

(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
2023年6月22日(22.06.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/112800 A1

(51) 国際特許分類:

C10G 2/00 (2006.01) C07C 31/04 (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01) C07C 31/08 (2006.01)
C07C 29/152 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/045151

(22) 国際出願日: 2022年12月7日(07.12.2022)

(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 2021-204940 2021年12月17日(17.12.2021) JP
特願 2022-074719 2022年4月28日(28.04.2022) JP

(71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).

(72) 発明者: 菅 博史(KAN, Hirofumi); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 鳥井 淳史(TORII,

Atsushi); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 中川 剛佑(NAKAGAWA, Kosuke); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 飯田 和希(IIDA, Kazuki); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

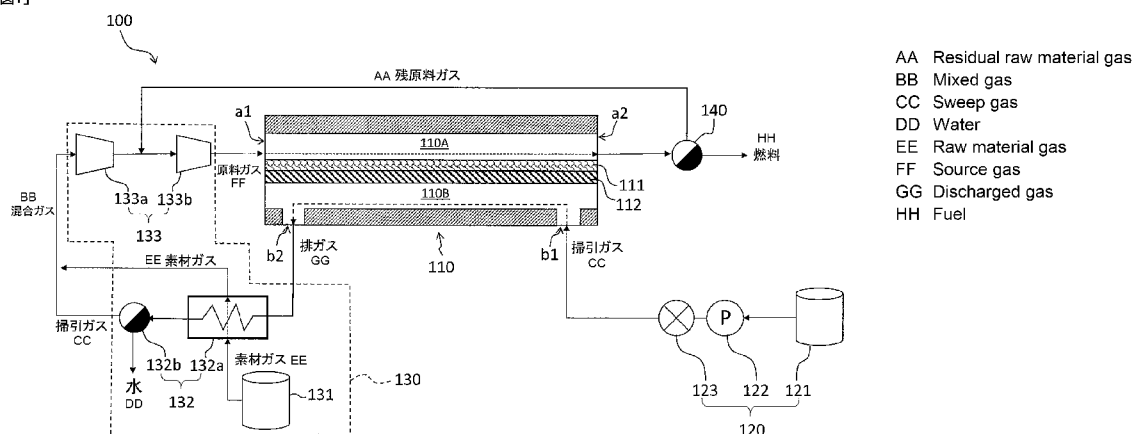
(74) 代理人: 弁理士法人新樹グローバル・アイピー(SHINJYU GLOBAL IP); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町1丁目4番19号 サウスホレストビル Osaka (JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,

(54) Title: LIQUID FUEL SYNTHESIS SYSTEM AND LIQUID FUEL SYNTHESIS METHOD

(54) 発明の名称: 液体燃料合成システム及び液体燃料合成方法

【図1】



(57) Abstract: A liquid fuel synthesis system (100) comprises a liquid fuel synthesis unit (110) and a sweep gas supply unit (120). The liquid fuel synthesis unit (110) allows permeation of water vapor, which is one product in a reaction for converting a source gas containing at least hydrogen and carbon dioxide into a liquid fuel. The sweep gas supply unit (120) supplies the liquid fuel synthesis unit (110) with a sweep gas for sweeping the water vapor that has permeated through a separation membrane (112). The sweep gas contains hydrogen or carbon dioxide as main components.

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, CV, 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, ME, 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: 液体燃料合成システム(100)は、液体燃料合成部(110)と掃引ガス供給部(120)とを備える。液体燃料合成部(110)は、少なくとも水素及び二酸化炭素を含有する原料ガスから液体燃料への転化反応における生成物の一つである水蒸気を透過させる。掃引ガス給部(120)は、分離膜(112)を透過した水蒸気を掃引するための掃引ガスを液体燃料合成部(110)に供給する。掃引ガスは、水素又は二酸化炭素を主成分として含有する。

明 細 書

発明の名称：液体燃料合成システム及び液体燃料合成方法

技術分野

[0001] 本発明は、液体燃料合成システム及び液体燃料合成方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、水素及び二酸化炭素を含有する原料ガスからメタノールやエタノールなどの液体燃料（具体的には、常温常圧下で液体状態の燃料）への転化反応において、副生成物である水蒸気を分離することによって転化効率を向上させることのできる液体燃料合成システムが開発されている。

[0003] 特許文献１には、メンブレンリアクタ、原料ガス供給部及び掃引ガス供給部を備える液体燃料合成システムが開示されている。メンブレンリアクタは、水素及び二酸化炭素を含有する原料ガスからメタノールへの転化反応を進行させる触媒と、転化反応の副生成物である水蒸気を透過させる分離膜とを備える。原料ガス供給部は、分離膜の非透過側に原料ガスを供給する。掃引ガス供給部は、分離膜の透過側に掃引ガスを供給する。分離膜を透過した水蒸気は、掃引ガスとともにメンブレンリアクタから排出される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開２０１８－８９４０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ここで、水と水素との分子径が近いため、原料ガスが含有する水素の一部は分離膜を通過して掃引ガスに混入しやすいところ、掃引ガスに混入した水素を再利用できれば原料ガスの利用率を向上させることができる。

[0006] しかしながら、特許文献１に記載の液体燃料合成システムでは、掃引ガスとして窒素及び空気の少なくとも一方が用いられているため、掃引ガスに混入した水素を再利用するには水素を個別に分離する必要があり煩雑である。

[0007] 本発明は、上述の状況に鑑みてなされたものであり、原料ガスの利用率を向上可能な液体燃料合成システム及び液体燃料合成方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の第1の側面に係る液体燃料合成システムは、液体燃料合成部と掃引ガス供給部とを備える。液体燃料合成部は、少なくとも水素及び二酸化炭素を含有する原料ガスから液体燃料への転化反応における生成物を透過させる。掃引ガス供給部は、分離膜を透過した生成物を掃引するための掃引ガスを液体燃料合成部に供給する。掃引ガスは、水素又は二酸化炭素を主成分として含有する。

[0009] 本発明の第2の側面に係る液体燃料合成システムは、上記第1の側面に係り、掃引ガスは、水素を主成分として含有する。

[0010] 本発明の第3の側面に係る液体燃料合成システムは、上記第2の側面に係り、掃引ガスは、二酸化炭素を副成分として含有する。

[0011] 本発明の第4の側面に係る液体燃料合成システムは、上記第1乃至第3いずれかの側面に係り、液体燃料合成部から排出され、掃引ガス及び生成物を含有する排ガスから水分を除去する水分除去部を備える。

[0012] 本発明の第5の側面に係る液体燃料合成システムは、上記第4の側面に係り、水分除去部は、少なくとも水素及び二酸化炭素を含有する素材ガスを冷媒として用いる熱交換器を含む。

[0013] 本発明の第6の側面に係る液体燃料合成システムは、上記第5の側面に係り、水分除去部を通過した素材ガスと掃引ガスとの混合ガスを増圧して液体燃料合成部に供給する増圧部を備える。

[0014] 本発明の第7の側面に係る液体燃料合成方法は、少なくとも水素及び二酸化炭素を含有する原料ガスを分離膜の非透過側に供給することによって原料ガスから液体燃料への転化反応を進行させながら、転化反応によって生成されて分離膜を透過する生成物を掃引するための掃引ガスを分離膜の透過側に供給する工程を備える。掃引ガスは、水素又は二酸化炭素を主成分として含

有する。

[0015] 本発明の第 8 の側面に係る液体燃料合成方法は、上記第 7 の側面に係り、掃引ガス及び生成物を含有する排ガスから水分を除去する工程を更に備える。

[0016] 本発明の第 9 の側面に係る液体燃料合成方法は、上記第 8 の側面に係り、排ガスから水分を除去する工程では、少なくとも水素及び二酸化炭素を含有する素材ガスを冷媒として用いる。

[0017] 本発明の第 10 の側面に係る液体燃料合成方法は、上記第 9 の側面に係り、冷媒として用いられた後の素材ガスと掃引ガスとの混合ガスを増圧する工程を更に備える。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、原料ガスの利用率を向上可能な液体燃料合成システム及び液体燃料合成方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]実施形態に係る液体燃料合成システムの構成を示す模式図
[図2]変形例 2 に係る液体燃料合成システムの構成を示す模式図
[図3]変形例 5 に係る液体燃料合成システムの構成を示す模式図
[図4]変形例 5 に係る液体燃料合成システムの構成を示す模式図
[図5]変形例 5 に係る液体燃料合成システムの構成を示す模式図
[図6]変形例 5 に係る液体燃料合成システムの構成を示す模式図

発明を実施するための形態

[0020] 次に、図面を参照しながら、本発明の実施形態について説明する。ただし、図面は模式的なものであり、各寸法の比率等は現実のものとは異なっている場合がある。

[0021] (液体燃料合成システム)

図 1 は、液体燃料合成システム 100 の構成を示す模式図である。液体燃料合成システム 100 は、液体燃料合成部 110 と、掃引ガス供給部 120 と、原料ガス供給部 130 と、第 1 ドレントラップ 140 とを備える。

[0022] 液体燃料合成部 110 は、原料ガスを液体燃料へ転化させるための所謂メンブレンリアクタである。液体燃料合成部 110 の形状は特に限られないが、例えばモノリス形状、平板状、管状、円筒状、円柱状、多角柱状などとすることができる。モノリス形状とは、長手方向に貫通した複数のセルを有する形状を意味し、ハニカム形状を含む概念である。

[0023] 原料ガスは、原料ガス供給部 130 から液体燃料合成部 110 に供給される。原料ガスは、少なくとも水素及び二酸化炭素を含有する。原料ガスは、一酸化炭素を含有していてもよい。原料ガスは、いわゆる合成ガス (Syn gas) であってもよい。液体燃料は、常温常圧で液体状態の燃料、又は、常温加圧状態で液化可能な燃料である。常温常圧で液体状態の燃料としては、例えばメタノール、エタノール、 $C_n H_{2(m-2n)}$ (m は 90 未満の整数、 n は 30 未満の整数) で表される液体燃料、及びこれらの混合物が挙げられる。常温加圧状態で液化可能な燃料としては、例えばプロパン、ブタン、及びこれらの混合物などが挙げられる。

[0024] 例えば、二酸化炭素および水素を含む原料ガスを触媒存在下で接触水素化することでメタノールを合成する際の反応式 (1) は次の通りである。



[0026] 上記反応は平衡反応であり、転化率及び反応速度の両方を高めるには高温高圧下 (例えば、180℃以上、2MPa以上) で反応させることが好ましい。液体燃料は、合成された時点では気体状態であり、少なくとも液体燃料合成部 110 から流出するまでは気体状態のまま維持される。液体燃料合成部 110 は、所望の液体燃料の合成条件に適した耐熱性及び耐圧性を有することが好ましい。

[0027] 本実施形態に係る液体燃料合成部 110 は、触媒層 111 と、分離膜 112 と、非透過側空間 110A と、透過側空間 110B とを有する。

[0028] 触媒層 111 は、非透過側空間 110A に配置される。触媒層 111 は、では、原料ガスから液体燃料への転化反応が進行する。

[0029] 触媒層 111 は、多孔質材料と触媒とによって構成される多孔体である。

触媒層 1 1 1 の平均細孔径は、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることができる。触媒層 1 1 1 の平均細孔径は、水銀圧入法によって測定することができる。触媒層 1 1 1 の気孔率は、 25% 以上 50% 以下とすることができる。触媒層 1 1 1 を構成する多孔質材料の平均粒径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることができる。本実施形態において、平均粒径とは、SEM (Scanning Electron Microscope) を用いた断面微構造観察によって測定される 30 個の測定対象粒子 (無作為選択) の最大直径の算術平均値である。

[0030] 多孔質材料としては、セラミック材料、金属材料、樹脂材料などを用いることができ、特にセラミック材料が好適である。セラミック材料の骨材としては、アルミナ (Al_2O_3)、チタニア (TiO_2)、ムライト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)、セルペン及びコージェライト ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) などを用いることができ、入手容易性、坏土安定性及び耐食性を考慮するとアルミナが好適である。セラミック材料の無機結合材としては、チタニア、ムライト、易焼結性アルミナ、シリカ、ガラスフリット、粘土鉱物、易焼結性コージェライトのうち少なくとも一つを用いることができる。ただし、セラミック材料は、無機結合材を含んでいなくてもよい。

[0031] 触媒は、原料ガスから液体燃料への転化反応を進行させる。触媒は、多孔質材料の細孔内に配置される。触媒は、細孔の内表面に担持されていてもよい。或いは、触媒を担持する担体が細孔の内表面に付着していてもよい。

[0032] 触媒は、所望の液体燃料への転化反応に適した既知の触媒を用いればよい。具体的には、金属触媒 (銅、パラジウムなど)、酸化物触媒 (酸化亜鉛、ジルコニア、酸化ガリウムなど)、及び、これらを複合化した触媒 (銅-酸化亜鉛、銅-酸化亜鉛-アルミナ、銅-酸化亜鉛-酸化クロム-アルミナ、銅-コバルト-チタニア、及びこれらにパラジウムを修飾した触媒など) を用いることができる。

[0033] 分離膜 1 1 2 は、原料ガスから液体燃料への転化反応の生成物の一つである水蒸気を透過させる。これにより、平衡シフト効果を利用して上記式 (1

）の反応平衡を生成物側にシフトさせることができる。

[0034] 水の分子径（0.26 nm）は、水素の分子径（0.296 nm）に近い。そのため、本実施形態では、転化反応の生成物である水蒸気だけでなく、原料ガスに含まれる水素の一部が分離膜112を透過することが想定されている。

[0035] 分離膜112は、 $100 \text{ nmol} / (\text{s} \cdot \text{Pa} \cdot \text{m}^2)$ 以上の水蒸気透過係数を有することが好ましい。水蒸気透過係数は、既知の方法（Ind. Eng. Chem. Res., 40, 163–175（2001）参照）で求めることができる。

[0036] 分離膜112は、100以上の分離係数を有することが好ましい。分離係数が大きいほど、水蒸気を透過しやすく、かつ水蒸気以外の成分（水素、二酸化炭素及び液体燃料など）を透過させにくい。分離係数は、既知の方法（「Separation and Purification Technology 239（2020）116533」のFig. 1参照）で求めることができる。

[0037] 分離膜112としては、無機膜を用いることができる。無機膜は、耐熱性、耐圧性、耐水蒸気性を有するため好ましい。無機膜としては、ゼオライト膜、シリカ膜、アルミナ膜、これらの複合膜などが挙げられる。例えば、シリコン元素（Si）とアルミニウム元素（Al）とのモル比（Si/Al）が1.0以上3.0以下であるLTA型のゼオライト膜は、水蒸気透過性に優れているため好適である。

[0038] なお、分離膜112は、多孔質基材によって支持されていてもよい。

[0039] 非透過側空間110Aは、分離膜112の非透過側の空間である。非透過側空間110Aには、原料ガス供給部130から原料ガスが供給される。原料ガスは、流入口a1を通過して非透過側空間110Aに流入する。触媒層111において合成された液体燃料は、流出口a2を通過して非透過側空間110Aから流出する。流出口a2から流出する液体燃料には、未反応の残原料ガスが混入していてもよい。液体燃料に混入した残原料ガスは、第1ドレン

トラップ 140 において液体燃料から分離される。分離された残原料ガスは、原料ガス供給部 130（具体的には、後述する第 2 昇圧ポンプ 133b）に戻される。残原料ガスは、水素及び二酸化炭素のうち少なくとも一方を含有する。

[0040] 透過側空間 110B は、分離膜 112 の透過側の空間である。透過側空間 110B には、分離膜 112 を透過した水蒸気及び水素が流入する。また、透過側空間 110B には、掃引ガス供給部 120 から掃引ガスが供給される。掃引ガスは、流入口 b1 を通って透過側空間 110B に流入する。掃引ガス及び水蒸気を含有する排ガスは、流出口 b2 を通って透過側空間 110B から流出する。

[0041] 掃引ガス供給部 120 は、透過側空間 110B の上流側に配置される。掃引ガス供給部 120 は、貯留部 121、流量調整機構 122 及び加熱部 123 を有する。

[0042] 貯留部 121 は、掃引ガスを貯留する。掃引ガスは、水素又は二酸化炭素を主成分として含有する。このように、掃引ガスが水素又は二酸化炭素を主成分として含有することによって、分離膜 112 を透過する水素を掃引ガスから分離することなく原料ガスの一部として再利用することができる。その結果、原料ガスの利用率を簡便に向上させることができる。なお、水素又は二酸化炭素を主成分として含有するとは、掃引ガスが含有する気体のうち水素又は二酸化炭素の含有率が最も高いことを意味する。

[0043] 掃引ガスは、水素及び二酸化炭素の一方のみを含有していてもよいが、水素及び二酸化炭素の両方を含有していても良い。掃引ガスが水素及び二酸化炭素の両方を含有する場合には、掃引ガスが水素及び二酸化炭素の一方のみを含有する場合に比べて掃引ガスの比熱を大きくできるため、液体燃料の合成に伴って生じる熱の除去効率を向上させることができる。

[0044] 掃引ガスは、水素を主成分として含有することが好ましい。これによって、非透過側空間 110A における水素分圧と透過側空間 110B における水素分圧との差を小さくすることができるため、分離膜 112 を透過する水素

量を抑制することができる。水掃引ガスにおける水素の含有率は特に限られないが、例えば60mol%以上100mol%以下とすることができる。

[0045] 掃引ガスは、二酸化炭素を副成分として含有することが好ましい。これによって、排ガスにおける水分量に対する排ガス量の比率が過剰に小さくなって排ガスの露点（すなわち、湿度）が低くなることを抑制できる。その結果、後述する熱交換器132aの負荷を低減させることができる。二酸化炭素を副成分として含有するとは、掃引ガスが含有する気体のうち二酸化炭素の含有率が水素の次（すなわち、2番目）に高いことを意味する。掃引ガスにおける二酸化炭素の含有率は特に限られないが、例えば5mol%以上40mol%以下とすることができる。

[0046] 流量調整機構122は、貯留部121から供給される掃引ガスの流量を調整する。流量調整機構122としては、ポンプやブロワなどを用いることができる。ただし、掃引ガスが加圧された状態で貯留部121に貯留されている場合には、流量調整機構122を省略することができる。

[0047] 加熱部123は、掃引ガスを所望の温度に加熱する。加熱部123は、掃引ガスを加熱できるものであればよく特に制限されない。加熱部123は、後述する熱交換器132aとの熱交換を利用した再生熱交換器を用いて加熱するものでもよい。

[0048] 原料ガス供給部130は、非透過側空間110Aの下流側に配置される。原料ガス供給部130は、素材ガス源131と、水分除去部132と、増圧部133とを有する。

[0049] 素材ガス源131は、素材ガスを貯留する。素材ガスは、少なくとも水素及び二酸化炭素を含有する。素材ガスは、一酸化炭素を含有していてもよい。素材ガスは、いわゆる合成ガス（Syngas）であってもよい。素材ガス源131に貯留された素材ガスは、水分除去部132に供給される。

[0050] 水分除去部132は、液体燃料合成部から排出され、掃引ガスと水蒸気とを含有する排ガスから水分を除去する。これによって、排ガスから掃引ガスが分離される。水分除去部132は、熱交換器132aと、第2ドレントラ

ップ132bとを含む。

[0051] 熱交換器132aは、素材ガス源131から供給される素材ガスが流れる第1流路c1と、液体燃料合成部110から排出される排ガスが流れる第2流路c2とを有する。熱交換器132aは、素材ガスを冷媒として用いることによって、排ガス中の水蒸気を水に凝縮させる。これによって、素材ガスの加熱と排ガスの冷却とを同時に行うことができるため、液体燃料合成システム100における熱効率を向上させることができる。

[0052] 第2ドレントラップ132bは、熱交換器132aの下流側に配置される。第2ドレントラップ132bは、熱交換器132aにおいて凝縮された水を掃引ガスから分離する。第2ドレントラップ132bによって分離された掃引ガスは、第2ドレントラップ132bの下流側において、熱交換器132aを通過した素材ガスと混合される。これによって、掃引ガスと素材ガスとが混合した混合ガスが生成される。

[0053] 混合ガスは、増圧部133に供給される。増圧部133は、第2ドレントラップ132bの下流側かつ液体燃料合成部110の上流側に配置される。増圧部133は、水分除去部132を通過した素材ガス及び掃引ガスを増圧して液体燃料合成部110に供給する。増圧部133は、第1昇圧ポンプ133aと、第2昇圧ポンプ133bとを含む。

[0054] 第1昇圧ポンプ133aは、混合ガスを所定の第1圧力まで昇圧させる。第1昇圧ポンプ133aによって昇圧された混合ガスは、第1ドレントラップ140において液体燃料から分離された残原料ガスと混合される。これによって、混合ガスと残原料ガスとが混合した原料ガスが生成される。

[0055] 第2昇圧ポンプ133bは、原料ガスを所定の第2圧力まで昇圧させる。第2圧力は、原料ガスから液体燃料への転化反応に適した圧力であり、第1圧力よりも高い。第2昇圧ポンプ133bによって昇圧された原料ガスは、液体燃料合成部110の非透過側空間110Aに供給される。

[0056] (液体燃料合成方法)

次に、液体燃料合成システム100を用いた液体燃料合成方法について説

明する。

[0057] 液体燃料合成方法は、原料ガスを分離膜 1 1 2 の非透過側に供給するとともに、水素又は二酸化炭素を主成分として含有する掃引ガスを分離膜 1 1 2 の透過側に供給する工程を備える。分離膜 1 1 2 の非透過側では、原料ガスから液体燃料への転化反応が進行する。分離膜 1 1 2 の透過側では、分離膜 1 1 2 を透過してくる水蒸気が掃引ガスに取り込まれる。

[0058] 液体燃料合成方法は、掃引ガス及び水蒸気を含有する排ガスから水分を除去する工程を更に備える。本実施形態では、本工程において、素材ガスが冷媒として用いられる。これによって、素材ガスの加熱と排ガスの冷却とを同時に行うことができるため、液体燃料合成システム 1 0 0 における熱効率を向上させることができる。

[0059] 液体燃料合成方法は、冷媒として用いられた後の素材ガスと掃引ガスとの混合ガスを増圧する工程を更に備える。本工程では、液体燃料から分離された残原料ガスを混合ガスに混合することによって原料ガスを生成することが好ましい。これによって、原料ガスの利用効率を向上させることができる。

[0060] (実施形態の変形例)

以上、本発明の一実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。

[0061] (変形例 1)

上記実施形態では、触媒層 1 1 1 が分離膜 1 1 2 上に配置されることとしたが、これに限られない。例えば、非透過側空間 1 1 0 A に粒子状の触媒が充填されていてもよい。粒子状の触媒の粒子径（直径）は特に制限されないが、例えば 0.5 mm 以上 10 mm 以下とすることができる。

[0062] (変形例 2)

上記実施形態において、液体燃料合成システム 1 0 0 は、メンブレンリアクタである液体燃料合成部 1 1 0 を備えることとしたが、これに限られない。

[0063] 例えば、液体燃料合成システム 100 は、図 2 に示すように、触媒部 161 及び分離部 162 を有する液体燃料合成部 160 を備えていてもよい。

[0064] 触媒部 161 には、原料ガス供給部 130 から原料ガスが供給される。触媒部 161 には、上記実施形態にて説明した触媒が配置される。触媒部 161 は、原料ガスを液体燃料へと転化させる。

[0065] 分離部 162 は、分離膜 112、非透過側空間 160A 及び透過側空間 160B を有する。

[0066] 非透過側空間 160A には、液体燃料、水蒸気及び残燃料ガスが流入する。水蒸気は、分離膜 112 を透過する。また、残燃料ガスに含まれる水素の一部は、分離膜 112 を透過する。液体燃料は、分離膜 112 を透過せずに非透過側空間 160A から流出する。

[0067] 透過側空間 160B には、分離膜 112 を透過した水蒸気が流入する。掃引ガス供給部 120 から供給される掃引ガスは、透過側空間 160B に流入する。掃引ガス、水蒸気及び水素を含む排ガスは、透過側空間 160B から流出する。

[0068] 本変形例においても、掃引ガスが水素又は二酸化炭素を主成分として含有することによって、分離膜 112 を透過する水素を掃引ガスから分離することなく原料ガスの一部として再利用することができる。その結果、原料ガスの利用率を簡便に向上させることができる。

[0069] (変形例 3)

図 1 及び図 2 では、分離膜 112 の側面視において、原料ガスと掃引ガスとが逆向き（すなわち、対向する向き）に流れることとしたが、互いに同じ向き（すなわち、平行な向き）に流れてもよい。

[0070] (変形例 4)

上記実施形態では、素材ガス源 131 から供給される素材ガスを熱交換器 132a の冷媒として用いることとしたが、これに限られない。熱交換器 132a の冷媒としては、水などを用いてもよい。この場合、素材ガスは、熱交換器 132a を通過することなく、第 2 ドレントラップ 132b から流出

する掃引ガスに直接混合させてよい。

[0071] (変形例 5)

上記実施形態では、第 1 ドレントラップ 140 において液体燃料から分離された残原料ガスは、原料ガス供給部 130 に全て戻されることとしたが、これに限られない。

[0072] 例えば、図 3 に示すように、残原料ガスの一部は貯留部 121 から流出する掃引ガスに混合されて流量調整機構 122 に供給されてもよい。この場合、残原料ガスの一部は、掃引ガスの一部として用いられる。残原料ガスの混合量は、流量調整機構 124 によって調整することができる。

[0073] また、図 4 に示すように、残原料ガスの全部が貯留部 121 から流出する掃引ガスに混合されて流量調整機構 122 に供給されてもよい。残原料ガスは、逆止弁 125 によって貯留部 121 側へ流れることが規制されているため流量調整機構 122 側へ流れる。この場合、残原料ガスの全部が、掃引ガスの一部として用いられる。

[0074] また、図 5 に示すように、掃引ガス供給部 120 が貯留部 121 を有しておらず、かつ、残原料ガスの一部が流量調整機構 122 に供給されてもよい。この場合、残原料ガスの一部は、そのまま掃引ガスとして用いられる。掃引ガス（残原料ガス）の供給量は、流量調整機構 122 によって調整することができる。

[0075] また、図 6 に示すように、掃引ガス供給部 120 が貯留部 121 を有しておらず、かつ、残原料ガスの全部が流量調整機構 122 に供給されてもよい。この場合、残原料ガスの全部が、そのまま掃引ガスとして用いられる。

[0076] (変形例 6)

上記実施形態において、分離膜 112 は、原料ガスから液体燃料への転化反応の生成物の一つである水蒸気を透過させることとしたが、これに限られない。分離膜 112 は、原料ガスから液体燃料への転化反応によって生成される液体燃料自体を透過させてもよい。この場合においても、上記式 (1) の反応平衡を生成物側にシフトさせることができる。

[0077] また、分離膜 1 1 2 が液体燃料を透過させる場合には、水蒸気が生成されない反応（例えば、 $2\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ ）によって液体燃料を生成するときにおいても、反応平衡を生成物側にシフトさせることができる。

符号の説明

- [0078] 1 メンブレンリアクタ
- 1 0 0 液体燃料合成システム
- 1 1 0 液体燃料合成部
- 1 1 1 触媒層
- 1 1 2 分離膜
- 1 1 0 A 非透過側空間
- 1 1 0 B 透過側空間
- 1 2 0 掃引ガス供給部
- 1 3 0 原料ガス供給部

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも水素及び二酸化炭素を含有する原料ガスから液体燃料への転化反応における生成物を透過させる分離膜を有する液体燃料合成部と、
- 前記分離膜を透過した前記生成物を掃引するための掃引ガスを前記液体燃料合成部に供給する掃引ガス供給部と、
- を備え、
- 前記掃引ガスは、水素又は二酸化炭素を主成分として含有する、液体燃料合成システム。
- [請求項2] 前記掃引ガスは、水素を主成分として含有する、請求項1に記載の液体燃料合成システム。
- [請求項3] 前記掃引ガスは、二酸化炭素を副成分として含有する、請求項2に記載の液体燃料合成システム。
- [請求項4] 前記液体燃料合成部から排出され、前記掃引ガス及び前記生成物を含有する排ガスから水分を除去する水分除去部を備える、請求項1乃至3のいずれかに記載の液体燃料合成システム。
- [請求項5] 前記水分除去部は、少なくとも水素及び二酸化炭素を含有する素材ガスを冷媒として用いる熱交換器を含む、請求項4に記載の液体燃料合成システム。
- [請求項6] 前記水分除去部を通過した前記素材ガスと前記掃引ガスとの混合ガスを増圧して前記液体燃料合成部に供給する増圧部を備える、請求項5に記載の液体燃料合成システム。
- [請求項7] 少なくとも水素及び二酸化炭素を含有する原料ガスを分離膜の非透過側に供給することによって前記原料ガスから液体燃料への転化反応を進行させながら、前記転化反応によって生成されて前記分離膜を透過する生成物を掃引するための掃引ガスを前記分離膜の透過側に供給する工程を備え、
- 前記掃引ガスは、水素又は二酸化炭素を主成分として含有する、

液体燃料合成方法。

[請求項8] 前記掃引ガス及び前記生成物を含有する排ガスから水分を除去する工程を更に備える、

請求項7に記載の液体燃料合成方法。

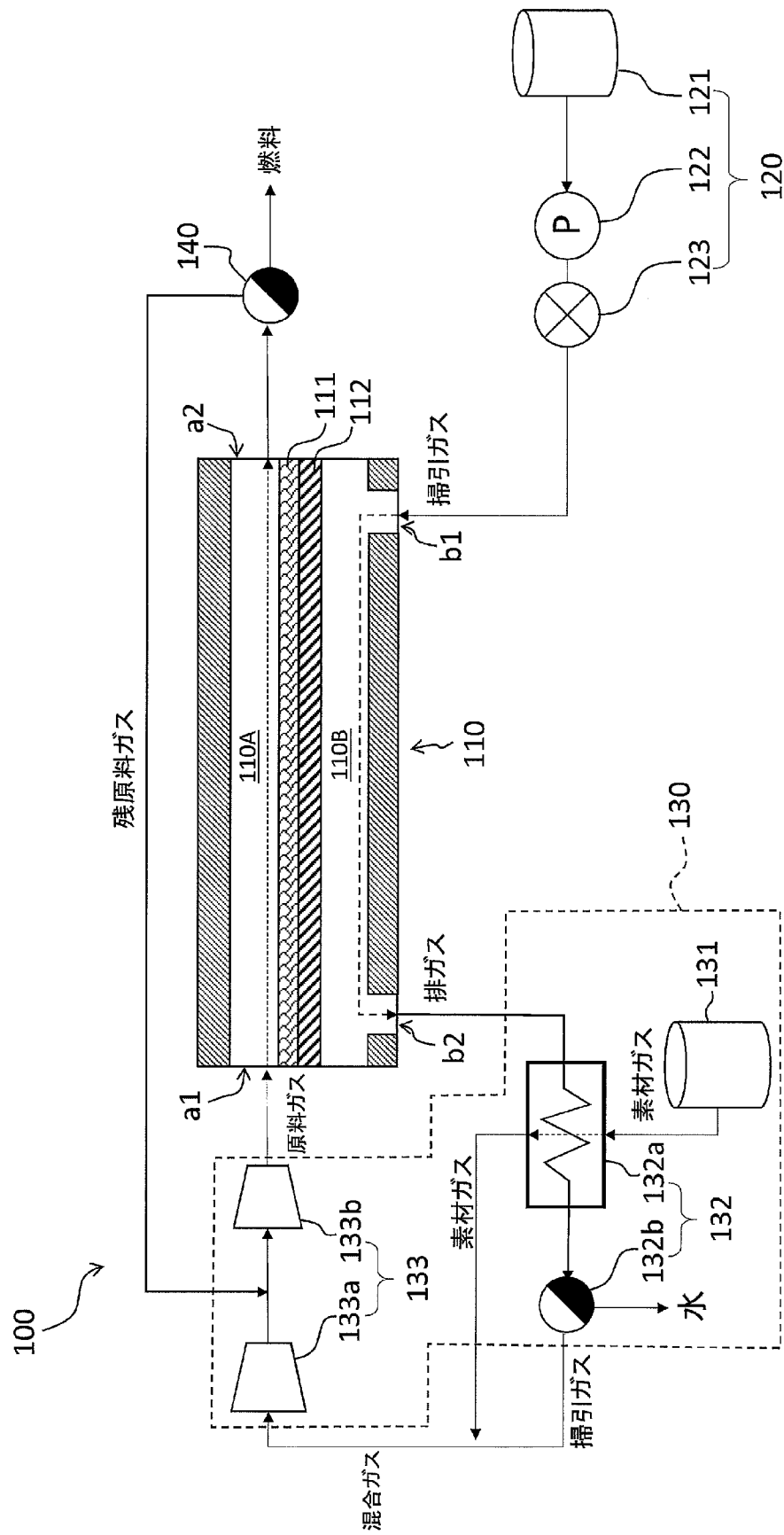
[請求項9] 前記排ガスから水分を除去する工程では、少なくとも水素及び二酸化炭素を含有する素材ガスを冷媒として用いる、

請求項8に記載の液体燃料合成方法。

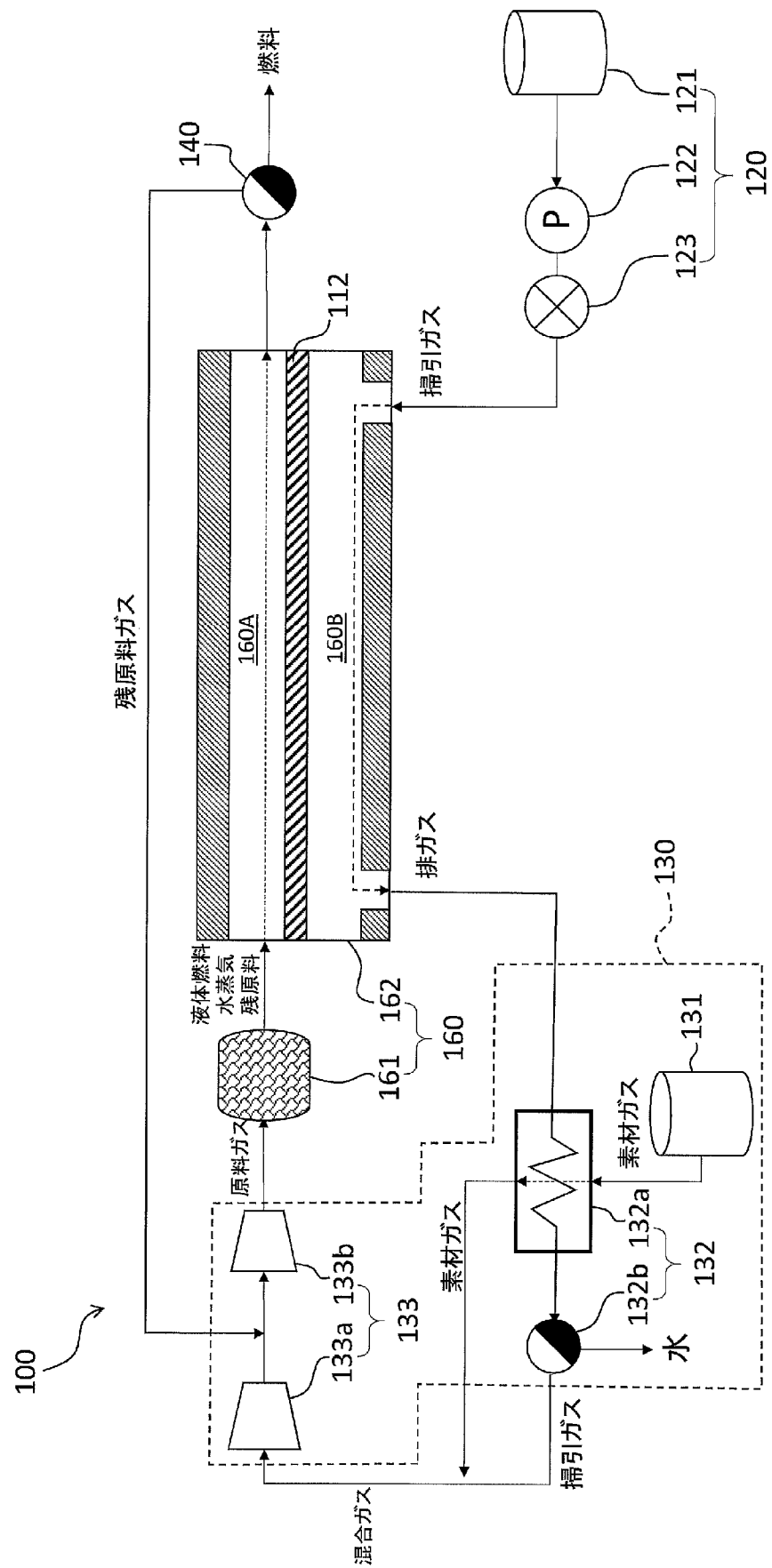
[請求項10] 冷媒として用いられた後の前記素材ガスと前記掃引ガスとの混合ガスを増圧する工程を更に備える、

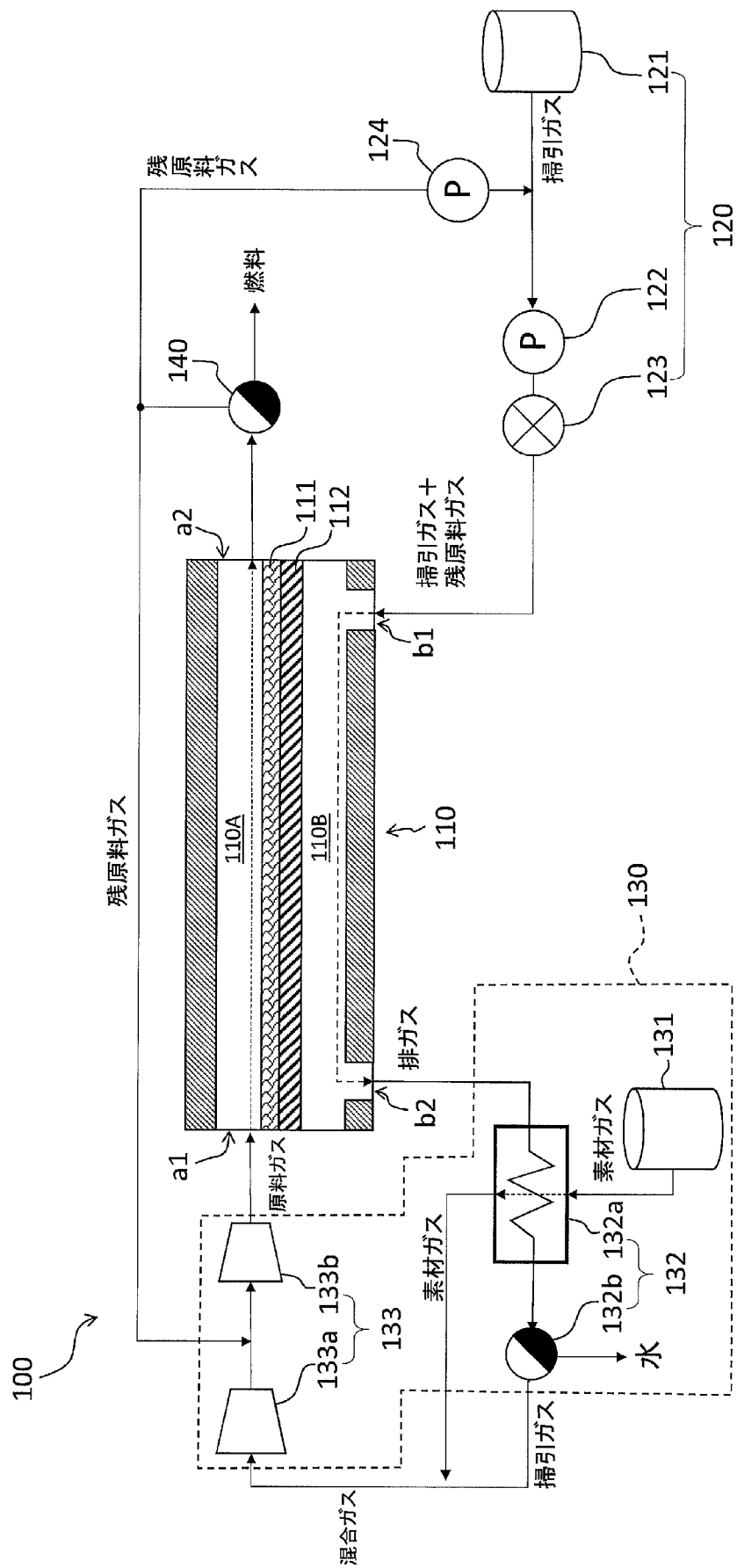
請求項9に記載の液体燃料合成方法。

[図1]

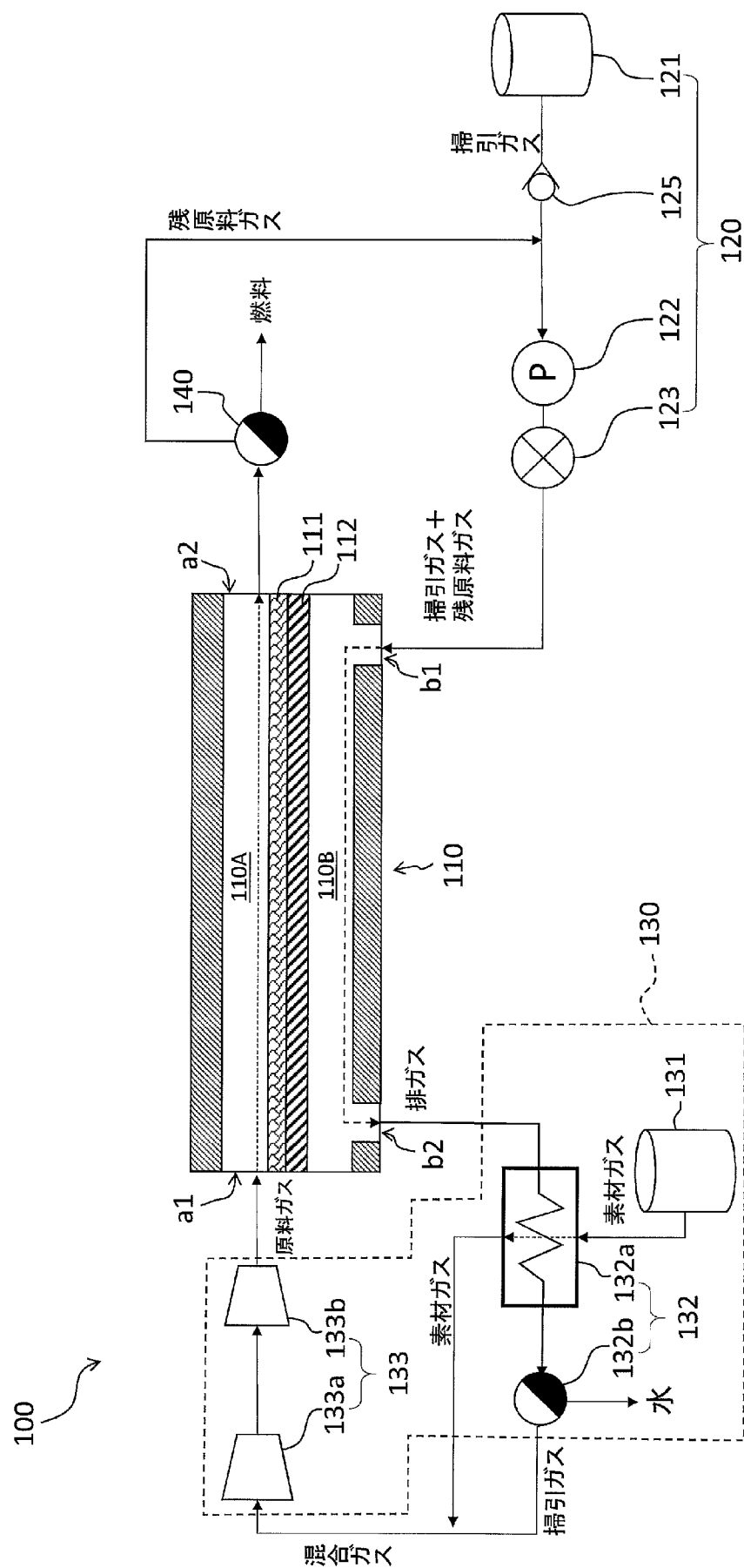


[図2]

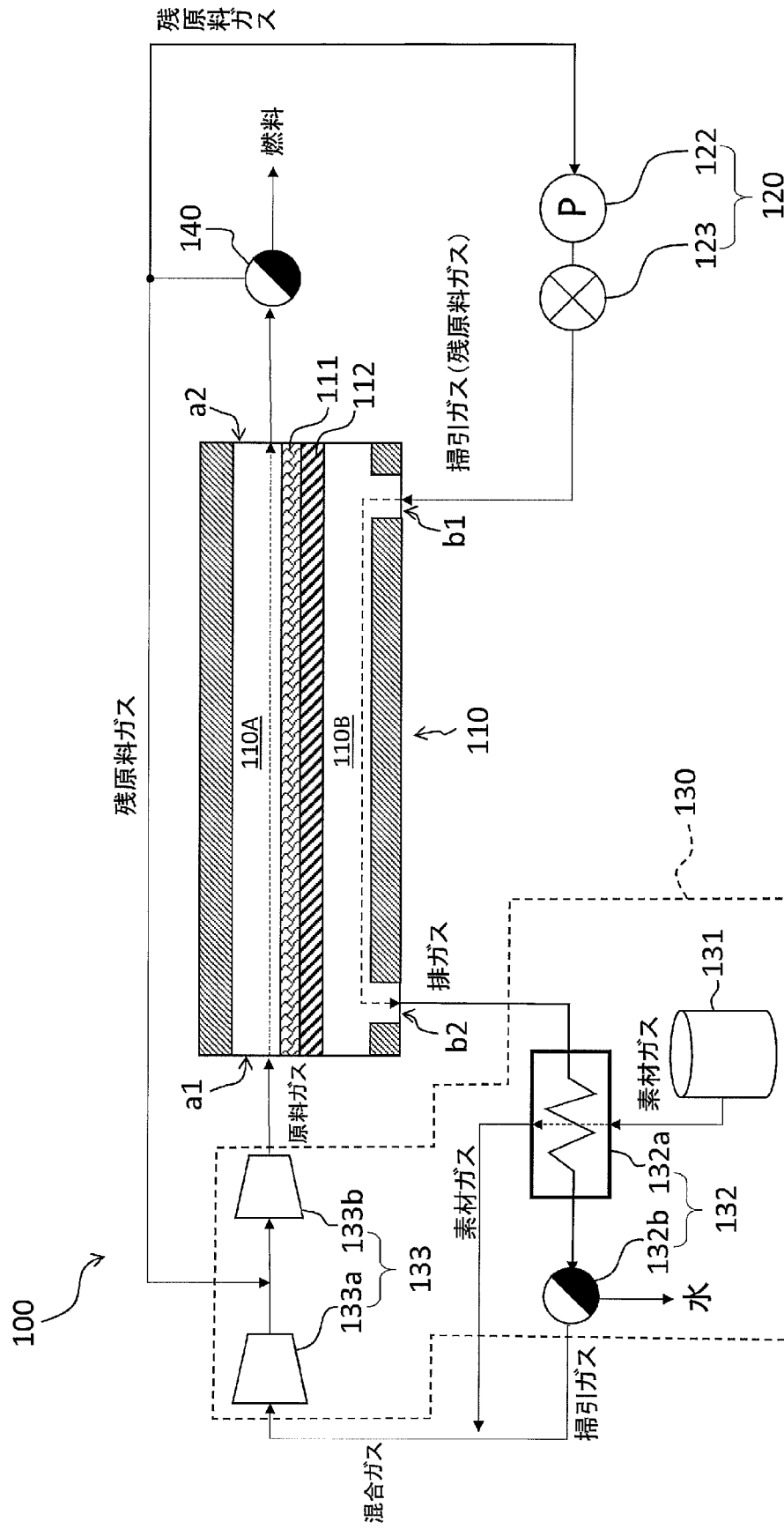




[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/045151

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10G 2/00(2006.01)i; **B01D 53/22**(2006.01)i; **C07C 29/152**(2006.01)i; **C07C 31/04**(2006.01)i; **C07C 31/08**(2006.01)i
 FI: C10G2/00; B01D53/22; C07C31/04; C07C31/08; C07C29/152

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; B01D53/22; C07C29/152; C07C31/04; C07C31/08

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.
X	JP 2019-156658 A (JFE STEEL CORP) 19 September 2019 (2019-09-19) paragraphs [0022]-[0036], fig. 1	1, 4, 7-8
A	JP 9-511509 A (METHANOL CASALE SA) 18 November 1997 (1997-11-18)	1-10
P, X	JP 7151832 B1 (JFE STEEL CORP) 12 October 2022 (2022-10-12) claim 5, paragraphs [0004], [0012]-[0041]	1-4, 7-8

☐ 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

27 December 2022

Date of mailing of the international search report

17 January 2023

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/JP2022/045151

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-156658	A	19 September 2019	(Family: none)	
JP	9-511509	A	18 November 1997	WO 1995/027690	A1
				EP 754172	A1
				AU 2065595	A
				CN 1147241	A
JP	7151832	B1	12 October 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C10G 2/00(2006.01)i; B01D 53/22(2006.01)i; C07C 29/152(2006.01)i; C07C 31/04(2006.01)i; C07C 31/08(2006.01)i FI: C10G2/00; B01D53/22; C07C31/04; C07C31/08; C07C29/152		
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）） C10G2/00; B01D53/22; C07C29/152; C07C31/04; C07C31/08 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
X	JP 2019-156658 A (JFEスチール株式会社) 19.09.2019 (2019-09-19) [0022]-[0036], 図1	1, 4, 7-8
A	JP 9-511509 A (メサノール カサーレ ソシエテ アノニム) 18.11.1997 (1997-11-18)	1-10
P, X	JP 7151832 B1 (JFEスチール株式会社) 12.10.2022 (2022-10-12) 請求項5, [0004], [0012]-[0041]	1-4, 7-8
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “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 27.12.2022		国際調査報告の発送日 17.01.2023
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） 森 健一 4V 9263 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/JP2022/045151

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2019-156658	A	19.09.2019	(ファミリーなし)	
JP	9-511509	A	18.11.1997	WO 1995/027690	A1
				EP 754172	A1
				AU 2065595	A
				CN 1147241	A
JP	7151832	B1	12.10.2022	(ファミリーなし)	