952 A1 & EP 2261307 A1 & CA 2718163 A1 & CN 101970604 A & EA 201070958 A1	4