

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3725423号

(P3725423)

(45) 発行日 平成17年12月14日(2005.12.14)

(24) 登録日 平成17年9月30日(2005.9.30)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C08B 1/00
A23K 1/12
A23P 1/12
A23P 1/14
C07G 1/00

C08B 1/00
A23K 1/12
A23P 1/12
A23P 1/14
C07G 1/00

請求項の数 13 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-546601 (P2000-546601)	(73) 特許権者	594114134
(86) (22) 出願日	平成11年2月19日 (1999.2.19)		ミシガン ステイト ユニバーシティー
(65) 公表番号	特表2002-513041 (P2002-513041A)		アメリカ合衆国 ミシガン州 イーストラ
(43) 公表日	平成14年5月8日 (2002.5.8)		ンシング 48824 アドミニストレイ
(86) 国際出願番号	PCT/US1999/003624		ション ビルディング238
(87) 国際公開番号	W01999/056555	(74) 代理人	100066692
(87) 国際公開日	平成11年11月11日 (1999.11.11)		弁理士 浅村 皓
審査請求日	平成12年10月30日 (2000.10.30)	(74) 代理人	100072040
(31) 優先権主張番号	09/070,576		弁理士 浅村 肇
(32) 優先日	平成10年4月30日 (1998.4.30)	(74) 代理人	100102897
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 池田 幸弘
前置審査		(74) 代理人	100090701
			弁理士 小堀 貞文
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セルロース材料を処理するための方法および装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リグノセルロース材料に含浸する液体アンモニアとリグノセルロース材料とを接触させ、次いで、リグノセルロースの含有する糖の有効性および消化性を増大する、圧力を急激に低下することによる液体アンモニアのガスへのガス膨張によって、リグノセルロース材料を膨張させることによるリグノセルロース材料の含有する糖の有効性および消化性を増大するための方法において、

(a) 運転中にスクリューがシールされるようにスクリューの長さの一部分に沿ってバレルと回転接触するスクリューに導入するフィードスロットを有する加熱されたバレルであって、スクリューへの加圧下にあるフィードスロット内に液体アンモニアを供給するための流入口を有したスクリューに隣接するバレルからの加熱された流出口を有するバレルの中にあるスクリューに液体アンモニアとリグノセルロース材料とを投入し；

(b) バレル内のスクリューの回転によって液体アンモニアとリグノセルロース材料とを圧縮し；

(c) リグノセルロース材料中で液体アンモニアが液体からガスに爆発的に膨張するように押出機の流出口を通じて液体アンモニアとリグノセルロース材料とをバレルから抜き出し；そして

(d) リグノセルロース材料から液体アンモニアをガスとして回収することからなり、

しかも、2つのキャメルスクリュー要素をスクリューの排出端に設け；各々のスクリュー

10

20

一の端面を、一層円錐状である形状のスクリュ要素につくり；そして、2つの混練ブロックを、前進方向の搬送性を示すように、お互いに45°の角度で配置し；

該2つのキャメルスクリュ要素を先細りとなるようにして、それにより、リグノセルロース材料が装置の流出口ダイを閉塞させないようにし；そして、混練ブロックを、高度な混合の帯域を形成するために、使用し、該高度な混合の帯域は、リグノセルロース材料中へのアンモニアの完全な混合を確保し、液体アンモニアの逆流を阻止する栓塞部を供与する、

改良方法。

【請求項2】

バレルの温度が30℃～100℃である請求項1に記載の方法。

10

【請求項3】

リグノセルロース材料がコーン飼料またはわらである請求項1に記載の方法。

【請求項4】

リグノセルロース材料が0.01～1.0インチまで粉碎されており、またバレル装置内のスクリュのフィードスロット中に導入される前に、リグノセルロース材料の乾燥重量に基づき10%～80%の水分を含有する請求項1に記載の方法。

【請求項5】

バレル装置内のスクリュから取り出す前にリグノセルロース材料を圧縮するダイ手段がバレルに設けられている請求項1、2、3または4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

20

バレル装置内のスクリュのバレルからの流出口にダイブロックが設置されており、このダイブロックが30℃～100℃に加熱されまた、装置のバレルから取り出す前にリグノセルロースを圧縮するダイがダイブロックに取り付けられている請求項1、2、3または4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

(a) 対向する端面を有する押出機のバレル中に取り付けられている回転可能な少なくとも1つのスクリュ、リグノセルロースのためのバレルを通過するスクリュへの供給物流入口、そしてスクリュおよびバレルからの供給物流出口そしてバレルの端面の間にある加熱および冷却の手段；

(b) 加圧下にある液体が入っている供給タンク；

30

(c) アンモニアとリグノセルロース材料とを混合した液体アンモニアが供給物の流入口に流れるのを妨げるための混練ブロックが収まっている供給物流入口の下流にある、混合帯にあるバレルへの流入口に液体を供給タンクから導くポンプのある供給管であって、液体流入口に供給される液体アンモニアの圧力で開きまた液体アンモニアの蒸気圧以上で閉まるように設定された逆止弁をポンプの後に有するものを包含し、また

供給タンクから液体アンモニアを供給するために、バレルを通じてのスクリュへの液体流入口がバレルの両端の中間にあり、これによって液体アンモニアが加圧下のスクリュに供給されそしてバレル内で液化アンモニアとして加圧下に保持され、その結果、スクリュの回転によってリグノセルロース材料が供給物の流出口のダイ手段内の開口を通じてバレルから取り出される時に、液体アンモニアを含有するリグノセルロース材料が液体からガスへの変化によって爆発的に膨張され、ダイ手段内の少なくとも1つの加熱要素が、ダイ要素から取り出される時に液体アンモニアを膨張するためにダイ手段を加熱するのに適合しており、また膨張されたリグノセルロース材料の含有する全体的な糖の有効性が、供給物の流入口に導入する前のリグノセルロースより増加するように、押出機、ダイ手段内の開口およびダイ手段内の加熱手段が協同的に働き、また供給物の流出口におけるダイ手段に隣接するスクリュ要素が、リグノセルロース材料を液体アンモニアとともにダイ手段から押し出すように、スクリュの縦軸に向かって先細って、

40

しかも、2つのキャメルスクリュ要素をスクリュの排出端に設け；各々のスクリュ一の端面を、一層円錐状である形状のスクリュ要素につくり；そして、2つの混練ブ

50

ックを、前進方向の搬送性を示すように、お互いに45°の角度で配置する；
爆発的に膨張されたリグノセルロース材料を製造するための装置。

【請求項8】

リグノセルロース材料が除去される前にダイ手段によってリグノセルロース材料が圧縮されるように、内側に向かって先細っている開口をダイ手段が有する請求項7に記載の装置。

【請求項9】

前記バレルには、その長さに沿って、加熱手段及び冷却手段として、間隔をあけて離れた加熱要素及び冷却要素が設けられており、それらは、該セルロース材料がダイ手段から除去される際に該セルロース材料の膨張を促進させる温度に、リグノセルロース材料を維持する請求項7または8のいずれか1項に記載の装置。

【請求項10】

(a) 対向する端面を有するバレル内に取り付けられた回転可能な少なくとも1つのスクリュー、上流の端部にあり、バレルを貫通するスクリューへのリグノセルロースのための供給物の流入口、そしてリグノセルロースのためのスクリューおよびバレルからの供給物の流出口を備えた装置であって、供給物の流出口に隣接するスクリューのスクリュー要素が、スクリューの縦軸に向かって先細りしており、またこのスクリュー要素がスクリューフライトを有しそして供給物の流出口に隣接するフライトの1つが先細りしており、上記の装置が、バレルの両端の間にある加熱および冷却の手段、両端の間のバレルを通じてのスクリューへの液体アンモニアのための液体流入口を有し、これによって液体の流入口を通して加圧下のスクリューに液体が供給されそしてバレル内で液体アンモニアとして加圧下に保持され、その結果、スクリューの回転によって、リグノセルロース材料が供給物の流出口の加熱されたダイ手段内の開口を通じてバレルから取り出される時に、液体アンモニアを含有するリグノセルロース材料が液体からガスへの変化によって爆発的に膨張され、液体を爆発的に膨張させるためにダイ手段内に少なくとも1つの加熱要素がある上記の装置；

(b) 加圧下の液体アンモニアが入っておりまた液体流入口の入口に連結されている液体供給タンク；

(c) アンモニアとリグノセルロース材料とを混合した液体アンモニアが供給物の流入口に流入することを妨げる混練ブロックが収まっている混合帯にある供給物の流入口の下流において、バレル中への液体の流入口に供給タンクから導くポンプを有し、液体流入口に供給される液体アンモニアの圧力で開きまた液体アンモニアの蒸気圧以上で閉じるように設定されている逆止弁をポンプの後に有する供給管；

(d) 装置の運転者から離れて系の中に置かれておりまた爆発的に膨張されたリグノセルロース材料から放出されるアンモニアが連続的にパージされる制限された空間；そして

(e) ダイ手段の外部でのリグノセルロース材料の爆発的な膨張に際して液体アンモニアおよびリグノセルロース材料から放出されるアンモニアを除去するための、密閉された空間内のダイ手段に隣接するガス除去手段

を包含し、爆発的に膨張されたリグノセルロース材料が含有する全体的な糖の有効性が、液体アンモニアのガスへの爆発的な膨張の結果、供給物の流入口に供給されるリグノセルロースより増加するように、押出機、ダイ手段内の開口および加熱要素による加熱が協同的に働き、

しかも、2つのキャメルスクリュー要素をスクリューの排出端に設け；各々のスクリューの端面を、一層円錐状である形状のスクリュー要素につくり；そして、2つの混練ブロックを、前進方向の搬送性を示すように、お互いに45°の角度で配置する；

液体アンモニアを使用することによりリグノセルロース材料を爆発的に膨張するための装置。

【請求項11】

ダイ手段から該リグノセルロース材料を取出す前にリグノセルロース材料がダイ手段によって圧縮されるように内側に向かって先細っている開口をダイ手段が有する請求項10

10

20

30

40

50

に記載の装置。

【請求項 1 2】

前記バレルには、加熱手段及び冷却手段として、加熱要素及び冷却要素が設けられており、それらは、該リグノセルロース材料がダイ手段から除去される際に液体が気体に変化することにより該リグノセルロース材料の膨張を促進させる温度に、リグノセルロース材料を維持する、請求項 1 0 または 1 1 のいずれか 1 項に記載の装置。

【請求項 1 3】

(a) 流入口そしてバレルの両端の間にある加熱および冷却の手段そして供給物の流出口を有する、対向する端面をもつ押出機のパレル内に取り付けられた少なくとも 1 つの回転可能なスクリューであって、流出端におけるスクリューの形状がキャメルスクリュー要素によって先細っており、さらにまたスクリューが、その両端の中間に混合帯を供与する混練ブロックの上流および下流に前方に移送するスクリュー要素を含むもの；

(b) リグノセルロース材料を流入口に供給する手段；

(c) 液体アンモニアがリグノセルロース材料と混合されまた液体アンモニアが供給物の流入口から流れるのを妨げる混合帯内にあるリグノセルロース材料に、液体アンモニアの蒸気圧より低い圧力で液体アンモニアを供給する、バレルの両端の中間にある流体の流入口；

(d) ダイ手段内に加熱要素がある供給物の流出口にある加熱されたダイ手段であって、ダイ手段の出口が、ダイ手段への流入口の開口の面積の 6 0 % である開口を形づくるもの

を包含し、リグノセルロース材料と液体アンモニアとの混合物が流出端にあるスクリューの形状によって押出機から押し出される時に、リグノセルロース材料を爆発的に膨張させるガスに液体アンモニアが変化することにより、リグノセルロース材料が含有する全体的な糖の有効性を、供給物の流入口に導入される前のリグノセルロース材料より増加させるように、押出機、混合帯、ダイ手段中の開口の形状、ダイ手段内の加熱要素および流出端でのスクリューの形状が、液体アンモニアを液体として保持するのに十分な圧力を付与するように協同して働き、

しかも、2つのキャメルスクリュー要素をスクリューの排出端に設け；各々のスクリューの端面を、一層円錐状である形状のスクリュー要素につくり；そして、2つの混練ブロックを、前進方向の搬送性を示すように、お互いに 4 5 ° の角度で配置する；

リグノセルロース材料を連続して爆発的に膨張させるための装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

(発明の背景)

本発明はセルロース材料を膨張することによって動物の飼料として一層有用にしました例えば発酵法にとって一層有用にするようにセルロース材料を処理するために、バレル内にスクリューがある方法および装置を使用することに関する。特に本発明はバレル法でのスクリューに関した、装置から出る時に液体からガスに変化する際にセルロース材料を膨張させる液体アンモニアを使用することによりセルロース材料の連続的処理を行う装置に関する。

【0 0 0 2】

(関連技術に関する説明)

セルロースを含有する植物材料 (アルファ) のタンパク質の有効性およびセルロースの消化性を増大するために加圧下のアンモニアを使用することが H u l t o g u i s t の米国特許第 4, 3 5 6, 1 9 6 号中に記載されている。液体の形で槽内に用意されるアンモニアは、植物材料を含浸した槽内の圧力の急激な低下にさらされると爆発的に放出される。得られる処理された材料はエタノールを製造するために使用されあるいは食用または乳用の動物のための飼料として使用される。D a l e は米国特許第 4, 6 0 0, 5 9 0 号および第 5, 0 3 7, 6 6 3 号に、A F E X (A m m o n i a F r e e z e または A m m o n i a F i b e r E x p l o s i o n) 法として知られることになった方法に

10

20

30

40

50

よって、セルロース含有材料を処理するために揮発性の種々の化学的薬剤、特にアンモニアを使用することを述べている。この方法の圧力はHultoguishtにおけるより幾分高かった。Holzappleらは米国特許第5, 171, 592号に、残留する膨潤剤をリサイクルするようにストリップングするために、処理されたバイオマス製品が膨潤剤の過熱蒸気によって後処理される改良されたAFEX方法を記載している。この装置20は混合部を有した、周期的に開く多段バルブを有する。Chouの米国特許第4, 644, 060号は多糖類を遊離させるために超臨界アンモニアを使用することに一般的な興味を抱いている。特許となったこれらの方法は実質的にバッチで実施される。

【0003】

AFEX法に関する先行技術の別な参照文献は、ヨーロッパ特許第0 077 287号 10
; Dale, B. E. ら、Biotechnology and Bioengineering Symp. 12号、31~43ページ、(1982年); Dale, B. E.
ら、Developments in Industrial Microbiology, A Publication of the Society for Indus-
trial Microbiology、26巻(1985年); Hotzapple, M. T. ら、Applied Biochemistry and Biotechno-
logy 28/29巻、59~74ページ(1991年); Blasig, J. D. ら、Resources, Conservation and Recycling、7:
95~114ページ(1992年); Reshamwala, S. ら、Applied Biochemistry and Biotechnology 51/52巻、43 20
~55ページ(1995年); Dale, B. E. ら、Bioresource Technology. 56:111~116ページ(1996年); およびMoniruzzaman, M. ら、Applied Biochemistry and Biotechnology、67:113~126ページ(1997年)である。これらの方法はそれぞれ非連続的である。

【0004】

(目的)

従って、膨潤剤を使用することによって、膨張されたセルロース材料を製造するための改良された連続的方法を提供することが本発明の目的である。さらに、この方法を実施するために特に適合した新規な装置を提供することが本発明の目的である。これらのそして別 30
な目的は以下の記載および図面を参照することによりますます明らかになるであろう。

【0005】

(好ましい態様に関する説明)

本発明は、セルロース材料を含浸する膨潤剤にセルロース材料を接触させ、次いで圧力を急激に低下することによる膨潤剤のガス膨張によってセルロース材料を膨張させることによるセルロース材料を膨張させるための方法における改良に関し、この改良は、(a) 運転中にスクリューがシールされるようにスクリューの長さの一部分に沿ってバレルと回転接触するスクリューに導入するフィードスロットを有するバレルであって、スクリューへの加圧下にあるフィードスロット内に膨潤剤を供給するための流入口を有したスクリューに隣接するバレルからの流出口を有するバレルの中にあるスクリューに膨潤剤とセルロース材料とを投入し; (b) バレル内のスクリューの回転によって膨潤剤とセルロース材料とを圧縮し; (c) 膨潤剤がセルロース材料を膨張させるように押出機の流出口を通じて膨潤剤とセルロース材料とをバレルから抜き出し; そして(d) 場合によってはセルロース材料から膨潤剤を回収することからなる。 40

【0006】

さらに本発明は、対向する端面を有するバレル内に取り付けられた回転可能な少なくとも1つのスクリュー、スクリューへのバレルを貫通する供給物の流入口、およびスクリューからバレルを通じて抜き出す供給物の流出口、そして場合によってはバレルの両端の間にある加熱および冷却の手段を有する改良された装置に関し、この装置は、バレルの両端の中間にあり、スクリューへのバレルを貫通する液体の流入口を包含し、これによって、液 50

体が加圧下にあるスクリューに供給され、その結果、スクリューの回転によってバレルからセルロース材料が取り出される時に液体のガスへの変化によってセルロース材料が膨張される。

【0007】

本発明は、(a) 対向する端面を有するバレル内に取り付けられた回転可能な少なくとも1つのスクリュー、バレルを貫通するスクリューへの供給物の流入口、およびスクリューからバレルを通じて抜き出す供給物の流出口、そして場合によってはバレルの両端の間にある加熱および冷却手段を有する装置であって、これが、バレルの両端の中間にありバレルを貫通する、スクリューへの液体の流入口を包含し、これによって、加圧下にあるスクリューに液体が供給され、その結果、スクリューの回転によってバレルからセルロース材料が取り出される時に、ガスになる液体によってセルロース材料が膨張される装置；(b) 液体の流入口への加圧下での液体の供給；(c) 系が置かれる制限された空間；および(d) 材料の膨張に際して放出されるガスを除去するための、バレルの両端に隣接するガスを除去する手段を包含する、セルロース材料を膨張させるための系にも関する。

10

【0008】

本発明の第1の目標は、バッチ反応器内でのみ従来実施されてきた *Ammonia Fiber Explosion* (AFEX) 法を改良するためにスクリューおよびバレルの装置10(図1に示す)を使用することにある。押出装置10を使用する処理の有効性は酵素または第1胃のその場での消化性の増大として定義した。

【0009】

20

実施例1

最初の段階は、アンモニアを用いて作業する安全な環境を形づくることであった。これを行うためミシガン州、East Lansingのミシガン州立大学(MSU)のOffice of Radiation, Chemical, and Biological Safety(ORCBS)と連絡をとった。この推奨により、室内の補助的な換気装置をふさぐ押出装置10の回りの領域を、アンモニアの漏洩をすべて閉じ込めるようにビニールのストリップング(stripping)で完全に包囲した。この閉鎖を、1分間に10,000 ft³の煙を放出する煙ボンベを使用して試験し、煙がなんら逃げないことが観察された。さらに、押出機の供給部12および流出口13、そしてまたアンモニア注入口14の直近の周囲の通気を強化するために通気ダクトの1つに水平な煙霧フードを取り付けた。最後に、すべての実験に際して使用するために、脱着可能なアンモニアカートリッジを有するフルフェースの呼吸器を2台購入した。安全計画案が作成されそして何らかの実験で手助けする各々の人によって検討された。

30

【0010】

押出装置10は並んで平行するツインスクリューを備えたBaker-Perkins MPC/V-30(ミシガン州、Saginaw)であり、各々のスクリューはスクリュー要素100、101および102そして混練ブロック200および201からなった(図2~10)。モーター15は500 RPMで3HPを供給した。バレル16の外形直径は30mmであり、長さとの比(L/D)は10:1であった。2つのスクリュー17は共に回転した変化するプロファイルによって自己払拭的である。図11はセグメント101、101、および103そして混練ブロック200および201の位置を示す。表1は要素の位置を示す。

40

【0011】

【表1】

帯域	要素	長さ
1	前進移送スクリュー	3 13/16"
2	1つの混練ブロック	1/4"
3	前進移送スクリュー	1 3/4"
4	混合帯の5つの混練ブロック、それぞれ 1/4"、全部で5基、45°の配置	1 1/4"
5	前進移送スクリュー	6 1/2"
6	混練ブロック	1/8"
7	修正されたキャメルバック (camel back) 排出スクリュー	3 1/2"

10

20

30

【0012】

押出装置10には加熱および冷却の両方のための制御器（図示せず）が装備された。加熱はバレル16およびダイブロック18に沿う3つの帯域において電気カートリッジヒーター（図12で+）によって行われた。冷却は穿孔されたバレルを通じて供給される冷却された水によってバレル16の長さに沿って行われた（1

2図の⊗および○）。寸法は表2に示す。

【0013】

バレル16およびダイブロック18はその長さに沿って約30℃～100℃の間に加熱される。ダイブロック18はこの範囲に加熱されるのが好ましい。

40

【0014】

【表2】

表 2

水の流入口、 下記の位置にある中心 線の 1 1/8" 上方および 下方：	水の流出口、 中心線の下記の位置の 1 1/8" 上方および下方：	ヒーター、 中心線の下記の位置の 1 1/2" 上方および下方：
2 3/4"	1/2"	3 5/16"
5 3/8"	3 3/4"	4 11/16"
10 7/8"	8 13/16"	6 7/16"
12 15/16"	11 3/4"	8 5/16"
		9 5/16"
		11 5/16"
		13 15/16"
		14 5/8"

【0015】

処理された飼料が通過されて放出されるダイ 18 A は空冷した。ダイブロック 18 にはヒーター（図 13 で +）を装備した。押出装置 10 の内表面は窒化されており、63 μm インチ仕上げになっていたが、これによって優れた耐食性が付与された。スクリュ要素 100、101 および 102 そして混練ブロック 200 および 201（図 2、3、4、5 および 6 A から 6 I）は熱処理された合金鋼から製造された。

【0016】

すべての実験に先立って、単一のスクリュ要素 100、101 の耐食性を調査した。実験を通じて腐食は認められなかった。

【0017】

アンモニアを供給するのに使用される往復動ダイヤフラム計量ポンプ 50 は American Lewa（マサチューセッツ州、Holliston）であった。ポンプ 50 の頂部は 316 ステンレス鋼製でありテフロンシールを有した。ポンプ 50 は 0.23 ~ 23.0 GPH の計量を行うことができた。駆動機によって 3 HP が供給された。ポンプ 50 は水によって校正しまた規定された行程長と速度設定を用いて液体アンモニアの量を測定するために必要な転換を行った。

【0018】

使用したすべての配管、管継ぎ手および弁は 316 SS 製であった。使用した配管は外径 3/8 インチであり、肉厚 0.065 インチであり、格付けは 6500 psi g であった。すべての管継ぎ手は配管の破裂圧力に格付けされた。使用した材料の圧力の格付けは十分な安全領域内にある。これはアンモニアで作業する際の安全性を確保するために行った。継ぎ手のほとんどは Swagelok であったが、少数のものは NPT であった。逆止弁 51 とバイパス弁 52 および 53 とが設けられた。締め切り弁 55 を有するアンモニアタンク 54 がアンモニア供給源であった。系からアンモニアを除去するためにパージ弁を使用した。押出装置 10 にアンモニアを計量して入れるためにニードル弁を使用した。

【0019】

バイオマスは供給筒（feed tube）20 を経由して押出装置に供給された。供給

筒 20 への供給機 19 は、既知の期間にわたって材料を供給しそしてバイオマスを計量することによって校正された。異なる量の水分を含む試料を個々に校正した。

【0020】

このプロジェクトで研究した主な材料はコーン飼料またはわらであった。本記載では試料材料はバイオマスとも称される。これには、トウモロコシの植物体の地上にあるすべての部分から穀粒および穂軸 (cob) を除いたものが含まれる。

【0021】

コーン飼料は大きな四角い梱に入ったものとして入手した。この材料はトラクターに積載された粉碎機によって粗く切り刻まれた。次いで材料は乾燥され (水分は 5 % より少ない) そして 2 mm のスクリーンを通過するように回転ナイフミル内でさらに碎かれた。寸法は約 0.01 ~ 1 インチである。材料はボール紙のドラム内にあるプラスチックの袋中に保管された。10 ~ 80 重量 % の量の水を加えた。新鮮な材料 (乾燥物質基準の水分は通常約 80 %) が使用されることができ

10

【0022】

ポリマーを処理するために改修されていない押出装置 10 が主として使用されてきており、従って、大きな改修を要した。このため、いくつかの改修が必要であった。まず、アンモニアの注入を可能にするために穴 14 を機械加工した。穴 14 はバレル 16 の長さの大体半分の所に設けた。穴 14 はバイオマスとアンモニアとの平衡化時間を最大にするように選定した。平衡化時間は約 1 分であったが、供給速度、アンモニア装荷率、ダイの温度などに依存した。穴を通過するアンモニアの損失を最小にするために注入穴 14 にはテフロンシールを設けた。

20

【0023】

第 2 に、供給筒 20 を通じてのアンモニアの損失を最小にしようとしてスクリュウ 17 の外形を著しく修正した。加えて、2 つのキャメル (camel) スクリュー要素 102 (図 9 および 10 に示すもの) をスクリュウ 17 の排出端に設けた。このスクリュウはもともと平らであった。もとの設計ではダイブロック 18 が閉塞した。各々のスクリュウ 103 の端面を一層円錐状である形状につくることにより、バイオマスはダイブロック 18 中に導かれそして閉塞することなくダイ 18A を通過した。

【0024】

使用したアンモニアは、液体の供給を確実にするためにディップチューブ (dip tube) を備えた 501b シリンダー 54 中で供給した。ポンプ 50 によってアンモニアの供給の制御および正確さを図ることができた。液体の供給を確実にするためのポンプの後で配管内のアンモニアにかかる圧力を維持するために注入口 14 の直前に逆止弁 51 を設けた。ポンプ 50 によって発生される圧力が逆止弁 51 のクラッキング圧力に達するやいなや、アンモニアが押出装置 10 に直接流入した。逆止弁 51 を通じての漏洩をすべて防止するために再密閉圧力をアンモニアの蒸気圧を上回って設定した。押出装置 10 を清掃するために、この装置の使用後に配管がパージ弁 56 によってパージできるようにいくつかのバイパス弁を設けた。

30

【0025】

アンモニアとバイオマスとが押出装置 10 を通じて一緒に流れることが一旦確認されると、絞りが段々強くなるダイを使用した。最初は、ダイブロック 18 を使用しなかった。しかし、信頼性が一層高まるにつれ、ブロック 18 を加え、そしてまたダイ 18A も加えた。ブロック 18 だけを使用しただけで、いくつかの爆発が得られたが、試料の酵素消化性は未処理の試料より僅かに高いのみであった。加えて、ダイ 18A のより小さいオリフィスから発生される高められた圧力によって一層有効な処理が得られた。

40

【0026】

押出ダイ 8A の設計に対して多くの研究がなされている。しかしながら、バイオマスの混合物は標準的なダイを通過して押出されうる任意のポリマーまたは食料とは異なる。予めいくつかのダイ 18A を試験したが、最小の成功しか得られなかった。これらは手で加工したので、端縁および内表面の粗さのため絞りを通過するバイオマスの流れに問題を生じ

50

た。最も有用なことが証明されたダイ 18 A は 5° のエンドミルによって加工したものであり、流入面積の 40 % までの逐次的な滑らかな減少（つまり出口は入口面積の 60 % であった）が得られた。このダイブロック 18 では、一貫して爆発を得ることができた。このダイ 18 A は図 13、14 および 15 に示す。寸法は以下のとおりである。

【0027】

押出ダイ 18 A

より大きいオリフィスは流入口でありまた押出機に面する。

$$\begin{aligned} \text{より大きい穴} &= \pi (0.5/2)^2 + (1 - 0.5) 0.5 \\ &= 0.466 \text{ in}^2 \end{aligned}$$

$$\text{より小さい穴} = (0.25 - y) [\pi (0.25 - y) + 1]$$

$$x = y / \tan 5^\circ$$

$$\text{より小さい穴の面積} = 0.268 \text{ in}^2$$

10

【0028】

爆発は典型的に規則的な間隔で起きた。いくつかの実験で、 ± 15 秒の再現性が示された。アンモニアの装荷率および温度に応じて定常状態での操作は連続的または周期的のいずれかであった。アンモニアの装荷率がより大きい (> 1.5 アンモニア重量/バイオマス重量) と、材料が数分にわたって押出装置 10 からゆっくりと排出されるように促進され、次いでダイ 18 A から激しく排出された。アンモニアの装荷率は重量比で示す。例えば、アンモニアの装荷率 3 は 1 ポンド（またはキログラムまたはグラムなど）の乾燥バイオマスに対するアンモニアが 3 ポンド（またはキログラムまたはグラムなど）であることを意味する。以下、アンモニアの装荷率は M/M 単位で与え、これは重量と重量との比を示す。圧力は $\sim 300 \text{ psig}$ まで高まるのが認められ、またトルクは 50 % に近付くであろう。この時、爆発が起き、圧力が 0 psig まで低下しまたトルクが $\sim 11\%$ （装荷率 0 の典型的な値）に低下するであろう。あるいは別に、アンモニア量がより少ないと ($< 1.5 M/M$) 好ましい操作モードである小さな連続的な爆発が認められた。

20

【0029】

別な改修も行った。例えば、押出機の圧力低下を最小化するためにテフロンシートを使用した。2つの金属と金属との界面（押出装置 10 とダイブロック 18 との界面、そしてまたダイブロック 18 とダイ 18 A との間の界面）が、界面での僅かな発泡によって確認されるように、高い圧力の一部の逃散を許すことが何回か認められた。テフロンシート（図示せず）を、それで密封するオリフィスの回りに合うように切断し、次いで2つの表面の間に置いた。これらのシールをを取り付けた後、発泡はもう認められなかった。

30

【0030】

変化させたパラメータは温度とアンモニア装荷率であった。バイオマスの水の含有率もまた変化させたが、効果はほとんど無かった。水分含有率が 60 % より大きいと、水がバイオマスから絞り出されそしてバイオマス供給口に戻って流れる結果になった。バイオマスの水分レベルは全体重量の百分率（水分 60 % とはバイオマスと水との混合物 100 g あたり水 60 g である）として示される。このことは、供給筒 20 内にアンモニアによって発泡が惹起されるので、バイオマスの押出装置 10 への供給に問題をもたらす。あるいは別に、水分レベルが 60 % より小さいと、アンモニアとの効果的な平衡化を可能にしないので、爆発は得られなかった。従って、結果の部に示すすべての試験は水分 60 % で得た。

40

【0031】

図 11 の帯域 1 ~ 3 においていくつかの方法で温度を変えた。典型的に、バイオマスの供給口を中心とする第 1 の帯域は加熱せず、また冷却を停止した。この場合、加熱とは室温を上回る加熱をいう。第 1 の帯域の冷却能力は取り除いたが、これはこの能力が供給口の回りに凝縮を生み、これが供給物の閉塞をつながるからである。アンモニアの注入口 14 にある第 2 の帯域は、ダイブロック 18 の設定温度に応じて僅かに加熱した。加熱が多すぎると、アンモニアを蒸発し、処理の有効性がより低い結果となるであろう。第 3 の帯域

50

は、第2の帯域の設定温度とダイブロック18（図13）の温度との平均に近い温度まで通常加熱した。ダイブロック18の温度は反応温度と考えた。70℃を越えると爆発が得られないので、ダイブロック18の温度に上限があるように思われた。これは、第3の加熱帯域3中でアンモニアが部分的に蒸発することにおそらく一部による。ダイの温度は、伝導熱伝達によって第3の帯域での温度上昇を必然的に惹起した。この結果、アンモニアの蒸発量が増加した処理の有効性が低下する。加えて、ダイブロック18の温度がより高いので、アンモニアがバイオマスの供給筒20を経て押し出されるおそれがある。アンモニアが所望のままに有効に閉じ込められなかったので、蒸気が押出装置10から自由に出た。より低い温度での処理なら、供給筒20に対するこのような高い圧力は発生しないであろうし、またこの効果をこれほど受けない。

10

【0032】

アンモニアの装荷率は変更された別な主要パラメータであった。アンモニアの装荷率は0.5～2.0M/Mと変化させた。算出したアンモニア装荷率は実際の処理量についての推定値にすぎない。使用した押出装置10のL/Dは比較的小さく（10：1、D=30mm）、バレル16の測定した長さは約15.25インチでありまたアンモニアの注入のために実際に唯一許容できる注入口14はバレル16の大体中間にあった。このことは、バイオマスの供給筒20を通じてアンモニアが逆流することについていくつかの問題をもたらした。

【0033】

供給筒20へのアンモニアの逆流を制限する栓塞部（plug）を効果的に供与する高度な混合の帯域をアンモニアの注入口14の前に形成するために、スクリュウ17の外形を変更することによりいろいろ努力した。スクリュウ要素100、101および102そして混練ブロック200および201を表2に示す。最初の3つのスクリュウ要素100、101および102は加熱および冷却の応力のためスクリュウの軸に永続的に取り付けた。これらの第1の部分は主として、典型的には50%の容量で運転される前方移送スクリュウであり、また効果的な絞りを供与しなかった。従って、混合帯を実現するために利用可能なスクリュウ軸の長さが限られているので、5基の混合パドルしか使用できなかった。

20

【0034】

混合帯には別な制約があった。混練ブロック200および201は個々のロッド105にいろいろな角度で配置されている。混練ブロック200および201が図6A、6B、6C、6D、6E、6F、6G、6Hおよび6Iに示すように0～90°の角度で配置されている場合、角度がいずれかの向きから45°に近づくにつれ混合帯の前方への移送が増加し、また角度が45°から離れるにつれて減少する。この角度は排出端からロッド105を見る、つまり供給筒20を見ることにより測定される。得られる角度は最も外側の混練ブロック201から軸21にそって次にある混練ブロック200までの角度である。例えば、30°で配置されている混練ブロック200および201は軸上に1つのパドルを有し、また次ぎのものは前にあるものに対して時計方向に30°回転している。0°では混合は無くまた90°で混合は最大である。マイナスの角度で配置されている混練ブロック200および201は逆進的でありまた流れを反対向きに押す。

30

40

【0035】

以下の表は混練ブロック200および201の搬送性を示す。ここでFは前進をまたRは逆進を表す。

【0036】

【表3】

最良 ← 搬送能力 → 最悪				
45° F	60° F	90°	60° R	45° R

【0037】

50

混合帯のいくつかの配置を試みたが、ほとんどはトルクに限界があった。換言すると、トルクが最大値に近づく前にほんの少量のバイオマスしか機械を通過して供給できなかった。トルクに限界は2連の軸21（ロッド105によって支持される）の回転速度に依存する。従って、45°の混合帯を設置した。これによって、良好な栓塞部を形成できたバイオマスの流量を大きくすることもできた。充填した後にスクリュ要素100および101を検査すると、注入口14の前方の混合帯が～90%充填されている一方、注入口14の後方にある別な部分は～50%充填されていることが示された。残念ながら、混合帯の長さは、アンモニアの蒸気に対して著しい抑制を与えるには十分に長くなかった。従って、注入されたアンモニアのいくらかが蒸発のために供給筒20を通じて失われた。そこで、処理に使用されるアンモニアの実際の量はある程度不確かであるが、すべての運転を注入したアンモニアの量によって分類した。

10

【0038】

実施例2

最初に、本方法の有効性を定量化するための主な手段は酵素加水分解であった。主要な目標は、AFEXに供給するためのバレル内スクリュ技術が機能することを証明することであったので、糖の最大濃度ではなく、むしろ相対的な消化性が焦点となった。従って、セルラーゼの装荷率を15IU/gにまたβ-グルコシダーゼの装荷率をセルラーゼ1mLあたり1mLにして、すべての試料をpH4.8のクエン酸塩緩衝液中で加水分解した。使用したセルラーゼはCELLULASTでありまたβ-グルコシダーゼはNOVO 188であった。これらはともにNovo Nordisk（ノースカロライナ州、F

20

【0039】

ダイブロック18だけを使用して1回の爆発を得、24時間にわたる酵素加水分解の後、全く処理されていない試料の濃度の2.4倍の全体的な糖濃度（グルコース、キシロース、ガラクトース、アラビノースおよびマンノースの濃度の合計）が生じた。同一の時間の後、この材料のグルコースの濃度は全く処理されていない材料のグルコース濃度の2.1倍であった。同じ材料によって、バレル装置のスクリュ中でアンモニアを用いないで処理されるバイオマスの濃度より2.0倍大きい全体的な糖濃度が得られ、また対応するグルコースの濃度は、バレル装置のスクリュ中でアンモニアを用いないで処理されるバイオマスの濃度の2.5倍であった。ダイブロック18だけで（ダイ18Aなしに）さらに実験すると、処理されていない材料の3.5倍もの全体的な糖濃度が得られまた24時間の加水分解の後、処理されていない材料より3.4倍の糖濃度が得られた。

30

【0040】

ダイ18Aで得られた最良の結果によると、6時間の酵素加水分解の後、全く処理されていない材料より2.4倍大きい全体的な糖濃度が示された。この時のグルコース濃度は、全く処理されていない材料から得られる濃度より2.3倍大きかった。

40

【0041】

一般に、酵素加水分解に関する最も効果的な処理はより低い温度での操作であった。用いるダイブロック18の温度が高い（70℃より高い）程、処理の有効性はより小さかった。これは、より高い温度で装置10から逃散するアンモニアがより多いことに一部由来であろう。しかしながら、温度がより低いとアンモニアはバイオマスと一層長く接触したままであろうから、一層有効な処理が生まれる。これらの結果は図19～22および表3に示す。

【0042】

50

【表 4】

表 3

その場での試験のための処理マトリックス			
試料	温度 °C	アンモニア	水分
Aー処理されていない	5 0	N/A	6 0 %
B	加熱せず ^a	1. 0	6 0 %
C	5 5	1. 5	6 0 %
D	6 5	0. 8	6 0 %
E	6 5	1. 0	6 0 %
F	6 5	1. 5	6 0 %
G	6 5	1. 6	6 0 %
H	6 5	2. 0	6 0 %
I	5 5	1. 5	6 0 %

10

20

【0043】

実施例 3

酵素消化性試験の後、その場での試験において材料の反芻消化性を求めた。これを得るためいろいろな温度での処理およびいろいろなアンモニア装荷率を用いていくつかの試料をつくった。これらをTexas A&M University Animal Science Department（テキサス州、College Station）に届け、そしてその場での消化性によって分析した。既知の時間にわたっての重量損失について試料を乾燥基準で分析した。材料を重量の知れた透過性の小さい袋の内に入れそして乾燥物質の量を知るために乾燥した。次いで袋をフィスチュレートされた（fistulated）雄の子ウシの第1胃内に入れた。これは、動物の第1胃への接近可能にする外科的に挿入されたチューブを有する雄の子ウシである。特定の時間間隔（0、3、6、12、24、48および96時間）で袋を取り出し、完全にすすぎ洗いしそして乾燥することにより、材料の重量損失の百分率として、材料の消化性を決定した。特定の袋の中の材料の重量損失を、乾燥物質の消化性またはDMDと称する。

30

【0044】

その場での試験を行った。この試験の焦点はバレル内のスクリューで処理された材料であり、対照物はアンモニアなしで50°Cで処理された試料である。

40

【0045】

試験の結果を図23～29に示す。試験での48時間の消化性を表4に示す。試験では押出処理された材料の48時間の消化性は、バレル内スクリューで処理されてはいるが、（アンモニアによって）処理されていない対照物の消化性63.0%に比べて、77.4%まで消化可能であることが示された。第1胃の典型的な通過時間は48時間以下である。

【0046】

表4 試験に関する48時間の乾燥物質消化性

認識記号	DMD	NH ₃ 装荷率	T (°C)	
F	77.4	1.5	65	
H	76.1	2.0	65	
C	73.5	1.5	55	10
I	73.4	1.5	55	
E	71.6	1.0	65	
G	70.5	1.6	65	
B	70.4	1.0	0	
D	68.0	0.8	65	20
A	63.0	0.0	55	

注記：

DMDは乾燥物質消化性であり、百分率として表示される。

NH₃装荷率は、処理されるバイオマスの重量あたりの注入されるアンモニアの重量である。

T (°C)はダイの設定温度である。

【0047】

48時間においては、温度およびアンモニア装荷率の効果は著しく明らかではない。得られた最も効果的な2つの処理はアンモニア装荷率が1.5および2.0（それぞれ試料FおよびH）である65°Cでの処理である。Fの消化性（77.4%）はH（76.1%）より僅かしか高くなかった。しかしながら、アンモニア装荷率が1.6M/Mで温度が65°Cである試料Gは消化性が6番めに大きい材料に過ぎない。有効性が第3および第4に大きい処理（それぞれ試料IおよびC）は重複試料であり、またこれらは0.05%の値しか差がないので良い一致を示しそして平均の消化性73.5%を有する。試料CおよびIは1.5M/Mのアンモニア装荷率および温度55°Cで生成した。試験を通じて、試料HおよびFは一貫して最も好ましく、試料Hは48および96時間は別としてすべての時間で消化性が最大であった。

【0048】

各々の材料の組成もまた各時間で決定した。Neutral Detergent Fibers (NDF)、Acid Detergent Fibers (ADF)、リグニンおよび不溶性灰分を知るためにアッセイを用いた。NDFアッセイによって試料中のセルロース、ヘミセルロース、リグニンおよび灰分の量を得た。ADF法によってヘミセルロースが、リグニン法によってセルロースがまた灰分法によってリグニンが除去された。

【0049】

セルロースおよびヘミセルロースはともにある程度消化可能であると考えられる一方、リグニンは非消化性であると考えられる。従って、リグニン含有率の明らかな低下が望ましく、このことは実現されている。結果によると装置内で65°Cで処理された試料のリグニン含有率は、アンモニアなしで装置内で処理された対照物と比べて20.9%まで減少し

10

20

30

40

50

、減少率の平均は11.9%であった。

【0050】

消化が起きる速さもまた重要である。すべての場合、アンモニアで処理されたあらゆる試料に関する初期の消化速度は、アンモニアなしで装置内で処理されている材料より大きかった。この場合、最初の消化速度は3時間と6時間との間の消化速度として測定した。多くの場合、0～3時間にわたって試料の重量が増加した。このため与えられたデータは受け入れることができない。これは、粉塵、可溶性の画分および微生物を袋の中に閉じ込めて残すであろう3時間の試料の洗浄が不十分なことによって説明できよう。別な説明は、0時間に袋に充填するのに使用した材料が3時間の試料より粉塵を多く含み、従って、より多くの物質がすすぎ洗いされるのを可能にしたであろうということである。最大の消化速度は、試験における対照物のその2.25倍であった。観察された最大の速度は、試料Hによって6.16%/時と示された。

10

【0051】

データはヘミセルロースおよびセルロースの画分は時間の経過に従って減少することも示し、このことはこれらの成分の消化が起こっていることを意味する。第1の実験のヘミセルロースの含有率は12時間まで減少し、次いで試験が完了するまで減少した。セルロースの画分は12時間まで増加し、次いで減少した。このことはヘミセルロースが先ず消化され、セルロースが効果的に碎かれ、次いでヘミセルロースが再び消化されることを示唆する。予期されるように、不消化なリグニンの濃度は実験が進むにつれて着実に増加した。

20

【0052】

実施例1および2では、AFEX法を容易にするためにバレル内スクリュウ装置10を使用した。コーン飼料の酵素消化性による糖の全体的な収率は250%まで増大しており、またその場での反芻消化性は全く処理されていない試料に対して32%（53.8%から71.2%まで）増大している。さらに、コーン飼料の酵素消化性による糖の全体的な収率は240%まで増大しており、またその場での反芻消化性はバレル内スクリュウ装置でアンモニアなしで処理されている材料に対して19%（63.0%から77.4%まで）増大している。バレル内スクリュウ法はまた、バッチ法に十分に肩を並べる結果を与えた。これはこのような方法が、バッチ法が有効なことが証明されているのと同様に有効になし得るという結論を導く。

30

【0053】

他の実験結果もまた有望である。明らかなリグニンの減少は好ましいものであり、また平均11.9%の減少（最大の減少は8.42%から6.66%までの20.9%）が達成されている。大きな消化速度もまた認められている。最大の消化速度はそれぞれの実験で用いた対照物によって実現された消化速度の2.3倍であった。最後に、実験に際して認められたセルロースおよびヘミセルロースの減少の程度がより大きいことは、これらの成分の活用を意味する。

【0054】

本発明の系はフード11によって除去されるガスを回収するために使用できる。慣用のガス（アンモニア）回収が使用される。本発明のこの点は当業者にとって周知である。

40

【0055】

本発明を実施するために種々の種類の装置が使用できる。本発明を実施するためにプラスチックの押出機が使用できる。また、本発明の方法を実施するためにパルピングデフィブリレータ（pulp ing defibrillator）を改修することができ、この場合、スクリュウはバレルに対して、間隔が狭く接触的な関係にある。これらの変改はすべて当業者にとって明らかであろう。

【0056】

以上の記載は本発明を単に例解するものでありまた本発明は添付する特許請求の範囲によってのみ限定されることが意図されている。

【図面の簡単な説明】

50

- 【図 1】 本方法のためのスクリュース装置 10 を示す概略図である。
- 【図 2】 個々のスクリュース要素 100 の側面図であり、個々のフライト 106 を示す。
- 【図 3】 平行する 2 連の軸 21 の一部に沿って一緒に作動する 2 つのスクリュース要素 100 および 101 の側面図である。
- 【図 4】 互いにいろいろな位置関係にあり、2 連の軸 21 の一部に沿って平行に作動する混練ブロック 200 および 201 の末端の断面図である。
- 【図 5】 互いにいろいろな位置関係にあり、2 連の軸 21 の一部に沿って平行に作動する混練ブロック 200 および 201 の末端の断面図である。
- 【図 6】 図 6 A ~ 図 6 I は、図 4 および 5 の混練ブロック 200 および 201 のいろいろな位置関係における末端の断面図である。
- 【図 7】 個別な 1 つの混練ブロック 200 の断面図および側面図を示す。
- 【図 8】 個別な 1 つの混練ブロック 200 の断面図および側面図を示す。
- 【図 9】 装置からの押出ダイ 18 に隣接したセルロース材料をダイブロック 18 内にそしてダイ 18 A を通じて押圧するキャメルスクリュース要素 102 の側面図を示す。
- 【図 10】 図 9 のキャメルバックスクリュース要素 102 の側面図でありまた、スクリュース 17 に沿ってスクリュース要素 100 および 101 そして混練ブロック 200 および 201 を支持するロッド 105 (図 1 の軸 21 として働く) 上にスクリュース要素 102 を保持するためのプラグ 103 およびスクリュース 104 もまた示す。
- 【図 11】 押出スクリュースの側面の模式図であり、前記の表 1 に記載の帯域 1 ~ 7 のいろいろなスクリュース要素 100 および 101 そして混練ブロック 200 および 201 を示す。
- 【図 12】 押出装置 10 の縦軸に沿って設けられた加熱ブロックおよび冷却ブロックの側

10

20

面の図であり、 は水の出口であり、○ は水の入口でありまた + はバレル 16

内の開口内に取り付けられたカートリッジヒーターである。表 2 はいろいろな位置の寸法を示す。

- 【図 13】 ダイブロック 18 の側面図である。
- 【図 14】 上から見たダイ 18 A の断面図である。
- 【図 15】 横から見たダイ 18 A の断面図である。
- 【図 16】 ダイ 18 A からの出口を見た図である。
- 【図 17】 本発明の方法および装置によって処理されたコーン飼料および処理されていない飼料に関して、酵素加水分解後の全体的な糖の濃度を時間の関数として示すグラフである。ダイ 18 A またはダイブロック 18 は使用しなかった。押出装置 10 は全体的な糖濃度を増加するのに有効であった。
- 【図 18】 図 17 におけると同様に処理された特定の糖としてのグルコースを示すグラフである。
- 【図 19】 本発明の方法および装置によっていろいろな条件で処理されたコーン飼料に関して、全体的な糖の濃度を時間の関数として示すグラフである。
- 【図 20】 図 19 におけると同様に処理された特定の糖としてのグルコースを示すグラフである。
- 【図 21】 本発明の方法および装置によっていろいろな条件で処理されたコーン飼料に関して、全体的な糖の濃度を時間の関数として示すグラフである。
- 【図 22】 図 21 におけると同様に処理された特定の糖としてのグルコースの濃度を示すグラフである。
- 【図 23】 ウシの第 1 胃内におけるコーン飼料中の乾燥物質に関する生体内の消化性を、いくつかの試料について時間の関数として示すグラフである。
- 【図 24】 図 23 の試料について NDF (Neutral Detergent Fibers) 可溶物の濃度を時間に対して示すグラフである。
- 【図 25】 図 23 の試料についてヘミセルロースの濃度を時間に対して示すグラフであ

30

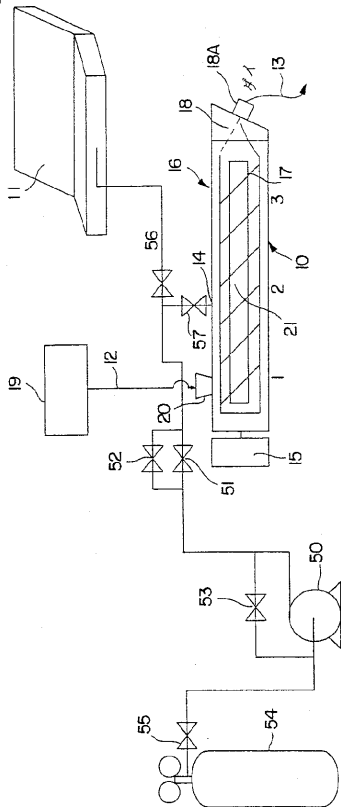
40

50

る。

- 【図 2 6】 図 2 3 の試料についてセルロースの濃度を時間に対して示すグラフである。
 【図 2 7】 図 2 3 の試料についてリグニンの濃度を時間に対して示すグラフである。
 【図 2 8】 図 2 3 の試料について灰分の含有率を時間に対して示すグラフである。
 【図 2 9】 図 2 3 の試料について消化速度を時間の関数として示すグラフである。

【図 1】



【図 2】

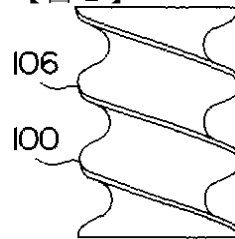
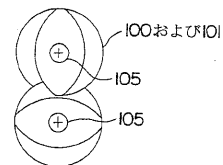


FIG. 2

【図 3】



【図 4】

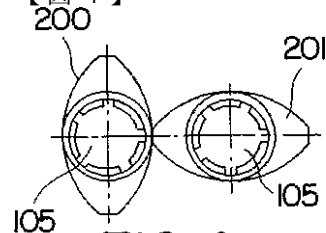
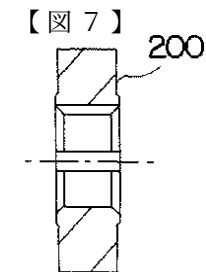
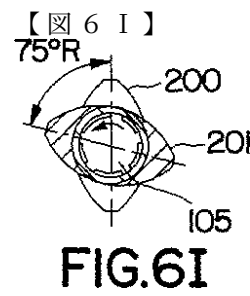
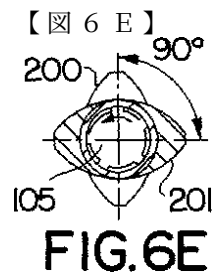
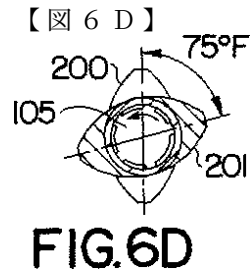
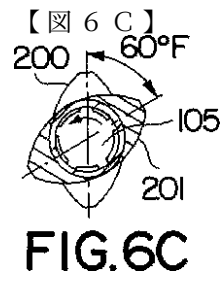
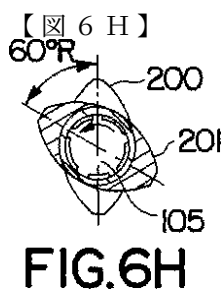
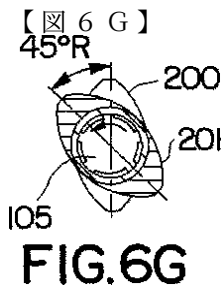
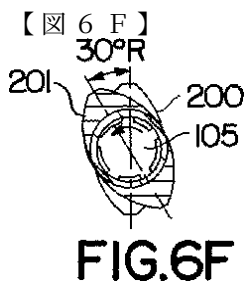
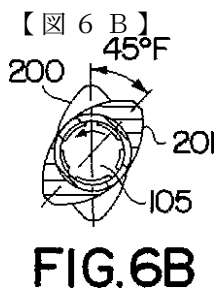
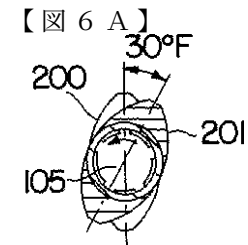
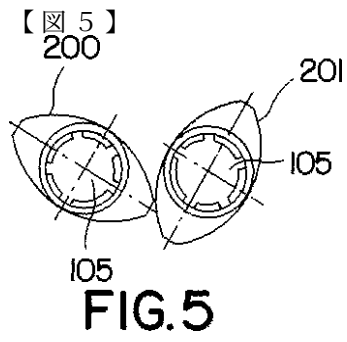


FIG. 4



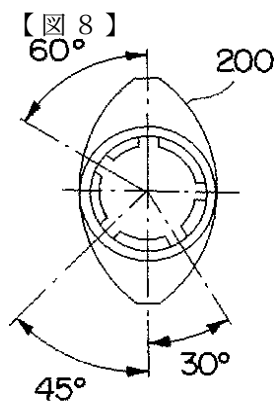


FIG. 8

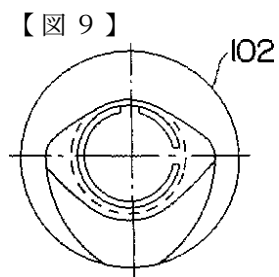


FIG. 9

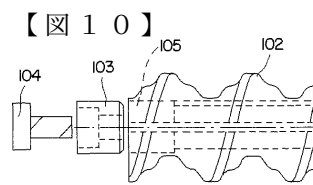
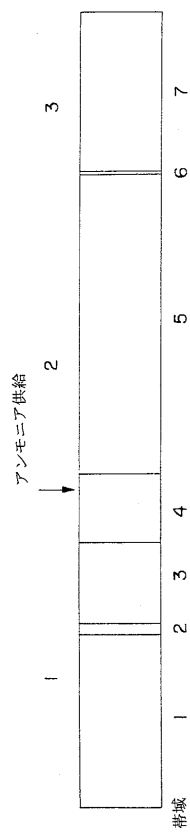
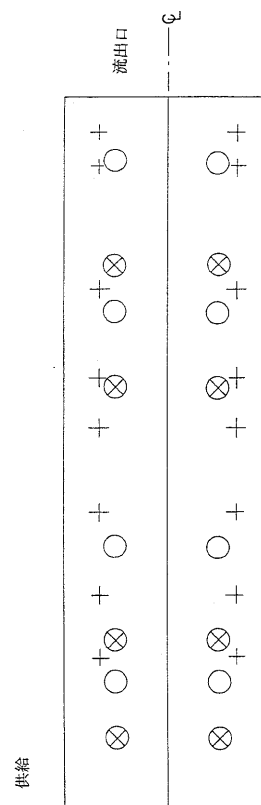


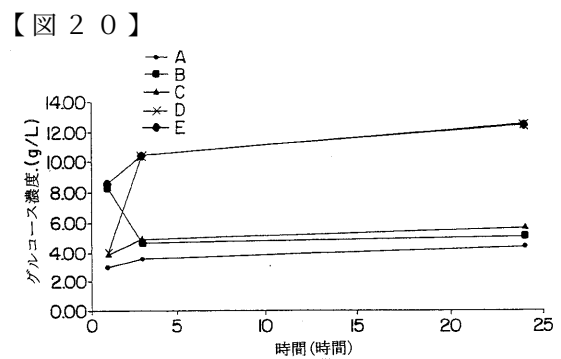
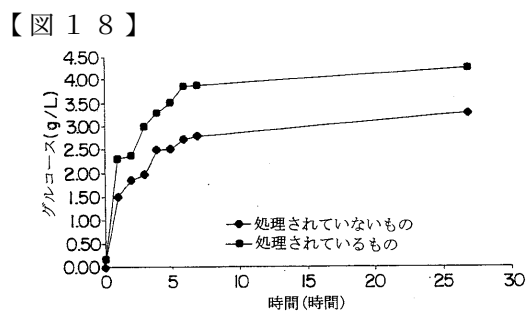
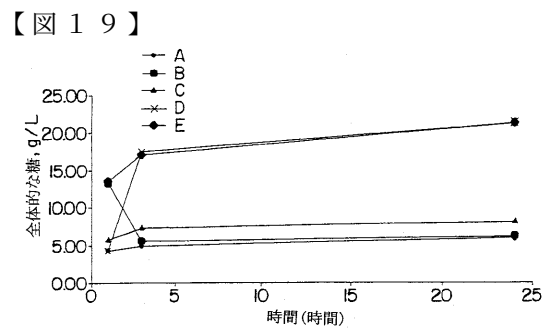
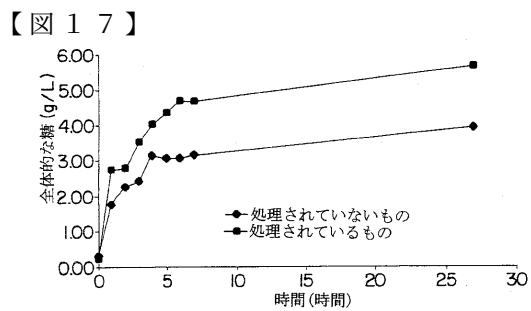
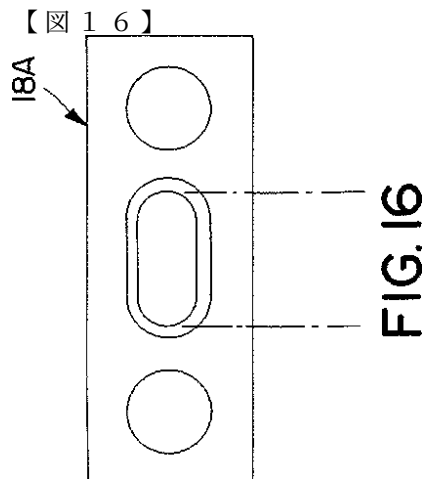
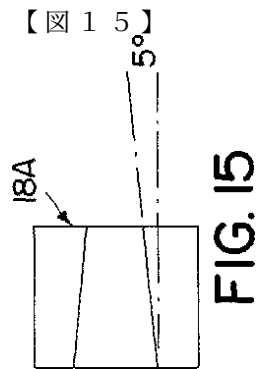
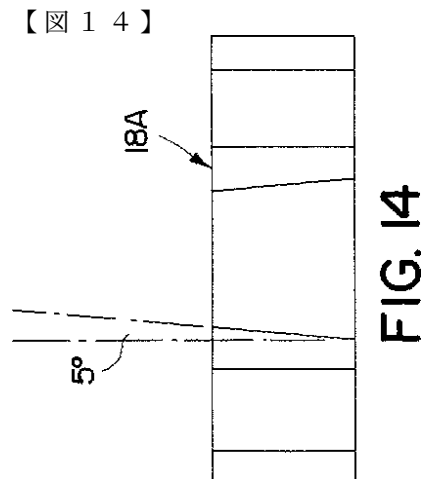
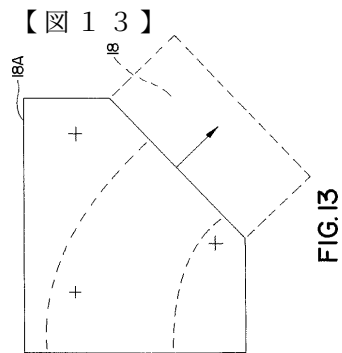
FIG. 10

【図 11】

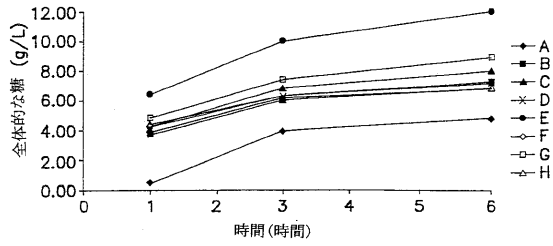


【図 12】

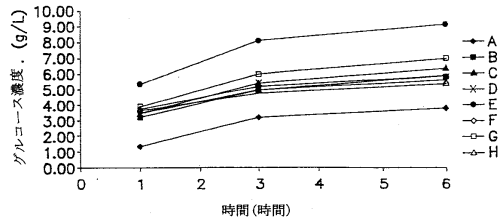




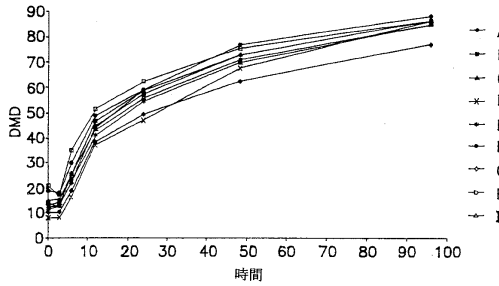
【図 2 1】



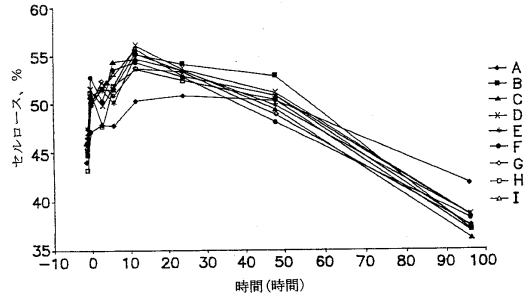
【図 2 2】



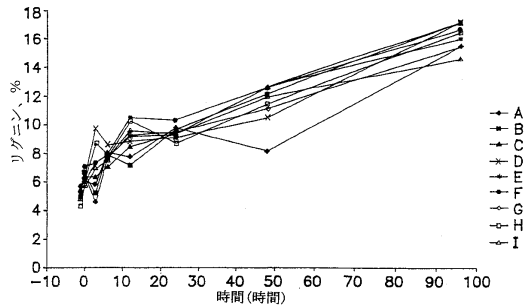
【図 2 3】



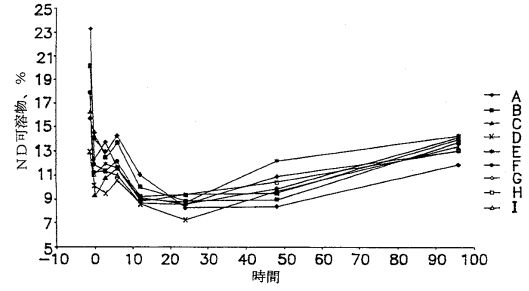
【図 2 6】



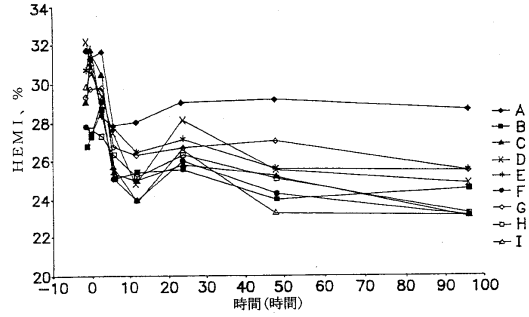
【図 2 7】



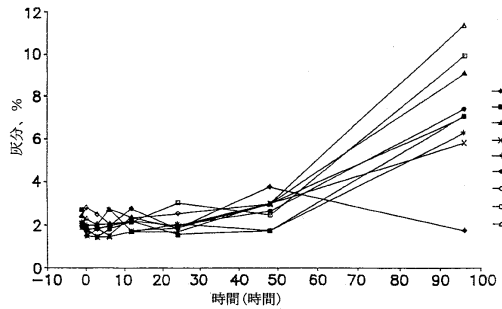
【図 2 4】



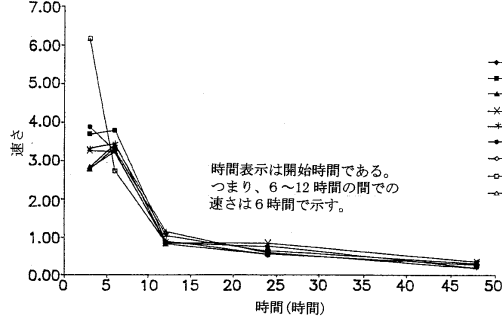
【図 2 5】



【図 2 8】



【図 2 9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I
C 0 8 B 37/00 C 0 8 B 37/00 Z

(72)発明者 デール、ブルース、イー
アメリカ合衆国 ミシガン、メイソン、ハガドーン 2 8 6 5

(72)発明者 ウィーバー、ジャシン、ケイ
アメリカ合衆国 ミシガン、ホランド、 ワンハンドレッドアンドフォーティセカンド ストリー
ト エイ 3 9 0 9

審査官 小暮 道明

(56)参考文献 国際公開第 9 6 / 0 3 0 4 1 1 (WO, A1)
米国特許第 0 5 4 1 7 9 9 2 (US, A)
特開昭 5 9 - 1 5 9 7 3 8 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08B 1/00
C08B 37/00
A23P 1/12
A23P 1/14