

(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
2011年3月3日(03.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/024650 A1

- (51) 国際特許分類:
C10G 2/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/063684
- (22) 国際出願日: 2010年8月12日(12.08.2010)
- (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 2009-200463 2009年8月31日(31.08.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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]; 〒2128554 神奈川県川崎市幸区大宮町1-3-10番 Kanagawa (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). JX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.,

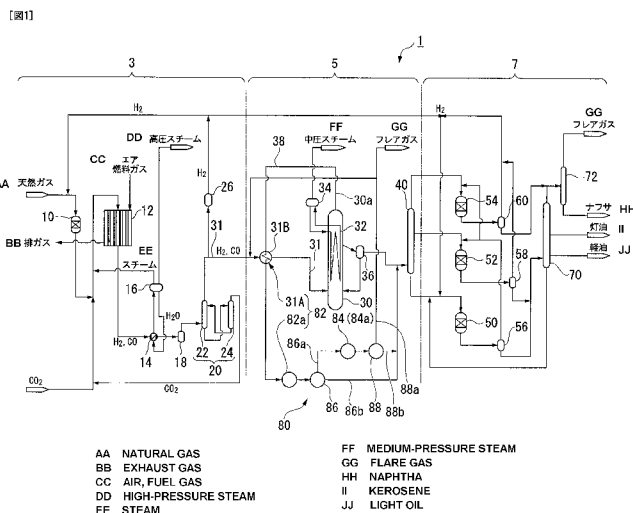
Ltd.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目7番12号 Tokyo (JP). コスモ石油株式会社 (COSMO OIL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058528 東京都港区芝浦1-1-1 Tokyo (JP). 新日鉄エンジニアリング株式会社 (NIPPON STEEL ENGINEERING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418604 東京都品川区大崎一丁目5番1号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大西 康博 (ONISHI Yasuhiro) [JP/JP]; 〒1418604 東京都品川区大崎一丁目5番1号 大崎センタービル 新日鉄エンジニアリング株式会社内 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,

[続葉有]

(54) Title: HYDROCARBON SYNTHESIS REACTION APPARATUS, HYDROCARBON SYNTHESIS REACTION SYSTEM, AND METHOD FOR COLLECTION OF LIQUID HYDROCARBON

(54) 発明の名称: 炭化水素合成反応装置、及び炭化水素合成反応システム、並びに液体炭化水素の回収方法



(57) Abstract: Disclosed is a hydrocarbon synthesis reaction apparatus for synthesizing a hydrocarbon through a Fischer-Tropsch synthesis reaction. The apparatus comprises a reaction vessel, a flow path, a first cooling unit, a second cooling unit, a first separation unit for separating a liquid hydrocarbon that has been concentrated by means of the first cooling unit from a gaseous hydrocarbon, and a second separation unit for separating a liquid hydrocarbon that has been concentrated by means of the second cooling unit from a gaseous hydrocarbon, wherein the first cooling unit cools a gaseous hydrocarbon passing through the flow path to a temperature equal to or lower than a condensation temperature at which a wax fraction is condensed and higher than a congeal point at which the wax fraction congeals, and the second cooling unit cools a gaseous hydrocarbon passing through the flow path to a temperature lower than a temperature to which the gaseous hydrocarbon is cooled by means of the first cooling unit and higher than a congeal point at which an intermediate fraction congeals.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2011/024650 A1



LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

(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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (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, 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

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

フィッシャー・トロプシュ合成反応によって炭化水素を合成する炭化水素合成反応装置であって、反応容器と、流路と、第 1 冷却部と、第 2 冷却部と、前記第 1 冷却部によって凝縮された液体炭化水素を気体炭化水素から分離する第 1 分離部と、前記第 2 冷却部によって凝縮された液体炭化水素を気体炭化水素から分離する第 2 分離部とを備え、前記第 1 冷却部は、前記流路を流通する気体炭化水素を、ワックス留分が凝縮する凝縮点以下、かつ前記ワックス留分が凝固する凝固点を超える温度範囲に冷却し、前記第 2 冷却部は、前記流路を流通する気体炭化水素を、前記第 1 冷却部により気体炭化水素が冷却された温度よりも低く、かつ中間留分が凝固する凝固点を超える温度範囲に冷却する。

明 細 書

発明の名称：

炭化水素合成反応装置、及び炭化水素合成反応システム、並びに液体炭化水素の回収方法

技術分野

[0001] 本発明は、炭化水素合成反応装置、及び炭化水素合成反応システム、並びに液体炭化水素の回収方法に関する。

本願は、2009年8月31日に日本出願された特願2009-200463に基づいて優先権を主張し、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、GTL (Gas To Liquids: 液体燃料合成) 技術が開発されている。GTL技術では、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及び精製することで、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。

[0003] 一般に、FT合成反応では、炭化水素として、炭素数が多様な液体炭化水素及び気体炭化水素が合成される。FT合成反応によって合成された炭化水素からの液体燃料基材の製造は、合成された炭化水素のうちの液体炭化水素を分留し、得られたそれぞれの留分を水素化分解あるいは水素化精製することで行われる。液体燃料基材の製造の際、液体炭化水素は、沸点の違い(すなわち、炭素数の違い)によって、ワックス留分(沸点が約360℃を超え、主としてC₂₁以上)と、灯油・軽油に相当する中間留分(沸点が約150~360℃で、主としてC₁₁~C₂₀)と、ナフサ留分(沸点が約150℃未満で、主としてC₅~C₁₀)と、に分留される。

[0004] 従来、F T合成反応を利用して炭化水素を合成する炭化水素合成反応装置として、液体中に固体の触媒粒子を懸濁させてなる触媒スラリーと合成ガスとの接触によるF T合成反応によって炭化水素を合成する反応容器を備える構成が知られている。この反応容器では、前述したように、炭化水素として、炭素数が多様な液体炭化水素及び気体炭化水素が合成される。

[0005] G T L技術を利用して天然ガスから液体燃料基材を製造するG T Lプロセスにおいて、原料である天然ガスに対する液体燃料基材の歩留まりを向上させることが望まれている。そのため、反応容器で合成された炭化水素のうち、液体炭化水素だけでなく、気体炭化水素も液体燃料基材の製造に用いることが考えられる。そこで、炭化水素合成反応装置として、例えば下記特許文献1に示されるように、反応容器から気体炭化水素を下流に流通させる流路と、前記流路を流通する気体炭化水素を冷却する冷却部と、冷却部によって凝縮された液体炭化水素を気体炭化水素から分離する分離部と、を更に備える構成が知られている。この構成では、反応容器で合成された気体炭化水素を前記流路に流通させ、冷却部により冷却してその一部を凝縮させて液体炭化水素とした後、分離部において、凝縮した液体炭化水素をより軽質な気体炭化水素から分離する。これにより、反応容器で合成された気体炭化水素の一部を、液体炭化水素として分離して回収することが可能になり、液体燃料基材の製造に用いることができる。

[0006] 前述のように気体炭化水素を冷却部により冷却して凝縮させる過程においては、気体炭化水素のうち凝縮点の高いものから凝縮する。そのため、前述した液体燃料基材の製造における炭化水素の留分を基準として区分すると、気体炭化水素のうち、まず、ワックス留分の炭化水素が凝縮し、次いで、中間留分の炭化水素が凝縮する。気体炭化水素をできるだけ多く液体燃料基材の製造に用いることができるように気体炭化水素から多量の液体炭化水素を回収するためには、ワックス留分の炭化水素だけでなく、中間留分の炭化水素も凝縮させて分離することが望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：米国特許出願公開第2008/0021118号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、前記従来の炭化水素合成反応装置では、流路内の気体炭化水素を、中間留分の炭化水素を凝縮させるために冷却部によって冷却する際に、ワックス留分の炭化水素も併せて冷却することになる。そのため、ワックス留分の炭化水素が、冷却部によって凝固点以下に冷却されて凝固し、流路の配管の内面に付着してしまうという問題があった。その結果、冷却部の冷却能力が低下して気体炭化水素を冷却しにくくなったり、或いは、流路が閉塞し気体炭化水素を流路に流通させられなくなったりする。つまり、炭化水素合成反応装置において気体炭化水素を液体炭化水素として多量に凝縮させてより軽質な気体炭化水素から分離することを安定して行うことができなかった。

[0009] 本発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、炭化水素が凝固して流路の配管の内面に付着するのを抑制し、気体炭化水素を液体炭化水素として多量に凝縮させてより軽質な気体炭化水素から分離することを安定して行うことができる炭化水素合成反応装置及び炭化水素合成反応システム並びに液体炭化水素の回収方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 前記課題を解決するために、本発明は以下の手段を提案している。

本発明に係る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と、液体中に固体の触媒粒子を懸濁させてなる触媒スラリーと、の接触によるフィッシャー・トロプシュ合成反応によって炭化水素を合成する炭化水素合成反応装置であって、フィッシャー・トロプシュ合成反応によって液体炭化水素及び気体炭化水素を合成する反応容器と、前記反応容器から前記気体炭化水素を下流に流通させる流路と、前記流路に配設さ

れ、該流路を流通する気体炭化水素を冷却する第1冷却部と、前記流路において前記第1冷却部よりも下流に配設された第2冷却部と、前記流路において前記第1冷却部と前記第2冷却部との間に配設され、前記第1冷却部によって凝縮された液体炭化水素を気体炭化水素から分離する第1分離部と、前記第2冷却部によって凝縮された液体炭化水素を気体炭化水素から分離する第2分離部と、を備え、前記第1冷却部は、前記流路を流通する気体炭化水素を、前記流路内において前記気体炭化水素のうちのワックス留分が凝縮する凝縮点以下、かつ前記流路内において前記ワックス留分が凝固する凝固点を超える温度範囲に冷却し、前記第2冷却部は、前記流路を流通する気体炭化水素を、前記第1冷却部により気体炭化水素が冷却された温度よりも低く、かつ前記流路内において前記気体炭化水素のうちの中間留分が凝固する凝固点を超える温度範囲に冷却する。

[0011] また、本発明に係る液体炭化水素の回収方法は、一酸化炭素ガス及び水素ガスを主成分とする合成ガスと、液体中に固体の触媒粒子を懸濁させてなる触媒スラリーと、の接触によるフィッシャー・トロプシュ合成反応によって液体炭化水素及び気体炭化水素を合成する反応容器と、前記反応容器から前記気体炭化水素を下流に流通させる流路と、を備える炭化水素合成反応装置において、前記流路を流通する気体炭化水素を液体炭化水素として回収する液体炭化水素の回収方法であって、前記炭化水素合成反応装置は、前記流路に配設され、該流路を流通する気体炭化水素を冷却する第1冷却部、及び前記流路において前記第1冷却部よりも下流に配設された第2冷却部を備える構成とされ、前記流路を流通する気体炭化水素を、前記流路内において前記気体炭化水素のうちのワックス留分が凝縮する凝縮点以下、かつ前記流路内において前記ワックス留分が凝固する凝固点を超える温度範囲に前記第1冷却部によって冷却する工程と、前記流路において前記第1冷却部と前記第2冷却部との間で、前記第1冷却部によって凝縮された液体炭化水素を気体炭化水素から分離する工程と、前記流路を流通する気体炭化水素を、前記第1冷却部により気体炭化水素が冷却された温度よりも低く、かつ前記流路内に

において前記炭化水素のうちの間留分が凝固する凝固点を越える温度範囲に前記第2冷却部によって冷却する工程と、前記第2冷却部によって凝縮された液体炭化水素を気体炭化水素から分離する工程と、を備えている。

[0012] これらの発明によれば、第1冷却部が、流路を流通する気体炭化水素を、流路内において前記気体炭化水素のうちのワックス留分が凝固する凝固点以下の温度まで冷却することがないので、ワックス留分の炭化水素が第1冷却部の冷却により凝固して流路の配管の内面に付着するのを抑制することができる。

一方で、第1冷却部が、流路を流通する気体炭化水素を、流路内においてワックス留分が凝縮する凝縮点以下に冷却するので、反応容器で合成された気体炭化水素のうち、ワックス留分を凝縮させることが可能になり、凝縮したワックス留分の液体炭化水素を、第1分離部によってより軽質な気体炭化水素から分離することができる。さらに、第1分離部が、流路において第1冷却部と第2冷却部との間に配設されているので、ワックス留分の液体炭化水素が第2冷却部によってさらに冷却される前に、この液体炭化水素を第1分離部によってより軽質な気体炭化水素から分離することができる。したがって、ワックス留分の炭化水素が第2冷却部による冷却により凝固して流路の配管の内面に付着するのを抑制することができる。

[0013] また、第2冷却部が、流路を流通する気体炭化水素を、流路内において前記炭化水素のうちの間留分が凝固する凝固点以下の温度まで冷却することがないので、中間留分の炭化水素が第2冷却部の冷却により凝固して流路の配管の内面に付着するのを抑制することができる。

一方で、第2冷却部が、流路を流通する気体炭化水素を、第1冷却部により気体炭化水素が冷却された温度よりも低く冷却するので、反応容器で合成された気体炭化水素のうち、中間留分を凝縮させることが可能になり、凝縮した中間留分の液体炭化水素を、第2分離部によってより軽質な気体炭化水素から分離することができる。

[0014] 以上より、流路を流通する気体炭化水素から、ワックス留分の液体炭化水

素、及び中間留分の液体炭化水素をそれぞれ分離することができる。しかも、第1冷却部及び第2冷却部の冷却によって炭化水素が凝固して流路の配管の内面に付着するのを抑制することができる。したがって、冷却部の冷却能力が低下して気体炭化水素を冷却しにくくなったり、或いは、流路が閉塞し気体炭化水素を流路に流通させられなくなったりすることがなく、気体炭化水素を液体炭化水素として多量に凝縮させてより軽質な気体炭化水素から分離することを安定して行うことができる。その結果、反応容器でのF T合成反応に基づいて、多量の液体炭化水素を安定して回収することができる。

[0015] また、前記第1冷却部は、前記流路を流通する気体炭化水素を、120℃以下110℃以上に冷却し、前記第2冷却部は、前記流路を流通する気体炭化水素を、前記第1冷却部により気体炭化水素が冷却された温度よりも低く、かつ40℃以上に冷却してもよい。

[0016] この場合、第1冷却部が、流路を流通する気体炭化水素を、120℃以下110℃以上に冷却し、第2冷却部が、流路を流通する気体炭化水素を、第1冷却部により冷却された温度よりも低く、かつ40℃以上に冷却するので、前述の作用効果を確実に奏することができる。

[0017] また、前記第2冷却部は、前記流路を流通する気体炭化水素を、75℃以下40℃以上に冷却してもよい。

[0018] この場合、第2冷却部が、流路を流通する気体炭化水素を75℃以下40℃以上に冷却するので、反応容器で合成された気体炭化水素のうち、中間留分をより多量に凝縮させることが可能になり、凝縮した中間留分の液体炭化水素を、第2分離部によってより軽質な気体炭化水素から分離することができる。したがって、気体炭化水素を液体炭化水素としてより一層多量に凝縮させてより軽質な気体炭化水素から分離することができる。

[0019] また、本発明に係る炭化水素合成反応システムは、前記本発明に係る炭化水素合成反応装置と、炭化水素原料を改質して前記合成ガスを生成し、該合成ガスを前記反応装置に供給する合成ガス生成ユニットと、前記液体炭化水素を精製して液体燃料基材を製造する製品精製ユニットと、を備えている。

[0020] 本発明の炭化水素合成反応システムは前記本発明に係る炭化水素合成反応装置を備えているので、反応容器で合成された気体炭化水素を、液体炭化水素として多量に凝縮させることができ、また、凝縮した液体炭化水素をより軽質な気体炭化水素から分離することができる。それ故、製品精製ユニットで液体燃料基材を精製するために用いる液体炭化水素を、炭化水素合成反応装置で多量に安定して回収することが可能となり、この液体炭化水素から多量の液体燃料基材を安定して製造することができる。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、炭化水素が凝固して流路の配管の内面に付着するのを抑制し、気体炭化水素を液体炭化水素として多量に凝縮させてより軽質な気体炭化水素から分離することを安定して行うことができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の一実施形態に係る液体燃料合成システムの全体構成を示す概略図である。

発明を実施するための形態

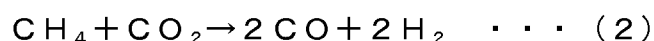
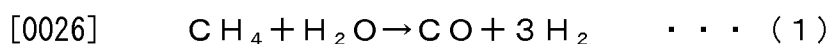
[0023] 以下、本発明の一実施形態に係る液体燃料合成システムを、図1を参照して説明する。

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、製品精製ユニット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生成する。FT合成ユニット5は、生成された合成ガスからFT合成反応により液体の炭化水素を生成する。製品精製ユニット7は、FT合成反応により生成された液体の炭化水素を水素化・精製して液体燃料（ナフサ、灯油、軽油、ワックス等）の基材（液体燃料基材）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。

[0024] 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及び18と、脱炭酸装置20と、水素分離装置26とを主に備える。

脱硫反応器10は、水添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生成する。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。脱炭酸装置20は、気液分離器18から供給された合成ガスから吸収液を用いて炭酸ガスを除去する吸収塔22と、当該炭酸ガスを含む吸収液から炭酸ガスを放散させて吸収液を再生する再生塔24とを有する。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。

[0025] このうち、改質器12は、例えば、下記の化学反応式(1)、(2)で表される水蒸気・炭酸ガス改質法により、二酸化炭素と水蒸気とを用いて天然ガスを改質して、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を生成する。なお、この改質器12における改質法は、上記水蒸気・炭酸ガス改質法の例に限定されず、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。



[0027] また、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とを接続する合成ガス供給路31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ガスに含まれる不純物の吸着除去を行う水素PSA (Pressure Swing Adsorption: 圧力変動吸着) 装置などで構成できる。この水素PSA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) を有しており、各吸着塔で不純物を含む水素ガスの加圧、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。

[0028] なお、水素分離装置26における水素ガス分離方法としては、上記水素PSA装置のような圧力変動吸着法の例に限定されず、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であってもよい。

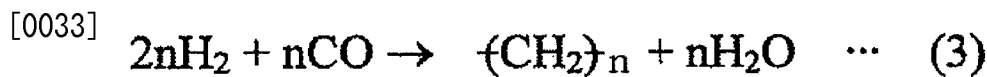
[0029] 水素吸蔵合金法は、例えば、冷却/加熱されることで水素ガスを吸着/放出する性質を有する水素吸蔵合金 (TiFe、LaNi₅、TiFe_{0.7~0.9}Mn_{0.3~0.1}、又はTiMn_{1.5}など) を用いて、水素ガスを分離する手法である。水素吸蔵合金が収容された複数の吸着塔を設け、各吸着塔において、水素吸蔵合金の冷却による水素ガスの吸着と、水素吸蔵合金の加熱による水素ガスの放出とを交互に繰り返すことで、合成ガス内の水素ガスを分離・回収することができる。

[0030] また、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、混合ガス中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、相変化を伴わないため、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低い。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こと、保守管理が容易であるという利点がある。

[0031] 次に、FT合成ユニット5について説明する。FT合成ユニット5は、例えば、気泡塔型反応器30と、気液分離器34と、分離器36と、流路38

と、第1精留塔40とを主に備える。

[0032] 気泡塔型反応器30は、合成ガスを液体炭化水素に転換（合成ガスから液体炭化水素を合成）する反応容器の一例であり、FT合成反応により合成ガスから液体炭化水素を合成するFT合成用反応器として機能する。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とからなる触媒スラリーが收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、FT合成反応により合成ガスから気体炭化水素及び液体炭化水素を生成する。詳細には、この気泡塔型反応器30では、合成ガス供給路31から供給された原料ガスである合成ガスは、気泡塔型反応器30の底部の分散板から気泡となって供給されて触媒スラリー内を通過し、懸濁状態の中で下記化学反応式(3)に示すように水素ガスと一酸化炭素ガスとが反応を起こす。



[0034] また、本実施形態では、合成ガス供給路31には、合成ガス供給路31を流通する合成ガスを加熱する熱交換器31Aが設けられている。この熱交換器31Aにより、合成ガス供給路31から気泡塔型反応器30に供給される合成ガスは、FT合成反応に好適な温度に加熱された後に気泡塔型反応器30に供給される。

[0035] FT合成反応は発熱反応であるため、気泡塔型反応器30は内部に伝熱管32が配設された熱交換器型になっている。伝熱管32に冷媒として例えば水(BFW: Boiler Feed Water)を供給し、上記FT合成反応の反応熱を、触媒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。

[0036] 気液分離器34は、気泡塔型反応器30内に配設された伝熱管32内を流通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。分離器36は、触媒スラリー中の触媒粒子と液体炭化水素を分離する濾過手段の一例であり、ここでは気泡塔型反応器30の外部に配置されている。

流路 38 は、気泡塔型反応器 30 から気体炭化水素を下流に流通させる。本実施形態では、流路 38 の上流の端部は、気泡塔型反応器 30 の塔頂に接続されており、この流路 38 には、気体炭化水素及び未反応合成ガスが流通される。また、図示の例では、流路 38 の下流の端部は、分岐しており、分岐した一方の端部は、合成ガス供給路 31 に接続されている。

[0037] 流路 38 は、この流路 38 を流通する気体炭化水素を冷却して凝縮することで液体炭化水素としてこの液体炭化水素をより軽質な気体炭化水素から分離する炭化水素液化分離手段 80 の一部を構成している。この炭化水素液化分離手段 80 については、後述する。

第 1 精留塔 40 は、分離器 36 及び炭化水素液化分離手段 80 を介して供給された液体の炭化水素を沸点に応じて各留分に分留する。なお、分離器 36 は、気泡塔型反応器 30 内に配置されていても良い。

[0038] 製品精製ユニット 7 について説明する。製品精製ユニット 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 40 の塔底に接続されている。中間留分水素化精製反応器 52 は、第 1 精留塔 40 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 40 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の炭化水素を沸点に応じて分留する。ナフサスタビライザー 72 は、気液分離器 60 及び第 2 精留塔 70 から供給されたナフサ留分の液体の炭化水素を精留して、ブタンおよびブタンより軽質の成分はフレアガスとして排出し、炭素数 5 以上の成分は製品のナフサとして回収する。

[0039] 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基材を製造する工程（GTL プロセス）について説明する。

[0040] 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。

- [0041] 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に供給される。脱硫反応器10は、当該水素ガスを用いて天然ガスに含まれる硫黄分を公知の水素化脱硫触媒により硫化水素に転化し、生成した硫化水素を例えば ZnO 等の吸着剤により吸着することにより除去する。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。
- [0042] 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を用いて天然ガスを改質して、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を生成する。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とが供給されており、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。
- [0043] このようにして改質器12で生成された高温の合成ガス（例えば、 900°C 、 2.0MPaG ）は、排熱ボイラー14に供給され、排熱ボイラー14内を流通する水との熱交換により冷却（例えば 400°C ）されて、排熱回収される。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、この気液分離器16から気体分が高圧スチーム（例えば $3.4\sim 10.0\text{MPaG}$ ）として改質器12または他の外部装置に供給され、液体分の水が排熱ボイラー14に戻される。
- [0044] 一方、排熱ボイラー14において冷却された合成ガスは、凝縮液分が気液

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 は、貯留している吸収液内に、合成ガスに含まれる炭酸ガスを吸収することで、当該合成ガスから炭酸ガスを除去する。この吸収塔 22 内の炭酸ガスを含む吸収液は、再生塔 24 に送出され、当該炭酸ガスを含む吸収液は例えばスチームで加熱されてストリップング処理され、放散された炭酸ガスは、再生塔 24 から改質器 12 に送られて、上記改質反応に再利用される。

[0045] このようにして、合成ガス生成ユニット 3 で生成された合成ガスは、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、合成ガス供給路 31 に設けられた圧縮機（図示せず。）により、FT 合成反応に適切な圧力（例えば 3.6 MPa 程度）まで昇圧される。

[0046] 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 は、上記のように圧力差を利用した吸着、脱着（水素 PSA）により、合成ガスに含まれる水素ガスを分離する。当該分離された水素ガスは、ガスホルダー等（図示せず。）から圧縮機（図示せず。）を介して、液体燃料合成システム 1 内において水素ガスを利用して所定の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。

[0047] 次いで、上記 FT 合成ユニット 5 は、上記合成ガス生成ユニット 3 によって生成された合成ガスから、FT 合成反応により、液体の炭化水素及び気体の炭化水素を合成する。

[0048] 具体的には、上記脱炭酸装置 20 において炭酸ガスを分離された合成ガスは、気泡塔型反応器 30 の底部から流入して、気泡塔型反応器 30 内に貯留された触媒スラリー内を上昇する。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、炭化水素が生成される。さらに、この合成反応時には、気泡塔型反応器30の伝熱管32内に水を流通させることで、F T合成反応の反応熱を除去し、この熱交換により加熱された水の一部が気化して水蒸気となる。水蒸気と水のうち、気液分離器34で分離された水は伝熱管32に戻され、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。

[0049] このようにして、気泡塔型反応器30で合成された液体の炭化水素は、気泡塔型反応器30の中央部から触媒スラリーとして取り出されて、分離器36に送出される。分離器36は、取り出された触媒スラリーを、触媒粒子（固形分）と、液体の炭化水素生成物を含んだ液体分とに分離する。分離された触媒粒子は、その一部が気泡塔型反応器30に戻され、液体分は第1精留塔40に供給される。また、気泡塔型反応器30の塔頂からは、未反応の合成ガスと、合成された炭化水素のガス分とが流路38に導入される。炭化水素液化分離手段80は、これらのガスを冷却して、一部の凝縮分の液体の炭化水素を分離して回収し第1精留塔40に導入する。一方、炭化水素液化分離手段80によって液体の炭化水素が分離されたガス分は、主として未反応の合成ガスおよびC₄以下の炭化水素から構成され、その大部分が気泡塔型反応器30の底部に再投入されて未反応の合成ガスがF T合成反応に再利用される。なお、残りの前記ガス分は、改質器12の燃料ガスに使用しても良いし、外部の燃焼設備（図示せず。）に導入されて、燃焼された後に大気放出されても良い。

[0050] 次いで、第1精留塔40は、上記のようにして気泡塔型反応器30からそれぞれ分離器36および炭化水素液化分離手段80を介して供給された液体の炭化水素（炭素数は多様）をナフサ留分（沸点が約150℃より低い）と、灯油・軽油留分に相当する中間留分（沸点が約150～360℃）と、ワックス留分（沸点が約360℃より高い）とに分留する。この第1精留塔40の底部から取り出されるワックス留分の液体の炭化水素（主としてC₂₁以

上)は、ワックス留分水素化分解反応器50に移送される。第1精留塔40の中央部から取り出される灯油・軽油留分に相当する中間留分の液体の炭化水素(主として $C_{11} \sim C_{20}$)は、中間留分水素化精製反応器52に移送される。第1精留塔40の上部から取り出されるナフサ留分の液体の炭化水素(主として $C_5 \sim C_{10}$)は、ナフサ留分水素化精製反応器54に移送される。

[0051] ワックス留分水素化分解反応器50は、第1精留塔40の塔底から取り出された炭素数の多いワックス留分の液体の炭化水素(概ね C_{21} 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、炭化水素の炭素数を概ね20以下に低減する。この水素化分解反応では、触媒と熱を利用して、炭素数の多い炭化水素のC-C結合を切断して、炭素数の少ない(低分子量の)炭化水素を生成する。このワックス留分水素化分解反応器50における水素化分解により得られる液体の炭化水素を含む生成物は、気液分離器56で気体と液体とに分離され、そのうち液体の炭化水素は第2精留塔70に移送され、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に移送される。

[0052] 中間留分水素化精製反応器52は、第1精留塔40の中央部から取り出された炭素数が中程度である灯油・軽油留分に相当する中間留分の液体の炭化水素(概ね $C_{11} \sim C_{20}$)を、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を用いて、水素化精製する。この水素化精製反応では、主に、分枝状飽和炭化水素を得るために、上記液体の炭化水素を異性化し、上記液体の炭化水素の不飽和結合に水素を付加して飽和させる。この結果、水素化精製された液体の炭化水素を含む生成物は、気液分離器58で気体と液体に分離され、そのうち液体の炭化水素は、第2精留塔70に移送され、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。

[0053] ナフサ留分水素化精製反応器54は、第1精留塔40の上部から取り出された炭素数が少ないナフサ留分の液体の炭化水素(概ね C_{10} 以下)を、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

素ガスを用いて、水素化精製する。この結果、水素化精製された液体の炭化水素を含む生成物は、気液分離器60で気体と液体に分離され、そのうち液体の炭化水素は、ナフサスタビライザー72に移送され、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。

[0054] 次いで、第2精留塔70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の炭化水素を炭素数が10以下の炭化水素（沸点が約150℃より低い）と、灯油留分（沸点が約150～250℃）と、軽油留分（沸点が約250～360℃）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留分（沸点が約360℃より高い）とに分留する。第2精留塔70の塔底からは主として未分解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留分が取り出される。一方、第2精留塔70の塔頂からは、炭素数が概ね10以下の炭化水素が取り出されて、ナフサスタビライザー72に供給される。

[0055] 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及び第2精留塔70から供給された炭素数が概ね10以下の炭化水素を分留して、製品としてのナフサ（ $C_5 \sim C_{10}$ ）を得る。これにより、ナフサスタビライザー72の塔底からは、高純度のナフサが取り出される。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）の炭化水素を主成分とするガス（フレアガス）が吐出される。このガスは、改質器12の燃料ガスに使用しても良く、LPGとして回収しても良く（図示せず）、外部の燃料設備（図示せず）に導入されて燃焼された後に大気放出されても良い。

[0056] 次に、以上に示したFT合成ユニット5に備えられた炭化水素液化分離手段80について説明する。

炭化水素液化分離手段80は、前記流路38と、流路38に配設され、該流路38を流通する炭化水素を冷却する第1冷却部82及び第2冷却部84と、流路38において第1冷却部82と第2冷却部84との間に配設された

第1気液分離器（第1分離部）86と、流路38において第2冷却部84よりも下流に配設された第2気液分離器（第2分離部）88と、を備えている。

[0057] 第1冷却部82は、前記熱交換器31Aと、流路38において熱交換器31Aよりも下流に配設された冷却器82aと、により構成されている。

熱交換器31Aは、合成ガス供給路31に介装される介装部分31Bを備えており、この介装部分31Bは、流路38の一部を構成している。そして、介装部分31B内を流通する前記気体炭化水素および未反応合成ガスと、合成ガス供給路31において前記介装部分31Bが介装された部分を流通する合成ガスとの間で熱交換がなされることで、前記介装部分31B内を流通する前記気体炭化水素および未反応合成ガスが冷却される。冷却器82aは、流路38に介装されるとともに内部を冷媒が流通し、流路38を流通する気体炭化水素および未反応合成ガスと熱交換する熱交換器の一部を構成しており、その内部に前記冷媒として例えば90℃の水が流れている。

このように構成された第1冷却部82では、気泡塔型反応器30の出口部30aから排出されて流路38を流通する気体炭化水素および未反応合成ガスが冷却される。

なお、以下、気泡塔型反応器30から排出される気体炭化水素に同伴する未反応の合成ガスについては、記載を省略する。

[0058] 第1気液分離器86は、第1冷却部82によって凝縮された液体炭化水素を気体炭化水素から分離する。本実施形態では、第1気液分離器86には、この第1気液分離器86によって液体炭化水素から分離された気体炭化水素を流通させる第1気体側出口部86aと、この第1気液分離器86によって気体炭化水素から分離された液体炭化水素を流通させる第1液体側出口部86bと、F T合成反応によって副生され第1気液分離器86によって前記炭化水素から分離された水を流通させる流路（図示せず。）と、が設けられている。第1気体側出口部86aは、流路38においてこの第1気液分離器86よりも下流に位置しかつ第2冷却部84よりも上流に位置する部分で構成

されている。また、第1液体側出口部86bは、気体炭化水素から分離された液体炭化水素を第1精留塔（液体炭化水素回収部）40に向けて流通させ、前記液体炭化水素を第1精留塔40に供給して回収する。

[0059] 第2冷却部84は、流路38において第1冷却部82よりも下流に配設されている。本実施形態では、第2冷却部84は、流路38に介装されるとともに内部を冷媒が流通し、流路38を流通する気体炭化水素と熱交換する熱交換器の一部を構成する冷却器84aにより構成されている。

第2気液分離器88は、第2冷却部84によって凝縮された液体炭化水素を気体炭化水素から分離する。本実施形態では、第2気液分離器88には、この第2気液分離器88によって液体炭化水素から分離された気体炭化水素を流通させる第2気体側出口部88aと、この第2気液分離器88によって気体炭化水素から分離された液体炭化水素を流通させる第2液体側出口部88bと、F T合成反応によって副生され第2気液分離器88によって前記炭化水素から分離された水を流通させる流路（図示せず。）と、が設けられている。第2気体側出口部88aは、流路38においてこの第2気液分離器88よりも下流に位置する部分で構成されている。また、第2液体側出口部88bは、気体炭化水素から分離された液体炭化水素を第1精留塔40に向けて流通させ、前記液体炭化水素を第1精留塔40に供給して分留・回収する。

[0060] 第1冷却部82は、流路38を流通する気体炭化水素を、流路38内において前記気体炭化水素のうちのワックス留分が凝縮する凝縮点以下、かつ流路38内においてワックス留分が凝固する凝固点よりも高い温度範囲に冷却する。本実施形態では、第1冷却部82は、流路38を流通する気体炭化水素を、120℃以下110℃以上、好ましくは120℃以下115℃以上に冷却する。図示の例では、気泡塔型反応器30の出口部30aを流通した気体炭化水素（例えば、約230℃）を、前記熱交換器31Aが例えば約153℃まで冷却し、さらに冷却器82aが例えば約110℃まで冷却する。

なお、第1冷却部82により冷却された炭化水素の温度とは、流路38に

において第 1 冷却部 8 2 が配設された部分を流通した直後の炭化水素の平均温度を意味し、つまり、流路 3 8 において第 1 冷却部 8 2 の下流の近傍に位置する部分を流通する炭化水素の平均温度を意味する。

[0061] 第 2 冷却部 8 4 は、流路 3 8 を流通する気体炭化水素を、第 1 冷却部 8 2 により冷却された温度よりも低く、かつ流路 3 8 内において前記炭化水素のうちの間留分が凝固する凝固点よりも高い温度範囲に冷却する。本実施形態では、第 2 冷却部 8 4 は、流路 3 8 を流通する気体炭化水素を、第 1 冷却部 8 2 により冷却された温度よりも低く 4 0 °C 以上、好ましくは 7 5 °C 以下 4 0 °C 以上に冷却する。図示の例では、第 2 冷却部 8 4 は、第 1 気体側出口部 8 6 a を流通した気体炭化水素を、例えば約 4 5 °C まで冷却する。

なお、第 2 冷却部 8 4 により冷却された炭化水素の温度とは、流路 3 8 において第 2 冷却部 8 4 が配設された部分を流通した直後の炭化水素の平均温度を意味し、つまり、流路 3 8 において第 2 冷却部 8 4 の下流の近傍に位置する部分を流通する炭化水素の平均温度を意味する。

[0062] ここで、F T 合成反応によって気泡塔型反応器 3 0 で合成される炭化水素について、炭素数と凝固点との関係を表 1 に示す。

[0063] [表 1]

炭素数	凝固点 (°C)
30~	66~106
25~29	53~ 64
21~24	40~ 51
15~20	10~ 36
11~14	-26~ 6
5~10	-129~ -30
1~ 4	- 190~ - 138

[0064] 表 1 に示すように、ワックス留分の炭化水素（主として C_{21} 以上）のなかで最も高い炭化水素の凝固点は、 106°C ($C_{100}H_{202}$) であり、中間留分の炭化水素（主として $C_{11} \sim C_{20}$ ）のなかで最も高い炭化水素の凝固点は、 36°C ($C_{20}H_{42}$) である。なお、表 1 に示した凝固点は、各炭化水素の常圧における凝固点である。

[0065] 次に、前述のような構成の炭化水素液化分離手段 80 により、気泡塔型反応器 30 で合成された気体炭化水素の一部を凝縮させ、より軽質な気体炭化水素から液体炭化水素を分離する工程について説明する。

まず、気泡塔型反応器 30 から気泡塔型反応器 30 の出口部 30a を経て排出された気体炭化水素は、流路 38 を流通し、第 1 冷却部 82 によって冷却されてその一部が液体炭化水素として凝縮される。そして、第 1 気液分離器 86 により、凝縮した液体炭化水素が気体炭化水素から分離される。

[0066] ここで、本実施形態では、前記熱交換器 31A が第 1 冷却部 82 の少なくとも一部を構成しているので、合成ガス供給路 31 を流通する合成ガスと流路 38 を流通する気体炭化水素との間で熱交換することで合成ガスを加熱するとともに気体炭化水素を冷却することが可能になる。したがって、例えば、合成ガス供給路 31 に加熱手段を、流路 38 に冷却手段をそれぞれ設ける場合に比べて、省エネルギー化及び省スペース化を図ることができる。

[0067] 次に、第 1 気液分離器 86 により液体炭化水素が分離された気体炭化水素は、流路 38（第 1 気体側出口部 86a）を流通し、第 2 冷却部 84 によって冷却されてその一部が液体炭化水素として凝縮される。そして、第 2 気液分離器 88 により、凝縮した液体炭化水素が気体炭化水素から分離される。

そして、本実施形態では、第 1 気液分離器 86 及び第 2 気液分離器 88 によってそれぞれ気体炭化水素から分離された液体炭化水素が、各液体側出口部 86b、88b を流通した後、第 1 精留塔 40 に供給されることで回収され、前述したように液体燃料基材の製造に用いられる。

[0068] 以上説明したように、本実施形態に係る FT 合成ユニットによれば、第 1

冷却部 8 2 が、流路 3 8 を流通する気体炭化水素を、流路 3 8 内において前記気体炭化水素のうちのワックス留分が凝固する凝固点以下の温度まで冷却することがないので、ワックス留分の炭化水素が第 1 冷却部 8 2 による冷却により凝固して流路 3 8 の配管の内面に付着するのを抑制することができる。

一方で、第 1 冷却部 8 2 が、流路 3 8 を流通する気体炭化水素を、流路 3 8 においてワックス留分が凝縮する凝縮点以下に冷却するので、反応容器 3 0 で合成された気体炭化水素のうち、ワックス留分を凝縮させることが可能になり、凝縮したワックス留分の液体炭化水素を、第 1 気液分離器 8 6 によってより軽質な気体炭化水素から分離することができる。さらに、第 1 気液分離器 8 6 が、流路 3 8 において第 1 冷却部 8 2 と第 2 冷却部 8 4 との間に配設されているので、ワックス留分の液体炭化水素が第 2 冷却部 8 4 によってさらに冷却される前に、この液体炭化水素を第 1 気液分離器 8 6 によってより軽質な気体炭化水素から分離することができる。したがって、ワックス留分の炭化水素が第 2 冷却部 8 4 の冷却により凝固して流路 3 8 の配管の内面に付着するのを抑制することができる。

[0069] また、第 2 冷却部 8 4 が、流路 3 8 を流通する気体炭化水素を、流路 3 8 において前記炭化水素のうちの間留分が凝固する凝固点以下の温度まで冷却することがないので、中間留分の炭化水素が第 2 冷却部 8 4 の冷却により凝固して流路 3 8 の配管の内面に付着するのを抑制することができる。

一方で、第 2 冷却部 8 4 が、流路 3 8 を流通する気体炭化水素を、第 1 冷却部 8 2 により冷却された温度よりも低い温度に冷却するので、反応容器で合成された気体炭化水素のうち、中間留分を凝縮させることが可能になり、凝縮した中間留分の液体炭化水素を、第 2 気液分離器 8 8 によってより軽質な気体炭化水素から分離することができる。

[0070] 以上より、流路 3 8 を流通する気体炭化水素から、ワックス留分の液体炭化水素、及び中間留分の液体炭化水素をそれぞれ分離することができる。しかも、第 1 冷却部 8 2 及び第 2 冷却部 8 4 による冷却によって炭化水素が凝

固して流路 38 の配管の内面に付着するのを抑制することができる。

したがって、冷却部の冷却能力が低下して気体炭化水素を冷却しにくくなったり、或いは、流路が閉塞し気体炭化水素を流路に流通させられなくなったりすることがなく、気体炭化水素を液体炭化水素として多量に凝縮させてより軽質な気体炭化水素から分離することを安定して行うことができる。その結果、気泡塔型反応器 30 での FT 合成反応に基づいて、多量の液体炭化水素を安定して回収することができる。

[0071] また、第 1 冷却部 82 が、流路 38 を流通する気体炭化水素を、120°C 以下 110°C 以上に冷却し、第 2 冷却部 84 が、流路 38 を流通する気体炭化水素を、第 1 冷却部 82 により冷却された温度よりも低く、かつ 40°C 以上に冷却することにより、前述の作用効果を確実に奏することができる。

本実施形態では、反応容器 30 で合成された気体炭化水素のうち、ワックス留分を、第 1 冷却部 82 によってほぼ全量凝縮させることができる。

[0072] また、第 2 冷却部 84 が、流路 38 を流通する気体炭化水素を 75°C 以下 40°C 以上に冷却することにより、反応容器で合成された気体炭化水素のうち、中間留分をより多量に凝縮させることが可能になり、凝縮した中間留分の液体炭化水素を、第 2 気液分離器 88 によってより軽質な気体炭化水素から分離することができる。したがって、気体炭化水素を液体炭化水素としてより一層多量に凝縮させてより軽質な気体炭化水素から分離することができる。

[0073] また、本実施形態に係る液体燃料合成システム 1 によれば、前記 FT 合成ユニット 5 を備えているので、気泡塔型反応器 30 で合成された気体炭化水素を、液体炭化水素として多量に凝縮させてより軽質な気体炭化水素から分離することで、製品精製ユニット 7 で液体燃料基材を製造するために用いる液体炭化水素を、FT 合成ユニット 5 で多量に安定して回収することが可能となり、この液体炭化水素を精製して、多量の液体燃料基材を安定して製造することができる。

[0074] 以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について説明した

が、本発明はかかる例に限定されない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

[0075] 例えば、第1冷却部82および第2冷却部84は、流路38に配設され、流路38を流通する流体を冷却するものであれば、上記実施形態に示すものに限られるものではない。

[0076] 次に、流路38を流通する気体炭化水素を第1冷却部82によって冷却する温度と、ワックス留分の炭化水素の凝縮と、の関係に関する第1検証について説明する。

この第1検証では、プラント設計の際に用いられる汎用プロセスシミュレータであるAspen-Plus（登録商標）（株式会社 アスペンテック社製）を用いて、FT合成ユニット5における物質および熱収支計算を行い、流路38上に設定した各算出位置における炭化水素の炭素数別の流量（kmol/h）を算出した。前記算出位置としては、気泡塔型反応器の出口部30a、第1気体側出口部86a及び第1液体側出口部86bの3箇所を設定した。そして、各算出位置における炭化水素の炭素数別の流量を、流路38を流通する炭化水素を第1冷却部82によって冷却する温度が125℃及び120℃のそれぞれの場合について算出した。なおいずれの場合も、流路38を流通する気体炭化水素を第2冷却部84によって冷却する温度は、45℃とした。

結果を表2及び表3に示す。なお、表2は、第1冷却部82における炭化水素の冷却温度が125℃の場合の算出結果を示し、表3は、第1冷却部82における炭化水素の冷却温度が120℃の場合の算出結果を示している。

[0077]

[表2]

炭素数	流量 (kmol/h)		
	気泡塔型反応器の出口部	第 1 気体側出口部	第 1 液体側出口部
30～	0.041	0.000	0.041
25～29	0.056	0.000	0.056
21～24	0.248	0.001	0.247
15～20	1.355	0.081	1.274
11～14	1.801	0.789	1.012
5～10	7.578	7.022	0.556
1～ 4	565.575	565.283	0.292

[0078] [表3]

炭素数	流量 (kmol/h)		
	気泡塔型反応器の出口部	第 1 気体側出口部	第 1 液体側出口部
30～	0.041	0.000	0.041
25～29	0.056	0.000	0.056
21～24	0.248	0.000	0.248
15～20	1.355	0.060	1.295
11～14	1.801	0.680	1.121
5～10	7.578	7.016	0.562
1～ 4	565.575	565.274	0.301

[0079] 表 2 より、第 1 冷却部 8 2 における炭化水素の冷却温度が 1 2 5 °C の場合では、ワックス留分の炭化水素である炭素数 2 1 ～ 2 4 の炭化水素が、第 1 気体側出口部 8 6 a を流通することが確認され、第 1 冷却部による炭化水素の冷却によってワックス留分の炭化水素の一部が凝縮せずに気体炭化水素として第 1 気液分離器 8 6 から流路 3 8 の下流（第 2 冷却部 8 4 側）に流通してしまうことが確認された。

[0080] 一方、表 3 より、第 1 冷却部 8 2 による炭化水素の冷却温度が 1 2 0 °C の場合では、気泡塔型反応器の出口部 3 0 a 内を流通するワックス留分の炭化水素が、ほぼ全量、第 1 液体側出口部 8 6 b を流通することが確認された。

[0081] 次に、流路 3 8 を流通する炭化水素を第 2 冷却部 8 4 によって冷却する際の温度と、中間留分の気体炭化水素の凝縮との関係に関する第 2 検証について説明する。

この第2検証では、前記第1検証と同様の算出方法を用いて、流路38上に設定した各算出位置における炭化水素の炭素数別の流量 (kmol/h) を算出した。前記算出位置としては、第1気体側出口部86a、第2気体側出口部88a及び第2液体側出口部88bの3箇所を設定した。そして、各算出位置のそれぞれにおける炭素数別の流量を、流路38を流通する炭化水素を第2冷却部84によって冷却する際の冷却温度が80℃及び75℃のそれぞれの場合について算出した。なお、第1冷却部82における炭化水素の冷却温度は120℃とした。

結果を表4及び表5に示す。なお、表4は、第2冷却部84における炭化水素の冷却温度が80℃の場合の算出結果を示し、表5は、第2冷却部84における炭化水素の冷却温度が75℃の場合の算出結果を示している。

[0082] [表4]

炭素数	流量 (kmol/h)		
	第1気体側出口部	第2気体側出口部	第2液体側出口部
30~	0.000	0.000	0.000
25~29	0.000	0.000	0.000
21~24	0.000	0.000	0.000
15~20	0.053	0.001	0.052
11~14	0.677	0.151	0.526
5~10	9.814	9.186	0.628
1~4	565.830	565.691	0.139

[0083] [表5]

炭素数	流量 (kmol/h)		
	第1気体側出口部	第2気体側出口部	第2液体側出口部
30~	0.000	0.000	0.000
25~29	0.000	0.000	0.000
21~24	0.000	0.000	0.000
15~20	0.053	0.000	0.053
11~14	0.677	0.111	0.566
5~10	9.814	8.532	1.282
1~4	565.830	565.614	0.216

[0084] 表4より、第2冷却部84における冷却温度が80℃の場合では、中間留分の炭化水素である炭素数15～20の炭化水素が、第2気体側出口部88aを流通することが確認され、第2冷却部84による炭化水素の冷却によって中間留分の炭化水素の一部が、凝縮されずに気体炭化水素として第2気液分離器88から流路38の下流に流通してしまうことが確認された。

[0085] 一方、表5より、第2冷却部84における冷却温度が75℃の場合では、第1気体側出口部86a内を流通する中間留分の炭化水素のうち炭素数15～20の炭化水素が、ほぼ全量、第2液体側出口部88bを流通することが確認された。

産業上の利用可能性

[0086] 本発明の炭化水素合成反応装置、及び炭化水素合成反応システム、並びに液体炭化水素の回収方法によれば、炭化水素が凝固して流路38の配管の内面に付着するのを抑制し、気体炭化水素を液体炭化水素として多量に凝縮させてより軽質な気体炭化水素から分離することを安定して行うことができる。

符号の説明

- [0087]
- 1 液体燃料合成システム（炭化水素合成反応システム）
 - 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 製品精製ユニット
 - 30 気泡塔型反応器（反応容器）
 - 38 流路
 - 82 第1冷却部
 - 84 第2冷却部
 - 86 第1気液分離器（第1分離部）
 - 88 第2気液分離器（第2分離部）

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と、液体中に固体の触媒粒子を懸濁させてなる触媒スラリーと、の接触によるフィッシャー・トロプシュ合成反応によって炭化水素を合成する炭化水素合成反応装置であって、

前記フィッシャー・トロプシュ合成反応によって液体炭化水素及び気体炭化水素を合成する反応容器と、

前記反応容器から前記気体炭化水素を下流に流通させる流路と、

前記流路に配設され、該流路を流通する気体炭化水素を冷却する第1冷却部と、

前記流路において前記第1冷却部よりも下流に配設された第2冷却部と、

前記流路において前記第1冷却部と前記第2冷却部との間に配設され、前記第1冷却部によって凝縮された液体炭化水素を気体炭化水素から分離する第1分離部と、

前記第2冷却部によって凝縮された液体炭化水素を気体炭化水素から分離する第2分離部と、

を備え、

前記第1冷却部は、前記流路を流通する気体炭化水素を、前記流路内において前記気体炭化水素のうちのワックス留分が凝縮する凝縮点以下、かつ前記流路内において前記ワックス留分が凝固する凝固点を超える温度範囲に冷却し、

前記第2冷却部は、前記流路を流通する気体炭化水素を、前記第1冷却部により気体炭化水素が冷却された温度よりも低く、かつ前記流路内において前記気体炭化水素のうちの間留分が凝固する凝固点を超える温度範囲に冷却する炭化水素合成反応装置。

[請求項2]

請求項1記載の炭化水素合成反応装置であって、

前記第1冷却部は、前記流路を流通する気体炭化水素を、 120°C

以下 110℃以上に冷却し、

前記第2冷却部は、前記流路を流通する気体炭化水素を、前記第1冷却部により気体炭化水素が冷却された温度よりも低く、かつ40℃以上に冷却する炭化水素合成反応装置。

[請求項3]

請求項2記載の炭化水素合成反応装置であって、

前記第2冷却部は、前記流路を流通する気体炭化水素を、75℃以下40℃以上に冷却する炭化水素合成反応装置。

[請求項4]

請求項1から3いずれか1項に記載の炭化水素合成反応装置と、

炭化水素原料を改質して前記合成ガスを生成し、該合成ガスを前記反応容器に供給する合成ガス生成ユニットと、

前記液体炭化水素から液体燃料基材を精製する製品精製ユニットと

、

を備えている炭化水素合成反応システム。

[請求項5]

一酸化炭素ガス及び水素ガスを主成分とする合成ガスと、液体中に固体の触媒粒子を懸濁させてなる触媒スラリーと、の接触によるフィッシャー・トロプシュ合成反応によって液体炭化水素及び気体炭化水素を合成する反応容器と、

前記反応容器から前記気体炭化水素を下流に流通させる流路と、を備える炭化水素合成反応装置において、前記流路を流通する気体炭化水素を液体炭化水素として回収する液体炭化水素の回収方法であって

、

前記炭化水素合成反応装置は、前記流路に配設され、該流路を流通する気体炭化水素を冷却する第1冷却部、及び前記流路において前記第1冷却部よりも下流に配設された第2冷却部を備える構成とされ、

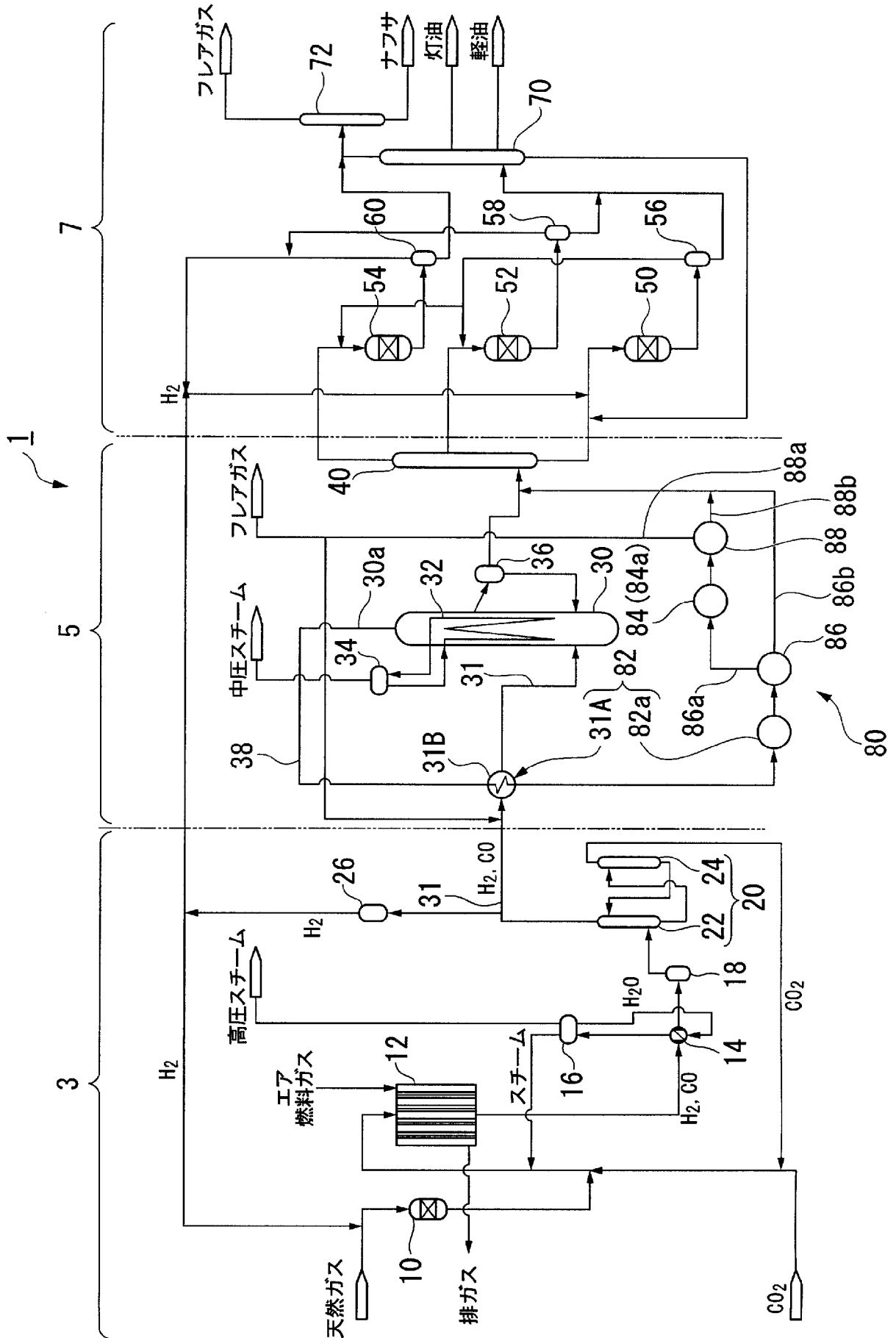
前記流路を流通する気体炭化水素を、前記流路において前記気体炭化水素のうちのワックス留分が凝縮する凝縮点以下、かつ前記流路内において前記ワックス留分が凝固する凝固点を超える温度範囲に前記第1冷却部によって冷却する工程と、

前記流路において前記第 1 冷却部と前記第 2 冷却部との間で、前記第 1 冷却部によって凝縮された液体炭化水素を気体炭化水素から分離する工程と、

前記流路を流通する気体炭化水素を、前記第 1 冷却部により気体炭化水素が冷却された温度よりも低く、かつ前記流路内において前記炭化水素のうちの間留分が凝固する凝固点を超える温度範囲に前記第 2 冷却部によって冷却する工程と、

前記第 2 冷却部によって凝縮された液体炭化水素を気体炭化水素から分離する工程と、を備えていることを特徴とする液体炭化水素の回収方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/063684

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10G2/00 (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

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 2002-527530 A (Exxonmobil Research and Engineering Co.), 27 August 2002 (27.08.2002), paragraph [0014] & US 6179994 B1 & US 6375830 B1 & WO 2000/014184 A2	1-5

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
25 August, 2010 (25.08.10)

Date of mailing of the international search report
07 September, 2010 (07.09.10)

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 (IPC))

Int.Cl. C10G2/00(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 (IPC))

Int.Cl. C10G2/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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
A	JP 2002-527530 A(エクソンモービル リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー) 2002.08.27, 【0014】段落&US 6179994 B1&US 6375830 B1&WO 2000/014184 A2	1-5

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

25.08.2010

国際調査報告の発送日

07.09.2010

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 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)

近藤 政克

4V

9734

電話番号 03-3581-1101 内線 3483