(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
2022年12月22日(22.12.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/264836 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 1/04 (2006.01) *C10G 2/00* (2006.01)
C07C 1/12 (2006.01) *C01B 3/02* (2006.01)
C07C 9/02 (2006.01) *B01D 53/047* (2006.01)
C07C 9/04 (2006.01) *B01D 53/22* (2006.01)
C07C 9/14 (2006.01) *C01B 32/40* (2017.01)
C07C 31/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/022612

(22) 国際出願日： 2022年6月3日(03.06.2022)

(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 2021-100351 2021年6月16日(16.06.2021) JP

(71) 出願人: ＥＮＥＯＳ株式会社 (**ENEOS CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目１番２号 Tokyo (JP).

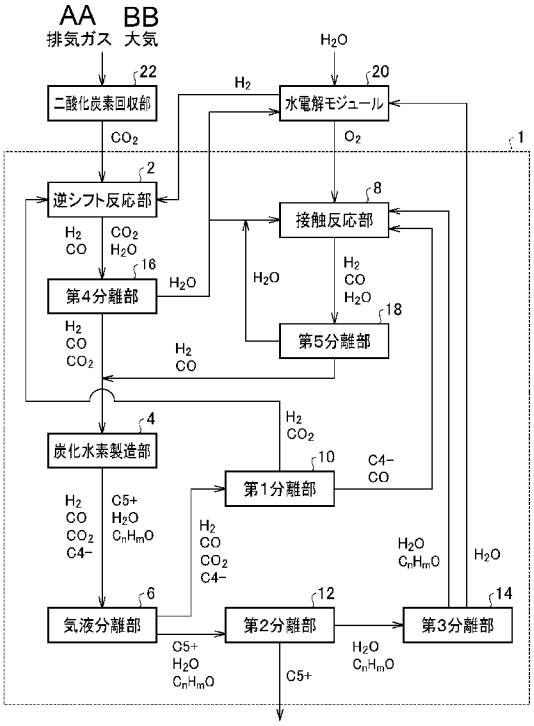
(72) 発明者: 池田 雅一 (**IKEDA Masakazu**); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目１番２号ＥＮＥＯＳ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 森下 賢樹 (**MORISHITA Sakaki**); 〒1530061 東京都目黒区中目黒１－８－１ ＶＯＲＴ中目黒Ｉ ３階 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(54) **Title:** APPARATUS FOR PRODUCING HYDROCARBON AND METHOD FOR PRODUCING HYDROCARBON

(54) 発明の名称： 炭化水素製造装置および炭化水素製造方法



2 Reverse shift reaction unit
4 Hydrocarbon production unit
6 Gas-liquid separation unit
8 Catalytic reaction unit
10 First separation unit
12 Second separation unit
14 Third separation unit
16 Fourth separation unit
18 Fifth separation unit
20 Water electrolysis module
22 Carbon dioxide recovery unit
AA Exhaust gas
BB Atmospheric air

(57) **Abstract:** This apparatus 1 for producing hydrocarbons is provided with: a reverse shift reaction unit 2 in which a synthesis gas containing carbon monoxide and hydrogen is obtained with use of carbon dioxide and hydrogen; a hydrocarbon production unit 4 in which hydrocarbons are produced with use of the synthesis gas; a gas-liquid separation unit 6 in which an effluence from the hydrocarbon production unit 4 is separated into a gas component that contains hydrogen, carbon dioxide and light hydrocarbons having 4 or less carbon atoms, and a liquid component that contains hydrocarbons

WO 2022/264836 A1

［続葉有］

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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))

having 5 or more carbon atoms; a first separation unit 10 in which hydrogen and carbon dioxide, and the light hydrocarbons are separated from the gas component; and a catalytic reaction unit 8 in which hydrogen and carbon monoxide are generated with use of the light hydrocarbons separated by the first separation unit 10. The reverse shift reaction unit 2 also uses the hydrogen and the carbon dioxide separated by the first separation unit 10 for the production of a synthesis gas. The hydrocarbon production unit 4 also uses the hydrogen and the carbon monoxide generated in the catalytic reaction unit 8 for the production of hydrocarbons.

(57) 要約：炭化水素製造装置１は、二酸化炭素および水素を用いて一酸化炭素および水素を含む合成ガスを得る逆シフト反応部２と、合成ガスを用いて炭化水素を製造する炭化水素製造部４と、炭化水素製造部４からの流出物から、水素、二酸化炭素および炭素数４以下の軽質炭化水素を含む気体成分と、炭素数５以上の炭化水素を含む液体成分と、を分離する気液分離部６と、気体成分から水素および二酸化炭素と、軽質炭化水素と、を分離する第１分離部１０と、第１分離部１０が分離した軽質炭化水素を用いて水素および一酸化炭素を生成する接触反応部８とを備える。逆シフト反応部２は、第１分離部１０が分離した水素および二酸化炭素も合成ガスの生成に用いる。炭化水素製造部４は、接触反応部８が生成した水素および一酸化炭素も炭化水素の製造に用いる。

明　細　書

発明の名称 ： 炭化水素製造装置および炭化水素製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、炭化水素製造装置および炭化水素製造方法に関する。

背景技術

[0002] ＧＴＬ（Gas to Liquid）による液体燃料の製造技術が知られている（特許文献１参照）。この製造技術は一例として、天然ガスから水素と一酸化炭素とを含む合成ガスを得る工程と、この合成ガスを原料としてフィッシャー・トロプシュ反応（以下では適宜「ＦＴ反応」という）によりエネルギー密度の高い液状の炭化水素を製造する工程と、を含む。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２００８－２４８１７９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、様々な経済活動で発生する二酸化炭素の削減が大きな課題の一つとなっている。排ガス等に含まれる二酸化炭素を上述した炭化水素の製造に利用すれば、カーボンニュートラルの実現に大きく貢献できる。本発明者らは、このような観点から炭化水素の製造技術について鋭意検討を重ねた結果、炭化水素の製造効率の向上を図る技術に想到した。

[0005] 本発明はこうした状況に鑑みてなされたものであり、その目的の１つは、炭化水素の製造効率の向上を図る技術を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明のある態様は、炭化水素製造装置である。この装置は、原料ガスとしての二酸化炭素および水素を用いて、逆シフト反応によって二酸化炭素を一酸化炭素に還元し、一酸化炭素および水素を含む合成ガスを得る逆シフト反応部と、合成ガスを用いて炭化水素を製造する炭化水素製造部と、炭化水

素製造部からの流出物から、水素、二酸化炭素および炭素数４以下の軽質炭化水素を含む気体成分と、炭素数５以上の炭化水素を含む液体成分と、を分離する気液分離部と、気体成分から、水素および二酸化炭素と、軽質炭化水素と、を分離する第１分離部と、第１分離部が分離した軽質炭化水素の供給を受けて、当該軽質炭化水素を用いて水素および一酸化炭素を生成する接触反応部と、を備える。逆シフト反応部は、第１分離部が分離した水素および二酸化炭素の供給を受けて、当該水素および二酸化炭素も合成ガスの生成に用いる。炭化水素製造部は、接触反応部が生成した水素および一酸化炭素の供給を受けて、当該水素および一酸化炭素も炭化水素の製造に用いる。

[0007] 本発明の他の態様は、炭化水素製造方法である。この方法は、原料ガスとしての二酸化炭素および水素を用いて、逆シフト反応によって二酸化炭素を一酸化炭素に還元し、一酸化炭素および水素を含む合成ガスを得る逆シフト反応工程と、合成ガスを用いて炭化水素を製造する炭化水素製造工程と、炭化水素製造工程からの流出物から、水素、二酸化炭素および炭素数４以下の軽質炭化水素を含む気体成分と、炭素数５以上の炭化水素を含む液体成分と、を分離する気液分離工程と、気体成分から、水素および二酸化炭素と、軽質炭化水素と、を分離する第１分離工程と、第１分離工程で分離した軽質炭化水素の供給を受けて、当該軽質炭化水素を用いて水素および一酸化炭素を生成する接触反応工程と、を含む。逆シフト反応工程では、第１分離工程で分離した水素および二酸化炭素の供給を受けて、当該水素および二酸化炭素も合成ガスの生成に用いる。炭化水素製造工程では、接触反応工程で生成した水素および一酸化炭素の供給を受けて、当該水素および一酸化炭素も炭化水素の製造に用いる。

[0008] 以上の構成要素の任意の組合せ、本開示の表現を方法、装置、システムなどの間で変換したものもまた、本開示の態様として有効である。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、炭化水素の製造効率の向上を図ることができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施の形態に係る炭化水素製造装置の模式図である。

[図2]比較例に係る炭化水素製造装置の模式図である。

[図3]試験例１に係る炭化水素製造装置の模式図である。

[図4]試験例２に係る炭化水素製造装置の模式図である。

[図5]試験例３に係る炭化水素製造装置の模式図である。

[図6]試験例４に係る炭化水素製造装置の模式図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を好適な実施の形態をもとに図面を参照しながら説明する。実施の形態は、本発明の技術的範囲を限定するものではなく例示であって、実施の形態に記述されるすべての特徴やその組み合わせは、必ずしも発明の本質的なものであるとは限らない。したがって、実施の形態の内容は、請求の範囲に規定された発明の思想を逸脱しない範囲において、構成要素の変更、追加、削除等の多くの設計変更が可能である。設計変更が加えられた新たな実施の形態は、組み合わされる実施の形態および変形それぞれの効果をあわせもつ。実施の形態では、このような設計変更が可能な内容に関して、「本実施の形態の」、「本実施の形態では」等の表記を付して強調しているが、そのような表記のない内容でも設計変更が許容される。実施の形態に記述される構成要素の任意の組み合わせも、本発明の態様として有効である。各図面に示される同一又は同等の構成要素、部材、処理には、同一の符号を付するものとし、適宜重複した説明は省略する。また、各図に示す各部の縮尺や形状は、説明を容易にするために便宜的に設定されており、特に言及がない限り限定的に解釈されるものではない。また、本明細書または請求項中に「第１」、「第２」等の用語が用いられる場合には、この用語はいかなる順序や重要度を表すものでもなく、ある構成と他の構成とを区別するためのものである。また、各図面において実施の形態を説明する上で重要ではない部材の一部は省略して表示する。

[0012] 図１は、実施の形態に係る炭化水素製造装置１の模式図である。炭化水素製造装置１は、逆シフト反応部２と、炭化水素製造部４と、気液分離部６と

、接触反応部８と、第１分離部１０と、第２分離部１２と、第３分離部１４と、第４分離部１６と、第５分離部１８とを備える。

[0013] 逆シフト反応部２は、炭化水素製造部４よりも上流側に配置される。逆シフト反応部２と炭化水素製造部４との間には、第４分離部１６が配置される。炭化水素製造部４の下流側には、気液分離部６が配置される。気液分離部６と逆シフト反応部２および接触反応部８との間には、第１分離部１０が配置される。また、気液分離部６と接触反応部８との間には、第１分離部１０と並列に第２分離部１２が配置される。第２分離部１２と接触反応部８との間には、第３分離部１４が配置される。接触反応部８と炭化水素製造部４との間には、第５分離部１８が配置される。

[0014] 逆シフト反応部２は、原料ガスとしての二酸化炭素および水素の供給を受ける。そして、二酸化炭素および水素を用いて、逆シフト反応によって二酸化炭素を一酸化炭素に還元し、一酸化炭素および未反応の水素を含む合成ガスを得る。

[0015] 本実施の形態の逆シフト反応部２は、一例として水電解モジュール２０から水素の供給を受ける。図１では、水電解モジュール２０が炭化水素製造装置１に対し外部機器として図示されているが、水電解モジュール２０は炭化水素製造装置１の内部に組み込まれていてもよい。

[0016] 水電解モジュール２０は、水の電気分解によって水素および酸素を発生する電解槽である。一例として水電解モジュール２０は、イリジウムや白金等の触媒を有する酸素発生用電極と、白金等の触媒を有する水素発生用電極とが、プロトン伝導性を有する隔膜によって隔てられた構造を有する。つまり、水電解モジュール２０は、固体高分子形水電解モジュールである。なお、水電解モジュール２０の他の例としては、アルカリ形水電解モジュールや固体酸化物形水電解モジュールなどが挙げられる。固体高分子形水電解モジュールにおける水の電解時の反応は以下の式（１）および式（２）の通りである。

酸素発生電極で起こる反応：$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ （１）

水素発生電極で起こる反応：$4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$　　（２）

[0017] 水電解モジュール２０は、図示しない電力供給装置から水電解に必要な電力の供給を受ける。電力供給装置としては、再生可能エネルギーを利用して発電する発電装置、例えば風力発電装置や太陽光発電装置等が例示される。これにより、水素の生成、および目的物である炭素数５以上の炭化水素（以下では適宜「Ｃ５＋成分」という）の製造に伴う二酸化炭素の排出量を低減できる。なお、電力供給装置は、再生可能エネルギーを利用する発電装置に限定されず、系統電源であってもよいし、再生可能エネルギー発電装置や系統電源からの電力を蓄えた蓄電装置等であってもよい。また、これらの２つ以上の組み合わせであってもよい。ただし、カーボンニュートラルの実現に貢献する上では、電力供給装置は、再生可能エネルギーを利用する発電装置であることが好ましい。また、電力供給装置として系統電源や蓄電装置等を用いる場合には、それらの発電や蓄電に伴う二酸化炭素の排出量が再生可能エネルギーを利用する発電装置における排出量以下であることが好ましい。

[0018] また、本実施の形態の逆シフト反応部２は、一例として二酸化炭素回収部２２から二酸化炭素の供給を受ける。図１では、二酸化炭素回収部２２が炭化水素製造装置１に対し外部機器として図示されているが、二酸化炭素回収部２２は炭化水素製造装置１の内部に組み込まれていてもよい。なお、炭化水素製造装置１は、全体が１つの反応器であることを意味するものではない。

[0019] 二酸化炭素回収部２２は、例えば大気中から直接空気回収（ＤＡＣ）等によって二酸化炭素を回収することができる。また、二酸化炭素回収部２２は、火力発電や化学プラント等から排出された排気ガス中から化学吸着法等によって二酸化炭素を分離回収することができる。逆シフト反応部２が二酸化炭素回収部２２から二酸化炭素の供給を受けることで、大気中や排気ガス中の二酸化炭素の削減が期待できる。また、Ｃ５＋成分の製造に伴う化石燃料の消費を低減できる。

[0020] 逆シフト反応部２では、以下の式（３）に示す逆シフト反応が起こり、二

酸化炭素が一酸化炭素に還元される。これにより、一酸化炭素と、未反応の水素とを少なくとも含む合成ガスが得られる。なお、合成ガスには、逆シフト反応で生成される水も含まれる。また、合成ガスには未反応の二酸化炭素も含まれ得る。

$$H_2 + CO_2 \rightarrow CO + H_2O \qquad (3)$$

[0021] 逆シフト反応部２における反応温度は、例えば２９０℃以上１１００℃以下であり、好ましくは７００℃以上１１００℃以下であり、さらに好ましくは７００℃以上９５０℃以下である。式（３）の逆反応は、水性ガスシフト反応と呼ばれる。逆シフト反応の触媒には、水性ガスシフト反応用の触媒が用いられることがある。しかしながら、７００℃以上の反応温度は、一般的な水性ガスシフト反応における温度よりも遥かに高温である。このため、反応温度を７００℃以上の高温に設定する場合、一般的な水性ガスシフト触媒は使用に適さない。

[0022] これに対し、本実施の形態の逆シフト反応部２は、逆シフト触媒としてペロブスカイト構造ABO_3を有する複合酸化物を含む。ペロブスカイト構造ABO_3において、Ａは、カルシウム（Ｃａ）、ストロンチウム（Ｓｒ）、バリウム（Ｂａ）からなる群から選択されるアルカリ土類金属であり、好ましくはバリウムである。Ｂは、チタン（Ｔｉ）、アルミニウム（Ａｌ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、鉄（Ｆｅ）、タングステン（W）、モリブデン（Ｍｏ）からなる群から選択される金属であり、好ましくはジルコニウムである。Ｂがチタンやジルコニウムである場合、その一部がマンガン（Ｍｎ）、鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）で置換されていてもよく、好ましくは一部がマンガンで置換される。また、逆シフト触媒は、炭化水素の炭素原子間の結合を切断する酸点がなく、また水素の水素原子間の結合を切断する水素解離能を有しないことが好ましい。この特徴を有する逆シフト触媒は、例えばイソブテンと水素からなる混合ガスを用いた触媒反応で、二量化反応による炭素数８の炭化水素と、水素化反応によるイソブタンとが生成しないことを確認することでスクリーニングすることができる。このような逆シフト触媒を用いるこ

とで、７００℃以上の高温によりメタネーション等の副反応を抑えながら、逆シフト反応を実現することができる。

[0023] 原子吸光分光光度計、フーリエ変換赤外分光光度計等を用いて、逆シフト反応の原料ガスに金属成分が含まれていないか計測することが好ましい。また、一酸化炭素が流れるリサイクルライン上には、浸炭により生じる炭化金属の微粉末を除去できるフィルターと、金属カルボニルを除去できる吸着剤とを設置することが好ましい。当該フィルターはセラミック製であることが好ましく、当該吸着剤はＹ型ゼオライトであることが好ましい。

[0024] 逆シフト反応で得た合成ガスを炭化水素の製造に用いる際、合成ガス中の二酸化炭素濃度を低減させるために、逆シフト反応部２と炭化水素製造部４との間に二酸化炭素除去装置を設置することがある。上記の逆シフト触媒を採用して逆シフト反応を高温で行うことで、逆シフト反応部２の出口におけるＣＯ／（ＣＯ＋CO_2）比を向上させることができる。ＣＯ／（ＣＯ＋CO_2）比は、逆シフト反応部２の出口における一酸化炭素濃度および二酸化炭素濃度から算出される値である。すなわち、原料の二酸化炭素が一酸化炭素に転換（還元）された割合である。よって、逆シフト反応部２の出口における二酸化炭素濃度を低減できる。これにより、炭化水素製造部４における一酸化炭素と水素からなる合成ガスの分圧を上げて、一酸化炭素転化率とＣ５＋成分の選択率とを向上させることができる。また、二酸化炭素除去装置に必要な熱エネルギーは、発熱反応であるＦＴ反応を利用する炭化水素製造部４から供給することができる。これにより、炭化水素製造に必要なエネルギーを削減でき、目的物であるＣ５＋成分の製造効率を向上させることができる。

[0025] また、７００℃以上の高温で逆シフト反応を行うことで、含酸素炭化水素等の生成を抑制することができる。これにより、不純物である含酸素炭化水素が副生水中に含まれることを抑制できる。このため、逆シフト反応部２の下流に位置する第４分離部１６で分離した水に精製処理（含酸素系不純物の除去）を施すことなく、水電解モジュール２０へのリサイクルが可能となる

。なお、高温の逆シフト反応を行わない場合は、第４分離部１６で分離した水を後述する第３分離部１４に供給することで、水の精製処理を施すことができる。

[0026] また、上述の逆シフト触媒の採用により、従来のＮｉ触媒等に比べて、二酸化炭素からメタンが生成されるメタネーション反応を抑制しやすくすることができる。これによってもＣＯ／（ＣＯ＋CO_2）比を向上させることができる。ＣＯ／（ＣＯ＋CO_2）比を向上させることで、炭化水素製造部４での液体成分の収率を高めることができる。

[0027] 本実施の形態では、後述するように炭化水素製造部４のオフガスをリサイクルすることでＣ５＋成分の製造効率の向上を図っているが、このリサイクルにもエネルギーが必要である。ＣＯ／（ＣＯ＋CO_2）比の向上により液体成分の収率が高まることで、オフガスのリサイクル量を抑えることができる。したがって、リサイクルに必要な補機動力、オフガスの分離に必要なエネルギー、リサイクル先での接触反応に必要な熱量等を低減することができる。これにより、Ｃ５＋成分の製造工程全体として製造効率の向上が期待できる。

[0028] 逆シフト反応部２から流出する合成ガスは、第４分離部１６に送られる。第４分離部１６は、公知の気液分離器で構成することができ、合成ガスから水を分離する。第４分離部１６で分離された水は、水電解モジュール２０に供給されて水素の生成に用いられる。また、第４分離部１６で分離された水は、接触反応部８に供給されて接触反応部８での接触反応に用いられる。これにより、Ｃ５＋成分の製造効率の向上を図ることができる。なお、合成ガスから分離した水のリサイクルは、水電解モジュール２０および接触反応部８の一方のみに対して実施されてもよいし、両方に対して実施されなくてもよい。

[0029] 第４分離部１６で水が分離された合成ガスは、炭化水素製造部４に送られる。炭化水素製造部４は、供給された合成ガスを用いて、目的物であるＣ５＋成分を製造する。Ｃ５＋成分は、例えばノルマルパラフィンである。本実

施の形態の炭化水素製造部４は、公知のＦＴ反応器で構成される。ＦＴ反応器としては、管状固定床反応器、スラリー床反応器などを用いることができる。炭化水素製造部４では後述の式（４）に示すＦＴ反応が起こり、炭素－炭素連鎖成長によってＣ５＋成分が生成される。ＦＴ反応用の触媒としては、コバルト触媒、沈殿鉄触媒、ルテニウム触媒などを用いることができる。

[0030] 炭素数ｎの反応中間体が炭素－炭素連鎖成長により炭素数ｎ＋１の反応中間体へと重質化する割合は、連鎖成長確率αで表される。αは触媒の種類、反応条件によっても異なり、好ましくは０．７５～０．９５であり、より好ましくは０．８５～０．９５である。式（４）において、例えばαが０．９５であるとき、０．１モル％以上含まれるＣ５＋成分のｎは５～６０の整数である。また、炭化水素製造部４では、メタン、エタン、プロパン、ブタンといった炭素数４以下の常温常圧でガス状の軽質炭化水素（以下では適宜「Ｃ４－成分」という）も副生される。

$$nCO+(2n+1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}+nH_2O \qquad (4)$$

[0031] 炭化水素製造部４からの流出物は、気液分離部６に送られる。この流出物には、Ｃ５＋成分やＣ４－成分だけでなく、他の副生物である水および含酸素炭化水素（C_nH_mOなど）、ならびに未反応の水素、一酸化炭素および二酸化炭素等が含まれ得る。含酸素炭化水素は、酸素を含む炭化水素化合物であり、親水性で水に容易に溶解する。含酸素炭化水素の例としては、アルコール、カルボン酸、エステル、エーテル、ケトン等が挙げられる。気液分離部６は、公知の気液分離器で構成することができ、流出物から液体成分と気体成分とを分離する。気液分離は、高温と低温の２段で行うことが好ましい。これにより、重質炭化水素による気液分離部６の閉塞を防ぐことができる。例えば、高温の気液分離は８０℃、低温の気液分離は４０℃で行うことができる。気液分離部が高圧の状態にある場合、その水の分圧における水の沸点温度から２０℃低い温度まで、気液分離時の温度を上げてもよい。液体成分は、Ｃ５＋成分を含む油性成分と、水および含酸素炭化水素を含む水性成分とを含む。気体成分は、水素、一酸化炭素、二酸化炭素およびＣ４－成分

を含む。

[0032]（ガス分離リサイクル処理）

気液分離部６で分離された気体成分は、第１分離部１０に送られる。第１分離部１０は、気体成分から、水素および二酸化炭素と、Ｃ４－成分とを分離する（第１分離工程）。一酸化炭素は、Ｃ４－成分側に含まれる。なお、一酸化炭素は、水素および二酸化炭素側に含まれる場合もある。一例としての第１分離部１０は、圧力変動吸着（ＰＳＡ）法および膜分離法の少なくとも一方を用いて分離を行う。第１分離部１０が膜分離法を用いる場合、一例としての第１分離部１０は、ポリイミド膜、ポリイミド膜を炭化させた炭素膜、およびＰｄを含む金属膜の少なくとも１つを有する。

[0033] 第１分離部１０で分離された水素および二酸化炭素は、逆シフト反応部２に送られる。逆シフト反応部２は、第１分離部１０が分離した水素および二酸化炭素の供給を受けて、当該水素および二酸化炭素も合成ガスの生成に用いる。これにより、原料として供給される水素および二酸化炭素の利用率を高めることができ、Ｃ５＋成分の製造効率を向上させることができる。また、逆シフト反応部２に供給されるリサイクルガスに、逆シフト反応部２での反応物である水素および二酸化炭素以外の化合物が多く含まれると、逆シフト反応部２内では平衡組成を目指して逆反応が起き得る。この結果、一酸化炭素の生成量が減少し得る。これに対し、第１分離部１０で分離した水素および二酸化炭素を逆シフト反応部２に送ることで、逆反応を抑えることができる。このため、Ｃ５＋成分の製造効率をより向上させることができる。

[0034] 第１分離部１０で分離されたＣ４－成分と一酸化炭素は、接触反応部８に送られる。接触反応部８は、第１分離部１０が分離したＣ４－成分の供給を受けて、当該Ｃ４－成分を用いて水素および一酸化炭素を生成する。第１分離部１０を設けずにＣ４－成分を逆シフト反応部２に送った場合、Ｃ４－成分は逆シフト反応部２において反応し難いため、系内に蓄積されていく。この結果、系内での合成ガスの分圧が下がり、炭化水素製造部４での反応が阻害され得る。これに対し、本実施の形態では、第１分離部１０で分離したＣ

４－成分を接触反応部８に送り、水素および一酸化炭素の生成に用いている。これにより、Ｃ５＋成分の製造効率をより向上させることができる。なお、一酸化炭素も接触反応部８での反応に用いられる。

[0035] また、二酸化炭素は、接触反応部８での反応に関与しない。さらに、一般的に二酸化炭素は、不燃性の物質である。よって、接触反応部８が後述する部分酸化反応や自己熱改質反応を行う場合も、二酸化炭素が燃焼に用いられることはない。このため、第１分離部１０を設けずに二酸化炭素を接触反応部８に送った場合、接触反応の反応温度まで接触反応部８を昇温させる際に、二酸化炭素も加温することになり、必要なエネルギーが増大し得る。これに対し、本実施の形態では、第１分離部１０で分離した二酸化炭素を逆シフト反応部２に送り、合成ガスの生成に用いている。これにより、接触反応部８における必要エネルギーの増大を抑制することができ、Ｃ５＋成分の製造効率をより向上させることができる。

[0036] 例えば接触反応部８は、水蒸気改質反応、部分酸化反応および自己熱改質反応のいずれかにより、Ｃ４－成分から水素および一酸化炭素を生成する。好ましくは、接触反応部８は改質反応（水蒸気改質反応および自己熱改質反応の少なくとも一方）によりＣ４－成分から水素および一酸化炭素を生成する。接触反応部８で行われる反応に酸素が必要である場合、この酸素は例えば水電解モジュール２０から供給される。

[0037] 接触反応部８が水蒸気改質反応でＣ４－成分から水素および一酸化炭素を生成する場合、接触反応部８は、公知の水蒸気改質器で構成することができる。この場合、一例としての接触反応部８は、第１温度での水蒸気改質反応を行う前段反応によりＣ４－成分からメタンを生成し、第１温度よりも高い第２温度での水蒸気改質反応を行う後段反応によりメタンから一酸化炭素および水素を生成する。接触反応部８は、前段反応用の反応器と後段反応用の反応器とを備えてもよいし、１つの反応器内で温度を第１温度から第２温度に変化させてもよい。第１温度は例えば４５０～６００℃であり、好ましくは４５０～５００℃である。第２温度は例えば７５０℃以上である。また、

前段と後段との反応温度の差は、好ましくは１５０℃以上、より好ましくは２５０℃以上である。

[0038] 炭素数が２以上のＣ４－成分を第２温度での改質反応に直に供した場合、隣り合う炭素原子がそれぞれ一酸化炭素に変換され、隣り合う一酸化炭素どうしの間で不均化反応が起こり、コーク（炭素）析出が起こりやすい。また、炭素数が２以上のＣ４－成分は、８５０℃以下では脱水素反応によるオレフィンの生成とその重合によるコーク（重質炭化水素）析出が起こる可能性も高い。コークが析出すると、触媒劣化や反応装置の閉塞を引き起こすおそれがある。Ｃ４－成分を前段反応で主にメタンに転換したうえで後段反応に供することで、コーク析出による触媒劣化等を抑制しつつ、水素および一酸化炭素を生成することができる。これにより、接触反応部８の使用期間を延ばすことができ、Ｃ５＋成分の製造効率を向上させることができる。

[0039] また、コーク析出を抑制する方法としては、隣り合う一酸化炭素間との間で活性点を奪い合う量の水を供給して、Ｏ／Ｃ比（酸素／炭素比）を高めることが考えられる。つまり、複数のＣＯが局在すると、ＣＯの不均化によりコークが析出しやすくなる。そこで、水を供給して水とＣＯのシフト反応を生じさせることで、コーク析出を抑制する。Ｏ／Ｃ比は、接触反応部８内に供給される炭素原子のモル数（Ｃ）に対する接触反応部８内に供給される酸素原子のモル数（Ｏ）の割合である。なお、原料中の酸素原子がすべて水由来である場合は、酸素原子のモル数＝スチームのモル数、つまりＯ／Ｃ比＝Ｓ／Ｃ比（スチーム／炭素比）となる。しかしながら、水を供給する場合は水の加温に必要な熱量が増えるため、Ｃ５＋成分の製造にかかるエネルギー効率が低下する。これに対し、上述した二段階の改質反応を用いることで、コーク析出の抑制を目的とした水の供給量の増加を抑制できる。このため、Ｃ５＋成分の製造にかかるエネルギーを削減でき、Ｃ５＋成分の製造効率を向上させることができる。

[0040] 水蒸気改質を第１温度と第２温度との二段階で行う場合、接触反応部８では、以下の式（５）～式（８）に示す平衡反応が起きていると考えられる。

そこで、前段反応として以下の式（５）～式（７）に示す予備改質反応が起きて主にメタンが生成するように、第１温度を設定する。このとき、Ｓ／Ｃ比は２．５～３．０が好ましい。式（７）に示す反応は、発熱反応である。このため、同じ組成、圧力であれば温度が低いほどメタンの収率が高くなる。続いて後段反応として以下の式（８）に示す反応が起きて一酸化炭素と水素とを含む合成ガスが製造されるように、第２温度を設定する。式（８）に示す反応は、式（７）の逆反応であり、また吸熱反応である。このため、同じ組成、圧力であれば温度が高いほど一酸化炭素と水素の収率が高くなる。例えば、第２温度におけるＳ／Ｃ比は１．０～２．５である。前段反応で消費された水を追加しないことでＳ／Ｃ比が調整できることが好ましい。式（５）において、Ｃ４－成分はC_nH_mと表記され、ｎは１～４の整数であり、ｍは４～１０の整数である。以降の反応式においても、Ｃ４－成分は同様に表記する。

$C_nH_m+nH_2O\rightarrow nCO+(n+m/2)H_2$ （５）

$CO+H_2O\rightarrow CO_2+H_2$ （６）

$CO+3H_2\rightarrow CH_4+H_2O$ （７）

$CH_4+H_2O\rightarrow CO+3H_2$ （８）

[0041] また、接触反応部８が自己熱改質反応でＣ４－成分から水素および一酸化炭素を生成する場合、接触反応部８は、公知の自己熱改質器で構成することができる。この場合、接触反応部８では、まず以下の式（９）に示す反応が起こり、続いて以下の式（１０）に示す反応が起こる。式（９）に示す反応は、発熱反応である。一方、式（１０）に示す反応は、吸熱反応である。式（１０）に示す反応に必要な熱は、式（９）に示す反応で発生する熱で賄われる。式（９）に示す反応では、水電解モジュール２０で生じた副生酸素を利用することができる。

$C_nH_m+(n/2)O_2\rightarrow nCO+(m/2)H_2$ （９）

$C_nH_m+nH_2O\rightarrow nCO+(n+m/2)H_2$ （１０）

[0042] また、接触反応部８が部分酸化反応でＣ４－成分から水素および一酸化炭

素を生成する場合、接触反応部８は、公知の部分酸化反応器で構成することができる。この場合、接触反応部８では、以下の式（１１）に示す反応が起こる。式（１１）に示す反応では、水電解モジュール２０で生じた副生酸素を利用することができる。

$$C_nH_m+(n/2)O_2\rightarrow nCO+(m/2)H_2 \qquad (11)$$

[0043] なお、接触反応部８が自己熱改質器で構成される場合、第１分離部１０と接触反応部８との間に上述の予備改質反応を行う予備改質器（図示せず）が設けられてもよい。この予備改質反応は、上述の第１温度で行われる。これにより、上述の式（５）～式（７）に示す反応が起こり、第１分離部１０から送られてくるＣ４－成分を予備改質器でメタンに改質し、このメタンを自己熱改質反応に供することができる。この結果、上述のようにコーク析出による触媒劣化を抑制しつつ、またＳ／Ｃ比の上昇を抑制しつつ、水素および一酸化炭素を生成することができる。よって、Ｃ５＋成分の製造効率をより向上させることができる。

[0044] 接触反応部８からの流出物は、第５分離部１８に送られる。この流出物には、水素および一酸化炭素だけでなく、未反応の水が含まれ得る。第５分離部１８は、公知の気液分離器で構成することができ、流出物から水素および一酸化炭素と、水とを分離する。第５分離部１８で分離された水は、接触反応部８に送られて、接触反応部８での反応に再利用される。なお、接触反応部８が部分酸化反応のみを行う場合は、第５分離部１８から接触反応部８への水の供給は省略される。同様に、接触反応部８が部分酸化反応のみを行う場合は、前述した第４分離部１６からの水の供給と、後述する第３分離部１４からの水性成分の供給も省略される。

[0045] 炭化水素製造装置１の構造の簡略化等の観点から、第５分離部１８を省略して第４分離部１６に接触反応部８からの流出物を送ることが考えられる。しかしながら、接触反応部８からの流出物には、含酸素炭化水素が含まれ得る。このため、第４分離部１６とは別個に第５分離部１８を設置して、接触反応部８と第５分離部１８との間で水をループさせることが望ましい。

[0046] 第５分離部１８で分離された水素および一酸化炭素は、炭化水素製造部４に送られる。炭化水素製造部４は、接触反応部８が生成した水素および一酸化炭素の供給を受けて、当該水素および一酸化炭素もＣ５＋成分の製造に用いる。これにより、原料として供給される水素および二酸化炭素の利用率を向上させることができ、Ｃ５＋成分の製造効率を向上させることができる。

[0047] （水性成分リサイクル処理）

気液分離部６で分離された液体成分は、第２分離部１２に送られる。第２分離部１２は、公知の油水分離器で構成することができ、液体成分から油性成分と、水性成分とを分離する（第２分離工程）。第２分離部１２で分離された油性成分に含まれるＣ５＋成分は、必要に応じて接触改質、水素化分解、水素化精製、アルキル化、異性化等によるアップグレード処理を経て、例えばジェット燃料、ガソリン、灯油等の代替品として利用される。硫黄や窒素などのヘテロ元素を含む原油由来の油性成分の処理がアップグレード装置でなされず、よって原油由来のガス成分がアップグレード装置からの流出物に含まれない場合、アップグレード装置で副生したＣ４－成分を第１分離部１０に戻してもよい。これにより、ジェット燃料等の代替品としての製造効率を高めることができる。

[0048] 第２分離部１２で分離された水性成分の一部は、接触反応部８に送られる。接触反応部８は、第２分離部１２が分離した水性成分の供給を受けて、当該水性成分も水素および一酸化炭素の生成に用いる。これにより、接触反応部８において水性成分中の水を水素に転換することができる。よって、原料として供給される水素の量を減らすことができるため、Ｃ５＋成分の製造効率を向上させることができる。また、接触反応部８において水性成分中の含酸素炭化水素を一酸化炭素に転換することができる。これによっても、Ｃ５＋成分の製造効率を向上させることができる。また、第２分離部１２が分離した水性成分の一部は、水電解モジュール２０に送られる。水電解モジュール２０は、第２分離部１２が分離した水性成分の供給を受けて、当該水性成分を用いて水素を生成する。

[0049] 本実施の形態では、第２分離部１２で分離された水性成分は、第３分離部１４を経由して接触反応部８と水電解モジュール２０とに送られる。第３分離部１４は、水性成分から少なくとも一部の水を分離する。第３分離部１４では、含酸素炭化水素を実質的に含まない水と、含酸素炭化水素が濃縮された水とが得られる。つまり、水の精製処理が施される。一例としての第３分離部１４は、圧力変動吸着（ＰＳＡ）法、精密蒸留法および膜分離法の少なくとも一つの方法を用いて分離を行う。第３分離部１４が膜分離法を用いる場合、一例としての第３分離部１４は、逆浸透膜、ゼオライト膜および炭素膜の少なくとも１つを有する。

[0050] そして、第３分離部１４で分離された水、つまり含酸素炭化水素が排除された水、換言すれば精製された水は、水電解モジュール２０に供給される。水電解モジュール２０は、第３分離部１４が分離した水の供給を受けて、当該水を用いて水素を生成する。含酸素炭化水素が排除された水を水電解モジュール２０に供給することで、水電解モジュール２０における触媒劣化を抑制することができる。よって、水電解モジュール２０の使用期間を延ばすことができ、Ｃ５＋成分の製造効率の向上を図ることができる。

[0051] また、第３分離部１４で水が分離された水性成分、換言すれば含酸素炭化水素が濃縮された水は、接触反応部８に供給される。接触反応部８は、第３分離部１４により水が分離された水性成分の供給を受けて、当該水性成分を水素および一酸化炭素の生成に用いる。接触反応部８は、改質反応により含酸素炭化水素から水素および一酸化炭素を生成する。

[0052] 接触反応部８が水蒸気改質反応で含酸素炭化水素から水素および一酸化炭素を生成する場合、接触反応部８は、公知の水蒸気改質器で構成することができる。この場合、一例としての接触反応部８は、第１温度での水蒸気改質反応を行う前段反応により含酸素炭化水素からメタンを生成し、第１温度よりも高い第２温度での水蒸気改質反応を行う後段反応によりメタンから一酸化炭素および水素を生成する。第１温度は例えば４５０～６００℃であり、好ましくは４５０～５００℃である。第２温度は例えば７５０℃以上である

。また、前段と後段との反応温度の差は、好ましくは１５０℃以上、より好ましくは２５０℃以上である。

[0053] 含酸素炭化水素を前段反応で主にメタンに転換したうえで後段反応に供することで、Ｃ４－成分の場合と同様に、コーク析出による触媒劣化等を抑制しつつ、またＳ／Ｃ比の上昇を抑制しつつ、水素および一酸化炭素を生成することができる。これにより、Ｃ５＋成分の製造効率を向上させることができる。また、含酸素炭化水素を二段階の反応で一酸化炭素および水素に転換する場合、前段の反応温度を後段の反応温度よりも下げることができる。また、Ｃ４－成分の場合よりも前段の反応温度をさらに下げることができる。これにより、Ｃ５＋成分の製造に必要なエネルギーを削減でき、Ｃ５＋成分の製造効率をより向上させることができる。

[0054] 水蒸気改質を第１温度と第２温度との二段階で行う場合、接触反応部８では、以下の式（１２）～式（１５）に示す平衡反応が起きていると考えられる。そこで、前段反応として以下の式（１２）～式（１４）に示す予備改質反応が起きて主にメタンが生成するように、第１温度を設定する。このとき、Ｓ／Ｃ比は２．５～３．０が好ましい。式（１４）に示す反応は、発熱反応である。このため、同じ組成、圧力であれば温度が低いほどメタンの収率が高くなる。続いて後段反応として以下の式（１５）に示す反応が起きて一酸化炭素と水素とを含む合成ガスが製造されるように、第２温度を設定する。式（１５）に示す反応は、式（１４）の逆反応であり、また吸熱反応である。このため、同じ組成、圧力であれば温度が高いほど一酸化炭素と水素の収率が高くなる。例えば、第２温度におけるＳ／Ｃ比は１．０～２．５である。前段反応で消費された水を追加しないことでＳ／Ｃ比が調整できることが好ましい。式（１２）において、ｎは例えば１～７の整数であり、ｍは例えば４～１６の整数である。以降の反応式においても、含酸素炭化水素におけるｎ，ｍの数値は同様である。

$$C_nH_mO+(n-1)H_2O=nCO+(n-1+m/2)H_2 \quad (12)$$

$CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$ （１３）

$CO+3H_2 \rightarrow CH_4+H_2O$ （１４）

$CH_4+H_2O \rightarrow CO+3H_2$ （１５）

[0055] また、接触反応部８が自己熱改質反応で含酸素炭化水素から水素および一酸化炭素を生成する場合、接触反応部８は、公知の自己熱改質器で構成することができる。この場合、接触反応部８では、まず以下の式（１６）に示す反応が起こり、続いて以下の式（１７）に示す反応が起こる。式（１６）に示す反応は、発熱反応である。一方、式（１７）に示す反応は、吸熱反応である。式（１７）に示す反応に必要な熱は、式（１６）に示す反応で発生する熱で賄われる。式（１６）に示す反応では、水電解モジュール２０で生じた副生酸素を利用することができる。

$C_nH_mO+\{(n-1)/2\}O_2 \rightarrow nCO+(m/2)H_2$ （１６）

$C_nH_mO+(n-1)H_2O=nCO+(n-1+m/2)H_2$ （１７）

[0056] なお、接触反応部８が自己熱改質器で構成される場合、第３分離部１４と接触反応部８との間に上述の予備改質反応を行う予備改質器（図示せず）が設けられてもよい。この予備改質反応は、上述の第１温度で行われる。これにより、上述の式（１２）～式（１４）に示す反応が起こり、第３分離部１４から送られてくる含酸素炭化水素を水蒸気改質器でメタンに改質し、このメタンを自己熱改質反応に供することができる。この結果、上述のようにコーク析出による触媒劣化を抑制しつつ、またＳ／Ｃ比の上昇を抑制しつつ、水素および一酸化炭素を生成することができる。よって、Ｃ５＋成分の製造効率をより向上させることができる。

[0057] また、接触反応部８では、以下の式（１８）に示す脱水反応および式（１９）に示す脱水縮合反応が副反応として起こり、含水素炭化水素から水が生成され得る。式（１８）および式（１９）において、ａの数値範囲はｎと同様であり、ｂの数値範囲はｍと同様である。

$C_nH_mO = C_nH_{m-2} + H_2O$ （１８）

$C_nH_mO + C_aH_bO = C_nH_{m-1}OC_aH_{b-1} + H_2O$ （１９）

[0058] 接触反応部８では、一酸化炭素の不均化反応によってコーク析出が起こる傾向にある。上述のように、コーク析出を抑制するためには水が必要である。一般的には、水の供給量を増やすことで、コーク析出の抑制に必要な水を確保する。水の供給量を増やすと、接触反応部８におけるＳ／Ｃ比が増加し、量論比より大きくなる。

[0059] これに対し、本実施の形態では、第３分離部１４で少なくとも一部の水を分離することで、接触反応部８に供給される水の量を減らしている。これにより、接触反応部８におけるＳ／Ｃ比を小さくすることができる。また、含酸素炭化水素を接触反応部８に供給し、接触反応部８内で含酸素炭化水素から副生水を生じさせることで、この副生水をコーク析出抑制に利用することができる。したがって、接触反応部８への水の供給量を減らしてＳ／Ｃ比を小さくしながら、コーク析出を抑制して接触反応部８における触媒劣化を抑えることができる。この結果、接触反応部８の使用期間を延ばすことができ、Ｃ５＋成分の製造効率の向上を図ることができる。

[0060] また、Ｃ５＋成分の製造にかかるエネルギー効率は、以下の式（２０）で表すことができる。

エネルギー効率＝得られたＣ５＋成分の発熱量／（消費した原料水素の発熱量＋製造にかかる熱回収前提の必要熱量＋消費した原料水素の製造に必要な電力＋消費した原料二酸化炭素の回収に必要な熱量および電力） （２０）

式（２０）中の「製造にかかる熱回収前提の必要熱量」とは、各反応部における入口ガスと出口ガスの温度差分の熱を回収し、回収した熱を反応に再利用することを前提として、系外から加える熱量を意味する。

[0061] 具体的には、例えば逆シフト反応部２に供給される原料は、逆シフト反応部２における反応温度（例えば８００℃）まで加温する必要がある。また、逆シフト反応は吸熱反応であるため、熱を追加していく必要がある。一方で

、逆シフト反応部２で得られた合成ガスに第４分離部１６で気液分離処理を施すためには、合成ガスを冷却する必要がある。そこで、逆シフト反応部２で排出される合成ガス（出口ガス）の熱を熱交換器で回収し、回収した熱を原料（入口ガス）に移す。これにより、原料を加熱するための加熱炉の燃料と、合成ガスを冷却するためのチラーの電力とを削減することができる。

[0062] この他、例えば二酸化炭素回収部２２が化学吸着法等によって二酸化炭素を分離回収する場合、吸着した二酸化炭素を放散するために熱が必要である。一方、炭化水素製造部４で起こるＦＴ反応は発熱反応である。このため、炭化水素製造部４で生じた熱を熱交換器で回収し、回収した熱を二酸化炭素回収部２２での二酸化炭素の放散に利用することができる。

[0063] このようにできる限り熱回収しても不足する分の熱は、加熱炉で生成する必要がある。この加熱炉で生成される熱が、「製造にかかる熱回収前提の必要熱量」に相当する。なお、接触反応部８が自己熱改質器で構成される場合は、水蒸気改質器で構成される場合に比べて、当該必要熱量を小さくすることができる。

[0064] 接触反応部８への水の供給量が増えると、つまりＳ／Ｃ比が大きくなると、水の加温に必要な熱量が増える。このため、式（２０）における「製造にかかる熱回収前提の必要熱量」が増加し、Ｃ５＋成分の製造にかかるエネルギー効率が低下する。これに対し、水に代えて含酸素炭化水素を接触反応部８に供給することでＳ／Ｃ比を小さくすると、含酸素炭化水素由来の一酸化炭素からＣ５＋成分が生成されるため、式（２０）における「得られたＣ５＋成分の発熱量」を増加させることができる。この結果、Ｃ５＋成分の製造にかかるエネルギー効率が向上する。よって、接触反応部８への水の供給量を減らして、代わりに含酸素炭化水素を供給することで、Ｃ５＋成分の製造効率をより向上させることができる。

[0065] 接触反応部８が自己熱改質器で構成される場合において、第１分離部１０を設けず水素および二酸化炭素も接触反応部８に供給する場合、二酸化炭素の加温に熱が必要となり、改質反応に必要な反応熱をＣ４－成分の部分酸化

で賄うことが困難となる。不足する反応熱は、二酸化炭素とともに接触反応部８に送られる水素の燃焼で賄われる。

[0066] 水素が燃焼すると水が副生する。そして、この水が接触反応部８での改質反応に用いられるようになる。このため、炭化水素製造部４の流出物から接触反応部８にリサイクルした水の消費が滞る。リサイクルした水が消費されないと、排水処理の必要な副生水の量が増える。換言すれば副生水をリサイクルして炭化水素製造部４で利用される水素に転換しないと、原料として炭化水素製造装置１の外部から追加する水素の量が増える。この結果、炭化水素製造装置１の外部から供給される原料（いわゆるフレッシュフィード）のH_2／CO_2比（モル比）が大きくなる。

[0067] 一方、接触反応部８が水蒸気改質器で構成される場合は、接触反応部８において水素の燃焼が起こらず副生水が生成されない。このため、接触反応部８に水素が供給されたとしても、炭化水素製造部４からリサイクルした水が接触反応部８での改質反応に用いられる。よって、接触反応部８が自己熱改質器で構成される場合に比べてフレッシュフィードのH_2／CO_2比を小さくすることができる。フレッシュフィードのH_2／CO_2比を小さくすることができれば、水素の製造に必要な電力を小さくすることができる。したがって、式（２０）に示したエネルギー効率の低下を抑制することができる。

[0068] よって、接触反応部８が水蒸気改質器で構成される場合は、水性成分のリサイクルによるＣ５＋成分の製造効率の向上効果をより強く発揮することができる。また、接触反応部８が自己熱改質器で構成される場合は、第１分離部１０を組み合わせることで、当該向上効果をより発揮させやすくすることができる。

[0069] 一例に係る炭化水素製造装置１において、炭化水素製造部４に供給される一酸化炭素と水素とのモル比（CO／H_2比）は、１．５以上４．０以下であることが好ましく、２．０以上３．５以下であることがより好ましく、２．２以上３．０以下であることがさらに好ましい。接触反応部８でのコーク析出を抑制するとともに、上述したCO／H_2比を満たすために、前段反応にお

けるＳ／Ｃ比は、３．０以上６．０以下であることが好ましい。また、後段反応におけるＳ／Ｃ比は、０．５以上３．０以下であることが好ましく、１．０以上２．５以下であることがより好ましい。

[0070] 以下、本実施の形態に係る炭化水素製造装置１の作用を検証する。図２は、比較例に係る炭化水素製造装置の模式図である。図３は、試験例１に係る炭化水素製造装置の模式図である。図４は、試験例２に係る炭化水素製造装置の模式図である。図５は、試験例３に係る炭化水素製造装置の模式図である。図６は、試験例４に係る炭化水素製造装置の模式図である。

[0071] 図２に示すように、比較例に係る炭化水素製造装置は、接触反応部８および第１分離部１０を備えていない。よって、気液分離部６で分離された気体成分がそのまま逆シフト反応部２にリサイクルされている。また、第３分離部１４も備えていない。よって、第２分離部１２で分離された水性成分からの水の分離、つまり含酸素炭化水素の濃縮処理が施されていない。

[0072] 図３に示すように、試験例１に係る炭化水素製造装置は、第１分離部１０を備えていない。よって、気液分離部６で分離された気体成分がそのまま接触反応部８にリサイクルされている。また、接触反応部８は自己熱改質器（ＡＴＲ）で構成されている。また、第５分離部１８で分離された水素、一酸化炭素および二酸化炭素が逆シフト反応部２にリサイクルされている。また、第３分離部１４を備えている。よって、第２分離部１２で分離された水性成分に対し含酸素炭化水素の濃縮処理が施されている。そして、含酸素炭化水素が濃縮された水が接触反応部８にリサイクルされている。

[0073] 図４に示すように、試験例２に係る炭化水素製造装置は、第１分離部１０を備えている。そして、第１分離部１０で分離されたＣ４－成分および一酸化炭素が接触反応部８にリサイクルされている。また、第１分離部１０で分離された水素および二酸化炭素が逆シフト反応部２にリサイクルされている。また、接触反応部８は自己熱改質器で構成されている。また、第５分離部１８で分離された水素および一酸化炭素が炭化水素製造部４にリサイクルされている。さらに、第３分離部１４も備えている。よって、第２分離部１２

で分離された水性成分に対し含酸素炭化水素の濃縮処理が施されている。そして、含酸素炭化水素が濃縮された水が接触反応部８にリサイクルされている。

[0074] 図５に示すように、試験例３に係る炭化水素製造装置は、第１分離部１０を備えていない。よって、気液分離部６で分離された気体成分がそのまま接触反応部８にリサイクルされている。また、接触反応部８は水蒸気改質器（ＳＲ）で構成されている。また、第５分離部１８で分離された水素、一酸化炭素および二酸化炭素が逆シフト反応部２にリサイクルされている。また、第３分離部１４を備えている。よって、第２分離部１２で分離された水性成分に対し含酸素炭化水素の濃縮処理が施されている。そして、含酸素炭化水素が濃縮された水が接触反応部８にリサイクルされている。

[0075] 図６に示すように、試験例４に係る炭化水素製造装置は、第１分離部１０を備えている。そして、第１分離部１０で分離されたＣ４－成分および一酸化炭素が接触反応部８にリサイクルされている。また、第１分離部１０で分離された水素および二酸化炭素が逆シフト反応部２にリサイクルされている。また、接触反応部８は水蒸気改質器で構成されている。また、第５分離部１８で分離された水素および一酸化炭素が炭化水素製造部４にリサイクルされている。さらに、第３分離部１４も備えている。よって、第２分離部１２で分離された水性成分に対し含酸素炭化水素の濃縮処理が施されている。そして、含酸素炭化水素が濃縮された水が接触反応部８にリサイクルされている。

[0076] 比較例および各試験例の炭化水素製造装置を用いて、所定条件でＣ５＋成分を製造した。そして、その際のエネルギー効率（式（２０）を参照）を算出した。エネルギー効率を算出する際の反応条件は、以下の通りとした。また、以下の反応条件に加えて、逆シフト反応部に供給されるH_2／CO_2比（モル比）が３を維持するように、フレッシュフィードのH_2／CO_2比を調整した。また、炭化水素製造部でのＦＴ反応を除き、各反応は平衡組成となるまで進行させた。

逆シフト反応部の反応温度：８００℃

炭化水素製造部の反応温度：２００℃

自己熱改質器または水蒸気改質器の反応温度：８８０℃

反応圧力（系内において一定）：４ＭＰａ

[0077] 第２分離部１２で分離した水性成分または第３分離部１４で分離した水の、水電解モジュール２０へのリサイクルを行った場合と行わなかった場合とについて、比較例におけるエネルギー効率を１としたときの各試験例におけるエネルギー効率（試験例のエネルギー効率／比較例のエネルギー効率）を比較した。結果は以下の通りであった。

[0078] 水性成分のリサイクルを行わなかった場合

比較例：１．００

試験例１：１．０５

試験例２：１．１７

試験例３：０．９９

試験例４：１．１９

水性成分のリサイクルを行った場合

比較例：１．００

試験例１：１．０３

試験例２：１．１３

試験例３：１．１２

試験例４：１．３４

[0079] 試験例１と試験例２との対比、および試験例３と試験例４との対比のそれぞれから、第１分離部１０で水素および二酸化炭素と、Ｃ４－成分とに分離し、水素および二酸化炭素を逆シフト反応部２に、Ｃ４－成分を接触反応部８にそれぞれリサイクルすることで、Ｃ５＋成分の製造にかかるエネルギー効率を改善できること、したがってＣ５＋成分の製造効率を向上できることが確認された。なお、本発明者らは、接触反応部８を自己熱改質器から水蒸気改質器に変えることで、フレッシュフィードのH_2／CO_2比を約３から約

２まで小さくできることを確認している。

[0080] 実施の形態は、以下に記載する項目によって特定されてもよい。

［項目１］

原料ガスとしての二酸化炭素および水素を用いて、逆シフト反応によって二酸化炭素を一酸化炭素に還元し、一酸化炭素および水素を含む合成ガスを得る逆シフト反応部（２）と、

合成ガスを用いて炭化水素（Ｃ５＋）を製造する炭化水素製造部（４）と、

炭化水素製造部（４）からの流出物から、水素、二酸化炭素および炭素数４以下の軽質炭化水素（Ｃ４－）を含む気体成分と、炭素数５以上の炭化水素（Ｃ５＋）を含む液体成分と、を分離する気液分離部（６）と、

気体成分から、水素および二酸化炭素と、軽質炭化水素（Ｃ４－）と、を分離する第１分離部（１０）と、

第１分離部（１０）が分離した軽質炭化水素（Ｃ４－）の供給を受けて、当該軽質炭化水素（Ｃ４－）を用いて水素および一酸化炭素を生成する接触反応部（８）と、を備え、

逆シフト反応部（２）は、第１分離部（１０）が分離した水素および二酸化炭素の供給を受けて、当該水素および二酸化炭素も合成ガスの生成に用い、

炭化水素製造部（４）は、接触反応部（８）が生成した水素および一酸化炭素の供給を受けて、当該水素および一酸化炭素も炭化水素（Ｃ５＋）の製造に用いる、

炭化水素製造装置（１）。

［項目２］

液体成分は、炭素数５以上の炭化水素（Ｃ５＋）を含む油性成分と、水を含む水性成分とを含み、

接触反応部（８）は、改質反応により軽質炭化水素（Ｃ４－）から水素および一酸化炭素を生成し、

炭化水素製造装置（１）は、液体成分から水性成分を分離する第２分離部（１２）を備え、

接触反応部（８）は、第２分離部（１２）が分離した水性成分の供給を受けて、当該水性成分も水素および一酸化炭素の生成に用いる、

項目１に記載の炭化水素製造装置（１）。

［項目３］

水性成分は、水に溶解する親水性の含酸素炭化水素も含み、

炭化水素製造装置（１）は、水性成分から少なくとも一部の水を分離する第３分離部（１４）を備え、

接触反応部（８）は、第３分離部（１４）により水が分離された水性成分の供給を受けて、当該水性成分を水素および一酸化炭素の生成に用いる、

項目２に記載の炭化水素製造装置（１）。

［項目４］

接触反応部（８）は、第１温度での改質反応により軽質炭化水素（Ｃ４－）からメタンを生成し、第１温度よりも高い第２温度での改質反応によりメタンから一酸化炭素および水素を生成する、

項目１乃至３のいずれかに記載の炭化水素製造装置（１）。

［項目５］

原料ガスとしての二酸化炭素および水素を用いて、逆シフト反応によって二酸化炭素を一酸化炭素に還元し、一酸化炭素および水素を含む合成ガスを得る逆シフト反応工程と、

合成ガスを用いて炭化水素（Ｃ５＋）を製造する炭化水素製造工程と、

炭化水素製造工程からの流出物から、水素、二酸化炭素および炭素数４以下の軽質炭化水素（Ｃ４－）を含む気体成分と、炭素数５以上の炭化水素（Ｃ５＋）を含む液体成分と、を分離する気液分離工程と、

気体成分から、水素および二酸化炭素と、軽質炭化水素（Ｃ４－）と、を分離する第１分離工程と、

第１分離工程で分離した軽質炭化水素（Ｃ４－）の供給を受けて、当該軽

質炭化水素（Ｃ４－）を用いて水素および一酸化炭素を生成する接触反応工程と、を含み、

逆シフト反応工程では、第１分離工程で分離した水素および二酸化炭素の供給を受けて、当該水素および二酸化炭素も合成ガスの生成に用い、

炭化水素製造工程では、接触反応工程で生成した水素および一酸化炭素の供給を受けて、当該水素および一酸化炭素も炭化水素（Ｃ５＋）の製造に用いる、

炭化水素製造方法。

［項目６］

液体成分は、炭素数５以上の炭化水素（Ｃ５＋）を含む油性成分と、水を含む水性成分とを含み、

接触反応工程では、改質反応により軽質炭化水素（Ｃ４－）から水素および一酸化炭素を生成し、

炭化水素製造方法は、液体成分から水性成分を分離する第２分離工程を含み、

接触反応工程では、第２分離工程で分離した水性成分の供給を受けて、当該水性成分も水素および一酸化炭素の生成に用いる、

項目５に記載の炭化水素製造方法。

産業上の利用可能性

[0081] 本発明は、炭化水素製造装置および炭化水素製造方法に利用することができる。

符号の説明

[0082] １　炭化水素製造装置、　２　逆シフト反応部、　４　炭化水素製造部、６　気液分離部、　８　接触反応部、　１０　第１分離部、　１２　第２分離部、　１４　第３分離部、　１６　第４分離部、　１８　第５分離部、２０　水電解モジュール、　２２　二酸化炭素回収部。

請求の範囲

[請求項1] 原料ガスとしての二酸化炭素および水素を用いて、逆シフト反応によって二酸化炭素を一酸化炭素に還元し、一酸化炭素および水素を含む合成ガスを得る逆シフト反応部と、

前記合成ガスを用いて炭化水素を製造する炭化水素製造部と、

前記炭化水素製造部からの流出物から、水素、二酸化炭素および炭素数４以下の軽質炭化水素を含む気体成分と、炭素数５以上の炭化水素を含む液体成分と、を分離する気液分離部と、

前記気体成分から、水素および二酸化炭素と、軽質炭化水素と、を分離する第１分離部と、

前記第１分離部が分離した軽質炭化水素の供給を受けて、当該軽質炭化水素を用いて水素および一酸化炭素を生成する接触反応部と、を備え、

前記逆シフト反応部は、前記第１分離部が分離した水素および二酸化炭素の供給を受けて、当該水素および二酸化炭素も前記合成ガスの生成に用い、

前記炭化水素製造部は、前記接触反応部が生成した水素および一酸化炭素の供給を受けて、当該水素および一酸化炭素も前記炭化水素の製造に用いる、

炭化水素製造装置。

[請求項2] 前記液体成分は、炭素数５以上の炭化水素を含む油性成分と、水を含む水性成分とを含み、

前記接触反応部は、改質反応により前記軽質炭化水素から水素および一酸化炭素を生成し、

前記炭化水素製造装置は、前記液体成分から水性成分を分離する第２分離部を備え、

前記接触反応部は、前記第２分離部が分離した水性成分の供給を受けて、当該水性成分も水素および一酸化炭素の生成に用いる、

請求項１に記載の炭化水素製造装置。

[請求項3] 前記水性成分は、水に溶解する親水性の含酸素炭化水素も含み、

前記炭化水素製造装置は、前記水性成分から少なくとも一部の水を分離する第３分離部を備え、

前記接触反応部は、前記第３分離部により水が分離された水性成分の供給を受けて、当該水性成分を水素および一酸化炭素の生成に用いる、

請求項２に記載の炭化水素製造装置。

[請求項4] 前記接触反応部は、第１温度での改質反応により前記軽質炭化水素からメタンを生成し、前記第１温度よりも高い第２温度での改質反応により前記メタンから一酸化炭素および水素を生成する、

請求項１乃至３のいずれか１項に記載の炭化水素製造装置。

[請求項5] 原料ガスとしての二酸化炭素および水素を用いて、逆シフト反応によって二酸化炭素を一酸化炭素に還元し、一酸化炭素および水素を含む合成ガスを得る逆シフト反応工程と、

前記合成ガスを用いて炭化水素を製造する炭化水素製造工程と、

前記炭化水素製造工程からの流出物から、水素、二酸化炭素および炭素数４以下の軽質炭化水素を含む気体成分と、炭素数５以上の炭化水素を含む液体成分と、を分離する気液分離工程と、

前記気体成分から、水素および二酸化炭素と、軽質炭化水素と、を分離する第１分離工程と、

前記第１分離工程で分離した軽質炭化水素の供給を受けて、当該軽質炭化水素を用いて水素および一酸化炭素を生成する接触反応工程と、を含み、

前記逆シフト反応工程では、前記第１分離工程で分離した水素および二酸化炭素の供給を受けて、当該水素および二酸化炭素も前記合成ガスの生成に用い、

前記炭化水素製造工程では、前記接触反応工程で生成した水素およ

び一酸化炭素の供給を受けて、当該水素および一酸化炭素も前記炭化水素の製造に用いる、

炭化水素製造方法。

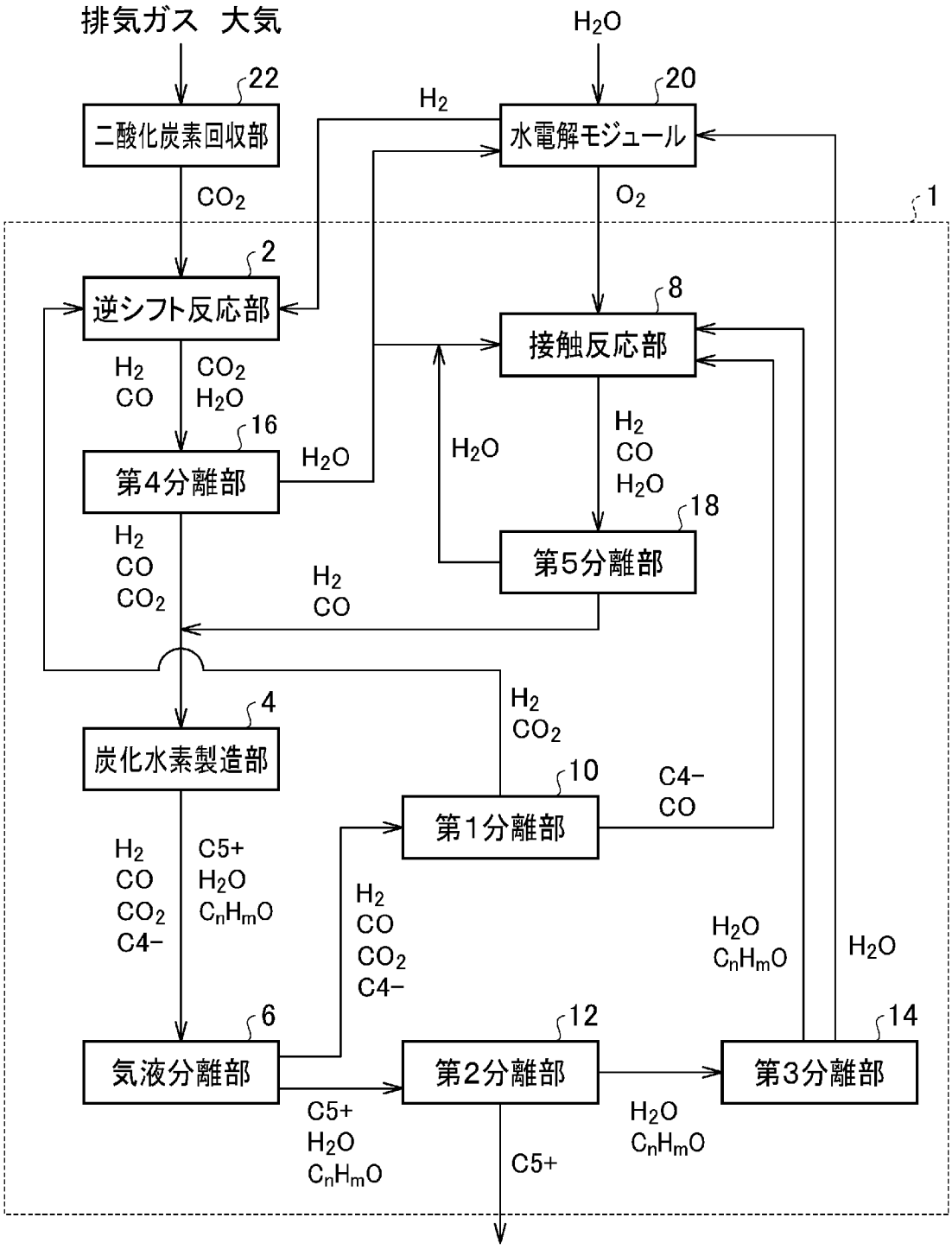
[請求項6] 前記液体成分は、炭素数５以上の炭化水素を含む油性成分と、水を含む水性成分とを含み、

前記接触反応工程では、改質反応により前記軽質炭化水素から水素および一酸化炭素を生成し、

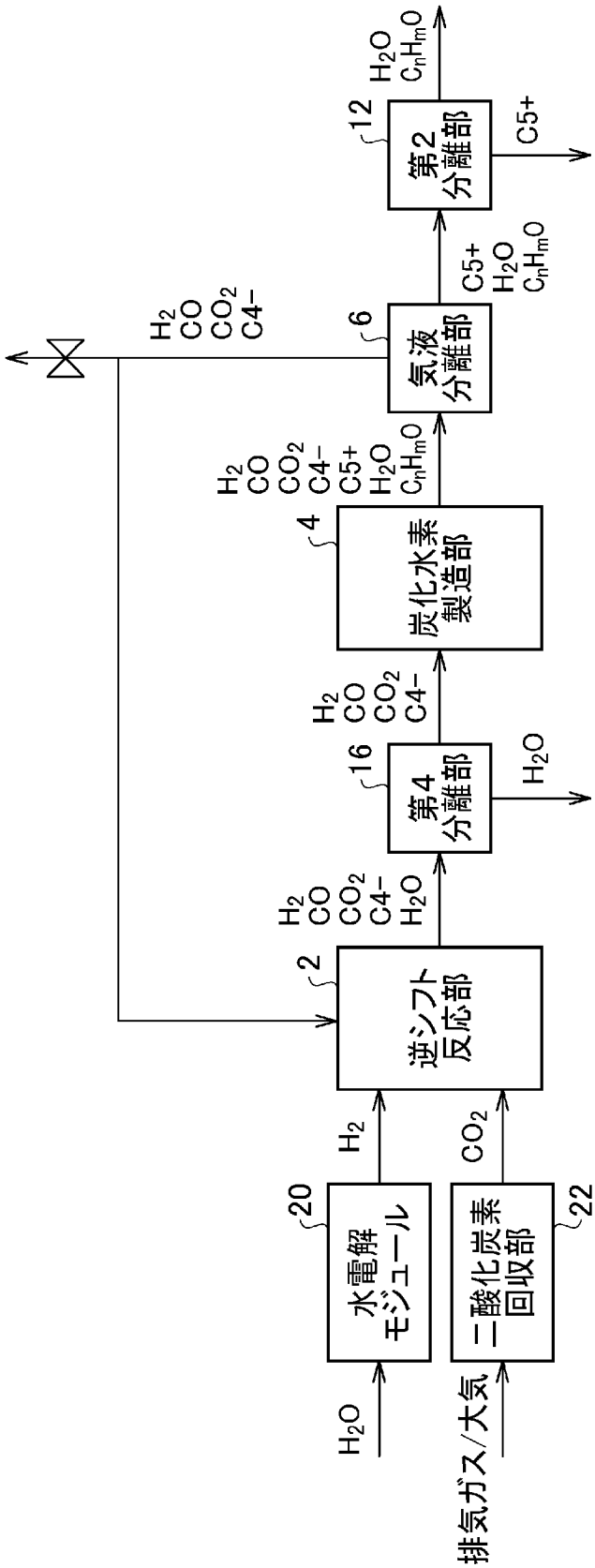
前記炭化水素製造方法は、前記液体成分から水性成分を分離する第２分離工程を含み、

前記接触反応工程では、前記第２分離工程で分離した水性成分の供給を受けて、当該水性成分も水素および一酸化炭素の生成に用いる、請求項５に記載の炭化水素製造方法。

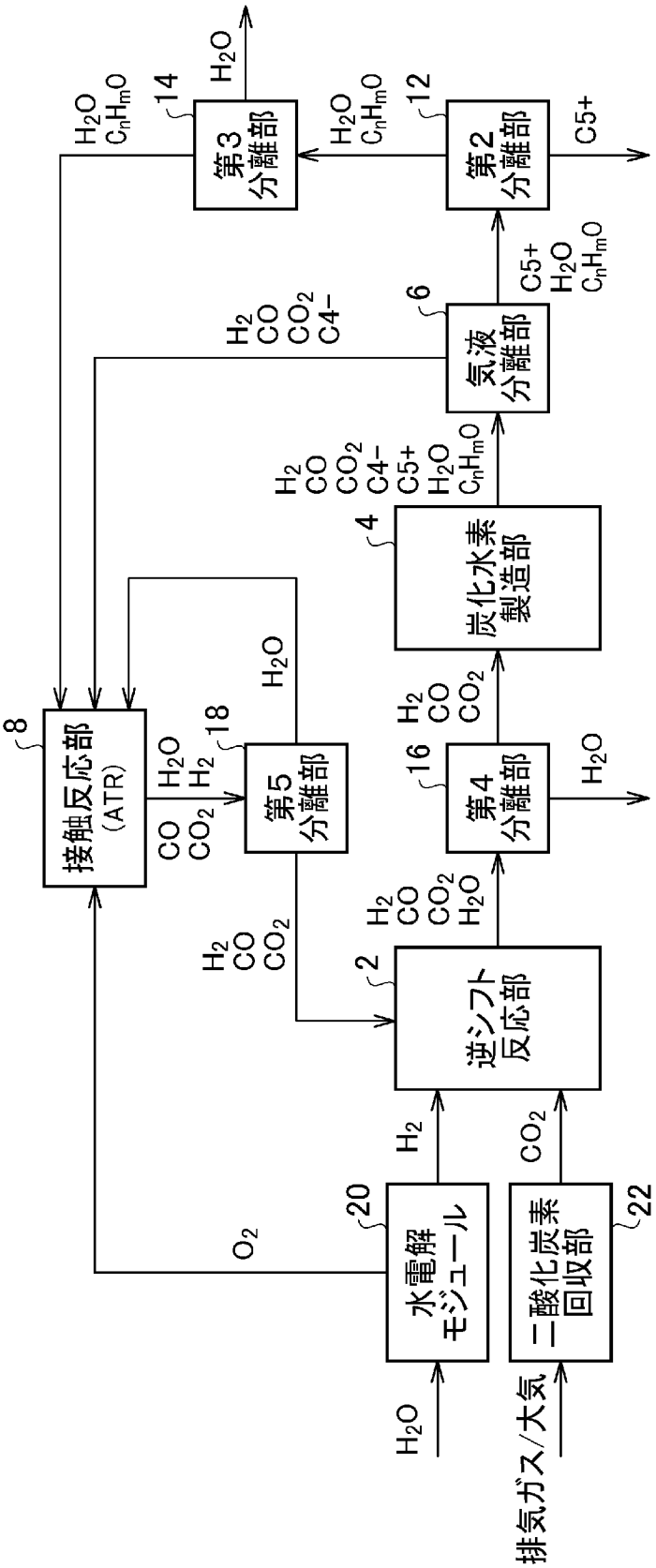
[図1]


排気ガス 大気
H_2O
22
20
H_2
二酸化炭素回収部
水電解モジュール
CO_2
O_2
1
2
8
逆シフト反応部
接触反応部
H_2
CO
CO_2
H_2O
16
H_2O
H_2O
H_2
CO
H_2O
第4分離部
18
H_2
CO
CO_2
第5分離部
H_2
CO
4
H_2
CO_2
炭化水素製造部
10
C4−
CO
第1分離部
H_2
CO
CO_2
C4−
C5+
H_2O
C_nH_mO
H_2O
C_nH_mO
H_2O
6
12
14
気液分離部
第2分離部
第3分離部
C5+
H_2O
C_nH_mO
H_2O
C_nH_mO
C5+

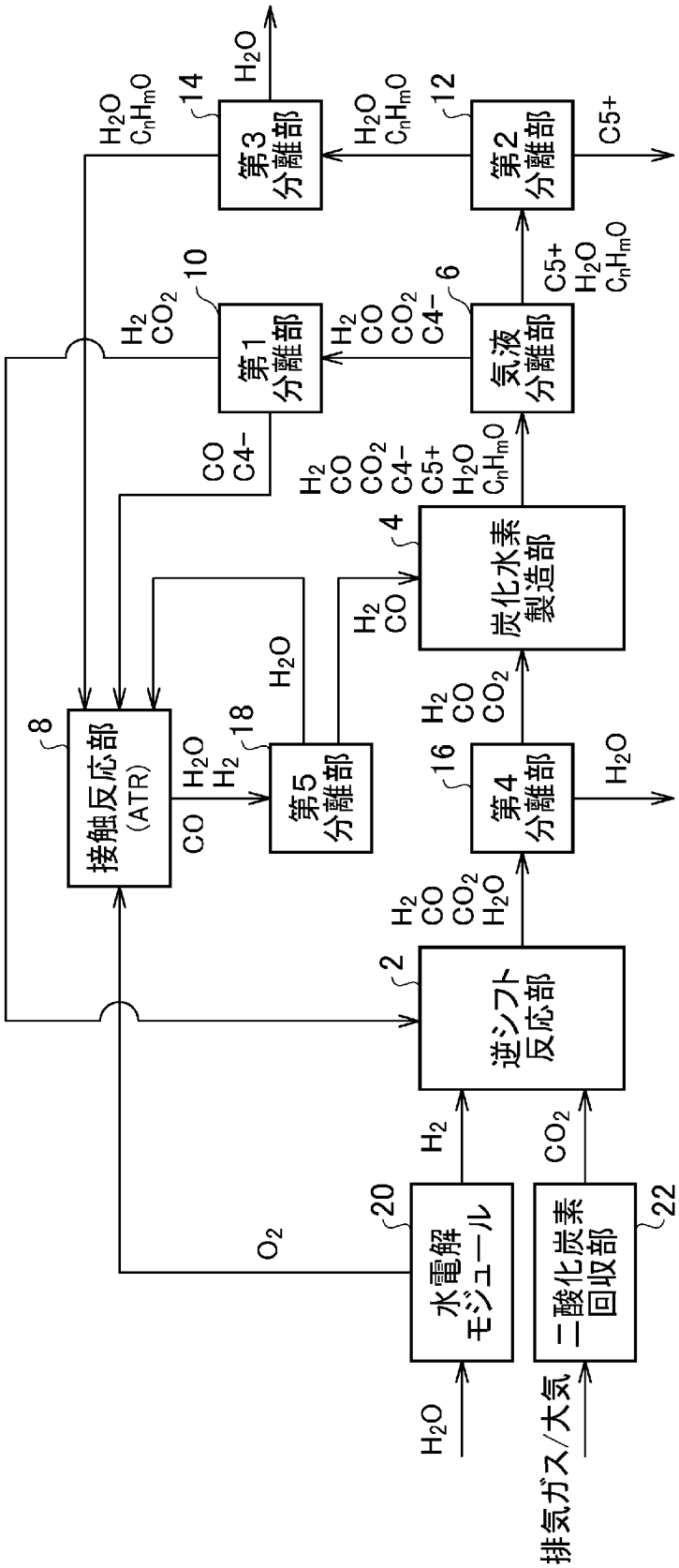
[図2]


水電解モジュール
20
二酸化炭素回収部
22
排気ガス/大気
H2O
H2
CO2
逆シフト反応部
2
H2
CO
CO2
C4−
H2O
第4分離部
16
H2O
H2
CO
CO2
C4−
炭化水素製造部
4
H2
CO
CO2
C4−
C5+
H2O
CnHmO
気液分離部
6
H2
CO
CO2
C4−
C5+
H2O
CnHmO
第2分離部
12
C5+
H2O
CnHmO

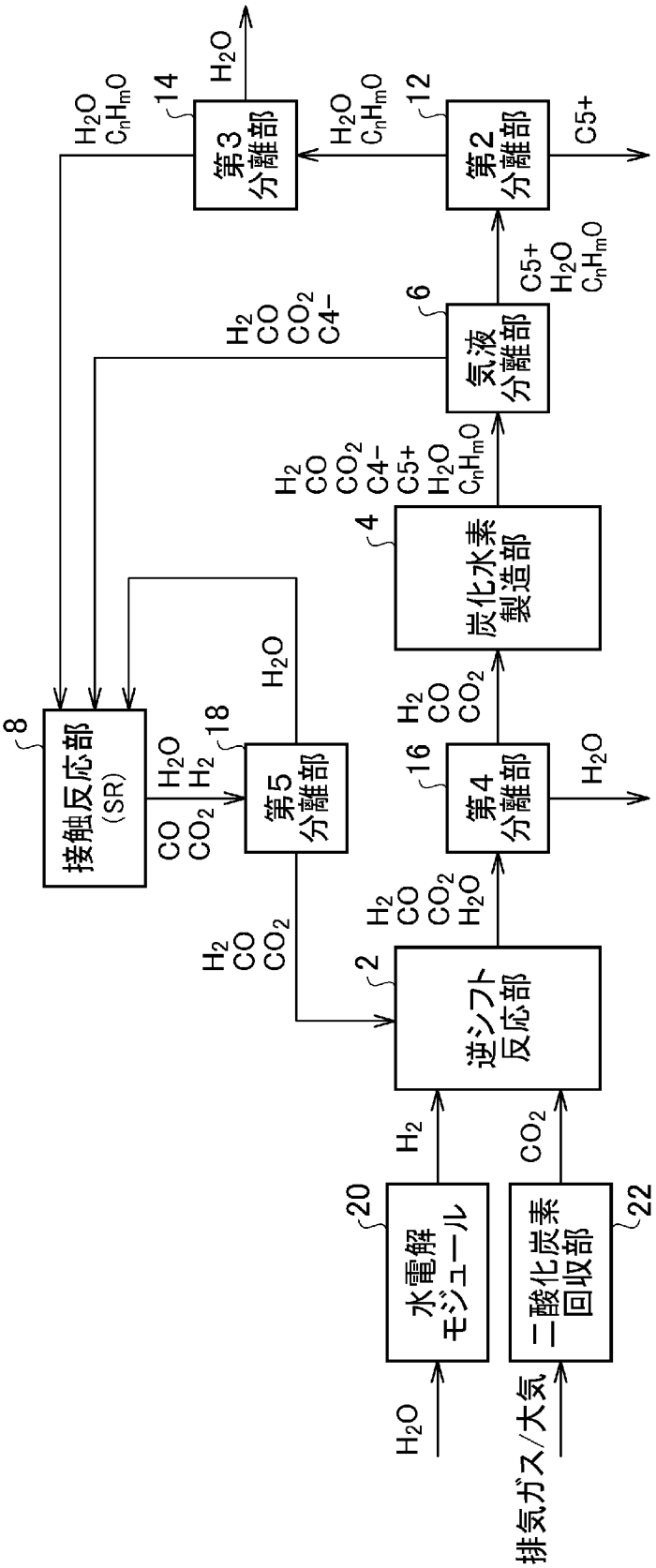
[図3]


第3分離部
第2分離部
気液分離部
炭化水素製造部
第5分離部
第4分離部
接触反応部(ATR)
逆シフト反応部
水電解モジュール
二酸化炭素回収部
排気ガス/大気
H2O
CnHmO
C5+
H2
CO
CO2
C4−
O2
14
12
6
4
18
16
8
2
20
22

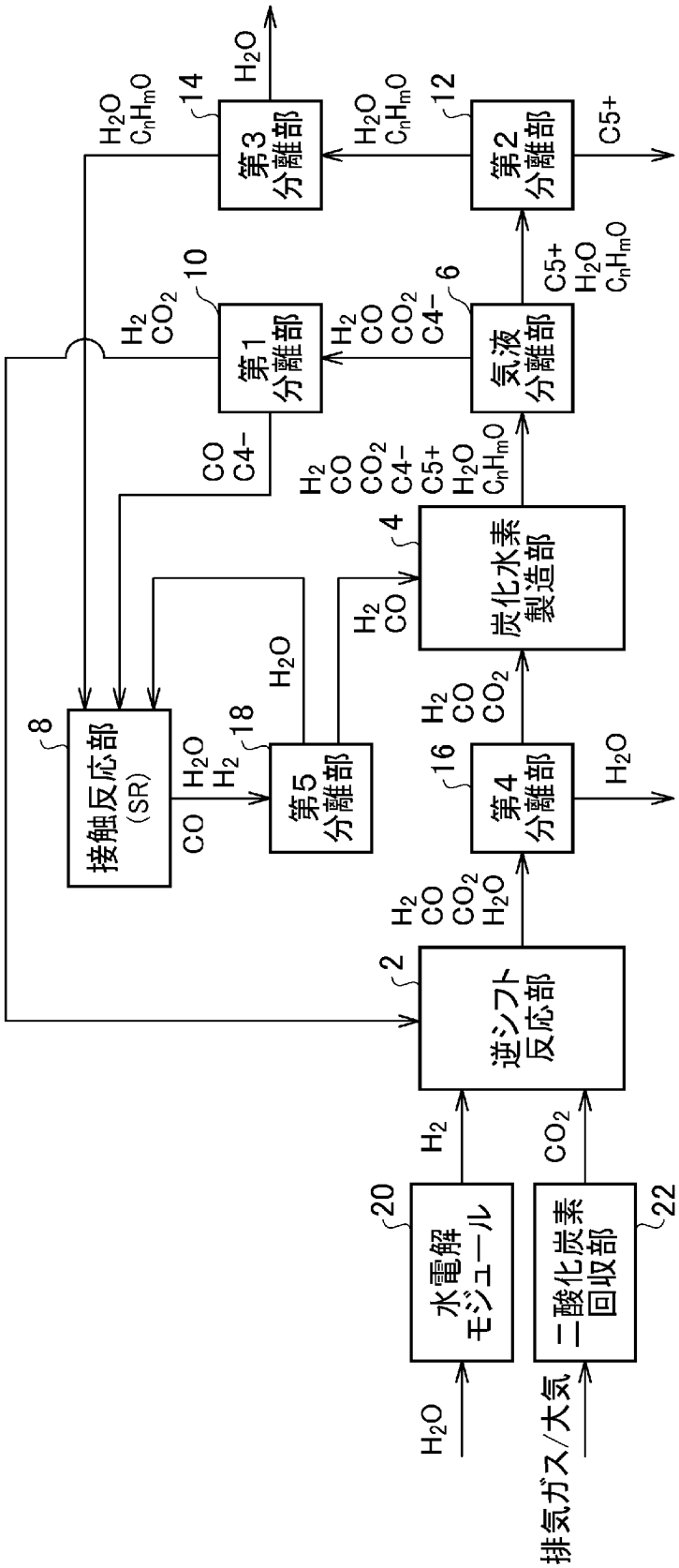
[図4]


逆シフト反応部
2
炭化水素製造部
4
接触反応部(ATR)
8
第1分離部
10
第2分離部
12
第3分離部
14
第4分離部
16
第5分離部
18
気液分離部
6
水電解モジュール
20
二酸化炭素回収部
22
H2O
CnHmO
C5+
CO
C4−
CO2
H2
O2
排気ガス/大気

[図5]


第3分離部
第2分離部
気液分離部
炭化水素製造部
第4分離部
第5分離部
接触反応部（SR）
逆シフト反応部
水電解モジュール
二酸化炭素回収部
排気ガス/大気
H2O
CnHmO
C5+
H2
CO
CO2
C4−
14
12
6
4
16
18
8
2
20
22

[図6]


水電解モジュール
二酸化炭素回収部
逆シフト反応部
炭化水素製造部
気液分離部
第1分離部
第2分離部
第3分離部
第4分離部
第5分離部
接触反応部(SR)
排気ガス/大気
H2O
H2
CO2
CO
C4-
C5+
CnHmO
20
22
2
4
6
8
10
12
14
16
18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/022612

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 1/04(2006.01)i; ***C07C 1/12***(2006.01)i; ***C07C 9/02***(2006.01)i; ***C07C 9/04***(2006.01)i; ***C07C 9/14***(2006.01)i; ***C07C 31/04***(2006.01)i; ***C10G 2/00***(2006.01)i; ***C01B 3/02***(2006.01)i; ***B01D 53/047***(2006.01)i; ***B01D 53/22***(2006.01)i; ***C01B 32/40***(2017.01)i

FI: C10G2/00; C01B32/40; C01B3/02 H; C07C1/04; C07C1/12; C07C9/02; C07C9/04; C07C9/14; C07C31/04; B01D53/047; B01D53/22

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)

C07C1/04; C07C1/12; C07C9/02; C07C9/04; C07C9/14; C07C31/04; C10G2/00; C01B3/02; B01D53/047; B01D53/22; C01B32/40

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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	US 2010/0177861 A1 (AREVA SA) 15 July 2010 (2010-07-15) paragraphs [0036], [0040], [0052], fig. 1, 2	1-6
A	JP 2014-517806 A (AREVA) 24 July 2014 (2014-07-24) claims, fig. 1, 2	1-6
A	US 2018/0093888 A1 (MAMEDOV, Aghaddin) 05 April 2018 (2018-04-05) claims, fig. 1	1-6

☐ 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	Date of mailing of the international search report
21 July 2022	**09 August 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/022612

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2010/0177861 A1	15 July 2010	WO 2010/081829 A1	
		EP 2206762 A1	
		CN 102300959 A	
		ZA 201105103 B	
JP 2014-517806 A	24 July 2014	US 2013/0345325 A1 claims, fig. 1, 2	
		WO 2012/113832 A1	
		EP 2678268 A1	
		FR 2971789 A	
		FR 2971789 A1	
		CN 103476704 A	
		KR 10-2014-0012992 A	
		RU 2013142918 A	
		BR 112013021433 A	
US 2018/0093888 A1	05 April 2018	WO 2016/176105 A1	
		EP 3288677 A1	
		CN 107530683 A	
		KR 10-2018-0004165 A	
		RU 2017140846 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/022612

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07C 1/04(2006.01)i; C07C 1/12(2006.01)i; C07C 9/02(2006.01)i; C07C 9/04(2006.01)i; C07C 9/14(2006.01)i; C07C 31/04(2006.01)i; C10G 2/00(2006.01)i; C01B 3/02(2006.01)i; B01D 53/047(2006.01)i; B01D 53/22(2006.01)i; C01B 32/40(2017.01)i
FI: C10G2/00; C01B32/40; C01B3/02 H; C07C1/04; C07C1/12; C07C9/02; C07C9/04; C07C9/14; C07C31/04; B01D53/047; B01D53/22

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））

C07C1/04; C07C1/12; C07C9/02; C07C9/04; C07C9/14; C07C31/04; C10G2/00; C01B3/02; B01D53/047; B01D53/22; C01B32/40

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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	US 2010/0177861 A1 (AREVA SA) 15.07.2010 (2010-07-15) 段落0036,段落0040,段落0052,図1-2	1-6
A	JP 2014-517806 A (アレバ) 24.07.2014 (2014-07-24) 特許請求の範囲,図1-2	1-6
A	US 2018/0093888 A1 (MAMEDOV Aghaddin) 05.04.2018 (2018-04-05) 特許請求の範囲,図1	1-6

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
21.07.2022	09.08.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
齊藤　光子 4V 3030
電話番号 03-3581-1101 内線 3483

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/022612

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2010/0177861 A1	15.07.2010	WO 2010/081829 A1	
		EP 2206762 A1	
		CN 102300959 A	
		ZA 201105103 B	
JP 2014-517806 A	24.07.2014	US 2013/0345325 A1 特許請求の範囲,図1-2	
		WO 2012/113832 A1	
		EP 2678268 A1	
		FR 2971789 A	
		FR 2971789 A1	
		CN 103476704 A	
		KR 10-2014-0012992 A	
		RU 2013142918 A	
		BR 112013021433 A	
US 2018/0093888 A1	05.04.2018	WO 2016/176105 A1	
		EP 3288677 A1	
		CN 107530683 A	
		KR 10-2018-0004165 A	
		RU 2017140846 A	