

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5877450号
(P5877450)

(45) 発行日 平成28年3月8日(2016.3.8)

(24) 登録日 平成28年2月5日(2016.2.5)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 O L 5/44 (2006.01)

C 1 O L 5/44 Z A B

B O 9 B 3/00 (2006.01)

B O 9 B 3/00 3 O 4 H

B O 9 B 3/00 3 O 4 Z

請求項の数 17 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2013-500641 (P2013-500641)	(73) 特許権者	512244990
(86) (22) 出願日	平成23年3月24日 (2011.3.24)		アンタコール ピーティーイー、リミテッ ド
(65) 公表番号	特表2013-540163 (P2013-540163A)		シンガポール国 シンガポール O 6 9 5
(43) 公表日	平成25年10月31日 (2013.10.31)		3 4 , 1 O 5 セシル ストリート # O
(86) 国際出願番号	PCT/IB2011/051246		3 - O 2 ザ オクタゴン
(87) 国際公開番号	W02011/117837	(74) 代理人	100091683
(87) 国際公開日	平成23年9月29日 (2011.9.29)		弁理士 ▲吉▼川 俊雄
審査請求日	平成26年3月24日 (2014.3.24)	(74) 代理人	100179316
(31) 優先権主張番号	102010012613.6		弁理士 市川 寛奈
(32) 優先日	平成22年3月24日 (2010.3.24)	(72) 発明者	ペウス, ドミニク
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		ドイツ国 4 O 2 2 1 ドュッセルドルフ , ウエデシェイメル ストリート 5 1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体流体混合物を処理するための方法と装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水および炭素含有構成成分の固体流体混合物のハイドロチャーの製造方法であって、固体流体混合物が、少なくとも2つの保持領域およびその下部に配置された少なくとも1つのダイバータを備える層流リアクター内で温度100～300 および圧力5～70パー

ルで処理されることと、
前記下部ダイバータにおける前記固体流体混合物の平均流れ速度が1～1,000メー

トル/分であって、前記保持領域におけるよりも1.5～1000倍大きいこと、
前記保持領域における前記固体流体混合物の平均流れ方向は水平面に対して傾いている

か、または本質的に垂直であること、および
加圧熱交換器および前記リアクターにおける内の総滞留時間が2時間以上であることを特徴とする固体流体混合物を処理するための方法。

【請求項 2】

請求項1に記載の固体流体混合物を処理するための方法において、前記下部ダイバータにおける前記平均流れ速度が、30～200メートル/分および/または前記保持領域におけるよりも20～100倍であることを特徴とする固体流体混合物を処理するための方法。

【請求項 3】

請求項1または2に記載の固体流体混合物を処理するための方法において、前記固体流体混合物が、上方向に向けられた保持領域およびその後、前記下部ダイバータに続く上

部ダイバータを貫流することと、特に、前記下部ダイバータにおける平均流れ速度が、 $1 \sim 40$ 倍前記上部ダイバータにおけるよりも速いことと、および/または、前記下部ダイバータの直ぐ後アセンダにおける前記流れ速度が、前記下部ダイバータの直前のディセンダにおけるよりも $1 \sim 40$ 倍速いことを特徴とする固体流体混合物を処理するための方法。

【請求項 4】

請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか一項に記載の固体流体混合物を処理するための方法において、下降保持領域における前記平均流れ速度が、 $0.01 \sim 20$ メートル/分であることを特徴とする固体流体混合物を処理するための方法。

【請求項 5】

水および炭素含有構成成分の固体流体混合物を温度 $100 \sim 300$ および圧力 $5 \sim 70$ バールで処理する固体流体混合物を処理するための装置であって、

少なくとも 2 つの異なるチューブ領域から成る少なくとも 1 つのリアクターユニットを有する圧力がかかったリアクターシステムを備えていること、

a. 上向きに固体流体混合物の平均流れ方向を転換する第 2 のチューブ領域が、第 1 チューブ領域に直接結合され、それに第 3 のチューブ領域が接続され、少なくとも 1 つのリアクターユニットの前記第 1 と前記第 3 のチューブ領域が水平面に対して傾いているかまたは垂直であること、

b. 前記第 1 のチューブ領域の断面は、直接結合された前記第 2 のチューブ領域の一つよりも少なくとも 50% 大きく、前記第 3 チューブ領域の断面は、前記第 2 のチューブ領域よりも少なくとも 10% 大きいこと、

を特徴とする固体流体混合物を処理するための装置。

【請求項 6】

水および炭素含有構成成分の固体流体混合物のハイドロチャーの製造方法であって、固体流体混合物が、少なくとも 1 つの保持領域およびその下部に配置された少なくとも 1 つのダイバータを備える少なくとも 2 つのリアクターユニットから成る層流リアクター内で温度 $100 \sim 300$ および圧力 $5 \sim 70$ バールで処理されることと、

a. $1 \sim 50$ 重量%または $15 \sim 99$ 重量%の固形分を有する出発物質が、互いにそれぞれ異なる 2 つの前記リアクターユニットを経て、反応混合物に導かれること、

b. 下部ダイバータにおける前記固体流体混合物の平均流れ速度が、保持領域におけるより少なくとも 50% 速いことおよび直前のリアクターユニットの対応するチューブ領域におけるより少なくとも 10% 遅いこと、および

c. 前記保持領域における前記固体流体混合物の平均流れ方向が、水平面に対して傾いているか、または本質的に垂直であること、

を特徴とする固体流体混合物を処理するための方法。

【請求項 7】

水および炭素含有構成成分の固体流体混合物を温度 $100 \sim 300$ および圧力 $5 \sim 70$ バールで処理する固体流体混合物を処理するための装置であって、

少なくとも 3 つの異なるチューブ領域から成る少なくとも 2 つのリアクターユニットを有する圧力がかかったリアクターシステムを備えていること、

$1 \sim 50$ 重量%または $15 \sim 99$ 重量%の固形分を有する出発物質のための互いにそれぞれ異なる 2 つの供給装置が、リアクターユニットに設置されていること、

a. 上向きに固体流体混合物の平均流れ方向を転換する第 2 のチューブ領域が、第 1 チューブ領域に直接結合され、それに第 3 のチューブ領域が接続されていて、少なくとも 1 つのリアクターユニットの前記第 1 と前記第 3 のチューブ領域が水平面に対して傾いているかまたは垂直であること、

b. 前記第 1 チューブ領域の断面は、直接結合された第 2 チューブ領域の一つよりも少なくとも 50% 大きいことを特徴とする固体流体混合物を処理するための装置。

【請求項 8】

水および炭素含有構成成分の固体流体混合物のハイドロチャーの製造方法であって、固

10

20

30

40

50

体流体混合物が、少なくとも１つの保持領域およびその下部に配置された少なくとも１つのダイバータを備える少なくとも２つのリアクターユニットから成る層流リアクター内で温度１００～３００ および圧力５～７０バール で処理されること、
下部ダイバータにおける前記固体流体混合物の平均流れ速度が、保持領域におけるより少なくとも５０％速いことおよび直前のリアクターユニットの対応するチューブ領域におけるより少なくとも１０％遅いこと、

前記保持領域における前記固体流体混合物の平均流れ方向が、水平面に対して傾いているか、または本質的に垂直であること

を特徴とする固体流体混合物を処理するための方法。

【請求項 ９】

水および炭素含有構成成分の固体流体混合物を温度１００～３００ および圧力５～７０バールで処理する固体流体混合物を処理するための装置であって、

少なくとも２つの異なるチューブ領域から成る少なくとも１つのリアクターユニットを有する圧力がかかったリアクターシステムを備えていること、

a．上向きに固体流体混合物の平均流れ方向を転換する第２チューブ領域が、第１チューブ領域に直接結合され、それに第３チューブ領域が接続されていて、少なくとも１つのリアクターユニットの前記第１と前記第３のチューブ領域が水平面に対して傾いているかまたは垂直であること、

b．前記第１チューブ領域の断面は、直接結合された前記第２チューブ領域の一つよりも少なくとも５０％大きいことおよび次のチューブユニットのチューブ領域の断面が直前のリアクターユニットの対応するチューブ領域におけるより少なくとも１０％大きいことを特徴とする固体流体混合物を処理するための装置。

【請求項 １０】

請求項 ９に記載の固体流体混合物を処理するための装置であって、再び下方向に貫流する混合物を再び転換する上方向のダイバータおよびそれに接続された第４チューブ領域に直接接続されている上方向に貫流する第３のチューブ領域を備えることを特徴とする固体流体混合物を処理するための装置。

【請求項 １１】

請求項 １０に記載の固体流体混合物を処理するための装置であって、直接連続した態様において貫流する前記第１から第４のチューブ領域の水力直径が $d_{n1} > d_{n3} \quad d_{n4}$

d_{n2} の一つまたはいくつかを満足するものであることと、 n がリアクターユニットの動作数であって、指数が前記チューブ領域の動作数を与えることを特徴とする固体流体混合物を処理するための装置。

【請求項 １２】

請求項 １１に記載の固体流体混合物を処理するための装置において、連続して配置された、いくつかのリアクターユニットを含むことを特徴とする固体流体混合物を処理するための装置。

【請求項 １３】

請求項 １２に記載の固体流体混合物を処理するための装置において、次のリアクターユニットのチューブ領域の水力直径が、前のリアクターユニットのそれぞれのチューブ領域の一つよりもそれぞれに大きいことを特徴とする固体流体混合物を処理するための装置。

【請求項 １４】

請求項 ５， ７， ９～１３のいずれか一項に記載の固体流体混合物を処理するための装置において、少なくとも１つの熱交換器が入口側および／または少なくとも１つの熱交換器がチューブ状リアクターユニットの出口側に配置されていることを特徴とする固体流体混合物を処理するための装置。

【請求項 １５】

請求項 ５， ７， ９～１４のいずれか一項に記載の固体流体混合物を処理するための装置において、ポンプまたは反対圧力ポンプが、リアクター内部の圧力を維持するために、リアクターユニットの上流および／または下流に配置されていることを特徴とする固体流体

10

20

30

40

50

混合物を処理するための装置。

【請求項 16】

請求項 5, 7, 9 ~ 15 のいずれか一項に記載の固体流体混合物を処理するための装置において、曲線チューブ領域の長さに対する直線チューブ領域の長さの比が少なくとも 10 : 1 であること特徴とする固体流体混合物を処理するための装置。

【請求項 17】

請求項 5, 7, 9 ~ 16 のいずれか一項に記載の固体流体混合物を処理するための装置において、水力直径に対する直線チューブ領域のそれぞれの長さの比が 2 : 1 から 800 : 1 であること特徴とする固体流体混合物を処理するための装置。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

水熱炭化 (HTC) とは、ハイドロチャー、黒炭または褐炭、腐植土またはピートと類似しているバイオコールまたはグリーンコールである水炭を簡便かつ高効率で生産するための化学的方法のことであり、ドイツのノーベル賞受賞者 Friedrich Bergius によって 1913 年に初めて詳細に記述された。この HTC プロセスは、数時間 ¥ で自然界の炭化作用プロセス (つまり、死んだ植物材料およびバイオマスを腐植酸やピート、次に褐炭、最終的に黒炭へと変換する自然プロセスを) 模倣する。系統的な実験は、E. Berl 氏 (Ann. Chem. 493 (1932), 97 - 123 頁; Angew. Chemie 45 (1932), 517 - 519 頁) および J. P. Schumacher 氏 (Fuel, 39 (1960), 223 - 234 頁) によって、さらに最近ではベルリンに近いポツダムに位置するマックスプランク・コロイド界面化学研究所の Markus Antonietti 教授によって実施されている。

20

バイオマスを水と一緒に約 180 °C、圧力 15 ~ 20 バールまで加熱する。数時間内に、この混合物は懸濁液を含むハイドロチャーに変化する。異なった化学反応フェーズは、時系列で、加熱フェーズ、解重合フェーズ、再構築フェーズ、安定化フェーズに分けられる異なった化学反応フェーズである。化学変換反応は発熱性であり、原料、特に糖類を含む材料に含まれるエネルギーを最大 34 パーセント熱として放出する。反応後、炭素懸濁液は、分子および構造の化学変化のため、原材料または出発物質と比べて有利な特性を備えており、速くて簡便な脱水、乾燥、そして必要であればその後の粉碎を、最小のエネルギー消費量で実施することが可能である。反応の間、水素と酸素が本プロセスの主要な副産物である水として放出される。出発原料と比べた場合、炭素 (C) の相対的分子含有量は増加し、灰分と同様に酸素 (O)、硫黄 (S)、カリウム (K)、塩素 (Cl) の含有量は減少する。ハイドロチャーは、原材料と比べてより高い燃料値を有している。ハイドロチャーは燃料としての使用が可能であり、現在、土壌改良のような使用も検討されている。

30

バイオマスは、大気中から CO₂ を最も高い効率で捕捉する最も重要な炭素コンバーターである。そのためバイオマスだけが、炭素を実際に減少させ、過去から我々の放出物を除去することのできるエネルギーシステム形成のための基盤を形成することができる。このような炭素吸収源を形成するためには、炭素が十分に高い炭素効率を備えた処理することが可能である。混合物を処理するための方法によって結合させられる必要がある。炭素効率は、最終生成物または燃料に結合したまま残留する原材料に含まれる炭素の割合を示すので、任意のバイオマスの変換プロセスの効率を示す重要な指数である。最大で 90 % に達する HTC の炭素効率は、例えば発酵 (~ 50 %)、木材ガス化 (~ 30 %)、堆肥化 (~ 10 %) のようなバイオガス生成のような他のバイオマス変換プロセスに比べて有利である。

40

【0002】

異なるバイオマスの変換方法の比較分析の結果として、HTC が将来的に CO₂ のグローバル排出を大幅に削減する可能性をもつことが発見された。[Peter Brandt, J. Verbr. Lebensm (2009), pp. 151 - 154] 生態系のバ

50

バイオマスの 11% が利用可能な耕作地で育っている。植物によっては、農業バイオマスの最大 90% まで食品へのプロセス化が出来ず、収穫残留物および生命活動の廃棄物と見なされている。活発な生態系から生成されたバイオマスの 8.5% の除去が原油燃焼によって放出された全 CO_2 を相殺する。[Titiriciら New J. Chem. (2007), pp. 787 - 789]

環境に優しい最小 CO_2 放出に加え、原料の融通性は、任意のバイオマス変換プロセスの効率および持続可能性に対して多分に決定的である。HTC は、全ての種類の原料が使用できる高炭素効率を持つこれまでに知られている唯一のバイオマス変換方法である。

【背景技術】

【0003】

特許文献 1 ~ 6 において、固体流体混合物処理のためのリアクター、具体的には、バイオマス懸濁液処理のため、その中でも、同様にスクルーリアクター、または単純なチューブ状リアクターが提案されている。しかしながら、実際には、既知のリアクターの優位性または機能性はまだ実例で示されていない。

【0004】

固体流体混合物、特に 20 分以上の反応時間を要するバイオマスの反応は化学プロセス技術においては普通ではなく、めったに見られない。したがって、化学反応の連続プロセスを可能にしたであろう適切なリアクターは今まで開発されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】WO 2008 / 095589 A 1

【特許文献 2】DE 102007012112 B 3

【特許文献 3】WO 2008 / 113309

【特許文献 4】DE 102008004732

【特許文献 5】DE 102008006772

【特許文献 6】DE 102008007791 A 1

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献 1】E. Berlら Ann. Chem. 493 (1932), 97 - 123 頁

【非特許文献 2】Angew. Chemie 45 (1932), 517 - 519 頁

【非特許文献 3】J. P. Schumacherら (Fuel, 39 (1960), 223 - 234 頁

【非特許文献 4】Peter Brandt、J. Verbr. Lebensm (2009), pp. 151 - 154

【非特許文献 5】Titiriciら New J. Chem. (2007), pp. 787 - 789

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の目的は、固体流体混合物の経済的で、かつ連続的に変換するための解決策を見つけ、それによって、固化とブロック化を防ぐことである。

【0008】

本発明の目的は、層流リアクターの下部チューブ領域の直径を下降チューブ領域の直径よりも小さく、少なくとも下降チューブ領域は本質的に垂直または少なくとも水平面に対して傾斜している本発明に従って解決される。

本明細書は、WO / 2010 / 058377、EP 2106435 および Libra らの出版物 (Biofuel, 2011, pp. 71 - 106, 36) の定義、条件と特徴を含む内容を参照し、公開日のより早い発明が優先権を有する。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 9 】

ハイドロチャーはH T Cプロセスによって、炭素含有材料または原料から生成された土壌改良用の燃料または腐植質・材料である。原料はすべて植物成分であり、主として、収穫残留物、木材、木材残留物、根、葉、切り枝、バイオ廃棄物、残留廃棄物または産業廃棄物の生命活動流分、動物の死体、食肉処理廃棄物、食品残留物、紙、布地繊維、排泄物または肥やし、汚泥およびその他の炭素含有物または炭水化物、セルロース、セルロースならびにリグニン含有物質である。

【 0 0 1 0 】

反応の間、水素と酸素がH T Cプロセスの主たる副産物である水として放出される。出発原料と比べて、炭素(C)の相対分子含有量は増加し、灰分同様、酸素(O)、硫黄(S)、カリウム(K)および塩素(Cl)の含有量は減少する。原料および反応条件に依存して、O/C比率は約0.1、0.2または0.3減少し、H/C比率は0.1~0.2、0.2~0.4、または約0.2~0.6の範囲で減少する。実施例：処理前、木材は、0.6のO/C比率を有し、処理後約0.3の比を有する。使用済みの穀物のO/C比が0.5から0.25に減少する。H/C比率は1.4から0.9に減少する。原料に比べて、ハイドロチャーは、高い燃料値を有している。ハイドロチャーは燃料としての使用が可能であり、現在、土壌改良のような他の使用も検討されている。

10

【 0 0 1 1 】

層流リアクターのリアクターユニットは、バルブまたは機械的攪拌装置を含む可動要素を使用せずに、主として可能な方式で互いに接続することができる。

20

【 0 0 1 2 】

本発明出願に従って、層流リアクターはチューブ状方式で形成された圧力容器であり、その構造手段を用いて40、60、90または120分以上の流速で固体流体混合物の通過を可能にし、同時に最少乱流を保証する。加圧熱交換器およびリアクター内での総滞留時間は、2、3または4時間以上、さらに最大で4、8または12時間である。高品質または特定のハイドロチャーを生産するための特別な応用のためには、滞留時間を最大16、24または30時間にすることができる。加圧熱交換器およびリアクター内で処理が行われる温度は、5~20パールまたは最大45または70パールの流体/水の蒸気圧以上で、100~330、160~250または180~230である。リアクターは外部の空気および酸素から遮断されている。

30

【 0 0 1 3 】

実施例に従って、層流リアクターは、互いに連結された少なくとも2つ以上のリアクターユニットから成り、また各リアクターはいくつかのチューブ領域、チューブ部分、チューブ部品から成っており、そこでは、少なくとも1つのダイバータまたは方向変換チューブ部分は、より小容量または保持領域(方向変換のないチューブ部分)よりも小さい断面を有している。特定の実施例が、以下の明細書に従って設計される：

ダイバータの直径は、少なくとも5~500mm好ましくは20~100mmである。保持領域の少なくとも1つの直径は、同一リアクターユニットのダイバータの一つよりも、少なくとも1%、10%または100%大きい。1つのリアクターユニットは、少なくとも1つの保持領域から成る。保持領域は、ダイバータに比べてより遅い流速を生むためのより大きな直径によって規定される。ディセンダの直径は、同一リアクターユニットの下部ダイバータの一つよりも、具体的には25%、50%または100%大きい。アセンダまたはライザーの直径は、同一リアクターユニットの下部ダイバータの一つよりも、少なくとも1%、10%または100%大きい。下降および上昇チューブ部分は本質的に垂直である。

40

直径 d_{n1}/d_{n2} の比が少なくとも1.01~400好ましくは4~40である。直径 d_{n1}/d_{n3} の比が少なくとも1~400好ましくは3~30である。直径 d_{n3}/d_{n2} の比が少なくとも1~400好ましくは3~30である。

実施例に従って、少なくとも2、4、6または8つのリアクターユニットが互いに直接接続されている。

50

各リアクターユニットは、少なくとも1つのダイバータと保持領域から構成されている。すべて接続されたチューブの距離の全長は、少なくとも4、16、64または256メートルである。すべてのチューブの距離の絶対的全長は、4~64,000好ましくは250~4,000メートルである。

例えば、ブロック装置によって完全にまたは部分的に分けられる連結チューブ部分の最少の長さは、1、4、16または64メートルである。完全にまたは部分的に分けられないチューブ領域を介して連結されたリアクターユニットの数は、2~1000好ましくは11~100である。

層流リアクターの長さは、動作圧力が5バール以上であるチューブ領域から成る。

特定の実施例に従って、固体液体混合物の温度を160より高く上昇させる、熱交換器は、リアクターの注入口および/または排出口側に配置される。これらの領域では、固体液体混合物の体積流量は、並行する部分的な流れに分割することができる。

【0014】

互いの間の反応空間の圧力均等化を可能にする反応室の連続結合が動作状態にある場合、チューブ、チューブ領域、チューブ部分またはリアクターユニットは、互いに結合されている。このような結合は、少なくとも2つのリアクターユニットまたは少なくとも4、16、64または256メートルのチューブ領域を覆う層流リアクターと一体になって存在する。

【0015】

チューブ領域またはチューブ部分は、形および配置とは関係のない反応混合物が貫流する細長い中空のものである。ダイバータは少なくとも90度または最大200度付近で平均流れ方向の変化に従って規定される。プロセスは、圧力が加わるので、断面は、好都合にまたは機能的に丸い形態の形状となる。ディセンダまたはダウナー、アセンダまたはライザー、およびダイバータは、異なったいくつかのチューブ部分または構成物から成り得る。

【0016】

少なくとも2つのリアクターユニットの反応空間は、5バール以上の圧力で動作状態で結合され、バルブまたは他のブロッキングまたは制御装置によって分けられていない。

【0017】

下部チューブ、チューブ領域またはチューブ部分は、下部方向転換チューブ部分または直径 d_n , 2を有する下部ダイバータである。チューブ、チューブ部品またはチューブ部分は、またチューブ領域とも称される。アセンダまたはライザーは上昇チューブ、チューブ領域または直径 d_n , 3を有するチューブ部分である。上部チューブまたはチューブ領域は上部方向転換チューブ部分または直径 d_n , 4を有する上部ダイバータである。保持領域はダウナー、下降(ディセンダ)または上昇(アセンダ)チューブ、チューブ領域または直径 d_n , 1を有するチューブ部分である。

【0018】

ディセンダまたはダウナーおよび/またはアセンダまたはライザーは保持領域である。それらはダイバータよりも大きい容量を持っている。保持領域における固体流体混合物の平均の流れの方向は、水平面に傾斜している。もし保持領域が、ほぼ垂直に配置され、真っ直ぐな中空の容器として作られていれば望ましい。保持領域は、一般的に、水平面に対しチューブの中心軸の角度は少なくとも2度または少なくとも60度で配置されている。

ダイバータは、保持領域の下部に配置されている。下部ダイバータは固体流体混合物の平均流れ方向を上向きに転換するチューブ領域である。上部および下部ダイバータはチューブ軸の全体角度の変化は、約180度、少なくとも100度または150度の態様で設計されている。

【0019】

異なるチューブ要素は、フランジまたは溶接結合によって互いに結合される。異なる直径のチューブ要素が結合される場合は、縮小部品が追加的に相互結合される。同様に逆の

10

20

30

40

50

縮小部品からなる縮小部品または縮小は、チューブラインのチューブの円錐部品であり、2つの異なる僅かな幅の変更を表している。縮小部品は標準要素または、皿状のボイラー末端、筐体ベース、円錐体を含む金属構成物からなり、同心または偏心的に進めることができる。同心縮小では、縮小の壁は真っ直ぐな円形円錐体に従い、偏心縮小では、縮小の壁は、斜めの円形円錐に従い、ケーシングの一つはチューブの軸に対して平行で進む。同心縮小は、流体技術的視点に関してはより便利であるが、一方、偏心縮小は組立上の利点を提供できる。

【0020】

下部ダイバータにおける固体流体混合物の平均の流れるスピードまたは流れる速度は、直接保持領域に先行し、保持領域におけるよりも少なくとも50%速い。

10

【0021】

ディセンダの直径は、具体的には予想される最大偏析速度が流れる速度よりも小さくなる態様で都合よく選ばれる。ディセンダにおいては、低速度は、液相に比べて浮かぶ傾向、および流れ速度および偏析速度の差に反比例する各ディセンダにおける滞留時間に依存して固体構成物のために起こる。従って固体構成物の滞留時間は、常に（そしておそらくかなりの程度においてすら）液相の流れる速度よりも大きくなる。その故、ディセンダのより大きな直径は、固体構成物の滞留時間が多分、液相の一つよりも決定的に長くなり、それ故、リアクターの長さを抑えられることを最終的に意味する。同様に、固体構成物の濃縮がディセンダ内で起こり、流れ速度が低くなりすぎ、偏析速度付近まで達した場合は、固体流体分散が固体内流体の塊が生じる可能性があることも意味している。それ故、同様に、ディセンダ直径の上限値は、望ましい技術的効果を有する。

20

【0022】

好ましい実施例に従えば、保持領域の長さは2～12メートルである。ディセンダおよびアセンダの全長は320～1920メートルである。さらなる詳細は、以下の表から得られる。

【0023】

【表1】

リアクターユニット	$d_{n,1}$ (mm)	$d_{n,2}$ (mm)	$d_{n,3}$ (mm)	$d_{n,4}$ (mm)
1～6	100	50	50	50
7～20	200	50	50	50
21～40	300	50	100	100
41～80	400	60	200	200
81～120	500	70	200	200
120～160	600	80	300	300

30

【0024】

直径は、互いに $d_{n,1}$ $d_{n,3}$ および $d_{n,1} > 1.25 d_{n,2}$ の関係にある。特に、 $d_{n,1} > d_{n,3}$ $d_{n,4}$ $d_{n,2}$ は、直径間で6つの個々の関係を含んでいる。 $d_{n,1} > d_{n,3}$, $d_{n,1} > d_{n,4}$, $d_{n,1} > d_{n,2}$, $d_{n,3} > d_{n,4}$, $d_{n,3} > d_{n,2}$, $d_{n,4} > d_{n,2}$ の関係は互いに独立して満たされる。

40

【0025】

特に言及または記述されない限り、組み込まれる開示に含まれる限りにおいて、DE 1 0 2 0 0 8 0 5 8 4 4 4 . 4 における定義および説明は言語使用または言葉遣いに対して有効である。

【0026】

下のパラメータおよび物理的な大きさは、層流リアクターおよびプロセス制御の設計に係わるものである。

「可変材料パラメータ」は反応の過程において変化するパラメータを意味する。最終的に

50

反応生成物を規定する、全相（固体、液体、気体）、特に炭素含有構成物の一つのほぼすべての材料変化物が、例えば、（動的）粘度（減少）と密度（増加）に関して反応中変化する。

「可変プロセスパラメータ」は、例えば、容積流速または流れ速度などの制御によって、変えられる。

例えば、半径 r または（油圧）チューブ直径 d のような「固定プロセスパラメータ」は、プラントの設計および仕様であり、それ故、変更できないか、プラント内では簡単には変更できないハードウェアによって設定されている。ここでは、油圧チューブ直径は、断面積 A と円周 U を有する $4 \cdot A / U$ と定義される。それ故、円形断面に対する、水力直径は、幾何学的直径と同じである。

10

層流リアクターのリアクターユニットは少なくとも2つまたは4つの異なるチューブ直径から構成され、そこでは、動作番号 n を有するチューブ領域の直径は、 d_n , $1 > d_n$, $3 > d_n$, $4 > d_n$, 2 （上記参照）の関係にある。実施例に従って、チューブの直径は、第一リアクターユニット（上昇 n ）からの距離が遠くなるに従い徐々に大きくなる。平均の流れ速さや流れ速度は、流量計または流入センサーを利用して決められる。例えば、層流リアクターからの入口と出口の間で着色標識された流体から一定の容量を必要とする時間は、単位時間あたりに流れる容量単位およびそれ故、同様に、異なる与えられた水力直径に従う流れ速度を決定するために使われ得る。層流リアクターからの着色流体（例えば過マンガン酸カリウムで染色された一定量の水）の出入りは、プラントの覗き窓で光学的に決定され得る。例えば、プラントでは、流れ速度は、コリオリス質量流量計（例えば、エンドレス + ハウザーによる $P r o m a s s 8 3 S 2 5$ ）で決定される。

20

リアクターのチューブ領域 m 、またはチューブ状リアクターユニット n を流れるかまたは通過する固体流体混合物の平均流れ速度の割合または流れ速度の比 n/m は、 $n, 2 > n, 1, n, 2 > n, 3, n, 2 > n, 4$ または $n, 4 > n, 3$ の関係にある。下部ダイバータ $n, 2$ における平均流れ速度は $1 \sim 5, 000$ 、 $10 \sim 500$ または $30 \sim 200$ メートル/分である。

【0027】

固体流体混合物の平均流れ速度は、下降保持領域において、 $0.01 \sim 20$ 、 $0.05 \sim 10$ または $0.1 \sim 3$ メートル/分である。下降保持領域と比較して、上昇保持領域の平均流れ速度は、少なくとも50%大きい。下部ダイバータにおける、平均流れ速度 $n, 2$ は、隣接保持領域と比べて、 $1 \sim 1,000$ 倍、 $5 \sim 300$ 倍または $20 \sim 100$ 倍大きい。下方向保持領域と上方向保持領域の両方が、同様に、反対方向に貫流され得る。このことは、原料の一貫性に依拠して、両方の保持領域が交換可能であることを意味する。

30

平均流れ速度は、式 $v_n = 1$ $v_n = 2$ などに従って、チューブ状リアクターユニットと共に搬送手段から遠ざかるにつれて、徐々に増加する直径に依存する。下方向に向けられていないチューブ領域内の流れ速度は、少なくとも10%、20%、50%、100%、またはそれ以上を単位として増加する。下方向に向けられていないチューブ領域内の流れ速度は、少なくとも1.1倍、2、5、9、20、100倍、またはそれ以上を単位として増加する。

40

$100 \sim 250$ 好ましくは $140 \sim 180$ °C の動作温度に達した時、反応が開始する。変換反応は、所望の反応生成物に依存して、 $40 \sim 720$ または $90 \sim 180$ 分の間で継続し、個別のケースにおいては、同様に 2160 分まで継続する。反応混合物が層流リアクターを通過するための所要時間は少なくとも40、60、90または120分である。例えば、炭素含有量は、原料としての発酵穀物または使用済み穀物の乾燥質量の質量部の30%から40%に120分以内に増加する。貫流時間または接続されたすべての結合ユニットまたはリアクターを通過するために固体流体混合物が必要とする時間は、少なくとも40分間、60分間、90分間または120分間であり、合計で90～180まで、180～720または720～2、160分間である。

反応時間が長くなると共に、第1搬送手段またはリアクター入口までの空間（距離）の増

50

大に従い、
 反応混合物の粘度が減少し、
 密度差が減少し、
 固体流体混合物の偏析速度が減少し、
 チューブ領域により大きな直径が選ばれる。(直径の増加)

層流を維持するため、または定期的な動作中に通常見られる圧力差以上に、3、5、または10バルまで上昇する圧力に関連する大きな乱流を回避するために、粘度が増加するか、または、直径の増大、水または供給場所の一つよりも固形成分が多い原料または中間製品の供給を引き下げることによって流れ速度が減少する。

【0028】

10

保持領域は、反応混合物が意図した温度、または反応温度に達する、熱交換器に続くチューブ状リアクター内にあるチューブ領域である。

【0029】

層流リアクターの総容量は、個々のリアクターユニットnの容量の総計から成り、そこでのxはリアクターユニットの数である。リアクターユニットnはチューブ領域mから成っている。加熱および反応の化学経路によって固相の密度が増大し、それによって固体流体混合物の粘度が低下する。粒子のサイズは、同時に減少する。それによって、偏析速度は低下する。低下する偏析速度は、より大きな直径の選択により、対応する増加態様での反応経過中、チューブ領域の容量を増やすことを可能にする。

【0030】

20

断面遷移および湾曲またはダイバータを無視して、層流リアクターの総容量が次のように計算される：

【0031】

【数1】

$$V = \pi \sum_{n=1}^x \sum_{m=1}^4 l_{nm} \frac{d_{nm}^2}{4}$$

【0032】

式中、 l_{nm} は平均直径 d_{nm} を持つチューブ領域部分の長さ、nはチューブ状リアクター動作数、mはチューブ領域動作数、xはリアクターユニットの番号である。

30

【0033】

保持領域の容積は、好ましくは0.1～100さらに好ましくは0.5～10m³である。層状流リアクターの総容量は、好ましくは10～10,000さらに好ましくは100～1,000m³である。ディセンダの容量は、直ぐ次のアセンダの一つより1%、10%または100%大きく、同様に1.1～40または2～4倍大きい。

【0034】

保持領域内の固体流体混合物の平均流れ方向は、少なくともリアクターユニットの容量の5、20%、または80%内または水平面に傾斜している総チューブ領域の少なくとも1%、5%、または50%内である。保持部の平均流れ方向は重力とほぼ平行で始まる場合は有利である。ほぼ垂直方向の流れの流れ方向の角度量は、水平に対して少なくとも2

40

【0035】

密度は、長期の化学変換による変換反応の間に5～60%または20～40%増大する。層流リアクターの機能を維持するために、流れ抵抗は低く保たれてなくてはならない。乱流は流れ抵抗の増大につながる。それ故、乱流の流れ損失は相当に大きく、層流の一つの複数倍である。同様に、臨界レイノルズ数は、粘度の増大、または乱流の発生に特徴的であるより大きな流れ速度に移動する遷移点によって、増大する。反応前、反応中および反応後に、粘度は以下の影響を受ける：

固体流体混合物における固形構成物に対する流体の割合

異なる原料または出発物質の混合割合

50

水または固体材料の取り出しまたは供給

例えば、化学変化または粉碎を通しての密度または粒径のような化学的または物理的变化。

【0036】

加熱により粘度は本質的に低下する。併行して、化学変換による反応の経過の間に、粘度のさらなる低下が起きる。

【0037】

粘度は、化学変換反応の間加熱プロセスに続いて増大する密度とは反対に挙動する。それ故、反応経過の間、粘度は減少し、流動抵抗が減少する。しかし、ほとんどの層流は、同時に乱流の一つに変わる傾向が大きくなる。リアクター空間の有効利用および主として下部ダイバータにおける流れの安定化のために、ある実施例に従って、

水の取水および/または

固体材料の供給

によって、配管またはリアクター領域に沿って粘度は増大する。特に、25%、50%または75%以上の高い固体成分および2、4または6ミリメートルまでの大きさの粒子を有する原料の供給は、第一熱交換器領域の後、またはプロセス過程の間、例えば、リアクター領域の中心から3分の1において、次のリアクターユニットに供給することによって、粘度を増大する。同様に、過熱を抑えるように作用する。50ミリメートルのチューブ直径を持つ熱交換器では、例えば、3~7立方メートル/時間で、12~15%の固形成分を有するサイレージ用トウモロコシが貫流する。2~4バールの圧力低下は約120メートルの距離以上で測定された。低い圧力低下はほぼ層流であることを示唆する。もし、水が、同じ流速でチューブの距離を通過した場合、圧力は、数倍(>15バール)に増大した。これにより、遷移点(遷移レイノルズ数)を超えて、層流がほぼ乱流に変わったと結論できる。

【0038】

反応中に、小さな粒子が形成される。小粒子の大きさは20~100ナノメートルであり、時間とともに大きくなる。プロセス中に、小さい大きさのプロセス粒子は、大きなハイドロチャーまたは扱いやすいHTC反応生成物粒子に重合する。これらの粒子は、リアクターの空間を広げるために、プロセスの間に排出され得る。排出は、リアクターまたは反応の後半部分、3、4または5分の1の部分で行われる。排出される粒子の大きさは0.5~1または0.5~2ミリメートルの範囲にある。処理の終了に先立ち、固体流体混合物からこれらの粒子は、固液混合物からまでの直径2ミリメートルまでの長い直径を有する固体粒子を含む懸濁液中で排出される。

【0039】

本発明に従って目的が解決され、そこでは、水および炭素含有構成物の固体流体混合物の最も長い2ミリメートルを有する固体粒子を含む懸濁液を排出するために少なくとも0.5ミリメートルの直径を有して、互いに離れた穴または孔を有して、固体流体分離の装置が使用される。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】実施例に係るチューブ状リアクターユニットnとチューブ領域mの概略図である。

【図2】実施例に係る固体流体混合物の材料または燃料の連続製造用プラントの概略図である。

【図3】実施例に係る乾湿バイオマスを結びつけているストランドIおよびIIと同様に熱交換ユニットおよびチューブリアクターユニットへの遷移の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0041】

図1は、実施態様に従って、直径 d_{nm} の層流リアクターを備えて、チューブ領域m(1~4)を有するチューブリアクターユニットnを概略的に示している。固体流体混

10

20

30

40

50

合物は、逆縮小部品を経由して直径 $d_{n,1}$ を有するチューブ領域 1 に流入する。チューブ領域 1 の直径が先のチューブ領域に比べて大きくなるので、チューブ領域 1 での流れ速度 $v_{n,1}$ は遅くなる（片矢で表示）。固体流体混合物は、直径 $d_{n,1}$ のチューブ領域 1 を出て、縮小部品 5 を経由して、直径 $d_{n,2}$ のチューブ領域 2 へ流出する。固体流体混合物は、直径 $d_{n,2}$ のチューブ領域 2 から、さらに逆縮小部品 6 を経由して、直径 $d_{n,3}$ のチューブ領域 3 へ流入する。固体流体混合物は、直径 $d_{n,3}$ のチューブ領域 3 から、引き続き縮小部品を経由して、直径 $d_{n,4}$ のチューブ領域 4 へ流出する。固体流体混合物は、チューブ領域 4 から流出し、次のリアクターユニット $n+1$ （図示せず）へ流れる。この過程は周期的に反復される。流れ速度および（それぞれの中心線に沿って測定される）チューブ部品の長さは、 $l_{n,m}$ および $l_{n,m}$ で示される。さらに、説明のために、2 本（チューブ領域 $m=3$ ）から 4 本（チューブ領域 $m=2$ ）の矢印が、対応的に表示されている。

10

【 0 0 4 2 】

図 2 は、実施態様に従って、水および炭素含有構成物の固体流体混合物材料または燃料の連続生産のためのプラントの概略図であり、そこでは、固体流体混合物が 100 以上の温度と 5 バール以上の圧力下で処理される。本プラントは、搬送ストランド I および II から成る二重ストランドの原料供給装置から成る。ストランド I は、ポンプが使えないか、またはポンプ使用が困難な、例えば固体成分 15 ~ 99 重量%の「乾燥」バイオマス原料の搬送に用いられる。このため、「乾燥」バイオマスはサイロ 11 に貯蔵され、さらに、それから、好ましくはスライド式床容器である容器 12 へ移される。原材料は、例えば、スクリーコンベアまたはベルトコンベアであることが可能な、搬送装置を経由して粉砕装置 13 へ移される。粉砕装置は、例えば湿式または乾式ミル、または他の適当な機械式粉砕装置として設計される。そこから、処理された原材料は混合容器 16 へ搬送される。混合容器 16 では、乾燥バイオマスは、貯水槽 14 からのプロセス水または濃縮プロセス水を含む水および少なくとも 1 つの容器または投入装置 15 からの触媒または触媒混合物と共に攪拌装置によって混合される。混合物は搬送装置 17 を経由して培養容器 18 へ供給される。培養容器 18 は、低圧で原料上に触媒の滞留をある時間可能にする。容器 16 および 18 は二重壁構造で設計され、水を加熱する装置を備えており、原材料を、例えば 20 ~ 99 または 50 ~ 70 に予熱を可能にするための加熱水結合部を有している。「乾燥」原材料または出発原料の培養済み材料は、第 1 搬送ストランド I から、例えばスクリーまたはバケット鎖コンベアとして設計された搬送装置 19 および 20 によって、反応混合物の蒸気圧以上の圧力下、例えば 29、30、31、32 または 33、34 のようなリアクターユニット n へ搬送される。

20

30

搬送ストランド II を経由して、ポンプ使用が可能な原材料または、同様に、バイオマスと原材料の混合物でも成り得るバイオマスパルプ、例えば、固体構成物 1 ~ 50 重量%から成る「湿った」バイオマスが、貯蔵容器 22 から混合装置 24 へ搬送装置 23 によって搬送され、次に混合ユニット 24 において貯水槽 14 から供給される水またはプロセス水および少なくとも 1 つの容器または投入装置 25 の触媒と混合され、培養容器 26 で培養され、さらに、リアクター 29 ~ 38 へ、例えば、ピストンポンプ、置換ポンプまたは偏心スクリーポンプとして設計され得る適当な搬送装置 27 によって供給される。原材料は、少なくとも 1 つの熱交換ユニット 28 によって、少なくとも 160 ~ 180、200 ~ 220 または 220 ~ 250 に加熱される。そのような態様で、前処理された搬送ストランド II からの「湿った」原材料または出発原料は、前述または他の適当な搬送装置によって搬送ストランド I からの「乾いた」出発原料と混合される。「乾いた」出発原料の導入点は、変わり得て、例えば 29、30、31、32 または 33、34 だけでなく、35、36 または 37、38 などとしてリアクターまたはチューブ状リアクターユニット n とすることができる。具体的には、最大粒径が 6 ミリメートル以下、4 ミリメートル以下または 2 ミリメートル以下、乾燥物質含有量 30 % 以上、40 % 以上または 50 % 以上を有する「乾いた」出発原料または原材料は、配管またはリアクター距離の中心から 3 分 1 の間で都合よく供給される。供給は、例えば、上部ダイバータ 4 の区域またはそれと

40

50

次のディセンダ 1 との間の切替 8 で起こすことができる。「湿った」出発物質は、反応混合物の蒸気圧以上の圧力下で導入または前もって供給される。搬送ストランド I から搬送ストランド II まで、または出発物質の供給から出発物質追加までの質量流速の割合は、例えば、1 : 20、1 : 20、1 : 5、1 : 1、または 10 : 1 である。層流リアクターの（大部分の）層流内においては、反応混合物の均一な混合が、異なるリアクターユニットを経て起こる。発熱生成の加熱および放熱放出は、例えば熱交換装置および / またはリアクターまたはリアクターユニットの二重壁として、焼き戻し装置によって起こる。例えば、焼き戻し装置は、螺旋状、チューブ状、バッチまたは螺旋式熱交換器として形成することができる。必要な貫流または滞留期間は、リアクターユニットの連続結合によって獲得される。より長い滞留期間を可能にするため、個々のリアクターユニット内の反応混合物は循環ポンプによって常に動き続けている。これにより、固化またはブロック化は避けられる。流体ジェットミキサーやノズルを含めて、流動性を増すための搬送手段が、追加して使用されても良い。

10

【 0 0 4 3 】

プロセス水の取り出しによって、さらなるプロセスの経過の間、より小さなリアクター容量またはより小さなリアクター空間が必要とされる。貫流終了後、圧力緩和装置 40 は、例えば偏心スクリュウポンプ、螺旋置換ポンプまたはピストン膜ポンプとして形成される後方方向の緩和ポンプによって制御される。反応混合物は、緩衝槽または緩和槽 41 でさらに冷却、緩衝され、そこからまたは直接、緩和ポンプから脱水および / または乾燥 42 に至る。反応生成物は、44 へ搬送または他のプロセスに供給される前に、一時的に、スラリーまたは乾燥バルク材料として、貯蔵容器またはサイロ 43 に貯蔵される。

20

【 0 0 4 4 】

図 3 は、乾燥および湿ったバイオマスを結合するストランド I および II と同様に熱交換ユニットおよびチューブリアクターユニットへの遷移の概略図である。「乾燥」原材料は、反応混合物の蒸気圧以上の圧力下、第一コンベアストランド I から搬送装置 19 および 20 によって、いくつかの熱交換器ユニット 50、51、52、53 から成る熱交換器 28 および / または例えば、29、31、33、34 のようなリアクターユニットに運ばれる。「乾燥」原材料は、導入装置 91 ~ 97 へ入る前に、20 ~ 40、40 ~ 70 または 70 ~ 99 に予熱される。装置に続いて、原材料は、熱交換器 101、102、103、104、105、106 および / または 107 によって、さらに 100 ~ 130、130 ~ 170 または 170 ~ 200 に加熱される。導入装置 91 ~ 97 は、シャトル弁、回転式ロックまたはスィベルフラップ、例えば、インジェクターである強制コンベア、二重スクリュウ式押出機、偏心螺旋式ポンプ、ピストンポンプ、螺旋式置換ポンプ、それぞれ圧縮スクリュウを備えているものいらないものであって、または二重スクリュウ圧縮機から成る。導入装置は、ロッキング装置または弁を追加して提供されても良い。導入装置は、内部リアクター圧よりも高い圧力レベルを備えるストランド I からの培養済み原材料がそれぞれのリアクターユニットへ導入され、供給装置への逆流を防止することを保証する。例えば、スィベルフラップ供給機は、ロータリ供給機による制御方式において充填される。

30

【 0 0 4 5 】

搬送ストランド II を経由して、原材料から成る「湿った」バイオマスまたは、例えば、同様に、固体成分含有量が 1 から 50 重量 % のバイオマスまたは原材料の混合物を含み得るバイオマスパルプがポンプ注入されても良い。「湿った」バイオマスは、搬送装置 27、45、46 および / または 47 を使用して搬送され、徐々に圧力増大レベルの状態に置かれる。例えば、搬送装置は、ピストン、置換または偏心スクリュウポンプとして設計されても良い。最初の圧力増加では、圧力は 2 ~ 20、4 ~ 16 または 8 ~ 14 バールの状態にされ、もうひとつ別の搬送装置 45 に続く圧力増加で、圧力はさらに 2 ~ 4 バール追加されるか、または 6、8、12 または 20 バールに圧力は増加される。各後続搬送装置が、類似の方法で圧力を増加する。

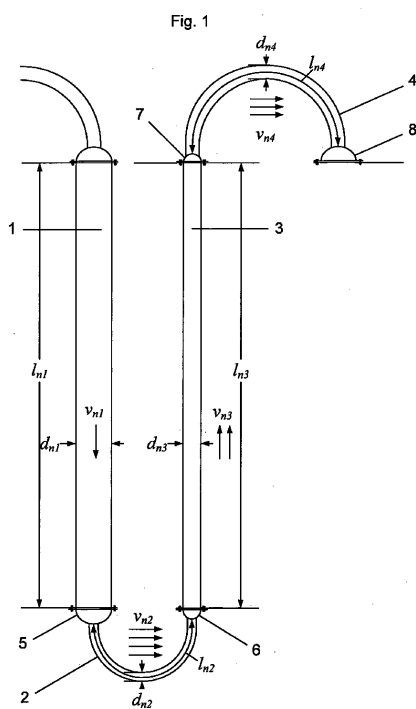
40

これらの搬送装置の間に、固体流体分離装置 60、61、62、63、64、65 および

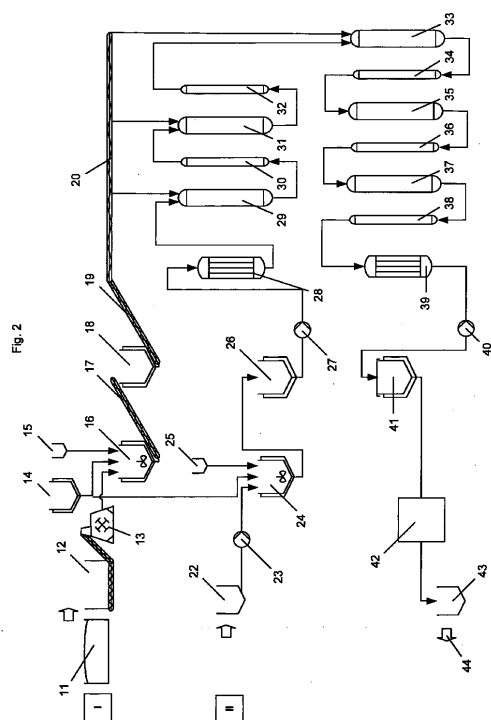
50

／または 6 6 が設置される。例えば、固体流体分離装置は、フィルタであっても良い。より多くの固体流体分離装置が、熱交換器およびリアクターユニットの全長にわたって設置される。例えば、湿式ミルまたはバッフルである粉碎装置 8 1、8 2、8 3 および 8 4 は、導入装置 6 1、4 6 および／または 4 7 に続けて、または粉碎装置の前または後、または、例えば熱交換器ユニットまたは 3 1 のようなリアクターユニットの前に設置される。リアクターユニット 3 3 に続けて、固体流体混合物は、図 2 に描かれているように次のリアクターユニット 3 4 ~ 3 8 へ導かれる。

【図 1】

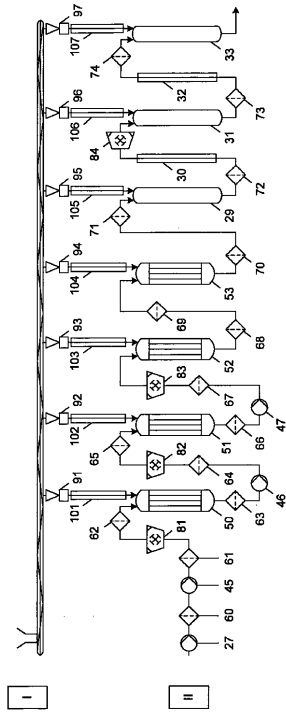


【図 2】



【 図 3 】

Fig. 3



フロントページの続き

(72)発明者 ルッベ, ステファン
ドイツ国 2 4 2 4 2 フェルデ, ナフトコッペル 2

審査官 来 田 優来

(56)参考文献 国際公開第2 0 0 8 / 0 9 5 5 8 9 (W O , A 1)
国際公開第2 0 0 8 / 0 8 1 4 0 7 (W O , A 1)
特開2 0 0 8 - 2 5 3 8 6 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 1 0 L , B 0 9 B , B 0 1 J