

(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
2017年1月12日(12.01.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/006724 A1

- (51) 国際特許分類:
C10L 3/10 (2006.01) B01D 53/64 (2006.01)
B01D 53/04 (2006.01) B01D 53/78 (2006.01)
B01D 53/14 (2006.01) C10K 1/08 (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01) C10K 1/32 (2006.01)
B01D 53/50 (2006.01) C10K 1/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/067790
- (22) 国際出願日: 2016年6月15日(15.06.2016)
- (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 2015-134624 2015年7月3日(03.07.2015) JP
- (71) 出願人: 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田中 幸男 (TANAKA, Yukio); 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 野島 繁 (NOJIMA, Shigeru); 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5

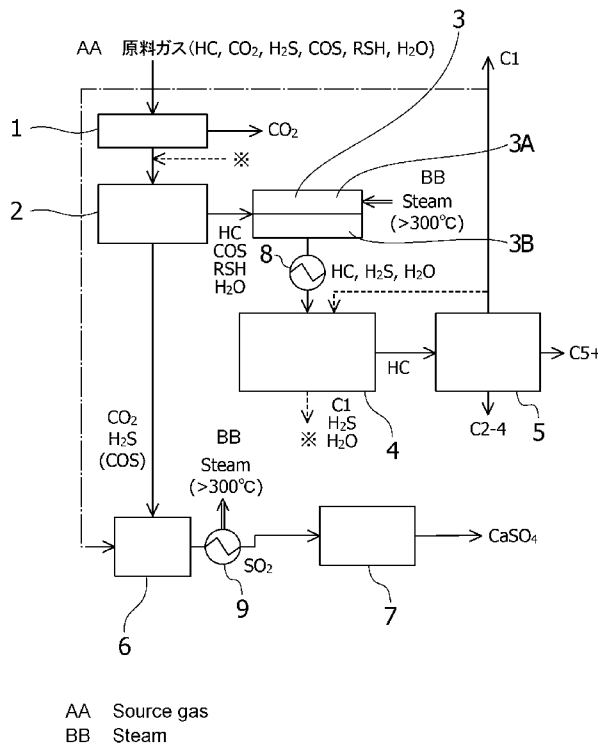
号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 江田 昌之 (EDA, Masayuki); 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 秋山 知雄 (AKIYAMA, Tomoh); 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 奥山 尚一, 外 (OKUYAMA, Shoichi et al.); 〒1000014 東京都千代田区永田町2丁目13番5号赤坂エイトワンビル7階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: SOURCE GAS PURIFICATION APPARATUS AND PURIFICATION METHOD

(54) 発明の名称: 原料ガスの精製装置、及び精製方法



(57) Abstract: This source gas purification apparatus includes: a first H₂S removing device 2 which removes H₂S from a source gas that includes at least a hydrocarbon, H₂S, and a sulfur compound other than H₂S; a sulfur compound conversion device 3 which converts the sulfur compound other than H₂S into H₂S; and a second H₂S removing device 4 which removes the converted H₂S.

(57) 要約: 少なくとも炭化水素と、H₂Sと、H₂S以外の硫黄化合物とを含む原料ガスから、該H₂Sを除去する第一のH₂S除去装置2と、前記H₂S以外の硫黄化合物をH₂Sに転換する硫黄化合物の転換装置3と、前記転換されたH₂Sを除去する第二のH₂S除去装置4とを備えることとした。

WO 2017/006724 A1



MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
— 補正された請求の範囲 (条約第 19 条(1))

明 細 書

発明の名称：原料ガスの精製装置、及び精製方法

技術分野

[0001] 本発明は、原料ガスの精製装置、及び精製方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、未処理の原料ガスが、硫黄化合物、及び CO_2 （二酸化炭素）等の不純物を含む場合、これらを除去することが行われている。例えば、未処理の天然ガスは、メタン等の炭化水素（HC）の他に、 CO_2 、 H_2S （硫化水素）、 COS （硫化カルボニル）、 RSH （メルカプタン類）、 H_2O 、 Hg （水銀）等の不純物を含んでいる。

[0003] このような不純物を除去するための従来手法として、例えば、以下のような手法が採用されている。

（1）アミン化合物を用いた化学吸収によって、 CO_2 、並びに H_2S 、及び COS の一部を除去する。

（2）モレキュラーシーブによって、 RSH 、及び H_2O を除去する。

（3）モレキュラーシーブは、加熱や減圧により RSH 、及び H_2O を脱着することによって再生される。

（4）脱着した RSH は、物理吸収によって除去する。

（5）（1）の工程で除去できなかった COS は、回収した NGL からメロックスプロセスやモレキュラーシーブを用いて除去する。

（6）そして、除去・回収した H_2S 、 COS 、及び RSH は、 H_2S 部分燃焼、クラウス反応を介して、 S 分を固化した硫黄として回収している。

[0004] しかし、このような手法では、化学吸収、物理吸収といったように吸収工程が少なくとも二工程必要であり、液の補充が工程上の大きな負担となり、ランニングコストが嵩み、かつ全体にシステムが複雑であった。加えて、固化した硫黄は、貯蔵監督を厳格に行わなければならない、管理上の負担が大きかった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：米国特許公開第2014/0357926 A1号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記の課題を解決する技術の一つとして、原料ガスを化学吸収することに先立って、COSをH₂Sに加水分解するためのガードベッドを採用する特許文献1に係る方法が知られている。しかし、特許文献1に係る方法は、COSを分解するための酸化金属材料をHg吸着剤と併用しているため、酸化金属材料によるCOSの分解能が早期に劣化する恐れがあった。さらに、原料ガス中にH₂Sが多く含まれる状態では、COSをH₂Sに転換できないといった恐れがあった。

また、特許文献1は、RSHの処理方法に関しては、冷却による気液分離が有効である旨記載している。しかし、このような方法では、NGL（天然ガス生産過程で生じる天然ガスコンデンセート）が共存しない天然ガスからの有機硫黄化合物の除去には有効であるものの、特許文献1で想定されていないNGLが共存した場合、同じ温度で液化するNGL成分と混合することになり、価値の高いNGLを製品として回収するために、NGLから有機硫黄化合物を更に分離する操作が必要となるという難点がある。

NGLからの有機硫黄化合物除去については、メロックス（Mercox）プロセスやモレキュラーシーブ等の適用により可能であるが、このような有機硫黄化合物除去のための機器を更に付加すると、プロセスが複雑化し、設備コストが高くなる等の課題がある。

[0007] 本発明は、以上のような実情に鑑みてなされたもので、工程上のコスト・労力等の負担軽減を図り、システムの簡素化を図った原料ガスの精製装置、及び精製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] 本発明は、前記目的を達成するために、原料ガスの精製装置であって、少なくとも炭化水素と、 H_2S と、 H_2S 以外の硫黄化合物とを含む原料ガスから、該 H_2S を除去する第一の H_2S 除去装置と、前記 H_2S 以外の硫黄化合物を H_2S に転換する硫黄化合物の転換装置と、前記転換された H_2S を除去する第二の H_2S 除去装置とを備える。

本発明に係る原料ガスの精製装置は、その一実施の形態で、前記 H_2S 以外の硫黄化合物を、 CO_2 、及び RSH とすることができる。

本発明に係る原料ガスの精製装置は、他の実施の形態で、前記硫黄化合物の転換装置を $CO_2 \cdot RSH$ 転換触媒装置として構成することができる。

本発明に係る原料ガスの精製装置は、他の実施の形態で、前記第一の H_2S 除去装置を化学吸収装置として構成することができる。

本発明に係る原料ガスの精製装置は、他の実施の形態で、前記第二の H_2S 除去装置を、吸着剤を用いた吸脱着装置として構成することができる。吸着剤としては、好適には、モレキュラーシーブ、又は酸化亜鉛である。

本発明に係る原料ガスの精製装置は、他の実施の形態で、 H_2S 燃焼装置と、該 H_2S 燃焼装置からの排ガスを処理する石灰石膏式脱硫装置をさらに含むことができる。

本発明に係る原料ガスの精製装置は、他の実施の形態で、前記第一の H_2S 除去装置を H_2S 分離膜、又は H_2S 吸着剤を備えた H_2S 分離装置とし、前記第二の H_2S 除去装置を化学吸収装置として構成することができる。

本発明に係る原料ガスの精製装置は、他の実施の形態で、前記第一の H_2S 除去装置を H_2S 分離膜、又は H_2S 吸着剤を備えた H_2S 分離装置とし、前記第二の H_2S 除去装置を吸脱着装置として構成することができる。

本発明に係る原料ガスの精製装置は、他の実施の形態で、前記硫黄化合物の転換装置の直前に水銀除去装置を更に設けることができる。

[0009] 本発明は、他の側面において、原料ガスの精製方法であり、該原料ガスの精製方法は、少なくとも炭化水素と、 H_2S と、 H_2S 以外の硫黄化合物とを含む原料ガスから、該 H_2S を除去する第一の H_2S 除去工程と、前記 H_2S 以

外の硫黄化合物を H_2S に転換する硫黄化合物の転換工程と、前記転換された H_2S を除去する第二の H_2S 除去工程とを備える。

本発明に係る原料ガスの精製方法は、その一実施の形態で、前記 H_2S 以外の硫黄化合物を、 COS 、及び RSH とすることができる。

本発明に係る原料ガスの精製方法は、他の実施の形態で、前記硫黄化合物の転換工程を $COS \cdot RSH$ 転換触媒工程として実施することができる。

本発明に係る原料ガスの精製方法は、他の実施の形態で、前記第一の H_2S 除去工程を化学吸収工程として実施することができる。

本発明に係る原料ガスの精製方法は、他の実施の形態で、前記第二の H_2S 除去工程を、吸着剤を用いて構成した吸脱着装置による除去工程として実施することができる。吸着剤としては、好適には、モレキュラーシーブ、又は酸化亜鉛である。

本発明に係る原料ガスの精製方法は、他の実施の形態で、 H_2S 燃焼工程と、該 H_2S 燃焼工程からの排ガスを処理する石灰石膏式脱硫工程を更に含むことができる。

本発明に係る原料ガスの精製方法は、他の実施の形態で、前記第一の H_2S 除去工程を H_2S 分離膜、又は H_2S 吸着剤を備えた H_2S 分離装置による分離工程とし、前記第二の H_2S 除去工程を化学吸収工程として実施することができる。

本発明に係る原料ガスの精製方法は、他の実施の形態で、前記第一の H_2S 除去工程を H_2S 分離膜、又は H_2S 吸着剤を備えた H_2S 分離装置を用いた工程とし、前記第二の H_2S 除去工程を吸脱着装置による吸着工程として実施することができる。

本発明に係る原料ガスの精製方法は、他の実施の形態で、前記硫黄化合物の転換工程の直前に水銀除去工程を更に設けることができる。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、少なくとも炭化水素と、 H_2S と、 H_2S 以外の硫黄化合物とを含む原料ガスについて、工程上のコスト・労力等の負担軽減を図り、

システムの簡素化を図った、精製装置、及び精製方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明に係る原料ガス精製装置の第一の実施の形態を説明する概念図である。

[図2]本発明に係る原料ガス精製装置の第二の実施の形態を説明する概念図である。

[図3]本発明に係る原料ガス精製装置の第三の実施の形態を説明する概念図である。

[図4]本発明に係る原料ガス精製装置の第四の実施の形態を説明する概念図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明に係る原料ガスの精製装置、及び精製方法の実施の形態を、添付図面を参照しながら説明する。

[0013] 原料ガスの精製装置（第一の実施の形態）

図1に、本発明に係る原料ガスの精製装置について、第一の実施の形態を概念的に示す。

本実施の形態に係る原料ガスの精製装置は、主たる構成要素として、CO₂分離装置1、化学吸収装置2、硫黄化合物転換触媒装置3、及び吸脱着装置4を備えている。

[0014] 本実施の形態では、メタン等の炭化水素の他に、CO₂、H₂S、H₂S以外の硫黄化合物（主にはCOSやRSH）、H₂Oを不純物として含む天然ガスを、処理対象の原料ガスとしている。

なお、本発明の処理対象となる原料ガスとしては、天然ガスに限らず、他に、例えば石炭ガス化ガス、合成ガス、コークス炉ガス、石油ガス（原油の生産に伴う随伴ガス等）等を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、H₂S等の酸性ガスを含むガスであれば、適用の対象となる。すなわち、本実施の形態、及び本発明の他の実施の形態の対象は、天然ガスに

限られるものではない。

[0015] CO₂分離装置1は、CO₂除去装置の一形態として設けられている。CO₂分離装置1は、膜中のCO₂と他のガス成分の移動度の差を利用し、CO₂と他のガス成分とを除去する装置である。CO₂分離装置1としては、主にCO₂分離膜が用いられ、より具体的には、セルロース、ポリスルホン、ポリイミド等の高分子材料、ゼオライト及びカーボン等の無機材料により構成した公知のものを採用することができる。

[0016] 化学吸収装置2は、第一のH₂S除去装置の一形態として設けられている。なお、化学吸収装置2は、H₂Sの除去に加え、CO₂分離装置1で除去し切っていない残余のCO₂も除去する。

[0017] 化学吸着装置2では、例えば、アミン化合物を含むアミン吸収液と、原料ガスとを接触させることにより、残余のCO₂、及びH₂Sを吸収除去する。なお、このような吸収除去の後、アミン吸収液を加熱することによって、CO₂、及びH₂Sが放散され、アミン吸収液が再生される。

アミンは、弱い塩基性を示す化合物であり、CO₂、及びH₂Sのような酸性物質を吸着し、熱を与えることにより放散する特徴を有している。この特徴を活用し、酸性ガスの吸収液として用いることができる。アミン吸収液としては、MDEA（N-メチルジエタノールアミン）をベースとする吸収液等を用いることができる。

また、CO₂、及びH₂Sが除去された原料ガスは、硫黄化合物転換触媒装置3に送られる。なお、CO₂、及びH₂Sが除去された原料ガスには、メタン等の炭化水素の他に、COS、RSH、H₂Oが含まれている。

[0018] 硫黄化合物転換触媒装置3は、硫黄化合物の転換装置の一形態として設けられている。本実施の形態に係る硫黄化合物転換触媒装置3は、前流のCOS転換触媒装置3Aと、後流のRSH転換触媒装置3Bとを備えるCOS・RSH転換触媒装置として構成されている。COS転換触媒装置3Aでは、COSがH₂Sに転換され、RSH転換触媒装置3Bでは、RSHがH₂Sに転換される。

COS転換触媒装置3Aで用いられるCOS転換触媒としては、 Al_2O_3 及び／又は TiO_2 を担体とし、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、亜鉛、鉄、銅、マンガン、クロム、バリウム、ニッケル、ルテニウム、コバルト、モリブデンからなる群から選択される金属の少なくとも1種を主成分とする活性成分とする触媒を例示することができる。

RSH転換触媒装置3Bで用いられるRSH転換触媒としては、シリカ、アルミナ及びゼオライト等から選択される少なくとも1種の固体酸触媒を挙げることができる。

[0019] なお、COS転換触媒装置3Aと、RSH転換触媒装置3Bとは、COS、及びRSHのうち、存在割合の少ないほうを先に処理対象とするように相前後して配置することが好適である。けだし、生成する H_2S が多くなると、生成系に H_2S の存在量が多くなり、化学平衡上 H_2S を生成する方向に反応が進みにくくなるためである。存在割合の少ないほうを先に処理することで、 H_2S がより少ない状態で、後の転換対象の転換を進み易くすることができる。

なお、一般的な天然ガスでは、RSHのほうが存在割合が大きいため、COS転換触媒装置3Aを先に配置し、COSの転換を先に行うことが好適である。

なおまた、COS転換触媒装置3Aと、RSH転換触媒装置3Bとは、同一の反応容器内に一体に構成し、無機酸化物担体に第V族、第VI族及び第VII族に属する少なくとも1種の金属を担持させた触媒であって、例えばC-Mo／アルミナ等といった触媒を用いて、COSとRSHの両方の転換を同時に進行させる形態として実行することもできる。

さらに、COS転換触媒装置3Aと、RSH転換触媒装置3Bとは、処理対象の原料ガスの性状に応じて、いずれか一方のみ稼働させるようにすることもできる。または、いずれか一方のみ設けるといったことも可能である。

[0020] 吸脱着装置4は、第二の H_2S 除去装置の一形態として設けられている。吸脱着装置4を構成する素材は、人工ゼオライト等の公知のものを採用したモ

レキュラーシーブ又は酸化亜鉛等の吸着剤とすることができる。吸脱着装置 4 は、硫黄化合物転換触媒装置 3 からの H_2S 、及び H_2O を吸着除去する。吸脱着装置 4 は、加熱と減圧により H_2S 、及び H_2O を脱着することによって再生される。

[0021] 図 1 に示すように、本実施の形態に係る原料ガスの精製装置は、他の構成要素として、NGL 回収装置 5、 H_2S 燃焼装置 6、及び石灰石膏式脱硫装置 7 を更に備える。

[0022] NGL 回収装置 5 は、吸脱着装置 4 で H_2S 、及び H_2O が除去されて得られる炭化水素を、C1 炭化水素（メタン）、C2-4 炭化水素（炭素数 2～4 の炭化水素）、及び C5+（炭素数 5 以上の炭化水素）に分離する装置である。NGL 回収装置 5 は、ターボエキパンダーを用いた深冷分離プロセス等の公知の手法によって、炭化水素を分離する。

[0023] H_2S 燃焼装置 6 は、 H_2S 、COS を燃焼処理するための装置であり、燃焼バーナー等の公知の燃焼装置で構成することができる。

[0024] 石灰石膏式脱硫装置 7 は、 H_2S 、COS を燃焼することによって生成される SO_2 （亜硫酸ガス）を石膏（ $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ）として回収するための装置である。石灰石膏式脱硫装置 7 としては、公知のものを採用することができ、該装置 7 では、一般的に、石灰石（ $CaCO_3$ ）を水に懸濁させて石灰石スラリーを作り、このスラリーを吸収塔で排ガスと接触させ、排ガス中の SO_2 を吸収除去し、さらに排ガス中の酸素及び吸収塔に導入される空気中の酸素により石膏とする。

[0025] 原料ガスの精製方法（第一の実施の形態）

次に、図 1 の機器構成を備える本実施の形態に係る原料ガスの精製装置の作用機序を説明することによって、本発明に係る原料ガスの精製方法の一実施の形態を説明する。

[0026] まず、本実施の形態では、原料ガスを、 CO_2 分離装置 1 に導入する。 CO_2 分離装置 1 は、原料ガスに含まれる CO_2 を他のガス成分から分離膜によって分離除去する。

- [0027] 次いで、 CO_2 を除去した原料ガスを、化学吸収装置2に導入する。化学吸収装置2では、化学吸収によって H_2S を除去する。さらに、化学吸収装置2では、 H_2S の除去に加え、 CO_2 分離装置1で除去し切っていない残余の CO_2 も除去することができる。なお、 COS の一部も吸収除去される。また、原料ガス中の CO_2 濃度が低い場合には、 CO_2 の分離除去に、化学吸収装置2のみを用い、 CO_2 分離装置1を省略してもよい。
- [0028] CO_2 、及び H_2S が除去された原料ガスを、硫黄化合物転換触媒装置3に送る。 CO_2 、及び H_2S が除去された原料ガスには、メタン等の炭化水素の他に、 H_2S 以外の硫黄化合物（図1中では、 COS 、 RSH と表記）、 H_2O が含まれている。
- [0029] 硫黄化合物転換触媒装置3を構成する COS 転換触媒装置3A、及び RSH 転換触媒装置3Bのそれぞれに、蒸気を導入し、前流の COS 転換触媒装置3Aで、 COS を H_2S に転換し、後流の RSH 転換触媒装置3Bで、 RSH を H_2S に転換する。導入される蒸気の温度は、 $100\sim 700^\circ\text{C}$ が好ましく、 300°C を越える温度が更に好ましい。
- [0030] 硫黄化合物転換触媒装置3により、 COS 及び RSH を H_2S に転換した後得られる、炭化水素、 H_2S 、及び H_2O を含むガスを、冷却器8を介して吸脱着装置4に導入する。吸脱着装置4は、ガスに含まれる H_2S 、及び H_2O を吸着除去する。
- H_2S 、及び H_2O を除去されたガスは、純度の高い炭化水素となっており、 NGL 回収装置5に送られる。
- [0031] 吸脱着装置4は、加熱と減圧により H_2S 、及び H_2O を脱着することによって再生される。脱着した H_2S 、及び H_2O は、 NGL 回収装置5から供給される $\text{C}1$ 炭化水素（メタン）によって搬送され、 CO_2 分離装置1からの原料ガスに合流し（図1中の※で）、化学吸収装置2に導入される。
- [0032] NGL 回収装置5に送られたガスは、 $\text{C}1$ 炭化水素（メタン）、 $\text{C}2-4$ 炭化水素（炭素数2～4の炭化水素）、及び $\text{C}5+$ 炭化水素（炭素数5以上の炭化水素）に分離される。

NGL回収後のC1炭化水素は、成果物として回収されるものとは別に、一部がH₂S燃焼装置6に補助燃料として送られる。

C2-4炭化水素、及びC5+炭化水素は、成果物として回収される。

[0033] 一方、化学吸収装置2は、アミン吸収液を加熱操作することにより、H₂S、COS、及びCO₂を放散する。H₂S、COS、及びCO₂は、H₂S燃焼装置6に送り込まれる。

[0034] H₂S燃焼装置6には、NGL回収装置5からのC1炭化水素も送り込まれる。C1炭化水素、H₂S、及びCOSは、H₂S燃焼装置6で燃焼される。

[0035] C1炭化水素、H₂S、COSを燃焼した後得られる排ガスは、熱交換器9を經由して石灰石膏式脱硫装置7に送られる。

熱交換器9で得られる熱は、硫黄化合物転換触媒装置3に供給される300°Cを越える温度の蒸気の生成に用いることができる。

[0036] 石灰石膏式脱硫装置7では、H₂S、COSを燃焼して得られるSO₂（亜硫酸ガス）を石膏（CaSO₄・2H₂O）として回収する。石灰石膏式脱硫装置7では、石灰石（CaCO₃）を水に懸濁させて石灰石スラリーを作り、このスラリーを吸収塔で排ガスと接触させ、排ガス中のSO₂を吸収除去し、さらに排ガス中の酸素及び吸収塔に導入される空気中の酸素により石膏とする。

[0037] 本第一の実施の形態に係る原料ガスの精製装置、及び方法によれば、化学吸収工程といった吸収工程は、一工程で済み、工程上のコスト・労力等の負担軽減を図ることができる。また、システムも簡素である。加えて、S成分を石膏（CaSO₄・2H₂O）として回収しており、貯蔵上の負担も少ない。

[0038] 原料ガスの精製装置、及び精製方法（第二の実施の形態）

図2に、本発明に係る原料ガスの精製装置について、第二の実施の形態を概念的に示す。

本第二の実施の形態は、第一の実施の形態をより具体的レベルで示すものである。しかし、図2における本第二の実施の形態の図示のされ方が、第一

の実施の形態と対比して見掛け上異なっており、説明を容易とするために第二の実施の形態として説明する。

本第二の実施の形態で、 CO_2 分離装置21は、 CO_2 分離装置1に、化学吸収装置22は、化学吸収装置2に、 COS 転換触媒装置23Aは、 COS 転換触媒装置3Aに、 RSH 転換触媒装置23Bは、 RSH 転換触媒装置3Bに、吸脱着装置24A、24Bは、吸脱着装置4にそれぞれ相当し、これらの構成機器について第一の実施の形態について説明した内容は、本実施の形態に援用する。

なお、図2において、 H_2S 燃焼装置、 NGL 回収装置、石灰石膏式脱硫装置は、図示を省略されている。

[0039] 次に、本第二の実施の形態について、構成機器の作用機序を説明することによって本実施の形態を説明する。なお、このような作用機序の説明をもって、本発明に係る原料ガスの精製方法について、第二の実施の形態の説明とする。

[0040] まず、図2に示すように、原料ガスを、 CO_2 分離装置21に導入する。 CO_2 分離装置21は、原料ガスに含まれる CO_2 を他のガス成分から分離膜によって分離除去する。

本発明が対象とするような原料ガスを膜分離した場合、原料ガス中の CO_2 割合に対して、膜の一次側出口には CO_2 の割合が減少したガス、二次側には CO_2 の割合が増したガスが得られる。

膜の一次側出口ガス中の CO_2 割合が目標に未達の場合には、吸収法と組み合わせる。すなわち、化学吸収装置22は、この役割を担う。一方、二次側にもメタン等の可燃性ガスの一部が含まれることから、二次側のオフガス（図2中OFG）を燃焼させ、熱源として用いることにより熱回収することができる。または、オフガスを再昇圧し、一次側にリサイクルし、製品として回収する操作を行うこととしてもよい。

本実施の形態では、二次側のオフガス（図2中OFG）を燃焼して熱回収することとしている。

[0041] 次いで、 CO_2 を除去した原料ガスを、化学吸収装置22に導入する。化学吸収装置22では、化学吸収によって H_2S を除去する。さらに、化学吸収装置22では、 H_2S の除去に加え、 CO_2 分離装置1で除去し切っていない残余の CO_2 も除去することができる。なお、 COS の一部も吸収除去される。

なお、化学吸収装置22は、アミン吸収液を加熱操作することにより、 H_2S 、 COS 、及び CO_2 を放散する。 H_2S 、 COS 、及び CO_2 が、 H_2S 燃焼装置に送り込まれる。

また、原料ガス中の CO_2 濃度が低い場合には、 CO_2 の分離除去に、化学吸収装置2のみを用い、 CO_2 分離装置1を省略してもよい。

[0042] CO_2 、及び H_2S を除去した原料ガスは、熱交換器25で RSH 転換触媒装置23Bからのガスにより加熱され、さらに、熱交換器26で H_2S 燃焼ガス、及びオフガスを燃焼して得られる燃焼ガスにより加熱され、好ましくは 300°C を越える温度となる。

[0043] さらに、 CO_2 、及び H_2S が除去された原料ガスを、 COS 転換触媒装置23Aに送り、次いで RSH 転換触媒装置23Bに送る。原料ガスは、 300°C を越える温度となっており、前流の COS 転換触媒装置23Aで、 COS が H_2S に転換され、後流の RSH 転換触媒装置23Bで、 RSH が H_2S に転換される。

COS 転換触媒装置23Aと、 RSH 転換触媒装置23Bとは、 COS 、及び RSH のうち、存在割合の少ないほうを先に処理対象とするように相前後して配置することが好適である。生成する H_2S が多くなると、生成系に H_2S の存在量が多くなり、化学平衡上 H_2S を生成する方向に反応が進みにくなるためである。存在割合の少ないほうを先に処理することで、 H_2S がより少ない状態で、後の転換対象の転換を進み易くすることができる。

なお、本実施の形態では、 RSH のほうが存在割合が大きい場合を想定し、 COS 転換触媒装置23Aを先に配置し、 COS の転換を先に行うこととしている。

[0044] COS及びRSHを H_2S に転換した後得られる、炭化水素、 H_2S 、及び H_2O を含むガスを、冷却器27を介して吸脱着装置24A、24Bに導入する。冷却器27では、クーリングウォーターにより、ガスを冷却する。吸脱着装置24A、24Bは、ガスに含まれる H_2S 、及び H_2O を吸着除去する。

H_2S 、及び H_2O を除去されたガスは、純度の高い炭化水素となっており、図示しないNGL回収装置に送られる。

[0045] 吸脱着装置24A、24Bは、加熱や減圧により H_2S 、及び H_2O を脱着することによって再生される。脱着した H_2S 、及び H_2O は、NGL回収装置から供給されるC1炭化水素（メタン）によって搬送され、 CO_2 分離装置21からの原料ガスに合流し、化学吸収装置22に導入される。

図示の状態では、吸脱着装置24Bが閉成されており、吸脱着装置24Aで H_2S 、及び H_2O が吸着されている。図示しない弁を開放し、吸脱着装置24Bを加熱・減圧することにより、 H_2S 、及び H_2O を脱着することができる。

このように、吸脱着装置24A、24Bは、交互に吸着・脱着を繰り返すことにより、装置全体の連続運転が可能となる。

[0046] 前述したように本第二の実施の形態は、第一の実施の形態をより具体的レベルで説明するものである。したがって、本第二の実施の形態は、第一の実施の形態と同様の効果を奏する。このような基本的効果に加えて、本第二の実施の形態では、オフガスの燃焼により、システムの熱効率が向上するといった効果を奏することが了解される。また、本第二の実施の形態では、吸脱着装置を構成する二つの吸着塔について、交互に吸着・脱着を繰り返すことにより、装置全体の連続運転を可能とするといった効果を奏することも了解される。

[0047] 原料ガスの精製装置、及び精製方法（第三の実施の形態）

図3に、本発明に係る原料ガスの精製装置について、第三の実施の形態を概念的に示す。

本第三の実施の形態は、第一の H_2S 除去装置として、 H_2S 分離装置31

を採用し、 H_2S 以外の硫黄化合物を H_2S に転換する硫黄化合物の転換装置としては、第一の実施の形態と同様の硫黄化合物転換触媒装置32を採用し、第一の実施の形態と同様の化学吸収装置33を第二の H_2S 除去装置として採用するものである。

CO_2 分離装置34、吸脱着装置35、NGL回収装置36、 H_2S 燃焼装置37、及び石灰石膏式脱硫装置38は、第一の実施の形態と基本的構成を同様としている。

H_2S 分離装置31以外の同一名称の構成機器について、第一の実施の形態について説明した内容は、基本的に本実施の形態に援用する。

[0048] H_2S 分離装置31は、 H_2S 分離膜によって、メタン等の炭化水素の他に、 CO_2 、 H_2S 、 H_2S 以外の硫黄化合物（主にCOSやRSH）、 H_2O を不純物として含む天然ガスから、 H_2S を選択的に除去する装置である。

H_2S 分離膜としては、特開平7-155787号公報等に記載されているような H_2S や炭酸ガスは透過しやすく、メタン等は透過しにくい性質を有する材料を用いることができる。このような H_2S 分離膜としては、シリコン、ポリイミド、酢酸セルロースにより構成したものを例示することができる。

なお、このような H_2S 分離膜を用いた膜分離とする他、モレキュラーシーブ、又は酸化亜鉛による H_2S の吸着を行う構成とすることもできる。

[0049] 次に、本第三の実施の形態について、構成機器の作用機序を説明することによって本実施の形態を説明する。なお、このような作用機序の説明をもって、本発明に係る原料ガスの精製方法について、第三の実施の形態の説明とする。

[0050] まず、本実施の形態では、原料ガスを、 CO_2 分離装置34に導入する。 CO_2 分離装置34は、原料ガスに含まれる CO_2 を他のガス成分から分離膜によって分離除去する。

[0051] 次いで、 CO_2 を除去した原料ガスを、 H_2S 分離装置31に導入する。 H_2S 分離装置31では、 H_2S 分離膜、又は吸着剤によって H_2S を除去する。除去した H_2S は、 H_2S 燃焼装置37で燃焼する。さらに、 H_2S 分離装置3

1では、 H_2S の除去に加え、 CO_2 分離装置34で除去し切っていない残余の CO_2 も除去することができる。

[0052] CO_2 、及び H_2S が除去された原料ガスを、硫黄化合物転換触媒装置32に送る。 CO_2 、及び H_2S が除去された原料ガスには、メタン等の炭化水素の他に、 H_2S 以外の硫黄化合物（図3中では、 COS 、 RSH と表記）、 H_2O が含まれている。

[0053] 硫黄化合物転換触媒装置32を構成する COS 転換触媒装置32A、及び RSH 転換触媒装置32Bのそれぞれに、好ましくは $300^\circ C$ を越える温度の蒸気を導入し、前流の COS 転換触媒装置32Aで、 COS を H_2S に転換し、後流の RSH 転換触媒装置32Bで、 RSH を H_2S にする。

[0054] 硫黄化合物転換触媒装置32により、 COS 及び RSH を H_2S に転換した後得られる、炭化水素、 H_2S 、 CO_2 （副生物）、及び H_2O を含むガスを、化学吸収装置33に導入する。化学吸収装置33は、ガスに含まれる H_2S 、及び CO_2 を吸着除去する。

H_2S 、及び CO_2 を除去されたガスは、炭化水素、及び H_2O を含み、冷却器39を介して吸脱着装置35に送られる。

[0055] 吸脱着装置35では、 H_2O が吸着除去される。

吸脱着装置35は、加熱と減圧により H_2O を脱着することによって再生される。脱着した H_2O は、 NGL 回収装置5から供給される $C1$ 炭化水素（メタン）によって搬送され、 $C1$ 炭化水素の搬出ラインに（図中※で）合流する。

[0056] NGL 回収装置36に送られたガスは、 $C1$ 炭化水素（メタン）、 $C2-4$ 炭化水素（炭素数2～4の炭化水素）、及び $C5+$ 炭化水素（炭素数5以上の炭化水素）に分離される。

$C1$ 炭化水素は、成果物として回収されるものとは別に、一部が前記したように吸脱着装置35に送られ、また他の一部が H_2S 燃焼装置37に送られる。

$C2-4$ 炭化水素、及び $C5+$ 炭化水素は、成果物として回収される。

- [0057] 一方、化学吸収装置 33 は、アミン吸収液を加熱操作することにより、 H_2S 、及び CO_2 を放散する。 H_2S 、及び CO_2 は、 H_2S 燃焼装置 37 に送り込まれる。
- [0058] H_2S 燃焼装置 37 には、前記したように NGL 回収装置 36 からの C1 炭化水素も送り込まれる。C1 炭化水素、及び H_2S は、 H_2S 燃焼装置 37 で燃焼される。
- [0059] C1 炭化水素、 H_2S を燃焼した後得られる排ガスは、熱交換器 40 を経由して石灰石膏式脱硫装置 38 に送られる。
- 熱交換器 40 で得られる熱は、硫黄化合物転換触媒装置 32 に供給される $300^\circ C$ を越える温度の蒸気の生成に用いることができる。
- [0060] 石灰石膏式脱硫装置 38 では、 H_2S 、 COS を燃焼して得られる SO_2 (亜硫酸ガス) を石膏 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) として回収する。石灰石膏式脱硫装置 38 では、石灰石 ($CaCO_3$) を水に懸濁させて石灰石スラリーを作り、このスラリーを吸収塔で排ガスと接触させ、排ガス中の SO_2 を吸収除去し、さらに排ガス中の酸素及び吸収塔に導入される空気中の酸素により石膏とする。
- [0061] 本第三の実施の形態は、第一の実施の形態に期待することができる効果に加え、吸脱着装置 35 の負担軽減によるコンパクト化という効果も期待することができる。
- [0062] なお、第三の実施の形態では、化学吸収装置 33 を設けないこともできる。この場合、硫黄化合物転換触媒装置 32 から炭化水素、 H_2S 、 H_2O を含むガスを全て吸脱着装置 35 に送り、 H_2S 、 H_2O を吸着する。これによって、純度の高い炭化水素を得て、NGL 回収装置 36 に送る。そして、NGL 回収装置 36 からの C1 炭化水素により吸脱着装置 35 から H_2S 、 H_2O を脱着し、 H_2S 分離装置 31 に送る。その他の処理は、もとの第三の実施の形態と同様とすることができる。
- [0063] 原料ガスの精製装置、及び原料ガスの精製方法 (第四の実施の形態)
- 図 4 に、本発明に係る原料ガスの精製装置について、第四の実施の形態を

概念的に示す。

本第四の実施の形態は、第一の実施の形態において、硫黄化合物転換触媒装置 3 に直前に水銀除去装置 10 を設けた形態である。

本実施の形態では、メタン等の炭化水素の他に、 CO_2 、 H_2S 、 H_2S 以外の硫黄化合物（主に COS や RSH ）、 H_2O 、 Hg を不純物として含む天然ガスを、処理対象の原料ガスとしている。

本実施の形態において、図 1 で付したと同一の符号を付した構成要素は、図 1 と実質的に同一の構成であり、実質的に同一の作用を果たす。

本実施の形態の作用機序、すなわち、本発明に係る原料ガスの精製方法の一実施の形態は、図 1 について説明したものと実質的に同様である。ただし、水銀除去装置 10 を作用させる水銀除去の工程が付加されている点で相違する。

[0064] 水銀除去装置 10 は、微量成分である水銀（ Hg 単体、又は有機水銀）を除去することを目的として設置する。

採用することができる水銀除去装置 10 としては、活性炭を物理的吸着剤とするもの、又はモレキュラーシーブとすることもできる。しかし、このような物理吸着による手法は、装置が大容量となる傾向がある。そこで、硫黄化合物転換触媒装置 3 のガードリアクタとして、水銀吸着剤（化学吸着剤）を内蔵したものが好適である。

内蔵される水銀吸着剤としては、硫化物（ CuS 、及び／又は MoS_3 ）等が好適である。このような水銀吸着剤を採用する形態であれば、化学吸着のため、吸着量が多く省スペースを実現することができる。また、水銀が硫化物として固定吸着されるため、水銀種に関わらずに固定化が可能である。水銀吸着剤の加熱温度は、 $100\sim 300^\circ\text{C}$ 付近であり、硫黄化合物転換触媒装置 3 を加熱するものと同様の熱源を採用することができる。

[0065] 本第四の実施の形態によれば、第一の実施の形態の奏する効果に加え、原料ガスに含まれる水銀を効果的に除去することができるという効果も期待することができる。加えて、後流に存在する硫黄化合物転換触媒装置 3 に用い

られる転換触媒が被毒することを防ぐという効果も期待することができる。

符号の説明

[0066]	1、34	CO ₂ 分離装置
	2、33	化学吸収装置
	3、32	硫黄化合物転換触媒装置
	4、35	吸脱着装置
	5、36	NGL回収装置
	6、37	H ₂ S燃焼装置
	7、38	石灰石膏式脱硫装置
	8、39	冷却器
	9、40	熱交換器
	10	水銀除去装置
	31	H ₂ S分離装置

請求の範囲

- [請求項1] 原料ガスの精製装置であって、
少なくとも炭化水素と、 H_2S と、 H_2S 以外の硫黄化合物とを含む原料ガスから、該 H_2S を除去する第一の H_2S 除去装置と、
前記 H_2S 以外の硫黄化合物を H_2S に転換する硫黄化合物の転換装置と、
前記転換された H_2S を除去する第二の H_2S 除去装置とを備える原料ガスの精製装置。
- [請求項2] 前記 H_2S 以外の硫黄化合物が、 COS 、及び RSH である請求項1の原料ガスの精製装置。
- [請求項3] 前記硫黄化合物の転換装置を $COS \cdot RSH$ 転換触媒装置として構成した請求項2の原料ガスの精製装置。
- [請求項4] 前記第一の H_2S 除去装置を化学吸収装置として構成した請求項1～3の何れか一の原料ガスの精製装置。
- [請求項5] 前記第二の H_2S 除去装置が、吸着剤を用いて構成した吸脱着装置である請求項1～4の何れか一の原料ガスの精製装置。
- [請求項6] H_2S 燃焼装置と、該 H_2S 燃焼装置からの排ガスを処理する石灰石膏式脱硫装置をさらに含む請求項1～5の何れか一の原料ガスの精製装置。
- [請求項7] 前記第一の H_2S 除去装置を H_2S 分離膜、又は H_2S 吸着剤を備えた H_2S 分離装置とし、前記第二の H_2S 除去装置を化学吸収装置として構成した請求項1の原料ガスの精製装置。
- [請求項8] 前記第一の H_2S 除去装置を H_2S 分離膜、又は H_2S 吸着剤を備えた H_2S 分離装置とし、前記第二の H_2S 除去装置を吸脱着装置として構成した請求項1の原料ガスの精製装置。
- [請求項9] 前記硫黄化合物の転換装置の直前に水銀除去装置を更に設けた請求項1～8の何れか一の原料ガスの精製装置。
- [請求項10] 原料ガスの精製方法であって、

少なくとも炭化水素と、 H_2S と、 H_2S 以外の硫黄化合物とを含む原料ガスから、該 H_2S を除去する第一の H_2S 除去工程と、

前記 H_2S 以外の硫黄化合物を H_2S に転換する硫黄化合物の転換工程と、

前記転換された H_2S を除去する第二の H_2S 除去工程とを備える原料ガスの精製方法。

[請求項11] 前記 H_2S 以外の硫黄化合物が、 COS 、及び RSH である請求項10の原料ガスの精製方法。

[請求項12] 前記硫黄化合物の転換工程を $COS \cdot RSH$ 転換工程として構成した請求項11の原料ガスの精製方法。

[請求項13] 前記第一の H_2S 除去工程を、化学吸収装置によって H_2S を吸収除去する工程として構成した請求項10～12の何れか一の原料ガスの精製方法。

[請求項14] 前記第二の H_2S 除去工程が、吸着剤を用いて構成した吸脱着装置による H_2S 除去工程である請求項10～13の何れか一の原料ガスの精製方法。

[請求項15] H_2S 燃焼工程と、該 H_2S 燃焼工程からの排ガスを処理する石灰石膏式脱硫工程をさらに含む請求項10～14の何れか一の原料ガスの精製方法。

[請求項16] 前記第一の H_2S 除去工程を H_2S 分離膜、又は H_2S 吸着剤を備えた H_2S 分離装置を用いた工程とし、前記第二の H_2S 除去工程を化学吸収装置による吸収工程として構成した請求項10の原料ガスの精製方法。

[請求項17] 前記第一の H_2S 除去工程を H_2S 分離膜、又は H_2S 吸着剤を備えた H_2S 分離装置を用いた工程とし、前記第二の H_2S 除去工程を吸脱着装置による吸着工程として構成した請求項10の原料ガスの精製方法。

[請求項18] 前記硫黄化合物の転換工程の直前に水銀除去工程を更に設けた請求

項 1 0 ～ 1 7 の何れか一の原料ガスの精製方法。

補正された請求の範囲
[2016年11月17日(17.11.2016)国際事務局受理]

- [請求項1] (補正後) 原料ガスの精製装置であって、
少なくとも炭化水素と、 H_2S と、 H_2S 以外の硫黄化合物とを含む原料ガスから、該 H_2S を除去する第一の H_2S 除去装置と、
前記 H_2S 以外の硫黄化合物を H_2S に転換する硫黄化合物の転換装置と、
前記転換された H_2S を除去する第二の H_2S 除去装置と
を備え、
前記硫黄化合物の転換装置を COS 転換触媒装置と、 RSH 転換触媒装置とを備える $COS \cdot RSH$ 転換触媒装置として構成し、
前記 COS 転換触媒装置と、前記 RSH 転換触媒装置とを、 COS 及び RSH のうち、存在割合の少ないほうを先に処理対象とするように相前後して配置した原料ガスの精製装置。
- [請求項2] 前記 H_2S 以外の硫黄化合物が、 COS 及び RSH である請求項1の原料ガスの精製装置。
- [請求項3] (削除)
- [請求項4] (補正後) 前記第一の H_2S 除去装置を化学吸収装置として構成した請求項1又は2の原料ガスの精製装置。
- [請求項5] (補正後) 前記第二の H_2S 除去装置が、吸着剤を用いて構成した吸脱着装置である請求項1、2及び4の何れか一の原料ガスの精製装置。
- [請求項6] (補正後) H_2S 燃焼装置と、該 H_2S 燃焼装置からの排ガスを処理する石灰石膏式脱硫装置をさらに含む請求項1、2、4及び5の何れか一の原料ガスの精製装置。
- [請求項7] 前記第一の H_2S 除去装置を H_2S 分離膜、又は H_2S 吸着剤を備えた H_2S 分離装置とし、前記第二の H_2S 除去装置を化学吸収装置として構成した請求項1の原料ガスの精製装置。
- [請求項8] 前記第一の H_2S 除去装置を H_2S 分離膜、又は H_2S 吸着剤を備えた H_2S 分離装置とし、前記第二の H_2S 除去装置を吸脱着装置として構成した請求項1の原料ガスの精製装置。
- [請求項9] (補正後) 前記硫黄化合物の転換装置の直前に水銀除去装置を更に設けた請求項1、2及び4～8の何れか一の原料ガスの精製装置。
- [請求項10] (補正後) 原料ガスの精製方法であって、
少なくとも炭化水素と、 H_2S と、 H_2S 以外の硫黄化合物とを含む原料ガスから、該 H_2S を除去する第一の H_2S 除去工程と、
前記 H_2S 以外の硫黄化合物を H_2S に転換する硫黄化合物の転換工程と、
前記転換された H_2S を除去する第二の H_2S 除去工程とを備え、

前記硫黄化合物の転換工程をCOS転換工程と、RSH転換工程とを実行するCOS・RSH転換工程として構成し、

前記COS転換工程と、前記RSH転換工程とについて、COS及びRSHのうち、存在割合の少ないほうを先に処理対象とするように相前後して実行する原料ガスの精製方法。

【請求項11】 前記 H_2S 以外の硫黄化合物が、COS及びRSHである請求項10の原料ガスの精製方法。

【請求項12】 (削除)

【請求項13】 (補正後) 前記第一の H_2S 除去工程を、化学吸収装置によって H_2S を吸収除去する工程として構成した請求項10又は11の原料ガスの精製方法。

【請求項14】 (補正後) 前記第二の H_2S 除去工程が、吸着剤を用いて構成した吸脱着装置による H_2S 除去工程である請求項10、11及び13の何れか一の原料ガスの精製方法。

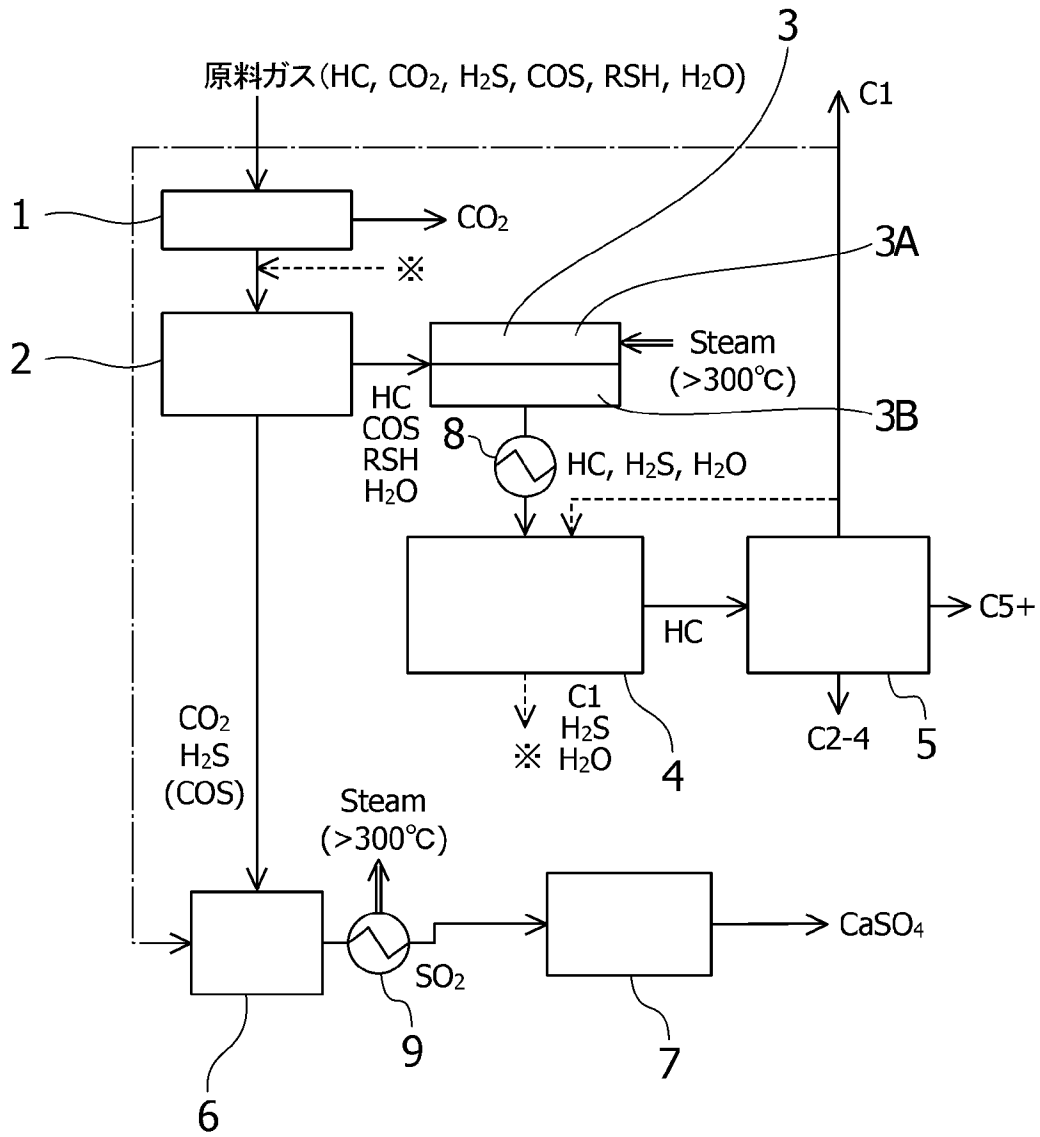
【請求項15】 (補正後) H_2S 燃焼工程と、該 H_2S 燃焼工程からの排ガスを処理する石灰石膏式脱硫工程をさらに含む請求項10、11、13及び14の何れか一の原料ガスの精製方法。

【請求項16】 前記第一の H_2S 除去工程を H_2S 分離膜、又は H_2S 吸着剤を備えた H_2S 分離装置を用いた工程とし、前記第二の H_2S 除去工程を化学吸収装置による吸収工程として構成した請求項10の原料ガスの精製方法。

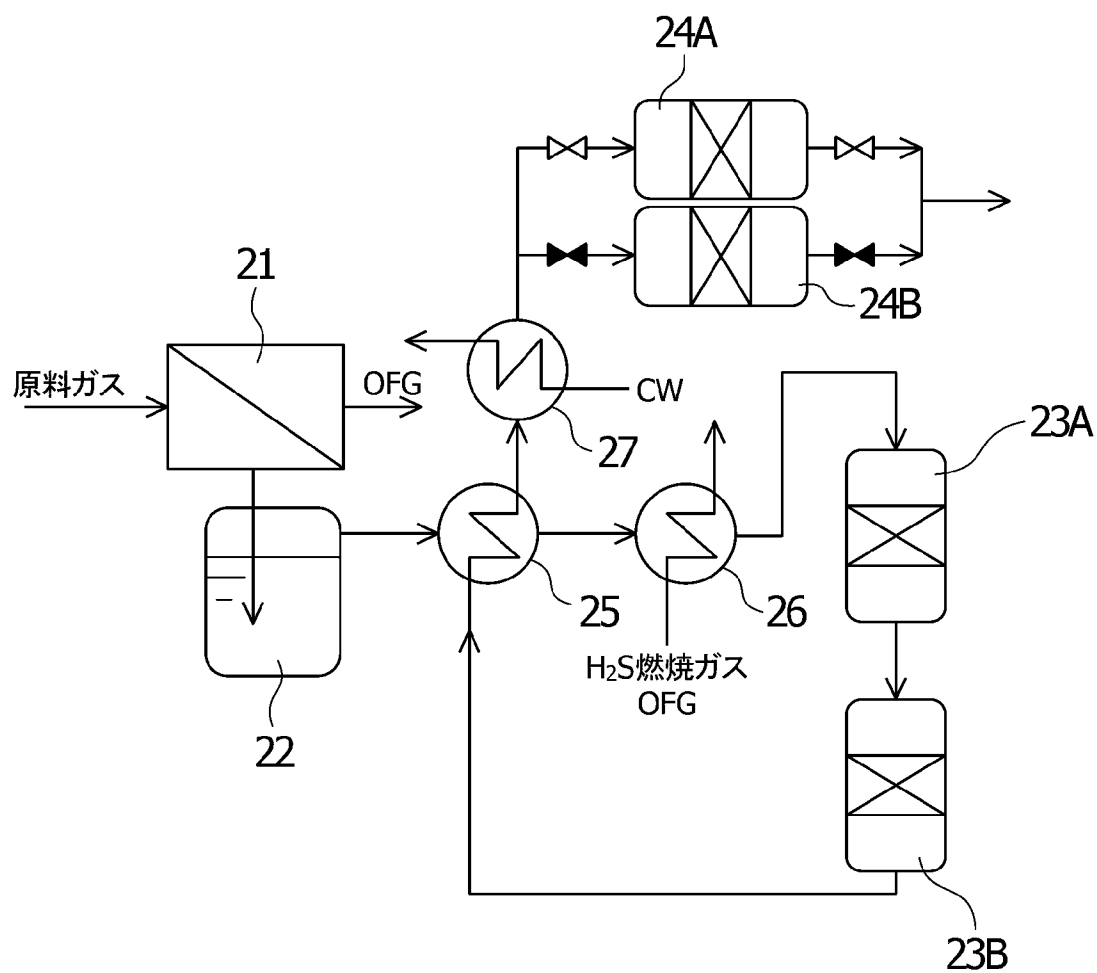
【請求項17】 前記第一の H_2S 除去工程を H_2S 分離膜、又は H_2S 吸着剤を備えた H_2S 分離装置を用いた工程とし、前記第二の H_2S 除去工程を吸脱着装置による吸着工程として構成した請求項10の原料ガスの精製方法。

【請求項18】 (補正後) 前記硫黄化合物の転換工程の直前に水銀除去工程を更に設けた請求項10、11及び13～17の何れか一の原料ガスの精製方法。

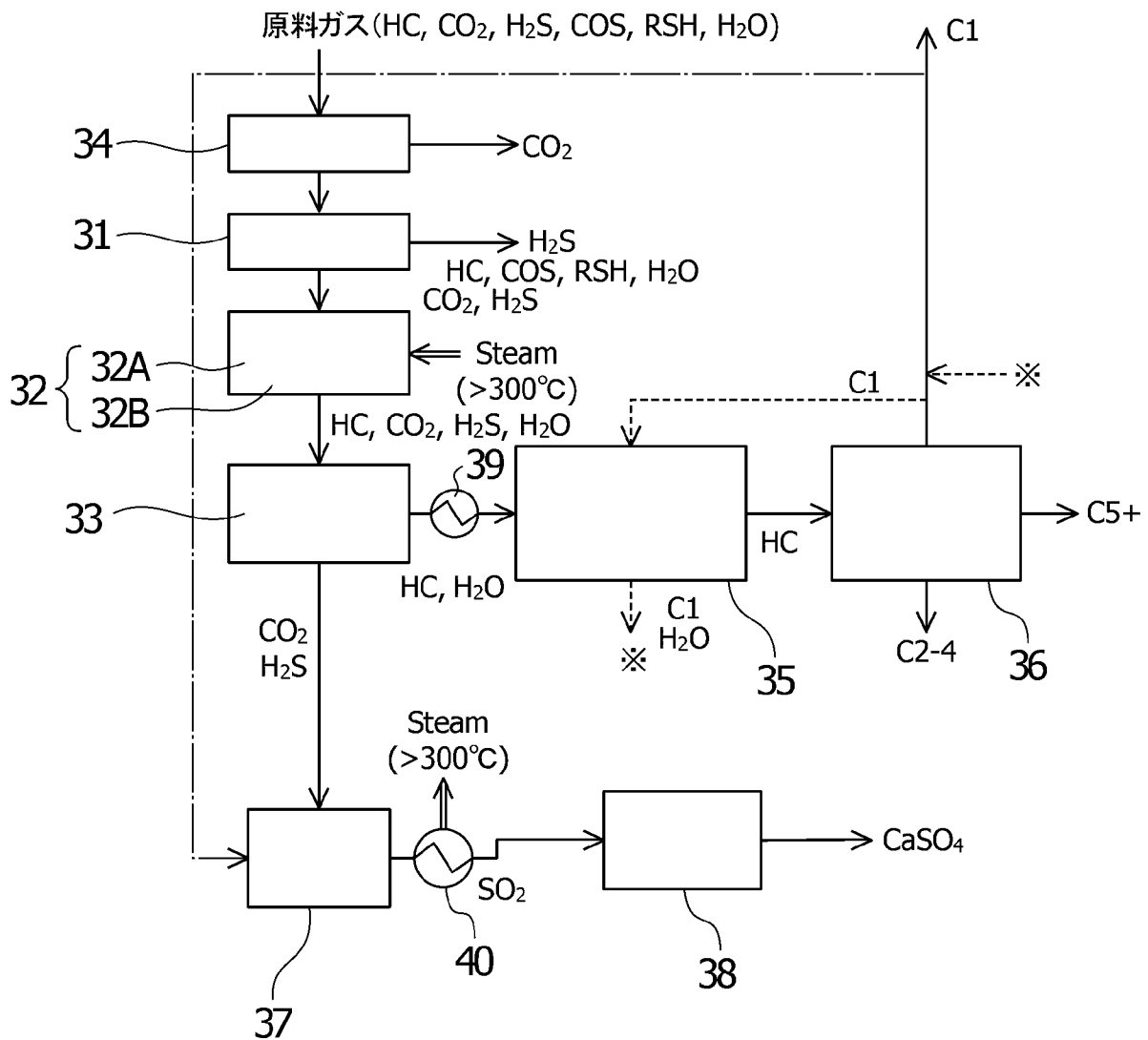
[図1]



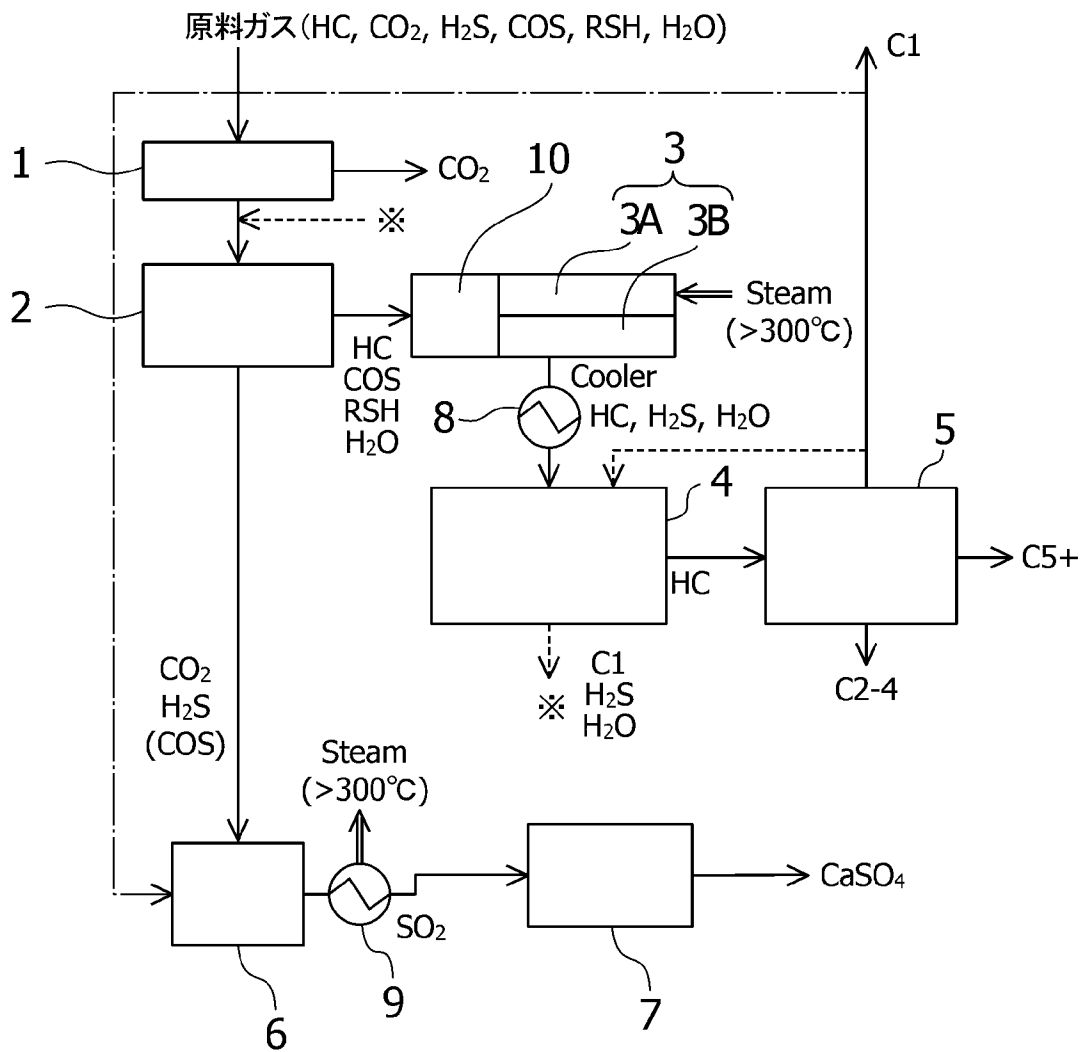
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/067790

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C10L3/10(2006.01)i, B01D53/04(2006.01)i, B01D53/14(2006.01)i, B01D53/22(2006.01)i, B01D53/50(2006.01)i, B01D53/64(2006.01)i, B01D53/78(2006.01)i, C10K1/08(2006.01)i, C10K1/32(2006.01)i, C10K1/34(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)
C10L3/10, B01D53/04, B01D53/14, B01D53/22, B01D53/50, B01D53/64, B01D53/78, C10K1/08, C10K1/32, C10K1/34

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 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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 Y	JP 3-045118 B2 (Shell Internationale Research Maatschappij B.V.), 10 July 1991 (10.07.1991), full specification & US 4356161 A whole document & EP 73074 A2	1-4, 10-13 1-18
X Y	JP 2005-068337 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 17 March 2005 (17.03.2005), full specification (Family: none)	1, 5, 8, 10, 14, 17 1-18

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 06 September 2016 (06.09.16)	Date of mailing of the international search report 20 September 2016 (20.09.16)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/067790

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-104451 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 20 April 1999 (20.04.1999), full specification & CN 1214358 A whole document	1, 4, 6, 10, 13, 15 1-18
X Y	JP 2-030290 B2 (Shell Internationale Research Maatschappij B.V.), 05 July 1990 (05.07.1990), full specification & US 4359450 A1 whole document & EP 66307 A2	1, 4, 10, 13 1-18
Y	US 2014/0357926 A1 (Shain-Jer Doong), 04 December 2014 (04.12.2014), paragraph [0017]; fig. 1 (Family: none)	9, 18
A	JP 11-241076 A (Hitachi, Ltd.), 07 September 1999 (07.09.1999), (Family: none)	1-18
A	JP 2007-016149 A (Chiyoda Corp.), 25 January 2007 (25.01.2007), & US 2009/0130009 A1 & EP 1914294 A1	1-18
A	JP 11-221431 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 17 August 1999 (17.08.1999), (Family: none)	1-18

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C10L3/10(2006.01)i, B01D53/04(2006.01)i, B01D53/14(2006.01)i, B01D53/22(2006.01)i, B01D53/50(2006.01)i, B01D53/64(2006.01)i, B01D53/78(2006.01)i, C10K1/08(2006.01)i, C10K1/32(2006.01)i, C10K1/34(2006.01)i</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C10L3/10, B01D53/04, B01D53/14, B01D53/22, B01D53/50, B01D53/64, B01D53/78, C10K1/08, C10K1/32, C10K1/34</p>											
<p>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</p> <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>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016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	1971-2016年	日本国実用新案登録公報	1996-2016年	日本国登録実用新案公報	1994-2016年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2016年										
日本国実用新案登録公報	1996-2016年										
日本国登録実用新案公報	1994-2016年										
<p>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）</p>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p>											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
X Y	JP 3-045118 B2（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・ウイ）1991.07.10, 明細書全文 & US 4356161 A, whole document & EP 73074 A2	1-4, 10-13 1-18									
X Y	JP 2005-068337 A（松下電工株式会社）2005.03.17, 明細書全文 （ファミリーなし）	1, 5, 8, 10, 14, 17 1-18									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。									
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>									
<p>国際調査を完了した日</p> <p>06.09.2016</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>20.09.2016</p>									
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（ISA/J P）</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>▲来▼田 優来</p>	<p>4V 5281</p>								
		<p>電話番号 03-3581-1101 内線 3483</p>									

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 請求項の番号
X	JP 11-104451 A (三菱重工業株式会社) 1999. 04. 20, 明細書全文	1, 4, 6, 10, 13, 15
Y	& CN 1214358 A, whole document	1-18
X	JP 2-030290 B2 (シエル・インターナショナル・リサーチ・マー チヤツパイ・ベー・ウイ) 1990. 07. 05, 明細書全文	1, 4, 10, 13
Y	& US 4359450 A1, whole document & EP 66307 A2	1-18
Y	US 2014/0357926 A1 (Shain-Jer Doong) 2014. 12. 04, [0017], FIG. 1 (ファミリーなし)	9, 18
A	JP 11-241076 A (株式会社日立製作所) 1999. 09. 07, (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2007-016149 A (千代田化工建設株式会社) 2007. 01. 25, & US 2009/0130009 A1 & EP 1914294 A1	1-18
A	JP 11-221431 A (バブコック日立株式会社) 1999. 08. 17, (ファミリーなし)	1-18