

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02007/114274

発行日 平成21年8月13日 (2009. 8. 13)

(43) 国際公開日 平成19年10月11日 (2007. 10. 11)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)	
C 1 O G	65/12	(2006. 01)	C 1 O G 65/12	4 G 1 4 0
C 1 O G	2/00	(2006. 01)	C 1 O G 2/00	4 H O 2 9
C 1 O G	47/00	(2006. 01)	C 1 O G 47/00	
C 1 O G	45/32	(2006. 01)	C 1 O G 45/32	
C O 1 B	3/38	(2006. 01)	C O 1 B 3/38	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

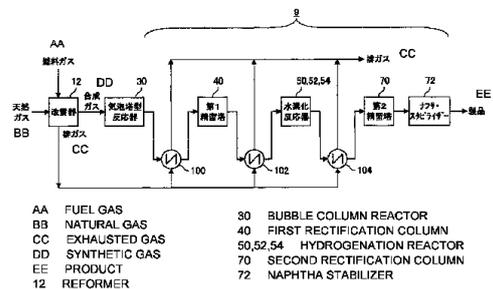
出願番号	特願2008-508620 (P2008-508620)	(71) 出願人	306022513 新日鉄エンジニアリング株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番3号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2007/056918	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(22) 国際出願日	平成19年3月29日 (2007. 3. 29)	(74) 代理人	100108578 弁理士 高橋 詔男
(31) 優先権主張番号	特願2006-95516 (P2006-95516)	(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄
(32) 優先日	平成18年3月30日 (2006. 3. 30)	(74) 代理人	100129403 弁理士 増井 裕士
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	大西 康博 日本国東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新日鉄エンジニアリング株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体燃料合成システム

(57) 【要約】

この液体燃料合成システム1は、炭化水素原料を改質して一酸化炭素ガスと水素ガスとを主成分とする合成ガスを生成する改質器12と、合成ガスに含まれる一酸化炭素ガス及び水素ガスから液体炭化水素を合成する気泡塔型反応器30と、気泡塔型反応器30で合成された液体炭化水素に対して所定の精製処理を行う精製処理装置9と、精製処理装置9に導入される液体炭化水素を、改質器12から排出されるガスを熱源として加熱する熱交換器100とを備える。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

炭化水素原料を改質して一酸化炭素ガスと水素ガスとを主成分とする合成ガスを生成する改質器と；

前記合成ガスに含まれる一酸化炭素ガス及び水素ガスから液体炭化水素を合成する反応器と；

前記反応器で合成された液体炭化水素に対して所定の精製処理を行う精製処理装置と；

前記精製処理装置に導入される液体炭化水素を、前記改質器から排出されるガスを熱源として加熱する加熱手段と；を備える液体燃料合成システム。

【請求項 2】

前記精製処理装置は、前記液体炭化水素を沸点の相違する複数種類の液体燃料に分留する精留塔、または前記液体炭化水素を水素化する水素化反応器のうちの少なくともいずれかである請求項 1 に記載の液体燃料合成システム。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、液体燃料合成システムに関する。

10

本願は、2006年3月30日に出願された日本国特許出願第2006-95516号について優先権を主張し、その内容をここに援用する。

20

【背景技術】**【0002】**

近年、天然ガスから液体燃料を合成するための方法の一つとして、天然ガスを改質して一酸化炭素ガス(CO)と水素ガス(H₂)を主成分とする合成ガスを生成し、この合成ガスを原料ガスとしてフィッシャー・トロプシュ合成反応(以下、「FT合成反応」という。)により液体炭化水素を合成し、さらにこの液体炭化水素を水素化・精製することで、ナフサ(粗ガソリン)、灯油、軽油、ワックス等の液体燃料製品を製造するGTL(Gas To Liquid: 液体燃料合成)技術が開発されている。

【0003】

このようなGTL技術を用いた液体燃料合成システムでは、FT合成反応により生成された油状の中間生成物を、液体燃料合成システムの下流側の精留塔に導入される前に、所定の温度(例えば、約320)まで加熱する必要がある。

30

また、この精留塔によって、沸点ごとに分離された上記の中間生成物は、さらに水素化反応器で水素化・精製された後に製品となるが、この水素化反応器に導入される前にも、所定の温度範囲(例えば、100~400)まで、分離された中間生成物を加熱する必要がある。

【0004】

従来はGTL技術を用いた液体燃料合成システムでは、上記のような温度範囲まで加熱を行うために、熱媒油を加熱媒体として用いている。

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】**【0005】**

しかしながら、熱媒油を加熱媒体として用いるためには、液体燃料合成システム中に、熱媒油を貯蔵しておくための装置や、熱媒油を加熱するための装置等を設置する必要がある。また、液体燃料合成システム全体の熱利用効率が向上しない。

【0006】

本発明は、このような問題に鑑みてなされたものであり、液体燃料合成システム全体の熱効率を向上させることが可能な液体燃料合成システム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】**【0007】**

50

本発明の液体燃料合成システムは、炭化水素原料を改質して一酸化炭素ガスと水素ガスとを主成分とする合成ガスを生成する改質器と；前記合成ガスに含まれる一酸化炭素ガス及び水素ガスから液体炭化水素を合成する反応器と；前記反応器で合成された液体炭化水素に対して所定の精製処理を行う精製処理装置と；前記精製処理装置に導入される液体炭化水素を、前記改質器から排出されるガスを熱源として加熱する加熱手段と；を備える。

【0008】

本発明の液体燃料合成システムによれば、改質器は炭化水素原料を改質して一酸化炭素ガスと水素ガスとを主成分とする合成ガスを生成し、反応器は合成ガスを原料として液体燃料を合成し、精製処理装置は上記の複数種類の液体燃料の混合物に対して所定の精製処理を行い、加熱手段は、上記の精製処理装置に導入される液体燃料を加熱する。改質器から排出される高温のガスが加熱手段に供給されることにより、この高温のガスを加熱媒体として直接利用することができる。その結果、液体燃料合成システム全体の熱効率を向上させることが可能となる。

10

【0009】

本発明の液体燃料合成システムにおいて、前記精製処理装置は、前記液体炭化水素を沸点の相違する複数種類の液体燃料に分留する精留塔、または前記液体炭化水素を水素化する水素化反応器のうちの少なくともいずれかであってもよい。

【0010】

なお、上記の加熱手段は、例えば、ガス - 液体間で熱交換を行うことが可能な熱交換器であってもよい。

20

また、上記の反応器で合成される液体燃料は、沸点の異なる複数種類の液体燃料の混合物であってもよい。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、改質器から排出されるガスを熱源とすることで、液体燃料合成システム全体の熱効率を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、本発明の実施形態にかかる液体燃料合成システムの全体構成を示す概略図である。

30

【図2】図2は、本発明の実施形態にかかる液体燃料合成システムの加熱手段を示すブロック図である。

【符号の説明】

【0013】

1 ... 液体燃料合成システム、3 ... 合成ガス生成ユニット、5 ... FT合成ユニット、7 ... 製品精製ユニット、9 ... 精製処理装置、10 ... 脱硫反応器、12 ... 改質器、14 ... 排熱ボイラー、16, 18 ... 気液分離器、20 ... 脱炭酸装置、22 ... 吸収塔、24 ... 再生塔、26 ... 水素分離装置、30 ... 気泡塔型反応器、32 ... 伝熱管、34, 38 ... 気液分離器、36 ... 分離器、40 ... 第1精留塔、50 ... WAX分水素化分解反応器、52 ... 灯油・軽油留分水素化精製反応器、54 ... ナフサ留分水素化精製反応器、56, 58, 60 ... 気液分離器、70 ... 第2精留塔、72 ... ナフサ・スタビライザー、100, 102, 104 ... 熱交換器

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

【0015】

まず、図1を参照して、本発明の実施形態にかかるGTL (Gas To Liquid) プロセスを実行する液体燃料合成システム1の全体構成及び動作について説明する。図1は、本実

50

施形態にかかる液体燃料合成システム 1 の全体構成を示す概略図である。

【 0 0 1 6 】

図 1 に示すように、本実施形態にかかる液体燃料合成システム 1 は、天然ガス等の炭化水素原料を液体燃料に転換する G T L プロセスを実行するプラント設備である。この液体燃料合成システム 1 は、合成ガス生成ユニット 3 と、F T 合成ユニット 5 と、製品精製ユニット 7 とから構成される。合成ガス生成ユニット 3 は、炭化水素原料である天然ガスを改質して一酸化炭素ガスと水素ガスを含む合成ガスを生成する。F T 合成ユニット 5 は、当該合成ガスからフィッシャー・トロプシュ合成反応（以下、「F T 合成反応」という。）により液体炭化水素を生成する。製品精製ユニット 7 は、この F T 合成反応により生成された液体炭化水素を水素化・精製して液体燃料製品（ナフサ、灯油、軽油、ワックス等）を製造する。以下、これら各ユニットの構成要素について説明する。

10

【 0 0 1 7 】

まず、合成ガス生成ユニット 3 について説明する。合成ガス生成ユニット 3 は、例えば、脱硫反応器 1 0 と、改質器 1 2 と、排熱ボイラー 1 4 と、気液分離器 1 6 および 1 8 と、脱炭酸装置 2 0 と、水素分離装置 2 6 とを主に備える。脱硫反応器 1 0 は、水添脱硫装置等で構成されて原料である天然ガスから硫黄成分を除去する。改質器 1 2 は、脱硫反応器 1 0 から供給された天然ガスを改質して、一酸化炭素ガス（C O）と水素ガス（H₂）とを主成分として含む合成ガスを生成する。排熱ボイラー 1 4 は、改質器 1 2 にて生成した合成ガスの排熱を回収して高圧スチームを発生する。気液分離器 1 6 は、排熱ボイラー 1 4 において合成ガスとの熱交換により加熱された水を気体（高圧スチーム）と液体とに分離する。気液分離器 1 8 は、排熱ボイラー 1 4 にて冷却された合成ガスから凝縮分を除去し気体分を脱炭酸装置 2 0 に供給する。脱炭酸装置 2 0 は、気液分離器 1 8 から供給された合成ガスから吸収液を用いて炭酸ガスを除去する吸収塔 2 2 と、当該炭酸ガスを含む吸収液から炭酸ガスをストリップング処理して放出させ再生する再生塔 2 4 とを有する。水素分離装置 2 6 は、脱炭酸装置 2 0 により炭酸ガスが分離された合成ガスから、当該合成ガスに含まれる水素ガスの一部を分離する。

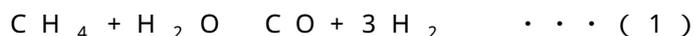
20

【 0 0 1 8 】

このうち、改質器 1 2 は、例えば、下記の化学反応式（1）、（2）で表される水蒸気・炭酸ガス改質法により、二酸化炭素と水蒸気とを用いて天然ガスを改質して、一酸化炭素ガスと水素ガスとを主成分とする高温の合成ガスを生成する。なお、この改質器 1 2 における改質法は、上記水蒸気・炭酸ガス改質法の例に限定されず、例えば、水蒸気改質法、酸素を用いた部分酸化改質法（P O X）、部分酸化改質法と水蒸気改質法の組合せである自己熱改質法（A T R）、炭酸ガス改質法などを利用することもできる。

30

【 0 0 1 9 】



【 0 0 2 0 】

また、水素分離装置 2 6 は、脱炭酸装置 2 0 または気液分離器 1 8 と気泡塔型反応器 3 0 とを接続する主配管から分岐した分岐ライン上に設けられる。この水素分離装置 2 6 は、例えば、圧力差を利用して水素の吸着と脱着を行う水素 P S A（Pressure Swing Adsorption：圧力変動吸着）装置などで構成できる。この水素 P S A 装置は、並列配置された複数の吸着塔（図示せず。）内に吸着剤（ゼオライト系吸着剤、活性炭、アルミナ、シリカゲル等）を有しており、各吸着塔で加圧、吸着、脱着（減圧）、バージの各工程を順番に繰り返すことで、水素ガスの純度を高く（例えば 99.999% 程度）し、連続して反応器へ供給することができる。

40

【 0 0 2 1 】

なお、水素分離装置 2 6 における水素ガス分離方法としては、上記水素 P S A 装置のような圧力変動吸着法の例に限定されず、例えば、水素吸蔵合金吸着法、膜分離法、或いはこれらの組合せなどであってもよい。

【 0 0 2 2 】

50

水素吸蔵合金法は、例えば、冷却/加熱されることで水素を吸着/放出する性質を有する水素吸蔵合金（TiFe、LaNi₅、TiFe_{0.7-0.9}、Mn_{0.3-0.1}、またはTiMn_{1.5}など）を用いて、水素ガスを分離する手法である。水素吸蔵合金が収容された複数の吸着塔を設け、各吸着塔において、水素吸蔵合金の冷却による水素の吸着と、水素吸蔵合金の加熱による水素の放出とを交互に繰り返すことで、合成ガス内の水素ガスを分離・回収することができる。

【0023】

また、膜分離法は、芳香族ポリイミド等の高分子素材の膜を用いて、混合ガス中から膜透過性に優れた水素ガスを分離する手法である。この膜分離法は、相変化を伴わないため、運転に必要なエネルギーが小さくて済み、ランニングコストが安い。また、膜分離装置の構造が単純でコンパクトなため、設備コストが低く設備の所要面積も小さくて済む。さらに、分離膜には駆動装置がなく、安定運転範囲が広いと、保守管理が容易であるという利点がある。

10

【0024】

次に、FT合成ユニット5について説明する。FT合成ユニット5は、例えば、気泡塔型反応器30と、気液分離器34と、分離器36と、気液分離器38と、第1精留塔40とを主に備える。気泡塔型反応器30は、上記合成ガス生成ユニット3で生成された合成ガス、即ち、一酸化炭素ガスと水素ガスをFT合成反応させて液体炭化水素を生成する。気液分離器34は、気泡塔型反応器30内に配設された伝熱管32内を流通して加熱された水を、水蒸気（中圧スチーム）と液体とに分離する。分離器36は、気泡塔型反応器30の中央部に接続され、触媒と液体炭化水素生成物を分離処理する。気液分離器38は、気泡塔型反応器30の上部に接続され、未反応合成ガス及び気体炭化水素生成物を冷却処理する。第1精留塔40は、気泡塔型反応器30から分離器36、気液分離器38を介して供給された液体炭化水素を蒸留し、沸点に応じて各製品留分に分離・精製する。

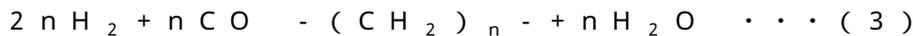
20

【0025】

このうち、気泡塔型反応器30は、合成ガスを液体炭化水素に合成する反応器の一例であり、FT合成反応により合成ガスから液体炭化水素を合成するFT合成用反応器として機能する。この気泡塔型反応器30は、例えば、塔型の容器内部に触媒と媒体油とからなるスラリーが貯留された気泡塔型スラリー床式反応器で構成される。この気泡塔型反応器30は、FT合成反応により合成ガスから液体炭化水素を生成する。詳細には、この気泡塔型反応器30では、原料ガスである合成ガスは、気泡塔型反応器30の底部の分散板から気泡となって供給され、触媒と媒体油からなるスラリー内を通過し、懸濁状態の中で下記化学反応式(3)に示すように水素ガスと一酸化炭素ガスとが合成反応を起こす。

30

【0026】



【0027】

このFT合成反応は発熱反応であるため、気泡塔型反応器30は内部に伝熱管32が配設された熱交換器型になっており、冷媒として、例えば水（BFW: Boiler Feed Water）を供給し、上記FT合成反応の反応熱を、スラリーと水との熱交換により中圧スチームとして回収できるようになっている。

40

【0028】

最後に、製品精製ユニット7について説明する。製品精製ユニット7は、例えば、WAX分水素化分解反応器50と、灯油・軽油留分水素化精製反応器52と、ナフサ留分水素化精製反応器54と、気液分離器56, 58, 60と、第2精留塔70と、ナフサ・スタビライザー72とを備える。WAX分水素化分解反応器50は、第1精留塔40の下部に接続されている。灯油・軽油留分水素化精製反応器52は、第1精留塔40の中央部に接続されている。ナフサ留分水素化精製反応器54は、第1精留塔40の上部に接続されている。気液分離器56, 58, 60は、これら水素化反応器50, 52, 54のそれぞれに対応して設けられている。第2精留塔70は、気液分離器56, 58から供給された液体炭化水素を沸点に応じて分離・精製する。ナフサ・スタビライザー72は、気液分離器

50

60及び第2精留塔70から供給されたナフサ留分の液体炭化水素を精留して、ブタンより軽い成分はフレアガス側へ排出し、炭素数5以上の成分は製品のナフサとして分離・回収する。

【0029】

次に、以上のような構成の液体燃料合成システム1により、天然ガスから液体燃料を合成する工程（GTLプロセス）について説明する。

【0030】

液体燃料合成システム1には、天然ガス田または天然ガスプラントなどの外部の天然ガス供給源（図示せず。）から、炭化水素原料としての天然ガス（主成分が CH_4 ）が供給される。上記合成ガス生成ユニット3は、この天然ガスを改質して合成ガス（一酸化炭素ガスと水素ガスを主成分とする混合ガス）を製造する。

10

【0031】

具体的には、まず、上記天然ガスは、水素分離装置26によって分離された水素ガスとともに脱硫反応器10に供給される。脱硫反応器10は、当該水素ガスを用いて天然ガスに含まれる硫黄分を例えば ZnO 触媒で水添脱硫する。このようにして天然ガスを予め脱硫しておくことにより、改質器12及び気泡塔型反応器30等で用いられる触媒の活性が硫黄により低下するのを防止できる。

【0032】

このようにして脱硫された天然ガス（二酸化炭素を含んでもよい。）は、二酸化炭素供給源（図示せず。）から供給される二酸化炭素（ CO_2 ）ガスと、排熱ボイラー14で発生した水蒸気とが混合された上で、改質器12に供給される。改質器12は、例えば、上述した水蒸気・炭酸ガス改質法により、二酸化炭素と水蒸気とを用いて天然ガスを改質して、一酸化炭素ガスと水素ガスを主成分とする高温の合成ガスを生成する。このとき、改質器12には、例えば、改質器12が備えるバーナー用の燃料ガスと空気が供給されており、当該バーナーにおける燃料ガスの燃焼熱により、上記水蒸気・炭酸ガス改質反応に必要な反応熱がまかなわれている。本実施形態に係る液体燃料合成システム1は、このバーナーにおける燃焼ガスの燃焼熱により生じる、約1000～1200の排ガスを利用する点に特徴がある。この点については、以下で詳細に説明する。

20

【0033】

このようにして改質器12で生成された高温の合成ガス（例えば、900、2.0MPaG）は、排熱ボイラー14に供給され、排熱ボイラー14内を流通する水との熱交換により冷却（例えば400）されて、排熱回収される。このとき、排熱ボイラー14において合成ガスにより加熱された水は気液分離器16に供給され、この気液分離器16から気体分が高圧スチーム（例えば3.4～10.0MPaG）として改質器12または他の外部装置に供給され、液体分の水が排熱ボイラー14に戻される。

30

【0034】

一方、排熱ボイラー14において冷却された合成ガスは、凝縮液分が気液分離器18において分離・除去された後、脱炭酸装置20の吸収塔22、又は気泡塔型反応器30に供給される。吸収塔22は、貯留している吸収液内に、合成ガスに含まれる炭酸ガスを吸収することで、当該合成ガスから炭酸ガスを除去する。この吸収塔22内の炭酸ガスを含む吸収液は、再生塔24に送出され、当該炭酸ガスを含む吸収液は例えばスチームで加熱されてストリッピング処理され、放散された炭酸ガスは、再生塔24から改質器12に送られて、上記改質反応に再利用される。

40

【0035】

このようにして、合成ガス生成ユニット3で生成された合成ガスは、上記FT合成ユニット5の気泡塔型反応器30に供給される。このとき、気泡塔型反応器30に供給される合成ガスの組成比は、FT合成反応に適した組成比（例えば、 H_2 ： CO ＝2：1（モル比））に調整されている。なお、気泡塔型反応器30に供給される合成ガスは、脱炭酸装置20と気泡塔型反応器30とを接続する配管に設けられた圧縮器（図示せず。）により、FT合成反応に適切な圧力（例えば3.6MPaG程度）まで昇圧される。

50

【 0 0 3 6 】

また、上記脱炭酸装置 20 により炭酸ガスが分離された合成ガスの一部は、水素分離装置 26 にも供給される。水素分離装置 26 は、上記のように圧力差を利用した吸着、脱着（水素 P S A）により、合成ガスに含まれる水素ガスを分離する。当該分離された水素は、ガスホルダー（図示せず。）等から圧縮機（図示せず。）を介して、液体燃料合成システム 1 内において水素を利用して所定反応を行う各種の水素利用反応装置（例えば、脱硫反応器 10、W A X 分水素化分解反応器 50、灯油・軽油留分水素化精製反応器 52、ナフサ留分水素化精製反応器 54 など）に連続して供給する。

【 0 0 3 7 】

次いで、上記 F T 合成ユニット 5 は、上記合成ガス生成ユニット 3 によって生成された合成ガスから、F T 合成反応により、液体炭化水素を合成する。

10

【 0 0 3 8 】

具体的には、上記脱炭酸装置 20 において炭酸ガスを分離された合成ガスは、気泡塔型反応器 30 の底部から流入されて、気泡塔型反応器 30 内に貯留された触媒スラリー内を上昇する。この際、気泡塔型反応器 30 内では、上述した F T 合成反応により、当該合成ガスに含まれる一酸化炭素と水素ガスとが反応して、炭化水素が生成される。さらに、この合成反応時には、気泡塔型反応器 30 の伝熱管 32 内に水を流通させることで、F T 合成反応の反応熱を除去し、この熱交換により加熱された水が気化して水蒸気となる。この水蒸気は、気液分離器 34 で液化した水が伝熱管 32 に戻されて、気体分が中圧スチーム（例えばガス圧 1.0 ~ 2.5 MP a G）として外部装置に供給される。

20

【 0 0 3 9 】

このようにして、気泡塔型反応器 30 で合成された液体炭化水素は、気泡塔型反応器 30 の中央部から取り出されて、分離器 36 に送出される。分離器 36 は、取り出されたスラリー中の触媒（固形分）と、液体炭化水素生成物を含んだ液体分とに分離する。分離された触媒は、その一部を気泡塔型反応器 30 に戻され、液体分は第 1 精留塔 40 に供給される。また、気泡塔型反応器 30 の塔頂からは、未反応の合成ガスと、合成された炭化水素のガス分とが気液分離器 38 に導入される。気液分離器 38 は、これらのガスを冷却して、一部の凝縮分の液体炭化水素を分離して第 1 精留塔 40 に導入する。一方、気液分離器 38 で分離されたガス分については、未反応の合成ガス（C O と H₂）は、気泡塔型反応器 30 の底部に再投入されて F T 合成反応に再利用され、また、製品対象外である炭素数が少ない（C₄ 以下）の炭化水素ガスを主成分とする排ガスは、一般に、フレアガスとして外部の燃焼設備（図示せず。）に導入されて、燃焼された後に大気放出される。

30

【 0 0 4 0 】

次いで、第 1 精留塔 40 は、上記のようにして気泡塔型反応器 30 から分離器 36、気液分離器 38 を介して供給された液体炭化水素（炭素数は多様）を加熱して、沸点の違いを利用して分留し、ナフサ留分（沸点が約 315 未満）と、灯油・軽油留分（沸点が約 315 ~ 800）と、W A X 分（沸点が約 800 より大）とに分離・精製する。この第 1 精留塔 40 の底部から取り出される W A X 分の液体炭化水素（主として C₂₁ 以上）は、W A X 分水素化分解反応器 50 に移送され、第 1 精留塔 40 の中央部から取り出される灯油・軽油留分の液体炭化水素（主として C₁₁ ~ C₂₀）は、灯油・軽油留分水素化精製反応器 52 に移送され、第 1 精留塔 40 の上部から取り出されるナフサ留分の液体炭化水素（主として C₅ ~ C₁₀）は、ナフサ留分水素化精製反応器 54 に移送される。

40

【 0 0 4 1 】

W A X 分水素化分解反応器 50 は、第 1 精留塔 40 の下部から供給された炭素数の多い W A X 分の液体炭化水素（概ね C₂₁ 以上）を、上記水素分離装置 26 から供給された水素ガスを利用して水素化分解して、炭素数を C₂₀ 以下に低減する。この水素化分解反応では、触媒と熱を利用して、炭素数の多い炭化水素の C - C 結合を切断して、炭素数の少ない低分子量の炭化水素を生成する。この W A X 分水素化分解反応器 50 により、水素化分解された液体炭化水素を含む生成物は、気液分離器 56 で気体と液体とに分離され、そのうち液体炭化水素は、第 2 精留塔 70 に移送され、気体分（水素ガスを含む。）は、灯

50

油・軽油留分水素化精製反応器 5 2 及びナフサ留分水素化精製反応器 5 4 に移送される。

【 0 0 4 2 】

灯油・軽油留分水素化精製反応器 5 2 は、第 1 精留塔 4 0 の中央部から供給された炭素数が中程度である灯油・軽油留分の液体炭化水素（概ね $C_{11} \sim C_{20}$ ）を、水素分離装置 2 6 から W A X 分水素化分解反応器 5 0 を介して供給された水素ガスを用いて、水素化精製する。この水素化精製反応は、上記液体炭化水素の不飽和結合に水素を付加して飽和させ、直鎖状飽和炭化水素を生成する反応である。この結果、水素化精製された液体炭化水素を含む生成物は、気液分離器 5 8 で気体と液体に分離され、そのうち液体炭化水素は、第 2 精留塔 7 0 に移送され、気体分（水素ガスを含む。）は、上記水素化反応に再利用される。

10

【 0 0 4 3 】

ナフサ留分水素化精製反応器 5 4 は、第 1 精留塔 4 0 の上部から供給された炭素数が少ないナフサ留分の液体炭化水素（概ね C_{10} 以下）を、水素分離装置 2 6 から W A X 分水素化分解反応器 5 0 を介して供給された水素ガスを用いて、水素化精製する。この結果、水素化精製された液体炭化水素を含む生成物は、気液分離器 6 0 で気体と液体に分離され、そのうち液体炭化水素は、精留塔の一種であるナフサ・スタビライザー 7 2 に移送され、気体分（水素ガスを含む。）は、上記水素化反応に再利用される。

【 0 0 4 4 】

次いで、第 2 精留塔 7 0 は、上記のようにして W A X 分水素化分解反応器 5 0 及び灯油・軽油留分水素化精製反応器 5 2 から供給された液体炭化水素を蒸留して、炭素数が C_{10} 以下の炭化水素（沸点が約 3 1 5 未満）と、灯油（沸点が約 3 1 5 ~ 4 5 0）と、軽油（沸点が約 4 5 0 ~ 8 0 0）とに分離・精製する。第 2 精留塔 7 0 の下部からは軽油が取り出され、中央部からは灯油が取り出される。一方、第 2 精留塔 7 0 の塔頂からは、炭素数が C_{10} 以下の炭化水素ガスが取り出されて、ナフサ・スタビライザー 7 2 に供給される。

20

【 0 0 4 5 】

さらに、ナフサ・スタビライザー 7 2 では、上記ナフサ留分水素化精製反応器 5 4 及び第 2 精留塔 7 0 から供給された炭素数が C_{10} 以下の炭化水素を蒸留して、製品としてのナフサ（ $C_5 \sim C_{10}$ ）を分離・精製する。これにより、ナフサ・スタビライザー 7 2 の下部からは、高純度のナフサが取り出される。一方、ナフサ・スタビライザー 7 2 の塔頂からは、製品対象外である炭素数が所定数以下（ C_4 以下）の炭化水素を主成分とする排ガス（フレアガス）が排出される。この排ガスは、外部の燃焼設備（図示せず。）に送出されて、燃焼された後に大気放出される。

30

【 0 0 4 6 】

以上、液体燃料合成システム 1 の工程（G T L プロセス）について説明した。かかる G T L プロセスにより、天然ガスを、高純度のナフサ（ $C_5 \sim C_{10}$ ：粗ガソリン）、灯油（ $C_{11} \sim C_{15}$ ：ケロシン）及び軽油（ $C_{16} \sim C_{20}$ ：ガスオイル）等のクリーンな液体燃料に、容易且つ経済的に転換することができる。さらに、本実施形態では、改質器 1 2 において上記水蒸気・炭酸ガス改質法を採用しているので、原料となる天然ガスに含まれている二酸化炭素を有効に利用し、かつ、上記 F T 合成反応に適した合成ガスの組成比（例えば、 $H_2 : CO = 2 : 1$ （モル比））を改質器 1 2 の 1 回の反応で効率的に生成することができ、水素濃度調整装置などが不要であるという利点がある。

40

【 0 0 4 7 】

続いて、図 2 を参照しながら、本実施形態にかかる液体燃料合成システムで用いられる加熱手段について、詳細に説明する。図 2 は、本実施形態にかかる液体燃料合成システムの加熱手段を示すブロック図である。

【 0 0 4 8 】

上記のように、本実施形態に係る改質器 1 2 は、原料として供給された天然ガスと二酸化炭素ガスとから、約 1 0 0 0 という高温の一酸化炭素ガスと水素ガスとを主成分とする合成ガスを生成する装置であるが、この高温の合成ガスの生成反応に要する反応熱を得

50

るために、上述のように、改質器 1 2 に導入される燃料ガスをバーナー等により燃焼させる必要がある。この燃料ガスの燃焼により、改質器 1 2 からは、約 1 0 0 0 ~ 1 2 0 0 の排ガスが排出される。

【 0 0 4 9 】

従来の改質器を用いた液体燃料合成システムでは、上記の高温の排ガスとの熱交換によって原料である天然ガスや B F W (Boiler Feed Water) の加熱を行い、廃熱の有効利用を図っているにすぎなかった。

【 0 0 5 0 】

そこで、本実施形態に係る液体燃料合成システムでは、この改質器 1 2 から排出される高温の排ガスを加熱媒体として直接利用することとし、従来よりも、システム全体の熱効率を向上することができた。

10

【 0 0 5 1 】

F T 合成ユニット 5 における第 1 精留塔 4 0 に、気泡塔型反応器 3 0 で生成された相異なる沸点を有する複数種類の液体燃料の混合物を導入する際には、この液体燃料の混合物の温度を約 3 2 0 程度にしておく必要がある。しかしながら、気泡等型反応器 3 0 から取り出された液体燃料の混合物の温度は約 2 4 0 程度であるため、上記の温度まで約 8 0 ほど混合物を加熱する必要がある。また、第 1 精留塔 4 0 には、図 1 に示したように、気液分離器 3 8 により液体として分離された、約 4 0 程度の液体炭化水素成分も供給される。この液体炭化水素成分に関しても、約 3 2 0 まで加熱する必要がある。

【 0 0 5 2 】

20

そこで、本実施形態に係る液体燃料合成システムでは、第 1 精留塔 4 0 の入側に、熱交換器 1 0 0 のような加熱手段を設け、改質器 1 2 から排出される高温の排ガスを、直接供給することとした。

【 0 0 5 3 】

上記の熱交換器 1 0 0 としては、ガス - 液体間で熱交換を行うことが可能な熱交換器を用いることができる。このような熱交換器の例としては、例えば、プレート式熱交換器やフィン付チューブ式熱交換器などがある。これらの熱交換器は、プレートやチューブなどを介して、ガス - 液体間で熱の授受を行う装置である。

【 0 0 5 4 】

すなわち、気泡塔型反応器 3 0 で生成された液体燃料の混合物は、気泡塔型反応器 3 0 と第 1 精留塔 4 0 との間に設けられた熱交換器 1 0 0 を通過して第 1 精留塔 4 0 に供給されるが、液体燃料の混合物は、熱交換器 1 0 0 を通過する際に、熱交換器 1 0 0 に改質器 1 2 から排出される高温の排ガスにより、3 2 0 程度まで加熱される。熱交換器 1 0 0 を通過した改質器 1 2 からの排ガスは、所定の処理を施された後に廃棄される。

30

【 0 0 5 5 】

このように、本実施形態に係る液体燃料合成システムは、高温の排ガスを直接利用して、第 1 精留塔 4 0 に導入される複数種類の液体燃料の混合物を加熱するため、従来の熱媒油を用いた加熱方法に比べて熱効率を向上させることができ、かつ、熱媒油を生成する設備等を新たに設ける必要がなくなる。

【 0 0 5 6 】

40

図 1 に示したように、複数種類の液体燃料の混合物は、第 1 精留塔 4 0 によって、沸点の違いに基づいて 3 種類の液体燃料に分留され、精製される。次に、3 種類に分留された各液体燃料は、それぞれ製品精製ユニット 7 中の水素化反応器 5 0 , 5 2 , 5 4 へと供給されて、C = C 二重結合や C - C 三重結合などの不飽和結合を含む液体燃料を、C - C 単結合のみの液体燃料へと水素化する。この 3 種類の液体燃料は、水素化反応器 5 0 , 5 2 , 5 4 にそれぞれ供給される際に、約 3 0 0 程度まで加熱する必要がある。この場合にも、上記と同様にして、第 1 精留塔 4 0 とそれぞれの水素化反応器 5 0 , 5 2 , 5 4 との間に例えば熱交換器 1 0 2 を加熱手段として設け、この熱交換器 1 0 2 に改質器 1 2 から排出される排ガスを供給することで、効率よくそれぞれの液体燃料を加熱することができる。

50

【 0 0 5 7 】

水素化された各液体燃料は、図 1 に示したように、第 2 精留塔 7 0 へと導入されて、分離、精製される。この際にも、第 2 精留塔 7 0 へと供給される前に、各燃料は約 1 1 0 ~ 4 0 0 程度まで加熱される必要がある。この場合にも、図 2 に示したように、それぞれの水素化反応器 5 0 , 5 2 , 5 4 と、第 2 精留塔 7 0 との間に、加熱手段として例えば熱交換器 1 0 4 を設け、この熱交換器 1 0 2 に改質器 1 2 から排出される排ガスを供給することで、効率よく液体燃料の加熱を行うことが可能である。

【 0 0 5 8 】

上記の熱交換器 1 0 2 , 1 0 4 についても、上記の熱交換器 1 0 0 と同様の熱交換器を使用することが可能である。これらの熱交換器 1 0 2 , 1 0 4 を通過した改質器 1 2 から

10

【 0 0 5 9 】

なお、図 2 においては、改質器 1 2 から排出される排ガスを、共通の排ガス供給経路を用いて各熱交換器 1 0 0 , 1 0 2 , 1 0 4 へと供給する場合を示しているが、排ガスの供給経路はかかる例には限定されず、例えば各熱交換器 1 0 0 , 1 0 2 , 1 0 4 専用の経路をそれぞれ別個に設けても良い。

【 0 0 6 0 】

このように、本実施形態に係る液体燃料合成システム 1 は、改質器 1 2 から排出される排ガスを加熱媒体として直接利用するため、システム 1 に設ける熱交換器 1 0 0 , 1 0 2 , 1 0 4 の大きさを小型化することができ、かつ、効率よく液体燃料等を加熱することができる。また、従来 of 熱媒油等を利用した加熱方法に比べ、液体燃料合成システム全体の熱効率を 5 ~ 1 0 % 程度向上させることができる。さらに、熱媒油等の新たな熱源を生成する設備を設ける必要がないため、液体燃料合成システム 1 全体を小型化することも可能である。

20

【 0 0 6 1 】

以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明はかかる例に限定されないことは言うまでもない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

【 0 0 6 2 】

例えば、上記実施形態では、液体燃料合成システム 1 に供給される炭化水素原料として、天然ガスを用いたが、かかる例に限定されず、例えば、アスファルト、残油など、その他の炭化水素原料を用いてもよい。

30

【 0 0 6 3 】

また、上記実施形態では、液体燃料合成システム 1 に脱炭酸装置 2 0 が設けられた場合について説明したが、場合によっては液体燃料合成システム 1 中に脱炭酸装置 2 0 を設けなくともよい。

【 0 0 6 4 】

また、上記実施形態では、合成ガスを液体炭化水素に合成する反応器として、気泡塔型スラリー床式反応器を用いたが、本発明はかかる例に限定されず、例えば、固定床式反応器などを用いて F T 合成反応を行ってもよい。

40

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 6 5 】

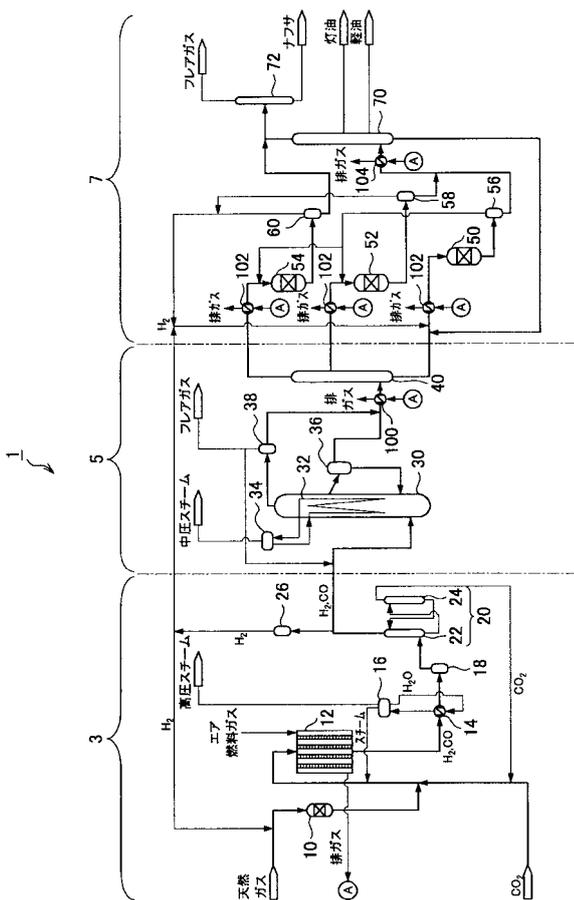
本発明は、炭化水素原料を改質して一酸化炭素ガスと水素ガスとを主成分とする合成ガスを生成する改質器と；前記合成ガスに含まれる一酸化炭素ガス及び水素ガスから液体炭化水素を合成する反応器と；前記反応器で合成された液体炭化水素に対して所定の精製処理を行う精製処理装置と；前記精製処理装置に導入される液体炭化水素を、前記改質器から排出されるガスを熱源として加熱する加熱手段と；を備える液体燃料合成システムに関する。

本発明の液体燃料合成システムによれば、液体燃料合成システム全体の熱効率を向上さ

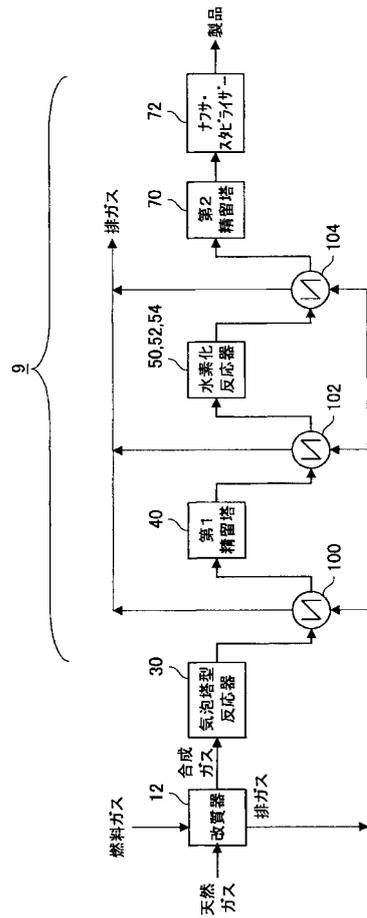
50

せることができる。

【 図 1 】



【 図 2 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2007/056918
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C10G2/00(2006.01)i, C10G7/00(2006.01)i, C10G45/00(2006.01)i, C10L1/04 (2006.01)i 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, C10G7/00, C10G45/00, C10L1/04 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007 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 2005-514474 A (Chevron USA Inc.), 19 May, 2005 (19.05.05), Claims; Par. Nos. [0003], [0030] to [0033], [0045] to [0048]; Figs. 1 to 4 & US 2003/0119924 A1 & WO 2003/057651 A1	1, 2
X	JP 2004-536894 A (Shell Internationale Research Maatschappij B.V.), 09 December, 2004 (09.12.04), Claims; Par. Nos. [0010], [0018], [0021], [0026] & US 2004/0118744 A1 & WO 2002/064711 A1	1, 2
A	JP 2002-503731 A (Exxonmobil Research and Engineering Co.), 05 February, 2002 (05.02.02), Full text; Figs. 1 to 4 & US 6043288 A & WO 1999/041217 A1	1, 2
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 20 April, 2007 (20.04.07)		Date of mailing of the international search report 01 May, 2007 (01.05.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 7 / 0 5 6 9 1 8									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C10G2/00(2006.01)i, C10G7/00(2006.01)i, C10G45/00(2006.01)i, C10L1/04(2006.01)i											
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)) Int.Cl. C10G2/00, C10G7/00, C10G45/00, C10L1/04											
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>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007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	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2007年										
日本国実用新案登録公報	1996-2007年										
日本国登録実用新案公報	1994-2007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 請求の範囲の番号									
X	JP 2005-514474 A (シエブロン ユー, エス, エー, インコーポ レイテッド) 2005.05.19, 【特許請求の範囲】, 【0003】, 【003 0】 - 【0033】, 【0045】 - 【0048】, 【図1】 - 【図4】 & US 2003/0119924 A1 & WO 2003/057651 A1	1, 2									
X	JP 2004-536894 A (シエル・インターナショナル・リサーチ・マ ーチャツピイ・ベー・ワイ) 2004.12.09, 【特許請求の範囲】, 【00 10】, 【0018】, 【0021】, 【0026】 & US 2004/0118744 A1 & WO 2002/064711 A1	1, 2									
☑ 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矛盾するものではなく、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 20.04.2007		国際調査報告の発送日 01.05.2007									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 油科 壮一	4V 3850								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3483									

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 7 / 0 5 6 9 1 8

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
A	JP 2002-503731 A (エクソンモービル リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー) 2002.02.05, 全文, 【図1】 - 【図4】 & US 6043288 A & WO 1999/041217 A1	1, 2

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 若村 修

日本国東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新日鉄エンジニアリング株式会社内

(72)発明者 藤本 健一郎

日本国千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内

Fターム(参考) 4G140 EA03 EA05 EA06 EB01 EB18 EB37 EB44

4H029 DA01 DA10 DA11 DA12

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。