

(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6月30日(30.06.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/138910 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 1/04 (2006.01) C01B 32/40 (2017.01)
B01J 23/72 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
B01J 23/74 (2006.01) C07C 9/02 (2006.01)
C01B 5/00 (2006.01) C07C 9/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/048172

(22) 国際出願日: 2021年12月24日(24.12.2021)

(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 2020-217587 2020年12月25日(25.12.2020) JP

(71) 出願人: E N E O S 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).

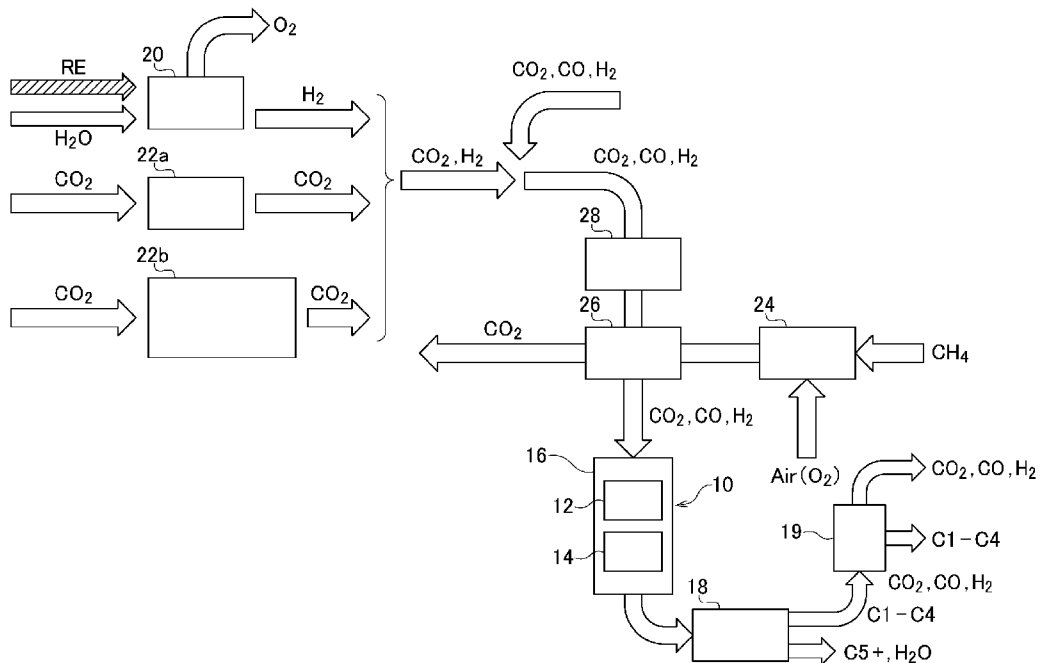
(72) 発明者: 小 林 篤 司 (KOBAYASHI Atsushi); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内 Tokyo (JP). 後藤 晃(GOTO Akira); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内 Tokyo (JP). 梶田 琢也(KAJITA Takuya); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内 Tokyo (JP).

(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13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,

(54) Title: HYDROCARBON PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 炭化水素製造方法



(57) Abstract: This hydrocarbon production method comprises a first production step of using carbon dioxide contained in a source material gas to produce carbon monoxide, and a second production step of using hydrogen and carbon monoxide contained in a source material gas to produce a hydrocarbon. Each of the source material gases contains at least one among carbon dioxide, carbon monoxide, and hydrogen, which are not from fossil fuel origin.

HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, 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：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約：炭化水素製造方法は、原料ガスに含まれる二酸化炭素を用いて一酸化炭素を製造する第1の製造工程と、原料ガスに含まれる水素と一酸化炭素を用いて炭化水素を製造する第2の製造工程と、を含む。原料ガスが、化石燃料由来ではない二酸化炭素、一酸化炭素および水素の少なくとも一つを含む。

明 細 書

発明の名称：炭化水素製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、炭化水素を製造する技術に関する。

背景技術

[0002] 排ガス等に含まれる二酸化炭素を有効利用する方法として、二酸化炭素と水素から、エネルギー密度の高い液状の炭化水素を触媒の存在下で生成させることが検討されている（例えば特許文献1）。また、水素と一酸化炭素とを用いて炭化水素を生成する方法として、フィッシャートロプシュ法（Fischer-Tropsch process：以下、適宜「F T法」という。）が知られている（非特許文献1参照）。

[0003] また、天然ガスを原料に用いるG T L（Gas to Liquid）による液体燃料の製造も知られている（特許文献2参照）。G T Lによる液体燃料の製造は、天然ガスから水素と一酸化炭素を製造する改質工程と、水素と一酸化炭素からなる合成ガスを原料として高級パラフィンを製造するF T法による合成工程と、を含む。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平7－80309号公報

特許文献2：特開2008－248179号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Energy & Fuels, Vol. 23, 4195(2009)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 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である。そのため、炭化水素の製造に用いられる燃料として、化石燃料である天然ガスや石炭等の使用をなるべく減らすことが求められている。

[0007] 本発明はこうした状況に鑑みてなされたものであり、その例示的な目的のひとつは、炭化水素を製造するために用いる原料に含まれる化石燃料由来のものを低減する新たな技術を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために、本発明のある態様の炭化水素製造方法は、原料ガスに含まれる二酸化炭素を用いて一酸化炭素を製造する第1の製造工程と、原料ガスに含まれる水素と一酸化炭素を用いて炭化水素を製造する第2の製造工程と、を含む。原料ガスが、化石燃料由来ではない二酸化炭素、一酸化炭素および水素の少なくとも一つを含む。

発明の効果

[0009] 本発明の一態様によれば、炭化水素を製造するために用いる原料に含まれる化石燃料由来のものを低減できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本実施の形態に係る炭化水素製造方法を含むプロセスフローの概略を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0011] はじめに、本発明の態様を列挙する。本発明のある態様の炭化水素製造方法は、原料ガスに含まれる二酸化炭素を用いて一酸化炭素を製造する第1の製造工程と、原料ガスに含まれる水素と一酸化炭素を用いて炭化水素を製造する第2の製造工程と、を含む。原料ガスが、化石燃料由来ではない二酸化炭素、一酸化炭素および水素の少なくとも一つを含む。

[0012] この態様によると、炭化水素の製造に用いる原料ガスに含まれる、化石燃料由来の二酸化炭素、一酸化炭素および水素の少なくとも一つを低減できる。

[0013] 原料ガスは、第1の製造工程または第2の製造工程で生じた未反応ガスを含んでもよい。未反応ガスとは、例えば、二酸化炭素、一酸化炭素、水素等である。これにより、第1の製造工程または第2の製造工程における原料ガ

スの利用効率を向上できる。

[0014] 原料ガスは、再生可能エネルギーを用いた水の電気分解により製造された水素を含んでもよい。これにより、二酸化炭素の排出を抑制しながら水素を生成できる。

[0015] 原料ガスは、大気中から回収した二酸化炭素を含んでもよい。これにより、大気中の二酸化炭素の削減が期待できる。

[0016] 原料ガスは、火力発電や化学プラント等から排出された燃焼排ガスから回収した二酸化炭素を含んでもよい。これにより、大気中の二酸化炭素の削減が期待できる。

[0017] 第2の製造工程で製造された炭化水素から炭素数が4以下の炭化水素ガスを分離する炭化水素ガス分離工程と、炭化水素ガスを燃焼する燃焼工程と、燃焼工程で生成された燃焼排ガスで原料ガスを昇温する昇温工程と、を更に備えてもよい。原料ガスは、燃焼排ガスから回収した二酸化炭素を含んでもよい。これにより、大気中へ放出される二酸化炭素が低減される。また、原料を得るための化石燃料の消費を低減できる。

[0018] 第1の製造工程は、逆シフト反応（RWGS : Reverse Water Gas Shift）によって一酸化炭素を製造してもよい。

[0019] 第1の製造工程は、電解還元によって一酸化炭素を製造してもよい。

[0020] 第2の製造工程は、F T法（Fischer-Tropsch process）による反応により炭化水素を生成してもよい。

[0021] 第2の製造工程で排出されたガスに含まれる二酸化炭素、一酸化炭素及び水素の少なくとも一つをリサイクルガスとして分離するリサイクルガス分離工程と、分離されたりサイクルガスを第1の製造工程で用いられる原料ガスに混合する混合工程と、を更に含んでもよい。これにより、第1の製造工程または第2の製造工程における原料ガスの利用効率が向上できる。

[0022] 炭化水素ガス分離工程およびリサイクルガス分離工程の少なくとも一方は、膜分離法、圧力変動吸着法（Pressure Swing Adsorption）または温度変動吸着法（Thermal Swing Adsorption）の少なくともいずれか1つの方法で対

象物を分離してもよい。

[0023] 第1の製造工程または第2の製造工程は、水を生じる反応を含んでもよい。反応で生じた水を電気分解の原料としてもよい。

[0024] なお、以上の構成要素の任意の組合せ、本発明の表現を方法、装置、システムなどの間で変換したものもまた、本発明の態様として有効である。また、上述した各要素を適宜組み合わせたものも、本件特許出願によって特許による保護を求める発明の範囲に含まれる。

[0025] 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、発明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全ての特徴やその組合せは、必ずしも発明の本質的なものであるとは限らない。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、同一の部材であっても、各図面間で縮尺等が若干相違する場合もあり得る。また、本明細書又は請求項中に「第1」、「第2」等の用語が用いられる場合には、特に言及がない限り、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。

[0026] 図1は、本実施の形態に係る炭化水素製造方法を含むプロセスフローの概略を示す模式図である。はじめに、本実施の形態に係る反応装置を用いて炭化水素を製造する触媒システムの一例について説明する。図1に示す触媒システム10は、上流側に配置された逆シフト反応装置12と、逆シフト反応装置12の下流側に配置されたF T反応装置14と、逆シフト反応装置12およびF T反応装置14とを収容する反応器16と、を備える。

[0027] 逆シフト反応装置12は、上流側から水素と二酸化炭素（および一酸化炭素）を含む原料ガスが導入され、収容されている逆シフト触媒を用いて、逆シフト反応により二酸化炭素から一酸化炭素を生成する。換言すると、本実施の形態に係る炭化水素製造方法は、原料ガスに含まれる二酸化炭素を用い

て一酸化炭素を製造する工程（第1の製造工程）を含む。なお、第1の製造工程は、電解還元によって一酸化炭素を生成してもよい。

[0028] FT反応装置14は、逆シフト反応装置12で生成された一酸化炭素と、水素を含むガスが導入され、収容されているFT触媒を用いて、FT法による反応によりガス状あるいは液状の炭化水素を生成する。換言すると、本実施の形態に係る炭化水素製造方法は、原料ガスに含まれる水素と一酸化炭素を用いて炭化水素を製造する工程（第2の製造工程）を含む。

[0029] FT反応装置14は、炭素数1～4のガス状の炭化水素である C_1H_4 、 C_2 ～ C_4 成分（例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン）と、炭素数5以上の炭化水素であって、常圧で液状の油分成分である C_5+ 成分（例えば、直鎖アルカンにおいて炭素数 n が5以上の成分）とを生成する。生成されたガス成分と液体成分（水分および油分）とを気液分離器18で気液分離し、場合によっては分留することで、所望の成分を抽出することができる。例えば、気液分離器18で分離された液体成分は、油水分離器により C_5+ 成分と水に分離される。

[0030] 気液分離器18で分離されたガス成分は、分離器19により、ガス状の炭化水素（ C_1 ～ C_4 ）と、FT反応装置14から排出された未反応の二酸化炭素、一酸化炭素および水素の少なくとも一つを含むリサイクルガスと、に分離される。気液分離器18でガス成分を分離し、この分離されたガス成分から分離器19でガス状の炭化水素（ C_1 ～ C_4 ）を分離する処理は、炭化水素ガス分離工程に相当する。また、気液分離器18でガス成分を分離し、このガス成分から分離器19でリサイクルガスを分離する処理は、リサイクルガス分離工程に相当する。本実施の形態では、炭化水素ガス分離工程とリサイクルガス分離工程とを区別して説明している。しかしながら、ガス状の炭化水素（ C_1 ～ C_4 ）とリサイクルガスとの混合ガス（FT反応装置14で生成されたガス成分）から炭化水素（ C_1 ～ C_4 ）を分離する工程は、当該混合ガスからリサイクルガスを分離する工程に相当し得る。同様に、当該混合ガスからリサイクルガスを分離する工程は、炭化水素（ C_1 ～ C_4 ）を

分離する工程に相当し得る。この場合、炭化水素ガス分離工程とリサイクルガス分離工程とは1つの分離工程と解釈することもできる。分離器19は、膜分離法、圧力変動吸着法または温度変動吸着法の少なくともいずれか1つの方法で対象物を分離できるものであってもよい。当該対象物は、炭化水素ガス分離工程であれば炭素数4以下の炭化水素ガスであり、リサイクルガス分離工程であればリサイクルガスである。なお、炭化水素ガス分離工程とリサイクルガス分離工程とが異なる分離器で実施される場合には、炭化水素ガス分離工程およびリサイクルガス分離工程の一方のみが、膜分離法、圧力変動吸着法または温度変動吸着法のいずれかの方法で対象物を分離してもよい。

[0031] 次に、原料ガスに含まれる二酸化炭素、一酸化炭素、水素を得るプロセスについて説明する。図1に示す水素供給器20は、供給される水を再生可能エネルギー由来の電力REを用いた電気分解により水素を生成し、下流側に供給する。これにより、二酸化炭素の排出を抑制しながら、より好ましくは二酸化炭素を排出せずに、水素を生成できる。また、二酸化炭素供給器22aは、直接空気回収(DAC: Direct Air Capture)により、大気中の二酸化炭素を回収し、下流側に供給する。これにより、大気中の二酸化炭素の削減が期待できる。また、二酸化炭素供給器22bは、後述する燃焼排ガスに含まれる二酸化炭素を化学吸着法により分離回収し、下流側に供給する。これにより、大気中へ放出される二酸化炭素が低減される。また、原料を得るための化石燃料の消費を低減できる。

[0032] 水素供給器20および二酸化炭素供給器22a, 22bから供給された水素および二酸化炭素は、下流側に配置された触媒システム10の原料ガスとして利用される。また、水素供給器20等と触媒システム10との間の流路には、分離器19により分離されたりサイクルガスとしての二酸化炭素、一酸化炭素、水素を原料ガスに混合する(混合工程)合流路が設けられている。換言すると、原料ガスは、分離されたりサイクルガス(未反応ガス)を含んでもよい。これにより、触媒システム10における原料ガスの利用効率を

向上できる。

[0033] また、触媒システム 10 が用いる原料ガスは、化石燃料由来ではない二酸化炭素、一酸化炭素および水素の少なくとも一つを含むことになる。換言すると、炭化水素の製造に用いる原料ガスに含まれる、化石燃料由来の二酸化炭素、一酸化炭素および水素の少なくとも一つを低減できる。

[0034] 前述のように、気液分離器 18 および分離器 19 は、F T 反応装置 14 で製造された炭化水素から炭素数が 4 以下の炭化水素ガスを分離する（炭化水素ガス分離工程）。そして、分離された炭化水素ガス（例えばメタン）を、ボイラー 24 で空気と一緒に燃焼し（燃焼工程）、高温の燃焼排ガスを予熱器 26 に送る。予熱器 26 では、ポンプ 28 で昇圧された原料ガスと燃焼排ガスとの間で熱交換が行われ（昇温工程）、昇温された原料ガスが触媒システム 10 に供給され、その後の反応が行われる。予熱器 26 で熱交換された燃焼排ガスは、二酸化炭素供給器 22 b に供給され、二酸化炭素が回収される。

[0035] なお、逆シフト反応装置 12 および F T 反応装置 14 は、いずれも水を生じる反応を含んでいる。したがって、気液分離器 18 やその後の油水分離器で分離した水を水素供給器 20 における電気分解の原料としてもよい。

[0036] 次に、逆シフト反応装置 12 で用いられる逆シフト触媒の詳細について説明する。逆シフト触媒は、金属銅、若しくは酸化銅（CuO）、又はこれらの両方を含有してもよい。銅系触媒体が触媒として機能する間、銅系触媒体は少なくとも金属銅を含む。そのため、触媒は、反応に用いられる前に還元処理される。還元処理前の銅系触媒体は、酸化銅を含むことが多い。

[0037] 銅系触媒体における銅成分の含有量は、銅系触媒体に含まれる銅成分の量を全て金属銅の量に換算したときに、銅系触媒体全体の質量を基準として、20～100質量%であることが好ましい。

[0038] 銅系触媒体は、酸化亜鉛（ZnO）を更に含有していてもよい。銅系触媒体が酸化亜鉛を含有することにより、液状の炭化水素をより一層効率的に生成させることができる。銅系触媒体に含まれる銅元素の量を全て酸化銅の量

に換算したときに、酸化亜鉛の量の割合が、酸化銅と酸化亜鉛の合計量を基準として、10～70質量%であることが好ましく、20～50質量%であることが更に好ましい。

[0039] 逆シフト触媒は、ロジウム、白金、又は鉄－クロムからなる群から選択される少なくとも1つの金属を含有していてもよい。これらの金属を含有することにより、原料ガスに含まれる二酸化炭素から更に効率よく一酸化炭素を生成できる。

[0040] 銅系触媒体は、銅成分を担持する担体を更に含有してもよい。銅系触媒体が酸化亜鉛を含有する場合、通常、酸化亜鉛も担体に担持される。担体は、例えばγ-アルミナ等のアルミナであることが好ましい。銅系触媒体における担体の含有量は、銅の含有量、酸化亜鉛の含有量及び担体（例えばアルミナ）の含有量の合計を基準として、例えば0.5～60質量%であり、好ましくは1～50質量%、更に好ましくは1～40質量%である。ここでの銅の含有量は、銅系触媒体に含まれる銅成分の量を全て金属銅の量に換算した量を意味する。

[0041] 銅成分と酸化亜鉛を含有する銅系触媒体は、例えば、銅と亜鉛を含む沈殿物を共沈法により生成させる工程と、生成した沈殿物を焼成する工程とを含む方法によって得ることができる。沈殿物は、例えば、銅と亜鉛の水酸化物、炭酸塩又はこれらの複合塩を含む。銅と亜鉛を含む沈殿物を担体（例えばアルミナ）を含む溶液からの共沈法によって生成させることにより、銅成分、酸化亜鉛と担体を含有する銅系触媒体を得ることができる。

[0042] 焼成によって形成された、銅成分と酸化亜鉛を含有する焼成体を、粉体化してもよく、更に粉体を成形して粒状の成形体を形成してもよい。粉体を成形する方法の例としては、押出成形と錠剤成形が挙げられる。焼成体の粉体とカーボンブラックを含む混合物を成形して、成形体を得ることもできる。

[0043] 次に、F T反応装置14で用いられるF T触媒の詳細について説明する。F T触媒は、金属鉄、酸化鉄又はこれらの両方を含む鉄成分と、アルカリ金属又はアルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも1種の添加金

属とを含有する鉄系触媒体が好ましい。また、F T触媒は、鉄成分以外に銅成分を含んだ鉄系触媒体－銅系触媒体であってもよい。鉄系触媒体が触媒として機能する間、通常、鉄系触媒体は少なくとも金属鉄を含む。そのため、触媒は、通常、反応に用いられる前に還元処理される。還元処理前の鉄系触媒体は、通常、酸化鉄（例えば Fe_3O_4 や Fe_2O_3 ）を含む。

[0044] 鉄系触媒体における鉄成分の含有量は、鉄系触媒体に含まれる鉄成分の量を全て酸化鉄の量に換算したときに、鉄系触媒体全体の質量を基準として、5～100質量%であることが好ましい。

[0045] 添加金属は、アルカリ金属から任意に選択される1種以上を含む。例えば、添加金属が、ナトリウム、カリウム及びセシウムからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。当然、添加金属が2種以上であってもよい。添加金属が、ナトリウム、カリウム、又はセシウムを含むことにより、液状の炭化水素をより一層効率的に生成させることができる。

[0046] 鉄系触媒体における添加金属の含有量は、鉄系触媒体のうち添加金属以外の部分の量を基準として、0.2～40質量%であることが好ましく、0.5～20質量%であることが更に好ましい。添加金属がナトリウムを含む場合、鉄系触媒体におけるナトリウムの含有量が、0.2～20質量%であることが好ましく、0.5～10質量%であることが更に好ましい。添加金属がカリウムを含む場合、鉄系触媒体におけるカリウムの含有量が、0.2～40質量%であることが好ましく、0.5～20質量%であることが更に好ましい。添加金属がセシウムを含む場合、鉄系触媒体におけるセシウムの含有量が、0.2～20質量%であることが好ましく、0.5～10質量%であることが更に好ましい。添加金属の含有量が上記範囲内であると、一酸化炭素から炭化水素への転化率がより向上する傾向がある。

[0047] 鉄系触媒体は、例えば、 Fe^{3+} を含有する水溶液から三価の鉄を含む水酸化物の沈殿物を生成させる工程と、沈殿物を焼成して酸化第二鉄を含有する粉体を形成する工程と、粉体を添加金属を含む水溶液に混ぜて、次いで添加金属を含む水溶液を乾燥させる工程とを含む方法によって、得ることができ

る。

[0048] 酸化第二鉄を含有する粉体を更に成形して粒状の成形体を形成してもよい。粉体を成形する方法の例としては、押出成形及び錠剤成形が挙げられる。焼成体の粉体とカーボンブラックを含む混合物を成形して、成形体を得ることもできる。

[0049] 原料ガスから炭化水素を生成する反応を進行させる間、各触媒を加熱してもよい。反応のための加熱温度は、例えば200～400℃である。また、原料ガスは、二酸化炭素又は一酸化炭素のうち一方のみを含んでいてもよいし、二酸化炭素と一酸化炭素を含む混合ガスであってもよい。

[0050] 以上、本発明を上述の実施の形態を参照して説明したが、本発明は上述の実施の形態に限定されるものではなく、実施の形態の構成を適宜組み合わせたものや置換したものについても本発明に含まれるものである。また、当業者の知識に基づいて実施の形態における組合せや処理の順番を適宜組み替えることや各種の設計変更等の変形を実施の形態に対して加えることも可能であり、そのような変形が加えられた実施の形態も本発明の範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0051] 本発明は、炭化水素製造方法に利用することができる。

符号の説明

[0052] 10 触媒システム、 12 逆シフト反応装置、 14 FT反応装置、 16 反応器、 18 気液分離器、 19 分離器、 20 水素供給器、 22a, 22b 二酸化炭素供給器、 24 ボイラー、 26 予熱器、 28 ポンプ。

請求の範囲

- [請求項1] 原料ガスに含まれる二酸化炭素を用いて一酸化炭素を製造する第1の製造工程と、
原料ガスに含まれる水素と前記一酸化炭素を用いて炭化水素を製造する第2の製造工程と、を含み、
前記原料ガスが、化石燃料由来ではない二酸化炭素、一酸化炭素および水素の少なくとも一つを含むことを特徴とする炭化水素製造方法。
- [請求項2] 前記原料ガスは、前記第1の製造工程または前記第2の製造工程で生じた未反応ガスを含むことを特徴とする請求項1に記載の炭化水素製造方法。
- [請求項3] 前記原料ガスは、再生可能エネルギーを用いた水の電気分解により製造された水素を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の炭化水素製造方法。
- [請求項4] 前記原料ガスは、大気中から回収した二酸化炭素を含むことを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の炭化水素製造方法。
- [請求項5] 前記原料ガスは、燃焼排ガスから回収した二酸化炭素を含むことを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の炭化水素製造方法。
- [請求項6] 前記第2の製造工程で製造された炭化水素から炭素数が4以下の炭化水素ガスを分離する炭化水素ガス分離工程と、
前記炭化水素ガスを燃焼する燃焼工程と、
前記燃焼工程で生成された燃焼排ガスで前記原料ガスを昇温する昇温工程と、を更に備え、
前記原料ガスは、前記燃焼排ガスから回収した二酸化炭素を含むことを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の炭化水素製造方法。
- [請求項7] 前記第1の製造工程は、逆シフト反応によって一酸化炭素を製造す

ることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の炭化水素製造方法。

[請求項8] 前記第 1 の製造工程は、電解還元によって一酸化炭素を製造することを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の炭化水素製造方法。

[請求項9] 前記第 2 の製造工程は、F T 法 (Fischer-Tropsch process) による反応により炭化水素を生成することを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の炭化水素製造方法。

[請求項10] 前記第 2 の製造工程で排出されたガスに含まれる二酸化炭素、一酸化炭素及び水素の少なくとも一つをリサイクルガスとして分離するリサイクルガス分離工程と、

分離された前記リサイクルガスを前記第 1 の製造工程で用いられる原料ガスに混合する混合工程と、を更に含むことを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の炭化水素製造方法。

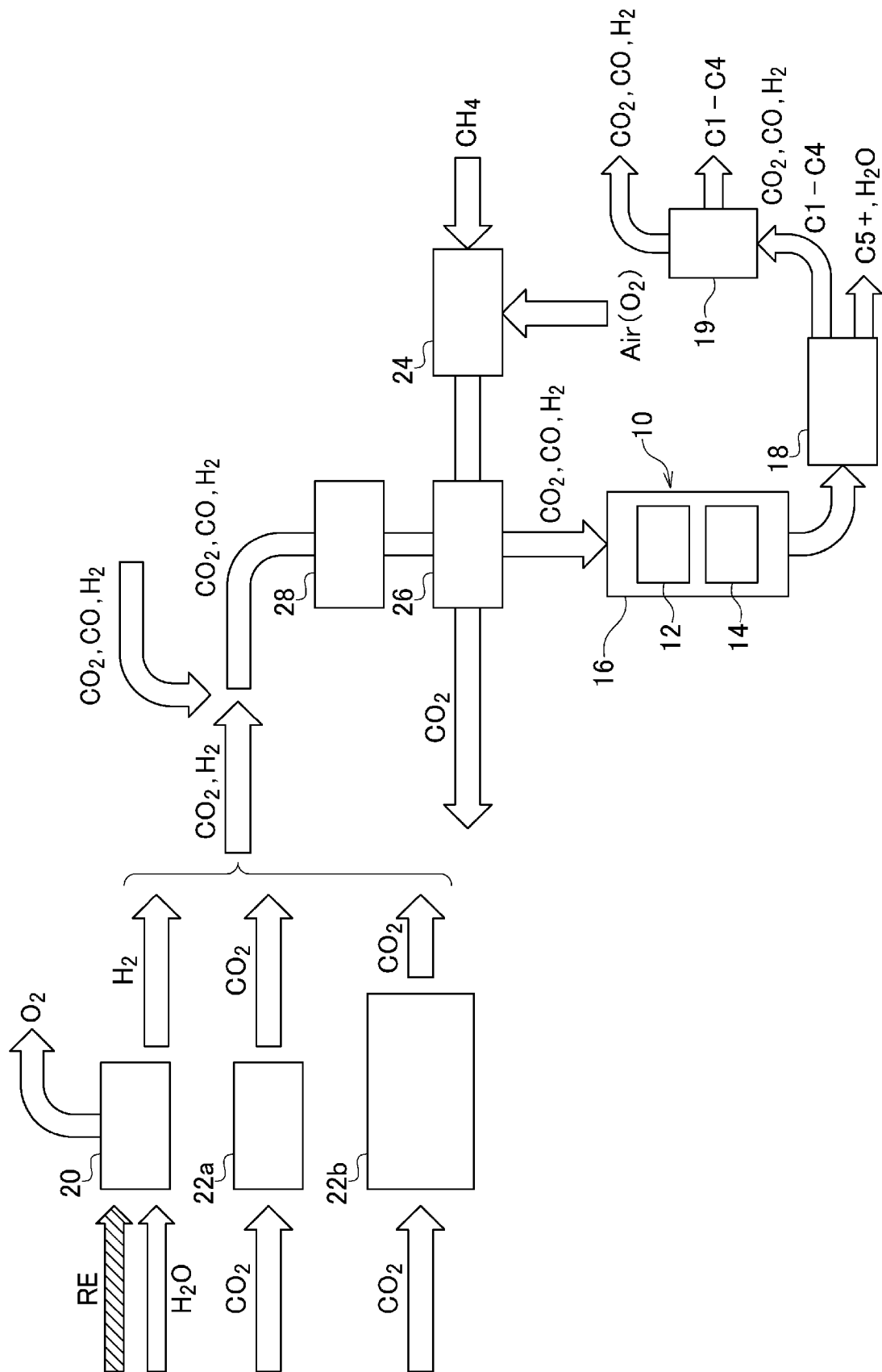
[請求項11] 前記第 2 の製造工程で製造された炭化水素から炭素数が 4 以下の炭化水素ガスを分離する炭化水素ガス分離工程を含み、

前記炭化水素ガス分離工程および前記リサイクルガス分離工程の少なくとも一方は、膜分離法、圧力変動吸着法 (Pressure Swing Adsorption) および温度変動吸着法 (Thermal Swing Adsorption) の少なくともいずれか 1 つの方法で対象物を分離することを特徴とする請求項 10 に記載の炭化水素製造方法。

[請求項12] 前記第 1 の製造工程または前記第 2 の製造工程は、水を生じる反応を含み、

前記反応で生じた水を前記電気分解の原料とすることを特徴とする請求項 3 に記載の炭化水素製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/048172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 1/04(2006.01)i; **B01J 23/72**(2006.01)i; **B01J 23/74**(2006.01)i; **C01B 5/00**(2006.01)i; **C01B 32/40**(2017.01)i;
C07B 61/00(2006.01)i; **C07C 9/02**(2006.01)i; **C07C 9/14**(2006.01)i
 FI: C07C1/04; C07C9/02; C07C9/14; C01B32/40; C01B5/00 Z; B01J23/72 M; B01J23/74 Z; C07B61/00 300

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; B01J23/72; B01J23/74; C01B5/00; C01B32/40; C07B61/00; C07C9/02; C07C9/14

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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2020-121944 A (MITSUBISHI MOTORS CORP) 13 August 2020 (2020-08-13) claims, paragraphs [0003], [0005], [0006], [0012], [0013], [0027]-[0030]	1-5, 7, 9, 10, 12
Y		1-5, 7-12
A		6
X	JP 2015-051954 A (CHIYODA CORP) 19 March 2015 (2015-03-19) claims, paragraphs [0023]-[0029], [0035], [0043]	1-5, 7, 9, 10, 12
Y		1-12
Y	WO 2017/169195 A1 (ZEON CORP) 05 October 2017 (2017-10-05) paragraph [0001]	1-5, 7-12
A		6
Y	JP 2015-160186 A (ZEON CORP) 07 September 2015 (2015-09-07) paragraph [0005]	1-5, 7-12
A		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

09 February 2022

Date of mailing of the international search report

08 March 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

International application No.

PCT/JP2021/048172

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	HARUNA, Kazuo et al. 圧力変動吸着法(PSA法)によるガス分離技術, J. Vac. Soc. Jpn. (真空), 20 December 2000, vol. 43, no. 12, pp. 1088-1093 1. Pressure Swing Adsorption, (Gas Separation by Pressure Swing Adsorption)	1-5, 7-12 6
Y A	JP 11-518 A (AIR PROD AND CHEM INC) 06 January 1999 (1999-01-06) claims	1-5, 7-12 6
Y A	WO 2016/136433 A1 (JAPAN SCIENCE & TECH AGENCY) 01 September 2016 (2016-09-01) claim 24	1-5, 7-12 6
X Y A	JP 2012-140382 A (TOKYO GAS CO LTD) 26 July 2012 (2012-07-26) claims, paragraphs [0005], [0008], [0009], [0012], [0014], [0015]	1-3, 5, 7, 9, 10, 12 1-5, 7-12 6
X Y A	JP 2012-520384 A (SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION) 06 September 2012 (2012-09-06) claims, paragraphs [0010], [0011], examples	1, 2, 9, 10 1-6, 8-12 7
E, X E, A	JP 2021-195316 A (MITSUBISHI POWER LTD.) 27 December 2021 (2021-12-27) claims, paragraph [0024]	1-3, 5, 7, 9, 10, 12 4, 6, 8, 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/048172

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2020-121944	A	13 August 2020	(Family: none)	
JP	2015-051954	A	19 March 2015	WO 2015/033583 A1 claims, paragraphs [0037]-[0040] EP 3045425 A1 KR 10-2016-0052710 A	
WO	2017/169195	A1	05 October 2017	US 2019/0247783 A1 paragraph [0001] EP 3437726 A1 KR 10-2018-0123497 A CN 109070016 A	
JP	2015-160186	A	07 September 2015	(Family: none)	
JP	11-518	A	06 January 1999	US 5846295 A claims EP 862937 A2 KR 10-1998-0079968 A CN 1198358 A	
WO	2016/136433	A1	01 September 2016	US 2018/0050330 A1 claim 24 CN 111621797 A	
JP	2012-140382	A	26 July 2012	(Family: none)	
JP	2012-520384	A	06 September 2012	US 2012/0123001 A1 claims, paragraphs [0010]-[0019], experiments WO 2010/105786 A1 EP 2408710 A1 CN 102356044 A	
JP	2021-195316	A	27 December 2021	(Family: none)	

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; B01J 23/72(2006.01)i; B01J 23/74(2006.01)i; C01B 5/00(2006.01)i; C01B 32/40(2017.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07C 9/02(2006.01)i; C07C 9/14(2006.01)i FI: C07C1/04; C07C9/02; C07C9/14; C01B32/40; C01B5/00 Z; B01J23/72 M; B01J23/74 Z; C07B61/00 300										
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; B01J23/72; B01J23/74; C01B5/00; C01B32/40; C07B61/00; C07C9/02; C07C9/14										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table>			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
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									
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)										
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								
X Y A	JP 2020-121944 A（三菱自動車工業株式会社）13.08.2020（2020-08-13） 特許請求の範囲，[0003]，[0005]，[0006]，[0012]，[0013]，[0027]-[0030]	1-5, 7, 9, 10, 12 1-5, 7-12 6								
X Y	JP 2015-051954 A（千代田化工建設株式会社）19.03.2015（2015-03-19） 特許請求の範囲，[0023]-[0029]，[0035]，[0043]	1-5, 7, 9, 10, 12 1-12								
Y A	WO 2017/169195 A1（日本ゼオン株式会社）05.10.2017（2017-10-05） [0001]	1-5, 7-12 6								
Y A	JP 2015-160186 A（日本ゼオン株式会社）07.09.2015（2015-09-07） [0005]	1-5, 7-12 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、一般的な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 09.02.2022		国際調査報告の発送日 08.03.2022								
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） 安藤 倫世 4H 1970 電話番号 03-3581-1101 内線 3443								

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	HARUNA, Kazuo et al., 圧力変動吸着法(PSA法)によるガス分離技術, J. Vac. Soc. Jpn. (真空), 2000.12.20, Vol. 43, No. 12, pp. 1088-1093 1. 圧力変動吸着法	1-5, 7-12 6
Y A	JP 11-518 A (エアー・プロダクツ・アンド・ケミカルス・インコーポレーテッド) 06.01.1999 (1999 - 01 - 06) 特許請求の範囲	1-5, 7-12 6
Y A	WO 2016/136433 A1 (国立研究開発法人科学技術振興機構) 01.09.2016 (2016 - 09 - 01) 請求項24	1-5, 7-12 6
X Y A	JP 2012-140382 A (東京瓦斯株式会社) 26.07.2012 (2012 - 07 - 26) 特許請求の範囲, [0005], [0008], [0009], [0012], [0014], [0015]	1-3, 5, 7, 9, 10, 12 1-5, 7-12 6
X Y A	JP 2012-520384 A (サウディ ベーシック インダストリーズ コーポレイション) 06.09.2012 (2012 - 09 - 06) 特許請求の範囲, [0010], [0011], 実施例	1, 2, 9, 10 1-6, 8-12 7
E, X E, A	JP 2021-195316 A (三菱パワー株式会社) 27.12.2021 (2021 - 12 - 27) 特許請求の範囲, [0024]	1-3, 5, 7, 9, 10, 12 4, 6, 8, 11

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/JP2021/048172

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2020-121944	A	13.08.2020	(ファミリーなし)	
JP	2015-051954	A	19.03.2015	WO 2015/033583	A1
				Claims, [0037]-[0040]	
				EP 3045425	A1
				KR 10-2016-0052710	A
WO	2017/169195	A1	05.10.2017	US 2019/0247783	A1
				[0001]	
				EP 3437726	A1
				KR 10-2018-0123497	A
				CN 109070016	A
JP	2015-160186	A	07.09.2015	(ファミリーなし)	
JP	11-518	A	06.01.1999	US 5846295	A
				Claims	
				EP 862937	A2
				KR 10-1998-0079968	A
				CN 1198358	A
WO	2016/136433	A1	01.09.2016	US 2018/0050330	A1
				Claim 24	
				CN 111621797	A
JP	2012-140382	A	26.07.2012	(ファミリーなし)	
JP	2012-520384	A	06.09.2012	US 2012/0123001	A1
				Claims, [0010]-[0019],	
				Experiments	
				WO 2010/105786	A1
				EP 2408710	A1
				CN 102356044	A
JP	2021-195316	A	27.12.2021	(ファミリーなし)	