

(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
2024年5月30日(30.05.2024)

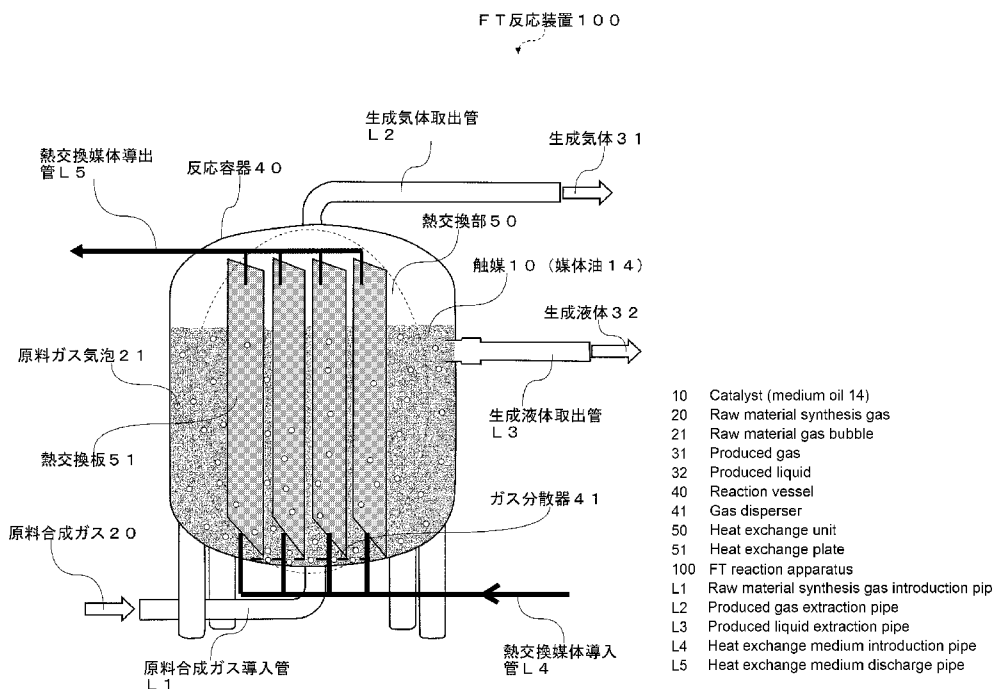


(10) 国際公開番号
WO 2024/111562 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 1/02 (2006.01) C07C 1/04 (2006.01)
B01J 23/83 (2006.01) C07C 9/02 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01) C10G 2/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/041691
- (22) 国際出願日: 2023年11月20日(20.11.2023)
- (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 2022-186946 2022年11月22日(22.11.2022) JP
- (71) 出願人: 住友重機械工業株式会社
(SUMITOMO HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/
- JP]; 〒1416025 東京都品川区大崎二丁目
1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 崇 (SUZUKI Takashi); 〒2378555
神奈川県横須賀市夏島町19番地 住友重機械工
業株式会社 横須賀製造所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人雄渾 (BENRISHIHOJIN
YUKON); 〒1100014 東京都台東区北上野1丁
目6番11号 ノルドビル602 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, 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,

(54) Title: HEAT EXCHANGER TYPE REACTOR FOR HYDROCARBON SYNTHESIS

(54) 発明の名称: 熱交換器型炭化水素合成用反応器



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a manufacturing apparatus comprising an FT reaction catalyst that, in an FT reaction of a raw material gas which contains carbon dioxide, is capable of efficiently converting the carbon dioxide into liquid hydrocarbons. A Fischer-Tropsch synthesis reaction apparatus according to the present invention for solving the above problem is characterized by comprising a reaction vessel and a plate-shaped heat exchange unit that has an uneven surface, thereby being capable of increasing the heat transfer surface area and capable of



KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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))

maintaining the reaction temperature within this range with high precision, and is thus characterized in that it is possible to increase the rate of conversion to hydrocarbons by an FT reaction.

(57) 要約: 本発明の課題は、二酸化炭素を含む原料ガスのF T反応において、二酸化炭素を効率良く液状炭化水素に転換することができるF T反応触媒を含む製造装置を提供すること。上記の課題を解決するための本発明のフィッシャー・トロプシュ合成反応装置は、反応容器と、プレート状で表面に凹凸を有する熱交換部を備えることを特徴とすることで、熱移動表面積を高めることが可能となり、反応温度をこの範囲に精度よく保つことが可能となるため、F T反応による炭化水素への転化率を高めることができることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：熱交換器型炭化水素合成用反応器

技術分野

[0001] 本発明は、フィッシャー・トロプシュ合成（以下F T合成）に関する。F T合成とは、一酸化炭素および水素の混合ガスを触媒の存在下で反応させ、炭化水素混合物を生成する反応である。

背景技術

[0002] F T合成反応は、固体触媒を用いて合成ガスを反応させる、気体－固体系の接触反応であり、その反応装置としては当初は固定床式反応器が使用された。その他、スラリー式、循環流動式等の流動床反応器、がある。

[0003] 特許文献1には、鉄、コバルト、ルテニウムを主要な触媒とし、さらに補助触媒／担体として非ゼオライト系シリコーアルミニウムリン酸塩モレキュラーシーブを含有する触媒組成物を用いることで、炭素数5の炭化水素（以下C5のように記す）から420°F（216℃）までのガソリン相当留分の液状炭化水素の選択性と転化率が高められたとしている。

また、特許文献2では、元々固定床式反応器で用いることを主眼としたルテニウム系触媒にアルカリ金属（実施例はカリウム）を加えたマンガン酸化物担体を用いることで、液相スラリー法に適用し、生成する炭化水素のオレフィン／パラフィン比のオレフィン選択性と転化率を高めた例が記載されている。

[0004] また、F T合成反応において、一酸化炭素に加えて二酸化炭素を原料ガスとした場合、二酸化炭素の割合が多いと、二酸化炭素から炭化水素への転換が起こりにくく、Cベースでの原料転化転嫁率が低下し、一方でメタンの生成が増加することが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表昭61－502897号公報

特許文献2：特開2002-161279号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、二酸化炭素を原料ガスに含めた場合に、その炭素原子を炭化水素に効率よく転換する技術の検討や有力な手段が未だ十分でないという問題がある。

[0007] そこで、本発明は、二酸化炭素を含む原料ガスのF T反応において、二酸化炭素を効率良く炭化水素に転換することができるF T反応触媒を含む製造装置を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記の課題について鋭意検討した結果、F T反応を行う反応装置として、反応容器と、プレート状で表面に凹凸を有する熱交換部を備えるF T合成反応装置を用いることにより、反応温度を適切な範囲に精度よく保つことが可能となるため、F T反応による炭化水素への転化率を高めることができることを見出して、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、以下を特徴とするF T合成反応装置及びF T合成反応方法である。

[0009] 上記課題を解決するための本発明のF T合成反応装置は、反応容器と、プレート状で表面に凹凸を有する熱交換部を備えることを特徴とする。

この特徴によれば、熱移動表面積を高めることが可能となり、反応容器内においてF T反応による発熱を効率的に除熱することで、反応温度を適切な範囲に精度よく保つことが可能となるため、F T反応による炭化水素への転化率を高めることができる。

[0010] また、本発明のF T合成反応装置の一実施態様としては、上記に加えて、F T合成反応時の前記反応容器内の温度が200～270℃であることを特徴とする。

この特徴によれば、F T反応による炭化水素への転化率及び選択性をより高めることができる。

[0011] また、本発明のF T合成反応装置の一実施態様としては、上記に加えて、前記反応容器の容量が1000L以下であることを特徴とする。

この特徴によれば、F T合成反応装置全体をコンパクトなものとすることが可能となり、省スペース化を図ることができる。また、これにより設置場所の自由度が広がり将来のバイオマス化原料等の可能性を考慮すると、原料供給地点とユーザーとの距離を近づけたコンパクトな設備を提供することができる。

[0012] また、本発明のF T合成反応装置の一実施態様としては、反応容器における反応時の内部の圧力が1000kPa以下であることを特徴とする。

この特徴によれば、比較的低圧でF T反応を行うことが可能となるため、反応容器を軽量簡易なものとすることができ。また、これにより、設備の設置場所の自由度が向上する。

[0013] また、本発明のF T合成反応装置の一実施態様としては、反応容器に供給する原料合成ガスにおいて、二酸化炭素を含有することを特徴とする。

この特徴によれば、二酸化炭素を有用に利用することで、近年問題となっているカーボンリサイクルに寄与し環境問題対応の目的にも利用可能である。

[0014] また、本発明のF T合成反応装置の一実施態様としては、イットリウム、セリウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、ホルミウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、及び銅から選択される少なくとも一種を含有する反応触媒を有することを特徴とする。

この特徴によれば、従来の触媒と比較して炭化水素への炭素の転化率を向上することが可能となり、効率的なF T反応を行うことができる。さらに、この特徴によれば、一酸化炭素のみならず二酸化炭素の効率的な炭化水素への転換を達成することができる。

[0015] 上記課題を解決するための本発明のF T合成反応方法は、プレート状で表面に凹凸を有する熱交換器を用いて熱交換を行うことを特徴とする。

この特徴によれば、熱移動表面積を高めることが可能となり、反応容器内においてF T反応による発熱を効率的に除熱することで、反応温度を適切な範囲に精度よく保つことが可能となるため、F T反応による炭化水素への転化率を高めることができる。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、二酸化炭素を含む原料ガスのF T反応において、二酸化炭素を効率良く炭化水素に転換することができるF T反応触媒を含む製造装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明のF T合成反応装置の構成を示す概略説明図である。

[図2]本発明のF T合成反応装置における熱交換部を示す概略説明図である。

[図3]既存のF T合成反応装置を示す概略説明図である。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明は、F T合成反応による液状炭化水素の製造装置における反応時の発熱を精度よくコントロールすることで、効率よくF T反応を行うF T反応装置に関するものである。

以下、図面を参照しつつ、本発明に係るF T合成反応装置及びF T合成反応方法について詳細に説明する。

なお、実施態様に記載するF T合成反应用触媒及びF T合成反応方法については、F T合成反応装置について説明するために例示したに過ぎず、これに限定されるものではない。また、F T合成反応方法については、F T合成反応装置の説明において置き換えるものとする。

[0019] [第1の実施態様]

第1の実施態様のF T反応装置100は、微粉末状のF T反应用触媒10を懸濁させた媒体油14中に原料合成ガス20を吹き込んで反応させ、転換された炭化水素留分30を、生成気体31及び生成液体32として取り出す装置であり、一般的には気泡塔反応容器である。

図1は本発明の第1の実施態様におけるF T反応装置100の構成を示す

概略説明図である。図 1 に示すように、第 1 の実施態様における F T 反応装置は、F T 反应用触媒 1 0、原料合成ガス 2 0 の他、F T 反応装置 1 0 0 の外郭をなす反応容器 4 0、F T 反応における反応温度をコントロールする熱交換部 5 0 を備えている。

以下、各構成について詳細に説明する。

[0020] [触媒]

触媒 1 0 は、原料合成ガス 2 0 と接触することで F T 反応を生じさせるものである。

本実施態様においては、触媒 1 0 は主触媒 1 1、補助触媒 1 2、担体 1 3 からなる微粉末であり、媒体油 1 4 内に懸濁している。

[0021] <主触媒>

主触媒 1 1 は原料合成ガス 2 0 と接触することで F T 反応を生じさせる触媒 1 0 の内、主な成分である。

F T 反応の主触媒としては、コバルト、ルテニウム、鉄から選ばれる一種の金属触媒が用いられる。鉄は安価であるが、触媒活性は相対的に低く、ルテニウムの触媒活性は高いが極めて高価な貴金属である。鉄系触媒による F T 反応の生成物には、ナフサ分が多い特徴があるほか、含酸素化合物が含まれる。このため、軽油、ジェット燃料、灯油などの中間留分を得るためにはコバルトが最も好ましく用いられる。コバルトも比較的高価であり、触媒の寿命や、少量の触媒量で反応性を高める研究等がおこなわれている。

本発明においても、主触媒としては、コバルト、ルテニウム、鉄から選ばれる一種を含む触媒が用いられ、好ましくはコバルトを含む触媒が用いられる。

また、（コバルト等）主触媒の量としては、前記触媒中の主触媒金属の重量基準担持量として、5 重量%以上 2 5 重量%以下であることが好ましい。より好ましくは、7. 5 重量%以上、1 7 重量%以下であり、さらに好ましくは、8 重量%以上 1 5 重量%以下である。担持量多いと反応が進みやすいが、本範囲の上限を超過すると担持量増加に対する F T 反応の活性が飽和す

る傾向があり、コストの面で技術的意義が希薄になる。一方、本範囲の下限未満では、触媒量あたりの活性が低下するため好ましくない。

[0022] <補助触媒>

補助触媒 12 は、主触媒 11 の添加することにより、F T 反応の触媒活性を高める働きを担うものである。

本発明では、主触媒の他に補助触媒として、希土類元素であるイットリウム、セリウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、及びホルミウムからなる群から選ばれる少なくとも一種、アルカリ金属であるナトリウム、カリウム、ルビジウム、及びセシウムからなる群から選ばれる少なくとも一種、アルカリ土類金属であるベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、およびバリウムからなる群から選ばれる少なくとも一種、および銅を含有することを特徴とする。この中では、イットリウム、セリウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、ホルミウムおよび銅が好ましく、イットリウム、セリウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、およびホルミウムがより好ましく、イットリウムが最も好ましい。

上記補助触媒を添加することにより、触媒表面での一酸化炭素及び二酸化炭素の吸着量が増加するほか、反応活性点が増加しているものと考えられる。銅の場合には触媒の（コバルト等）主触媒と銅の間で電荷移動（charge transfer）が起こり、主触媒の酸化数が僅かに下がり（ δ^- ）、CO 及び CO₂ の水素化反応の一種である F T 反応の活性点における反応頻度（TOF（turnover frequency））の向上効果が期待できる。

補助触媒の量としては、（コバルト等）主触媒の重量基準担持量の 1 / 30 から 1 / 3 の補助触媒を含有することが好ましい。さらに好ましくは、1 / 20 以上、1 / 5 以下である。

[0023] <担体>

担体 13 は、主触媒 11 及び補助触媒 12 を担持するものである。

本発明の触媒担体 13 としては、シリカ（SiO₂）、アルミナ（Al₂O₃）

）、ゼオライト（アルミノケイ酸塩）の少なくとも１種を含む担体を用いられる。その中でも、シリカを含むことが好ましい。シリカは化学的に安定であるため、主触媒や補助触媒に対して影響を与えにくい。このため、主触媒や補助触媒の持つ化学特性を充分に発揮させることができる。また、比表面積が大きいので、原料ガス（基質）との接触効率が高く、F T 反応を効率的に進めることができる。

[0024] ＜媒体油＞

媒体油 14 は、気体－液体系の接触反応のために、触媒を懸濁させて反応容器を満たすための液媒体である。例えば、媒体油 14 としては、例えば、液状炭化水素が用いられるが、炭素数 10～20 のパラフィン系液状炭化水素を用いることが好ましい。この中に、後述する微粉末状の触媒を懸濁させる。反応初期に充填した液状炭化水素は、反応の進行とともに、生成物である液状炭化水素に置換されて行く。

[0025] [原料合成ガス]

原料合成ガス 40 は、F T 反応により炭化水素を生成するための原料となるものである。

通常の F T 反応の原料ガスは、水素 (H_2) と一酸化炭素 (CO) から成るが、本発明では原料ガス 4 に二酸化炭素 (CO_2) を含有する。F T 反応の速度は水素分圧に依存するので、ある程度の H_2 分圧が必要であり、本発明の原料ガスの水素の（一酸化炭素＋二酸化炭素）合計に対する分圧比（モル比）は、0.6～2.7 が適当であり、好ましくは 0.8～2.5、より好ましくは 1～2.3 である。

一方、一酸化炭素と二酸化炭素の比率は、その目的により変動させることができ、カーボンリサイクルの目的では二酸化炭素の比率を高くし、炭化水素への転化率を高くするには一酸化炭素の比率を高くする。本発明では、二酸化炭素 100% で一酸化炭素を使用しなくてもよい。両者を併用する場合の二酸化炭素の一酸化炭素に対する比率は、特に制限はないが、一酸化炭素と二酸化炭素の合計量に対する二酸化炭素の割合が 1 体積% 以上である必要

がある。好ましくは１０％以上、より好ましくは３０％以上、さらに好ましくは４０％以上である。

この他の成分として、例えば硫黄分、有機窒素分、リン分などは明らかに有害だが、反応を妨げない限りにおいては、上記主成分以外の物質が混入されていても差し支えない。

[0026] 〔炭化水素留分〕

炭化水素留分３０は、ＦＴ合成反応により生成した広範囲の分布を持つ炭化水素であり、パラフィンはもとよりオレフィン等も含むものである。

[0027] 〔生成気体〕

生成気体３１は、炭化水素留分３０の内、比較的低沸点の低炭素数からなる炭化水素であり、例えば、よりＣ１からＣ４の炭化水素で、具体的には、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブタン、ブテン等である。

[0028] 〔生成液体〕

生成液体３２は、炭化水素分３０の内、比較的高沸点の高炭素数からなる炭化水素であり、例えば、ヘビーナフサ留分（粗ガソリン）、灯油、軽油等の中間留分である。

[0029] 〔反応容器〕

反応容器４０は、気体－液体系の接触反応に用いるための耐圧容器であって、内部に触媒１０が懸濁した媒体油１４を満たし、下部から原料合成ガス２０を吹き込み、気－液界面で反応を進行させることを目的とするものである。また、本発明においては、液体として微粉末の触媒１０が懸濁した液状炭化水素の媒体油１４を用い、反応器の底部から原料合成ガス２０を微細な泡状にして吹き込んで通気することで反応を進行させるものである。

[0030] また、反応容器４０は、反応容器４０内にＦＴ反応における反応温度をコントロールする熱交換部５０、原料合成ガス２０を導入する原料合成ガス供給管Ｌ１、ＦＴ反応により生成された気体を反応容器４０外へ取り出す生成気体取出管Ｌ２、ＦＴ反応により生成された液体を反応容器４０外へ取り出

す生成液体取出管L 3を備えている。

[0031] 反応容器40の形状、容量、材質については特に制限はない。

F T反応の連鎖成長には圧力依存性があり、本発明においては、反応は常圧から1000kPaの条件下で行われるが、好ましくは100kPa以上900kPa以下、さらに好ましくは200kPa以上800kPa以下であり、400kPa以上800kPa以下がより好ましい。

また、反応容器40の容量は、1000L以下であることが好ましい。反応容器40の容量が1000L以下であることにより、F T合成反応装置100全体をコンパクトなものとすることが可能となり、省スペース化を図ることができる。また、これにより設置場所の自由度が広がり将来のバイオマス化原料等の可能性を考慮すると、原料供給地点とユーザーとの距離を近づけたコンパクトな設備を提供することができる。

また、反応容器40の底部に、原料合成ガス20を微小な気泡にするガス分散器41を設置してもよい。これにより触媒10と原料合成ガス20との接触面積を増やすことが可能となるため。より効率よくF T反応を行うことができる。

[0032] <原料合成ガス供給管>

原料合成ガス供給管L 1は、反応容器40内に原料合成ガス20を供給するラインである。原料合成ガス供給管L 1は、反応容器40内に原料合成ガス20供給することができればどのようなものであってもよい。好ましくは、図1に示すように反応容器40の底部において、反応容器40と連通するように設けられるのがよい。これによれば、触媒10が懸濁した媒体油14よりも、比重の軽い原料合成ガス20を原料合成ガス気泡21として反応容器40内を上昇させることができる。そのため、触媒10が懸濁した媒体油14に対して広範囲に原料合成ガス20を接触させることができるため、効率のよいF T反応を行うことが可能となる。

[0033] <生成気体取出管>

生成気体取出管L 2は、反応容器40内から、後述するF T反応によって

生成された生成気体を取り出すためのラインである。生成気体取出管L 2は、反応容器40内部と連通しており、F T反応により生成された生成物の内、F T反応により生成した炭化水素の内、軽質ガス又は揮発油留分等の気体分を反応容器40内から取り出すものである。生成気体取出管L 2は、生成気体を取り出すことができればどのようなものであってもよい。好ましくは、図1に示すように反応容器40の上部において、反応容器40と連通するように設けられるのがよい。これによれば、比較的沸点の低い生成気体を、効率よく反応容器40外へ取り出すことが可能となる。

また、取り出された生成気体は、適宜分離・精製される。

[0034] <生成液体取出管>

生成液体取出管L 3は、反応容器40内から、後述するF T反応によって生成された生成液体を取り出すためのラインである。生成液体取出管L 3は、反応容器40内部と連通しており、F T反応により生成された生成物の内、F T反応により生成した連鎖炭素数の多い軽灯油分又はワックス分等の液体分を反応容器40内から取り出すものである。生成液体取出管L 3は、生成液体を取り出すことができればどのようなものであってもよい。好ましくは、図1に示すように反応容器40の中程において、反応容器40と連通するように設けられるのがよい。これによれば、比較的沸点の高い生成液体を、効率よく反応容器40外へ取り出すことが可能となる。また、生成液体は適宜分留・精製される。

[0035] [熱交換部]

熱交換部50は反応容器40内の温度を所定の範囲に保つことを目的とするものである。

また、熱交換部50は、凹部52を備えることにより凹凸形状を有する複数の熱交換板51を多数ち密に重ね合わせて構成されている。また、熱交換部50は、熱交換部50に冷却用媒体を導入する冷却媒体導入管L 4、熱交換部50より加熱蒸気を導出する加熱蒸気導出管L 5を備えている。

[0036] F T反応は発熱反応であるため、熱交換能に優れた熱交換部を反応容器内

に設置する必要がある。

ここで、図3に示すように既存のF T反応装置200は、熱交換部60として管状又はコイル状の冷却管を用いている。ここで、反応器下部から導入された熱交換媒体は、熱交換部60の冷却管の中を通水し、上部から加熱蒸気となって系外に出るものである。しかし、熱交換部60として複数の冷却管を収束したものを用いているため、管の間にスラッジが固着し所定の性能を発揮できないという問題がある。また、スケーリング等のメンテナンスに多大な労力を要する。

これに対して、図1に示すように、本実施態様のF T反応装置100では、熱交換部50を板状の熱交換板51とすることにより、熱交換部として複数の冷却管を収束したものをを用いる既存のF T反応装置200と比べてスラッジが固着しにくい。また、熱交換部の構造がシンプルなため、清掃などのメンテナンスも容易である。

[0037] また、図2に示すように、本発明における熱交換部50は、表面に凹部52を備えることにより凹凸形状を有する熱交換板51を複数備えることを特徴とする。これによれば、熱移動表面積を高めることが可能となり、反応容器40内の触媒10を用いた反応温度を所定の範囲に保つことができる。

[0038] [反応温度]

F T反応は一般に150℃から300℃程度の範囲の温度で行われる。

ここで、触媒10の反応温度は200℃未満では、F T反応におけるCO, CO₂の転化率が低下する傾向があり、また270℃以上では生成物の分布が軽質化し、中間留分の収率が低下するおそれがある。

そこで、本発明の触媒10の反応温度を200℃から270℃の範囲とすることで、二酸化炭素を効率良く液状炭化水素に転換することができる。

より好ましくは、触媒10の反応温度を220℃から250℃の範囲とすることである。反応温度をこの範囲に保つことで、触媒10の能力を最大に高めることが可能となり二酸化炭素をより効率良く液状炭化水素に転換することができる。本発明の触媒10において、反応温度がこの範囲未満では、

生成物中のワックス分などが多くなり、ワックス分を取り除く（d e - w a x i n g）工程が必要になるなどプロセス構成が複雑になるなどため好ましくない。逆にこの範囲を超過した場合には、L P Gやメタンなどのガス留分が多くなる傾向が考えられる。このため、未反応原料ガス（合成ガスおよび二酸化炭素）中にL P Gやメタンなどのガスが多くなると未反応原料ガスの分圧低下が著しくなる可能性があるため好ましくない。

[0039] [熱交換媒体導入管]

熱交換媒体導入管L 4は、熱交換部5 0に熱交換媒体を導入するものである。ここで、熱交換媒体とは、効率の良いF T反応を行うため、反応容器4 0内の温度を所定の範囲に収める目的で、導入される気体又は液体による媒体である。

例えば、F T反応装置1 0 0が停止状態から稼働状態へと始動させる場合、反応容器4 0内の温度をF T反応を起こすために必要な温度まで上昇させる必要がある。この場合、熱交換媒体として、熱交換媒体導入管L 4より加熱蒸気等の高温の媒体を導入し、F T反応に必要な温度まで、反応容器4 0内の温度を上昇される。対して、F T反応により反応容器内の温度が、効率のよいF T反応に必要な温度を超える場合には、熱交換媒体導入管L 4より冷却水等の低温の媒体を導入し、効率よくF T反応が行える温度まで、反応容器4 0内の温度を下げる。

[0040] [熱交換媒体導出管]

熱交換媒体導出管L 5は、反応容器4 0内部から熱交換部5 0に導入された熱交換媒体を熱交換部5 0の外へ取り出すものである。ここで、取り出される熱交換媒体は、再度冷却又は加熱されて、熱交換媒体導入管L 4より再び熱交換部5 0へ導入するものとしてもよい。

[0041] [F T反応装置1 0 0の動作]

本実施態様におけるF T反応装置1 0 0の動作について説明する。

まず、反応容器4 0内に触媒1 0が懸濁した媒体油1 4を満たす。そして、原料合成ガス導入管L 1から、原料合成ガス2 0を反応容器4 0内に導入

する。ここで、原料合成ガス20は、ガス分散器41によって微小な気泡に分散され、原料合成ガス気泡21として反応容器40内に満たされた触媒10が懸濁した媒体油14の中に満遍なく広がり、反応容器40内を上昇する。

次に、熱交換媒体導入管L4から、加熱蒸気等の高温の熱交換媒体を熱交換部50へ導入する。それにより、凹部52を備えることにより凹凸形状を有することにより、熱移動表面積を高められた複数の熱交換板51が触媒10が懸濁している媒体油14を効率よく加熱し、反応容器40内の温度をFT反応に必要な温度まで上昇させることができる。

[0042] そして、FT反応が生じることで、生成気体と生成液体が生成される。ここで、生成気体は反応容器40上部から生成気体取出管L2より反応容器40外に随時取り出され、生成液体が反応容器40中部から生成液体取出管L3より反応容器40外に随時取り出される。

[0043] 次にFT反応が進むことで、反応容器40内の温度が飛躍的に上昇する。この時、最適なFT反応に必要な温度範囲を超えてしまうのを防ぐため、熱交換媒体導入管L4より冷却水などの低温の熱交換媒体を熱交換部50へ導入する。これにより、凹部52を備えることにより凹凸形状を有することで、熱移動表面積を高められた複数の熱交換板51が触媒10が懸濁している媒体油14を効率よく冷却し、反応容器40内の温度をFT反応に必要な温度まで低下させることができる。そして、熱交換部50内で加熱された冷却水等の熱交換媒体は、熱交換媒体導出管L5により反応容器40外へ導出される。

[0044] なお、上述した実施態様はFT反応装置及びFT反応方法の一例を示すものである。本発明に係るFT反応装置及びFT反応方法は、上述した実施態様に限られるものではなく、請求項に記載した要旨を変更しない範囲で、上述した実施態様に係るFT反応装置及びFT反応方法を変形してもよい。

[0045] 例えば、熱交換媒体導出管L5より導出された加熱又は冷却された冷却水等の熱交換媒体を、別のFT反応装置100の加熱又は冷却のために用いる

ことが挙げられる。

これによれば、複数のF T反応装置100を省エネルギーで運転することが可能となる。

産業上の利用可能性

[0046] 本発明のF T合成反応装置及びF T合成反応方法は、二酸化炭素を含めた原料ガスから炭化水素混合物を生成することに利用することができる。

符号の説明

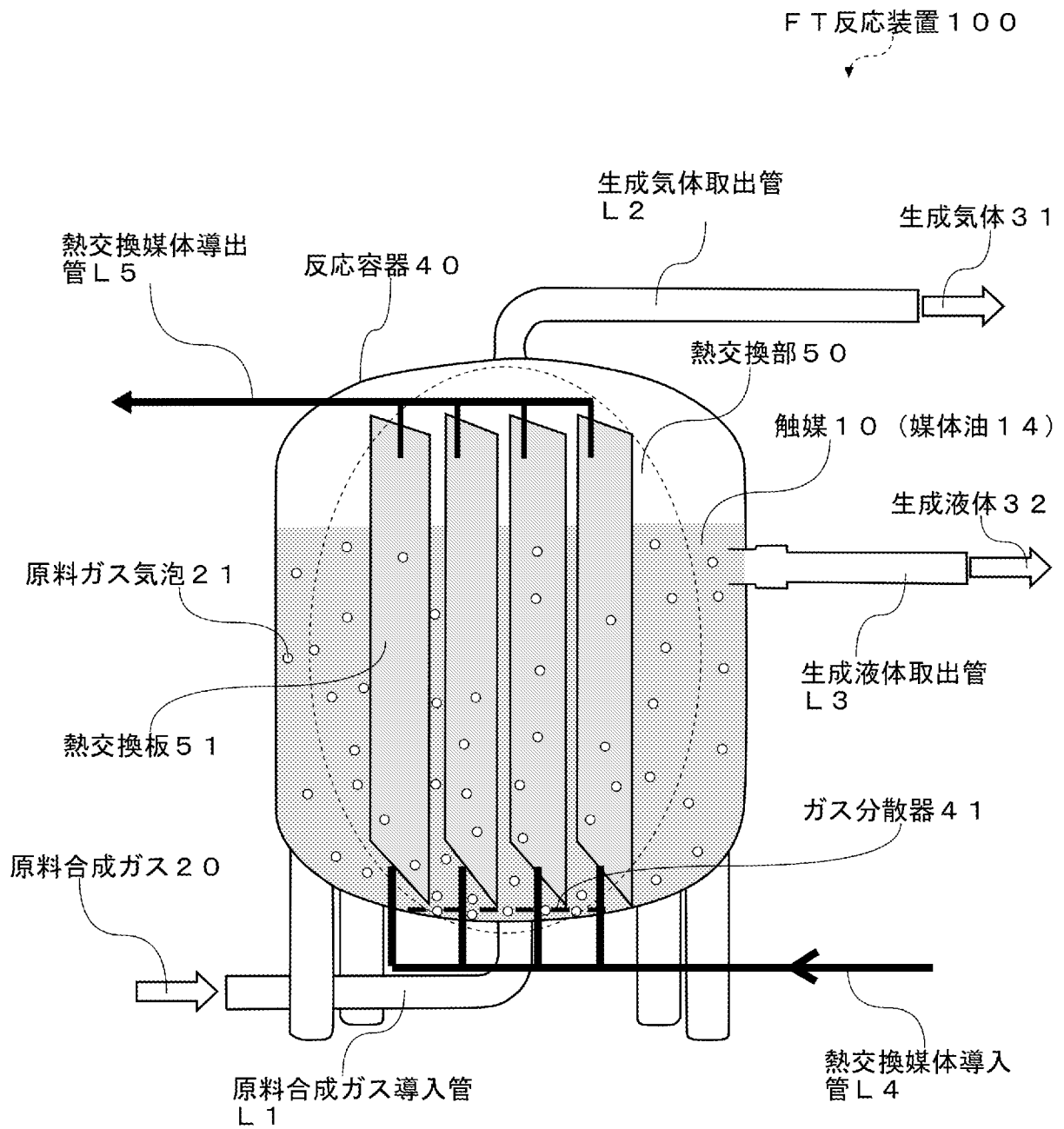
[0047] 10 触媒、11 主触媒、12 補助触媒、13 担体、14 媒体油、
20 原料合成ガス、21 原料合成ガス気泡、30 炭化水素留分、31
生成気体、32 生成液体、40 反応容器、41 ガス分散器、50、
60 熱交換部、51 熱交換板、52 凹部、L1 原料合成ガス導入管
、L2 生成気体取出管、L3 生成液体取出管、L4 熱交換媒体導入管
、L5 熱交換媒体導出管、100、200 F T反応装置

請求の範囲

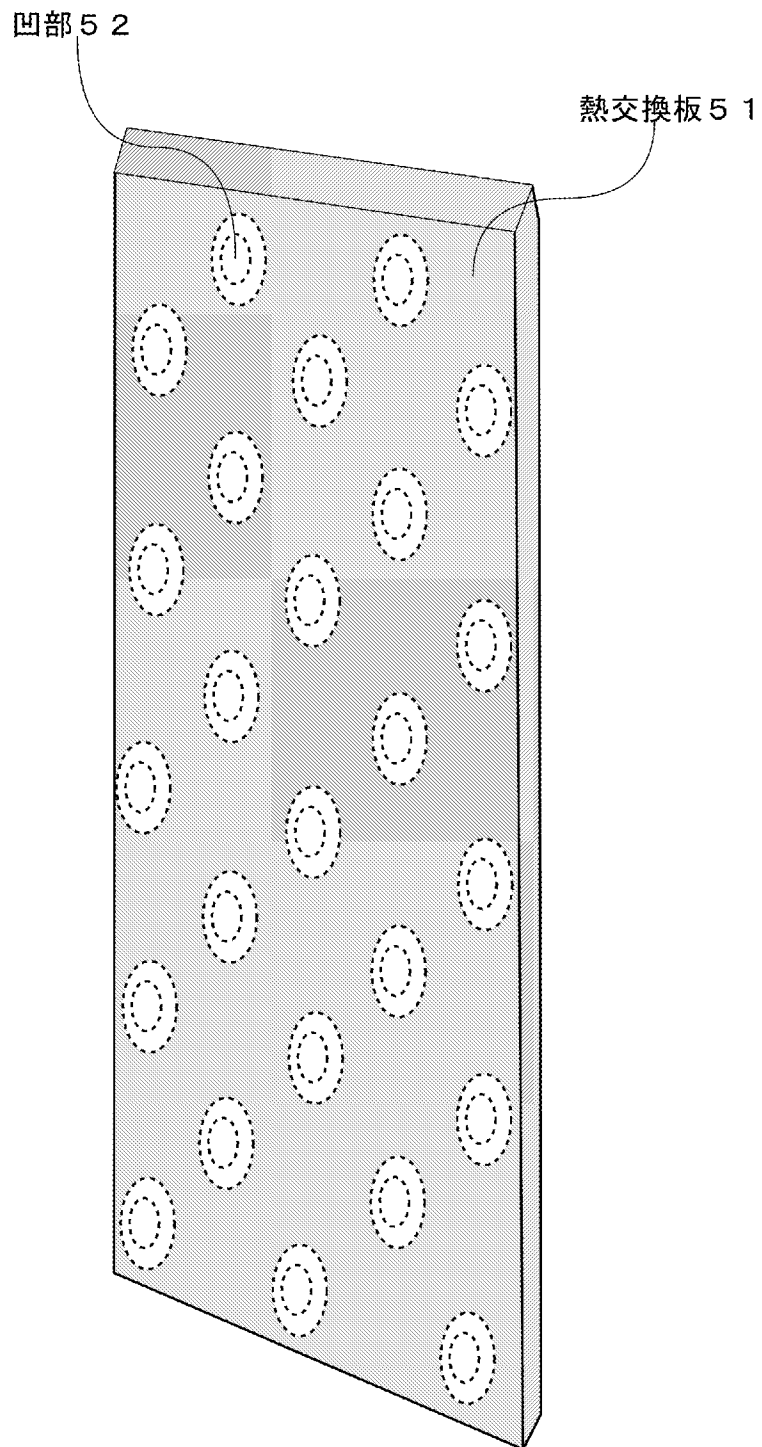
- [請求項1] 反応容器と、プレート状で表面に凹凸を有する熱交換部を備えることを特徴とする、フィッシャー・トロプシュ合成反応装置。
- [請求項2] フィッシャー・トロプシュ合成反応時の前記反応容器内の温度が200～270℃であることを特徴とする、請求項1に記載のフィッシャー・トロプシュ合成反応装置。
- [請求項3] 前記反応容器の容量が1000L以下であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のフィッシャー・トロプシュ反応装置。
- [請求項4] 前記反応容器における反応時の内部の圧力が1000kPa以下であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載のフィッシャー・トロプシュ合成反応装置。
- [請求項5] 前記反応容器に供給する原料合成ガスにおいて、二酸化炭素を含有することを特徴とする、請求項1または2のいずれかに記載のフィッシャー・トロプシュ合成反応装置。
- [請求項6] 前記反応容器内に、イットリウム、セリウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、及びホルミウムからなる群から選択される少なくとも一種を含有する反応触媒を有することを特徴とする、請求項1～5に記載のフィッシャー・トロプシュ合成反応装置。
- [請求項7] 前記反応容器内に、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、及びセシウムからなる群から選択される少なくとも一種を含有する反応触媒を有することを特徴とする、請求項1～5に記載のフィッシャー・トロプシュ合成反応装置。
- [請求項8] 前記反応容器内に、銅を含有する反応触媒を有することを特徴とする、請求項1～5に記載のフィッシャー・トロプシュ合成反応装置。
- [請求項9] 前記反応容器内に、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、及びバリウムからなる群から選択される少なくとも一種を含有する反応触媒を有することを特徴とする、請求項1～5に記載のフィッシャー・トロプシュ合成反応装置。

[請求項10] プレート状で表面に凹凸を有する熱交換器を用いて熱交換を行うことを特徴とする、フィッシャー・トロプシュ反応方法。

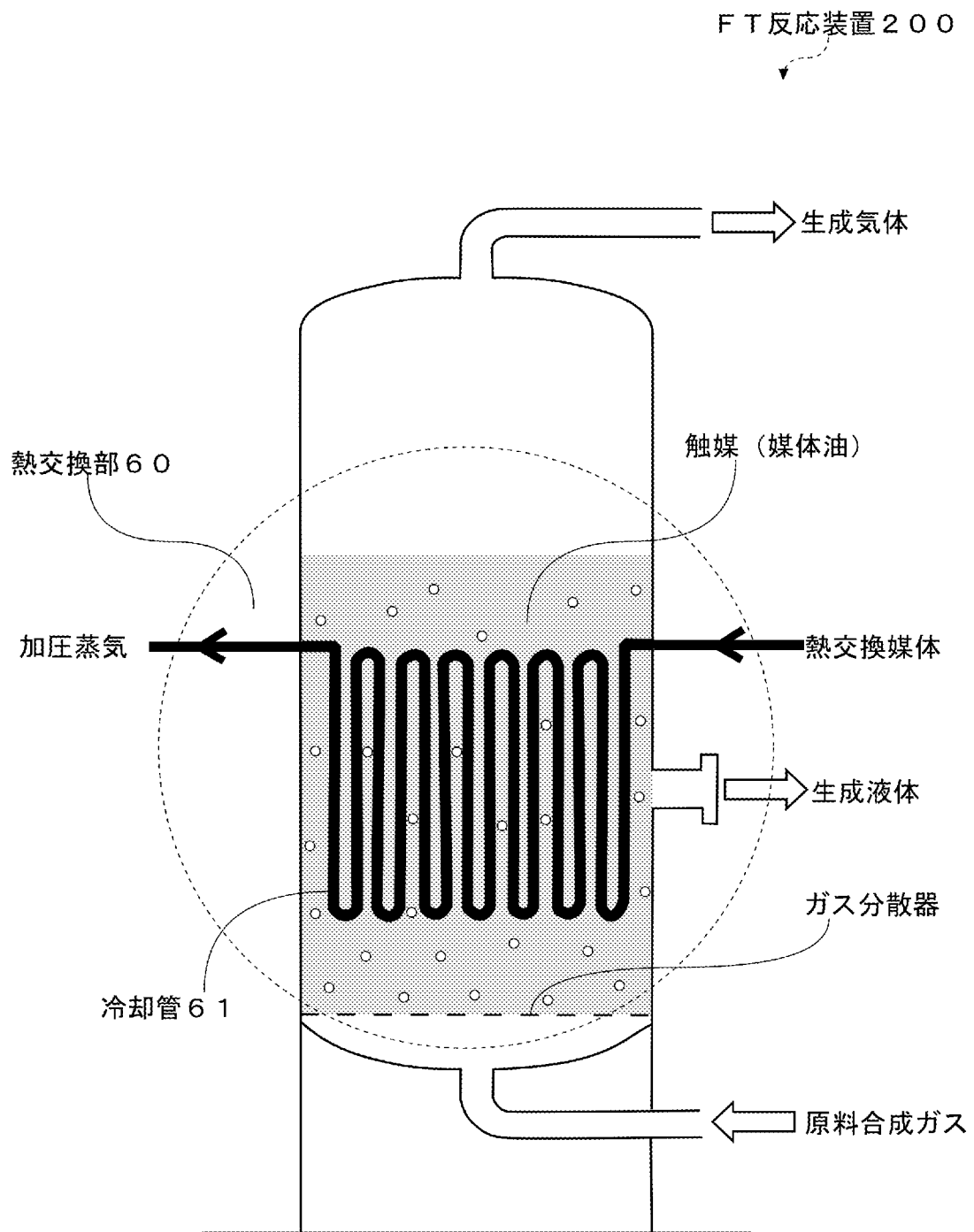
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/041691

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 1/02(2006.01)i; **B01J 23/83**(2006.01)i; **C07B 61/00**(2006.01)i; **C07C 1/04**(2006.01)i; **C07C 9/02**(2006.01)i;
C10G 2/00(2006.01)i
 FI: C07C1/02; B01J23/83 M; C07B61/00 300; C07C1/04; C07C9/02; C10G2/00

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)

C07C1/02; B01J23/83; C07B61/00; C07C1/04; C07C9/02; C10G2/00

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 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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.
Y	JP 2008-500253 A (CHEVRON U.S.A. INC.) 10 January 2008 (2008-01-10) claims, paragraphs [0077]-[0080]	1-10
Y	JP 2014-518924 A (PRAXAIR TECHNOLOGY, INC.) 07 August 2014 (2014-08-07) paragraphs [0026], [0028]-[0029]	1-10
Y	JP 2009-13180 A (MITSUBISHI CHEMICAL ENGINEERING CORP.) 22 January 2009 (2009-01-22) paragraphs [0005]-[0006], [0026]	1-10
Y	JP 08-169851 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 02 July 1996 (1996-07-02) paragraphs [0028]-[0030]	1-10



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
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “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

23 January 2024

Date of mailing of the international search report

06 February 2024

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/JP2023/041691

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2008-500253	A	10 January 2008	US 2005/0197410 A1 claims, paragraphs [0088]- [0091] WO 2005/113475 A2	
JP	2014-518924	A	07 August 2014	US 2012/0291351 A1 paragraphs [0031], [0033], [0034] WO 2012/158536 A1 KR 10-2014-0043751 A CN 103857772 A	
JP	2009-13180	A	22 January 2009	(Family: none)	
JP	08-169851	A	02 July 1996	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 1/02(2006.01)i; B01J 23/83(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07C 1/04(2006.01)i; C07C 9/02(2006.01)i; C10G 2/00(2006.01)i FI: C07C1/02; B01J23/83 M; C07B61/00 300; C07C1/04; C07C9/02; C10G2/00		
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）） C07C1/02; B01J23/83; C07B61/00; C07C1/04; C07C9/02; C10G2/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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、調査に使用した用語） 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
Y	JP 2008-500253 A (シェブロン ユー. エス. エー. インコーポレイテッド) 10.01.2008 (2008 - 01 - 10) [特許請求の範囲]、段落[0077]-[0080]	1-10
Y	JP 2014-518924 A (プラクスエア・テクノロジー・インコーポレイテッド) 07.08.2014 (2014 - 08 - 07) 段落[0026]、[0028]-[0029]	1-10
Y	JP 2009-13180 A (三菱化学エンジニアリング株式会社) 22.01.2009 (2009 - 01 - 22) 段落[0005]-[0006]、[0026]	1-10
Y	JP 08-169851 A (ダイキン工業株式会社) 02.07.1996 (1996 - 07 - 02) 段落[0028]-[0030]	1-10
☐ 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 23.01.2024	国際調査報告の発送日 06.02.2024	
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） 池上 佳菜子 4H 1151 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	

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/JP2023/041691

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2008-500253	A	10.01.2008	US 2005/0197410 A1 claims, paragraphs[0088]- [0091] WO 2005/113475 A2	
JP	2014-518924	A	07.08.2014	US 2012/0291351 A1 paragraphs[0031], [0033]- [0034] WO 2012/158536 A1 KR 10-2014-0043751 A CN 103857772 A	
JP	2009-13180	A	22.01.2009	(ファミリーなし)	
JP	08-169851	A	02.07.1996	(ファミリーなし)	