

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5647524号
(P5647524)

(45) 発行日 平成26年12月24日(2014.12.24)

(24) 登録日 平成26年11月14日(2014.11.14)

(51) Int. Cl.		F I	
C 1 O G	2/00	(2006.01)	C 1 O G 2/00
B O 1 J	8/00	(2006.01)	B O 1 J 8/00 Z
B O 1 J	8/22	(2006.01)	B O 1 J 8/22
B O 1 D	29/01	(2006.01)	B O 1 D 29/04 5 1 O C
B O 1 D	29/66	(2006.01)	B O 1 D 29/04 5 2 O B

請求項の数 9 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-548602 (P2010-548602)
 (86) (22) 出願日 平成20年12月8日(2008.12.8)
 (65) 公表番号 特表2011-522900 (P2011-522900A)
 (43) 公表日 平成23年8月4日(2011.8.4)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2008/007250
 (87) 国際公開番号 W02009/107927
 (87) 国際公開日 平成21年9月3日(2009.9.3)
 審査請求日 平成22年10月26日(2010.10.26)
 (31) 優先権主張番号 10-2008-0018679
 (32) 優先日 平成20年2月29日(2008.2.29)
 (33) 優先権主張国 韓国(KR)

前置審査

(73) 特許権者 510256159
 コリア リサーチ インスティテュート
 オブ ケミカル テクノロジー
 大韓民国 305-343 デジョン ユ
 ーソン-グ ジャン-ドン 100
 (73) 特許権者 510256160
 デリム インダストリアル カンパニー
 リミテッド
 大韓民国 110-140 ソウル ジョ
 ンノ-グ スソン-ドン 146-12

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィッシャー・トロプシュ合成反応用固体触媒と生成物を連続して分離して排出するための装置及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

供給ガスから合成油を合成することによるフィッシャー・トロプシュ合成反応のための固体触媒と液体生成物を連続して分離して排出するための装置であって、前記装置は、

反応器の内部に設置され、スラリー段階の反応物の高さを感じ取るレベル感知手段と、前記反応器の下部に設置され、前記反応器の内部を上側部分と下側部分に分け、前記反応器の前記上側部分で混合された前記固体触媒と前記液体生成物の混合物を濾過する分離手段と、

前記下側部分に配置され、分離された前記液体生成物を排出する生成物排出用流量制御バルブと、

前記レベル感知手段から感知信号を受信して前記生成物排出用流量制御バルブの開閉動作を制御する制御部と、

を有し、

前記生成物排出用流量制御バルブは前記固体触媒から分離された液体生成物を前記反応器の前記下側部分で、前記レベル感知手段によって測定された合成生成物の生成量の分だけ連続的に排出するフィッシャー・トロプシュ合成反応用固体触媒と液体生成物を連続して分離して排出するための装置であって、

前記上側部分と前記下側部分に設置され、前記上側部分と前記下側部分の間の圧力降下を感じ取る差圧センサーと、

前記供給ガスを前記上側部分に供給するガス分配器を有するフィルター再生手段と、を

10

20

有し、

前記分離手段は、前記分離手段上に位置する前記混合物を濾過して前記液体生成物を前記下側部分に移動させるように構成され、

前記制御部は、前記差圧センサーから感知信号を受信し、圧力降下が所定のレベルに増加すると、前記生成物排出用流量制御バルブを閉鎖し、前記フィルター再生手段は、前記下側部分に前記供給ガスの周期的なガスパルスを供給することで、前記分離手段に前記供給ガスの周期的なガスパルスを噴射させ、

前記固体触媒が融着、または沈積された前記分離手段を洗浄し、前記分離手段を初期状態に戻すように構成され、

前記レベル感知手段は、レーダー式、または超音波式レベルセンサーと熱電対のいずれか一方、或いはレベルセンサーと熱電対の両方を有し、

前記熱電対は、スラリー段階の反応物と排ガスが満たされた気体段階の空間の間の温度差によって反応物のスラリーレベルを感知することを特徴とする装置。

【請求項 2】

前記分離手段は、一定の細孔サイズを持つ固体触媒、及び液体生成物とを分離するためのフィルターであることを特徴とする請求項 1 に記載のフィッシャー・トロプシュ合成反応用固体触媒と生成物を連続して分離して排出するための装置。

【請求項 3】

前記分離手段は、平面フィルター、又は分離面積が平面フィルターに比べて相対的に大きいカートリッジ式フィルターあることを特徴とする請求項 2 に記載のフィッシャー・トロプシュ合成反応用固体触媒と生成物を連続して分離して排出するための装置。

【請求項 4】

前記生成物排出用流量制御バルブの開閉動作を制御する駆動手段とを有し、

前記駆動手段はモーター、又はシリンダーであることを特徴とする請求項 3 に記載のフィッシャー・トロプシュ合成反応用固体触媒と生成物を連続して分離して排出するための装置。

【請求項 5】

前記フィルター再生手段は、供給ガスを前記反応器の内部に均一に注入し、固体触媒 / 生成物混合物が前記分離手段に流入することを妨げないために、複数のノズルを持つガス分配器と、前記ガス分配器に供給ガスを供給するガス注入用流量制御バルブと、前記ガス注入用流量制御バルブの開閉動作を制御する駆動手段とを有し、

前記駆動手段はモーター、又はシリンダーであることを特徴とする請求項 1 に記載のフィッシャー・トロプシュ合成反応用固体触媒と生成物を連続して分離して排出するための装置。

【請求項 6】

前記ガス分配器は内部でガスが流れる管状のシリンダーを有し、前記管状のシリンダーは複数列で平行に配置されているか、又は中心部から放射方向に延びていることを特徴とする請求項 5 に記載のフィッシャー・トロプシュ合成反応用固体触媒と生成物を連続して分離して排出するための装置。

【請求項 7】

反応器内で供給ガスから合成油を合成することによるフィッシャー・トロプシュ合成反応のための固体触媒と液体生成物を連続して分離して排出するための方法であって、

前記反応器の内部の下部に設置された分離手段によって前記反応器の内部は上側部分と下側部分とに分けられており、

前記方法は、

ガス分配器から前記供給ガスを前記上側部分に供給してフィッシャー・トロプシュ合成反応を進行させ、

反応の進行具合に応じてレベル感知手段によって反応物のスラリーレベルを測定しており、

前記レベル感知手段によって反応物が第 1 の基準レベル（高レベル）に達したと感知し

10

20

30

40

50

た場合は、前記分離手段によって固体触媒と液体生成物の混合物を濾過した後、前記下側部分に設置された生成物排出用流量制御バルブを開放して液体生成物を排出する段階と、

前記生成物排出用流量制御バルブによって生成物を排出することにより反応物の高さが下がり、前記レベル感知手段によって反応物が第2の基準レベル（低レベル）に達したと感知した場合は、前記生成物排出用流量制御バルブを遮断する段階と、

前記反応器の前記上側部分と前記下側部分に設置された差圧センサーが、前記生成物排出用流量制御バルブの排出回数が増加するにつれて前記分離手段に融着及び堆積した固体触媒量の増加量によって生じる前記上側部分と前記下側部分の間の圧力降下量を検知し、前記圧力降下量が所定のレベルを超過する場合は、前記生成物排出用流量制御バルブを閉鎖し、前記下側部分に前記供給ガスの周期的なガスパルスを供給することで、前記分離手段に前記供給ガスを噴射し、前記堆積した固体触媒を除去するフィルター再生段階と、
を有し、

前記レベル感知手段には、レーダー式、または超音波式レベルセンサーと熱電対のいずれか一方、或いはレベルセンサーと熱電対の両方が用いられ、

前記熱電対は、スラリー段階の反応物と排ガスが満たされた気体段階の空間の間の温度差によって反応物のスラリーレベルを検知することを特徴とするフィッシャー・トロプシュ合成反应用固体触媒と生成物を連続して分離して排出するための方法。

【請求項8】

前記分離手段は平面フィルター、又は分離面積が平面フィルターより相対的に大きいカートリッジ式フィルターであり、一定サイズの微細孔を持つ固体触媒及び生成物分離用フィルターであることを特徴とする請求項7に記載のフィッシャー・トロプシュ合成反应用固体触媒と生成物を連続して分離して排出するための方法。

【請求項9】

前記フィルター再生手段は、供給ガスを前記反応器の内部に均一に注入し、固体触媒/液体生成物の混合物が前記分離手段に流入することを妨げないために、複数のノズルを持つガス分配器と、前記ガス分配器に供給ガスを供給するガス注入用流量制御バルブと、前記ガス注入用流量制御バルブの開閉動作を制御する駆動手段とを有し、前記駆動手段はモーター、又はシリンダーであることを特徴とする請求項8に記載のフィッシャー・トロプシュ合成反应用固体触媒と生成物を連続して分離して排出するための方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はフィッシャー・トロプシュ合成反应用液体生成物と固体触媒を連続して分離して排出するための装置、及び方法に係り、より詳しくは、合成ガスから合成油を製造するフィッシャー・トロプシュ合成反応において、固体触媒粒子と生成物のスラリーを供給ガスの周期パルス（pulse）によって連続的に分離するだけでなく、液体生成物を反応器の下部に排出させ、長鎖炭化水素（long-chain hydrocarbon）であるワックスを含むフィッシャー・トロプシュ合成の生成物を安定して連続的に生産するようにしたフィッシャー・トロプシュ合成反应用固体触媒と液体生成物を連続して分離して排出する装置、及び方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、石油の価格が急激に高騰し、輸送用燃料や石油化学産業の原料として石油に代わって天然ガスを用いるガス液化油（GTL）工程に対する関心が高まってきている。実際に、一酸化炭素の水素化反応であるフィッシャー・トロプシュ合成（Fischer-Tropsch Synthesis）に関する研究は1970年代初頭まで活発ではなかったが、近年の石油価格の高騰により、フィッシャー・トロプシュ法に関する関心が再び高くなっている。

【0003】

GTL工程に含まれる技術には、合成ガス改質、精製技術などのさまざまな技術があるが、合成ガスから合成炭化水素を製造するフィッシャー・トロプシュ合成反応は核となる技術とみなされている。

合成ガス($\text{CO} + \text{H}_2$)から合成油を生成するために、フィッシャー・トロプシュ合成工程で使用される合成ガスの組成及び触媒によって多様な生成物が合成される。

【0004】

一般に、 H_2 / CO の比が2以上の合成ガスを使ってフィッシャー・トロプシュ合成工程を行う場合、大量の硬質炭化水素生成物が合成され、一方、 H_2 / CO の比が2未満の合成ガスを使ってフィッシャー・トロプシュ合成工程を行う場合、ガソリン($\text{C}_5 \sim \text{C}_{11}$)、ディーゼル($\text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$)、ワックス($> \text{C}_{24}$)などが合成される。

10

前記の H_2 / CO の比に従って、鉄基、またはコバルト基のフィッシャー・トロプシュ触媒が工業規模で使用されている。

また、合成条件を変えて多様な化学製品(炭化水素、アルコール、エーテル、酢酸など)を生産することができる。

【0005】

米国特許第5543437A号(Charles B. Benham, Arvada)、及び国際公開公報第WO2005/090521号(Compact GTL plc, Mike Bowe, Joseph)には、天然ガスから合成油などの長鎖炭化水素を製造する方法が開示されている。

【0006】

20

一般に、フィッシャー・トロプシュ合成のための反応装置は、固定床反応器(FBR)、スラリー気泡塔反応器(SBCR)、及び流動床反応器に分類され、現在固定床反応器とスラリー気泡塔反応器が一般に使用されている。

【0007】

フィッシャー・トロプシュ合成に用いられるパイロット規模の反応器として、スラリー気泡塔反応器は固定床反応器に比べて次のような利点を持っている。

スラリー気泡塔反応器は、

- 1) 熱伝達効率が低い
- 2) 反応器の軸方向に沿った圧力降下、及び温度勾配(すなわち、ホットスポット)がない
- 3) 運転中でも触媒の添加、排出及び再生が可能である
- 4) 設置が容易である
- 5) 効率のよい方法で設置可能である
- 6) 収率(反応器容積当たりの生産量)が高い
- 7) 大容量の反応器を有する。

30

【0008】

このような利点によりスラリー気泡塔反応器は固定床反応器よりも広く使用されている。しかし、スラリー気泡塔反応器はスラリーの再循環手段、及びスラリーから固体触媒と液状生成物とを分離することができる分離手段が必要となる。

また、スラリー気泡塔反応器内の触媒粒子は、運転時間が経過するにつれて、すり減ってより微細な粒子となり、スラリー再循環手段及び分離手段の効率が低下して、スラリー気泡塔反応器の外部に排出されるおそれがある。従って、スラリー気泡塔反応器の内部のスラリー濃度、及び運転条件が変わるため、生成物を均一、且つ持続的に得ることができなくなる。

40

【0009】

米国特許第5,599,849A号(Berend Jager)には、スラリー気泡塔フィッシャー・トロプシュ合成反応器において、スラリー分離手段としてスラリー気泡塔反応器の上部に設置された複数の濾材ユニット(filtering medium unit)を用いて液体生成物を連続的に分離排出させ、スラリー分離手段で8バール(bar)以上の圧力降下が発生すると、液体生成物と高圧ガスを利用してスラリー分離手段

50

を初期状態に戻す逆洗過程 (b a c k f l u s h) が開示されている。

【 0 0 1 0 】

しかしながら、前記特許は、運転時間の経過とともにスラリー分離手段に作用する圧力損失が増加することになり、これにより反応器の圧力が上昇して反応物の高さが高くなり、スラリー濃度が低くなる。このような運転条件の変化は、均一なフィッシャー・トロプシュ合成反応を誘導しにくいだけでなく、逆洗過程において逆洗媒体である生成物及び高圧ガスが反応器内の圧力をさらに高めて正常運転に悪影響を及ぼすおそれがある。

【 0 0 1 1 】

また、分離手段、及び生成物排出手段は、反応器の上部に配置されており、鎖成長によって粘性、及び比重が増加して、フィッシャー・トロプシュ反応によって生成される所望の生成物が反応器の下部に位置するので、所望の長鎖炭化水素の代わりに短鎖の炭化水素が得られる。

10

【 0 0 1 2 】

米国特許第 5 , 4 2 2 , 3 7 5 A 号 (E r l i n g R y t t e r) には、フィッシャー・トロプシュ合成反応器の内部に圧力変動用スラリー分離手段を備えることで、反応物の高さが上昇すればスラリー分離手段にかかる真空を感知してスラリーを連続的に分離、排出する方法が開示されている。

しかし、前記方法は実用的ではなく、分離手段に欠陥が発生すれば修復しにくいという欠点を持っている。

【 0 0 1 3 】

20

また、米国特許第 7 , 1 4 4 , 9 2 4 B 2 号 (G a b r i e l e C a r l o E t t o r e C l e r i c i) は、スラリー分離方法として水力サイクロン (h y d r o - c y c l o n e) について開示している。水力サイクロンの効率はスラリー濃度及び触媒粒子の大きさ分布によって大きな影響を受ける。

しかし、残念ながら、スラリー気泡塔反応器での触媒粒子は運転時間の経過とともに摩耗するので、水力サイクロンは実用的ではない。

【 0 0 1 4 】

従って、フィッシャー・トロプシュ合成用スラリー気泡塔反応器において固体触媒、及び生成物混合スラリーを連続的に分離するとともに、生成された生成物の量だけ質の高い長鎖炭化水素生成物を均一に排出させることができるフィッシャー・トロプシュ合成方法

30

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 5 】

【 特許文献 1 】 米国特許第 5 , 5 4 3 , 4 3 7 A 号 (C h a r l e s B . B e n h a m , A r v a d a) 1 9 9 6 . 0 8 . 0 6

【 特許文献 2 】 国際公開公報第 W O 2 0 0 5 / 0 9 0 5 2 1 号 (C o m p a c t G T L p l c , M i k e B o w e , J o s e p h) 2 0 0 5 . 0 9 . 2 9

【 特許文献 3 】 米国特許第 5 , 5 9 9 , 8 4 9 A 号 (B e r e n d J a g e r) 1 9 9 7 . 0 2 . 0 4

40

【 特許文献 4 】 米国特許第 5 , 4 2 2 , 3 7 5 A 号 (E r l i n g R y t t e r) 1 9 9 5 . 0 6 . 0 6

【 特許文献 5 】 米国特許第 7 , 1 4 4 , 9 2 4 B 2 号 (G a b r i e l e C a r l o E t t o r e C l e r i c i) 2 0 0 6 . 1 2 . 0 6

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 6 】

本発明は、固体触媒粒子と液体生成物の混合スラリーとを連続的に分離するだけでなく、生成物を生成量の分だけ排出させて反応器の内部のスラリー濃度を均一に維持することによって、安定した運転条件下で、長鎖炭化水素合成油を連続的に製造するようにしたフ

50

フィッシャー・トロプシュ合成反応用の固体触媒と液体生成物を連続して分離して排出するための装置及び方法を提供する。

【0017】

また、本発明は、スラリー分離手段の圧力降下が増加して分離効率が低下した場合、反応条件を変更せず、スラリー分離手段の分離効率を初期状態に回復させて均一な反応を維持させることができるようにしたフィッシャー・トロプシュ合成反応用固体触媒と液体生成物を連続して分離して排出するための装置及び方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明は、供給ガスから合成油を合成することによるフィッシャー・トロプシュ合成反応のための固体触媒と液体生成物を連続して分離して排出するための装置であって、前記装置は、反応器の内部に設置され、スラリー段階の反応物の高さを感じ取るレベル感知手段と、前記反応器の下部に設置され、前記反応器の内部を上側部分と下側部分に分け、前記反応器の前記上側部分で混合された前記固体触媒と前記液体生成物の混合物を濾過する分離手段と、前記下側部分に配置され、分離された前記液体生成物を排出する生成物排出用流量制御バルブと、前記レベル感知手段から感知信号を受信して前記生成物排出用流量制御バルブの開閉動作を制御する制御部と、を有し、前記生成物排出用流量制御バルブは前記固体触媒から分離された液体生成物を前記反応器の前記下側部分で、前記レベル感知手段によって測定された合成生成物の生成量の分だけ連続的に排出するフィッシャー・トロプシュ合成反応用固体触媒と液体生成物を連続して分離して排出するための装置であって、前記上側部分と前記下側部分に設置され、前記上側部分と前記下側部分の間の圧力降下を感じ取る差圧センサーと、前記供給ガスを前記上側部分に供給するガス分配器を有するフィルター再生手段と、を有し、前記分離手段は、前記分離手段上に位置する前記混合物を濾過して前記液体生成物を前記下側部分に移動させるように構成され、前記制御部は、前記差圧センサーから感知信号を受信し、圧力降下が所定のレベルに増加すると、前記生成物排出用流量制御バルブを閉鎖し、前記フィルター再生手段は、前記下側部分に前記供給ガスの周期的なガスパルスを提供することで、前記分離手段に前記供給ガスの周期的なガスパルスを噴射させ、前記固体触媒が融着、または沈積された前記分離手段を洗浄し、前記分離手段を初期状態に戻すように構成され、前記レベル感知手段は、レーダー式、または超音波式レベルセンサーと熱電対のいずれか一方、或いはレベルセンサーと熱電対の両方を有し、前記熱電対は、スラリー段階の反応物と排ガスが満たされた気体段階の空間の間の温度差によって反応物のスラリーレベルを感じ取ることを特徴とする装置である。

本発明は、前記分離手段は、一定の細孔サイズを持つ固体触媒、及び液体生成物とを分離するためのフィルターであることを特徴とするフィッシャー・トロプシュ合成反応用固体触媒と生成物を連続して分離して排出するための装置である。

本発明は、前記分離手段は、平面フィルター、又は分離面積が平面フィルターに比べて相対的に大きいカートリッジ式フィルターあることを特徴とするフィッシャー・トロプシュ合成反応用固体触媒と生成物を連続して分離して排出するための装置である。

本発明は、前記生成物排出用流量制御バルブの開閉動作を制御する駆動手段とを有し、前記駆動手段はモーター、又はシリンダーであることを特徴とするフィッシャー・トロプシュ合成反応用固体触媒と生成物を連続して分離して排出するための装置である。

本発明は、前記フィルター再生手段は、供給ガスを前記反応器の内部に均一に注入し、固体触媒/生成物混合物が前記分離手段に流入することを妨げないために、複数のノズルを持つガス分配器と、前記ガス分配器に供給ガスを供給するガス注入用流量制御バルブと、前記ガス注入用流量制御バルブの開閉動作を制御する駆動手段とを有し、前記駆動手段はモーター、又はシリンダーであることを特徴とするフィッシャー・トロプシュ合成反応用固体触媒と生成物を連続して分離して排出するための装置である。

本発明は、前記ガス分配器は内部でガスが流れる管状のシリンダーを有し、前記管状のシリンダーは複数列で平行に配置されているか、又は中心部から放射方向に延びているこ

10

20

30

40

50

とを特徴とするフィッシャー・トロプシュ合成反応用固体触媒と生成物を連続して分離して排出するための装置である。

本発明は、反応器内で供給ガスから合成油を合成することによるフィッシャー・トロプシュ合成反応のための固体触媒と液体生成物を連続して分離して排出するための方法であって、前記反応器の内部の下部に設置された分離手段によって前記反応器の内部は上側部分と下側部分とに分けられており、前記方法は、ガス分配器から前記供給ガスを前記上側部分に供給してフィッシャー・トロプシュ合成反応を進行させ、反応の進行具合に応じてレベル感知手段によって反応物のスラリーレベルを測定しており、前記レベル感知手段によって反応物が第1の基準レベル（高レベル）に達したと感知した場合は、前記分離手段によって固体触媒と液体生成物の混合物を濾過した後、前記下側部分に設置された生成物排出用流量制御バルブを開放して液体生成物を排出する段階と、前記生成物排出用流量制御バルブによって生成物を排出することにより反応物の高さが下がり、前記レベル感知手段によって反応物が第2の基準レベル（低レベル）に達したと感知した場合は、前記生成物排出用流量制御バルブを遮断する段階と、前記反応器の前記上側部分と前記下側部分に設置された差圧センサーが、前記生成物排出用流量制御バルブの排出回数が増加するにつれて前記分離手段に融着及び堆積した固体触媒量の増加量によって生じる前記上側部分と前記下側部分の間の圧力降下量を感知し、前記圧力降下量が所定のレベルを超過する場合は、前記生成物排出用流量制御バルブを閉鎖し、前記下側部分に前記供給ガスの周期的なガスパルスを供給することで、前記分離手段に前記供給ガスを噴射し、前記堆積した固体触媒を除去するフィルター再生段階と、を有し、前記レベル感知手段には、レーダー式、または超音波式レベルセンサーと熱電対のいずれか一方、或いはレベルセンサーと熱電対の両方が用いられ、前記熱電対は、スラリー段階の反応物と排ガスが満たされた気体段階の空間の間の温度差によって反応物のスラリーレベルを感知することを特徴とするフィッシャー・トロプシュ合成反応用固体触媒と生成物を連続して分離して排出するための方法である。

10

20

本発明は、前記分離手段は平面フィルター、又は分離面積が平面フィルターより相対的に大きいカートリッジ式フィルターであり、一定サイズの微細孔を持つ固体触媒及び生成物分離用フィルターであることを特徴とするフィッシャー・トロプシュ合成反応用固体触媒と生成物を連続して分離して排出するための方法である。

本発明は、前記フィルター再生手段は、供給ガスを前記反応器の内部に均一に注入し、固体触媒/液体生成物の混合物が前記分離手段に流入することを妨げないために、複数のノズルを持つガス分配器と、前記ガス分配器に供給ガスを供給するガス注入用流量制御バルブと、前記ガス注入用流量制御バルブの開閉動作を制御する駆動手段とを有し、前記駆動手段はモーター、又はシリンダーであることを特徴とするフィッシャー・トロプシュ合成反応用固体触媒と生成物を連続して分離して排出するための方法である。

30

【発明の効果】

【0019】

以上説明したように、本発明によるフィッシャー・トロプシュ合成反応用固体触媒と生成物を連続して分離して排出するための装置及び方法によれば、レベル感知手段によって反応物の高さを均一に維持し、反応器の下部に設置された生成物分離及び排出手段によって生成物を反応器の下部を通して連続的に分離、排出することにより、フィッシャー・トロプシュ反応によって生成された生成物を連続的に得ることができる。

40

【0020】

また、生成物分離のためのフィルターに周期的なガスパルスを噴射させてフィルターを初期状態に戻すことにより、分離、排出及び周期的な復元過程によって生成物を長期間連続的に製造することができる。

【0021】

また、従来のフィッシャー・トロプシュ反応用気泡塔反応器に必要な不可欠であった水力サイクロン及びスラリー再循環手段などが要求されないので、フィッシャー・トロプシュ（FT）反応器を簡単に製作し、容易に運転することができ、触媒の摩耗によるFT反応

50

器の効率低下を減少させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】従来のフィッシャー・トロプシュ合成のためのスラリー気泡塔反応器の概略図である。

【図2】本発明によるフィッシャー・トロプシュ合成のためのスラリー気泡塔反応器の概略図である。

【図3】カートリッジ形態の固体触媒/ワックス分離手段の平面図、及び正面図である。

【図4】a、b：ガス分配器の平面図、及び正面図である。

【図5】生成物排出回数に基づいた、分離手段に作用する圧力降下、及び生成物排出速度を示す。

10

【図6】ガスパルスの時間に基づいた、分離手段に作用する圧力降下、及び生成物排出速度を示す。

【図7】本発明によるベンチスケールのフィッシャー・トロプシュ合成反応器の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、本発明の好適な実施例を添付図面に基づいて詳細に説明する。

図2は本発明によるフィッシャー・トロプシュ合成反応のための固体触媒と生成物を連続して分離して排出するための装置を概略的に示している。

20

図2を参照すると、スラリー気泡塔反応器12の上部には反応物の高さを感じることができるレベルセンサー(level sensor)10、及び熱電対(thermocouples)11が備えられ、スラリー気泡塔反応器12の下部には固体触媒/生成物(ワックス)分離手段と生成物排出手段が備えられている。

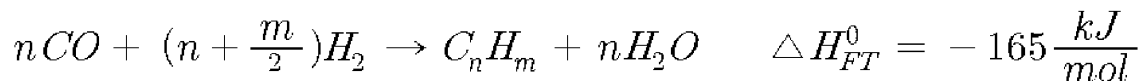
【0024】

一般に、フィッシャー・トロプシュ合成のためのスラリー気泡塔反応器12において、CO及びH₂を含む供給ガスはスラリー気泡塔反応器12の下部を通して注入され、スラリー気泡塔反応器12内にスラリー状態の固体触媒15と化学反応を起こして下記式1に示すようにワックスなどの炭化水素(hydrocarbon)を合成する。本フィッシャー・トロプシュ合成は発熱反応であるので、冷却手段が必要となる。

30

【0025】

【数1】



【0026】

フィッシャー・トロプシュ反応に広く利用される触媒としては、コバルト(Co)基触媒、及び鉄(Fe)基触媒がある。コバルト触媒は200~260、1.0~3.0MPaの反応条件で合成油、及びワックスを生成させることができ、鉄触媒は300~350、1.0~3.0MPaの反応条件でディーゼル、及びナフサ(naphtha)を合成させることができる。

40

【0027】

本発明はコバルト触媒存在下でのワックス合成に関するものである。フィッシャー・トロプシュ反応によって合成されたワックスは、C₁₂~C₂₀₀程度のヒドロカーボンであり、望ましくはC₂₃~C₄₈程度のヒドロカーボンである。カーボン原子の数は、運転方式及び条件を制御することによって調節される。また、スラリー反应用フィッシャー・トロプシュ反応に利用されるコバルト触媒の平均粒子の大きさは30~150µm程度である。

一般に、フィッシャー・トロプシュ反応によって合成された生成物は、触媒/生成物混合スラリー状態で反応器1の外部に排出され、分離手段2に移動して最終生成物が得られ

50

る。図1に示すように、反応器1の外部で分離された触媒を反応器1の内部に再注入するためにスラリーポンプ3のようなスラリー再循環手段が必要とされる。

【0028】

米国特許第5,599,849A号(Berend Jager)に示すように、反応器内部の上部に備えられた触媒/生成物分離手段を利用して反応器12の外部に直接生成物を排出させることもできる。

前記のように、従来のフィッシャー・トロプシュ合成に用いられる気泡塔反応器で合成された生成物は反応器の上部を通して排出される。しかしながら、長鎖炭化水素を有するワックスは、高品質、高粘性、高比重、及び高沸点であるので、フィッシャー・トロプシュ合成の生成物であるワックスは反応器の下部に位置する。

10

【0029】

図2に示すように、本発明によれば、分離/排出手段はスラリー気泡塔反応器12の下部に備えられているので、フィッシャー・トロプシュ反応によって合成された長鎖炭化水素を有するワックスを効果的に得ることができる。

スラリー気泡塔反応器12においてフィッシャー・トロプシュ合成反応が進むにつれて、スラリー状態の反応物の高さはフィッシャー・トロプシュ合成で生成された生成物の量だけ増加することになる。スラリー気泡塔反応器12の上部に備えられたレベルセンサー10または熱電対11によって、スラリー気泡塔反応器12の内部の反応物の高さを感知する。反応物の高さが所定の高レベル値に達すると、スラリー気泡塔反応器12の下部に備えられた生成物排出用駆動手段17が、レベルセンサーから信号を受信し、生成物排出流量制御バルブ18を開いて反応物の高さが所定の低レベル値に達するまで生成物を排出する。

20

【0030】

この際、スラリー状態の反応物の中で、スラリー気泡塔反応器12の下部に設置された焼結金属フィルター24によって固体触媒15が濾過され、液体生成物がスラリー気泡塔反応器12の外部に排出される。反応物が低レベルに到達すれば、駆動手段17がレベルセンサーから信号を受信して生成物排出用流量制御バルブ18を閉鎖状態にし、生成される生成物によってスラリー気泡塔反応器12の内部の反応物の高さは高レベルまで上昇することになる。

このような過程を繰り返すことにより、レベルセンサー10または熱電対11が受信する信号によって生成物排出用流量制御バルブ18が開かれることになり、生成物がスラリー気泡塔反応器12の外部に所定量排出される。均一な運転条件を持つために、スラリー気泡塔反応器12の内部の反応物の高さ、及びスラリー濃度が一定に維持されるようにすることにより、高純度の生成物を得ることができる。

30

【0031】

レベル感知手段としては、レーザー式、または超音波式高温高圧レベルセンサー10と熱電対11のいずれも使用可能である。フィッシャー・トロプシュ反応において、スラリー段階の反応物はスラリー気泡塔反応器(SBCR)の軸方向に沿って温度勾配がないが、スラリー段階の反応物と排ガスで満たされた気相スペースでは、10~30の範囲の温度差があるので、熱電対11がレベル感知手段として使用可能である。

40

【0032】

特に、スラリー気泡塔反応器12の規模が小さくてレベルセンサー10を設置することができない場合、或いはレベルセンサー10にたびたび不具合が生じる場合には、スラリー気泡塔反応器12においては、出力信号を伝達することができる熱電対11の方がレベルセンサー10より効率的に使用される。

また、固体触媒/生成物の分離手段としては、高温高圧に耐えられる細孔径約5~15 μm の焼結金属フィルター24が好ましい。焼結金属フィルター24の細孔径が小さすぎる場合は、焼結金属フィルター24の上下部に著しい圧力降下がかかって、触媒、及びワックスの分離速度が低下する。一方、焼結金属フィルター24の細孔径が大きすぎる場合は、細かく摩耗された触媒を効果的に分離することができない。従って、焼結金属フィル

50

ター 24 は、約 5 ~ 15 μm の細孔径が好ましい。

【0033】

前記スラリー分離及び生成物排出過程が連続的に進む過程で、スラリー分離手段である焼結金属フィルター 24 の極小細孔に触媒粒子が融着するか堆積し、生成物が円滑に分離 / 排出されない場合には、焼結金属フィルター 24 の上下部の圧力降下が増加することになる。

このような問題点を解決するために、本発明では、焼結金属フィルター 24 の上下部に電子式差圧センサー 20 を設置しており、焼結金属フィルター 24 の上部、或いは下部で圧力降下が発生すると、焼結金属フィルター 24 の上下部に設置された電子式差圧センサー 20 が圧力降下を感知し、制御部 16 で感知された信号を受信して駆動手段 21 に制御信号を送信し、駆動手段 21 によってガス注入用流量制御バルブ 22 を制御する。

10

【0034】

前記感知信号によって生成物排出用流量制御バルブ 18 は閉鎖され、それ以上の生成物は排出されなくなる。スラリー気泡塔反応器 12 の側面に配置されたガス注入用流量制御バルブ 22 は、スラリー気泡塔反応器 12 の下部で生成物を排出する配管方向に開放され、焼結金属フィルターに供給ガスを用いた周期的なガスパルスを提供して、焼結金属フィルター 24 の上下部で増加する圧力降下を初期状態に戻す。従って、連続的なスラリーの分離、及び生成物の排出を初期状態に戻すことができる。

【0035】

ここで、駆動手段 17、21 は流量制御バルブ 18、22 を開閉するための駆動力を提供する手段であり、ギアとモーターアッセンブリー、或いは油圧ピストンとシリンダーアッセンブリーによって構成される。

20

また、焼結金属フィルター 24 のガスパルスとして利用されるガスはフィッシャー・トロプシュ反応の供給ガスであり、ガスパルスのために使用された後、スラリー気泡塔反応器 12 に移され、フィッシャー・トロプシュ反応の供給ガスとして使用される。

【0036】

供給ガスを利用した焼結金属フィルター 24 の逆洗によれば、逆洗過程でもフィッシャー・トロプシュ反応の条件を変化させることができない。

フィッシャー・トロプシュ合成は高温、且つ高圧で行われるので、円滑に生成物を排出するためには、生成物バッファタンク 19 が用いられることが好ましい。

30

【0037】

図 3 は、カートリッジ式の固体触媒 / ワックス分離手段の平面図、及び正面図を示す。本発明で使用される焼結金属フィルターとしては、平面フィルター 24、あるいは図 3 のようなカートリッジ式フィルター 25 のいずれも可能である。

平面焼結金属フィルター 24 は実験室規模、或いはベンチスケールのスラリー気泡塔反応器 12 で用いられ、複数のカートリッジユニットを用い、広い分離面積を有するカートリッジ式焼結金属フィルター 25 は、パイロットスケール気泡塔反応器 12、或いはより大規模な反応器で用いられる。

【0038】

カートリッジ式フィルター 25 は平面フィルター 24 よりも分離面積が広いので、固体触媒 / ワックスの分離速度を増加させ、カートリッジ式フィルター 25 を用いるガスパルスの周期を遅らせることによって、ガス注入用流量制御バルブ 22 の寿命を延ばすことができる。

40

【0039】

図 4 a、及び図 4 b はガス分配器 23 (或いはスパージャー) を示し、図 4 a は多列管式ガス分配器であり、図 4 b はスパイダー式ガス分配器である。

ガス分配器 23 は供給ガスをスラリー気泡塔反応器 12 に均一に注入することができ、さらに、固体触媒 / 生成混合物と焼結金属フィルター 24 との接触を妨げることができない。従って、ガス分配器 23 には、所定サイズの穴を有する板型よりも、多数のノズル 27 を持つ管式 (図 4 a)、或いは多数のノズル 27 を持つスパイダー式 (図 4 b) が好適であ

50

り、ガス分配器 23 は、焼結金属フィルター 24 の上部に備えられてもよい。

【0040】

本発明を以下の実施例に基づいてより詳細に説明するが、以下の実施例は例示を目的としているのであって、本発明の範囲が以下の実施例に限定されるものではない。

【0041】

実施例及び比較例

図5は、直径0.05m、高さ1.5mのフィッシャー・トロプシュ合成反応器(220、20bar)における、実施例1、及び比較例1の固体触媒/ワックスの分離排出回数に基づく焼結金属フィルターに作用する圧力降下、及び生成物(ワックス)の排出速度を示している。

10

図5(実施例1(ガスパルス))に示されるように、固体触媒/ワックスの分離排出回数が増加するにつれて、焼結金属フィルターの上下部に生じる圧力降下が増加する。圧力降下が増加すると、ワックスの排出速度も落ちることになる。

【0042】

生成物排出が8回行われ、ワックスの排出速度が約 $0.01\text{L}/\text{cm}^2/\text{min}$ (基準値を $0.02\text{L}/\text{cm}^2/\text{min}$ とする場合)になると、供給ガスを利用して焼結金属フィルターにガスパルスを供給する。

ガスパルスを2分間供給すると、圧力降下、及びワックスの排出速度は初期状態に戻る。以後さらに9回生成物を排出すれば、圧力降下がさらに増加して、ワックスの排出速度が約 $0.01\text{L}/\text{cm}^2/\text{min}$ に減少する。ガスパルスを10分間供給することによって、圧力降下、及びワックス排出速度は、初期状態よりも優れた状態に戻される。この過程を繰り返すことにより、固体触媒/ワックスの分離手段を最適化した状態で運転することができる。

20

【0043】

一方、図5の比較例1に示されるように、ガスパルスを実施しない場合、固体触媒/ワックスの分離排出回数が10回以上になると、焼結金属フィルターの上下部で生じる圧力降下が融着された触媒ケーキによって9バール(bar)まで増加することになり、圧力降下の急増によってワックスの排出も不可能になる。

【0044】

図6は、フィッシャー・トロプシュ合成反応器において、ガスパルス時間に基づく焼結金属フィルターに作用する圧力降下、及び生成物排出速度を示す。

30

焼結金属フィルターに作用する圧力降下は、ガスパルスの時間が経過するにつれて減少し、ワックス排出速度が増加する。ワックス排出速度は10分後には最高値に達し、その後も一定に維持されることが分かる。

【0045】

図5、及び図6を参照すると、直径5cmのフィッシャー・トロプシュ反応器の焼結金属フィルターの逆洗浄は、固体触媒/ワックスの分離排出を8回行った後、10分間のガスパルスを行うことによって最適化される。焼結金属フィルターの上下部で7バールの圧力降下が検知されると、逆洗浄はレベルセンサー10、差圧センサー20、及び触媒/ワックス分離手段によって自動的に行われ、それによって最適化された条件でフィッシャー・トロプシュ反応を継続的に行う。

40

【0046】

図7は本発明によるベンチ-スケール(0.1バレル/日)のフィッシャー・トロプシュ合成反応器12を概略的に示している。

【0047】

本発明によれば、従来のフィッシャー・トロプシュ合成用スラリー気泡塔反応器には必要不可欠な固体触媒/ワックスの分離手段である水力サイクロンとスラリー再循環手段である高温高圧スラリーポンプが必要なく、さらに、合成されたワックスをスラリー気泡塔反応器12の下部を通して排出させることにより、動作条件を一定に維持させながら高品質の長鎖炭化水素生成物を連続的に得ることができ、触媒の摩耗によるFT反応器の効率

50

低下を抑制することができる。

【0048】

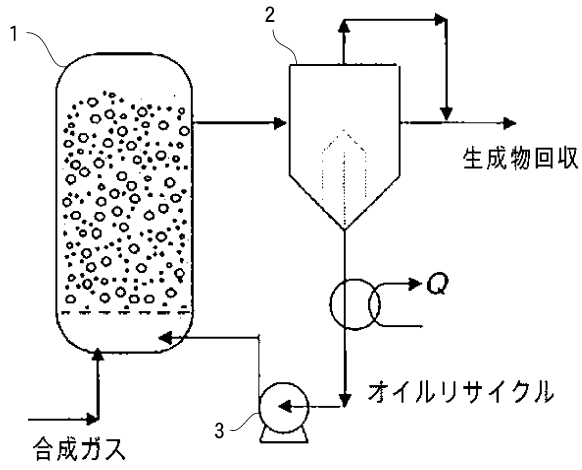
当業者であれば、本発明の精神、または範囲から逸脱することなく、様々な改変、及びバリエーションを行うことが可能であろう。本発明から想起される他の実施例は、ここに開示した本発明の明細書を考慮し、実施することによって、当業者には明らかであるだろう。本発明の明細書、及び実施例は、例としてみなされるべきであり、本発明の正確な範囲、及び精神は以下の特許請求の範囲によって示されるものとする。

【符号の説明】

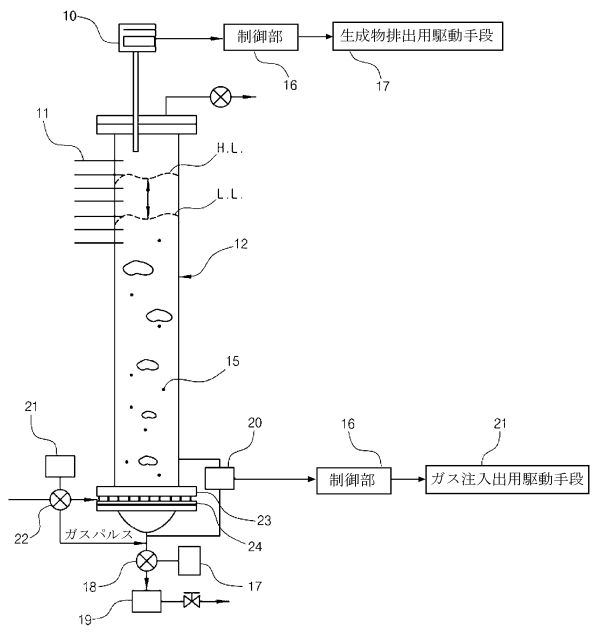
【0049】

- | | |
|------------------------|----|
| 10：レベルセンサー | 10 |
| 11：熱電対 | |
| 12：スラリー気泡塔反応器 | |
| 15：スラリー状態の固体触媒 | |
| 16：制御部 | |
| 17：生成物排出用駆動手段 | |
| 18：生成物排出用流量制御バルブ | |
| 19：生成物バッファタンク | |
| 20：電子式差圧センサー | |
| 21：ガス注入用駆動手段 | |
| 22：ガス注入用流量制御バルブ | 20 |
| 23：ガス分配器 | |
| 24：固体触媒/生成物混合焼結金属フィルター | |
| 25：カートリッジ式フィルター | |
| 26：金属シール | |
| 27：ノズル | |

【図 1】

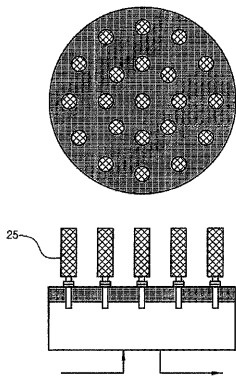


【図 2】

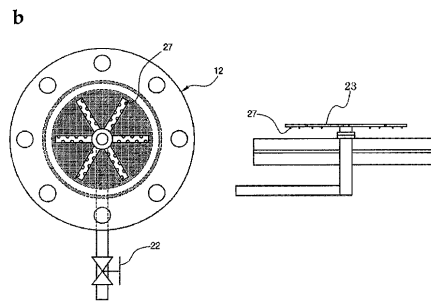


【図 3】

[Figure 3]

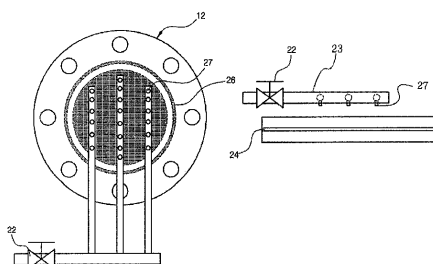


【図 4 b】



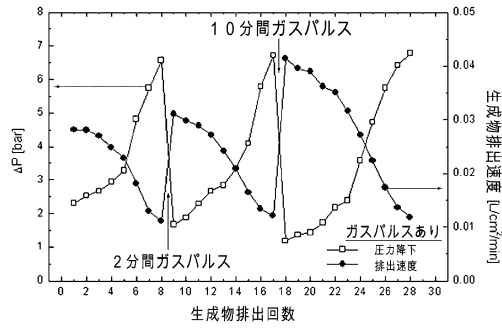
【図 4 a】

a

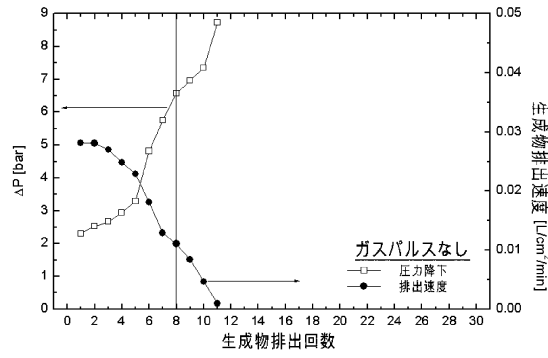


【図5】

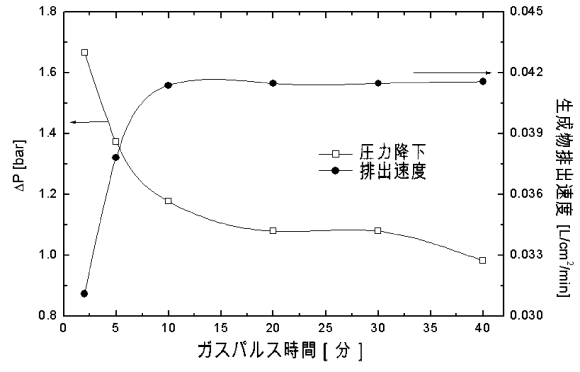
実施例1 (ガスパルス実施)



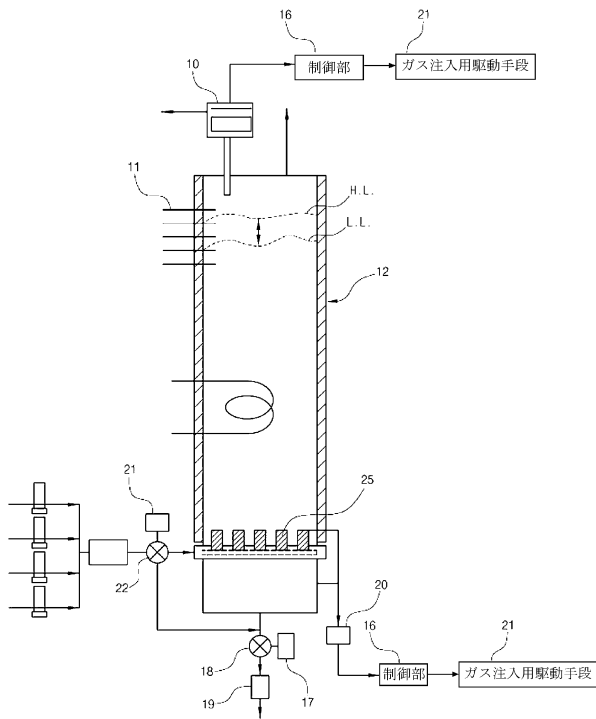
比較例1 (ガスパルス実施しない)



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
B 0 1 D 29/11	(2006.01)		B 0 1 D 29/04	5 3 0 A
B 0 1 D 29/50	(2006.01)		B 0 1 D 29/38	5 1 0 A
			B 0 1 D 29/10	5 1 0 D
			B 0 1 D 29/10	5 2 0 A
			B 0 1 D 29/10	5 3 0 A
			B 0 1 D 29/24	F
			B 0 1 D 29/38	5 1 0 C
			B 0 1 D 29/38	5 4 0

(73)特許権者 510256171

コリア ナショナル オイル コーポレイション
大韓民国 431-711 ギョンギ-ドゥ アンヤン-シ ドンガン-グ グワニャン-ドン
1588-14

(73)特許権者 509300717

ヒュンダイ エンジニアリング カンパニー リミテッド
大韓民国 158-051 ソウル ヤンチョン-グ モク 1-ドン ヒュンダイ 41 タワ
ー

(73)特許権者 510256182

エスケー イノベーション カンパニー リミテッド
大韓民国 110-110 ソウル ジョングノ-グ セオリン-ドン 99

(73)特許権者 502144914

コーリア ガス コーポレーション
KOREA GAS CORPORATION
大韓民国、ギョンギド、ソンナン-シ、ブンダン-ク、ジョンジャ-ドン、215
215, Jeongja-dong, Bundang-ku Seongnam-si, K
yeonggi-do 463-754,
The Republic of Korea

(74)代理人 100102875

弁理士 石島 茂男

(74)代理人 100106666

弁理士 阿部 英樹

(72)発明者 ウー クワン-ジャエ

大韓民国 305-343 デジョン ユ-ソン-グ ジャン-ドン 100 コリア リサーチ
インスティテュート オブ ケミカル テクノロジー

(72)発明者 ジュン キ-ウォン

大韓民国 305-761 デジョン ユ-ソン-グ ジョンミン-ドン エクスポ アパートメ
ント 305-1602

(72)発明者 カン スク-フワン

大韓民国 305-751 デジョン ユ-ソン-グ ソンッガング-ドン ソンッガング グ
リーン アpartment 301-709

(72)発明者 キム スン-ムン

大韓民国 306-040 デジョン デドック-グ ソンチョン-ドン 5-ダンジ ソンピ
メウル アpartment 501-1501

(72)発明者 ベ ジョン-ウック

大韓民国 305-343 デジョン ユ-ソン-グ ジャン-ドン コリア リサーチ インス
ティテュート オブ ケミカル テクノロジー ドーミトリー 207

審査官 吉澤英一

(56)参考文献 特開2007-197405(JP,A)
特開2006-289264(JP,A)
特表2002-510246(JP,A)
米国特許第05939350(US,A)
特開平10-244135(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10G	2/00
B01D	29/01
B01D	29/11
B01D	29/50
B01D	29/66
B01J	8/00
B01J	8/22