

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5841874号

(P5841874)

(45) 発行日 平成28年1月13日(2016.1.13)

(24) 登録日 平成27年11月20日(2015.11.20)

(51) Int.Cl. F I  
**C 1 O G 2/00 (2006.01)** C 1 O G 2/00

請求項の数 2 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2012-74758 (P2012-74758)	(73) 特許権者	504117958 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構
(22) 出願日	平成24年3月28日(2012.3.28)		東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
(65) 公開番号	特開2013-203890 (P2013-203890A)	(73) 特許権者	509001630 国際石油開発帝石株式会社
(43) 公開日	平成25年10月7日(2013.10.7)		東京都港区赤坂五丁目3番1号
審査請求日	平成27年2月26日(2015.2.26)	(73) 特許権者	000004444 J X 日鉱日石エネルギー株式会社
			東京都千代田区大手町二丁目6番3号
		(73) 特許権者	591090736 石油資源開発株式会社
			東京都千代田区丸の内一丁目7番12号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 気泡塔型スラリー床反応器の触媒充填装置及び気泡塔型スラリー床反応器の触媒充填方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フィッシャー・トロプシュ合成反応用気泡塔型スラリー床反応器に設けられる触媒充填装置であって、

前記反応器に隣接して設けられてフィッシャー・トロプシュ合成反応触媒とスラリー調製用油とからスラリーを調製するスラリー調製槽と、

前記反応器から該反応器内のスラリーを前記スラリー調製槽に導く上部連通管と、

前記上部連通管に設けられた上部連通管開閉弁と、

前記スラリー調製槽から該スラリー調製槽内のスラリーを前記反応器に導く下部連通管と、

前記下部連通管に設けられた下部連通管開閉弁と、

前記反応器内の上部空間部と前記スラリー調製槽内の上部空間部とを連通させて前記反応器内と前記スラリー調製槽内の圧力を同圧にする均圧管と、

前記均圧管に設けられた均圧管開閉弁と、を備え、

前記上部連通管は、前記反応器内の通常運転時におけるスラリー液層の、高さ方向上部1/2以上かつ該スラリーの液面より下部の位置で該反応器に接続され、該反応器から前記スラリー調製槽に向かって下方に傾斜し、該スラリー調製槽の高さ方向上部1/2以上の位置で該スラリー調製槽に接続されており、

前記下部連通管は、前記反応器内の通常運転時におけるスラリー液層の、高さ方向下部1/2未満の位置で該反応器と接続され、該反応器から前記スラリー調製槽に向かって上

10

20

方に傾斜し、前記スラリー調製槽の最下端部の位置で該スラリー調製槽に接続されており、

前記スラリー調製槽には、フィッシャー・トロプシュ合成反応触媒を投入する触媒投入手段と、不活性ガスを導入する不活性ガス導入手段と、スラリー調製用油を供給するスラリー調製用油供給手段とが設けられ、さらにスラリー調製槽内のスラリーを加熱するスラリー加熱手段及び該スラリーを攪拌混合するスラリー攪拌手段が設けられていることを特徴とする気泡塔型スラリー床反応器の触媒充填装置。

【請求項 2】

フィッシャー・トロプシュ合成反应用気泡塔型スラリー床反応器に、請求項 1 記載の気泡塔型スラリー床反応器の触媒充填装置によってフィッシャー・トロプシュ合成反応触媒を充填する触媒充填方法であって、

10

前記スラリー調製槽でスラリー調製用油を加熱攪拌して該スラリー調製用油中に前記触媒を懸濁させたスラリーを調製するスラリー調製工程と、

前記スラリー調製槽内に前記不活性ガス導入手段から不活性ガスを導入して前記調製したスラリー中及び該スラリー調製槽内の酸素を不活性ガスに置換するパージ工程と、

前記パージ工程の後に、前記均圧管開閉弁を開いて前記反応器内と前記スラリー調製槽内の圧力を同圧にする均圧工程と、

前記均圧工程の後に、前記上部連通管開閉弁と前記下部連通管開閉弁とを開いて前記反応器内のスラリーを前記スラリー調製槽内に導きつつ、前記スラリー調製槽内のスラリーを前記反応器内に導くスラリー循環工程と、

20

前記スラリー循環工程に続いて、前記上部連通管開閉弁を閉じるとともに前記均圧管開閉弁を閉じ、次いで前記不活性ガス導入手段によって前記スラリー調製槽内に不活性ガスを導入して該スラリー調製槽内のスラリーを前記下部連通管から前記反応器内に圧送し、その後、下部連通管開閉弁を閉じるスラリー循環終了工程と、を含むことを特徴とする気泡塔型スラリー床反応器の触媒充填方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、気泡塔型スラリー床反応器の触媒充填装置及び気泡塔型スラリー床反応器の触媒充填方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

近年、環境負荷低減の観点から、硫黄分及び芳香族炭化水素の含有量が低く、環境にやさしいクリーンな液体燃料が求められている。このような観点から、硫黄分及び芳香族炭化水素を含まず、脂肪族炭化水素に富む燃料油基材、特に灯油・軽油基材を製造できる技術として、一酸化炭素ガス(CO)及び水素ガス(H<sub>2</sub>)を原料ガスとしたフィッシャー・トロプシュ合成反応(以下、「FT合成反応」という。)を利用する方法が、検討されている(例えば、特許文献1参照。)

【0003】

40

従来、FT合成反応により炭化水素油を製造する方法としては、媒体液となる炭化水素油中にFT合成反応触媒粒子が懸濁されたスラリー(以下、単に「スラリー」ということでもある。)中に合成ガス(COとH<sub>2</sub>を主成分とする混合ガス)を吹き込んでFT合成反応をさせる、気泡塔型スラリー床反応器を用いる方法が開示されている(例えば、特許文献2参照。)

【0004】

ところで、このような気泡塔型スラリー床反応器では、運転中に前記触媒(FT合成反応触媒粒子)のFT合成反応活性が低下した場合、例えば反応温度を高くしてこの活性低下を温度補償する必要がある。しかし、反応温度を高くすると、連鎖成長確率と、炭素数5以上の炭化水素油(以下、C<sub>5</sub><sup>+</sup>ということもある。)の選択率が低下する問題があ

50

る（非特許文献1参照）。F T合成反応は、合成ガスの転化率（一酸化炭素転化率）が高く、かつ、C 5 + が収率良く得られる（C 5 + 選択率が高い）ことが、生成油得率が高くなるため経済性の観点で望ましい。したがって、触媒のF T合成反応活性を維持するために反応温度を高くし続けることは、C 5 + 選択率を低下させて生成油得率を低下させる結果となり、経済性の観点で好ましくない。

【0005】

そこで、運転中に触媒のF T合成反応活性が低下した場合、反応温度を高くするのに代えて、反応器に新しい触媒を充填する必要がある。このように反応器に新しい触媒を充填する方法として、従来では、例えば前記特許文献2に開示された触媒充填装置及び該装置による触媒充填方法が知られている。この特許文献2の技術では、反応器とは別に設けたスラリー調製槽にて新触媒のみを炭化水素油中に懸濁させてスラリーを調製し、続いて、このスラリー調製槽内に窒素等の不活性ガスを導入し、該スラリー調製槽内の圧力を反応器の圧力よりも高めることにより、スラリー調製槽内のスラリーを反応器内に圧送するようにしている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2004-323626号公報

【特許文献2】米国特許第6974844号明細書

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】C. N. Hamelinck et al., Energy 29 (2004), 1743-1771

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、スラリーの取り扱いには特徴的な困難性があり、スラリーは、炭化水素油中に触媒が懸濁されている状態を維持する必要があるため、例えば混合・攪拌が止まれば、触媒はやがて重力により沈降し、炭化水素油と分離してしまう。そこで発明者は、触媒調製済みのスラリーを、例えば、反応器内の触媒を抜き出しつつ反応器に投入しようとしても、作業中にスラリーから触媒が沈降・分離して、配管やバルブ付近が閉塞することに着目した。つまり、上記の投入方法では、反応器内の液面高さを維持するために、抜き出し速度と投入速度がほぼ同等になるよう、抜き出し配管と投入配管にバルブを設けて該バルブを調整し、抜き出し及び投入の流速をコントロールしなければならない。すると、流速をコントロールするためには、バルブを絞ることになる（全開ではない）ので、投入するスラリーは狭い流路を通過することになる。また、流速をそれほど高くすることもできない。そのため、投入作業中にスラリーの状態は変化し、投入作業時間の途中（全作業時間の後半等）でスラリー中の触媒が沈降し始め、配管の途中や上記バルブ付近等で閉塞してしまうのである。

また、前記特許文献2の技術では、スラリーを反応器内に圧送することで反応器内のスラリー液面高さが急激に変化したり、前記スラリー調製槽内に導入した不活性ガスが反応器内への触媒充填完了時に反応器内を吹き抜けることで反応器の温度、圧力等の運転条件が変動したり、反応器内のスラリーの流動状態が急激に変動するおそれがある。

したがって、前記の技術では、通常の運転中に新触媒を導入することができないため、F T合成反応の進行を大幅に抑制した運転条件に変更したり、運転を一旦停止した状態でスラリーを反応器内に圧送し充填する必要があり、運転機会、運転時間、運転コスト等の損失が問題となっている。

【0009】

本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、気泡塔型スラリー床反応器にF T合成反応触媒を充填する際に、F T合成反応の進行を大幅に抑制した運

10

20

30

40

50

転条件に変更したり、運転を一旦停止することなく、通常の運転を安定して継続しつつ、新しい触媒を、該触媒が沈降・分離することなく迅速に、前記反応器中に充填できるようにした、気泡塔型スラリー床反応器の触媒充填装置及び気泡塔型スラリー床反応器の触媒充填方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、前記課題を解決するべく鋭意検討した結果、気泡塔型スラリー床反応器に隣接してスラリー調製槽を設け、これらの上部と下部とを配管で連通させてスラリーを循環させることで、通常の運転を安定して継続しつつ、新しい触媒を前記反応器中に充填できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

10

【0011】

すなわち、本発明の気泡塔型スラリー床反応器の触媒充填装置は、フィッシャー・トロプシュ合成反応用気泡塔型スラリー床反応器に設けられる触媒充填装置であって、

前記反応器に隣接して設けられてフィッシャー・トロプシュ合成反応触媒とスラリー調製用油とからスラリーを調製するスラリー調製槽と、

前記反応器から該反応器内のスラリーを前記スラリー調製槽に導く上部連通管と、

前記上部連通管に設けられた上部連通管開閉弁と、

前記スラリー調製槽から該スラリー調製槽内のスラリーを前記反応器に導く下部連通管と、

前記下部連通管に設けられた下部連通管開閉弁と、

20

前記反応器内の上部空間部と前記スラリー調製槽内の上部空間部とを連通させて前記反応器内と前記スラリー調製槽内の圧力を同圧にする均圧管と、

前記均圧管に設けられた均圧管開閉弁と、を備え、

前記上部連通管は、前記反応器内の通常運転時におけるスラリー液層の、高さ方向上部1/2以上かつ該スラリーの液面より下部の位置で該反応器に接続され、該反応器から前記スラリー調製槽に向かって下方に傾斜し、該スラリー調製槽の高さ方向上部1/2以上の位置で該スラリー調製槽に接続されており、

前記下部連通管は、前記反応器内の通常運転時におけるスラリー液層の、高さ方向下部1/2未満の位置で該反応器と接続され、該反応器から前記スラリー調製槽に向かって上方に傾斜し、前記スラリー調製槽の最下端部の位置で該スラリー調製槽に接続されており

30

、前記スラリー調製槽には、フィッシャー・トロプシュ合成反応触媒を投入する触媒投入手段と、不活性ガスを導入する不活性ガス導入手段と、スラリー調製用油を供給するスラリー調製用油供給手段とが設けられ、さらにスラリー調製槽内のスラリーを加熱するスラリー加熱手段及び該スラリーを攪拌混合するスラリー攪拌手段が設けられていることを特徴とする。

【0012】

また、本発明の気泡塔型スラリー床反応器の触媒充填方法は、フィッシャー・トロプシュ合成反応用気泡塔型スラリー床反応器に、前記の気泡塔型スラリー床反応器の触媒充填装置によってフィッシャー・トロプシュ合成反応触媒を充填する触媒充填方法であって、

40

前記スラリー調製槽でスラリー調製用油を加熱攪拌して該スラリー調製用油中に前記触媒を懸濁させたスラリーを調製するスラリー調製工程と、

前記スラリー調製槽内に前記不活性ガス導入手段から不活性ガスを導入して前記調製したスラリー中及び該スラリー調製槽内の酸素を不活性ガスに置換するパージ工程と、

前記パージ工程の後に、前記均圧管開閉弁を開いて前記反応器内と前記スラリー調製槽内の圧力を同圧にする均圧工程と、

前記均圧工程の後に、前記上部連通管開閉弁と前記下部連通管開閉弁とを開いて前記反応器内のスラリーを前記スラリー調製槽内に導きつつ、前記スラリー調製槽内のスラリーを前記反応器内に導くスラリー循環工程と、

前記スラリー循環工程に続いて、前記上部連通管開閉弁を閉じるとともに前記均圧管開

50

閉弁を閉じ、次いで前記不活性ガス導入手段によって前記スラリー調製槽内に不活性ガスを導入して該スラリー調製槽内のスラリーを前記下部連通管から前記反応器内に圧送し、その後、下部連通管開閉弁を閉じるスラリー循環終了工程と、を含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明の気泡塔型スラリー床反応器の触媒充填装置及び気泡塔型スラリー床反応器の触媒充填方法によれば、気泡塔型スラリー床反応器に隣接してスラリー調製槽を設けているので、反応器内の上部空間部とスラリー調製槽内の上部空間部とを均圧管で連通させてこれら反応器内とスラリー調製槽内の圧力を同圧にし、その状態で反応器及びスラリー調製槽の上部間を上部連通管で連通させ、かつ、下部間を下部連通管で連通させることにより、スラリーをその自重で反応器とスラリー調製槽との間に循環させることができる。そして、新触媒のスラリーを、該スラリー中の触媒が沈降・分離して配管等が閉塞することなく、迅速に、反応器内に投入できる、格別な効果を奏する。

10

【0014】

したがって、このようにスラリーを循環させている状態から、前記均圧管を閉じ、かつ、前記上部連通管を閉じ、その状態でスラリー調製槽内に不活性ガスを導入することにより、該スラリー調製槽内のスラリーを下部連通管から全て反応器内に圧送することができる。その際、スラリー調製槽内の新たな触媒を含むスラリーはすでに反応器内に循環され移送されており、したがって反応器内では通常運転がなされているため、スラリー調製槽内に導入する不活性ガスについては、必要最小限の量で徐々に導入し、スラリー調製槽内に残存するスラリーを反応器内に徐々に圧送することができる。これにより、スラリー調製槽内に導入した不活性ガスが反応器内を吹き抜け、反応器の温度、圧力等の運転条件を変動させたり、スラリーの流動状態を急激に変動させる不都合が防止される。

20

【0015】

よって、本発明にあっては、気泡塔型スラリー床反応器の運転について、FT合成反応の進行を大幅に抑制した運転条件に変更したり、運転を一旦停止することなく、通常の運転を安定して継続しつつ、新しい触媒を前記反応器中に充填することができる。さらに、通常の運転中に新触媒を導入することができるので、運転機会、運転時間、運転コスト等の損失を回避できる格別な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

30

【0016】

【図1】本発明に係る液体燃料合成システムの一例の全体構成を示す概略図である。

【図2】本発明に係るFT合成ユニットの概略構成図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明の気泡塔型スラリー床反応器の触媒充填装置及び気泡塔型スラリー床反応器の触媒充填方法を詳しく説明する。

まず、本発明に係る気泡塔型スラリー床反応器を含む液体燃料合成システムを、図1を参照して説明する。

図1に示す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GTLプロセスを実行するプラント設備である。

40

【0018】

この液体燃料合成システム1は、合成ガス製造ユニット3と、FT合成ユニット5と、アップグレーディングユニット7とから構成されている。合成ガス製造ユニット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製造する。FT合成ユニット5は、合成ガス製造ユニット3において製造された合成ガスからFT合成反応により液体炭化水素を合成する。アップグレーディングユニット7は、FT合成反応により合成された液体炭化水素を水素化・精製して液体燃料（主として灯油、軽油）の基材を製造する。

以下、これら各ユニットの構成要素について説明する。

50

## 【 0 0 1 9 】

合成ガス製造ユニット3は、例えば、脱硫反応器10と、改質器12と、排熱ボイラー14と、気液分離器16、18と、脱炭酸装置20と、水素分離装置26とを主に備える。脱硫反応器10は、水素化脱硫装置等で構成され、原料である天然ガスから硫黄化合物を除去する。改質器12は、脱硫反応器10から供給された天然ガスを改質して、一酸化炭素ガス(CO)と水素ガス(H<sub>2</sub>)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14は、改質器12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。

## 【 0 0 2 0 】

気液分離器16は、排熱ボイラー14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18は、排熱ボイラー14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20に供給する。脱炭酸装置20は、気液分離器18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22と、該炭酸ガスを含む吸収液から炭酸ガスを放散させて再生する再生塔24とを有する。水素分離装置26は、脱炭酸装置20により炭酸ガスが分離された合成ガスから、該合成ガスに含まれる水素ガスの一部を分離する。ただし、前記脱炭酸装置20は場合によっては設ける必要がないこともある。

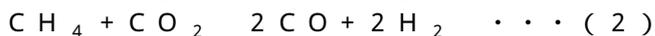
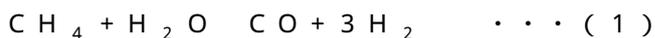
10

## 【 0 0 2 1 】

このうち改質器12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、炭酸ガス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。なお、この改質器12における改質法は、前記水蒸気・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(POX)、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(ATR)、炭酸ガス改質法などを利用することもできる。

20

## 【 0 0 2 2 】



## 【 0 0 2 3 】

また、水素分離装置26は、脱炭酸装置20又は気液分離器18と気泡塔型スラリー床反応器30とを接続する主配管から分岐した分岐ラインに設けられる。

30

## 【 0 0 2 4 】

水素分離装置26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PSA(Pressure Swing Adsorption: 圧力変動吸着)装置などで構成できる。この水素PSA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、各吸着塔で水素の加圧、吸着、脱着(減圧)、パージの各工程を順番に繰り返すことで、合成ガスから分離した純度の高い水素ガス(例えば99.999%程度)を、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、ワックス留分水素化分解反応器50、中間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)へ連続して供給することができる。

40

## 【 0 0 2 5 】

水素分離装置26における水素ガス分離方法としては、前記水素PSA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、あるいはこれらの組合せなどであってもよい。

## 【 0 0 2 6 】

次に、FT合成ユニット5について説明する。図1に示すようにFT合成ユニット5は、気泡塔型スラリー床反応器30と、気液分離器34と、触媒分離器36と、気液分離器38と、第1精留塔40とを主に備える。

気泡塔型スラリー床反応器(以下、単に「反応器」ということもある。)30は、合成ガス製造ユニット3に接続する供給管41によって供給される合成ガスから液体炭化水素を合成するもので、FT合成反応によって合成ガスから液体炭化水素を合成するFT合成

50

用反応器として機能する。

【 0 0 2 7 】

反応器 30 は、図 2 に示すように反応器本体 80 と、冷却管（除熱管）81 とを主に備えており、内部が例えば 190 ~ 270 程度に保持され、かつ、大気圧より加圧された条件下で運転される。反応器本体 80 は、略円筒型の金属製の容器である。反応器本体 80 の内部には、液体炭化水素（F T 合成反応の生成物）中に固体の触媒粒子、すなわち F T 合成反応触媒粒子を懸濁させたスラリー S が収容されており、該スラリー S によってスラリー床が形成されている。

【 0 0 2 8 】

この反応器本体 80 の下部には、スパージャー 82 が配置されており、このスパージャー 82 によって水素ガス及び一酸化炭素ガスを主成分とする合成ガスがスラリー S 中に噴射されるようになっている。スラリー S 中に吹き込まれた合成ガスは、気泡となってスラリー S 中を反応器本体 80 の高さ方向（鉛直方向）下方から上方へ向かって上昇する。その過程で、合成ガスは液体炭化水素中に溶解し、前記触媒粒子と接触することにより、液体炭化水素の合成反応（F T 合成反応）が進行する。具体的には、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反応して、炭化水素を生成する。

【 0 0 2 9 】



ここで、このような反応において、反応器 30 に供給された一酸化炭素ガス（CO）に対して、反応器 30 内で消費された一酸化炭素ガスの割合を、F T 合成反応の一酸化炭素転化率（以下、単に「転化率」ということもある。）としている。この転化率は、反応器本体 80 に単位時間あたりに流入するガス中の一酸化炭素ガスのモル流量（入口 CO モル流量）と、後述するように反応器本体 80 の気相部 83 から単位時間あたりに抜き出される気体排出分中の一酸化炭素ガスのモル流量（出口 CO モル流量）とから、百分率で算出される。すなわち、転化率は、以下の式（4）によって求められる。

$$\text{転化率} = [ ( \text{入口 CO モル流量} - \text{出口 CO モル流量} ) / \text{入口 CO モル流量} ] \times 100 \quad \dots (4)$$

【 0 0 3 0 】

なお、前記反応器 30 の気相部 83 から排出される気体排出分に含まれる、反応器本体 80 内で未反応であった合成ガスを再利用するために、気体排出分を冷却して凝縮する液体成分から分離されたガス成分を反応器 30 にリサイクルして、再度反応に供することが通常行われる。その場合には、前記入口 CO モル流量は、新たに供給される合成ガスと前記リサイクルされるガスとから構成される反応器入口ガス中の一酸化炭素ガスのモル流量をいう。

【 0 0 3 1 】

反応器本体 80 に単位時間あたりに流入する合成ガス中の一酸化炭素ガスのモル流量（入口 CO モル流量）は、例えば反応器本体 80 に合成ガスを供給する供給管 41 に設けられたガスクロマトグラフ装置及び流量計（図示せず）によって連続的に、又は定期的に測定される。なお、前述のように、未反応の合成ガスを含むガスを反応器本体 80 にリサイクルする場合には、前記ガスクロマトグラフ装置及び流量計を供給管 41 上に設置する位置は、前記リサイクルされるガスが流通するラインとの合流点よりも下流であってもよい。

【 0 0 3 2 】

また、反応器本体 80 の気相部 83 から単位時間あたりに抜き出される排出分中の一酸化炭素ガスのモル流量（出口 CO モル流量）は、気液分離器 38 の下流のガスライン（図 1 参照）に設けられたガスクロマトグラフ装置及び流量計（図示せず）によって連続的に、又は定期的に測定される。したがって、このような測定値から、前記式（4）に基づいて一酸化炭素の転化率が連続的に、又は定期的に計算され、この結果により反応器 30 の運転が監視される。

【 0 0 3 3 】

10

20

30

40

50

また、合成ガスが気泡として反応器本体 80 内を上昇することで、反応器本体 80 の内部においてはスラリー S の上昇流（エアリフト）が生じる。すなわち、スラリー S は、反応器 30 の中心部（中心付近）では反応器 30 の下部から上部へ流動し、反応器 30 の外側部（外側付近）では反応器 30 の上部から下部へ流動することを繰り返す。これにより、反応器本体 80 内部にスラリー S の循環流が生じる。

#### 【0034】

なお、反応器本体 80 内に收容されるスラリー S の上方には前記気相部 83 が設けられており、スラリー S の液面 L（気相部 83 とスラリー S との界面）において、気液分離がなされる。すなわち、スラリー S 中で反応することなくスラリー S と気相部 83 との界面を通過した合成ガス、および FT 合成反応により生成した、反応器本体 80 内の条件において気体状である比較的軽質の炭化水素は、気体成分として前記気相部 83 に移る。この際に、この気体成分に同伴する液滴、及びこの液滴に同伴する触媒粒子は重力によりスラリー S に戻される。そして、反応器本体 80 の気相部 83 まで上昇した気体成分（未反応の合成ガス及び前記軽質の炭化水素）は、反応器本体 80 の気相部 83（上部）に接続された導管 43（配管）を介して抜き出され、気体排出分となる。気体排出分は、後述するように冷却された上で気液分離器 38 に供給される。

10

#### 【0035】

冷却管 81 は、反応器本体 80 の内部に設けられ、FT 合成反応の反応熱を除去することにより、系内の温度を所定の温度に保つ。この冷却管 81 は、例えば、1本の管を屈曲させ、鉛直方向に沿って上下に複数回往復するように形成されていてもよい。また、例えば、パイネット型と呼ばれる二重管構造の冷却管を反応器本体 80 の内部に複数配置してもよい。すなわち、冷却管 81 の形状及び本数は前記形状及び本数に限られるわけではなく、反応器本体 80 内部に配置されて、スラリーを冷却することに寄与できるものであればよい。

20

#### 【0036】

この冷却管 81 には、図 1 に示す気液分離器 34 から供給される冷却水（例えば、反応器本体 80 内の温度との差が  $-50 \sim 0$  程度の水）が流通するようになっている。この冷却水が冷却管 81 を流通する過程で、冷却管 81 の管壁を介してスラリー S と熱交換することにより、反応器本体 80 内部のスラリー S が冷却される。冷却水の一部は、水蒸気となって気液分離器 34 に排出され、中圧スチームとして回収されるようになっている。

30

反応器本体 80 内部のスラリー S を冷却するための媒体としては、前記のような冷却水に限定されず、例えば、 $C_4 \sim C_{10}$  の直鎖、分岐鎖及び環状のアルカン、オレフィン、低分子量シラン、シリルエーテル、シリコンオイルなどを使用することができる。

#### 【0037】

気液分離器 34 は、前記したように反応器本体 80 内に配設された冷却管 81 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。この気液分離器 34 で分離された液体は、前述したように冷却水として再び冷却管 81 に供給される。

#### 【0038】

反応器本体 80 内に收容されるスラリー S を構成する触媒、すなわち FT 合成反応触媒は、特に限定されないが、シリカ、アルミナ等の無機酸化物からなる担体に、コバルト、ルテニウム、鉄等から選択される少なくとも 1 種の活性金属が担持された、固体粒子状の触媒が好ましく使用される。この触媒は、活性金属の他に、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、レニウム等の触媒の活性を高めるため等を目的として添加される金属成分を有していてもよい。この触媒の形状は特に限定されないが、スラリー S の流動性の観点、および、流動に際して触媒粒子同士、および触媒粒子と反応器本体 80 の内壁、冷却管 81 等との衝突、摩擦により触媒粒子が崩壊あるいは磨耗して、微粉化された触媒粒子が発生することを抑制するとの観点から、略球状であることが好ましい。

40

また、触媒粒子の平均粒径は特に限定されないが、スラリー S の流動性の観点から、 $40 \sim 150 \mu\text{m}$  程度であることが好ましい。

#### 【0039】

50

触媒分離器 36 は、スラリー S を触媒粒子等の固形分と液体炭化水素を含んだ液体分とに分離する。分離された触媒粒子等の固形分は、その一部が反応器本体 80 に戻され、液体分は第 1 精留塔 40 に供給される。

また、反応器本体 80 の上部（塔頂部）には前述したように気相部 83 が設けられており、該反応器本体 80 の塔頂には前記導管 43 が接続されている。

【 0 0 4 0 】

導管 43 は、気液分離器 38 に接続し、反応器本体 80 の塔頂まで上昇してきた気相部 83 中の気体成分（気体排出分）を気液分離装置 38 に移送する。前記気体成分は、未反応の合成ガス（原料ガス）及び合成された炭化水素のガス分を含む FT ガス成分となっている。

10

【 0 0 4 1 】

気液分離器 38 は、熱交換器（図示せず）で FT ガス成分を冷却して、一部の凝縮分の液体炭化水素（軽質 FT 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は、未反応の合成ガス（CO と H<sub>2</sub>）、炭素数 2 以下の炭化水素を主成分としており、一部は反応器本体 80（反応器 30）の底部に再投入されて FT 合成反応に再利用される。また、FT 合成反応に再利用されなかったガス分は、オフガス側へ排出され、燃料ガスとして使用されたり、LPG（液化石油ガス）相当の燃料が回収されたり、合成ガス生成ユニットの改質器 12 の原料に再利用されたりする。

【 0 0 4 2 】

また、前記の気泡塔型スラリー床反応器 30 には、図 2 に示すように該反応器 30 内に新たな触媒を充填するための触媒充填装置 84 が設けられている。この触媒充填装置 84 は、本発明の気泡塔型スラリー床反応器の触媒充填装置の一実施形態となるもので、前記反応器 30 に隣接して設けられたスラリー調製槽 85 を備える。スラリー調製槽 85 は、新たな FT 合成反応触媒（以下、単に「触媒」ということもある。）と炭化水素油（スラリー調製用油）とからスラリーを調製し、調製したスラリーを反応器 30 に供給するようになっている。

20

【 0 0 4 3 】

このスラリー調製槽 85 には、上部連通管 86、下部連通管 87、均圧管 88 が接続されている。これら上部連通管 86、下部連通管 87、均圧管 88 は、いずれも前記反応器 30（反応器本体 80）に接続しており、これによって反応器 30 内とスラリー調製槽 85 内とは、これら上部連通管 86、下部連通管 87、均圧管 88 を介して互いに連通しており、通常運転時は後述する開閉弁によって遮断されている。

30

【 0 0 4 4 】

上部連通管 86 は、反応器 30 から該反応器 30 内のスラリー S をスラリー調製槽 85 内に導くためのもので、反応器 30 からスラリー調製槽 85 に向かって下方に傾斜して配設されている。例えば、上部連通管 86 は 45 度程度に傾斜して、反応器 30 とスラリー調製槽 85 との間に設けられている。このような傾斜角で配設されていることにより、後述するようにこの上部連通管 86 中をスラリーが流通した際、触媒粒子が沈降して管内面上に留まることなく、傾斜に沿って流れ落ちるようになっている。

【 0 0 4 5 】

また、このような傾斜角での上部連通管 86 の配置を容易にし、反応器 30 に対するスラリー調製槽 85 の設置位置の自由度を大きくするため、反応器 30 に対する上部連通管 86 の接続位置は、反応器 30 内の通常運転時におけるスラリー S の液層の高さ H の、高さ方向上部 1/2 以上（高さ H の 1/2 の高さ位置かこれより高い位置）で、かつ、該スラリー S の液面 L より下部の位置（液面 L より低い位置）となっている。一方、スラリー調製槽 85 に対する接続位置は、該スラリー調製槽 85 の高さ方向上部 1/2 以上の位置となっている。

40

【 0 0 4 6 】

下部連通管 87 は、スラリー調製槽 85 から該スラリー調製槽 85 内のスラリー S を反応器 30 内に導くためのもので、スラリー調製槽 85 から反応器 30 に向かって下方に傾

50

斜して配設されている。すなわち、反応器 30 からスラリー調製槽 85 に向かって上方に傾斜して配設されている。例えば、下部連通管 87 は 45 度程度に傾斜して、反応器 30 とスラリー調製槽 85 との間に設けられている。このような傾斜角で配設されていることにより、下部連通管 87 中をスラリーが流通した際にも、触媒粒子が沈降して管内面上に留まることなく、傾斜に沿って流れ落ちるようになっている。

【0047】

このような傾斜角での下部連通管 87 の配置を容易にし、反応器 30 に対するスラリー調製槽 85 の設置位置の自由度を大きくするため、反応器 30 に対する下部連通管 87 の接続位置は、反応器 30 内の通常運転時におけるスラリー S の液層の高さ H の、高さ方向下部 1/2 未満の位置（高さ H の 1/2 の高さより低い位置）となっている。一方、スラ

10

【0048】

均圧管 88 は、反応器 30 内の圧力とスラリー調製槽 85 内の圧力とを同圧にするためのもので、反応器 30 の上部（塔頂部）とスラリー調製槽 85 内の上部（塔頂部）との間に配設されている。これによって均圧管 88 は、反応器 30 内の上部空間部、すなわち前記気相部 83 と、スラリー調製槽 85 内の上部空間部とを連通させ、反応器 30 内とスラリー調製槽 85 内の圧力を同圧に調整するようになっている。なお、この均圧管 88 には、その均圧管開閉弁 88a よりスラリー調製槽 85 側にてベント配管 95 が分岐して設けられている。このベント配管 95 にはベント弁 95a が設けられており、ベント弁 95a

20

【0049】

また、これら上部連通管 86、下部連通管 87、均圧管 88 には、それぞれの間を開閉可能にする開閉弁が設けられている。上部連通管 86 には上部連通管開閉弁 86a が設けられており、下部連通管 87 には下部連通管開閉弁 87a が設けられており、均圧管 88 には前記均圧管開閉弁 88a が設けられている。これら開閉弁 86a、87a、88a の開閉により、反応器 30 内とスラリー調製槽 85 内とが上部連通管 86、下部連通管 87、均圧管 88 によって連通した状態に維持され、あるいは連通状態が遮断されて閉止状態になるようになっている。

【0050】

また、スラリー調製槽 85 には、その最上部に、FT 合成反応触媒を投入するための触媒投入口 89 が設けられており、この触媒投入口 89 には例えば触媒供給用のホッパー（図示せず）が接続されている。このような構成のもとに、触媒投入口 89 から新たな触媒をスラリー調製槽 85 内に投入できるようになっている。ここで、触媒投入口 89 とホッパー等の触媒供給装置により、本発明の触媒投入手段が形成されている。

30

【0051】

また、スラリー調製槽 85 の上部には、該スラリー調製槽 85 の内部にスラリー調製用油を供給するスラリー調製用油供給管 90 が接続されている。このスラリー調製用油供給管 90 には開閉弁 90a が設けられており、さらに、スラリー調製用油を貯留する貯槽（図示せず）、及び該貯槽内のスラリー調製用油を圧送するポンプ（図示せず）が設けられている。これら貯槽、ポンプ、スラリー調製用油供給管 90 及び開閉弁 90a により、本発明におけるスラリー調製用油供給手段が構成されている。そして、このスラリー調製用油供給手段によって貯槽内のスラリー調製用油をポンプで圧送することにより、スラリー調製用油供給管 90 を介してスラリー調製槽 85 の内部にスラリー調製用油を供給することができる。スラリー調製用油としては、例えばワックスを主成分とする炭化水素油が用いられる。

40

【0052】

また、スラリー調製槽 85 の底部（下部）には、該スラリー調製槽 85 内に窒素等の不活性ガスを導入する不活性ガス導入管 91 が接続されている。この不活性ガス導入管 91 には開閉弁 91a が設けられており、さらに、高圧窒素源などの不活性ガス源 92 が設け

50

られている。これら不活性ガス源 9 2、不活性ガス導入管 9 1 及び開閉弁 9 1 a により、本発明における不活性ガス導入手段が構成されている。そして、このスラリー調製用油供給手段によって、不活性ガス源 9 2 より不活性ガス導入管 9 1 を介してスラリー調製槽 8 5 の底部（内部）に不活性ガスを導入することができる。

【 0 0 5 3 】

また、スラリー調製槽 8 5 には、その内部に加熱チューブ（スラリー加熱手段）9 3 が設けられている。この加熱チューブ 9 3 には、炭化水素油等の加熱媒体が循環させられるようになっており、これによってスラリー調製槽 8 5 内のスラリーを所定温度、例えば前記スラリー調製用油の融点より十分に高い温度に加熱するようになっている。

【 0 0 5 4 】

さらに、スラリー調製槽 8 5 には、その内部に攪拌機（スラリー攪拌手段）9 4 が設けられている。この攪拌機 9 4 は、スラリー調製槽 8 5 の外部に配置されたモータ 9 4 a により回転して、スラリー調製槽 8 5 内のスラリーを均一に攪拌・混合するようになっている。

また、スラリー調製槽 8 5 には、充填されたスラリーのレベル（スラリーの液面）を測定する液面測定器 9 6 が設けられている。

【 0 0 5 5 】

図 1 に示す第 1 精留塔 4 0 は、気泡塔型スラリー床反応器 3 0 から触媒分離器 3 6、気液分離器 3 8 を介して供給された液体炭化水素を分留し、ナフサ留分（沸点が約 1 5 0 より低い。）と、灯油・軽油に相当する中間留分（沸点が約 1 5 0 ~ 3 6 0 。）と、ワックス分（沸点が約 3 6 0 を超える。）とに分留する。なお、ここで分留したワックス分を、前記スラリー調製用油の一部として用いることができる。

【 0 0 5 6 】

この第 1 精留塔 4 0 の底部から取り出されるワックス分の液体炭化水素（主として  $C_{21}$  以上）は、図 1 に示すアップグレーディングユニット 7 のワックス留分水素化分解反応器 5 0 に移送され、第 1 精留塔 4 0 の中央部から取り出される中間留分の液体炭化水素（主として  $C_{11} \sim C_{20}$ ）は、アップグレーディングユニット 7 の中間留分水素化精製反応器 5 2 に移送され、第 1 精留塔 4 0 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  $C_5 \sim C_{10}$ ）は、アップグレーディングユニット 7 のナフサ留分水素化精製反応器 5 4 に移送される。

【 0 0 5 7 】

アップグレーディングユニット 7 は、前記ワックス留分水素化分解反応器 5 0 と、前記中間留分水素化精製反応器 5 2 と、前記ナフサ留分水素化精製反応器 5 4 と、気液分離器 5 6, 5 8, 6 0 と、第 2 精留塔 7 0 と、ナフサ・スタビライザー 7 2 とを備える。ワックス留分水素化分解反応器 5 0 は、第 1 精留塔 4 0 の塔底に接続されている。中間留分水素化精製反応器 5 2 は、第 1 精留塔 4 0 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 5 4 は、第 1 精留塔 4 0 の上部に接続されている。気液分離器 5 6, 5 8, 6 0 は、これら水素化反応器 5 0, 5 2, 5 4 のそれぞれに対応して設けられている。第 2 精留塔 7 0 は、気液分離器 5 6, 5 8 から供給された液体炭化水素を沸点に応じて分留する。ナフサ・スタビライザー 7 2 は、気液分離器 6 0 及び第 2 精留塔 7 0 から供給されたナフサ留分の液体炭化水素を精留し、 $C_4$  以下の気体成分は燃料ガスとして回収、あるいはフレアガスとして排出し、炭素数が 5 以上の成分は製品のナフサとして回収する。

【 0 0 5 8 】

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。

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。前記合成ガス製造ユニット 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。

【 0 0 5 9 】

まず、前記天然ガスは、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、前記水素ガスを用いて天然ガスに含まれる硫黄化合物を公知の水素化脱硫触媒で水素化して硫化水素に転換し、さらにこの硫化水素を酸化亜鉛のような吸着材により吸着・除去することにより、天然ガスの脱硫を行う。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 及び気泡塔型スラリー床反応器 30、アップグレーディングユニット 7 等で用いられる触媒の活性が硫黄化合物により低下することを防止できる。

【 0 0 6 0 】

このようにして脱硫された天然ガス（炭酸ガスを含んでもよい。）は、炭酸ガス供給源（図示せず。）から供給される炭酸ガス（ $\text{CO}_2$ ）と、排熱ボイラー 14 で発生した水蒸気とが混合された後に、改質器 12 に供給される。改質器 12 は、例えば、水蒸気・炭酸ガス改質法により、炭酸ガス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。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とが供給されており、該バーナーにおける燃料ガスの燃焼熱及び改質器 12 の炉内の放射熱により、吸熱反応である前記水蒸気・炭酸ガス改質反応に必要な反応熱がまかなわれている。

10

【 0 0 6 1 】

このようにして改質器 12 で製造された高温の合成ガス（例えば、900、2.0 MPa G）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 ~ 10.0 MPa G）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。

20

【 0 0 6 2 】

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、又は気泡塔型スラリー床反応器 30 に供給される。吸収塔 22 は、貯留している吸収液中に、合成ガスに含まれる炭酸ガスを吸収することで、該合成ガスから炭酸ガスを分離する。この吸収塔 22 内の炭酸ガスを含む吸収液は、再生塔 24 に導入され、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プング処理され、放散された炭酸ガスは、再生塔 24 から改質器 12

30

【 0 0 6 3 】

このようにして、合成ガス製造ユニット 3 で生成された合成ガスは、前記 FT 合成ユニット 5 の気泡塔型スラリー床反応器 30 に供給される。このとき、気泡塔型スラリー床反応器 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、 $\text{H}_2$  :  $\text{CO} = 2 : 1$ （モル比））に調整されている。

【 0 0 6 4 】

また、前記脱炭酸装置 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、圧力差を利用した吸着、脱着（水素 PSA）により、合成ガスに含まれる水素ガスを分離する。分離された水素ガスは、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、ワックス留分水素化分解反応器 50、中間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、連続して供給される。

40

【 0 0 6 5 】

次いで、前記 FT 合成ユニット 5 は、前記合成ガス製造ユニット 3 によって製造された合成ガスから、FT 合成反応によって炭化水素を合成する。すなわち、前記合成ガス製造ユニット 3 によって生成された合成ガスは、気泡塔型スラリー床反応器 30 に供給され、FT 合成反応に供される。

【 0 0 6 6 】

50

前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は、気泡塔型スラリー床反応器 30 の底部からスパージャー 82 を介して流入し、気泡塔型スラリー床反応器 30 内に収容されたスラリー内を気泡となって上昇する。その際、反応器 30 内では、前述した FT 合成反応により、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、炭化水素化合物が生成する。

反応器 30 で合成された液体炭化水素は、スラリーとして触媒粒子とともに触媒分離器 36 に導入される。

#### 【0067】

ここで、気泡塔型スラリー床反応器 30 の通常運転中に、例えば前記の FT 合成反応の一酸化炭素転化率が設定した値より低下し、したがってスラリー S 中の FT 合成反応触媒の FT 合成反応活性が低下したと判断された場合、本発明では反応温度を高くすることなく、通常運転を継続しつつ、図 2 に示した触媒充填装置 84 によって新たな FT 合成反応触媒を気泡塔型スラリー床反応器 30 に充填する。以下、この触媒充填装置 84 による反応器 30 への触媒充填方法に基づき、本発明の触媒充填方法の一実施形態を説明する。

#### 【0068】

スラリー調製の準備として、まず、上部連通管 86、下部連通管 87、均圧管 88 の開閉弁 86a、87a、88a をそれぞれ閉じておき、スラリーを充填していないスラリー調製槽 85 内と反応器 30 内との連通を遮断しておく。なお、反応器 30 は通常運転がなされているものとする。そして、この状態でバント弁 95a を開き、不活性ガス源 92 から窒素等の不活性ガスをスラリー調製槽 85 内に導入する。これにより、スラリー調製槽 85 内およびこれに連通する系内の酸素をパージし、不活性ガスに置換する。また、この置換処理に並行して、あるいは前後して、加熱チューブ 93 でスラリー調製槽 85 内を所定温度（スラリー調製用油の融点以上の温度、例えば 110 程度以上）に加熱しておく。

#### 【0069】

次に、スラリー調製槽 85 でスラリーを調製する（スラリー調製工程）。すなわち、スラリー調製用油供給管 90 からワックス等の炭化水素油をスラリー調製用油としてスラリー調製槽 85 内に所定量供給する。そして、攪拌機 94 を稼働させてスラリー調製槽 85 内を攪拌し、その状態で、ホッパー等に貯留した新たな触媒を、触媒投入口 89 よりスラリー調製槽 85 内に所定量投入する。これにより、スラリー調製用油中に新たな触媒を懸濁させ、均一に混合してなるスラリー S を調製する（スラリー調製工程）。なお、この間も不活性ガスの導入を継続しており、これによって例えば供給された触媒とともに混入した酸素（空気）を不活性ガスに置換し、酸素をパージする。

#### 【0070】

このようにして調製されるスラリーの量については、該スラリーの液面を液面測定器 96 で測定し、予め設定した液面高さとなるようにすることで、調整する。その際、スラリー調製槽 85 には、その上部に所定の空間（上部空間）が形成されるように、スラリーの量を調整する。なお、触媒を投入したら触媒投入口 89 を蓋（図示せず）等によって気密に閉じておく。また、スラリー調製用油を供給したら、スラリー調製用油供給管 90 の開閉弁 90a も閉じておく。

#### 【0071】

さらに、不活性ガス導入管 91 の開閉弁 91 を閉じて不活性ガスの導入を停止するとともに、バント弁 95a も閉じる。これにより、先にスラリー調製槽 85 内およびこれに連通する系内の酸素をパージしたのに続いて、同系内及びスラリー中の酸素を不活性ガスに置換し、パージ工程を終了する。

#### 【0072】

次いで、均圧管 88 の均圧管開閉弁 88a を開き、反応器 30 内の気相部 83（上部空間部）とスラリー調製槽 85 内の上部空間部とを連通させることで、反応器 30 内の圧力とスラリー調製槽 85 内の圧力とを同圧にする（均圧工程）。

続いて、上部連通管 86 の上部連通管開閉弁 86a と下部連通管 87 の下部連通管開閉

10

20

30

40

50

弁 8 7 a とを開く。すると、反応器 3 0 内のスラリー S の一部はその自重によって上部連通管 8 6 内をその傾斜方向に流れ落ち、スラリー調製槽 8 5 内に導かれる。また、スラリー調製槽 8 5 内のスラリー S の一部はその自重によって下部連通管 8 7 内をその傾斜方向に流れ落ち、反応器 3 0 内に導かれる。これにより、反応器 3 0 内のスラリー S とスラリー調製槽 8 5 内のスラリー S とが、上部連通管 8 6 及び下部連通管 8 7 を介して循環する（スラリー循環工程）。

【 0 0 7 3 】

このとき、前記したように上部連通管 8 6 及び下部連通管 8 7 をそれぞれ 4 5 度程度の傾斜角で傾斜させているため、これら上部連通管 8 6 及び下部連通管 8 7 中を流れるスラリー S は、触媒粒子が沈降して管内面上に留まることなく、傾斜に沿って円滑に流れ落ちる。

10

【 0 0 7 4 】

また、その際に反応器 3 0 は通常運転が継続されているため、スラリー調製槽 8 5 から反応器 3 0 の下部（底部）側に導入されたスラリー S、すなわち新たな触媒を懸濁させたスラリー S は、供給管 4 1 から導入された合成ガスによって反応器 3 0 内を上昇する。これにより、このスラリー S の上昇流に伴われた新たな触媒は、合成ガスの F T 合成反応に寄与し、前記の一酸化炭素転化率を徐々に高める。

【 0 0 7 5 】

このスラリー循環工程では、反応器 3 0 内のスラリー S の液面 L の高さ（レベル）が急激に変化することなくほぼ安定した状態に維持される。また、スラリー調製槽 8 5 のスラリー S は、不活性ガスによる圧送でなく自重により自然に反応器 3 0 内に導かれるため、従来のようなガスの吹き抜けが生じることもない。

20

【 0 0 7 6 】

したがって、このスラリー循環による新触媒の追加充填（追加投入）時には、例えば新触媒投入を見込んだ程度まで反応器 3 0 の反応温度を下げることで、通常運転を継続して行うことができる。すなわち、事前に過剰に温度を下げる必要がなく、機会損失を最低限に抑えることができる。

【 0 0 7 7 】

スラリー循環工程を継続することで、反応器 3 0 内の触媒が新たな触媒に置き換わり、したがって前記の一酸化炭素転化率が上昇する。この一酸化炭素転化率が予め設定した値まで上昇した、あるいは上昇が止まったら、上部連通管 8 6 の上部連通管開閉弁 8 6 a を閉じるとともに均圧管 8 8 の均圧管開閉弁 8 8 a を閉じる。次いで、不活性ガス導入管 9 1 の開閉弁 9 1 を開いて不活性ガスをスラリー調製槽 8 5 内に導入する。これにより、スラリー調製槽 8 5 内のスラリー S を下部連通管 8 7 から反応器 3 0 内に圧送する。

30

【 0 0 7 8 】

その際、スラリー調製槽 8 5 内に投入された新たな触媒を含むスラリー S は、スラリー循環工程においてすでに大半が反応器 3 0 内に循環され移送されており、反応器 3 0 内では通常運転が継続されている。そのため、スラリー調製槽 8 5 内に導入する不活性ガスについては、必要最小限の量で徐々に導入し、スラリー調製槽 8 5 内に残存するスラリー S を反応器 3 0 内に徐々に圧送することができる。すなわち、スラリー調製槽 8 5 から圧送されるスラリー S によって反応器 3 0 内のスラリー S の液面 L の高さ（レベル）が急激に変化しないように、反応器 3 0 内から抜き出される重質油の抜き出しの速度に合わせて、不活性ガスの導入量を制御することができる。

40

【 0 0 7 9 】

このようにしてスラリー調製槽 8 5 や下部連通管 8 7 に残存するスラリー S を全て反応器 3 0 内に圧送したら、下部連通管開閉弁 8 7 a を閉じ、さらに不活性ガス導入管 9 1 の開閉弁も閉じ（スラリー循環終了工程）、本実施形態の触媒充填方法を終了する。

これにより、スラリー調製槽 8 5 内に導入した不活性ガスが反応器 3 0 内を吹き抜け、反応器 3 0 の温度、圧力等の運転条件を変動させたり、スラリーの流動状態を急激に変動させるといった不都合を生じさせることなく、反応器 3 0 を通常運転した状態で、新たな

50

触媒を追加充填（投入）することができる。

【0080】

以上のようにして反応器30で合成された液体炭化水素は、図1に示したようにスラリーとして触媒粒子とともに触媒分離器36に導入される。

触媒分離器36は、スラリーを触媒粒子等の固形分と液体炭化水素を含んだ液体分とに分離する。分離された触媒粒子等の固形分は、その一部が反応器30に戻され、液体分は第1精留塔40に供給される。

また、反応器30の塔頂からは、未反応の合成ガス（原料ガス）及び合成された炭化水素のガス分を含むFTガス成分が放出され、気液分離器38に供給される。

【0081】

気液分離器38は、FTガス成分を冷却して、一部の凝縮分の液体炭化水素（軽質FT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は、未反応の合成ガス（COとH<sub>2</sub>）、炭素数2以下の炭化水素を主成分としており、一部は反応器30の底部に再投入され、FT合成反応に再利用される。また、FT合成反応に再利用されなかったガス分は、オフガス側へ排出され、燃料ガスとして使用されたり、LPG（液化石油ガス）相当の燃料が回収されたり、合成ガス生成ユニットの改質器12の原料に再利用されたりする。

【0082】

次に、第1精留塔40は、前記のようにして気泡塔型反応器30から触媒分離器36、気液分離器38を介して供給された液体炭化水素を分留し、ナフサ留分（沸点が約150より低い。）と、中間留分（沸点が約150～360。）と、ワックス留分（沸点が約360を超え。）とに分離する。

この第1精留塔40の底部から取り出されるワックス留分の液体炭化水素（主としてC<sub>21</sub>以上）は、ワックス留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中間留分の液体炭化水素（主としてC<sub>11</sub>～C<sub>20</sub>）は、中間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C<sub>5</sub>～C<sub>10</sub>）は、ナフサ留分水素化精製反応器54に移送される。

【0083】

ワックス留分水素化分解反応器50は、第1精留塔40の塔底から供給された炭素数の多いワックス留分の液体炭化水素（概ねC<sub>21</sub>以上）を、前記水素分離装置26から供給される水素ガスを利用して水素化分解して、その炭素数をC<sub>20</sub>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。このワックス留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において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、中間留分水素化精製反応器52及びナフサ留分水素化精製反応器54に移送される。

【0084】

中間留分水素化精製反応器52は、第1精留塔40の中央部から供給された炭素数が中程度である中間留分の液体炭化水素（概ねC<sub>11</sub>～C<sub>20</sub>）を、水素分離装置26からワックス留分水素化分解反応器50を介して供給される水素ガスを用いて、水素化精製する。この水素化精製反応では、主に、燃料油基材としての低温流動性を向上する目的で、分枝鎖状飽和炭化水素を得るために、前記液体炭化水素を水素化異性化し、また、前記液体炭化水素中に含まれる不飽和炭化水素に水素を付加して飽和させる。更に、前記炭化水素中に含まれるアルコール類等の含酸素化合物を水素化して飽和炭化水素に変換する。このようにして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58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、前記水素化反応に再利用される。

【0085】

ナフサ留分水素化精製反応器54は、第1精留塔40の上部から供給された炭素数が少

10

20

30

40

50

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26からワックス留分水素化分解反応器50を介して供給される水素ガスを用いて、水素化精製する。これにより、供給されるナフサ留分に含まれる不飽和炭化水素及びアルコール類等の含酸素化合物は飽和炭化水素に変換される。このようにして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60で気体と液体に分離され、そのうち液体炭化水素は、ナフサ・スタビライザー72に移送され、気体分（水素ガスを含む。）は、前記水素化反応に再利用される。

#### 【0086】

次いで、第2精留塔70は、前記のようにしてワックス留分水素化分解反応器50及び中間留分水素化精製反応器52においてそれぞれ水素化分解及び水素化精製された液体炭化水素を、炭素数が $C_{10}$ 以下の炭化水素（沸点が約150より低い。）と、灯油留分（沸点が約150～250）と、軽油留分（沸点が約250～360）及びワックス留分水素化分解反応器50からの未分解ワックス留分（沸点が約360を超える。）とに分留する。第2精留塔70の下部からは軽油留分が取り出され、中央部からは灯油留分が取り出される。一方、第2精留塔70の塔頂からは、炭素数が $C_{10}$ 以下の炭化水素が取り出されて、ナフサ・スタビライザー72に供給される。

10

#### 【0087】

さらに、ナフサ・スタビライザー72では、前記ナフサ留分水素化精製反応器54及び第2精留塔70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72の塔底からは、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72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ガスが、燃料ガスとして回収、あるいはフレアガスとして排出される。

20

#### 【0088】

本実施形態の気泡塔型スラリー床反応器の触媒充填装置84及びこの触媒充填装置84を用いた気泡塔型スラリー床反応器の触媒充填方法によれば、反応器30に隣接してスラリー調製槽85を設けているので、反応器30内の気相部83（上部空間部）とスラリー調製槽85内の上部空間部とを均圧管88で連通させてこれら反応器30内とスラリー調製槽85内の圧力を同圧にし、その状態で反応器30及びスラリー調製槽85の上部間を上部連通管86で連通させ、かつ、下部間を下部連通管87で連通させることにより、スラリーSをその自重で反応器30とスラリー調製槽85との間に循環させることができる。そして、新触媒のスラリーを、該スラリー中の触媒が沈降・分離して配管等が閉塞することなく、迅速に、反応器30内に投入できる。

30

#### 【0089】

したがって、このようにスラリーSを循環させている状態から、均圧管88を閉じ、かつ、上部連通管86を閉じ、その状態でスラリー調製槽85内に不活性ガスを導入することにより、該スラリー調製槽85内のスラリーSを下部連通管87から全て反応器30内に圧送することができる。その際、スラリー調製槽85内の新たな触媒を含むスラリーSはすでに反応器30内に循環され移送されており、したがって反応器30内では通常運転がなされているため、スラリー調製槽85内に導入する不活性ガスについては、必要最小限の量で徐々に導入し、スラリー調製槽85内に残存するスラリーを反応器30内に徐々に圧送することができる。これにより、スラリー調製槽85内に導入した不活性ガスが反応器30内を吹き抜け、反応器30の温度、圧力等の運転条件を変動させたり、スラリーの流動状態を急激に変動させる不都合が防止される。

40

#### 【0090】

よって、気泡塔型スラリー床反応器の運転について、FT合成反応の進行を大幅に抑制した運転条件に変更したり、運転を一旦停止することなく、通常の運転を安定して継続しつつ、新しい触媒を前記反応器中に充填することができる。さらに、通常の運転中に新触媒を導入することができるので、運転機会、運転時間、運転コスト等の損失を回避できる格別な効果を奏する。

50

## 【 0 0 9 1 】

以上、本発明の実施形態について図面を参照して詳述したが、具体的な構成はこの実施形態に限られるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲の設計変更等も含まれる。

例えば、前記実施形態では、触媒充填装置 8 4 によって新たな F T 合成反応触媒を気泡塔型スラリー床反応器 3 0 に充填する場合について説明したが、これに先立ち、気泡塔型スラリー床反応器 3 0 内の活性が低下した触媒の一部を該気泡塔型スラリー床反応器 3 0 内から抜き出し、その後前記触媒充填装置 8 4 によって新たな F T 合成反応触媒を気泡塔型スラリー床反応器 3 0 に充填するようにしてもよい。すなわち、本発明に係る気泡塔型スラリー床反応器の触媒充填装置及び触媒充填方法は、新たな F T 合成反応触媒を気泡塔型スラリー床反応器 3 0 に充填する場合だけでなく、気泡塔型スラリー床反応器 3 0 内の F T 合成反応触媒を新たな F T 合成反応触媒に入れ替える場合にも、適用することができる。

10

## 【産業上の利用可能性】

## 【 0 0 9 2 】

本発明は、フィッシャー・トロプシュ合成反応にて炭化水素を製造する気泡塔型スラリー床反応器の触媒充填装置及びこの触媒充填装置を用いた気泡塔型スラリー床反応器の触媒充填方法に利用することができる。

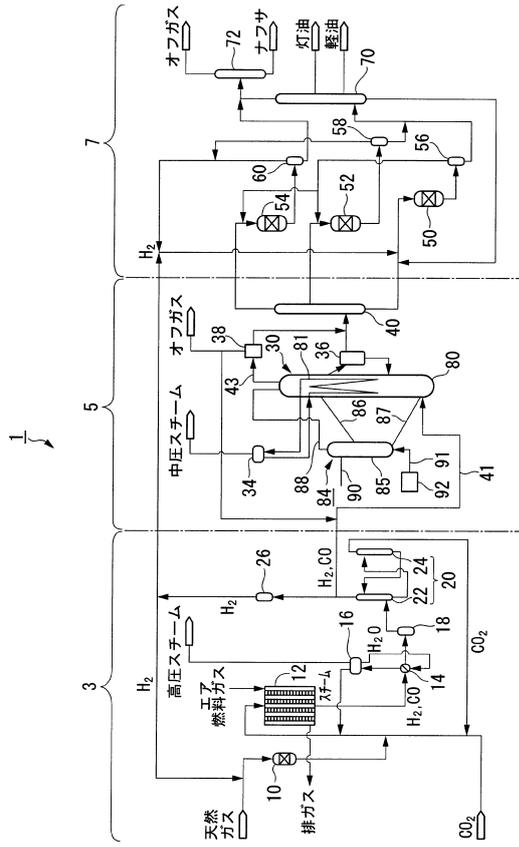
## 【符号の説明】

## 【 0 0 9 3 】

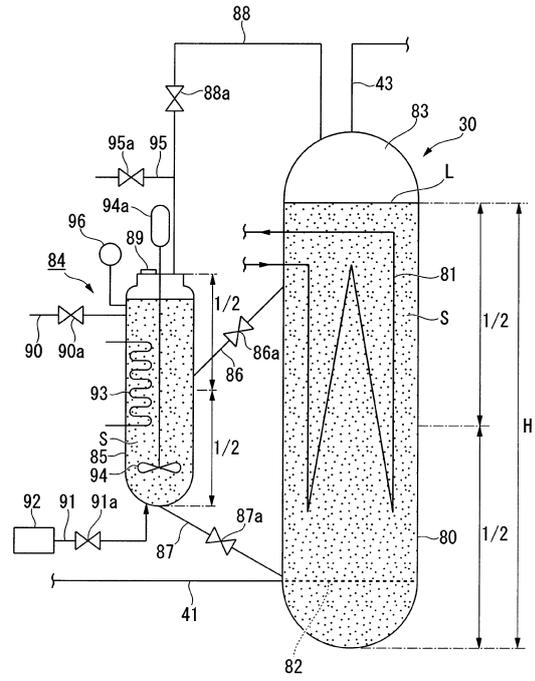
1 ... 液体燃料合成システム、5 ... F T 合成ユニット、3 0 ... 気泡塔型スラリー床反応器 ( 反応器 )、8 0 ... 反応器本体、8 4 ... 触媒充填装置、8 5 ... スラリー調製槽、8 6 ... 上部連通管、8 6 a ... 上部連通管開閉弁、8 7 ... 下部連通管、8 7 a ... 下部連通管開閉弁、8 8 ... 均圧管、8 8 a ... 均圧管開閉弁、8 9 ... 触媒投入口、9 0 ... スラリー調製用油供給管、9 0 a ... 開閉弁、9 1 ... 不活性ガス導入管、9 1 a ... 開閉弁、9 2 ... 不活性ガス源、9 3 ... 加熱チューブ、9 4 ... 攪拌機、9 5 ... ベント配管、9 5 a ... ベント弁、9 6 ... 液面測定器、S ... スラリー、L ... 液面、H ... 液層の高さ

20

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

(73)特許権者 000105567

コスモ石油株式会社  
東京都港区芝浦1丁目1番1号

(73)特許権者 306022513

新日鉄住金エンジニアリング株式会社  
東京都品川区大崎一丁目5番1号 大崎センタービル

(74)代理人 100064908

弁理士 志賀 正武

(74)代理人 100108578

弁理士 高橋 詔男

(74)代理人 100106909

弁理士 棚井 澄雄

(74)代理人 100129403

弁理士 増井 裕士

(72)発明者 田坂 和彦

東京都千代田区大手町二丁目6番3号 JX日鉱日石エネルギー株式会社内

審査官 森 健一

(56)参考文献 特表2002-530472(JP,A)

特表2005-517698(JP,A)

国際公開第2011/024651(WO,A1)

特開2011-206741(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10G 2/00

B01J 8/22