

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-167004

(P2014-167004A)

(43) 公開日 平成26年9月11日(2014.9.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 C 1/20 (2006.01)	C O 7 C 1/20	4 G 1 4 0
C O 1 B 3/40 (2006.01)	C O 1 B 3/40	4 G 1 6 9
B O 1 J 23/46 (2006.01)	B O 1 J 23/46 3 O 1 Z	4 H O O 6
B O 1 J 23/656 (2006.01)	B O 1 J 23/64 1 O 4 Z	4 H O 3 9
B O 1 J 23/06 (2006.01)	B O 1 J 23/06 Z	4 H 1 2 9
審査請求 有 請求項の数 20 O L (全 80 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-76626 (P2014-76626)	(71) 出願人	508180518
(22) 出願日	平成26年4月3日 (2014.4.3)		ヴァイレント, インコーポレイテッド
(62) 分割の表示	特願2009-552922 (P2009-552922) の分割		アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 53 704, マディソン, アンダーソンストリ ート 3571
原出願日	平成20年3月7日 (2008.3.7)	(74) 代理人	100096024
(31) 優先権主張番号	60/905,703		弁理士 柏原 三枝子
(32) 優先日	平成19年3月8日 (2007.3.8)	(72) 発明者	コートライト, ランディー, ディー.
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 53 726, マディソン, エヌ. アレンストリ ート 202
(31) 優先権主張番号	11/800,671	(72) 発明者	プロメル, ポール, ジー.
(32) 優先日	平成19年5月7日 (2007.5.7)		アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 53 517, ブルーマウンズ, カウンティロー ード ケイ 6651
(33) 優先権主張国	米国 (US)		最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	60/985,500		
(32) 優先日	平成19年11月5日 (2007.11.5)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 酸素化炭化水素からの液体燃料および化学物質の合成

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 酸素化炭化水素を炭化水素、ガソリン、ジェット燃料、又はディーゼル燃料等の液体燃料として有用であるケトン及びアルコール、並びに工業化学物質へ転化するためのプロセス及び反応器系の提供。

【解決手段】 このプロセスは、縮合により、アルコール、ケトン、アルデヒド、フラン、カルボン酸、ジオール、トリオール、及び／又はその他のポリオール等のモノ酸素化炭化水素を C_4+ 炭化水素、アルコール、及び／又はケトンへ転化することを含む。酸素化炭化水素は、いずれの供給源を起源とするものであってもよいが、バイオマス由来のものが好ましい。前記酸素化炭化水素が、多糖、二糖、単糖、カルボン酸、糖アルコール、及びこれらの混合物から選択されたものであり縮合触媒の存在下で、縮合温度及び縮合圧力にて、前記酸化物を液相及び／又は、気相中で触媒反応させて、 C_4+ 化合物を生成させる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の C_{4+} 化合物を作製する方法であって：

水及び $C_{1+}O_{1+}$ 炭化水素を含む水溶性の酸素化炭化水素を、水性液相及び／又は気相中に提供するステップであって、前記酸素化炭化水素が、多糖、二糖、単糖、カルボン酸、糖アルコール、及びこれらの混合物から成る群より選択されるメンバーを含むステップと；

H_2 を提供するステップと；

反応流中に $C_{1+}O_{1-3}$ 炭化水素の酸素化物を生成するために、脱酸素化触媒の存在下で、脱酸素化温度及び脱酸素化圧力にて、前記酸素化炭化水素を液相及び／又は気相中で前記 H_2 と触媒反応させるステップであって、前記酸素化物がアルコール、ケトン、フラン、ジオール、トリオール、及びカルボン酸のうちの少なくとも 2 の混合物を含むステップと；

縮合触媒の存在下で、縮合温度及び縮合圧力にて、前記酸素化物を液相及び／又は気相中で触媒反応させて前記複数の C_{4+} 化合物を生成するステップと；

を具え、前記複数の C_{4+} 化合物は、 C_{4+} アルコール、 C_{4+} ケトン、 C_{4+} アルカン、 C_{4+} アルケン、 C_{5+} シクロアルカン、 C_{5+} シクロアルケン、アリール、及び縮合アリールから成る群より選択される 2 以上のメンバーを含む、方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法において、前記 H_2 が、インサイチュー発生 H_2 、外部 H_2 、リサイクル H_2 、又はこれらの組み合わせを含む、方法。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の方法において：

前記 C_{4+} アルカンが、分岐鎖又は直鎖 C_{4-30} アルカンを含み、

前記 C_{4+} アルケンが、分岐鎖又は直鎖 C_{4-30} アルケンを含み、

前記 C_{5+} シクロアルカンが、一置換又は多置換 C_{5+} シクロアルカンを含み、少なくとも 1 つの置換された基が、分岐鎖 C_{3+} アルキル、直鎖 C_{1+} アルキル、分岐鎖 C_{3+} アルキレン、直鎖 C_{1+} アルキレン、フェニル、及びこれらの組み合わせから成る群より選択されるメンバーであり、

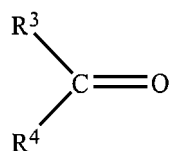
前記 C_{5+} シクロアルケンが、一置換又は多置換 C_{5+} シクロアルケンを含み、少なくとも 1 つの置換された基が、分岐鎖 C_{3+} アルキル、直鎖 C_{1+} アルキル、分岐鎖 C_{3+} アルキレン、直鎖 C_{2+} アルキレン、フェニル、及びこれらの組み合わせから成る群より選択されるメンバーであり、

前記アリールが、無置換アリール又は一置換又は多置換アリールを含み、少なくとも 1 つの置換された基が、分岐鎖 C_{3+} アルキル、直鎖 C_{1+} アルキル、分岐鎖 C_{3+} アルキレン、直鎖 C_{2+} アルキレン、フェニル、及びこれらの組み合わせから成る群より選択されるメンバーであり、

前記縮合アリールが、無置換縮合アリール又は一置換又は多置換縮合アリールを含み、少なくとも 1 つの置換された基が、分岐鎖 C_{3+} アルキル、直鎖 C_{1+} アルキル、分岐鎖 C_{3+} アルキレン、直鎖 C_{2+} アルキレン、フェニル、及びこれらの組み合わせから成る群より選択されるメンバーであり、

前記 C_{4+} アルコールが、式 R^1-OH に従う化合物を含み、 R^1 は、分岐鎖 C_{4+} アルキル、直鎖 C_{4+} アルキル、分岐鎖 C_{4+} アルキレン、直鎖 C_{4+} アルキレン、置換 C_{5+} シクロアルカン、無置換 C_{5+} シクロアルカン、置換 C_{5+} シクロアルケン、無置換 C_{5+} シクロアルケン、アリール、フェニル、及びこれらの組み合わせから成る群より選択されるメンバーであり、

前記 C_{4+} ケトンが、式、



に従う化合物を含み、 R^3 及び R^4 は、独立して、分岐鎖 $\text{C}_3 +$ アルキル、直鎖 $\text{C}_1 +$ アルキル、分岐鎖 $\text{C}_3 +$ アルキレン、直鎖 $\text{C}_2 +$ アルキレン、置換 $\text{C}_5 +$ シクロアルカン、無置換 $\text{C}_5 +$ シクロアルカン、置換 $\text{C}_5 +$ シクロアルケン、無置換 $\text{C}_5 +$ シクロアルケン、アリール、フェニル、及びこれらの組み合わせから成る群より選択されるメンバーである、方法。

10

【請求項 4】

請求項 1 に記載の方法において、前記縮合触媒が、酸触媒、塩基触媒、及び酸 - 塩基触媒から成る群より選択されるメンバーを含む、方法。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の方法において、

前記縮合触媒が、炭化物、窒化物、ジルコニア、アルミナ、シリカ、アルミノシリケート、ホスフェート、ゼオライト、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化バナジウム、酸化セリウム、酸化ランタン、酸化イットリウム、酸化スカンジウム、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化カルシウム、水酸化物、ヘテロポリ酸、無機酸、酸修飾樹脂、塩基修飾樹脂、及びこれらの組み合わせから成る群より選択されるメンバーを含み、前記縮合触媒が更に：

20

(i) Ce 、 La 、 Y 、 Sc 、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 P 、 B 、 Bi 、及びこれらの組み合わせから成る群より選択される修飾剤 (modifier)；又は

(ii) Cu 、 Ag 、 Au 、 Pt 、 Ni 、 Fe 、 Co 、 Ru 、 Zn 、 Cd 、 Ga 、 In 、 Rh 、 Pd 、 Ir 、 Re 、 Mn 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Sn 、 Os 、これらの合金、及びこれらの組み合わせから成る群より選択される金属；
を任意に含み、

前記酸触媒が、酸性アルミナ、リン酸アルミニウム、シリカ - アルミナリン酸、アモルファスシリカ - アルミナ、アルミノシリケート、ジルコニア、硫酸化ジルコニア、タングステン酸ジルコニア (tungstated zirconia)、炭化タングステン、炭化モリブデン、チタニア、硫酸化カーボン (sulfated carbon)、リン酸化カーボン (phosphated carbon)、リン酸化シリカ (phosphated silica)、リン酸化アルミナ (phosphated alumina)、酸性樹脂、ヘテロポリ酸、無機酸、及びこれらの組み合わせから成る群より選択されるメンバーを含み、前記酸触媒が更に：

30

(i) Ce 、 Y 、 Sc 、 La 、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 P 、 B 、 Bi 、及びこれらの組み合わせから成る群より選択される修飾剤；又は

(ii) Ti 、 Zr 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Mo 、 Cr 、 W 、 Mn 、 Re 、 Al 、 Ga 、 In 、 Fe 、 Co 、 Ir 、 Ni 、 Si 、 Cu 、 Zn 、 Sn 、 Cd 、 P 、及びこれらの組み合わせから成る群より選択される酸化物；又は

40

(iii) Cu 、 Ag 、 Au 、 Pt 、 Ni 、 Fe 、 Co 、 Ru 、 Zn 、 Cd 、 Ga 、 In 、 Rh 、 Pd 、 Ir 、 Re 、 Mn 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Sn 、 Os 、これらの合金、及びこれらの組み合わせから成る群より選択される金属；
を任意に含み、

前記塩基触媒が、ヒドロタルサイト、アルミン酸亜鉛、ホスフェート、 Li 、 Na 、 K 、 Cs 、 B 、 Rb 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Si 、 Ba 、 Al 、 Ce 、 La 、 Sc 、 Y 、 Zr 、 Ti 、 Zn 、これらの合金、及びこれらの組み合わせから成る群より選択されるメンバーを含み、又は

前記酸 - 塩基触媒が、ヒドロタルサイト、アルミン酸亜鉛、ホスフェート、 Li 、 N

50

a、K、Cs、B、Rb、Mg、Ca、Sr、Si、Ba、Al、Ce、La、Sc、Y、Zr、Ti、Zn、Cr、これらの合金、及びこれらの組み合わせから成る群より選択されるメンバーを含む、方法。

【請求項6】

請求項1に記載の方法において、前記脱酸素化触媒が担体、並びにRe、Cu、Fe、Ru、Ir、Co、Rh、Pt、Pd、Ni、W、Os、Mo、Ag、Au、これらの合金、及びこれらの組み合わせから成る群より選択されるメンバーを含む、方法。

【請求項7】

請求項1に記載の方法において、前記H₂が、インサイチュー発生H₂を生成させるために、水相改質触媒の存在下、改質温度及び改質圧力にて前記水と酸素化炭化水素との一部を液相及び／又は気相中で触媒反応させることによって発生したインサイチュー発生H₂を含む、方法。

10

【請求項8】

請求項7に記載の方法において、前記水相改質触媒が担体、並びにFe、Ru、Os、Ir、Co、Rh、Pt、Pd、Ni、これらの合金、及びこれらの組み合わせから成る群より選択されるメンバーを含み、前記水相改質触媒が更に、選択的にCu、B、Mn、Re、Cr、Mo、Bi、W、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Y、La、Sc、Zn、Cd、Ag、Au、Sn、Ge、P、Al、Ga、In、Tl、これらの合金、及びこれらの組み合わせから成る群より選択されるメンバーを含む、方法。

20

【請求項9】

請求項7に記載の方法において、前記水相改質触媒、前記脱酸素化触媒、及び前記縮合触媒の1以上が同一である、方法。

【請求項10】

請求項7に記載の方法において、

(a) 前記水相改質触媒及び脱酸素化触媒が、Ni、Ru、Cu、Fe、Rh、Re、これらの合金、及びこれらの組み合わせから成る群より選択されるメンバーと合金化又は添加混合されたPtを含む、

(b) 前記水相改質触媒及び脱酸素化触媒が、Ge、Bi、B、Ni、Sn、Cu、Fe、Rh、Pt、これらの合金、及びこれらの組み合わせから成る群より選択されるメンバーと合金化又は添加混合されたRuを含む、又は

30

(c) 前記水相改質触媒が、Sn、Ge、Bi、B、Cu、Re、Ru、Fe、これらの合金、及びこれらの組み合わせから成る群より選択されるメンバーと合金化又は添加混合されたNiを含む、方法。

【請求項11】

請求項1に記載の方法において、前記反応流が水をさらに含み、前記方法が、前記酸素化物を前記縮合触媒の存在下にて反応させる前に、前記反応流を脱水するステップを更に含む、方法。

【請求項12】

請求項1に記載の方法において、前記脱酸素化触媒の存在下にて前記酸素化炭化水素をH₂と触媒反応させるステップが、外部H₂の存在下で実施され、外部H₂に対する前記酸素化炭化水素の分子量比が1：1以下である、方法。

40

【請求項13】

請求項1に記載の方法において、水素化分解触媒の存在下、水素化分解温度及び水素化分解圧力にて、多糖、二糖、単糖、糖アルコール、又は多価アルコールを液相及び／又は気相中でH₂と触媒反応させることで前記酸素化炭化水素を生成させるステップをさらに具える、方法。

【請求項14】

請求項1に記載の方法において、水素化触媒の存在下、水素化温度及び水素化圧力にて、多糖、二糖、単糖、フルフラール、カルボン酸、ケトン、又はフランを液相及び／又は気相中でH₂と触媒反応させることで前記酸素化炭化水素を生成させるステップをさらに

50

具える、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

請求項 1 に記載の方法において、仕上げ（*finishing*）触媒の存在下、仕上げ温度及び仕上げ圧力にて、前記 $C_4 +$ 化合物を液相及び／又は気相中で触媒反応させるステップをさらに含み、前記仕上げ触媒が担体、並びに Cu、Ni、Fe、Co、Ru、Pd、Rh、Pt、Ir、Os、これらの合金、及びこれらの組み合わせから成る群より選択されるメンバーを含む、方法。

【請求項 16】

複数の $C_4 +$ 化合物を作製する方法であって：

水及び $C_1 + O_1 +$ 炭化水素を含む水溶性酸素化炭化水素を水性液相及び／又は気相中に提供するステップであって、前記酸素化炭化水素が、多糖、二糖、単糖、カルボン酸、糖アルコール、及びこれらの混合物から成る群より選択されるメンバーを含むステップと；

水相改質触媒の存在下で、改質温度及び改質圧力にて、前記水と酸素化炭化水素の一部を液相及び／又は気相中で触媒反応させることでインサイチュー発生 H_2 を生成するステップと；

脱酸素化触媒の存在下で、脱酸素化温度及び脱酸素化圧力にて、前記酸素化炭化水素を液相及び／又は気相中で前記インサイチュー発生 H_2 と触媒反応させることで反応流中に $C_1 + O_1 - 3$ 炭化水素の酸素化物を生成するステップであって、前記酸素化物がアルコール、ケトン、フラン、ジオール、トリオール、及びカルボン酸のうちの少なくとも 2 の混合物を含むステップと；

縮合触媒の存在下で、縮合温度及び縮合圧力にて、前記酸素化物を液相及び／又は気相中で触媒反応させることで前記複数の $C_4 +$ 化合物を生成するステップと；

を具え、前記複数の $C_4 +$ 化合物は、 $C_4 +$ アルコール、 $C_4 +$ ケトン、 $C_4 +$ アルカン、 $C_4 +$ アルケン、 $C_5 +$ シクロアルカン、 $C_5 +$ シクロアルケン、アリール、及び縮合アリールから成る群より選択される 2 以上のメンバーを含む、方法。

【請求項 17】

複数の $C_4 +$ 化合物を作製する方法であって：

水、並びに多糖、二糖、単糖、フルフラール、カルボン酸、ケトン、フラン、及びこれらの混合物から成る群より選択されるメンバーを含む水溶液を提供するステップと；

水素化触媒の存在下で、水素化温度及び水素化圧力にて、前記多糖、二糖、単糖、フルフラール、カルボン酸、ケトン、フラン、又はこれらの混合物を液相及び／又は気相中で H_2 と触媒反応させることで $C_1 + O_1 +$ 炭化水素を含む酸素化炭化水素を生成するステップと；

水相改質触媒の存在下で、改質温度及び改質圧力にて、前記水と酸素化炭化水素の一部を液相及び／又は気相中で触媒反応させることでインサイチュー発生 H_2 を生成するステップと；

脱酸素化触媒の存在下で、脱酸素化温度及び脱酸素化圧力にて、前記酸素化炭化水素を液相及び／又は気相中で前記インサイチュー発生 H_2 と触媒反応させることで $C_1 + O_1 - 3$ 炭化水素の酸素化物を生成するステップであって、前記酸素化物がアルコール、ケトン、フラン、ジオール、トリオール、及びカルボン酸のうちの少なくとも 2 の混合物を含むステップと；

縮合触媒の存在下で、縮合温度及び縮合圧力にて、前記酸素化物を液相及び／又は気相中で触媒反応させることで前記 $C_4 +$ 化合物を生成するステップと；

を具え、前記複数の $C_4 +$ 化合物は、 $C_4 +$ アルコール、 $C_4 +$ ケトン、 $C_4 +$ アルカン、 $C_4 +$ アルケン、 $C_5 +$ シクロアルカン、 $C_5 +$ シクロアルケン、アリール、及び縮合アリールから成る群より選択される 2 以上のメンバーを含む、方法。

【請求項 18】

複数の $C_4 +$ 化合物を作製する方法であって：

水、並びに多糖、二糖、単糖、多価アルコール、糖アルコール、及びこれらの混合

物から成る群より選択されるメンバーを含む水溶液を提供するステップと；

水素化分解触媒の存在下で、水素化分解温度及び水素化分解圧力にて、前記糖アルコール、多糖、二糖、単糖、多価アルコール、若しくはこれらの混合物を液相及び／又は気相中で H_2 と触媒反応させることで $C_{1+}O_{1+}$ 炭化水素を含む酸素化炭化水素を生成するステップと；

水相改質触媒の存在下で、改質温度及び改質圧力にて、該水と酸素化炭化水素との一部を液相及び／又は気相中で触媒反応させることでインサイチュー発生 H_2 を生成するステップと；

脱酸素化触媒の存在下、脱酸素化温度及び脱酸素化圧力にて、該酸素化炭化水素を液相及び／又は気相中で該インサイチュー発生 H_2 と触媒反応させることで $C_{1+}O_{1-3}$ 炭化水素の酸素化物を生成するステップであって、前記酸素化物がアルコール、ケトン、フラン、ジオール、トリオール、及びカルボン酸のうちの少なくとも2の混合物を含むステップと；

縮合触媒の存在下、縮合温度及び縮合圧力にて、該酸素化物を液相及び／又は気相中で触媒反応させることで前記 C_{4+} 化合物を生成するステップと；

を具え、前記複数の C_{4+} 化合物は、 C_{4+} アルコール、 C_{4+} ケトン、 C_{4+} アルカン、 C_{4+} アルケン、 C_{5+} シクロアルカン、 C_{5+} シクロアルケン、アリアル、及び縮合アリアルから成る群より選択される2以上のメンバーを含む、方法。

【請求項19】

複数の C_{4+} 化合物を作製する方法であって；

$C_{1+}O_{1-3}$ 炭化水素の酸素化物を水性液相及び／又は気相中に提供するステップであって、前記酸素化物がアルコール、ケトン、フラン、ジオール、トリオール、及びカルボン酸のうちの少なくとも2の混合物を含むステップと；

縮合触媒の存在下、縮合温度及び縮合圧力にて、前記酸素化物を液相及び／又は気相中で触媒反応させることで前記複数の C_{4+} 化合物を生成するステップと；

を具え、前記複数の C_{4+} 化合物は、 C_{4+} アルコール、 C_{4+} ケトン、 C_{4+} アルカン、 C_{4+} アルケン、 C_{5+} シクロアルカン、 C_{5+} シクロアルケン、アリアル、及び縮合アリアルから成る群より選択される2以上のメンバーを含む、方法。

【請求項20】

請求項1ないし19のいずれか1項に記載の方法において、前記アリアルがベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、パラキシレン、メタキシレン、オルトキシレン、 C_9 芳香族、及びこれらの混合物からなる群から選択される、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願への相互参照

本願は、2007年11月5日出願の米国特許仮出願第60/985,475号、2007年11月5日出願の第60/985,500号、及び2007年3月8日出願の第60/905,703号の利益を主張するものである。

【0002】

所有者が共通である2007年5月7日出願の米国特許非仮出願第11/800,671号が、関連する主題を開示している。

【0003】

共に2007年12月20日出願の所有者が共通である米国特許非仮出願第11/961,280号及びPCT/US07/88417が、関連する主題を開示している。

【背景技術】

【0004】

背景

化石燃料以外の資源からエネルギーを得るための新規な技術の開発に非常に大きな注目が集まっている。バイオマスは化石燃料の代替物として有望な資源である。化石燃料とは

10

20

30

40

50

対照的に、バイオマスは再生可能でもある。

【0005】

バイオマスの1つの種類は植物バイオマスである。植物バイオマスは、高等植物の細胞壁を構成するリグノセルロース系物質により、世界で最も大量に存在する炭水化物源である。植物細胞壁は、一次細胞壁及び二次細胞壁の2つのセクションに分けられる。一次細胞壁は、細胞を拡張するための構造を提供し、3つの主要な多糖（セルロース、ペクチン、及びヘミセルロース）、並びに糖タンパク質の1つの群から成る。二次細胞壁は、細胞が成長を完了した後に産生されるものであり、やはり多糖を含み、ヘミセルロースと共有結合で架橋したポリマー性リグニンによって強化される。ヘミセルロース及びペクチンは通常大量に存在するが、セルロースが主たる多糖であり、最も大量に存在する炭水化物源である。

10

【0006】

ボート、列車、飛行機、及び自動車であれ、ほとんどの輸送用乗物は内燃機関及び／又は推進機関によって得られる高いパワー密度を必要とする。これらの機関には、一般には液体状であり、又はより少ない程度で圧縮ガスである燃料を清浄に燃焼することが必要である。そのエネルギー密度が高いこと及びポンプ注入が可能であることのため、液体燃料の方がより運搬に便利であり、そのことが取り扱いをより容易にしている。ほとんどの燃料が液体であるのはこのためである。

【0007】

現在のところ、バイオマスは輸送用液体燃料の唯一の再生可能な代替物を提供する。核及び風力の利用、並びに大部分の太陽光資源とは異なり、バイオマスは液体状に変換することが可能である。残念ながら、液体バイオ燃料を生産する新技術の開発の進行は、特に現行の産業基盤に適合する液体燃料製品に対して進展が遅い。バイオマス資源から、エタノール、メタノール、バイオディーゼル、フィッシュートロプシュディーゼル（Fischer-Tropsch diesel）、並びに水素及びメタン等の気体燃料等、種々の燃料を生産することは可能であるが、これらの燃料にはその特性に合わせた新しい流通技術及び／又は燃焼技術が必要である。これらの燃料の生産はコストが高い傾向もあり、正味の炭素の削減という点での問題が生ずる。

20

【0008】

例えばエタノールは、バイオマスからの炭水化物を糖に転化し、次にこれをビール醸造に類似の発酵プロセスでエタノールへ転化することによって作製される。エタノールは今日最も広く使用されているバイオ燃料であり、トウモロコシ等のデンプン料作物に基づいた現在の生産能力は年間43億ガロンである。しかし、エタノールは、その生産に必要なエネルギーの量に対する燃料としてのエネルギー価という点で非常に大きな欠点を有する。発酵によって生産されたエタノールは大量の水を含有しており、通常、水／アルコール発酵生成物中には約5容量パーセントのエタノールしか含まれていない。この水の除去には大きなエネルギーを必要とし、多くの場合、熱源として天然ガスの使用が必要である。さらにエタノールはガソリンよりもエネルギー含量が低く、このことは同じ距離を進むのにより多くの燃料を使用することを意味する。エタノールは燃料のシステムに対して腐食性が強く、石油パイプラインで輸送することはできない。その結果、エタノールはタンクローリーによって路上輸送され、このことが全体のコスト及びエネルギー消費を高めている。農機具、耕作、植え付け、肥料、殺虫剤、除草剤、石油系殺菌剤、灌漑システム、収穫、処理プラントへの輸送、発酵、蒸留、乾燥、燃料ターミナル及び小売用ポンプへの輸送、によって消費される総エネルギー、並びにエタノール燃料の低いエネルギー含量を考慮すると、付加価値として消費者に届けられる正味のエネルギー含量は非常に小さい。

30

40

【0009】

バイオディーゼルはもう1つの可能性のあるエネルギー源である。バイオディーゼルは、植物油、動物油脂、廃植物油、微細藻類油（microalgae oils）、又はリサイクルレストラン廃油（recycled restaurant greases）から作り出すことができ、有機由来の油を触媒の存在下にてアルコール（エタノール又

50

はメタノール)と混合してエチル又はメチルエステルを形成するというプロセスを通して作製される。このバイオマス由来エチル又はメチルエステルは、次に、従来のディーゼル燃料と混合するか又は純粋な燃料として(100%バイオディーゼル)使用することができる。バイオディーゼルも製造コストが高く、その使用及び燃焼において種々の問題を生ずる。例えば、バイオディーゼルは低温での使用には適さず、低温ではゲル化を防ぐための特別な取り扱いが必要である。バイオディーゼルは窒素酸化物の排出が高い傾向にもあり、及び石油パイプラインでの輸送ができない。

【0010】

バイオマスをガス化して、主に水素及び一酸化炭素から成りシingas又はバイオシingasとも称される合成ガスを生産することもできる。今日生産されているシingasは、熱及び出力を発生させるために直接用いられているが、いくつかの種類のバイオ燃料をシingasから誘導することが可能である。シingasから水素を回収することができ、又は触媒を用いてメタノールへ転化することができる。このガスは、生物学的反応器に通すことでエタノールを生産することもでき、又はフィッシュアトロブシュ触媒を用いてフィッシュアトロブシュディーゼルと称されるディーゼル燃料に類似の特性を持つ液体流へ転化することもできる。このようなプロセスはコストが高く、現在の輸送技術へ容易に適合されない燃料を作り出す。触媒技術を用いてバイオマスを転化することができるプロセスがあれば、現在の燃料産業においてよく知られていることから、特に有利であろう。

【発明の概要】

【0011】

本発明の1つの局面は、 $C_4 +$ 化合物を作製する方法であって、水及び $C_1 + O_1 +$ 炭化水素を含む水溶性酸素化炭化水素を水性液相及び／又は気相中に提供する工程又は操作、 H_2 を提供する工程又は操作、脱酸素化触媒の存在下、脱酸素化温度及び脱酸素化圧力にてこの酸素化炭化水素を液相及び／又は気相中で H_2 と触媒反応させることで反応流中に $C_1 + O_1 - 3$ 炭化水素を含む酸素化物を生成させる工程又は操作、並びに縮合触媒の存在下、縮合温度及び縮合圧力にてこの酸素化物を液相及び／又は気相中で触媒反応させることで $C_4 +$ 化合物を生成させる工程又は操作を含み、ここで、 $C_4 +$ 化合物は、 $C_4 +$ アルコール、 $C_4 +$ ケトン、 $C_4 +$ アルカン、 $C_4 +$ アルケン、 $C_5 +$ シクロアルカン、 $C_5 +$ シクロアルケン、アリール、縮合アリール、又はこれらの混合物を含む。

【0012】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の典型的な態様において、 H_2 は、インサイチューでの発生 H_2 、外部 H_2 、リサイクル H_2 、又はこれらの組み合わせを含む。

【0013】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、 H_2 は、インサイチューでの発生 H_2 を生成させるために、水相改質触媒の存在下、改質温度及び改質圧力にて水と酸素化炭化水素との一部を液相及び／又は気相中で触媒反応させることによって発生したインサイチューでの発生 H_2 を含む。

【0014】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、酸素化炭化水素は、多糖、二糖、単糖、セルロース誘導体、リグニン誘導体、ヘミセルロース、糖、糖アルコール、又はこれらの混合物を含む。

【0015】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、酸素化炭化水素は、 $C_1 - 1_2 O_1 - 1_1$ 炭化水素を含む。

【0016】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、酸素化炭化水素は、 $C_1 - 6 O_1 - 6$ 炭化水素を含む。

【0017】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、 $C_1 - 1_2 O_1 - 1_1$ 炭化水素は、糖アルコール、アルジトール、セルロース系誘導体、リグノセルロース系誘導体

10

20

30

40

50

、グルコース、フルクトース、スクロース、マルトース、ラクトース、マンノース、キシロース、アラビトール、エリスリトール、グリセロール、イソマルト (i s o m a l t) 、ラクチトール、マリトール (m a l i t o l) 、マンニトール、ソルビトール、キシリトール、又はこれらの混合物を含む。

【0018】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、酸素化炭化水素は、リサイクル $C_1 + O_1 +$ 炭化水素をさらに含む。

【0019】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、酸素化物は、アルコール、ケトン、アルデヒド、フラン、ジオール、トリオール、ヒドロキシカルボン酸、カルボン酸、又はこれらの混合物を含む。

10

【0020】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、酸素化物は、メタノール、エタノール、 n -プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロペンタノール、ヒドロキシケトン、環状ケトン、アセトン、プロパノン、ブタノン、ペントノン、ヘキサノン、2-メチル-シクロペンタノン、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、メチルグリオキサール、ブタンジオン、ペンタンジオン、ジケトヘキサン、ヒドロシアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ペンタナール、ヘキサナール、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、乳酸、グリセロール、フラン、テトラヒドロフラン、ジヒドロフラン、2-フランメタノール、2-メチル-テトラヒドロフラン、2, 5-ジメチル-テトラヒドロフラン、2-エチル-テトラヒドロフラン、2-メチルフラン、2, 5-ジメチルフラン、2-エチルフラン、ヒドロキシメチルフルフラール、3-ヒドロキシテトラヒドロフラン、テトラヒドロ-3-フラノール、5-ヒドロキシメチル-2(5H)-フラノン、ジヒドロ-5-(ヒドロキシメチル)-2(3H)-フラノン、テトラヒドロ-2-フロン酸、ジヒドロ-5-(ヒドロキシメチル)-2(3H)-フラノン、テトラヒドロフルフリルアルコール、1-(2-フリル)エタノール、及びヒドロキシメチルテトラヒドロフルフラール、これらの異性体、又はこれらの混合物を含む。

20

30

【0021】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、酸素化物は、リサイクル $C_1 + O_1 - 3$ 炭化水素をさらに含む。

【0022】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、 $C_4 +$ アルカンは、分岐鎖又は直鎖 $C_4 - 30$ アルカンを含む。

【0023】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、 $C_4 +$ アルカンは、 $C_4 - 9$ 、 $C_7 - 14$ 、 $C_{12} - 24$ 、及びこれらの混合物等の分岐鎖又は直鎖アルカンを含む。

40

【0024】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、 $C_4 +$ アルケンは、分岐鎖又は直鎖 $C_4 - 30$ アルケンを含む。

【0025】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、 $C_4 +$ アルケンは、 $C_4 - 9$ 、 $C_7 - 14$ 、 $C_{12} - 24$ 、及びこれらの混合物等の分岐鎖又は直鎖アルケンを含む。

【0026】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、 $C_5 +$ シクロアルカンは、一置換又は多置換 $C_5 +$ シクロアルカンを含み、そして少なくとも1つの置換された基が

50

、分岐鎖 $C_3 +$ アルキル、直鎖 $C_1 +$ アルキル、分岐鎖 $C_3 +$ アルキレン、直鎖 $C_1 +$ アルキレン、フェニル、又はこれらの組み合わせを含む。

【0027】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、一置換又は多置換 $C_5 +$ シクロアルカンは、分岐鎖 $C_3 - 1_2$ アルキル、直鎖 $C_1 - 1_2$ アルキル、分岐鎖 $C_3 - 1_2$ アルキレン、直鎖 $C_1 - 1_2$ アルキレン、フェニル、又はこれらの組み合わせで置換されている。

【0028】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、置換された基は、分岐鎖 $C_3 - 4$ アルキル、直鎖 $C_1 - 4$ アルキル、分岐鎖 $C_3 - 4$ アルキレン、直鎖 $C_1 - 4$ アルキレン、フェニル、又はこれらの組み合わせである。

10

【0029】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、 $C_5 +$ シクロアルケンは、一置換又は多置換 $C_5 +$ シクロアルケンを含み、そして少なくとも1つの置換された基が、分岐鎖 $C_3 +$ アルキル、直鎖 $C_1 +$ アルキル、分岐鎖 $C_3 +$ アルキレン、直鎖 $C_2 +$ アルキレン、フェニル、又はこれらの組み合わせである。

【0030】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、一置換又は多置換 $C_5 +$ シクロアルケンは、分岐鎖 $C_3 - 1_2$ アルキル、直鎖 $C_1 - 1_2$ アルキル、分岐鎖 $C_3 - 1_2$ アルキレン、直鎖 $C_2 - 1_2$ アルキレン、フェニル、又はこれらの組み合わせで置換されている。

20

【0031】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、置換された基は、 $C_3 - 4$ アルキル、直鎖 $C_1 - 4$ アルキル、分岐鎖 $C_3 - 4$ アルキレン、直鎖 $C_2 - 4$ アルキレン、フェニル、又はこれらの組み合わせである。

【0032】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、アリールは無置換アリールを含む。

【0033】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、アリールは、一置換又は多置換アリールを含み、そして少なくとも1つの置換された基が、分岐鎖 $C_3 +$ アルキル、直鎖 $C_1 +$ アルキル、分岐鎖 $C_3 +$ アルキレン、直鎖 $C_2 +$ アルキレン、フェニル、又はこれらの組み合わせである。

30

【0034】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、置換された基は、分岐鎖 $C_3 - 1_2$ アルキル、直鎖 $C_1 - 1_2$ アルキル、分岐鎖 $C_3 - 1_2$ アルキレン、直鎖 $C_2 - 1_2$ アルキレン、フェニル、又はこれらの組み合わせである。

【0035】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、置換された基は、分岐鎖 $C_3 - 4$ アルキル、直鎖 $C_1 - 4$ アルキル、分岐鎖 $C_3 - 4$ アルキレン、直鎖 $C_2 - 4$ アルキレン、フェニル、又はこれらの組み合わせである。

40

【0036】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、縮合アリールは無置換縮合アリールを含む。

【0037】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、縮合アリールは、一置換又は多置換縮合アリールを含み、そして少なくとも1つの置換された基が、分岐鎖 $C_3 +$ アルキル、直鎖 $C_1 +$ アルキル、分岐鎖 $C_3 +$ アルキレン、直鎖 $C_2 +$ アルキレン、フェニル、又はこれらの組み合わせである。

【0038】

50

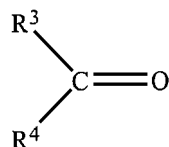
C₄⁺化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、置換された基は、分岐鎖C₃-₄アルキル、直鎖C₁-₄アルキル、分岐鎖C₃-₄アルキレン、直鎖C₂-₄アルキレン、フェニル、又はこれらの組み合わせである。

【0039】

C₄⁺化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、C₄⁺アルコールは、式R¹-OHに従う化合物を含み、ここで、R¹は、分岐鎖C₄⁺アルキル、直鎖C₄⁺アルキル、分岐鎖C₄⁺アルキレン、直鎖C₄⁺アルキレン、置換C₅⁺シクロアルカン、無置換C₅⁺シクロアルカン、置換C₅⁺シクロアルケン、無置換C₅⁺シクロアルケン、アリール、フェニル、又はこれらの組み合わせである。

【0040】

C₄⁺化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、C₄⁺ケトン



10

に従う化合物を含み、ここで、R³及びR⁴は、独立して、分岐鎖C₃⁺アルキル、直鎖C₁⁺アルキル、分岐鎖C₃⁺アルキレン、直鎖C₂⁺アルキレン、置換C₅⁺シクロアルカン、無置換C₅⁺シクロアルカン、置換C₅⁺シクロアルケン、無置換C₅⁺シクロアルケン、アリール、フェニル、又はこれらの組み合わせである。

20

【0041】

C₄⁺化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、縮合触媒は、酸触媒、塩基触媒、又は酸-塩基触媒を含む。

【0042】

C₄⁺化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、縮合触媒は、炭化物、窒化物、ジルコニア、アルミナ、シリカ、アルミノシリケート、ホスフェート、ゼオライト、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化バナジウム、酸化セリウム、酸化ランタン、酸化イットリウム、酸化スカンジウム、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化カルシウム、水酸化物、ヘテロポリ酸、無機酸、酸修飾樹脂、塩基修飾樹脂、又はこれらの組み合わせを含む。

【0043】

30

C₄⁺化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、縮合触媒は、酸触媒、塩基触媒、及び酸-塩基触媒をさらに含む。

【0044】

C₄⁺化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、縮合触媒は、Ce、La、Y、Sc、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、P、B、Bi、又はこれらの組み合わせ等の修飾剤(modifier)をさらに含む。

【0045】

C₄⁺化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、縮合触媒は、Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、これらの合金、又はこれらの組み合わせ等の金属をさらに含む。

40

【0046】

C₄⁺化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、酸触媒は、酸性アルミナ、リン酸アルミニウム、シリカ-アルミナリン酸、アモルファスシリカ-アルミナ、アルミノシリケート、ジルコニア、硫酸化ジルコニア、タングステン酸ジルコニア(tungstated zirconia)、炭化タングステン、炭化モリブデン、チタニア、硫酸化カーボン(sulfated carbon)、リン酸化カーボン(phosphated carbon)、リン酸化シリカ(phosphated silica)、リン酸化アルミナ(phosphated alumina)、酸性樹脂、ヘテロポリ酸、無機酸、又はこれらの組み合わせを含む。

50

【0047】

C₄+化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、酸触媒は、Ce、Y、Sc、La、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、P、B、Bi、又はこれらの組み合わせ等の修飾剤をさらに含む。

【0048】

C₄+化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、酸触媒は、以下に示すいずれか：Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、Cr、W、Mn、Re、Al、Ga、In、Fe、Co、Ir、Ni、Si、Cu、Zn、Sn、Cd、P、又はこれらの組み合わせ、の酸化物をさらに含む。

【0049】

C₄+化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、酸触媒は、Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、これらの合金、又はこれらの組み合わせ等の金属をさらに含む。

【0050】

C₄+化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、酸触媒は、アルミノシリケートゼオライトを含む。

【0051】

C₄+化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、酸触媒は、Ga、In、Zn、Fe、Mo、Ag、Au、Ni、P、Sc、Y、Ta、ランタニド、又はこれらの組み合わせ等の修飾剤をさらに含む。

【0052】

C₄+化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、酸触媒は、Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、これらの合金、又はこれらの組み合わせ等の金属をさらに含む。

【0053】

C₄+化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、酸触媒は、二官能ペンタシル環含有（pentasil ring-containing）アルミノシリケートゼオライトを含む。

【0054】

C₄+化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、酸触媒は、Ga、In、Zn、Fe、Mo、Ag、Au、Ni、P、Sc、Y、Ta、ランタニド、及びこれらの組み合わせ等の修飾剤をさらに含む。

【0055】

C₄+化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、酸触媒は、Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、これらの合金、又はこれらの組み合わせ等の金属をさらに含む。

【0056】

C₄+化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、塩基触媒は、ヒドロタルサイト、アルミン酸亜鉛、ホスフェート、Li、Na、K、Cs、B、Rb、Mg、Ca、Sr、Si、Ba、Al、Ce、La、Sc、Y、Zr、Ti、Zn、これらの合金、又はこれらの組み合わせを含む。

【0057】

C₄+化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、塩基触媒は、以下に示すいずれか：Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、Cr、W、Mn、Re、Al、Ga、In、Fe、Co、Mg、Ni、Si、Cu、Zn、Sn、Cd、P、又はこれらの組み合わせ、の酸化物をさらに含む。

【0058】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、塩基触媒は、Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、これらの合金、又はこれらの組み合わせ等の金属をさらに含む。

【0059】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、塩基触媒は、Cu、Ni、Zn、V、Zr、又はこれらの組み合わせの金属酸化物を含む。

【0060】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、塩基触媒は、アルミン酸亜鉛、及びPd、Pt、Ni、Cu、又はこれらの組み合わせ等の金属を含む。

10

【0061】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、酸 - 塩基触媒は、ヒドロタルサイト、アルミン酸亜鉛、ホスフェート、Li、Na、K、Cs、B、Rb、Mg、Ca、Sr、Si、Ba、Al、Ce、La、Sc、Y、Zr、Ti、Zn、Cr、これらの合金、又はこれらの組み合わせを含む。

【0062】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、酸 - 塩基触媒は、以下に示すいずれか：Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、Cr、W、Mn、Re、Al、Ga、In、Fe、Co、Ir、Ni、Si、Cu、Zn、Sn、Cd、P、又はこれらの組み合わせ、の酸化物をさらに含む。

20

【0063】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、酸 - 塩基触媒は、Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、これらの合金、又はこれらの組み合わせ等の金属をさらに含む。

【0064】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、酸 - 塩基触媒は、MgOとAl₂O₃との組み合わせ、MgOとZrO₂との組み合わせ、又はZnOとAl₂O₃との組み合わせ等の二元酸化物 (binary oxide) を含む。

【0065】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、酸 - 塩基触媒は、Cu、Pt、Pd、Ni、又はこれらの組み合わせ等の金属をさらに含む。

30

【0066】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、脱酸素化触媒は、担体、及びRe、Cu、Fe、Ru、Ir、Co、Rh、Pt、Pd、Ni、W、Os、Mo、Ag、Au、これらの合金、又はこれらの組み合わせを含む。

【0067】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、脱酸素化触媒は、Mn、Cr、Mo、W、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Y、La、Sc、Zn、Cd、Ag、Au、Sn、Ge、P、Al、Ga、In、Tl、又はこれらの組み合わせをさらに含む。

40

【0068】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、担体は、窒化物、カーボン、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、バナジア、セリア、窒化ホウ素、ヘテロポリ酸、珪藻土、ヒドロキシアパタイト、酸化亜鉛、クロミア、又はこれらの混合物を含む。

【0069】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、担体は、過酸化水素処理カーボンを含む。

【0070】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、担体は、シラン、アルカリ

50

化合物、アルカリ土類化合物、及び／又はランタニド等の修飾剤で処理することによって修飾される。

【0071】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、担体は、カーボンナノチューブ、カーボンフラーレン、及び／又はゼオライトを含む。

【0072】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、脱酸素化触媒及び縮合触媒は、原子的に同一である。

【0073】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、水相改質触媒は、担体、及び Fe、Ru、Os、Ir、Co、Rh、Pt、Pd、Ni、これらの合金、又はこれらの組み合わせを含む。

10

【0074】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、水相改質触媒は、Cu、B、Mn、Re、Cr、Mo、Bi、W、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Y、La、Sc、Zn、Cd、Ag、Au、Sn、Ge、P、Al、Ga、In、Tl、これらの合金、又はこれらの組み合わせをさらに含む。

【0075】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、担体は、上記の担体のいずれか1つを含む。

20

【0076】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、水相改質触媒、脱酸素化触媒、及び縮合触媒の1若しくは2つ以上は原子的に同一である。

【0077】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、水相改質触媒及び脱酸素化触媒は、Ni、Ru、Cu、Fe、Rh、Re、これらの合金、若しくはこれらの組み合わせと合金化又は添加混合されたPtを含む。

【0078】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、水相改質触媒及び脱酸素化触媒は、Ge、Bi、B、Ni、Sn、Cu、Fe、Rh、Pt、これらの合金、若しくはこれらの組み合わせと合金化又は添加混合されたRuを含む。

30

【0079】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、水相改質触媒は、Sn、Ge、Bi、B、Cu、Re、Ru、Fe、これらの合金、若しくはこれらの組み合わせと合金化又は添加混合されたNiを含む。

【0080】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、改質温度は、約100℃乃至約450℃の範囲であり、改質圧力は、水及び酸素化炭化水素が気体である圧力である。

【0081】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、改質温度は、約100℃乃至約300℃の範囲であり、改質圧力は、水及び酸素化炭化水素が気体である圧力である。

40

【0082】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、改質温度は、約80℃乃至400℃の範囲であり、改質圧力は、水及び酸素化炭化水素が液体である圧力である。

【0083】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、脱酸素化温度は、約100℃乃至600℃の範囲であり、脱酸素化圧力は、少なくとも0.1気圧である。

【0084】

50

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、脱酸素化温度は、約 80 °C 乃至約 300 °C の範囲であり、脱酸素化圧力は、水及び酸素化炭化水素が液体である圧力である。

【0085】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、脱酸素化温度は、約 200 °C 乃至約 280 °C の範囲であり、脱酸素化圧力は、水及び酸素化炭化水素が液体である圧力である。

【0086】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、脱酸素化温度は、約 100 °C 乃至 600 °C の範囲であり、脱酸素化圧力は、水及び酸素化炭化水素が気体である圧力である。

10

【0087】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、脱酸素化温度は、約 200 °C 乃至 280 °C の範囲であり、脱酸素化圧力は、水及び酸素化炭化水素が気体である圧力である。

【0088】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、改質温度及び脱酸素化温度は、約 100 °C 乃至 450 °C の範囲であり、改質圧力及び脱酸素化圧力は、約 72 p s i g 乃至 1300 p s i g の範囲である。

【0089】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、改質温度及び脱酸素化温度は、約 120 °C 乃至 300 °C の範囲であり、改質圧力及び脱酸素化圧力は、約 72 p s i g 乃至 1200 p s i g の範囲である。

20

【0090】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、改質温度及び脱酸素化温度は、約 200 °C 乃至 280 °C の範囲であり、改質圧力及び脱酸素化圧力は、約 200 p s i g 乃至 725 p s i g の範囲である。

【0091】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、縮合温度は、約 80 °C 乃至 500 °C の範囲であり、縮合圧力は、約 0 p s i g 乃至 1200 p s i g の範囲である。

30

【0092】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、縮合温度は、約 125 °C 乃至 450 °C の範囲であり、縮合圧力は、少なくとも 0.1 気圧である。

【0093】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、縮合温度は、約 125 °C 乃至 250 °C の範囲であり、縮合圧力は、約 0 p s i g 乃至 700 p s i g の範囲である。

【0094】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、縮合温度は、約 250 °C 乃至 425 °C の範囲である。

【0095】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、反応流は水をさらに含み、及びこの方法は、酸素化物を縮合触媒の存在下にて反応させる前に、反応流を脱水する工程又は操作をさらに含む。

40

【0096】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、脱酸素化触媒の存在下にて酸素化炭化水素を H₂ と触媒反応させる工程は、僅かに効果的である量の外部 H₂ の存在下で実施される。

【0097】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、酸素化炭化水素内の全酸素原子の、外部 H₂ 内の全水素原子に対するモル比は 1 : 1 未満である。

50

【0098】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、この方法は、水素化分解触媒の存在下、水素化分解温度及び水素化分解圧力にて、糖、糖アルコール、又は多価アルコールを液相及び／又は気相中でH₂と触媒反応させることで酸素化炭化水素を生成させる工程又は操作をさらに含む。

【0099】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、水素化分解温度は、少なくとも110℃であり、水素化分解圧力は、約10 psig乃至2400 psigの範囲である。

【0100】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、水素化分解温度は、約110℃乃至300℃の範囲である。

【0101】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、水素化分解触媒は、ホスフェート、Cr、Mo、W、Re、Mn、Cu、Cd、Fe、Ru、Os、Ir、Co、Rh、Pt、Pd、Ni、これらの合金、又はこれらの組み合わせを含む。

【0102】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、水素化分解触媒は、Au、Ag、Zn、Sn、Bi、B、Cr、Mn、O、これらの合金、及びこれらの組み合わせをさらに含む。

【0103】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、水素化分解触媒は、アルカリ土類金属酸化物をさらに含む。

【0104】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、水素化分解触媒は、上記の担体のいずれか1つをさらに含む。

【0105】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、H₂は、インサイチューでの発生H₂、外部H₂、リサイクルH₂、又はこれらの組み合わせを含む。

【0106】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、この方法は、水素化触媒の存在下、水素化温度及び水素化圧力にて、糖、フルフラール、カルボン酸、ケトン、又はフランを液相及び／又は気相中でH₂と触媒反応させることで酸素化炭化水素を生成させる工程又は操作をさらに含む。

【0107】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、水素化温度は、約80℃乃至250℃の範囲であり、水素化圧力は、約100 psig乃至2000 psigの範囲である。

【0108】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、水素化触媒は、担体、及びFe、Ru、Os、Ir、Co、Rh、Pt、Pd、Ni、Re、Cu、これらの合金、又はこれらの組み合わせを含む。

【0109】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、水素化触媒は、Ag、Au、Cr、Zn、Mn、Sn、Bi、Mo、W、B、P、これらの合金、又はこれらの組み合わせをさらに含む。

【0110】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、水素化触媒は、上記の担体のいずれか1つをさらに含む。

【0111】

10

20

30

40

50

C₄+化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、H₂は、インサイチューでの発生H₂、外部H₂、リサイクルH₂、又はこれらの組み合わせを含む。

【0112】

C₄+化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、この方法は、仕上げ（finishing）触媒の存在下、仕上げ温度及び仕上げ圧力にて、C₄+化合物を液相及び／又は気相中で触媒反応させることをさらに含み、ここで、仕上げ触媒は、担体、及びCu、Ni、Fe、Co、Ru、Pd、Rh、Pt、Ir、Os、これらの合金、又はこれらの組み合わせを含む。

【0113】

C₄+化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、仕上げ触媒は、Au、Ag、Cr、Zn、Mn、Sn、Cu、Cr、Bi、これらの合金、及びこれらの組み合わせ等の修飾剤をさらに含む。

10

【0114】

C₄+化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、担体は、上記の担体のいずれか1つである。

【0115】

本発明の別の局面は、C₄+化合物を作製する方法であって、水及びC₁+O₁+炭化水素を含む水溶性酸素化炭化水素を水性液相及び／又は気相中に提供する工程又は操作、水相改質触媒の存在下、改質温度及び改質圧力にて水と酸素化炭化水素との一部を液相及び／又は気相中で触媒反応させることでインサイチューでの発生H₂を生成させる工程又は操作、脱酸素化触媒の存在下、脱酸素化温度及び脱酸素化圧力にてこの酸素化炭化水素を液相及び／又は気相中でインサイチューでの発生H₂と触媒反応させることで反応流中にC₁+O₁₋₃炭化水素を含む酸素化物を生成させる工程又は操作、並びに縮合触媒の存在下、縮合温度及び縮合圧力にてこの酸素化物を液相及び／又は気相中で触媒反応させることでC₄+化合物を生成させる工程又は操作を含み、ここで、C₄+化合物は、C₄+アルコール、C₄+ケトン、C₄+アルカン、C₄+アルケン、C₅+シクロアルカン、C₅+シクロアルケン、アリール、縮合アリール、又はこれらの混合物を含む。

20

【0116】

C₄+化合物を作製する方法の典型的な態様において、この方法は、補充H₂を提供する操作又は工程、及び脱酸素化触媒の存在下にて酸素化炭化水素の一部を補充H₂と触媒反応させることで酸素化物を生成させる操作又は工程をさらに含む。

30

【0117】

C₄+化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、この方法は、水素化触媒の存在下、水素化温度及び水素化圧力にて、糖、フルフラール、カルボン酸、ケトン、又はフランを液相及び／又は気相中でH₂と触媒反応させることで酸素化炭化水素を生成させる操作又は工程をさらに含む。

【0118】

C₄+化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、この方法は、水素化分解触媒の存在下、水素化分解温度及び水素化分解圧力にて、糖、糖アルコール、又は多価アルコールを液相及び／又は気相中でH₂と触媒反応させることで酸素化炭化水素を生成させる操作又は工程をさらに含む。

40

【0119】

C₄+化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、水溶性酸素化炭化水素は、上記の酸素化炭化水素のいずれかを含む。

【0120】

C₄+化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、酸素化物は、上記の酸素化物のいずれかを含む。

【0121】

C₄+化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、C₄+化合物は、上記のC₄+化合物のいずれかを含む。

50

【0122】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、縮合触媒は、上記の縮合触媒のいずれかを含む。

【0123】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、脱酸素化触媒は、上記の脱酸素化触媒のいずれかを含む。

【0124】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、水相改質触媒は、上記の水相改質触媒のいずれかを含む。

【0125】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、脱酸素化触媒、水相改質触媒、及び縮合触媒の1若しくは2つ以上は原子的に同一である。

【0126】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、水相改質触媒及び脱酸素化触媒は、Ni、Ru、Cu、Fe、Rh、Re、これらの合金、若しくはこれらの組み合わせと合金化又は添加混合されたPtを含む。

【0127】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、水相改質触媒及び脱酸素化触媒は、Ni、Sn、Cu、Fe、Rh、Pt、これらの合金、若しくはこれらの組み合わせと合金化又は添加混合されたRuを含む。

【0128】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、水相改質触媒は、Cu、Re、Ru、Fe、これらの合金、若しくはこれらの組み合わせと合金化又は添加混合されたNiを含む。

【0129】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、水素化触媒は、上記の水素化触媒のいずれかを含む。

【0130】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、水素化分解触媒は、上記の水素化分解触媒のいずれかを含む。

【0131】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、改質温度は、約100℃乃至約450℃の範囲であり、改質圧力は、水及び酸素化炭化水素が気体である圧力である。

【0132】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、改質温度は、約80℃乃至400℃の範囲であり、改質圧力は、水及び酸素化炭化水素が液体である圧力である。

【0133】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、脱酸素化温度は、約100℃乃至600℃の範囲であり、脱酸素化圧力は、少なくとも0.1気圧である。

【0134】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、改質温度及び脱酸素化温度は、約100℃乃至450℃の範囲であり、改質圧力及び脱酸素化圧力は、約72 psig乃至1300 psigの範囲である。

【0135】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、縮合温度は、約80℃乃至500℃の範囲であり、縮合圧力は、少なくとも0.1気圧である。

【0136】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、反応流は水をさらに含み、及び、及びこの方法は、酸素化物を縮合触媒の存在下にて反応させる前に、反応流を脱水

10

20

30

40

50

する操作又は工程をさらに含む。

【0137】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、脱酸素化触媒の存在下にて酸素化炭化水素をインサイチューでの発生H₂と触媒反応させる工程は、僅かに効果的である量の外部H₂の存在下で実施される。

【0138】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、酸素化炭化水素内の全酸素原子の、外部H₂内の全水素原子に対するモル比は1 : 1未満である。

【0139】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、この方法は、仕上げ触媒の存在下、仕上げ温度及び仕上げ圧力にて、C₄ + 化合物を液相及び／又は気相中で触媒反応させることをさらに含み、ここで、仕上げ触媒は、担体、及びCu、Ni、Fe、Co、Ru、Pd、Rh、Pt、Ir、Os、これらの合金、又はこれらの組み合わせを含む。

10

【0140】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、仕上げ触媒は、Au、Ag、Cr、Zn、Mn、Sn、Cu、Cr、Bi、これらの合金、又はこれらの組み合わせ等の修飾剤をさらに含む。

【0141】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、担体は、上記の担体のいずれか1つを含む。

20

【0142】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、この方法は、1若しくは2個以上の反応容器を含む反応器系内で実施され、ここで、反応器系は、連続流、バッチ、セミバッチ、マルチシステム、又はこれらの組み合わせとして構成されるように適合される。

【0143】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、反応器系は、1若しくは2個以上の流動触媒床、揺動床 (swing bed)、固定床、移動床、又はこれらの組み合わせをさらに含み、ここで、各床は、反応容器内に収容されるように適合される。

30

【0144】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、この方法は、連続流反応器系中にて定常平衡状態で実施される。

【0145】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、反応器系は、水相改質触媒を含有するように適合された改質床、脱酸素化触媒を含有するように適合された脱酸素化床、及び縮合触媒を含有するように適合された縮合床をさらに含む。

【0146】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、改質床及び脱酸素化床は、重ね合わせ (stacked)、並列 (side-by-side)、又は平行 (parallel) の構成に配向され、並びに改質床及び脱酸素化床は、単一の反応容器内に収容される。

40

【0147】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、改質床は、改質反応容器内に収容され、脱酸素化床は、脱酸素化反応容器内に収容される。

【0148】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、縮合床は、縮合反応容器内に収容される。

【0149】

C₄ + 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、単一の反応容器は、縮合床

50

を収容するようにさらに適合される。

【0150】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、改質床、脱酸素化床、及び縮合床は、単一の反応容器内にて、重ね合わせ、並列、又は平行の構成に配向される。

【0151】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、連続流反応器系は、水平流、垂直流、又は斜流を提供するように配向される。

【0152】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、脱酸素化床は、上昇流を提供する脱酸素化反応容器内に収容され、縮合床は、下降流を提供する縮合反応容器内に収容される。

10

【0153】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、各触媒反応は、定常平衡状態で発生する。

【0154】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、水素化分解温度は、約 110°C 乃至 300°C の範囲である。

【0155】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、 H_2 は、インサイチューでの発生 H_2 、外部 H_2 、又はリサイクル H_2 を含む。

20

【0156】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、水素化温度は、約 80°C 乃至 250°C の範囲であり、及び水素化圧力は、約 100 psig 乃至 2000 psig の範囲である。

【0157】

本発明の別の局面は、 $C_4 +$ 化合物を作製する方法であって、水、及び糖、フルフラール、カルボン酸、ケトン、フラン、若しくはこれらの組み合わせを含む水溶液を提供する操作又は工程；水素化触媒の存在下、水素化温度及び水素化圧力にてこの糖、フルフラール、カルボン酸、ケトン、フラン、若しくはこれらの組み合わせを液相及び／又は気相中で H_2 と触媒反応させることで $C_1 + O_1 +$ 炭化水素を含む酸素化炭化水素を生成させる操作又は工程、水相改質触媒の存在下、改質温度及び改質圧力にて水と酸素化炭化水素との一部を液相及び／又は気相中で触媒反応させることでインサイチューでの発生 H_2 を生成させる操作又は工程、脱酸素化触媒の存在下、脱酸素化温度及び脱酸素化圧力にてこの酸素化炭化水素を液相及び／又は気相中でインサイチューでの発生 H_2 と触媒反応させることで $C_1 + O_{1-3}$ 炭化水素を含む酸素化物を生成させる操作又は工程、並びに縮合触媒の存在下、縮合温度及び縮合圧力にてこの酸素化物を液相及び／又は気相中で触媒反応させることで $C_4 +$ 化合物を生成させる操作又は工程を含み、ここで、 $C_4 +$ 化合物は、 $C_4 +$ アルコール、 $C_4 +$ ケトン、 $C_4 +$ アルカン、 $C_4 +$ アルケン、 $C_5 +$ シクロアルカン、 $C_5 +$ シクロアルケン、アリール、縮合アリール、又はこれらの混合物を含む。

30

【0158】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の典型的な態様において、 H_2 は、インサイチューでの発生 H_2 、外部 H_2 、リサイクル H_2 、又はこれらの組み合わせを含む。

40

【0159】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、酸素化炭化水素は、上記の酸素化炭化水素のいずれかを含み、酸素化物は、上記の酸素化物のいずれかを含み、 $C_4 +$ 化合物は、上記の $C_4 +$ 化合物のいずれかを含み、水素化触媒は、上記の水素化触媒のいずれかを含み、水相改質触媒は、上記の水相改質触媒のいずれかを含み、縮合触媒は、上記の縮合触媒のいずれかを含み、脱酸素化触媒は、上記の脱酸素化触媒のいずれかを含む。

【0160】

50

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、水素化触媒、水相改質触媒、脱酸素化触媒、及び縮合触媒の 1 若しくは 2 つ以上は、原子的に同一である。

【0161】

本発明の別の局面は、 $C_4 +$ 化合物を作製する方法であって、水、及び多糖、二糖、単糖、多価アルコール、糖、糖アルコール、若しくはこれらの組み合わせを含む水溶液を提供する操作又は工程；水素化分解触媒の存在下、水素化分解温度及び水素化分解圧力にてこの糖、糖アルコール、多糖、二糖、単糖、多価アルコール、若しくはこれらの組み合わせを液相及び／又は気相中で H_2 と触媒反応させることで $C_1 + O_1 +$ 炭化水素を含む酸素化炭化水素を生成させる操作又は工程、水相改質触媒の存在下、改質温度及び改質圧力にて水と酸素化炭化水素との一部を液相及び／又は気相中で触媒反応させることでインサイチューでの発生 H_2 を生成させる操作又は工程、脱酸素化触媒の存在下、脱酸素化温度及び脱酸素化圧力にてこの酸素化炭化水素を液相及び／又は気相中でインサイチューでの発生 H_2 と触媒反応させることで $C_1 + O_{1-3}$ 炭化水素を含む酸素化物を生成させる操作又は工程、並びに縮合触媒の存在下、縮合温度及び縮合圧力にてこの酸素化物を液相及び／又は気相中で触媒反応させることで $C_4 +$ 化合物を生成させる操作又は工程を含み、ここで、 $C_4 +$ 化合物は、 $C_4 +$ アルコール、 $C_4 +$ ケトン、 $C_4 +$ アルカン、 $C_4 +$ アルケン、 $C_5 +$ シクロアルカン、 $C_5 +$ シクロアルケン、アリール、縮合アリール、又はこれらの混合物を含む。

10

【0162】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の典型的な態様において、 H_2 は、インサイチューでの発生 H_2 、外部 H_2 、リサイクル H_2 、又はこれらの組み合わせを含む。

20

【0163】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、酸素化炭化水素は、上記の酸素化炭化水素のいずれかを含み、酸素化物は、上記の酸素化物のいずれかを含み、 $C_4 +$ 化合物は、上記の $C_4 +$ 化合物のいずれかを含み、水素化分解触媒は、上記の水素化分解触媒のいずれかを含み、水相改質触媒は、上記の水相改質触媒のいずれかを含み、縮合触媒は、上記の縮合触媒のいずれかを含み、脱酸素化触媒は、上記の脱酸素化触媒のいずれかを含む。

【0164】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、水素化分解触媒、水相改質触媒、脱酸素化触媒、及び縮合触媒の 1 若しくは 2 つ以上は、原子的に同一である。

30

【0165】

本発明の別の局面は、 $C_4 +$ 化合物を作製する方法であって、 $C_1 + O_{1-3}$ 炭化水素を含む酸素化物を水性液相及び／又は気相中に提供する操作又は工程、並びに縮合触媒の存在下、縮合温度及び縮合圧力にてこの酸素化物を液相及び／又は気相中で触媒反応させることで $C_4 +$ 化合物を生成させる操作又は工程を含み、ここで、 $C_4 +$ 化合物は、 $C_4 +$ アルコール、 $C_4 +$ ケトン、 $C_4 +$ アルカン、 $C_4 +$ アルケン、 $C_5 +$ シクロアルカン、 $C_5 +$ シクロアルケン、アリール、縮合アリール、及びこれらの混合物を含む。

【0166】

$C_4 +$ 化合物を作製する方法の別の典型的な態様において、酸素化物は、上記の酸素化物のいずれかを含み、 $C_4 +$ 化合物は、上記の $C_4 +$ 化合物のいずれかを含み、縮合触媒は、上記の縮合触媒のいずれかを含み、脱酸素化触媒は、上記の脱酸素化触媒のいずれかを含む。

40

【0167】

本発明の別の局面は、上記の方法のいずれか 1 つで作製された 1 若しくは 2 種類以上の $C_4 +$ 化合物を含む組成物である。

【0168】

組成物の典型的な態様において、組成物は、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、パラキシレン、メタキシレン、オルトキシレン、 C_9 芳香族、これらの異性体、又はこれらの混合物を含む。

50

【図面の簡単な説明】

【0169】

典型的な態様の図面の簡単な説明

【図1】本発明に関連する種々の作製経路を示すフローチャートである。

【図2】糖等の炭水化物を非酸素化炭化水素へ転化し得る、考えられる化学経路を示す図である。

【図3】酸素化物とAPR水素とへのソルビトールの脱酸素化に関与する種々の反応経路を示す図である。

【図4】100℃及び400℃にてアセトンを2-メチルペンタンへ転化する反応経路に沿った熱力学平衡を示す図である。

【図5】2モルのアセトンと3モルの水素とから1モルの2-メチルペンタンと2モルの水とを形成する反応における、中間反応生成物及び転化全体に関連する平衡定数を示すグラフである。

【図6】水素、酸素化物、及び酸素化炭化水素のリサイクルを可能とするよう構成された反応器系を示すフローチャートである。

【図7】温度調節要素としての空気又はオイルの使用を可能とするよう構成された反応器系を示すフローチャートである。

【図8】本発明の反応器系を示すフローチャートである。

【図9】2個の反応器を用いる反応器系を示すフローチャートである。

【図10】2本の供給原料ラインを用いる反応器系を示すフローチャートである。

【図11】本発明の実施に有用である反応器を示す図である。

【図12】グリセロールから作製されたモノ酸素化物 (mono-oxygenates) の炭素分布を示すグラフである。

【図13】酸素化炭化水素の供給原料からの化合物の作製に用いた場合の反応器における軸方向の温度プロファイルを示すグラフである。

【図14】酸素化物供給流のC₅₊化合物への転化から酸素化物として排出される供給炭素のパーセントを時間に対応して示すグラフである。

【図15】酸素化物供給流の転化からC₅₊炭化水素として排出される供給炭素のパーセントを時間に対応して示すグラフである。

【図16】酸素化物供給流の転化からC₅₊芳香族炭化水素として排出される供給炭素のパーセントを時間に対応して示すグラフである。

【図17】スクロース及びキシロースの供給流の転化から誘導されるパラフィン及び芳香族化合物の全重量パーセントを示すグラフである。

【図18】ソルビトールからのガソリンの作製から誘導されるC₅₊炭化水素の発熱量を、供給物の発熱量のパーセントとして示すグラフである。

【図19】ソルビトールからのガソリンの作製から芳香族炭化水素として回収される炭素のパーセントを、供給物中に存在する炭素のパーセントとして示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0170】

新規なバイオ燃料、特に現行の産業基盤での、すなわち、特別な変更を必要とせず同一の流通システム及び同一の機関での使用が可能であるバイオ燃料が求められている。微生物、酵素、又はその他の高価で精密な製造プロセスに依存しない新規なバイオ燃料も求められている。バイオマスをエタノールよりもエネルギー含量が高い炭化水素燃料に転化するための、製造プロセスの一環としてのエネルギー消費量がより低いプロセスも求められている。触媒技術を用いてバイオマスを転化することができるプロセスがあれば、現在の燃料産業においてよく知られていることから、特に有利であろう。

【0171】

本発明は、糖、糖アルコール、セルロース化合物、リグノセルロース、ヘミセルロース、及びサッカライド等のバイオマス由来酸素化炭化水素から炭化水素、ケトン、及びアルコールを作製するための方法、反応器系、及び触媒に関する。作製された炭化水素及びモ

10

20

30

40

50

ノ酸素化 (mono-oxygenated) 炭化水素は、合成ガソリン、ディーゼル燃料、及び／又はジェット燃料等の燃料製品に、並びに工業化学物質として有用である。

【0172】

本発明は、 $C_4 +$ アルカン、 $C_4 +$ アルケン、 $C_5 +$ シクロアルカン、 $C_5 +$ シクロアルケン、アリール、縮合アリール、 $C_4 +$ アルコール、 $C_4 +$ ケトン、及びこれらの混合物（本明細書において、まとめて「 $C_4 +$ 化合物」と称する）を、酸素化炭化水素から作製するための方法、反応器系、及び触媒に関する。 $C_4 +$ 炭化水素は、4乃至30個の炭素原子を有し、及び分岐鎖状若しくは直鎖状のアルカン又はアルケンであってよく、又は、無置換、一置換、若しくは多置換の芳香族（アリール）又はシクロアルカンであってもよい。 $C_4 +$ アルコール及び $C_4 +$ ケトンは、環状、分岐鎖状、若しくは直鎖状であってよく、及び4乃至30個の炭素原子を有する。主に $C_4 - C_9$ であるより軽い画分は分離してガソリンに使用することができる。 $C_7 - C_{14}$ 等の中間画分は分離してジェット燃料とすることができ、一方より重い画分、すなわち $C_{12} - C_{24}$ は、分離してディーゼルに使用することができる。最も重い画分は潤滑剤として用いることができ、又は熱分解してさらなるガソリン及び／若しくはディーゼル画分を作製することができる。 $C_4 +$ 化合物は、中間体としてであれ最終生成物としてであれ、キシレン等の工業化学物質としても有用であり得る。

【0173】

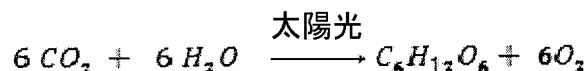
一般的なプロセスを図1に示す。1若しくは2個以上の炭素原子を有する水溶性酸素化炭化水素を含有する供給原料溶液を、脱酸素化触媒上にて水素と反応させることで酸素化物を生成させ、次に、この酸素化物を縮合触媒上にて、 $C_4 +$ 化合物を生成する縮合反応を引き起こすのに効果的な温度及び圧力の条件下で反応させる。水素はいずれの供給源から発生したものでもよいが、インサイチューで、又は水相改質を用いてバイオマスから平行して誘導されたものが好ましい。水素及び酸素化炭化水素は、プロセスから誘導されリサイクルされた水素及び酸素化炭化水素で補充してもよい。酸素化炭化水素は、単糖、二糖、多糖、セルロース、ヘミセルロース、リグニン、糖、糖アルコール、若しくはその他の多価アルコールであってよく、又は、糖、フルフラール、カルボン酸、ケトン、若しくはフランの水素化、又は糖、糖アルコール、多糖、単糖、二糖、若しくは多価アルコールの水素化分解から誘導されてもよい。

【0174】

本発明に関する1つの独特な局面は、 $C_4 +$ 化合物が、微生物、酵素、高温ガス化、又はエステル交換法ではなく、触媒プロセスを用いることでバイオマス成分から誘導されることである。本発明はさらに、インサイチューで水素を発生させることで、天然ガスの水蒸気改質、又は水の電気分解若しくは熱分解で発生させる水素等の外部水素源への依存を回避することもできる。本発明はさらに水も発生させ、これは、上流のプロセスに循環利用してもよく、又は環境に戻してもよい。本発明はさらに、反応器系内又は外部プロセスのための熱源を提供する目的で、非凝縮性の燃料ガスを発生させることもできる。

【0175】

炭水化物は、地球上で最も広く分布する天然の有機化合物である。炭水化物は、二酸化炭素と水を組み合わせて炭水化物及び酸素を形成することによって太陽からのエネルギーを化学エネルギーに変換する光合成の間に作られる。



【0176】

太陽光からのエネルギーは、このプロセスを通して炭水化物の形で化学エネルギーとして植物内に蓄積される。炭水化物は、特に糖の形の場合、生体物質によって容易に酸化されてエネルギー、二酸化炭素、及び水を生成する反応性の高い化合物である。植物物質はこのような炭水化物を、糖、デンプン、ポリマー性セルロース、及び／又はヘミセルロー

スとして蓄積する。

【0177】

炭水化物の分子構造内における酸素の存在は、生体系内における糖の反応性に寄与している。エタノール発酵技術は、環境温度にてエタノールを形成することにより、この反応性が高いという性質を利用している。発酵技術は、この反応性の高い糖を実質的に非官能化して部分酸化炭化水素であるエタノールを生成するものである。しかし、エタノールは上記で強調したようにそのエネルギー価という点で大きな欠点を有する。

【0178】

図2は、糖等の炭水化物を非酸素化炭水化物へ転化させ得る考えられる化学経路を示す。水溶性炭水化物は、触媒上で水素と反応することにより、水素化又は水素化分解のいずれかにより多価アルコールを生成することが知られている。水素は従来から外部で、すなわち天然ガスから又はその他のプロセスにより作り出されてきたが、現在では、多価アルコールの水相改質により、本発明に従ってインサイチューで又は平行して作り出すことができる。

【0179】

多価アルコールの水相改質（APR）はアルデヒドの形成を通して進行し（図2に示す）、ここで、アルデヒドは触媒上で水と反応し、水素、二酸化炭素、及びより小さい多価アルコールを形成する。多価アルコールは、触媒上で、一連の脱酸素化反応を通してさらに水素と反応し、より炭素数の多い直鎖状化合物、分岐鎖状化合物、又は環状化合物を形成する縮合反応を起こし得るアルコール、ケトン、又はアルデヒド種を形成し得る。縮合反応は、酸触媒、塩基触媒、又は酸及び塩基触媒の両方のいずれであってもよい。得られる化合物は炭化水素、又は酸素含有炭化水素であってよく、その酸素は触媒上での水素との反応で除去することができる。得られる縮合生成物としては、 C_4 + アルコール、 C_4 + ケトン、 C_4 + アルカン、 C_4 + アルケン、 C_5 + シクロアルカン、 C_5 + シクロアルケン、アリール、縮合アリール、及びこれらの混合物が挙げられる。この混合物を分別、及び混合することで、ガソリン、ジェット燃料、若しくはディーゼル液体燃料に、又は工業プロセスに通常用いられる分子の適切な混合物を作製することができる。

【0180】

脱官能化は、グルコースを、水素化反応又は水素化分解反応のいずれかにおいて水素と反応させ、この環状糖分子をその対応する直鎖アルコール、ソルビトール、又はグリセロール、プロピレングリコール、エチレングリコール、キシリトール等の低級多価アルコールへ転化することから開始する。上記で示すように、水素はいずれの供給源からのものでもよいが、水相改質によってインサイチューで発生させた水素、又は反応器系からリサイクルされた過剰の水素が好ましい。

【0181】

水相改質プロセスの間、炭水化物はまず脱水素化を起こして吸着された中間体を提供し、その後、 $C-C$ 又は $C-O$ 結合が開裂する。続けて発生する $C-C$ 結合の開裂によって CO 及び H_2 の形成が誘発され、 CO は続いて水と反応し、水性ガス転化反応によって CO_2 及び H_2 が形成される。種々のAPRの方法及び技術は、米国特許第6,699,457号；第6,964,757号及び第6,964,758号；並びに米国特許出願第11,234,727号（すべてCortright et al.により、発明の名称は「酸素化炭化水素からの水素の低温生成（Low-Temperature Hydrogen Production from Oxygenated Hydrocarbons）」）；並びに米国特許第6,953,873号（Cortright et al.により、発明の名称は「酸素化炭化水素からの炭化水素の低温生成（Low-Temperature Hydrocarbon Production from Oxygenated Hydrocarbons）」）；並びに所有者が共通である同時係属国際特許出願番号PCT/US2006/048030（Cortright et al.により、発明の名称は「酸素化化合物の改質のための触媒及び方法（Catalyst and Methods for Reforming Oxygenated C

om p o u n d s)」)に記載されており、これらはすべて参照することで本明細書に組み入れられる。「水相改質」及び「A P R」という用語は、反応の発生が気相中又は凝縮液相中に関わらず、酸素化炭化水素及び水を改質して水素及び二酸化炭素を得ることを総称して示すものである。「A P R H₂」とは、A P Rプロセスによって生成した水素を総称するものである。

【0182】

得られた酸素化炭化水素、すなわちソルビトール若しくはグリセロール、プロピレングリコール、エチレングリコール、キシリトール等は、さらに脱酸素化反応によって脱官能化され、後の縮合反応に使用するためのアルコール、ケトン、アルデヒド、フラン、ジオール、トリオール、ヒドロキシカルボン酸、及びカルボン酸等の酸素化物を形成する。図3は、ソルビトールの、酸素化物及びA P R水素への脱酸素化に関与する種々の反応経路を示す。一般的に、いかなる特定の理論にも限定されるものではないが、脱酸素化反応は種々の異なる反応経路の組み合わせを含むと考えられ、それには、これらに限定されないが、水素化脱酸素化、連続する脱水-水素化、水素化分解、水素化、及び脱水反応が挙げられ、酸素化炭化水素から酸素を除去して一般式C₁ + O₁₋₃を有する炭化水素分子に到達する結果となる。

【0183】

生成された酸素化物は、次に縮合によってC₄₊化合物へ転化される。いかなる特定の理論にも限定されるものではないが、酸縮合反応は、一般的に：(a) 酸素化物の脱水によるオレフィン化；(b) このオレフィンのオリゴマー化；(c) 熱分解反応；(d) より大きいオレフィンの環化による芳香族の形成；(e) パラフィンの異性化；及び(f) 水素転移反応によるパラフィンの形成、を含む一連の工程から成ると考えられる。塩基縮合反応は、一般的に：(1) アルドール縮合によるβ-ヒドロキシケトン又はβ-ヒドロキシアルデヒドの形成；(2) β-ヒドロキシケトン又はβ-ヒドロキシアルデヒドの脱水による共役エノンの形成；(3) 共役エノンの水素化による、アルコール若しくは炭化水素へのさらなる縮合反応又は転化に関与し得るケトン又はアルデヒドの形成；並びに(4) カルボニルの水素化によるアルコールの形成又はその逆、を含む一連の工程から成ると考えられる。酸-塩基縮合反応は、一般的に、前記の酸及び／又は塩基反応工程のいずれかを含むと考えられる。

【0184】

特定の態様では、縮合反応は典型的な縮合温度及び圧力にて行われる。しかし、種々の態様では、典型的な縮合プロセスと比較して高められた温度及び／又は圧力の条件にて縮合反応を実施することがより有利である場合もある。一般的に、高められた条件下で縮合反応を実施すると、縮合生成物への転化の度合いを制限してしまう有利ではない熱力学という結果になる。本発明は、以下で述べる縮合触媒並びに温度及び圧力にて反応を実施することで、このような制限が克服され、意外にも縮合生成物の炭化水素、ケトン、及びアルコールへの速やかな転化が促進されることを明らかにした。次に、この転化によって縮合生成物が反応から除去され、それによって系の熱力学的制限が克服されてさらなる縮合反応の発生が可能となる。高められた温度及び／又は圧力の条件により、酸素化物のその対応する炭化水素への直接の過剰な転化をも回避される。このプロセスは、縮合反応、脱酸素化反応、及びA P R反応を単一の反応器内にて定常平衡状態の下で行うことができるというさらなる利点をも有する。

【0185】

どのような反応においても、自由エネルギーの変化が正反応の有利性を示唆する。自由エネルギーの変化が負であるほど、その反応はより有利である。結果として、自由エネルギーの高い負の変化と関連する反応が一般的には有利であり、反応生成物への高い転化を示す可能性を有している。逆に自由エネルギーの正の変化と関連する反応は有利ではなく、反応物が生成物へ転化される度合いが本質的に限定される。例として、図4は、100℃及び400℃にてアセトンと水素とをC₆炭化水素(2-メチルペンタン)と水とへ転化する反応経路にそった工程に関連する自由エネルギーの変化を示す。この反応経路に沿

って誘導される安定な中間体の既知の自由エネルギーレベルを実線で示す。この反応経路の最初の工程は、アセトン2分子のアルドール縮合によるジアセトンアルコール1分子の形成である。低い方の温度（100℃）での反応は、自由エネルギー変化が-53 KJ／モルであって熱力学的に有利であり、一方高い方の温度（400℃）での反応は、自由エネルギー変化が-10 KJ／モルであることから熱力学的な有利さはより低い。これが意味することは、この工程における純粋なアセトンのジアセトンアルコールへの最大転化率は、温度が上昇するに従って低下するということである（100℃での理論最大転化率は大気圧にて99％超であるのに対して、400℃では大気圧にて僅かに15％である）。従って、熱力学的平衡の限界により、ある条件下にて他の反応の非存在下で生成することができるジアセトンアルコールの量には絶対的な制限が強いられる。これはさらに図5にも示されており、ここでは、2モルのアセトンと3モルの水素との反応から1モルの2-メチルペンタンと2モルの水とを形成する反応における、中間反応生成物及び転化全体に関連する平衡定数を提供する。アセトンのジアセトンアルコールへの変換に対する平衡定数は、温度の上昇と共に低下していることが分かる。

10

【0186】

本発明は、縮合生成物をより有利な反応環境を提供する化合物へ速やかに転化することによってこの問題を取り除く。上記の場合では、酸化メシチルを形成する脱水反応によってジアセトンアルコールを反応混合物から除去することにより、ジアセトンアルコールをさらに形成することができる。特に、アセトンから酸化メシチル及び水が得られる縮合及び脱水工程の組み合わせにより、僅かにより有利な反応環境が提供される。図5に示すように、アセトンの酸化メシチル及び水への転化は、温度が高いほうが僅かにより有利である。

20

【0187】

全反応系の圧力も、反応物が生成物を形成することができる最大の理論的度合いに有益な影響をもたらす。上記の縮合反応の例で考えると、アセトンのジアセトンアルコールへの転化は、純粋アセトンの供給下、400℃で大気圧の場合15％に限定される。系の圧力を600 p s i ゲージ圧へ上昇させることにより、平衡転化率が、同一温度にて最大76％の転化率を達成することができるようシフトする。反応物のモル数と比較して生成物のモル数が正味で減少する反応の場合、系の圧力の上昇（他の条件はすべて一定）は、平衡生成物の転化率を上昇させるように作用する。ケトンの炭化水素への転化全体については、反応物のモル数と比較した生成物のモル数は通常は正味で減少し、従って、反応圧力を高めれば、潜在的な平衡転化率を高めることになるであろう。

30

【0188】

本発明は、縮合生成物の生成の減少を他の下流生成物への転化率の増加で相殺する縮合触媒並びに温度及び圧力によって運転することにより、上記の熱力学的制限とのバランスを取るものである。生成物を連続してより望ましい速度で生成することができるという点で、系全体の反応速度論的にもより有利である。スケールアップした生産に関しては、始動の後に反応器系のプロセス管理を行うことができ、そして反応を定常平衡状態で進行させることができるであろう。

【0189】

酸素化物

C₄ + 化合物は酸素化物から誘導される。本明細書で用いる「酸素化物」とは、1若しくは2個以上の炭素原子及び1乃至3個の酸素原子を有する炭化水素化合物を総称的に意味し（本明細書においてC₁ + O₁₋₃炭化水素と称する）、アルコール、ケトン、アルデヒド、フラン、ヒドロキシカルボン酸、カルボン酸、ジオール、及びトリオール等である。好ましくは、酸素化物は1乃至6個の炭素原子、又は2乃至6個の炭素原子、又は3乃至6個の炭素原子を有する。アルコールとしては、これらに限定されないが、1級、2級、直鎖状、分岐鎖状、又は環状C₁ + アルコールを挙げることができ、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ブタノール、ペンタノール、シクロペンタノール、ヘキサノール、シ

40

50

クロヘキサノール、2 - メチルシクロペンタノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、及びこれらの異性体等が挙げられる。ケトンとしては、これらに限定されないが、ヒドロキシケトン、環状ケトン、ジケトン、アセトン、プロパノン、2 - オキソプロパナール、ブタノン、ブタン - 2, 3 - ジオン、3 - ヒドロキシブタン - 2 - オン、ペンタノン、シクロペンタノン、ペンタン - 2, 3 - ジオン、ペンタン - 2, 4 - ジオン、ヘキサノン、シクロヘキサノン、2 - メチルシクロペンタノン、ヘプタノン、オクタノン、ノナノン、デカノン、ウンデカノン、ドデカノン、メチルグリオキサール、ブタンジオン、ペンタンジオン、ジケトヘキサノール、及びこれらの異性体を挙げる事ができる。アルデヒドとしては、これらに限定されないが、ヒドロキシアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ペンタナール、ヘキサナール、ヘプタナール、オクタナール、ノナール、デカナール、ウンデカナール、ドデカナール、及びこれらの異性体を挙げる事ができる。カルボン酸としては、これらに限定されないが、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサノール、ヘプタン酸、これらの異性体、及び2 - ヒドロキシブタン酸及び乳酸等のヒドロキシル化誘導体を含むこれらの誘導体を挙げる事ができる。ジオールとしては、これらに限定されないが、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ウンデカンジオール、ドデカンジオール、及びこれらの異性体を挙げる事ができる。トリオールとしては、これらに限定されないが、グリセロール、1, 1, 1 トリス (ヒドロキシメチル) - エタン (トリメチロールエタン)、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、及びこれらの異性体を挙げる事ができる。フラン及びフルフラールとしては、これらに限定されないが、フラン、テトラヒドロフラン、ジヒドロフラン、2 - フランメタノール、2 - メチル - テトラヒドロフラン、2, 5 - ジメチル - テトラヒドロフラン、2 - メチルフラン、2 - エチル - テトラヒドロフラン、2 - エチルフラン、ヒドロキシルメチルフルフラール、3 - ヒドロキシテトラヒドロフラン、テトラヒドロ - 3 - フラノール、2, 5 - ジメチルフラン、5 - ヒドロキシメチル - 2 (5H) - フラノン、ジヒドロ - 5 - (ヒドロキシメチル) - 2 (3H) - フラノン、テトラヒドロ - 2 - フロン酸、ジヒドロ - 5 - (ヒドロキシメチル) - 2 (3H) - フラノン、テトラヒドロフルフリルアルコール、1 - (2 - フリル) エタノール、ヒドロキシメチルテトラヒドロフルフラール、及びこれらの異性体を挙げる事ができる。

【0190】

酸素化物はいずれの供給源を起源とするものであってもよいが、バイオマス由来のものが好ましい。本明細書で用いる「バイオマス」という用語は、植物によって作り出された有機物質 (葉、根、種子、及び茎等)、並びに微生物及び動物の代謝廃棄物を制限なく意味する。一般的なバイオマス源としては：(1) トウモロコシの茎、麦わら、種子の殻、サトウキビの残り (leavings)、バガス、堅果の殻、並びに畜牛、家禽、及び畜豚からの糞尿等の農業廃棄物；(2) 樹木若しくは樹皮、おがくず、材木の切り屑 (timber slash)、及び製材所からの屑 (mill scrap) 等の木質材料；(3) 古紙及び庭の草刈廃棄物 (yard clippings) 等の都市廃棄物；並びに(4) ポプラ、ヤナギ、スイッチグラス、アルファルファ、ウシクサ (prairie blues tem)、トウモロコシ、及びダイズ等のエネルギー作物が挙げられる。この用語は、上記のものの主たる構築ブロック、すなわち、糖、リグニン、セルロース化合物、ヘミセルロース、及びデンプン等も意味する。

【0191】

バイオマスからの酸素化物は、いずれの公知の方法によっても作製することができる。そのような方法としては、酵素又は微生物を用いた発酵技術、 $C_2 - 10$ アルファアルコールを生成するフィッシュトロプシュ反応 (Fischer-Tropsch reactions)、及び油からアルコールを生成する熱分解技術等が挙げられる。一つの態様では、酸素化物は、Virent Energy Systems, Inc. (マジソ

ン、ウィスコンシン州)によって開発された Bioforming (商標) 技術等の接触改質技術を用いて作製される。

【0192】

酸素化炭化水素

一つの態様では、酸素化物は、酸素化炭化水素の接触改質から誘導される。酸素化炭化水素は、1若しくは2個以上の炭素原子及び少なくとも1個の酸素原子を有するいずれの水溶性酸素化炭化水素であってもよい(本明細書において $C_1 + O_1 +$ 炭化水素と称する)。好ましくは、酸素化炭化水素は2乃至12個の炭素原子を有し($C_{1-12}O_{1-1}$ 炭化水素)、より好ましくは2乃至6個の炭素原子を有する($C_{1-6}O_{1-6}$ 炭化水素)。酸素化炭化水素は、さらに酸素対炭素比が0.5:1乃至1.5:1の範囲であってよく、0.75:1.0、1.0:1.0、1.25:1.0、1.5:1.0の比、及びこれらの間のその他の比を含む。一つの例では、酸素化炭化水素は1:1の酸素対炭素比を有する。好ましい水溶性酸素化炭化水素の限定されない例としては、単糖、二糖、多糖、糖、糖アルコール、アルジトール、エタンジオール、エタンジオン、酢酸、プロパノール、プロパンジオール、プロピオン酸、グリセロール、グリセルアルデヒド、ジヒドロキシアセトン、乳酸、ピルビン酸、マロン酸、ブタンジオール、ブタン酸、アルドテトロース、酒石酸、アルドペントース、アルドヘキソース、ケトテトロース、ケトペントース、ケトヘキソース、アルジトール、ヘミセルロース、セルロース系誘導体、リグノセルロース系誘導体、デンプン、及びポリオール等が挙げられる。好ましくは、酸素化炭化水素は、糖、糖アルコール、サッカライド、及びその他の多価アルコールを含む。より好ましくは、酸素化炭化水素は、グルコース、フルクトース、スクロース、マルトース、ラクトース、マンノース、若しくはキシロース等の糖、又はアラビトール、エリスリトール、グリセロール、イソマルト、ラクチトール、マリトール、マンニトール、ソルビトール、キシリトール、リビトール、若しくはグリコール等の糖アルコールである。

【0193】

酸素化炭化水素は、上述のもののいずれかの水素化又は水素化分解によって誘導されるアルコールをも意味し含むものである。特定の態様では、出発物質である酸素化炭化水素を、所望の酸素化物(例:1級、2級、3級、又は多価アルコール)へより容易に転化することができる別の酸素化炭化水素の形へと転化することが好ましい場合がある。例えば、糖の中には、対応する糖アルコール誘導体と比較して酸素化物への転化が効率的ではない可能性のあるものもある。従って、糖、フルフラール、カルボン酸、ケトン、又はフラン等の出発物質を、水素化等によってその対応するアルコール誘導体へ、又は水素化分解等によってより小さいアルコール分子へと転化することが望ましい場合がある。

【0194】

糖、フルフラール、カルボン酸、ケトン、及びフランを対応するアルコールの形へと水素化するための種々のプロセスが公知であり、ルテニウム触媒上での水素化によって単糖から糖アルジトールを作製することを含む B. S. Kwak et al. によって開示されたもの(国際公開第2006/093364A1号及び国際公開2005/021475A1号);及び75%超のルチルチタニア担体上のニッケル及びレニウムを含有しないルテニウム触媒を用いて糖を糖アルコールへ転化することを開示した Elliott et al. によって開示されたもの(米国特許第6,253,797号及び第6,570,043号)が挙げられ、これらはすべて参照することで本明細書に組み入れられる。その他の適切なルテニウム触媒は、Arndt et al. によって米国特許出願公開第2006/0009661号(2003年12月3日出願)に、並びにArenaによって米国特許第4,380,679号(1982年4月12日出願)、第4,380,680号(1982年5月21日出願)、第4,503,274号(1983年8月8日出願)、第4,382,150号(1982年1月19日出願)、及び第4,487,980号(1983年4月29日出願)に記載されており、これらはすべて参照することで本明細書に組み入れられる。水素化触媒は、一般的に、Cu、Re、Ni、Fe、Co、Ru、Pd、Rh、Pt、Os、Ir、及びこれらの合金若しくは組み合わせを、単独で、又

はW、Mo、Au、Ag、Cr、Zn、Mn、Sn、B、P、Bi、及びこれらの合金若しくは組み合わせ等の助触媒と共に含有する。水素化触媒は、以下でさらに説明する担体のいずれか1種類も、触媒の所望する機能性に応じて含むことができる。その他の効果的な水素化触媒物質としては、担持ニッケル、又はレニウムで修飾されたルテニウムが挙げられる。一般的に、水素化反応は約80℃乃至250℃の水素化温度、及び約100psig乃至2000psigの範囲の水素化圧力で実施される。反応に用いられる水素としては、インサイチュー発生H₂、外部H₂、リサイクルH₂、又はこれらの組み合わせを挙げることができる。

【0195】

水素化触媒は、担持VIII族金属触媒及びスポンジニッケル触媒等の金属スポンジ物質も含むことができる。活性化スポンジニッケル触媒（例：ラネーニッケル）は、種々の水素化反応に効果的である物質の種類として公知である。スポンジニッケル触媒の一つの種類としては、Activated Metals and Chemicals, Inc., セバービル, テネシー州、より入手可能であるA7063型触媒である。A7063型触媒は、モリブデンを助触媒とする触媒であり、通常はおよそ1.5%のモリブデン及び85%のニッケルを含有する。キシロース及びデキストロースを含む供給原料と共にスポンジニッケル触媒を使用することは、M. L. Cunningham et al. により、1999年9月9日出願の米国特許第6,498,248号に記載されており、これは参照することで本明細書に組み入れられる。加水分解コーンスターチと共にラネーニッケル触媒を使用することも、1986年6月4日出願の米国特許第4,694,113号に記載されており、これは参照することで本明細書に組み入れられる。

【0196】

適切なラネーニッケル水素化触媒の作製は、A. Yoshino et al. により、2003年11月7日出願の米国特許出願第2004/0143024号に記載されており、これは参照することで本明細書に組み入れられる。ラネーニッケル触媒は、ニッケル及びアルミニウムがおおよそ同重量である合金を、例えば約25重量%の水酸化ナトリウムを含むアルカリ水溶液で処理することによって作製することができる。アルカリ水溶液によってアルミニウムが選択的に溶解することで、スポンジ構造を持ちニッケルを主成分として少量のアルミニウムを含む粒子が得られる。モリブデン又はクロム等の助触媒金属を、スポンジニッケル触媒中に約1乃至2重量%が残留するような量で最初の合金に含有

【0197】

別の態様において、水素化触媒は、ニトロシル硝酸ルテニウム（III）、ニトロシル硝酸ルテニウム（III）、又は塩化ルテニウム（III）の水溶液を適切な支持物質に含浸させて固体を形成し、次にこれをロータリーボールオーブン（rotary ball oven）中にて120℃で13時間乾燥させることによって作製される（残留水分量は1重量%未満）。次にこの固体をロータリーボール炉（rotary ball furnace）中、大気圧下、300℃（非焼成）又は400℃（焼成）にて水素流中で4時間還元する。冷却し窒素で不活性とした後、次にこの触媒を、窒素中5容量%超の酸素を120分間通すことによって不動態化することができる。

【0198】

さらに別の態様では、水素化反応は、ニッケル-レニウム触媒又はタングステン修飾ニッケル触媒を含む触媒を用いて実施される。適切な水素化触媒の一つの例は、炭素担持ニッケル-レニウム触媒組成物であり、Werpy et al. により2003年9月30日出願の米国特許第7,038,094号に開示されたものであり、これは参照することで本明細書に組み入れられる。

【0199】

他の態様では、糖、糖アルコール、又はその他の多価アルコール等の出発物質である酸素化炭化水素を水素化分解等により、所望の酸素化物へより容易に転化することができるより小さい分子へ転化することが望ましい場合もある。そのようなより小さい分子として

は、元の酸素化炭化水素よりも炭素数が少ない1級、2級、3級、又は多価アルコールを挙げることができる。そのような水素化分解反応に対しては種々のプロセスが既知であり、Werpy et al. による米国特許第6, 479, 713号(2001年10月23日出願)、第6, 677, 385号(2002年8月6日出願)、第6, 841, 085号(2001年10月23日出願)、及び第7, 083, 094号(2003年9月30日出願)に開示されたものが挙げられ、これらはすべて参照することで本明細書に組み入れられ、炭素数が5及び6の糖及び糖アルコールの、レニウム含有多金属触媒を用いたプロピレングリコール、エチレングリコール、及びグリセロールへの水素化分解について記載している。その他の系としては、Arenaによる、遷移金属(クロム、モリブデン、タングステン、レニウム、マンガン、銅、カドミウム等)又はV I I I族金属(鉄、コバルト、ニッケル、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、及びオスミウム等)を含有する炭素質パイロポリマー(pyropolymer)触媒を用いた、糖及び糖アルコール等のポリヒドロキシル化合物からのアルコール、酸、ケトン、及びエーテルの作製に関する米国特許第4, 401, 823号(1981年5月18日出願)、並びに固体担体上のV I I I族貴金属を有する触媒系を酸化アルカリ土類金属と共に用いた炭水化物からのグリセロール、エチレングリコール、及び1, 2-プロパンジオールの作製に関する米国特許第4, 496, 780号(1983年6月22日出願)に記載のものが挙げられ、これらの各々は参照することで本明細書に組み入れられる。別の系としては、Dubeck et al. による、スルフィド修飾ルテニウム触媒を用いた、ソルビトール等の大きな多価アルコールからのエチレングリコール及びプロピレングリコールの作製に関する米国特許第4, 476, 331号(1983年9月6日出願)に記載のものが挙げられ、これも参照することで本明細書に組み入れられる。その他の系としては、珪藻土担体上のNi、W、及びCuの使用について記載し、参照することで本明細書に組み入れられるSaxena et al., "Effect of Catalyst Constituents on (Ni, Mo and Cu)/Kieselguhr-Catalyzed Sucrose Hydrogenolysis," Ind. Eng. Chem. Res. 44, 1466-1473 (2005)に記載のものが挙げられる。

【0200】

一つの態様では、水素化分解触媒は、Cr、Mo、W、Re、Mn、Cu、Cd、Fe、Co、Ni、Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、若しくはOs、及びこれらの合金若しくは組み合わせを、単独で、又はAu、Ag、Cr、Zn、Mn、Sn、Bi、B、O、及びこれらの合金若しくは組み合わせ等の助触媒と共に含有する。その他の効果的な水素化分解触媒物質としては、酸化アルカリ土類金属と組み合わせられた、又は珪藻土等の触媒活性担体若しくは以下でさらに説明する担体のいずれか1つに付着した上記の金属を挙げることができる。

【0201】

水素化分解反応を実施するためのプロセス条件は、供給原料及び所望する生成物の種類に応じて異なる。一般的には、水素化分解反応は少なくとも110℃、又は110℃及び300℃の間、又は170℃及び240℃の間の温度で実施される。この反応はさらに、塩基性条件下、好ましくは約8乃至約13のpH、又は約10乃至約12のpHで実施されるべきである。この反応はさらに、約10 psig及び2400 psigの間、又は約250 psig及び2000 psigの間、又は約700 psig及び1600 psigの間の圧力で実施されるべきである。この反応で用いられる水素としては、インサイチュア発生H₂、外部H₂、リサイクルH₂、又はこれらの組み合わせを挙げることができる。

【0202】

酸素化物の作製

酸素化物の作製は、水及び水溶性酸素化炭化水素を含有する供給原料水溶液を、触媒物質上で水素と反応させて所望の酸素化物を生成させることによって行う。好ましくは、水

素は、水相改質を用いてインサイチューで発生させたもの（インサイチュー発生 H_2 又は $APRH_2$ ）、又は $APRH_2$ 、外部 H_2 、若しくはリサイクル H_2 の組み合わせ、又は単に外部 H_2 若しくはリサイクル H_2 のみである。「外部 H_2 」という用語は、供給原料から発生するものではないが、外部供給源から反応器系へ添加される水素を意味する。「リサイクル H_2 」という用語は、供給原料溶液から発生するが消費されず、回収され、続いてさらなる使用のために反応器系へ戻されてリサイクルされる水素を意味する。外部 H_2 及びリサイクル H_2 は、まとめて又は個々に「補充 H_2 」と称する場合もある。一般的に、補充 H_2 は、 APR 水素を補充する目的で、又は APR 水素の作製工程を含めることの代わりとするために、又は系内部の反応圧力を上昇させるために、又は炭素及び／若しくは酸素に対する水素のモル比を上昇させてケトン及びアルコール等の特定の種類の反応生成物の生成収率を高めるために添加することができる。

10

【0203】

$APRH_2$ を利用するプロセスでは、水及び水溶性酸素化炭化水素を含む供給原料水溶液の一部を APR 触媒の存在下、改質温度及び改質圧力にて触媒反応させて $APRH_2$ を生成させ、そしてこの $APRH_2$ （並びにリサイクル H_2 及び／又は外部 H_2 ）を脱酸素化触媒の存在下、脱酸素化温度及び脱酸素化圧力にて供給原料溶液の一部と触媒反応させて所望する酸素化物を生成させることによって酸素化物が作製される。リサイクル H_2 又は外部 H_2 を水素源として利用する系では、単にリサイクル H_2 及び／又は外部 H_2 を脱酸素化触媒の存在下、脱酸素化温度及び圧力にて供給原料溶液と触媒反応させることによって酸素化物が作製される。上記の各々において、酸素化物は、リサイクル酸素化物（リサイクル $C_{1+O_{1-3}}$ 炭化水素）も含むことができる。特に断りのない限り、 APR 触媒及び脱酸素化触媒のいずれの議論も適切な触媒物質の限定されない例である。

20

【0204】

脱酸素化触媒は、水素と酸素化炭化水素との間の反応を触媒して1若しくは2個以上の酸素原子を酸素化炭化水素から除去し、アルコール、ケトン、アルデヒド、フラン、カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、ジオール、及びトリオールを生成させることのできる1若しくは2種類以上の物質を有する不均一触媒が好ましい。一般的に、この物質は担体に付着されるものであり、 Cu 、 Re 、 Fe 、 Ru 、 Ir 、 Co 、 Rh 、 Pt 、 Pd 、 Ni 、 W 、 Os 、 Mo 、 Ag 、 Au 、これらの合金及び組み合わせを含むことができるが、これらに限定されない。脱酸素化触媒は、このような元素を単独で含有してもよく、又は Mn 、 Cr 、 Mo 、 W 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Ti 、 Zr 、 Y 、 La 、 Sc 、 Zn 、 Cd 、 Ag 、 Au 、 Sn 、 Ge 、 P 、 Al 、 Ga 、 In 、 Tl 、及びこれらの組み合わせの1若しくは2種類以上と組み合わせで含有してもよい。一つの態様では、脱酸素化触媒は、 Pt 、 Ru 、 Cu 、 Re 、 Co 、 Fe 、 Ni 、 W 、又は Mo を含む。さらに別の態様では、脱酸素化触媒は、 Fe 又は Re 、並びに Ir 、 Ni 、 Pd 、 P 、 Rh 、及び Ru から選択される少なくとも1種類の遷移金属を含む。別の態様では、触媒は、 Fe 、 Re 、及び少なくとも Cu 又は1種類の $VIIIB$ 族遷移金属を含む。担体は、さらに以下で述べる担体のいずれか1種類であってよく、窒化物、カーボン、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、バナジア、セリア、酸化亜鉛、クロミア、窒化ホウ素、ヘテロポリ酸、珪藻土、ヒドロキシアパタイト、及びこれらの混合物が挙げられる。脱酸素化触媒は、 APR 触媒又は縮合触媒と原子的に同一であってもよい。

30

40

【0205】

脱酸素化触媒は、二機能性触媒（*bi-functional catalyst*）であってもよい。例えば、酸性担体（例：低等電点である担体）は、酸素化化合物の脱水反応を触媒することができ、続いて、金属触媒部位上、 H_2 の存在下にて水素化反応を触媒することができ、やはり酸素原子と結合していない炭素原子を誘導する。この二機能性の脱水／水素化経路は H_2 を消費し、それに続く種々のポリオール、ジオール、ケトン、アルデヒド、アルコール、並びにフラン及びピラン等の環状エーテルの形成が誘導される。触媒の例としては、タングステン酸ジルコニア、チタニアジルコニア、硫酸化ジルコニア、酸性アルミナ、シリカ-アルミナ、ゼオライト、及びヘテロポリ酸担体が挙げられる。

50

ヘテロポリ酸は、 $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ 、 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 、 $H_3PW_{12}O_{40}$ 、及び $H_6P_2W_{18}O_{62}$ 等の化学種に例示される固相酸の部類である。ヘテロポリ酸は明確な局所構造を有する固相酸であり、その最も一般的なものがタングステンを主体とするケギン構造である。

【0206】

第一の元素（すなわち、Cu、Re、Fe、Ru、Ir、Co、Rh、Pt、Pd、Ni、W、Os、Mo、Ag、Au、これらの合金及び組み合わせ）の担持率は、カーボン上で0.25重量%乃至25重量%の範囲であり、その間の増加割合は0.10%及び0.05%の重量パーセントであり、1.00%、1.10%、1.15%、2.00%、2.50%、5.00%、10.00%、12.50%、15.00%、及び20.00%等である。第二の元素（すなわち、Mn、Cr、Mo、W、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Y、La、Sc、Zn、Cd、Ag、Au、Sn、Ge、P、Al、Ga、In、Tl、及びこれらの組み合わせ）の好ましい原子比は、0.25対1乃至10対1の範囲であり、0.50、1.00、2.50、5.00、及び7.50対1等、この間のいずれの比も含む。触媒が担体に付着する場合、触媒と担体の組み合わせは、主要元素の0.25重量%乃至10重量%である。

【0207】

酸素化物を作製するために、酸素化炭化水素を水と組み合わせ、所望の反応生成物の形成を引き起こすのに効果的な濃度を有する供給原料水溶液を提供する。モル基準の水対炭素比は、約0.5：1乃至約100：1が好ましく、1：1、2：1、3：1、4：1、5：1、6：1、7：1、8：1、9：1、10：1、15：1、25：1、50：1、75：1、100：1、及びその間のいずれかの比、等の比が挙げられる。供給原料溶液は、全溶液の少なくとも1.0重量パーセント（wt%）を酸素化炭化水素として有する溶液として特徴付けることもできる。例えば、この溶液は、使用する酸素化炭化水素に応じて、溶液中の酸素化炭化水素の全濃度が少なくとも約1%、5%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、又はこれを超える重量%であってその間のいずれのパーセントも含む濃度である1若しくは2種類以上の酸素化炭化水素を含むことができる。一つの態様では、供給原料溶液は、重量基準で少なくとも約10%、20%、30%、40%、50%、又は60%のグルコース、フルクトース、スクロース、若しくはキシロース等の糖、又はソルビトール、マンニトール、グリセロール、若しくはキシリトール等の糖アルコールを含む。上記で示した範囲外の水対炭素比及びパーセントも含まれる。好ましくは、供給原料溶液の残りは水である。ある態様では、供給原料溶液は実質的に水、1若しくは2種類以上の酸素化炭化水素、及び、任意に、アルカリ又はアルカリの水酸化物又はアルカリ土類塩又は酸等の1若しくは2種類以上の本明細書で述べる供給原料修飾剤から成る。供給原料溶液は、反応器系からリサイクルされたりリサイクル酸素化炭化水素も含んでよい。供給原料溶液は、極僅かな量の水素、好ましくは供給原料溶液1モルに対して約1.5モル未満の水素も含んでよい。好ましい態様では、水素は供給原料溶液に添加されない。

【0208】

供給原料溶液は、脱酸素化触媒の存在下、所望の酸素化物の生成に効果的である脱酸素化温度及び圧力の条件、並びに重量毎時空間速度（weight hourly space velocity）で水素と反応する。生成する具体的な酸素化物は、供給原料溶液、反応温度、反応圧力、水濃度、水素濃度、触媒の反応性、並びに空間速度（単位時間あたり単位触媒量に対する反応物の質量／容量）、ガス毎時空間速度（gas hourly space velocity）（GHSV）、及び重量毎時空間速度（WHSV）に影響を与えることから供給原料の流速、を含む種々の因子に応じて異なる。例えば、流速の上昇、及びそれによる供給原料の触媒への経時での曝露の減少は、発生し得る反応の程度を限定し、それによってケトン及びアルコールの収率の低下と共により高レベルのジオール及びトリオールに対する収率の上昇が引き起こされる。

【0209】

脱酸素化温度及び圧力は、供給原料の少なくとも一部が反応器入り口にて液相に維持されるように選択されることが好ましい。しかし、温度及び圧力の条件は、気相にて所望の生成物がより選択的に生成されるように選択することもできることは理解される。一般的に、反応は、提案される反応の熱力学が有利であるプロセス条件にて実施されるべきである。例えば、供給原料の一部を液相に維持するのに要する最小圧力は、恐らく反応温度によって異なるであろう。温度が高い程、供給原料を液相に維持するには、それが所望される場合、一般的により高い圧力が必要となる。供給原料を液相に維持するのに要するよりも高い圧力も（すなわち、気相）、適切な運転条件である。

【0210】

凝縮液相反応では、反応器内圧力は、反応器入り口にて反応物を凝縮液相に維持するのに十分なものでなければならない。液相反応に対しては、反応温度は約80℃乃至300℃、反応圧力は約72 psig乃至1300 psigであってよい。一つの態様では、反応温度は約120℃及び300℃の間、又は約200℃及び280℃の間、又は約220℃及び260℃の間であり、反応圧力は、好ましくは約72及び1200 psigの間、又は約145及び1200 psigの間、又は約200及び725 psigの間、又は約365及び700 psigの間、又は約600及び650 psigの間である。

【0211】

気相反応では、反応は、酸素化炭化水素の蒸気圧が少なくとも約0.1気圧（及び好ましくはこれより非常に高い圧力）であって、及び反応の熱力学が有利である温度にて実施すべきである。この温度は、用いる具体的な酸素化炭化水素化合物に応じて異なるが、一般的に気相反応に対しては、約100℃乃至600℃の範囲である。好ましくは、反応温度は約120℃及び約300℃の間、又は約200℃及び約280℃の間、又は約220℃及び約260℃の間である。

【0212】

別の態様では、脱酸素化温度は、約100℃及び400℃の間、又は約120℃及び300℃の間、又は約200℃及び280℃の間であり、及び反応圧力は、好ましくは約72及び1300 psigの間、又は約72及び1200 psigの間、又は約200及び725 psigの間、又は約365及び700 psigの間である。

【0213】

凝縮液相法は、触媒系の活性及び／又は安定性を高める修飾剤を用いて実施することもできる。水及び酸素化炭化水素は、約1.0乃至約10.0の適切なpHで反応することが好ましく、その間の0.1及び0.05の増加割合によるpH値を含み、より好ましくは、約4.0乃至約10.0のpHである。一般に、修飾剤は、用いられる触媒系の全重量に対して約0.1重量%乃至約10重量%の範囲の量が供給原料溶液に添加されるが、この範囲外の量も本発明の範囲内に含まれる。

【0214】

一般に、この反応は、触媒上の供給原料溶液の滞留時間が所望の生成物を生成するのに適切である条件下にて実施されるべきである。例えば、この反応に対するWHSVは、1時間あたり1グラムの触媒に対して少なくとも約0.1グラムの酸素化炭化水素であってよく、より好ましくは、WHSVは、約0.1乃至40.0 g/g時間であり、約0.25、0.5、0.75、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3.0、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.9、4.0、4.1、4.2、4.3、4.4、4.5、4.6、4.7、4.8、4.9、5.0、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、20、25、30、35、40 g/g時間のWHSVを含む。

【0215】

脱酸素化反応に用いられる水素は、好ましくはin-situ発生H₂であるが、外部又はリサイクルH₂であってもよい。存在する場合、外部H₂の量は、少なめに供給されることが好ましい。最も好ましくは、外部H₂の量は、脱酸素化触媒との接触前の供給原

10

20

30

40

50

料流中の酸素化炭化水素のすべてに対して酸素原子 1 個あたり水素原子 1 個未満が提供される量で供給される。例えば、外部 H_2 と供給原料溶液中の全水溶性酸素化炭化水素との間のモル比は、酸素化炭化水素の酸素原子 1 個あたり水素原子 1 個以下が提供されるように選択されることが好ましい。供給原料中の酸素化炭化水素の、供給原料へ導入される外部 H_2 に対するモル比も、1 : 1 以下であることが好ましく、又は 2 : 1、3 : 1、5 : 1、10 : 1、20 : 1、若しくはそれを超える比（4 : 1、6 : 1、7 : 1、8 : 1、9 : 1、11 : 1、12 : 1、13 : 1、14 : 1、15 : 1、16 : 1、17 : 1、18 : 1、及び 19 : 1）までであることがより好ましい。供給原料へ導入される外部 H_2 の量（モル）は、供給原料中の酸素化炭化水素の全モル数に対して 0 - 100 %、0 - 95 %、0 - 90 %、0 - 85 %、0 - 80 %、0 - 75 %、0 - 70 %、0 - 65 %、0 - 60 %、0 - 55 %、0 - 50 %、0 - 45 %、0 - 40 %、0 - 35 %、0 - 30 %、0 - 25 %、0 - 20 %、0 - 15 %、0 - 10 %、0 - 5 %、0 - 2 %、又は 0 - 1 % の間であり、その間のすべての間隔を含む。供給原料溶液又はその一部が A P R 水素及び外部 H_2 と反応する場合、A P R 水素の外部 H_2 に対するモル比は、少なくとも 1 : 20 ; 1 : 15、1 : 10、1 : 5 ; 1 : 3、1 : 2、1 : 1、2 : 1、3 : 1、5 : 1、10 : 1、15 : 1、20 : 1、及びその間の比（4 : 1、6 : 1、7 : 1、8 : 1、9 : 1、11 : 1、12 : 1、13 : 1、14 : 1、15 : 1、16 : 1、17 : 1、18 : 1、及び 19 : 1、並びにその逆も含む）である。好ましくは、酸素化炭化水素は、僅かに効果的である量の外部 H_2 の存在下で H_2 と反応する。

【0216】

添加される外部 H_2 （又は補充 H_2 ）の量は、供給原料溶液中の酸素化炭化水素の濃度を考慮することによって算出することができる。好ましくは、添加される外部 H_2 の量は、水素原子のモルに対する酸素化炭化水素中の酸素原子のモル比（すなわち、気体 H_2 1 分子あたり 2 個の酸素原子）が 1.0 と等しいか若しくはこれ未満となる量とすべきである。例えば、供給原料がグリセロール（酸素原子 3 個）から成る水溶液である場合、供給原料に添加される補充 H_2 の量は、グリセロール（ $C_3H_8O_3$ ）1 モルに対して約 1.5 モル以下の H_2 が好ましく、約 1.25、1.0、0.75、0.50、又は 0.25 以下が好ましい。一般に、添加される補充 H_2 の量は、酸素の水素原子に対する原子比が 1 : 1 となる全 H_2 の量（A P R H_2 及び外部 H_2 ）に対して 0.75 倍未満であり、より好ましくは 0.67、0.50、0.33、0.30、0.25、0.20、0.15、0.10、0.05、0.01 倍以下である。

【0217】

反応器内の A P R H_2 の量は、いずれの適切な方法によっても識別又は検出することができる。A P R H_2 は、供給原料流内で発生する実際の反応機構とは独立して、供給原料流の組成、触媒組成、及び反応条件に対応して生成物流の組成に基づいて測定することができる。A P R H_2 の量は、触媒、反応条件（例：流速、温度、圧力等）、並びに供給原料及び反応生成物の内容に基づいて算出することができる。例えば、供給原料を A P R 触媒（例：白金）と接触させることで、A P R H_2 をインサイチューで、及び脱酸素化触媒の非存在下で第一の反応生成物流を発生させることができる。供給原料を A P R 触媒及び脱酸素化触媒の両方に接触させて第二の反応生成物流を発生させることもできる。比較可能な反応条件における第一の反応生成物流と第二の反応生成物流の組成を比較することにより、A P R H_2 の存在を識別し、発生した A P R H_2 の量を算出することができる。例えば、供給原料成分と比較して、反応生成物中における水素化度のより大きい酸素化化合物の量の増加は、A P R H_2 の存在を示唆するものであり得る。

【0218】

インサイチューでの水素の作製

本発明の一つの特長は、インサイチュー発生 H_2 の作製及び使用が可能であることである。A P R H_2 は、水相改質条件下、水性改質触媒（A P R 触媒）を用いて供給原料から作製される。A P R 触媒は、以下で述べる条件下にて水と酸素化炭化水素との反応を触媒して H_2 を形成することができる不均一触媒が好ましい。一つの態様では、A P R 触媒は

、担体、並びに少なくとも1種類のV I I I B族金属、Fe、Ru、Os、Ir、Co、Rh、Pt、Pd、Ni、これらの合金及び組み合わせを含む。APR触媒は、Cu、B、Mn、Re、Cr、Mo、Bi、W、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Y、La、Sc、Zn、Cd、Ag、Au、Sn、Ge、P、Al、Ga、In、Tl、これらの合金及び組み合わせ等のV I I I B族、V I I B族、V I B族、V B族、I V B族、I I B族、I B族、I V A族、又はV A族金属からの少なくとも1種類の追加的な物質も含むことができる。好ましいV I I B族金属としては、Re、Mn、又はこれらの組み合わせが挙げられる。好ましいV I B族金属としては、Cr、Mo、W、又はこれらの組み合わせが挙げられる。好ましいV I I I B族金属としては、Pt、Rh、Ru、Pd、Ni、又はこれらの組み合わせが挙げられる。担体は、触媒系の所望される活性に応じて、以下で述べる触媒担体のいずれか一つを含むことができる。

10

【0219】

APR触媒は、脱酸素化触媒又は縮合触媒と原子的に同一であってもよい。例えば、APR及び脱酸素化触媒は、Ni、Ru、Cu、Fe、Rh、Re、これらの合金、及びこれらの組み合わせと合金化又は添加混合されたPtを含むことができる。APR触媒及び脱酸素化触媒は、Ge、Bi、B、Ni、Sn、Cu、Fe、Rh、Pt、これらの合金、及びこれらの組み合わせと合金化又は添加混合されたRuを含むこともできる。APR触媒は、Sn、Ge、Bi、B、Cu、Re、Ru、Fe、これらの合金、及びこれらの組み合わせと合金化又は添加混合されたNiを含むこともできる。

【0220】

好ましい第一のV I I I B族金属の担持率は、カーボン上で0.25重量%乃至25重量%の範囲であり、その間の増加割合は0.10%及び0.05%の重量パーセントであり、1.00%、1.10%、1.15%、2.00%、2.50%、5.00%、10.00%、12.50%、15.00%、及び20.00%等である。第二の物質の好ましい原子比は、0.25対1乃至10対1の範囲であり、その間の比を含み、0.50、1.00、2.50、5.00、及び7.50対1等である。

20

【0221】

好ましい触媒組成は、I I I B族の酸化物、及び関連する希土類酸化物を添加することによってさらに達成される。そのような場合、好ましい成分はランタン又はセリウムの酸化物である。I I I B族化合物の第一のV I I I B族金属に対する好ましい原子比は、0.25対1乃至10対1の範囲であり、その間の比を含み、0.50、1.00、2.50、5.00、及び7.50対1等である。

30

【0222】

別の好ましい触媒組成は、白金及びレニウムを含有するものである。PtのReに対する好ましい原子比は、0.25対1乃至10対1の範囲であり、その間の比を含み、0.50、1.00、2.50、5.00、及び7.00対1等である。Ptの好ましい担持率は、0.25重量%乃至5.0重量%の範囲であり、その間の増加割合は0.10%及び0.05%の重量パーセントであり、.35%、.45%、.75%、1.10%、1.15%、2.00%、2.50%、3.0%、及び4.0%等である。

【0223】

APR触媒及び脱酸素化触媒は、原子組成が同一であることが好ましい。これらの触媒は異なる組成であってもよい。その場合、APR触媒の脱酸素化触媒に対する好ましい原子比は、5:1乃至1:5の範囲であり、これらに限定されないが、4.5:1、4.0:1、3.5:1、3.0:1、2.5:1、2.0:1、1.5:1、1:1、1:1.5、1:2.0、1:2.5、1:3.0、1:3.5、1:4.0、1:4.5、及びこれらの間のいずれかの値等である。

40

【0224】

脱酸素化反応と同様に、温度及び圧力条件は、反応器入り口にて少なくとも供給原料の一部が液相に維持されるように選択されることが好ましい。改質温度及び圧力条件は、所望される生成物が気相にてより有利に生成されるように選択することもできる。一般にA

50

P R 反応は、熱力学が有利である温度にて実施されるべきである。例えば、供給原料の一部を液相に維持するのに要する最小圧力は、反応温度によって異なるであろう。温度が高い程、供給原料を液相に維持するには、一般的により高い圧力が必要となる。供給原料を液相に維持するのに要するよりも高いいずれの圧力も（すなわち、気相）適切な運転条件である。気相反応では、反応は、酸素化炭化水素化合物の蒸気圧が少なくとも約 0.1 気圧（及び好ましくはこれより非常に高い圧力）であって、及び反応の熱力学が有利である改質温度にて実施されるべきである。この温度は、用いる具体的な酸素化炭化水素化合物に応じて異なるが、一般に気相中で発生する反応に対しては、約 100℃乃至 450℃、又は約 100℃乃至 300℃の範囲である。液相反応では、反応温度は約 80℃乃至約 400℃、及び反応圧力は約 72 psig 乃至 1300 psig であってよい。

10

【0225】

一つの態様では、反応温度は、約 100℃及び 400℃の間、又は約 120℃及び 300℃の間、又は約 200℃及び 280℃の間、又は約 150℃及び 270℃の間である。反応圧力は、好ましくは約 72 及び 1300 psig の間、又は約 72 及び 1200 psig の間、又は約 145 及び 1200 psig の間、又は約 200 及び 725 psig の間、又は約 365 及び 700 psig の間、又は約 600 及び 650 psig の間である。

【0226】

凝縮液相法は、A P R 触媒系の活性及び／又は安定性を高める修飾剤を用いて実施することもできる。水及び酸素化炭化水素は、約 1.0 乃至 10.0、又は約 4.0 乃至 10.0 の適切な pH で反応することが好ましく、その間の 0.1 及び 0.05 の増加割合による pH 値を含む。一般に、修飾剤は、用いられる触媒系の全重量に対して約 0.1 重量%乃至約 10 重量%の範囲の量が供給原料溶液に添加されるが、この範囲外の量も本発明の範囲内に含まれる。

20

【0227】

アルカリ又はアルカリ土類塩を供給原料溶液へ添加して反応生成物中の水素の割合を最適化することもできる。適切な水溶性塩の例としては、アルカリ若しくはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、又は塩化物塩から成る群より選択される 1 若しくは 2 種類以上が挙げられる。例えばアルカリ（塩基性）塩を添加して pH を約 4.0 乃至約 10.0 とすることにより、改質反応の水素選択性を向上させることができる。

30

【0228】

酸性化合物の添加によっても、以下で述べるように水素化反応における所望の反応生成物に対する選択性を高めることができる。水溶性酸は、硝酸塩、リン酸塩、硫酸塩、塩化物塩、及びこれらの混合物から成る群より選択されることが好ましい。酸性修飾剤を用いる場合は、それが水性供給流の pH を約 1.0 及び約 4.0 の間の値まで低下させるのに十分な量で存在することが好ましい。このようにして供給流の pH を低下させることにより、最終反応生成物中の酸素化物の割合を高めることができる。

【0229】

一般に、この反応は、A P R 触媒上の供給原料溶液の滞留時間が、供給原料の第二の部分と脱酸素化触媒上で反応して所望の酸素化物を得るのに十分な量の A P R 水素を発生させるために適切となる条件下にて実施されるべきである。例えば、この反応に対する W H S V は、1 グラムの A P R 触媒に対して少なくとも約 0.1 グラムの酸素化炭化水素、好ましくは 1 グラムの A P R 触媒に対して約 1.0 乃至 40.0 グラムの酸素化炭化水素、より好ましくは、1 グラムの A P R 触媒に対して約 0.5 乃至 8.0 グラムの酸素化炭化水素であってよい。スケールアップした生産に関しては、始動の後、反応が定常平衡状態で進行するように A P R 反応器系のプロセス管理を行うべきである。

40

【0230】

縮合工程

生成した酸素化物は、次に縮合によって C₄+ 化合物へ転化される。いかなる特定の理論にも限定されるものではないが、酸縮合反応は、一般的に：（a）酸素化物の脱水によ

50

るオレフィン化；（b）このオレフィンのオリゴマー化；（c）熱分解反応；（d）より大きいオレフィンの環化による芳香族の形成；（e）パラフィンの異性化；及び（f）水素転移反応によるパラフィンの形成、を含む一連の工程から成ると考えられる。塩基縮合反応は、一般的に：（1）アルドール縮合による β -ヒドロキシケトン又は β -ヒドロキシアルデヒドの形成；（2） β -ヒドロキシケトン又は β -ヒドロキシアルデヒドの脱水による共役エノンの形成；（3）共役エノンの水素化による、アルコール若しくは炭化水素へのさらなる縮合反応又は転化に参与し得るケトン又はアルデヒドの形成；並びに（4）カルボニルの水素化によるアルコールの形成又はその逆、を含む一連の工程から成ると考えられる。酸-塩基縮合反応は、一般的に、前記の酸及び／又は塩基反応工程のいずれかを含むと考えられる。

10

【0231】

C₄+化合物の作製は、縮合触媒の存在下における酸素化物の縮合によって行われる。縮合触媒は、一般に、2個の酸素含有化学種を新たな炭素-炭素結合を通して連結することでより長鎖の化合物を形成し、得られた化合物を炭化水素、アルコール、又はケトンに転化することができる触媒であり、酸触媒、塩基触媒、又は酸及び塩基の両方の機能を有する多機能性触媒等である。縮合触媒としては、これらに限定されないが、炭化物、窒化物、ジルコニア、アルミナ、シリカ、アルミノシリケート、ホスフェート、ゼオライト、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化バナジウム、酸化ランタン、酸化イットリウム、酸化スカンジウム、酸化マグネシウム、酸化セリウム、酸化バリウム、酸化カルシウム、水酸化物、ヘテロポリ酸、無機酸、酸修飾樹脂、塩基修飾樹脂、及びこれらの組み合わせを挙げることができる。縮合触媒は、上記を単独で、又はCe、La、Y、Sc、P、B、Bi、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、及びこれらの組み合わせ等の修飾剤と組み合わせて含むことができる。縮合触媒は、Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、これらの合金及び組み合わせ等の金属を含んで金属の機能性を提供することもできる。縮合触媒は、APR触媒及び／又は脱酸素化触媒と原子的に同一であってもよい。

20

【0232】

縮合触媒は、自己支持性（self-supporting）（すなわち、触媒が、担体として作用する別の物質を必要としない）であってもよく、又は触媒を反応物流中に懸濁させるのに適した別の担体を必要とするものでもよい。一つの特に有益な担体はシリカ、特に高表面積（グラムあたり100平方メートル超）のシリカであり、ゾルゲル合成、沈降、又はヒューミング（fuming）によって得られる。他の態様では、特に縮合触媒が粉末である場合、触媒系は、触媒を所望の触媒形状に形成する補助として結合剤を含むことができる。適用可能な形状化プロセスとしては、押出し、ペレット化、オイル滴下、又はその他の既知のプロセスが挙げられる。酸化亜鉛、アルミナ、及びペプタイザーを共に混合し、押出しを行うことで成型した物質を作製することもできる。乾燥後、この物質を触媒活性相を形成するのに適する温度にて焼成するが、通常は、450℃を超える温度が必要である。その他の触媒担体としては、以下でさらに詳細に述べるものを挙げることができる。

30

40

【0233】

酸触媒

酸縮合反応は、酸性触媒を用いて実施される。酸触媒としては、これらに限定されないが、アルミノシリケート（ゼオライト）、シリカ-アルミナリン酸（SAPO）、リン酸アルミニウム（ALPO）、アモルファスシリカアルミナ、ジルコニア、硫酸化ジルコニア、タングステン酸ジルコニア、炭化タングステン、炭化モリブデン、チタニア、酸性アルミナ、リン酸化アルミナ、リン酸化シリカ、硫酸化カーボン、リン酸化カーボン、酸性樹脂、ヘテロポリ酸、無機酸、及びこれらの組み合わせを挙げることができる。一つの態様では、この触媒は、Ce、Y、Sc、La、P、B、Bi、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、及びこれらの組み合わせ等の修飾剤を含むこともできる。

50

この触媒は、Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、これらの合金及び組み合わせ等の金属を添加することで修飾して金属の機能性を提供することもでき、及び／又はTi、Zr、V、Nb、Ta、Mo、Cr、W、Mn、Re、Al、Ga、In、Fe、Co、Ir、Ni、Si、Cu、Zn、Sn、Cd、P、及びこれらの組み合わせの硫化物及び酸化物を添加することで修飾することもできる。ガリウムが、本プロセスに対して助触媒として特に有用であることも分かっている。酸触媒は、均一であっても、自己支持性であっても、又はカーボン、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、バナジウム、セリア、窒化物、窒化ホウ素、ヘテロポリ酸、これらの合金及び混合物を有する担体を含む、以下でさらに述べる担体のいずれか1種類に付着していてもよい。

10

【0234】

Ga、In、Zn、Fe、Mo、Ag、Au、Ni、P、Sc、Y、Ta、及びランタニドは、ゼオライト上へ交換されて活性を有するゼオライト触媒を提供することもできる。本明細書で用いる「ゼオライト」という用語は、微細多孔性結晶性アルミノシリケートだけでなく、ガロアルミノシリケート及びガロシリケート等の金属含有微細多孔性結晶性アルミノシリケート構造をも意味する。金属機能性は、Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、これらの合金及び組み合わせ等の金属によって提供することができる。

【0235】

適切なゼオライト触媒の例としては、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、及びZSM-48が挙げられる。ゼオライトZSM-5及び従来その作製は、米国特許第3,702,886号；米国再発行特許第29,948号（高度のシリカ含有ZSM-5）；米国特許第4,100,262号及び第4,139,600号に記載されており、これらはすべて参照することで本明細書に組み入れられる。ゼオライトZSM-11及び従来その作製は、米国特許第3,709,979号に記載されており、これも参照することで本明細書に組み入れられる。ゼオライトZSM-12及び従来その作製は、参照することで本明細書に組み入れられる米国特許第3,832,449号に記載されている。ゼオライトZSM-23及び従来その作製は、参照することで本明細書に組み入れられる米国特許第4,076,842号に記載されている。ゼオライトZSM-35及び従来その作製は、参照することで本明細書に組み入れられる米国特許第4,016,245号に記載されている。ZSM-35の別の作製は、米国特許第4,107,195号に記載されており、その開示事項は参照することで本明細書に組み入れられる。ZSM-48及び従来その作製は、参照することで本明細書に組み入れられる米国特許第4,375,573号に教示されている。ゼオライト触媒のその他の例は、米国特許第5,019,663号及び米国特許第7,022,888号に記載されており、これらも参照することで本明細書に組み入れられる。

20

30

【0236】

米国特許第7,022,888号に記載のように、酸触媒は、Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、これらの合金及び組み合わせの群からの少なくとも1種類の金属元素、又はGa、In、Zn、Fe、Mo、Au、Ag、Y、Sc、Ni、P、Ta、ランタニド、及びこれらの組み合わせの群からの修飾剤を含む二機能性ペンタシルゼオライトであってよい。このゼオライトは、好ましくは強酸性部位及び脱水素化部位を有し、酸素化炭化水素を含む反応物流と共に500℃より低い温度で用いることができる。二機能性ペンタシルゼオライトは、数多くの酸素五員環、すなわちペンタシル環から成るZSM-5、ZSM-8、又はZSM-11型の結晶構造を有することができる。ZSM-5型構造を有するゼオライトは、特に好ましい触媒である。この二機能性ペンタシルゼオライト触媒は、Ga及び／又はIn含浸H-ZSM-5、Ga及び／又はIn交換H-ZSM-5、ZSM-5型構造のH-ガロシリケート、及びZSM-5型構造のH-ガロ

40

50

アルミノシリケート等のGa及び／又はIn修飾ZSM-5型ゼオライトが好ましい。この二機能性ZSM-5型ペンタシルゼオライトは、ゼオライト骨格若しくは格子中に存在する四面体アルミニウム及び／又はガリウム、並びに八面体ガリウム又はインジウムを含むことができる。八面体部位は、ゼオライト骨格中には存在せず、ゼオライト性プロトン酸部位 (zeolitic protonic acid sites) のすぐ近傍のゼオライトチャンネル中に存在することが好ましく、これはゼオライト中に四面体アルミニウム及びガリウムが存在することに起因する。四面体又は骨格Al及び／又はGaは、ゼオライトの酸機能を担っていると考えられ、八面体又は非骨格Ga及び／又はInは、ゼオライトの脱水素化機能を担っていると考えられる。

【0237】

一つの態様において、縮合触媒は、骨格（四面体）Si/Al及びSi/Gaのモル比がそれぞれ約10乃至100及び15乃至150であり、約0.5乃至5.0重量%の非骨格（八面体）Gaを有するZSM-5型二機能性ペンタシルゼオライトのH-ガロアルミノシリケートであってよい。このようなペンタシルH-ガロアルミノシリケートゼオライトを縮合触媒として用いる場合、強酸部位の密度を骨格のAl/Siモル比で制御することができ、Al/Si比が高いほど強酸部位の密度も高い。高度に分散した非骨格酸化ガリウム種は、H₂及び蒸気の前処理によるゼオライトの脱ガリウム (degalliation) によって得ることができる。強酸部位を高密度で有し、ゼオライト酸部位のすぐ近傍に高度に分散した非骨格酸化ガリウム種をも有するゼオライトが好ましい。この触媒は、任意に、アルミナ、シリカ、又はクレイ物質等のいかなる結合剤をも含んでよい。この触媒は、種々の形状及びサイズのペレット、押出し物、及び粒子の形態で用いることができる。

【0238】

酸性触媒は、シリカ-アルミナのようなケージ構造を含む1若しくは2個以上のゼオライト構造を有することができる。ゼオライトは、明確な形状の細孔構造を有する結晶性微細多孔性物質である。ゼオライトは、通常は酸部位である活性部位を含み、これはゼオライト骨格中に作り出すことができる。活性部位の強度及び濃度は、特定の用途に対して調整することができる。二級アルコール及びアルカンの縮合に適するゼオライトの例としては、参照することで本明細書に組み入れられる例えば米国特許第3,702,886号に記載のように、任意にGa、In、Zn、Mo、及びこれらのカチオンの混合物等のカチオンで修飾されたアルミノシリケートを挙げることができる。本技術分野で理解されるように、特定の1若しくは複数個のゼオライトの構造を変化させることにより、生成物の混合物中に異なる量の種々の炭化水素種を得ることができる。ゼオライト触媒の構造に応じて、生成物の混合物は種々の量の芳香族及び環状炭化水素を含むことができる。

【0239】

別の選択肢として、ホスフェート、塩化物、シリカ、及びその他の酸性酸化物で修飾されたアルミナ等の固体酸触媒を用いて本発明を実施することも可能である。さらに、硫酸化ジルコニア又はタングステン酸ジルコニアによって必要な酸性度を得ることができる。Re及びPt/Re触媒も、酸素化物の縮合によるC₅⁺炭化水素及び／又はC₅⁺モノ酸素化物の形成の促進に有用である。Reは酸触媒縮合を促進するのに十分に酸性である。サルフェート又はホスフェートを添加することによって活性炭に酸性度を付与することもできる。

【0240】

塩基触媒

塩基縮合反応は、塩基触媒を用いて実施される。塩基触媒は、Li、Na、K、Cs、B、Rb、Mg、Ca、Sr、Si、Ba、Al、Zn、Ce、La、Y、Sc、Y、Zr、Ti、ヒドロタルサイト、アルミン酸亜鉛、ホスフェート、塩基処理アルミノシリケートゼオライト、塩基性樹脂、塩基性窒化物、これらの合金又は組み合わせを少なくとも含む。この塩基触媒は、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、Cr、W、Mn、Re、Al、Ga、In、Co、Ni、Si、Cu、Zn、Sn、Cd、Mg、P、Fe、及びこ

これらの組み合わせ、の酸化物をさらに含むことができる。一つの態様では、この縮合触媒は、Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、これらの合金及び組み合わせ等の金属をさらに含む。好ましいIA族物質としては、Li、Na、K、Cs、及びRbが挙げられる。好ましいIIA族物質としては、Mg、Ca、Sr、及びBaが挙げられる。好ましいIIIB族物質としては、Zn及びCdが挙げられる。好ましいIIIB族物質としては、Y及びLaが挙げられる。塩基性樹脂としては、Amberlyst等の塩基性の機能を示す樹脂が挙げられる。この塩基触媒は、自己支持性であってもよく、又はカーボン、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、バナジウム、セリア、窒化物、窒化ホウ素、ヘテロポリ酸、これらの合金及び混合物を有する担体を含む、以下でさらに述べる担体のいずれか1種類に付着していてもよい。

10

【0241】

塩基触媒は、ゼオライト、並びにLi、Na、K、Cs、及びRb等のIA族化合物を含むその他の微細多孔性担体を含むこともできる。好ましくは、IA族物質は、担体の酸性特性の中和に要するよりも多い量で存在する。これらの物質は、いかなる組み合わせで用いてもよく、及びアルミナ又はシリカと組み合わせで用いてもよい。VIIIB族金属、又はCu、Ga、In、Zn、若しくはSnを添加することによって金属機能性を提供することもできる。

【0242】

一つの態様では、縮合触媒は、MgO及びAl₂O₃を組み合わせでヒドロタルサイト物質を形成することによって誘導される。別の好ましい物質は、アルミン酸亜鉛スピネルの形態のZnO及びAl₂O₃を含む。さらに別の好ましい物質は、ZnO、Al₂O₃、及びCuOの組み合わせである。これらの物質は各々、Pd又はPt等のVIIIB族金属によって提供される追加的な金属機能を有することもできる。一つの態様では、塩基触媒は、Cu、Ni、Zn、V、Zr、又はこれらの混合物を含む金属酸化物である。別の態様では、塩基触媒は、Pt、Pd、Cu、Ni、又はこれらの混合物を含むアルミン酸亜鉛金属である。

20

【0243】

第一の金属の好ましい担持率は、0.10重量%乃至25重量%の範囲であり、その間の増加割合は0.10%及び0.05%の重量パーセントであり、1.00%、1.10%、1.15%、2.00%、2.50%、5.00%、10.00%、12.50%、15.00%、及び20.00%等である。第二の金属が存在する場合、その好ましい原子比は、0.25対1乃至10対1の範囲であり、0.50、1.00、2.50、5.00、及び7.50対1等のその間の比を含む。

30

【0244】

酸-塩基触媒

酸-塩基縮合反応は、酸及び塩基の両方の機能を有する多機能性触媒を用いて実施される。酸-塩基触媒は、ヒドロタルサイト、アルミン酸亜鉛、ホスフェート、Li、Na、K、Cs、B、Rb、Mg、Si、Ca、Sr、Ba、Al、Ce、La、Sc、Y、Zr、Ti、Zn、Cr、及びこれらの組み合わせを含むことができる。さらなる態様では、この酸-塩基触媒は、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、Cr、W、Mn、Re、Al、Ga、In、Fe、Co、Ir、Ni、Si、Cu、Zn、Sn、Cd、P、及びこれらの組み合わせの群からの酸化物を1若しくは2種類以上さらに含むことができる。この酸-塩基触媒は、Cu、Ag、Au、Pt、Ni、Fe、Co、Ru、Zn、Cd、Ga、In、Rh、Pd、Ir、Re、Mn、Cr、Mo、W、Sn、Os、これらの合金又は組み合わせによって提供される金属機能性を含むこともできる。一つの態様では、この触媒は、Zn、Cd、又はホスフェートをさらに含む。一つの態様では、この縮合触媒は、Pd、Pt、Cu、又はNiを含む金属酸化物であり、さらにより好ましくは、Mg、及びCu、Pt、Pd、若しくはNiを含むアルミン酸塩又はジルコニウム金属酸化物である。この酸-塩基触媒は、上記の金属のいずれかの1若しくは2種類以上と組み合わ

40

50

せてヒドロキシアパタイト (H A P) を含むこともできる。この酸 - 塩基触媒は、自己支持性であってよく、又はカーボン、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、バナジウム、セリア、窒化物、窒化ホウ素、ヘテロポリ酸、これらの合金及び混合物を有する担体を含む、以下でさらに述べる担体のいずれか 1 種類に付着していてもよい。

【0245】

この縮合触媒は、ゼオライト、並びに L i、N a、K、C s、及び R b 等の I A 族化合物を含むその他の微細多孔性担体を含むこともできる。好ましくは、I A 族物質は、担体の酸性特性の中和に要するよりも少ない量で存在する。V I I I B 族金属、又は C u、G a、I n、Z n、若しくは S n を添加することによって金属機能性を提供することもできる。

10

【0246】

一つの態様では、この縮合触媒は、M g O 及び A l₂ O₃ を組み合わせてヒドロタルサイト物質を形成することによって誘導される。別の好ましい物質は、M g O 及び Z r O₂ の組み合わせ、又は Z n O 及び A l₂ O₃ の組み合わせを含む。これらの物質は各々、銅、又は N i、P d、P t、若しくは前記の組み合わせ等の V I I I B 族金属によって提供される追加的な金属機能性を有することもできる。

【0247】

I I B、V I B、V I I B、V I I I B、I I A、又は I V A 族金属を含む場合、この金属の担持率は、0.10 重量%乃至10 重量%の範囲であり、その間の増加割合は0.10%及び0.05%の重量パーセントであり、1.00%、1.10%、1.15%、2.00%、2.50%、5.00%、及び7.50%等である。第二の金属を含む場合、第二の金属の好ましい原子比は、0.25対1乃至5対1の範囲であり、0.50、1.00、2.50、及び5.00対1等のその間の比を含む。

20

【0248】

縮合反応

生成される具体的な C₄₊ 化合物は種々の因子に応じて異なり、これらに限定されないが、反応物流中の酸素化物の種類、縮合温度、縮合圧力、触媒の反応性、並びに空間速度、G H S V 及び W H S V に影響を与えることから反応物流の流速を含む。好ましくは、反応物流は、所望の炭化水素生成物が生成されるのに適する W H S V で縮合触媒と接触する。W H S V は、反応物流中の酸素化物で、1 時間あたり少なくとも約 0.1 グラムが好ましく、より好ましくは、W H S V は、約 0.1 乃至 40.0 g / g 時間であり、約 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、20、25、30、35 g / g 時間、及びその間の増加分の W H S V を含む。

30

【0249】

一般に、縮合反応は、提案される反応の熱力学が有利である温度にて実施されるべきである。凝縮液相反応では、反応器内圧力は、反応器入り口にて反応物の少なくとも一部を凝縮液相に維持するのに十分なものでなければならない。気相反応では、反応は、酸素化物の蒸気圧が少なくとも約 0.1 気圧（及び好ましくはこれより非常に高い圧力）であって、及び反応の熱力学が有利である温度にて実施するべきである。縮合温度は用いる具体的な酸素化物に応じて異なるが、一般に気相中で発生する反応に対しては約 80℃乃至500℃の範囲であり、より好ましくは、約 125℃乃至約 450℃である。液相反応では、縮合温度は約 80℃乃至500℃であってよく、縮合圧力は、約 0 p s i g 乃至 1200 p s i g であってよい。好ましくは、縮合温度は、約 125℃及び 300℃の間、又は約 125℃及び 250℃の間、又は約 250℃及び 425℃の間である。反応圧力は、好ましくは、少なくとも約 0.1 気圧、又は約 0 及び 1200 p s i g の間、又は約 0 及び 1000 p s i g の間、又は約 0 及び 700 p s i g の間である。

40

【0250】

上記の因子並びにその他の因子を変化させることにより、C₄₊ 化合物の具体的な組成及び収率が一般に改変される結果となる。例えば、反応器系の温度及び／若しくは圧力、又は特定の触媒組成を変化させることにより、C₄₊ 炭化水素ではなく C₄₊ アルコール

50

及び／又はケトンが生成される結果となり得る。この C_4+ 炭化水素生成物は、種々のオレフィン及び種々のサイズのアルカン（典型的には分岐鎖状アルカン）も含む場合がある。用いる縮合触媒に応じて、炭化水素生成物は、芳香族及び環状炭化水素化合物も含む場合がある。この C_4+ 炭化水素生成物は、燃焼機関内でのコーキング若しくは固着物の原因となり得る望ましくない程高レベルのオレフィン、又は望ましくないその他の炭化水素生成物も含む場合がある。そのような場合は、生成された炭化水素分子を任意に水素化することでケトンアルコール及び炭化水素に還元し、同時にアルコール及び不飽和炭化水素をアルカンに還元し、それによってオレフィン、芳香族、又はアルコールのレベルの低いより望ましい炭化水素生成物を形成することができる。

【0251】

仕上げ工程は、一般に、残留カルボニル基又はヒドロキシル基を除去する水素化反応である。その場合、上述の水素化触媒のいずれか1種類を用いることができる。そのような触媒は、以下の金属、Cu、Ni、Fe、Co、Ru、Pd、Rh、Pt、Ir、Os、これらの合金又は組み合わせのいずれか1若しくは2種類以上を含むことができ、単独で、又はAu、Ag、Cr、Zn、Mn、Sn、Cu、Bi、及びこれらの合金等の助触媒と共に、上述の担体上約0.01乃至約20重量%の範囲の種々の担持率で用いることができる。

【0252】

一般に、仕上げ工程は、約80℃乃至250℃の仕上げ温度、及び約100psig乃至2000psigの範囲の仕上げ圧力にて実施される。仕上げ工程は、気相又は液相で実施することができ、インサイチュー発生 H_2 、外部 H_2 、リサイクル H_2 、又はこれらの組み合わせを必要に応じて用いることができる。

【0253】

縮合触媒の活性及び安定性だけでなく、水または望ましくない酸素化物の濃度等のその他の因子も C_4+ 化合物の組成及び収率に影響を与え得る。そのような場合、縮合前に水の一部を除去する脱水工程、又は望ましくない酸素化物を除去する分離ユニットをプロセスに含めることができる。例えば、酸素化物を含有する反応物流から水の一部が除去されるように、相分離器、抽出器、精製器、又は蒸留カラム等の分離器ユニットを縮合工程の前に設置することができる。さらに、分離ユニットを設置することで特定の酸素化物を除去し、特定の炭素範囲内の炭化水素を含有する所望の生成物流の生成を可能とするか、又は、最終生成物としての又はその他のシステム若しくはプロセスでの使用を可能とすることもできる。

【0254】

C_4+ 化合物

本発明を実施することにより、 C_4+ アルカン、 C_4+ アルケン、 C_5+ シクロアルカン、 C_5+ シクロアルケン、アリアル、縮合アリアル、 C_4+ アルコール、 C_4+ ケトン、及びこれらの混合物が生成する結果となる。 C_4+ アルカン及び C_4+ アルケンは、4乃至30個の炭素原子を有し（ C_{4-30} アルカン及び C_{4-30} アルケン）、及び分岐鎖若しくは直鎖のアルカン又はアルケンであってよい。 C_4+ アルカン及び C_4+ アルケンは、それぞれ、 C_{4-9} 、 C_{7-14} 、 C_{12-24} アルカン及びアルケンの画分を含んでいてもよく、 C_{4-9} 画分はガソリンへ、 C_{7-14} 画分はジェット燃料へ、並びに C_{12-24} 画分はディーゼル燃料及びその他の工業用途へと向けられる。種々の C_4+ アルカン及び C_4+ アルケンの例としては、これらに限定されないが、ブタン、ブテン、ペンタン、ペンテン、2-メチルブタン、ヘキサン、ヘキセン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、ヘプタン、ヘプテン、オクタン、オクテン、2,2,4-トリメチルペンタン、2,3-ジメチルヘキサン、2,3,4-トリメチルペンタン、2,3-ジメチルペンタン、ノナン、ノネン、デカン、デセン、ウンデカン、ウンデセン、ドデカン、ドデセン、トリデカン、トリデセン、テトラデカン、テトラデセン、ペンタデカン、ペンタデセン、ヘキサデカン、ヘキサデセン、ヘプチルデカン、ヘプチルデセン、オクチルデカン、オクチルデセン、ノニルデカ

ン、ノニルデセン、エイコサン、エイコセン、ウンエイコサン (uneicosane)、ウンエイコセン (uneicosene)、ドエイコサン (doeicosane)、ドエイコセン (doeicosene)、トリエイコサン (trieicosane)、トリエイコセン (trieicosene)、テトラエイコサン (tetraeicosane)、テトラエイコセン (tetraeicosene)、及びこれらの異性体が挙げられる。

【0255】

C_5 + シクロアルカン及び C_5 + シクロアルケンは、5乃至30個の炭素原子を有し、無置換、一置換、又は多置換であってよい。一置換及び多置換化合物の場合、置換された基は、分岐鎖 C_3 + アルキル、直鎖 C_1 + アルキル、分岐鎖 C_3 + アルキレン、直鎖 C_1 + アルキレン、直鎖 C_2 + アルキレン、フェニル、又はこれらの組み合わせを含むことができる。一つの態様では、置換された基の少なくとも1つが、分岐鎖 $C_3 - 1_2$ アルキル、直鎖 $C_1 - 1_2$ アルキル、分岐鎖 $C_3 - 1_2$ アルキレン、直鎖 $C_1 - 1_2$ アルキレン、直鎖 $C_2 - 1_2$ アルキレン、フェニル、又はこれらの組み合わせを含む。さらに別の態様では、置換された基の少なくとも1つが、分岐鎖 $C_3 - 4$ アルキル、直鎖 $C_1 - 4$ アルキル、分岐鎖 $C_3 - 4$ アルキレン、直鎖 $C_1 - 4$ アルキレン、直鎖 $C_2 - 4$ アルキレン、フェニル、又はこれらの組み合わせを含む。望ましい C_5 + シクロアルカン及び C_5 + シクロアルケンの例としては、これらに限定されないが、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、メチル - シクロペンタン、メチル - シクロペンテン、エチル - シクロペンタン、エチル - シクロペンテン、エチル - シクロヘキサン、エチル - シクロヘキセン、及びこれらの異性体が挙げられる。

10

20

【0256】

アリールは一般に、無置換（フェニル）、一置換、又は多置換の形態の芳香族炭化水素から成る。一置換及び多置換化合物の場合、置換された基は、分岐鎖 C_3 + アルキル、直鎖 C_1 + アルキル、分岐鎖 C_3 + アルキレン、直鎖 C_2 + アルキレン、フェニル、又はこれらの組み合わせを含むことができる。一つの態様では、置換された基の少なくとも1つが、分岐鎖 $C_3 - 1_2$ アルキル、直鎖 $C_1 - 1_2$ アルキル、分岐鎖 $C_3 - 1_2$ アルキレン、直鎖 $C_2 - 1_2$ アルキレン、フェニル、又はこれらの組み合わせを含む。さらに別の態様では、置換された基の少なくとも1つが、分岐鎖 $C_3 - 4$ アルキル、直鎖 $C_1 - 4$ アルキル、分岐鎖 $C_3 - 4$ アルキレン、直鎖 $C_2 - 4$ アルキレン、フェニル、又はこれらの組み合わせを含む。種々のアリールの例としては、これらに限定されないが、ベンゼン、トルエン、キシレン（ジメチルベンゼン）、エチルベンゼン、パラキシレン、メタキシレン、オルトキシレン、 C_9 芳香族が挙げられる。

30

【0257】

縮合アリールは一般に、無置換、一置換、又は多置換の形態の二環式及び多環式芳香族炭化水素から成る。一置換及び多置換化合物の場合、置換された基は、分岐鎖 C_3 + アルキル、直鎖 C_1 + アルキル、分岐鎖 C_3 + アルキレン、直鎖 C_2 + アルキレン、フェニル、又はこれらの組み合わせを含むことができる。別の態様では、置換された基の少なくとも1つが、分岐鎖 $C_3 - 4$ アルキル、直鎖 $C_1 - 4$ アルキル、分岐鎖 $C_3 - 4$ アルキレン、直鎖 $C_2 - 4$ アルキレン、フェニル、又はこれらの組み合わせを含む。種々の縮合アリールの例としては、これらに限定されないが、ナフタレン、アントラセン、テトラヒドロナフタレン、及びデカヒドロナフタレン、インダン、インデン、並びにこれらの異性体が挙げられる。

40

【0258】

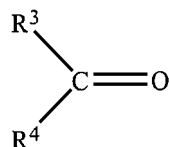
C_4 + アルコールも、環状、分岐鎖状、又は直鎖状であってよく、4乃至30個の炭素原子を有する。一般に、 C_4 + アルコールは、式 $R^1 - OH$ に従う化合物であってよく、ここで、 R^1 は、分岐鎖 C_4 + アルキル、直鎖 C_4 + アルキル、分岐鎖 C_4 + アルキレン、直鎖 C_4 + アルキレン、置換 C_5 + シクロアルカン、無置換 C_5 + シクロアルカン、置換 C_5 + シクロアルケン、無置換 C_5 + シクロアルケン、アリール、フェニル、及びこれらの組み合わせから成る群より選択されるメンバーである。望ましい C_4 + アルコールの

50

例としては、これらに限定されないが、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール、ヘキサデカノール、ヘプチルデカノール、オクチルデカノール、ノニルデカノール、エイコサノール、ウンエイコサノール (uneicosanol)、ドエイコサノール (doeicosanol)、トリエイコサノール (trieicosanol)、テトラエイコサノール (tetraeicosanol)、及びこれらの異性体が挙げられる。

【0259】

C₄ + ケトンも、環状、分岐鎖状、又は直鎖状であってよく、4乃至30個の炭素原子を有する。一般に、C₄ + ケトンは、式



に従う化合物であってよく、ここで、R³ 及び R⁴ は独立して、分岐鎖 C₃ + アルキル、直鎖 C₁ + アルキル、分岐鎖 C₃ + アルキレン、直鎖 C₂ + アルキレン、置換 C₅ + シクロアルカン、無置換 C₅ + シクロアルカン、置換 C₅ + シクロアルケン、無置換 C₅ + シクロアルケン、アリール、フェニル、及びこれらの組み合わせから成る群より選択されるメンバーである。望ましい C₄ + ケトンの例としては、これらに限定されないが、ブタノン、ペンタノン、ヘキサノン、ヘプタノン、オクタノン、ノナノン、デカノン、ウンデカノン、ドデカノン、トリデカノン、テトラデカノン、ペンタデカノン、ヘキサデカノン、ヘプチルデカノン、オクチルデカノン、ノニルデカノン、エイコサノン、ウンエイコサノン (uneicosanone)、ドエイコサノン (doeicosanone)、トリエイコサノン (trieicosanone)、テトラエイコサノン (tetraeicosanone)、及びこれらの異性体が挙げられる。

【0260】

上記のうちのより軽い画分、主に C₄ - C₉ は、分離してガソリンに使用することができる。C₇ - C₁₄ 等の中間画分は分離してジェット燃料とすることができ、一方より重い画分、すなわち C₁₂ - C₂₄ は、分離してディーゼルに使用することができる。最も重い画分は潤滑剤として使用することができ、又は熱分解してさらなるガソリン及び／若しくはディーゼル画分を作製することができる。C₄ + 化合物は、中間体としてであれ最終生成物としてであれ、工業化学物質としても有用であり得る。例えば、アリールであるトルエン、キシレン、エチルベンゼン、パラキシレン、メタキシレン、オルトキシレンは、プラスチック製品及びその他の製品のための化学中間体として有用であり得る。一方、ナフタレン、アントラセン、テトラヒドロナフタレン、及びデカヒドロナフタレン等の C₉ 芳香族及び縮合アリールは、工業プロセスにおける溶媒として有用であり得る。

【0261】

触媒担体

上記の種々の態様において、触媒系は、触媒を供給原料溶液中へ懸濁するのに適した担体を含む。担体は、選択された触媒及び反応条件に対して安定なプラットフォームを提供するものであるべきである。担体は、選択された反応条件において安定であって所望のレベルで機能し、特に供給原料水溶液中で安定であるいかなる形態を取ることもし得る。そのような担体としては、これらに限定されないが、カーボン、シリカ、シリカ-アルミナ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、セリア、バナジウム、窒化物、窒化ホウ素、ヘテロポリ酸、ヒドロキシアパタイト、酸化亜鉛、クロミア、及びこれらの混合物が挙げられる。ゼオライト、カーボンナノチューブ、又はカーボンフラーレン等のナノ多孔性担体も用いることができる。

【0262】

一つの特に好ましい触媒担体は、カーボン、特に比較的高表面積 (グラムあたり 100

10

20

30

40

50

平方メートル超)のカーボン担体である。そのようなカーボンとしては、活性炭(顆粒状、粉末状、又はペレット状)、活性炭の布、フェルト、若しくは繊維、カーボンナノチューブ若しくはナノホーン、カーボンフラーレン、高表面積カーボンハニカム、カーボンフォーム(網目状カーボンフォーム)、及びカーボンブロックが挙げられる。このようなカーボンは、ピート、木材、褐炭、石炭、ヤシ殻、オリーブの種(*olive pits*)、及び油系カーボン(*oil based carbon*)の化学的な又は蒸気による活性化によって作製することができる。別の好ましい担体は、ヤシから作製された顆粒状活性炭である。一つの態様では、APR及び脱酸素化触媒系はカーボン上のPtから成り、Ptはさらに、Ni、Ru、Cu、Fe、Rh、Re、これらの合金及び組み合わせと合金化又は添加混合される。

10

【0263】

別の好ましい触媒担体はジルコニアである。ジルコニアは、ゾルゲルプロセス又はその他のいずれかの方法により、ジルコニウム塩からの水酸化ジルコニウムの析出によって作製することができる。ジルコニアは、400℃を超える温度での前駆体物質の焼成によって得られる結晶の形態で存在することが好ましく、正方晶系及び単斜晶系の両方の結晶相を含むことができる。修飾剤を添加して、ジルコニアの構造特性又は触媒特性を改善することができる。そのような修飾剤としては、これらに限定されないが、サルフェート、タングステート、ホスフェート、チタニア、シリカ、及びIIIB族金属、特にCe、La、又はYの酸化物が挙げられる。一つの態様では、APR及び脱酸素化触媒は、主に正方晶相であるシリカ修飾ジルコニア上のPtから成り、Ptはさらに、Ni、Ru、Cu、Fe、Rh、Re、これらの合金及び組み合わせと合金化又は添加混合されている。

20

【0264】

さらに別の好ましい触媒担体はチタニアである。チタニアは、ゾルゲルプロセス又はその他のいずれかの方法により、チタン塩からの析出によって作製することができる。チタニアは結晶の形態で存在することが好ましく、アナターゼ及びルチルの両方の結晶相を含むことができる。修飾剤を添加して、チタニアの構造特性又は触媒特性を改善することができる。そのような修飾剤としては、これらに限定されないが、サルフェート、シリカ、及びIIIB族金属、特にCe、La、又はYの酸化物が挙げられる。一つの態様では、APR及び酸素化物形成触媒系は、主にルチル相であるチタニア上のRuから成り、Ruはさらに、Ge、Bi、B、Ni、Sn、Cu、Fe、Re、Rh、Pt、これらの合金及び組み合わせと合金化又は添加混合されている。

30

【0265】

別の好ましい触媒担体はシリカである。シリカは任意にアルミナと組み合わせてシリカ-アルミナ物質を形成することができる。一つの態様では、APR触媒系は、シリカ-アルミナ又はシリカ上のPtであり、Ptはさらに、Ni、Ru、Cu、Fe、Rh、Re、これらの合金及び組み合わせと合金化又は添加混合されている。別の態様では、APR触媒系は、シリカ-アルミナ又はシリカ上のNiであり、ニッケルはさらに、Sn、Ge、Bi、Bu、Cu、Re、Ru、Fe、これらの合金及び組み合わせと合金化又は添加混合されている。

【0266】

担体も、処理又は修飾によってその特性を高めることができる。例えば、担体を表面修飾等によって処理し、水素及びヒドロキシル等の表面部分を修飾することができる。表面水素及びヒドロキシル基は、触媒効率に影響を与える局所的なpHの変化を引き起こし得る。担体は、例えばサルフェート、ホスフェート、タングステート、シラン、ランタニド、アルカリ化合物、又はアルカリ土類化合物で処理することによって修飾することもできる。カーボン担体については、カーボンを蒸気、酸素(空気からの)、無機酸、又は過酸化水素で前処理することにより、より多くの表面酸素部位を得ることができる。好ましい前処理は、酸素又は過酸化水素のいずれかを用いるものである。前処理されたカーボンは、IVB族及びVB族の酸化物の添加によって修飾することもできる。Ti、V、Zr、及びこれらの混合物の酸化物を用いることが好ましい。

40

50

【0267】

単独であれ互いに混合されたものであれ、触媒系は、当業者に公知の従来の方法を用いて作製することができる。そのような方法としては、初期湿潤 (incipient wetting)、蒸発含浸 (evaporative impregnation)、化学蒸着、捨て塗り (wash-coating)、及びマグネトロンスパッタリング法等が挙げられる。触媒の作製に選択される方法は、本発明の機能に対して特に重要ではないが、ただし、全体の表面積、多孔率等の検討に応じて異なる触媒は異なる結果をもたらすことになる。

【0268】

補充用物質

反応を促進するために、又は反応を所望する反応生成物の生成へ導くために、プロセスの種々の段階で補充用物質及び組成物（「補充物」）を供給原料溶液へ添加することができる。補充物としては、これらに限定されないが、酸、塩、及び追加の水素又は供給原料を挙げることができる。そのような補充物は、適切な触媒との接触の前若しくはこれに続いて供給原料流へ直接添加してもよく、又は該当する反応に対しては反応床へ直接添加してもよい。

【0269】

一つの態様では、補充物は、酸素化物の形成のための追加の酸素化炭化水素を提供するための追加の供給原料溶液を含むことができる。供給原料は、糖アルコール、グルコース、ポリオール、グリセロール、又はサッカライドのいずれか1若しくは2種類以上を含む上記で挙げた酸素化炭化水素のいずれか1若しくは2種類以上を含有することができる。例えば、補充用物質はグリセロールを含有することができる。本態様では、粗グリセロールを用いて反応を開始させて水素を生成し、それによって粗グリセロールからの混入物による脱酸素化触媒の汚染を避けることができる。次に、元の供給原料溶液を脱酸素化触媒と接触させる前又はこれと同時に精製グリセロールを供給原料溶液へ添加して、処理に利用可能な酸素化炭化水素を増加させる。APR触媒及び脱酸素化触媒の特性に応じて、粗グリセロールを補充物として作用させる逆の手順を使用することも可能であると考えられる。

【0270】

別の態様では、補充物は縮合反応のための追加の酸素化物を含むことができる。この酸素化物は、上記で挙げた1若しくは2種類以上の酸素化物を含むことができる。例えば、補充用物質はプロピルアルコールを含むことができる。本態様では、プロピルアルコールはグリセロール供給原料から平行する系内で生成させ、次に、 $C_6 - 12$ 炭化水素の組み合わせを含む生成物を生成させるのに最も効果的である反応物流を提供するために、ソルビトール供給原料の処理によって生成した酸素化物と組み合わせることができる。

【0271】

さらに別の態様では、補充用物質は、生成プロセス中で完全に反応しなかったリサイクル酸素化物及び／又は酸素化炭化水素を含むことができる。酸素化物及び酸素化炭化水素は、上記で挙げた酸素化物及び酸素化炭化水素のいずれか1若しくは2種類以上を含むことができる。

【0272】

さらに別の態様では、補充用物質は、プロセスに添加される酸及び塩を含むことができる。酸性化合物を添加することにより、所望の酸素化物、及び最終的には $C_4 +$ 化合物に対する選択性を高めることができる。水溶性の酸としては、これらに限定されないが、硝酸、リン酸、硫酸、塩化物の塩、及びこれらの混合物を挙げることができる。任意の酸性修飾剤を用いる場合、水性供給流のpHを約pH1.0及び約pH4.0の間の値まで低下させるのに十分な量で存在することが好ましい。酸素化物の形成中にこの方法で供給流のpHを低下させることにより、さらなる縮合のためのジオール、ポリオール、ケトン、又はアルコールの割合を高めることができる。

【0273】

反応器系

本明細書で述べる反応は、設計、サイズ、形状、流速等に限定されず、連続流、バッチ、セミバッチ、又はマルチシステム反応器を含む適切な設計のいかなる反応器中でも実施することができる。反応器系には、流動触媒床系、揺動床系、固定床系、移動床系、又は上記の組み合わせも用いることができる。本発明は、定常平衡状態で連続流系を用いて実施されることが好ましい。

【0274】

連続流系では、反応器系は、供給原料水溶液を受けて水素を生成するよう適合された改質床、その水素及び供給原料溶液の一部から酸素化物を生成するよう適合された脱酸素化床、並びに酸素化物から C_4+ 化合物を生成するための縮合床を少なくとも含む。改質床は、気相又は液相の供給原料水溶液を A P R 触媒と接触させて反応物流中に水素を提供するよう構成される。脱酸素化床は、その反応物流を受け、脱酸素化触媒と接触させて所望の酸素化物を生成するよう構成される。縮合床は、その反応物流を受け、縮合触媒と接触させて所望の C_4+ 化合物を生成するよう構成される。A P R 水素の生成工程を含まない系では、改質床を取り除くことができる。水素又は酸素化物の生成工程を含まない系では、改質床及び脱酸素化床を取り除くことができる。A P R 触媒、脱酸素化触媒、及び縮合触媒は原子的に同一であってもよいことから、これらの触媒は同一の床として存在することができる。水素化又は水素化分解工程を有する系では、脱酸素化及び／又は改質床の前に追加の反応床を含むことができる。仕上げ工程を有する系では、縮合床の後に仕上げプロセスを実施するための追加の反応床を含むことができる。

【0275】

水素及び酸素化物の両方を生成する系では、縮合床は、改質床と共に同一の反応容器内に位置してもよく、又は改質床を有する第一の反応容器と連結された第二の反応容器内に位置してもよい。縮合床は、改質床若しくは脱酸素化床と共に同一の反応容器内にあってもよく、又は脱酸素化床を有する反応容器と連結された別の反応容器内にあってもよい。各反応容器は、生成物流を反応容器から取り出すように適合された出口を有することが好ましい。水素化工程又は水素化分解工程を含む系では、水素化又は水素化分解反応床は、改質床若しくは脱酸素化床と共に同一の反応容器内にあってもよく、又は改質床及び／若しくは脱酸素化床を有する反応容器と連結された別の反応容器内にあってもよい。仕上げ工程を有する系では、仕上げ反応床は、縮合床と共に同一の反応容器内にあってもよく、又は縮合床を有する反応容器と連結された別の反応容器内にあってもよい。

【0276】

反応器系は、反応物流の一部を除去して所望の反応生成物へ反応をさらに進める若しくは誘導することを可能にするための、及びその系の他の部分での使用のために反応副生物の回収及びリサイクルを可能にするための追加の出口を含むこともできる。反応器系は、補充用物質を導入して所望の反応生成物へ反応をさらに進める若しくは誘導することを可能にするための、及び改質プロセスでの使用のための反応副生物のリサイクルを可能にするための追加の入り口を含むこともできる。例えば、この系は、A P R 触媒上で過剰の水素を生成し、この過剰水素の一部を除去してプロセスの下流へ再導入し、これが縮合触媒上での酸素化物の反応又は所望の C_4+ 化合物へ到達するための縮合生成物の仕上げへ補充されるよう設計することができる。別の選択肢として、この系は、A P R 触媒上で過剰の水素を生成し、この過剰水素の一部を除去し、これが供給原料の前処理プロセス及び水素化若しくは水素化分解反応等のその他の上流プロセスに用いられるよう設計することができる。

【0277】

反応器系は、反応物流を、異なる反応スキームで有用であり得る異なる成分に、又は単に所望の反応を促進するために異なる成分に分離することが可能となる要素も含むことができる。例えば、相分離器、抽出器、精製器、又は蒸留カラム等の分離器ユニットを縮合工程の前に設置して、縮合反応を炭化水素の生成が有利となるように進行させる目的で反応物流から水を除去することができる。さらに、分離ユニットを設置することで特定の酸

素化物を除去し、特定の炭素範囲内の炭化水素を含有する所望の生成物流の生成を可能とするか、又は、最終生成物としての使用又はその他のシステム若しくはプロセスでの使用を可能とすることもできる。

【0278】

一つの態様では、反応系は、供給原料水溶液の液流方向が、インサイチュー発生 H_2 との最大の相互作用が確実に確立されるように構成される。反応器は、反応物流が重力平面に対して水平、垂直、又は対角線的に流れて系の効率が最大化されるように設計することができる。反応物流が重力平面に対して垂直又は対角線的に流れる系においては、この反応物流は、重力に対抗した(上昇流系)、重力に従った(下降流系)、又はこの両方を組み合わせた流れとすることができる。一つの好ましい態様では、APR及び／又は脱酸素化反応容器は、上昇流系として設計され、一方縮合反応容器は、下降流系として設計される。この態様では、供給原料溶液はまずAPR触媒を含有する改質床と接触してインサイチュー発生 H_2 を生成する。反応器の構成により、APRは H_2 次に、特定の条件下にて、供給原料溶液と同じかそれを超える流速で脱酸素化触媒を含有する第二の反応床を透過し、供給原料溶液と H_2 及び脱酸素化触媒との相互作用を最大化することができる。得られた反応物流は次に、下降流構成の縮合反応器へ供給されて処理される。

【0279】

APR触媒及び脱酸素化触媒が単一のチャンバー内に存在する場合、APR触媒及び脱酸素化触媒を重ね合わせた構成で配置して、供給原料溶液をまずAPR触媒に接触させ、次に所望の反応生成物に応じて1つの脱酸素化触媒若しくは一連の脱酸素化触媒に接触させるようにすることができる。APR触媒及び1若しくは複数の脱酸素化触媒に対する反応床は、用いられる特定の流動機構に応じて並列に配置することもできる。いずれの場合でも、供給原料溶液は、1若しくは2個以上の入り口を通して反応容器内へ導入し、次に触媒を通るように誘導して処理することができる。別の態様では、供給原料溶液は、APR触媒を通るように誘導されてAPRH₂が生成され、次にAPRH₂及び残りの供給原料溶液の両方が1若しくは複数の脱酸素化触媒を通るように誘導されて所望の酸素化物が生成される。平行の構成では、供給原料溶液を分離し、供給原料溶液の第一の部分を改質床へと誘導してそこでAPRH₂を生成させ、第二の部分を脱酸素化床へと誘導し、このin-situ発生APRH₂を用いて所望の酸素化物を生成させることができる。別の選択肢として、反応器は、2つの別の供給原料溶液の使用に適合するように構成することができ、第一の供給原料溶液がAPR反応容器へ誘導され、第二の供給原料溶液が脱酸素化反応容器へ誘導される。連続の構成(sequential configuration)では、供給原料溶液がAPR反応容器を通して脱酸素化反応容器へと流れるように反応器を設計することができる。APR／脱酸素化触媒を組み合わせる態様では、APRH₂及び酸素化物の生成は同時に発生する。これらの系のいずれの場合でも、APRH₂がインサイチューで生成されるためにポンプ機構(pumping mechanism)によって圧力が提供され、これによっても供給原料溶液が反応器チャンバーを通過するように誘導される。

【0280】

図6は、本発明の実施に有用である一つの考えられる反応器系を示すプロセス図である。酸素化炭化水素供給流1(水含有又は水非含有)が、2においてリサイクル水及びリサイクル酸素化物の流れと混合され、供給原料水溶液3を提供する。供給原料溶液3は次に、前処理工程4にて水素化され、所望の酸素化物へより容易に転化される供給原料溶液5を提供する。水素化工程のための H_2 は、外部源22から、又は以下の工程13乃至21に示すようにこの系からリサイクルされる水素から誘導することができる。供給原料溶液5は、APR触媒及び脱酸素化触媒を含む反応容器8で反応し、水、 H_2 、二酸化炭素、炭化水素、及び酸素化物を含む生成物流7を生成する。生成物流7中の水は、次に8で除去されて酸素化物、水素、二酸化炭素、及び炭化水素を含む生成物流10を提供する。脱水工程8からの水は、次に9及び15にてリサイクルされて2における酸素化炭化水素の流れと混合される。生成物流10は次に、反応容器11を通されるが、それは縮合触媒を

有していて、 C_4+ 化合物、水、 H_2 、及び二酸化炭素を含む生成物流12を生成する。生成物流12は次に、三相分離器13を通され、 C_4+ 化合物及び水15を含む炭化水素生成物流14から非凝縮性気体 (non-condensable gases) 16 (すなわち、水素、二酸化炭素、メタン、エタン、及びプロパン) を分離する。分離器からの水15は、リサイクルするか、又は系から排出することができる。非凝縮性気体流16は、分離ユニット17を通すことで、精製 H_2 流19、並びに二酸化炭素、メタン、エタン、プロパン、及びある程度の水素を含むラフィネート流18を提供することができる。精製 H_2 19は次に、20において系から排出するか、又はリサイクルコンプレッサー21を通してリサイクル水素流23を提供することができる。

【0281】

別の好ましい反応器系では、図7に示すように、所望の供給原料溶液を C_4+ 化合物へ転化するための第一の反応器系が提供される。供給原料溶液はタンク1に貯蔵され、次に供給ライン2を通してチャージポンプ3へ送られる。チャージポンプ3は供給原料溶液の圧力を、例えば600psiといった所望の反応圧力へと上昇させ、次にこの溶液を、供給物を所望の入り口温度へと加熱する予備電気ヒーター5へ向けてライン4を通して排出する。この加熱された溶液6は、次に、実質的に管内管 (tube-within-tube) の構成 (管8内に管7) を有する反応器の処理側 (process side) へ送られる。反応器の圧力、及び複数のステージが運転される温度に応じて、反応管7を通して流れる反応物流は、一般に全体を通して実質的に液相に維持されるが、末端部分7bの縮合の熱によって気化し、ライン15を通して反応器の出口端部から排出される生成物のほとんどが気体であるということもあり得る。

【0282】

反応管7のステージ及びステージ領域は、APR/脱酸素化触媒 (組み合わされた) 及び縮合触媒を含み、各々は連続する触媒床に充填される (すなわち、一つの上に別のものが載る形)。この例では、反応管7は、APR/脱酸素化触媒を反応管7の近傍部分7aに、縮合触媒を末端部分7bに有する。この触媒系は、ステンレス鋼フリット上に設置された小メッシュステンレス鋼球 (small mesh stainless steel spheres) により底部で支持されている。ステンレス鋼球は触媒床の最上部にも設置されている。リサイクル又は再生のための使用済み触媒の分離を容易にするために、触媒床は、グラスウール等の多孔性物質によって分離される。反応器は、連続的な流れを可能にするために管を導管で接続した状態で、別々の管へ物理的に分離することも可能である。そのような配置にすることでより優れた熱管理が可能となり、それによって複数の反応器ステージにおける反応の要求事項に従って温度を最適化することが可能となり得る。

【0283】

APR反応は、通常は吸熱性であり、一方縮合反応は、通常は発熱性が高い。反応器系は、縮合反応で発生した熱がAPR及び脱酸素化反応の加熱に使用されることが可能であることが好ましい。これらの両反応を一緒に実施することの利点は、発熱性である縮合反応から吸熱性である改質/脱酸素化反応へ熱が直ちに移動されることである。

【0284】

プロセス管7は、末端部分7bから近傍部分7aへ熱が移動されるように構成された熱伝導性物質から形成されることが好ましい。さらに、プロセス管は、プロセス管7と外管8との間の環状の空間を流れる熱オイル又は熱空気で加熱することができる。熱空気は、送風機10からの環境空気を電気ヒーター12で加熱することによって作り出し、ライン13を通して反応器へ送ることができる。熱オイルも使用することができ、ヒーター及びポンプ (図示せず) から作り出して、やはりライン13を通して反応器へ送ることができる。この系の流れの構成は、管8内の熱空気 (又はオイル) が管7内のプロセス流体に対して向流として流れるというものである。従って、反応管7は、底部が最上部よりも高温であることが好ましい。

【0285】

別の選択肢として、プロセス管 7 は、A P R 及び脱酸素化反応、並びに縮合反応に対して別々に反応条件を最適化することが容易となるように、2 つの別々の管又は領域に分離することができる。例えば、この方法により、使用済み触媒の再生のための分離を容易とすることができる。縦型反応器の 2 つの領域に分かれた第二のステージでは、下部領域における縮合によって発生した熱を対流によって上部領域へ移動させて改質反応に使用することができる。第二の領域は、上部側端部において改質触媒が多く下部側端部において縮合触媒が多いという形の、混合した改質及び縮合触媒の連続した又は段階的な勾配が得られるように構成することもできる。

【0286】

反応管 7 からの排出物 15 は、気体生成物（水素、CO、CO₂ 等）、並びに水性及び有機液体生成物を含む。この排出物は、環境温度まで冷却管 16 内の水冷管を用いて冷却される。冷却管 16 からの排出物 17 は、次に三相分離器に送られて、生成物相：非凝縮性気体 18（上部相）、低密度有機液相 19（中間相）、及び高密度水性液相 20（下部相）、に分離される。系の圧力は、ライン 21 を通して非凝縮性気体の流れを制御することによって維持される。液体のレベルは、ライン 23 を通して水相成分の流れを制御することによって維持される。次に、水相の最上部からライン 22 を通して有機液相がすくい取られる。

【0287】

水相 20 は、ライン 23 を通して引き抜かれる。水相 20 が著しいレベルの残留酸素化物（すなわち、不完全改質による生成物）を含む場合は、水相 20 をライン 23 を通して供給源 6 へと還流させることができ、そこで、反応器へと戻される供給原料として用いられる。この方法により、中間プロセスの炭素含有量及びエネルギー価が回復される。

【0288】

中間相 19 は C₅ + 化合物を含む。通常は、この相は主に C₄ 乃至 C₃₀ の範囲の炭化水素及びモノ酸素化物を含む。主に C₄ - C₉ であるより軽い画分は、分離してガソリンに使用することができる。中間画分、すなわち C₇ - C₁₄ は、分離してジェット燃料とすることができる。より重い画分、すなわち C₁₂ - C₂₄ は、分離してディーゼルに使用することができる。最も重い画分は潤滑剤として使用することができ、又は熱分解してさらなるガソリン及び／若しくはディーゼル画分を作製することができる。上記の各々は、工業化学用途に用いることもできる。

【0289】

気相 18 は、水素、並びに一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、及び／又はヘキサンガス等のその他の A P R 反応生成物を含む。この気体の一部はライン 22 を通して系からパージし、軽炭化水素及び CO₂ の系内への蓄積を防ぐ。これらの気体は、反応器系へ熱を供給する目的のための燃料源として用いることもできる。スケールアップした生産に関しては、始動の後に反応器系のプロセス管理を行うことができ、そして反応を定常平衡状態で進行させることができるであろう。

【0290】

以下の実施例は、単に本発明のより完全な開示を提供するために含まれるものである。従って、以下の実施例は本発明の本質を示す役割を有するものであるが、ここで開示し請求される本発明の範囲をいかなる形であっても限定するものではない。

【実施例】

【0291】

典型的な反応器系

実施例 1

図 8 は、本発明の実施に有用である一つの反応器系を示すプロセス図である。供給原料タンク 1 は、供給原料溶液を保持するための容器として作用する。供給原料溶液は、供給原料タンク 1 から送り出され、ライン 2 を通してポンプ 3 へ供給され、そこで、次に排出ライン 4 を通して予備ヒーター 5 へ送られる。予備ヒーター 5 は、電気抵抗ヒーターによって加熱される熱交換器であってよく、又は本技術分野で公知のその他のいかなる熱交換

器であってもよい。予備加熱された供給物は、次にライン6を通され、場合によっては、ライン8を通して反応器9へ入る前に水素7と混合される。図11に考えられる反応器9の一つの図を示し、以下の実施例4でより十分な説明を行う。

【0292】

反応器9の壁部の温度は、ブロックヒーター10a、10b、10c、及び10dで維持され、この場合は電気抵抗ヒーターである。反応器9から出ると、反応生成物は反応器出口ライン11に入り、反応器の生成物冷却器 (product cooler) 12にて環境温度付近まで冷却され、潜在的な三相生成物流が得られる。反応器の生成物冷却器12から、反応生成物はライン13を通して、必要に応じて反応器出口における圧力を制御するために用いられる圧力調整バルブ14へと進む。

10

【0293】

バルブ14の後、生成物はライン15を通して相分離器16へ入り、ここで3つの別々の相：(1)主に水素、二酸化炭素、メタン、エタン、及びプロパンを含む非凝縮性気体成分17；(2)炭化水素、並びにC₃-C₃₀アルコール、ケトン、及びカルボン酸の両方を含む有機液体画分18；並びに(3)主として水、並びにエタノール、イソプロパノール、アセトン、プロパノール、及び酢酸等の水溶性酸素化合物を含む水性層19、へ分離される。非凝縮性気体画分17は、気体生成物ライン20を通して減圧バルブ21へ送ることができる。分離器16の圧力は、減圧バルブ21によって維持される。別の運転モードでは、分離器16は、バルブ14を開けるか除去することによって反応器出口とほぼ同じ圧力に維持することができる。そして、この別の運転モードでは、反応器出口の圧力は、減圧バルブ21の操作によって制御される。気体の流速及び組成は、ライン22を通して系から排出されたところで測定される。

20

【0294】

有機液体画分18は、ライン23を通して分離器から排出され、その後有機液抜きバルブ (organic draw-off valve) 24へ入る。分離器内の有機相のレベルは、バルブ24の調整によって制御される。有機画分の流速及び組成は、有機画分がライン25を通して系から排出された後に測定される。水性液体画分19は、ライン26を通して分離器から排出され、その後分離器底部の液抜きバルブ27へ入る。分離器内の水相のレベルは、バルブ27の調整によって制御される。

【0295】

30

水性画分の流速及び組成は、水性画分がライン28を通して系から排出された後に測定することができる。別の運転モードでは、有機液体画分18及び水性液体画分19の両方が分離器底部の液抜きバルブ27及びライン28を通して系から排出され、その後デカンターで分離されて各相の組成及び流速が測定される。

【0296】

いずれの場合においても、これらの別の運転モードは、検討対象である触媒プロセスに影響を与えない。これらの別の運転モードは、気相17、有機液相18、及び水相19の相対的な流速に応じて、プロセスの最適な管理を達成するために賢明であると見なされる場合に使用することができる。

【0297】

40

特に断りのない限り、反応器へ触媒を充填する前に還元が完全に行われたかどうかに関わらず、反応器への供給流を開始する前に、水素流中400℃にて触媒の還元を行った。

【0298】

実施例2

図9は、本発明の実施に有用である別の反応器系を示すプロセス図である。この反応器構成は、2個の別々の反応器を含み、両反応器を直列連結で運転することも、又は第一の反応器のみを運転することも可能である。さらに、この構成では、第二の反応器の触媒をラインからはずし、インサイチューで再生させることが可能である。再生後、第一の反応器の運転に影響を与えることなく、第二の反応器を運転状態に戻すことができる。

【0299】

50

この反応器は、反応器の生成物冷却器 12 からの反応生成物をライン 14 を通して第二の反応器へ送るか、又はライン 44 を通すことによって第二の反応器をバイパスするように送ることができること以外は、実施例 1 の反応器と類似している。第二の反応器を使用する場合、流れはライン 14 から圧力調整バルブ 15 へと進む。圧力調整バルブ 15 を用いて、第一の反応器の出口における圧力を制御することができる。流れは、圧力調整バルブ 15 から、第二の反応器の入り口遮断バルブ 17 及びライン 18 へと進む。ライン 18 からは、流れは、ライン 19 及び第二の反応器の予備ヒーター 20 へと続く。例示した態様では、予備ヒーター 20 は、電気抵抗ヒーターによって加熱される熱交換器である。

【0300】

予備加熱された供給物は、続いてライン 19 を通って第二の反応器 22 へと送られ、これは実施例 4 にてさらに十分に説明する。反応器 22 の壁部の温度は、ブロックヒーター 23a、23b、23c、及び 23d で維持され、この場合は電気抵抗ヒーターである。反応器から出ると、反応生成物は第二の反応器の出口ライン 24 に入り、続いて第二の反応器の生成物冷却器 25 にて冷却される。プロセス流は、第二の反応器の生成物冷却器 25 から、ライン 26 及び 27 を通して第二の反応器の出口遮断バルブ 28 へと送り、ライン 29、続いて 30 へ、そして生成物分離器 31 へと送ることができる。

【0301】

第二の反応器の運転が所望される場合、バルブ 17 及びバルブ 28 を開き、一方第二の反応器のバイパスバルブ 45 は閉じて流れが第二の反応器をバイパスしないようにする。第一の反応器のみの運転が所望される場合、又は第二の反応器が再生中である場合は、バルブ 17 及びバルブ 28 を閉じる一方、バルブ 45 は開く。第二の反応器がバイパスされる場合、第一の反応器の生成物は、ライン 13 から直接ライン 44 へ、バイパスバルブ 45 を通ってライン 46 そしてライン 30 へと流れ込む。いずれの場合でも、第二の反応器が運転状態であってもバイパスされていても、流れはライン 30 から生成物分離器へと進むことになる。

【0302】

相分離器 31 では、上記の実施例 1 で説明したように、反応生成物は気体画分 32、有機画分 33、及び水性画分 34 に分離される。気体画分 32 は、気体生成物ライン 35 を通って減圧バルブ 36 へと送られる。分離器 31 の圧力は、減圧バルブ 36 によって維持される。第二の反応器 22 が運転状態である場合、第二の反応器 22 の出口における圧力が、減圧バルブ 36 の操作によって制御される。第二の反応器 22 がバイパスされる場合は、第一の反応器 9 の出口における圧力が、減圧バルブ 36 の操作によって制御される。

【0303】

気体の流速及び組成は、ライン 37 を通して系から排出された時点で測定される。有機液体画分 33 は、ライン 38 を通して分離器から排出され、その後有機液抜きバルブ 39 へ入る。分離器内の有機相のレベルは、バルブ 39 の調整によって制御される。有機画分の流速及び組成は、有機画分がライン 40 を通して系から排出された後に測定される。水性液体画分 34 は、ライン 41 を通して分離器から排出され、その後分離器底部の液抜きバルブ 42 へ入る。分離器内の水相のレベルは、バルブ 42 の調整によって制御される。水性画分の流速及び組成は、水性画分がライン 43 を通して系から排出された後に測定される。別の運転モードでは、有機液体画分 33 及び水性液体画分 34 の両方が分離器底部の液抜きバルブ 42 及びライン 43 を通して系から排出され、その後デカンターで分離されて各相の組成及び流速が測定される。いずれの場合においても、これらの別の運転モードは、検討対象である触媒プロセスに影響を与えない。これらの別の運転モードは、気相 35、有機液相 33、及び水相 34 の相対的な流速に応じて、プロセスの最適な管理を達成するために賢明であると見なされる場合に使用することができる。

【0304】

実施例 3

図 10 は、本発明の実施に有用である複式供給ポンプ反応器系 (dual feed pump reactor system) を示すプロセス図である。複式供給ポンプ系

10

20

30

40

50

は、供給成分の所望する混合物が単一の液相で存在しない場合に用いられる。例えば、50重量%の2-ペンタノールと50重量%の水との混合物が所望する供給物である場合は2個の供給ポンプが用いられ、一方が2-ペンタノールを送るためのものでありもう一方が水を送るためのものである。類似の系は、新しい供給原料及び反応器系自体の排出流由来の酸素化炭化水素供給原料等、2種類の別々の供給源由来の供給原料の混合にも用いることができる。

【0305】

第一の供給原料タンク1は、第一の供給原料溶液のための容器として作用し、一方第二の供給原料タンク40は、第二の供給原料溶液のための容器として作用する。第一の供給物は、第一の供給原料タンク1から第一の供給ライン2を通して第一の供給ポンプ3へ送られる。第一の供給物は、次に第一の供給ポンプの排出ライン4を通して混合供給ライン44へ送られる。第二の供給物は、第二の供給原料タンク40から第二の供給ライン41を通して第二の供給ポンプ42へ送られる。第二の供給物は、次に第二の供給ポンプの排出ライン43を通して混合供給ライン44へ送られる。混合された供給物は、混合供給ライン44から予備ヒーター5へ送られる。その他の要素は、水相19を供給原料タンク40へリサイクルしてさらに処理するか又は他のプロセスで用いることができること以外は、すべて実施例1の記述の通りである。

【0306】

実施例4

図11は、実施例1、2、及び3で述べた反応器系で用いることができる一つの種類の反応器の概略図である。反応管1は316ステンレス鋼から構成され、実験に応じて内径8.5mm又は内径21.2mmである。入り口ライン2は、供給原料、又は酸素化物等の中間体生成物を反応器へ投入することができるように提供される。出口ライン3は、反応器から生成物を取り出すために提供される。入り口フリット4はステンレス鋼から構成され、予備加熱媒体及び触媒の床が所定の位置に確保されるように作用する。予備加熱媒体5はステンレス鋼ビーズから構成され、供給物が触媒7へ入る際に所望の温度であるように反応器壁部から熱を移動させる領域として作用する。予備加熱媒体5と触媒7との間にステンレス鋼スクリーンを配置してこれらの物質が混合しないようにすることができる。触媒7は、第二のステンレス鋼フリット8によって所定の位置に支持することができる。

【0307】

場合によってはサーモウェル9を配置して、触媒7及び予備加熱領域5内の温度を測定可能とすることができる。反応器入り口における温度の制御は、ライン2を通して供給物が反応器へ入る前に外部予備ヒーターを用いることで達成され、及び予備加熱媒体で発生する熱移動の制御によってさらに調整することができる。所望の温度プロファイルを得るのに予備加熱媒体が必要ではない場合もある。反応器壁部温度の制御は、反応器の外壁と接触する外部ヒーターを用いることで達成される。独立して制御される加熱領域を用いて、反応器壁部の温度を所望するように制御することができる。

【0308】

実施例5 - 分析技術

以下で述べる実施例からの生成物流を次のようにして分析した。有機液相を回収し、質量分析検出又は水素炎イオン化検出によるガスクロマトグラフィを用いて分析した。成分分離は、結合100%ジメチルポリシロキサン固定相を有するカラムを用いて行った。個々の成分の相対濃度は、ピーク積分及び全クロマトグラムとピーク面積の合計による割り算によって算出した。化合物は、標準保持時間に対する比較及び／又は蓄積された質量スペクトルデータベースに対する質量スペクトルの比較によって同定した。気相組成は、熱伝導性検出器によるガスクロマトグラフィで、他の気相成分に対しては水素炎イオン化又は質量分析検出器によって測定した。水性画分は、その画分の有機成分の誘導体化有り及び無しのガスクロマトグラフィにより、水素炎イオン化検出器を用いて分析した。生成物の収率は、各生成物画分中に存在する供給炭素によって表す。重量毎時空間速度（WHS

V) は、1 時間あたり単位重量の触媒に対して系に導入される供給物の重量と定義し、供給物中に存在する水は除外して、酸素化炭化水素供給物の重量のみに基づくものとした。

【0309】

酸素化物の作製

実施例 6 - 水素化触媒

水素化触媒は、溶解した硝酸ルテニウムニトロシルの水溶液を、ルテニウム 2.5% を目標担持率としてカーボン触媒担体 (U U Carbon, Calgon、60 メッシュスクリーンを通した後、120 メッシュスクリーン上に残ったものに限定された粒子サイズ) に添加することによって調製した。細孔容量に対して過剰の水を添加し、触媒が易流動性となるまで減圧蒸発させた。次に、触媒を真空オーブンにて 100℃ で一晩乾燥した。

10

【0310】

実施例 7 - A P R / 脱酸素化触媒

A P R 及び脱酸素化の混合触媒は、六塩化白金酸及び過レンニウム酸を水に溶解し、次にこの混合物を、初期湿潤法を用い、引き続いて行う金属前駆体の分解後の触媒に対する白金の担持率 1.8% 及びレンニウムの担持率 6.3% を目標として、単斜晶系ジルコニア触媒担体 (Norpro Saint-Gobain、製品コード S Z 3 1 1 6 4、18 メッシュスクリーンを通した後、60 メッシュスクリーン上に残った粒子サイズに限定) に添加することによって調製した。この調製物を真空オーブン中にて一晩乾燥し、続いて空気流中 400℃ にて焼成した。

20

【0311】

実施例 8 - スクロースの酸素化物への転化

実施例 6 及び 7 で述べた触媒系を、実施例 1 で述べた反応器系を用いたスクロースの酸素化物を含む中間体生成物への転化について検討した。この研究は、実施例 4 に示した 21.2 mm 内径のステンレス鋼管反応器を用いて実施し、分析は実施例 5 で述べたようにして完了した。

【0312】

実施例 6 からの水素化触媒 31 グラム、及び実施例 7 からの A P R 触媒 76 グラムを、ステンレス鋼スクリーンで分離して水素化触媒が A P R 触媒の上にある状態で反応器内へ仕込んだ。供給物が反応器へ入る前に供給物へ外部水素を混合した。図 8 にて 10 a、10 b、10 c、10 d として示す反応器の外部のヒーターを以下に示す反応器壁部温度；10 a - 125℃、10 b - 200℃、10 c - 265℃、10 d - 265℃、に維持し、これにより、反応器床の温度が、水素化触媒に対してはおおよそ 110 乃至 150℃ に、A P R / 脱酸素化触媒に対しては 150 乃至 265℃ となった。これらの範囲は、それぞれ、各触媒床の入り口及び出口におけるおおよその反応器壁部温度を示している。39 時間にわたる運転による実験の結果を表 1 に示す。W H S V は、A P R / 脱酸素化触媒の重量に基づいている。全モノ酸素化物は、アルコール、ケトン、テトラヒドロフラン、及び環状モノ酸素化物を含む。環状モノ酸素化物は、シクロペンタノン及びシクロヘキサノン等、環が酸素を持たない化合物を含む。水相中の未知成分に含まれる供給炭素の画分は、既知の測定成分に帰する炭素と全有機炭素との差として測定した。

30

40

【0313】

表1.
水素化及びAPR触媒を通してのスクロースの酸素化物への転化

生産時間		5	16	27	39
WHSV	重量 _{供給物} /(重量 _{触媒} 時間)	1.8	1.8	1.7	1.5
添加水素	モル _{H₂} /モル _{供給物}	3.4	3.4	3.6	4.0
有機相収率	供給炭素の%	27	25	20	22
反応器出口組成の内訳					
二酸化炭素	供給炭素の%	19.4	21.2	18.1	17.7
パラフィン	供給炭素の%	14.1	13.5	9.2	10.8
モノ酸素化物	供給炭素の%	31.5	30.6	27.5	30.8
アルコール	供給炭素の%	11.1	11.8	11.2	11.6
ケトン	供給炭素の%	8.2	7.0	7.1	9.0
テトラヒドロフラン	供給炭素の%	10.6	10.7	8.1	8.6
環状モノ酸素化物	供給炭素の%	1.6	1.1	1.1	1.5
未知の水溶性化学種	供給炭素の%	21.2	27.8	28.3	32.0

10

20

【0314】

実施例9 - APR/脱酸素化触媒

触媒は、触媒担体が、18メッシュスクリーンを通した後60メッシュスクリーン上に残ったものに限定された粒子サイズである正方晶系ジルコニア（NorPro Saint-Gobain、製品コードSZ61152）であること以外は実施例7で述べたように調製した。

【0315】

実施例10 - APR/脱酸素化触媒

水に溶解した六塩化白金酸及び過レニウム酸を、初期湿潤法を用い、引き続いて行う金属前駆体の分解後の触媒に対する白金の担持率1.9%及びレニウムの担持率1.8%を目標として、単斜晶系ジルコニア触媒担体（NorPro Saint-Gobain、製品コードSZ61164、18メッシュスクリーンを通した後、60メッシュスクリーン上に残った粒子サイズに限定）に添加した。この調製物を、真空オーブン中にて一晩乾燥し、続いて空気流中400℃にて焼成した。

30

【0316】

実施例11 - APR/脱酸素化触媒

触媒は、担体が過酸化水素官能化活性炭であること以外は実施例7で述べたように調製した。活性炭（Calgon UU 60x120メッシュカーボン）を30%過酸化水素溶液へゆっくり添加し、その後この混合物を一晩放置することでまず担体を調製した。水相をデカントし、そしてカーボンを脱イオン水で3回洗浄し、次に100℃にて減圧乾燥した。次に、六塩化白金酸及び過レニウム酸の水溶液を、初期湿潤法を用い、引き続いて行う金属前駆体の分解後の白金の担持率1.8%及びレニウムの担持率6.3%を目標として添加した。この調製物を真空オーブン中100℃にて一晩乾燥した。

40

【0317】

実施例12 - ソルビトール及びグリセロールの転化

実施例9、実施例10、及び実施例11で述べた触媒系を、実施例1で述べた反応器構成を用い、分析を実施例5で述べたようにして完了することで、酸素化物を含む中間体生成物へのソルビトール又はグリセロールの転化について検討した。この研究は、実施例4に示した8.5mm内径のステンレス鋼管反応器を用いて実施した。いずれの場合についても、反応器圧力は625psigに維持した。表2に示す反応器入り口及び出口の温度

50

は、図 8 にて 10 a、10 b、10 c、10 d として示す反応器の外部のヒーターを用いて制御した。これらの実験の結果を表 2 に示す。

【0318】

表 2 は、転化実績に対する触媒組成、供給原料組成、及び運転条件の影響を示す。図 12 は、実験 D 及び実験 E で生成したモノ酸素化物の炭素数分布を示す。この 2 つの実験間の主な違いは反応温度であった。実験 D では、3 若しくは 2 個以下の炭素原子を含むモノ酸素化物が主体であり、一方実験 E では、モノ酸素化物の主たる画分が 4 若しくは 5 個以上の炭素を含んでおり、このことは、縮合反応が水素発生反応及び脱酸素化反応と同一の反応領域で発生していたことを示唆している。WHSV は、APR/脱酸素化触媒の重量に基づいている。生成された正味の水素は、反応器出口にて H_2 として存在する水素であり、これには、インサイチューで生成した及び消費された水素は含まれない。全モノ酸素化物は、アルコール、ケトン、テトラヒドロフラン、及び環状モノ酸素化物を含む。環状モノ酸素化物は、シクロペンタノン及びシクロヘキサノン等の環が酸素を持たない化合物を含む。水相中の未知成分に含まれる供給炭素の画分は、既知の測定成分に帰する炭素と全有機炭素との差として測定した。

【0319】

表 2.

APR/脱酸素化触媒を通してのポリオールの酸素化物への転化

実験		A	B	C	D	E
供給物		50% ソルビトール	50% ソルビトール	65% ソルビトール	50% グリセロール	50% グリセロール
触媒組成	サンプル番号	11	9	10	10	10
WHSV	重量供給物/(重量触媒時間)	2.1	1.8	1.7	1.5	1.5
触媒入口温度	°C	241	240	240	260	310
触媒出口温度	°C	240	241	321	260	350
正味の生成水素	モル H_2 /モル 供給物	0.6	0.9	0.7	1.2	0.7
有機相収率	供給炭素の%	17	24	38	0	38
反応器出口組成の内訳						
二酸化炭素	供給炭素の%	32.4	34.0	23.5	31.3	16.0
パラフィン	供給炭素の%	37.4	25.3	7.8	6.6	7.4
全モノ酸素化物	供給炭素の%	33.9	32.9	40.0	45.9	41.0
アルコール	供給炭素の%	6.3	8.5	2.6	40.6	4.6
ケトン	供給炭素の%	23.5	16.9	15.2	5.2	24.1
テトラヒドロフラン	供給炭素の%	4.1	7.2	10.7	0.1	2.7
環状モノ酸素化物	供給炭素の%	0.0	0.4	11.6	0.0	9.7
未知の水溶性化学種	供給炭素の%	1.2	7.8	15.8	30.4	10.7

【0320】

塩基触媒を用いた酸素化物の縮合

実施例 13

酸化亜鉛粉末とアルミナ粉末 (Dispal 18N4-80, Sasol North America, ヒューストン, テキサス州) を、 Al_2O_3 1 モルに対して ZnO 1.0 モルを目標比率として混合することにより、アルミン酸亜鉛触媒担体を調製した。次に、希硝酸をアルミナに対して HNO_3 1 重量% のレベルで添加した。この混合物の生

地粘度 (dough consistency) を水の添加によって調整して使用可能な生地を形成し、次にこれを実験室スケールの押出し機を用いて押出した。押出し物を 100℃にて一晩減圧乾燥し、次に空気流下 200℃にて 1 時間さらに乾燥し、続いて空気流下 750℃にて 4 時間焼成した。次に、得られた物質を粉碎してふるいにかけた。18 メッシュスクリーンを通した後、60 メッシュスクリーン上に残った物質を回収した。

【0321】

実施例 14

六塩化白金酸を、初期湿潤含浸法 (incipient wetness impregnation technique) を用いて実施例 13 の焼成物質に添加し、白金の目標担持率 1.0 重量%を達成した。この触媒を 100℃にて一晩減圧乾燥し、そして空気流下 400℃にて焼成した。

10

【0322】

実施例 15

硝酸パラジウムを、初期湿潤含浸法を用いて実施例 13 の焼成物質に添加し、パラジウムの目標担持率 0.5 重量%を達成した。この触媒を 100℃にて一晩減圧乾燥し、そして空気流下 400℃にて焼成した。

【0323】

実施例 16

酸化亜鉛、酸化銅 (I)、及びアルミナ粉末 (Dispal 18N4-80) を、 Al_2O_3 1 モルに対して CuO 0.11 モル及び ZnO 0.9 モルを目標比率として混合することにより、アルミン酸銅亜鉛触媒を調製した。次に、希硝酸をアルミナに対して HNO_3 1 重量%のレベルで添加した。この混合物の生地粘度を水の添加によって調整して使用可能な生地を形成し、次にこれを実験室スケールの押出し機を用いて押出した。押出し物を 100℃にて一晩減圧乾燥し、次に空気流下 200℃にて 1 時間さらに乾燥し、続いて空気流下 750℃にて 4 時間焼成した。次に、得られた物質を粉碎してふるいにかけた。18 メッシュスクリーンを通した後、60 メッシュスクリーン上に残った物質を回収した。

20

【0324】

実施例 17

水に溶解した炭酸セシウムを Siralox シリカ-アルミナ触媒担体 (Sasol North America, ヒューストン, テキサス州) へ添加することによりセシウム修飾シリカ-アルミナ触媒を調製した。セシウムの目標担持率は最終触媒重量に基づいて 25 重量%であった。この物質を 100℃にて 24 時間減圧乾燥し、空気流下 500℃にて 6 時間焼成した。焼成後、初期湿潤含浸法を用いて白金を添加し、白金の最終担持率 1 重量%を達成した。含浸後、この触媒を乾燥し、次に空気流下 500℃にて 6 時間焼成した。

30

【0325】

実施例 18

硝酸セリウム溶液を最終担持率が 25 重量% CeO_2 となるようにシリカゲル (Davisil grade 636, WR Grace Company) へ添加することによりセリウム修飾シリカを調製した。次に、得られた物質を 120℃にて 6 時間乾燥し、さらに空気流下 550℃にて 6 時間焼成した。硝酸パラジウムを、初期湿潤含浸法を用いてこの焼成物質に添加し、パラジウムの目標担持率 0.5 重量%を達成した。次に、この物質を 120℃にて 6 時間乾燥し、さらに空気流下 550℃にて 6 時間焼成した。

40

【0326】

実施例 19

実施例 14 乃至 18 で述べた触媒系を、種々の酸素化物の気相縮合について検討した。この研究は、実施例 4 で述べた内径が 8.5 mm 及び 21.2 mm のステンレス鋼管反応器を用い、図 8 及び 10 に示した反応器系内で実施した。15 乃至 18 ミリリットルの触媒を小さい方の反応器へ、50 乃至 70 ミリリットルの触媒を大きい方の反応器へ充填し

50

た。いずれの場合も、触媒は使用前に水素流下 400℃で還元した。

【0327】

有機液相を回収し、実施例 5 で述べたように分析した。表 3 は、運転条件、供給原料組成、及び上記実施例 14 乃至 18 で述べた触媒に添加した金属成分に対応した有機生成物の収率及び組成を示す。有機相の収率が 100%を超えて報告されているものは、プロセス流の流速又は組成の測定における実験上の不確実性に起因するものである。非縮合成分は、所定の供給物から生成されるのに新たな炭素 - 炭素結合の形成を必要としない成分である。簡略化のために、5 若しくは 4 個以下の炭素原子を有する化合物はすべて非縮合成分と見なす。全縮合生成物は、6 若しくは 7 個以上の炭素原子を有する化合物であり、所定の供給原料から形成されるのに新たな炭素 - 炭素結合の形成を必要とする。

10

【0328】

実験 F 及び G は、生成物の選択性が、Pt 又は Pd を例とする水素化機能の選択によって影響され得ることを示している。パラフィン生成の程度は、パラジウムを 0.5%含有する触媒と比較して白金を 1%含有する触媒上の方が大きかった。後者は、モノ酸素化物、主にケトンの生成に有利であった。実験 H 及び I は、この考え方をさらに強化するものである。実験 H は、イソプロピルアルコールを供給物とすることで縮合モノ酸素化物成分を高い収率で得ることができることを示しており、有機生成物の >97%を占め、反応器出口において全炭素の >90%を含む。反応温度を高め、及び銅を用いて水素化反応を起こすことにより、非常に高い収率でオレフィンが得られる方向へ選択性をシフトさせることができる（実験 I）。実験 J、K、及び L は、酸素化物の縮合、及びそれに続く初期縮合生成物の水素化を促進するために、その他の数多くの不均一触媒を用いることができることを示している。実験 K 及び L は、温度を 300℃から 250℃に下げると、縮合率が低下し、得られた有機相内の縮合生成物への転化率が 81 重量%から 18 重量%へ低下することを示している。

20

【0329】

表3. 塩基性触媒上における酸素化物の気相縮合

触媒 実験	1% Pt / ZnO/Al ₂ O ₃	0.5% Pd / ZnO/Al ₂ O ₃	0.5% Pd / ZnO/Al ₂ O ₃	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	1% Pt / Cs 含浸 Sitalox シリカ - アルミナ	0.5% Pd / Ce 修飾シリカ	0.5% Pd / Ce 修飾シリカ
供給物	F	G	H	I	J	K	L
	49.5% 2- ペンタン、 50.5% 2- ペンタノール	49.5% 2- ペンタン、 50.5% 2- ペンタノール	100% イソプロピル アルコール	100% イソプロピル アルコール	49.5% 2- ペンタン、 50.5% 2- ペンタノール	100% イソプロピル アルコール	100% イソプロピル アルコール
WHSV	1	1.5	1.5	2	1.1	1.9	1.9
添加水素	1	1	0	0	1	0	0
温度 °C	375	375	300	375	325	300	250
圧力 Psig	600	600	600	625	600	600	600
有機相収率	75	99	95	55	107	74	98
有機相組成の内訳							
C5-炭化水素	9.6	7.3	0.0	2.4	1.6	0.0	0.0
C5-酸素化物	6.2	20.9	1.9	14.6	75.8	18.5	81.8
全非縮合成分	15.8	28.2	1.9	16.9	77.4	18.5	81.8
C6+パラフィン	49.5	18.9	0.3	1.0	0.0	20.1	0.2
C6+オレフィン	4.6	0.0	0.0	15.9	0.0	0.0	0.0
その他のC6+ 炭化水素	0.0	0.0	0.0	1.1	0.0	0.0	0.0
C6+モノ酸素化物	30.2	51.8	97.3	64.5	22.6	61.0	18.0
全縮合生成物	84.2	70.7	97.6	82.5	22.6	81.1	18.2

【0330】

酸 - 塩基触媒を用いた酸素化物の縮合
実施例 20

ヒドロタルサイト触媒は、市販のヒドロタルサイト担体（ESM-350, ASM Catalysts, バトンルージュ, ルイジアナ州）より調製し、この物質を粉碎し、サイズを段階的に変えたスクリーン（graduated screen）を通して60メッシュよりも大きく18メッシュよりも小さい粒子サイズを得た。次に、この物質を窒素流下、石英管反応器内で450℃にて6時間焼成した。

【0331】

実施例 21

白金を、初期湿潤含浸法を用いて実施例20のヒドロタルサイト触媒に添加し、白金の最終目標担持率1重量%を達成した。この白金含有前駆体は六塩化白金酸、H₂PtCl₆

6であった。この含浸した物質を100℃にて一晚減圧乾燥し、続いて空気流下400℃にて2時間焼成した。

【0332】

実施例22

白金及びスズを、初期湿潤含浸法を用いて実施例20のヒドロタルサイト触媒に添加し、Pt1重量%及びSn0.2重量%の最終目標担持率を達成した。この白金含有前駆体は六塩化白金酸、 H_2PtCl_6 であり、一方スズは塩化スズ、 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 由来のものであった。この含浸した物質を100℃にて一晚減圧乾燥し、続いて窒素流下450℃にて8時間焼成した。

【0333】

実施例23

顆粒状ジルコニア上に担持された5%酸化マグネシウム触媒を、初期湿潤含浸法を用いて調製し、Mg5重量%の最終目標担持率を達成した。マグネシウムを硝酸マグネシウムとして添加し、100℃にて一晚減圧乾燥し、続いて空気流下450℃にて8時間焼成した。初期湿潤含浸法を用いて硝酸パラジウム水溶液をこの焼成物質に添加し、パラジウム0.5重量%の目標担持率を達成した。この触媒を再度乾燥し、そして空気流下400℃にて6時間焼成した。

【0334】

実施例24

酸化亜鉛粉末とアルミナ粉末(Dispal 18N4-80, Sasol North America, ヒューストン, テキサス州)を、 Al_2O_3 1モルに対してZnO0.85モルを目標比率として混合することにより、アルミン酸亜鉛触媒担体を調製した。次に、希硝酸を全固形分に対して HNO_3 1重量%のレベルで添加した。この生地粘度を水の添加によって調整して押出しに適する使用可能な生地を形成し、そしてこの混合物を実験室スケールの押出し機を用いて押出した。押出し物を100℃にて一晚減圧乾燥し、続いて空気流下750℃にて8時間焼成した。次に、この物質を18から60メッシュまで(18 by 60 mesh)のサイズに分級した。初期湿潤含浸法を用いて硝酸パラジウム水溶液をこの焼成物質に添加し、パラジウム0.5重量%の目標担持率を達成した。次にこの触媒を再度乾燥し、そして空気流下400℃にて6時間焼成した。

【0335】

実施例25

実施例21乃至24で述べた触媒系を用いて、種々の酸素化物による気相縮合反応を実施した。この研究は、実施例4で述べた内径が8.5mm及び21.2mmのステンレス鋼管反応器、並びに実施例1及び3で示した反応器系を用いて実施した。15乃至18ミリリットルの触媒を小さい方の反応器へ、50乃至70ミリリットルの触媒を大きい方の反応器へ充填した。いずれの場合も、触媒は使用前に水素流下400℃で還元した。

【0336】

有機液相を回収し、実施例5で述べたように分析した。表4は、運転条件、供給原料組成、並びに上記実施例21及び22で述べたヒドロタルサイト触媒に添加した金属成分に対応した有機生成物の収率及び組成を示す。実験データは、金属の水素化成分を添加しない場合、炭化水素生成物は主にアセトン及びイソプロピルアルコールから形成することができることを示している。実験Mでは、有機相生成物には主に、表4においてその他の C_6 +炭化水素として分類される炭素数9のメチル置換シクロヘキセンが含まれていた。この触媒に白金を添加することにより(実験N)、主にケトン及びアルコールである縮合モノ酸素化生成物の形成、並びにそのケトン及びアルコールの脱酸素化の結果としてのいくつかの種類のパラフィンの形成が有利となった。白金をスズで希釈し、より高圧で運転することにより、縮合モノ酸素化物が有利となるように選択性がさらにシフトした(実験O)。実験P、Q、R、及びSは、ペンタノール及びペンタノンを含む混合供給物の縮合に対する反応温度の影響を示すものである。反応温度を300℃から375℃に上昇させると、生成物組成に少しずつ変化が見られるようになり、温度の上昇に従って縮合モノ酸素

10

20

30

40

50

化物に対する選択性が低下し、縮合パラフィンに対する選択性が上昇した。

【0337】

表5は、実施例23及び24の触媒について、有機生成物の収率及び組成に対する供給原料成分及び反応温度の影響を示す。実験I及びUは、2-ペンタノン及び2-メチルテトラヒドロフランの縮合を比較するものである。全体として、2-ペンタノンの縮合は2-メチルテトラヒドロフランよりも速く進行する。しかしながら、このような条件下にて、約30%のテトラヒドロフランが縮合生成物に転化された。実験10及び11は、純粋イソプロピルアルコール供給物を用いた場合の反応温度の影響を示すものである。300℃では（実験V）、モノ酸素化縮合生成物が支配的であり、一方400℃では（実験W）、生成物の大部分が炭化水素で構成されていた。表4及び5に挙げたその他の実験と比較すると、実験Wでは有機生成物のオレフィン含有レベルが高かったことに注目すべきである。吉草酸を供給物に添加すると（実験X）全体の縮合率が抑えられ、選択性がパラフィンからその他の炭化水素、主に置換アリール化合物へとシフトした。

10

【0338】

有機相の収率が100%を超えて報告されているものは、プロセス流の流速又は組成の測定における実験上の不確実性に起因するものである。非縮合成分は、所定の供給物から生成されるのに新たな炭素-炭素結合の形成を必要としない成分である。簡略化のために、5若しくは4個以下の炭素原子を有する化合物はすべて非縮合成分と見なす。全縮合生成物は、6若しくは7個以上の炭素原子を有する化合物であり、所定の供給原料から形成されるのに新たな炭素-炭素結合の形成を必要とする。

20

【0339】

表4. ヒドロタルサイト触媒上における酸素化合物の気相縮合

金属機能	None	1% Pt	1% Pt, 0.2% Sn	1% Pt, 0.2% Sn	1% Pt, 0.2% Sn	1% Pt, 0.2% Sn	1% Pt, 0.2% Sn
実験	M	N	O	P	Q	R	S
供給物	50% イソプロピルアルコール, 50% アセトン	50% イソプロピルアルコール, 50% アセトン	50% イソプロピルアルコール, 50% アセトン	49.5% 2-ペンタノン, 50.5% 2-ペンタノール	49.5% 2-ペンタノン, 50.5% 2-ペンタノール	49.5% 2-ペンタノン, 50.5% 2-ペンタノール	49.5% 2-ペンタノン, 50.5% 2-ペンタノール
WHSV	重量供給物/重量触媒 時間	0.9	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
添加水素	モル _{H₂} /モル _{触媒物}	0	0	1	1	1	1
温度	°C	350	350	300	325	350	375
圧力	Psig	100	100	600	600	600	600
有機相収率	供給炭素の %	61	95	91	108	104	85
有機相組成の内訳							
C5- 炭化水素	重量 %	2.8	3.6	1.0	4.6	7.1	9.4
C5- 酸素化合物	重量 %	11.9	16.0	5.8	41.9	21.4	13.7
全非縮合成分							
C6+ パラフィン	重量 %	14.7	19.6	6.8	46.5	28.5	23.1
C6+ オレフィン	重量 %	0.0	13.1	7.6	2.2	11.3	28.6
その他の C6+ 炭化水素	重量 %	5.1	1.2	1.0	0.0	0.2	0.0
C6+ モノ酸素化合物	重量 %	72.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
全縮合生成物	重量 %	5.7	54.3	80.4	51.4	60.1	47.8
	重量 %	83.5	68.6	89.0	53.6	71.6	76.5
	重量 %						18.2
	重量 %						71.2

【 0 3 4 0 】

10

20

30

表5. マグネシウム含浸ジルコニア及びアルミン酸亜鉛触媒上における酸素化合物の気相縮合

触媒			0.5% Pd / 5% Mg ジルコニア	0.5% Pd / 5% Mg ジルコニア	0.5% Pd / (0.85:1 ZnO:Al ₂ O ₃)	0.5% Pd / (0.85:1 ZnO:Al ₂ O ₃)	0.5% Pd / (0.85:1 ZnO:Al ₂ O ₃)
実験			T	U	V	W	X
供給物			100% 2- ペンタノン	100% 2- メチルテトラヒドロフラン	100% インプロピル アルコール	100% インプロピル アルコール	90% インプロピ ルアルコール, 10% 吉草酸
WHSV	重量 ^{供給物} /(重量 ^{触媒} ・時間)	2	2	2	1	1	1
添加水素	モル ₁₂ /モル ^{供給物}	1	1	1	0	0	0
温度	°C	400	400	400	300	400	400
圧力	psig	600	600	625	600	600	600
有機相収率	供給炭素の%	85	76	76	104	58	53
有機相組成の内訳							
C5-炭化水素	重量%	7.4	4.0	4.0	0.4	2.8	2.0
C5-酸素化物	重量%	21.4	66.5	66.5	5.2	6.9	17.3
全非縮合成分	重量%	28.8	70.6	70.6	5.6	9.7	19.3
C6+パラフィン	重量%	22.1	10.9	10.9	3.4	17.1	5.6
C6+オレフィン	重量%	0.0	2.8	2.8	0.0	23.8	13.6
その他のC6+炭化水素	重量%	1.3	0.3	0.3	0.0	8.1	19.8
C6+モノ酸素化物	重量%	46.5	14.7	14.7	90.8	41.2	38.6
全縮合生成物	重量%	69.9	28.8	28.8	94.2	90.1	77.7

【 0 3 4 1 】

酸素化物の塩基縮合及びそれに続く脱酸素化

实施例 26

Al₂O₃ 1モルに対してZnO 0.85モルを目標比率とするように酸化亜鉛の量を減少させたこと以外は実施例13と同様にしてアルミン酸亜鉛触媒担体を調製した。

【 0 3 4 2 】

实施例 27

六塩化白金酸を、初期湿潤含浸法を用いて実施例 26 の焼成物質に添加し、白金の目標担持率 1.0 重量%を達成した。この触媒を 100℃にて一晚減圧乾燥し、そして空気流中 400℃にて焼成した。

【 0 3 4 3 】

実施例 28

実施例 27 及び 15 で述べた触媒系を、種々の酸素化物の気相縮合、並びにそれに続く炭化水素への転化について検討した。この研究は、実施例 4 で述べた内径が 21.2 mm のステンレス鋼管反応器、並びに実施例 2 及び 3 に示した反応器系を用いて実施した。2 個の別々の反応器へ、およそ 100 ミリリットルの触媒をそれぞれ充填した。2 個の反応器は、第一の反応器の排出物が第二の反応器へ流入するように配置した。第一の反応器には実施例 15 の触媒を、第二の反応器には実施例 27 の触媒を含有させた。触媒は使用前に水素流下 400 °C で還元した。いずれの場合も、供給物が反応器に入る前に水素と混合した。

【0344】

生成物を分離し、実施例 5 で述べたように分析した。表 6 は、運転条件及び連続する反応から得られた、供給原料組成に対応した有機生成物の収率及び組成を示す。非縮合成分は、所定の供給物から生成されるのに新たな炭素 - 炭素結合の形成を必要としない成分である。簡略化のために、5 若しくは 4 個以下の炭素原子を有する化合物はすべて非縮合成分と見なす。全縮合生成物は、6 若しくは 7 個以上の炭素原子を有する化合物であり、所定の供給原料から形成されるのに新たな炭素 - 炭素結合の形成を必要とする。

【0345】

実験 AA、BB、CC、及び DD は、この連続する縮合及び脱酸素化反応において、種々の酸素化物を用いて主に C_6+ アルカンを含む生成物を得ることができることを示している。生成物は、表 3 に示した結果と比較して、アルカンの画分を多く含み、酸素化化合物のレベルは低い。このことは、機能性の異なる触媒（すなわち、第一の反応器に塩基性 + 水素化触媒、及びこれに続いて第二の反応器に酸性 + 塩基性 + 水素化触媒）を用いることは、塩基性及び水素化の機能性のみを有する触媒を用いるよりもより効果的に酸素化化合物から炭化水素を生成させることができることを示している。実験 EE では、実験 AA 乃至 DD で生成した有機生成物を反応系を通してリサイクルさせた。この処理の後、最終生成物は極僅かの酸素含有成分と共に主にアルカンを含有していた。このようにして生成された炭化水素は、ガソリン、ディーゼル、及びジェット燃料等の液体燃料としての使用に有用であろう。

【0346】

10

20

表6. 酸素化物の気相縮合及び脱酸素化

実験		AA	BB	CC	DD	EE
供給物		100% イソプロピル アルコール	50% イソプロピル アルコール + 50% 2- ペンタノン	100% 2- ペンタノン	50% アセトン + 50% 2- ペンタノン	AA-DD からの 有機相
WHSV	重量 _{供給物} /(重量 _{触媒} 時間)	1.9	2.2	2.1	2.0	2.0
添加水素	モル _{H₂} /モル _{供給物}	1.5	1.7	2	2	>2
反応器1温度	°C	300	300	300	300	325
反応器2温度	°C	350	375	375	375	375
圧力	psig	625	625	625	625	625
有機相収率	供給炭素の%	81	76	80	93	87
生成物組成の内訳						
C5-炭化水素	供給炭素の%	8	11	15	33	15
C5-酸素化物	供給炭素の%	3	2	2	4	0
全非縮合成分	供給炭素の%	11	13	18	37	15
C6+アルカン	供給炭素の%	71	71	65	56	74
C6+アルケン	供給炭素の%	0	0	0	0	0
その他のC ₆₊ 炭化水素	供給炭素の%	0	0	0	0	0
C ₆₊ モノ酸素化物	供給炭素の%	6	5	3	2	0
全生成物 (縮合)	供給炭素の%	77	76	68	58	74

10

20

【0347】

30

生成物の分画

実施例29

実施例28の実験EEの物質を回収して蒸留工程に掛けた。蒸留は、単純な単段階の実験室用バッチ蒸留装置を用いて大気圧にて実施した。2.950リットルの液体生成物を、実験の最初にはリボイラーにて作動させた加熱した丸底フラスコに投入した。空中の生成物を凝縮し、沸騰液体との平衡状態における気相の温度に基づいて別々のサンプルに分離し、実施例5で述べたようにしてこれらの画分の分析を完了した。生成物画分の炭素数分布を表7に示す。すべての画分が主にアルカンを含有していた。

【0348】

沸点150℃未満で回収された画分は、主にC₅-C₁₀の範囲のアルカンを含んでおり、ガソリン混合成分に適しているであろう。これより高い沸点範囲の物質は、蒸留燃料、灯油、及びディーゼルへの混合に有用である可能性がある。

40

【0349】

実施例30

150℃乃至250℃の範囲で沸騰した蒸留生成物を、ASTM試験法D1655に従う市販の試験サービス(Intertek Testing Services, イリノイ州)により、ジェット燃料としての適切性について分析した。サンプルは、引火点及び密度の規格以外はすべての必要な規格に合格であった。引火点の規格に関しては生成物の蒸留を改良して実行することで満たされる可能性があり、一方低密度に関してはサンプル中のアルカンが高レベルであることに起因する可能性がある。

50

【0350】

表7. 実施例30の生成物の蒸留の結果

沸騰範囲	°C	出発物質	100未満	100 から 150	150 から 250	250 超
回収容量	ミリリットル	2950	750	750	1300	180
全アルカン	重量%	99.8	100.0	100.0	99.4	91.4
炭素数	化学種の炭素数の内訳					
C ₄	重量%	0.2	0.4			
C ₅₋₉	重量%	52.6	96.0	78.1	13.7	
C ₁₀₋₁₄	重量%	41.3	3.6	21.9	78.3	29.9
C ₁₅₊	重量%	5.7			7.4	61.5

10

【0351】

単一触媒系を用いたグリセロールからのC5+化合物の作製

実施例31

活性炭（Calgon UU 60x120メッシュカーボン）上に担持された白金及びレニウムを含む二金属触媒系（白金5重量%でPt:Reのモル比が1:2.5）を、初期湿潤法を用いて調製した。活性炭を30%過酸化水素溶液へゆっくり添加した。活性炭の添加完了後、この混合物を一晩静置した。水相をデカントし、活性炭を脱イオン水で3回洗浄し、次に100°Cにて減圧乾燥した。含浸させるべき活性炭に対する初期湿潤容量と同容量、10.4mLで、ヘキサクロロ白金（IV）酸六水和物（Alfa Aesar, 39.85% Pt）及び過レニウム酸溶液（Alfa Aesar, 76.41% HReO₄）を含む水溶液を、攪拌しながら過酸化水素官能化活性炭へ滴下した。この湿潤させた活性炭を100°Cにて減圧乾燥した。

20

【0352】

実施例32

温度プロファイルが図7に示した送風機及びヒーターによって提供される熱空気流による熱交換で制御されること以外は、実施例4及び実施例1で述べたようにして104.4グラムの1:2.5 Pt/Re触媒を長さ63.5cmの反応管へ充填した。液体供給物を触媒床へ導入する前に、水素流により350°Cにて2時間この触媒を還元した。約20ppmのサルフェートを含有する50重量%のグリセロール（Colgate Palmolive USP Grade）の水溶液を、1時間あたり1グラムの触媒に対してグリセロール0.97グラムの重量毎時空間速度にて、182°Cまで予備加熱した反応器全体へ下降流で供給した。409°Cの熱空気を環状空間を通して上昇流で供給した。触媒床中心内の軸方向の温度プロファイルを実施例4に示すようにスライド式熱電対（sliding thermocouple）を用いて測定し、図13に示す。分離器圧力は600psigに維持した。反応器からの排出物は水冷式冷却器で冷却し、三相分離器にて分離した。気相生成物はガスクロマトグラフィで分析し、これによって水素、二酸化炭素、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、及びヘキサンを分析することができた。有機相を回収し、秤量し、ガソリン分析のためにSouthwest Research Institute（サンアントニオ、テキサス州）に送付した。水相を回収し、秤量し、そしてGCMS並びにGC-FIDの両方を用いて分析した。この系では、グリセロールが完全に転化された。以下の表8は、水素の収率、並びに炭素含有生成化合物の収率を示す。

30

40

【0353】

表8. 実施例32からのグリセロールの転化の収率

生成物	
H ₂ のモル/供給グリセロールのモル	1.03
	%炭素/供給物中炭素
CO ₂	31.79
メタン	7.35
エタン	7.28
プロパン	5.25
ブタン	0.56
ペンタン	1.40
ヘキサン	2.05
C7 - C13 ノルマル	0.87
C4 - C13 イソ	2.87
C6 - C12 芳香族	3.87
C8 - C11 ナフタレン/ ナフテン	1.89
C5 - C10 オレフィン	5.67
有機相中の C4- C6 酸素化合物	1.86
水相中のエタノール	0.39
水相中の酢酸	1.33
水相中のアセトン	13.19
水相中のプロピオン酸	4.69
水相中のプロピレングリコール	2.79
水相中の1-プロパノール	1.71
水相中のイソプロピルアルコール	1.28
水相中の C4/C5/C6	2.20

10

20

【0354】

糖アルコールからの C 5 + 化合物の作製

実施例 3 3

実施例 1 の反応器系に導入された酸素化炭化水素の水溶液（例：50 重量%グリセロール／水混合物、又は50 重量%ソルビトール／水混合物）により実験を行った。供給原料を、種々の濃度（1、20、又は50 ppm）の K₂SO₄ の添加によってさらに修飾した。

30

【0355】

実施例 3 4

合計 10.61 グラムの 1 : 2.5 Pt / Re 触媒を、実施例 4 で述べた 8.5 mm のステンレス鋼反応管へ充填した。液体供給物を触媒床へ導入する前に、水素流により 350 °C にて 2 時間この触媒を還元した。約 1 ppm のサルフェートを含有する 50 重量%グリセロール水溶液を、1 時間あたり 1 グラムの触媒に対してグリセロール 1.24 グラムの WHSV にて、反応器全体へ下降流で供給した。続く試験を、K₂SO₄ として添加したサルフェート 20 ppm 及び 50 ppm にて実施した。ブロックヒーターを 260 °C に制御し、分離器圧力は 600 psig に維持した。

40

【0356】

分離物から有機相を回収し、秤量し、実施例 5 で述べたように GC - MS で分析した。以下の表 9 は、系に添加されたサルフェートの種々の量に対する水素の収率、並びに炭素含有生成化合物の収率を示す。この系ではグリセロールは完全に転化された。この表は、20 ppm を超えるサルフェートの添加によって液体有機相が生成されたことを示す。

【0357】

表9. 実施例34からの水素及び炭素含有生成物の収率

K ₂ SO ₄ 充填サルフェート	1	20	50
ブロック1温度 (°C) (図 8, 10a)	260	260	260
ブロック2温度 (°C) (図 8, 10b)	260	260	260
ブロック3温度 (°C) (図 8, 10c)	260	260	260
ブロック4温度 (°C) (図 8, 10d)	260	260	260
生成 H ₂ /供給グリセロールのモル	1.67	1.26	0.72
	%炭素/供給物中炭素		
CO ₂	48.9%	44.4%	27.4%
CH ₄	14.5%	12.7%	6.1%
C ₂ H ₆	18.9%	16.0%	6.0%
C ₃ H ₈	9.4%	7.4%	4.8%
C ₄ H ₁₀	0.6%	0.7%	0.2%
C ₅ H ₁₂	1.0%	1.0%	0.3%
C ₆ H ₁₄	1.1%	0.7%	0.1%
有機相中の C ₆ +炭化水素	0.0%	0.4%	5.4%
有機相中の C ₂ - C ₆ 酸素化物	0.0%	1.7%	7.9%
水相中の C ₂ - C ₆ 酸素化物	6.9%	13.3%	42.6%

10

20

30

【0358】

実施例35

実施例4で述べた8. 5mmのステンレス鋼反応管及び実施例1で示した反応器系へ、合わせて10.61グラムの1:2.5 Pt/Ru触媒を充填した。液体供給物を触媒床へ導入する前に、水素流により350°Cにて2時間この触媒を還元した。1ppm又は20ppmのサルフェートを含有する50重量%のグリセロールの水溶液を、1時間あたり1グラムの触媒に対してグリセロール1.24グラムのWHSVにて反応器全体へ下降流で供給した。ブロックヒーターを制御して、反応器の最初の10.1cmは260°C、反応器の二番目の10.1cmはおよそ306°C、反応器の次の10.1cmはおよそ355°C、そして反応器の最後10.1cmは400°Cに維持した。分離器圧力は600psigに維持した。

【0359】

反応器からの排出物は水冷式冷却器で冷却し、三相分離器にて分離し、そして実施例5で述べたように分析した。この系では、グリセロールが完全に転化された。以下の表10は、水素の収率、並びに炭素含有生成化合物の収率を示す。

【0360】

表10. 実施例35からの水素及び炭素含有生成物の収率

K ₂ SO ₄ 充填サルフェート	1	20
ブロック1温度 (°C)	260	260
ブロック2温度 (°C)	307	305
ブロック3温度 (°C)	354	356
ブロック4温度 (°C)	400	400
生成 H ₂ /供給グリセロールのモル	1.01	0.83
	%炭素/供給物中炭素	
CO ₂	42.8%	41.7%
CH ₄	15.7%	16.1%
C ₂ H ₆	15.8%	11.9%
C ₃ H ₈	19.9%	18.2%
C ₄ H ₁₀	1.8%	3.0%
C ₅ H ₁₂	2.3%	3.4%
C ₆ H ₁₄	1.0%	1.7%
有機相中の C ₆ +炭化水素	0.0%	1.1%
有機相中の C ₂ - C ₆ 酸素化物	0.0%	0.7%
水相中の C ₂ - C ₆ 酸素化物	0.2%	0.1%

10

20

30

40

【0361】

実施例36

活性炭 (Calgon UU 60x120メッシュカーボン) 上に担持された白金及びレニウムを含む二金属触媒系 (白金5重量%でPt:Reのモル比が1:5) を、初期湿潤法を用いて調製した。活性炭を30%過酸化水素溶液へゆっくり添加した。活性炭の添加完了後、この混合物を一晩静置した。水相をデカントし、活性炭を脱イオン水で3回洗浄し、次に100℃にて減圧乾燥した。含浸させるべき活性炭に対する初期湿潤容量と同容量で、ヘキサクロロ白金 (IV) 酸六水和物 (Alfa Aesar, 39.85% Pt) 及び過レニウム酸溶液 (Alfa Aesar, 76.41% HReO₄) を含む水溶液を、攪拌しながら過酸化水素官能化活性炭へ滴下した。次に、この湿潤させた活性炭を100℃にて減圧乾燥した。

【0362】

実施例37

実施例4で述べた8.5mm径のステンレス鋼管及び実施例1で示した反応器系へ、実施例36の1:5 Pt/Re触媒11.97グラムを充填した。液体供給物を触媒床へ導入する前に、水素流により350℃にて2時間この触媒を還元した。含有サルフェートが0ppmである57.2重量%のソルビトールの水溶液を、1時間あたり1グラムの触媒に対してソルビトール1.20グラムのWHSVにて反応器全体へ下降流で供給した。ブロックヒーターを制御して、反応器の最初の10.1cmは260℃、反応器の二番目の10.1cmはおよそ260℃、反応器の次の10.1cmは360℃、そして反応器の最後10.1cmは410℃に維持した。分離器圧力は600psigに維持した。反応器からの排出物は水冷式冷却器で冷却し、三相分離器にて分離した。生成物画分を実施例5で述べたように分析した。さらに、有機相を回収し、分離し、秤量し、サンプルをガソリン分析のためにSouthwest Research Institute (サンアントニオ, テキサス州) へ送付した。この系では、グリセロールが完全に転化された。以下の表11は、水素の収率、並びに炭素含有生成化合物の収率を示す。

【0363】

表11. 実施例37からの水素及び炭素含有生成物の収率

ブロック1温度 (°C) (図 8, 10a)	260
ブロック2温度 (°C) (図 8, 10b)	260
ブロック3温度 (°C) (図 8, 10c)	360
ブロック4温度 (°C) (図 8, 10d)	410
生成物	
H ₂ のモル / 供給ソルビトールのモル	1.36
%炭素/供給物中炭素	
CO ₂	44.37
メタン	9.24
エタン	8.25
プロパン	11.74
ブタン	6.53
ペンタン	5.66
ヘキサン	3.79
C7 - C13 ノルマル	0.08
C4 - C13 イソパラフィン	0.99
C6 - C12 芳香族	2.45
C8 - C11 ナフタレン / ナフテン	0.93
C5 - C10 オレフィン	0.45
有機相中の C4- C6 酸素化合物	1.68
水相中の酸素化合物	3.83

10

20

【0364】

酸性触媒を用いた酸素化合物の C 5 + 化合物への転化

実施例 3 8

モル濃度 1. 0 の硝酸ランタン水溶液を調製し、引き続いて行う金属前駆体の分解後の触媒上 3 重量 % の L a を目標として、H - モルデナイトの押出し物 (B A S F 7 1 2 A - 5 - 2 6 4 1 - 1) へ添加した。この L a 溶液を少しの間触媒と混合し、次に 8 0 °C にて 6 時間浸漬させた。続いて過剰の液体を除去し、触媒を脱イオン水で洗浄した。次に触媒を真空オーブン中で乾燥し、空気雰囲気中 5 5 0 °C で焼成した。これに続いて、この触媒を粉砕してふるいに掛け、1 8 メッシュスクリーンを通した後 6 0 メッシュスクリーン上に残った粒子サイズに限定した。

30

【0365】

実施例 3 9

H - モルデナイトの押出し物 (B A S F 7 1 2 A - 5 - 2 6 4 1 - 1、1 8 メッシュスクリーンを通した後、6 0 メッシュスクリーン上に残った粒子サイズに限定) へ、過剰分の水がこの担体を覆うまで脱イオン水を添加した。次に、金属前駆体の分解後の 1 重量 % N i を目標として、モル濃度 0. 3 6 の硝酸ニッケル水溶液をこの湿潤担体へ添加した。この触媒を少しの間混合し、そして 4 8 時間浸漬させた。次にこの触媒を真空オーブン中で乾燥し、空気雰囲気中 4 0 0 °C で焼成した。

40

【0366】

実施例 4 0

モル濃度 1. 0 の塩化ユーロピウム水溶液を調製し、引き続いて行う金属前駆体の分解後の触媒上 3 重量 % の E u を目標として、H - モルデナイト (B A S F 7 1 2 A - 5 - 2 6 4 1 - 1、1 8 メッシュスクリーンを通した後、6 0 メッシュスクリーン上に残った粒子サイズに限定) へ添加した。この E u 溶液を少しの間触媒と混合し、次に 8 0 °C にて 6 時間浸漬させた。続いて過剰の液体を除去し、触媒を脱イオン水で洗浄した。次に触媒を真空オーブン中で乾燥し、空気雰囲気中 5 5 0 °C で焼成した。これに続いて、この触媒を粉砕してふるいに掛け、1 8 メッシュスクリーンを通した後 6 0 メッシュスクリーン上

50

に残った粒子サイズに限定した。

【0367】

実施例41

H-ベータゼオライトの押出し物（直径1.6mmの押出し物）を粉碎してふるいに掛け、18メッシュスクリーンを通した後、60メッシュスクリーン上に残った粒子サイズに限定した。硝酸ガリウム水溶液を、金属前駆体の分解後の触媒上1.2重量%Gaを目標として、初期湿潤法により添加した。次にこの触媒を真空オーブン中で乾燥し、空気雰囲気中400℃で焼成した。

【0368】

実施例42

リン酸を脱イオン水で希釈し、Davicat SiO₂/Al₂O₃担体（Grace-Davis、18メッシュスクリーンを通した後、60メッシュスクリーン上に残った粒子サイズに限定）へ、触媒上5重量%のリンを目標として初期湿潤法により添加した。次にこの触媒を真空オーブン中で一晩乾燥し、続いて空気流中500℃で焼成した。

【0369】

実施例43

硝酸ニッケル水溶液を、アルミナ結合ZSM-5ゼオライト調製物（SiO₂:Al₂O₃ 30:1、18メッシュスクリーンを通した後、60メッシュスクリーン上に残った粒子サイズに限定）へ、ニッケルの担持率1.0重量%を目標として初期湿潤法を用いて添加した。この調製物を真空オーブン中で一晩乾燥し、続いて空気流中400℃で焼成した。

【0370】

実施例44

硝酸ガリウム水溶液を、アルミナ結合ZSM-5ゼオライト調製物（SiO₂:Al₂O₃ 80:1、18メッシュスクリーンを通した後、60メッシュスクリーン上に残った粒子サイズに限定）へ、ガリウムの担持率1.2重量%を目標として初期湿潤法を用いて添加した。この調製物を真空オーブン中で一晩乾燥し、続いて空気流中400℃で焼成した。

【0371】

実施例45

実施例38乃至44の方法を用いて作製した触媒系を、325℃乃至375℃の温度、並びに200psig及び625psigの間の全圧、並びに1.9乃至42.8の範囲のWHSVにおける種々の酸素化物の気相縮合について検討した。これらの検討においては、サイズの異なる2種類の反応器を用い；15及び18ミリリットルの触媒を内径が8.5mmのステンレス鋼管反応器へ充填し、又は50及び70ミリリットルの間の触媒を内径が21.2mmのステンレス鋼管反応器（実施例4）へ充填した。反応プロセスのフローは供給原料に応じて、実施例1又は実施例3で述べたものであり、分析は実施例5で述べたようにして完了した。

【0372】

これらの実験の運転条件及び結果を表12に示す。供給物組成の合計が100%未満の場合、残量は水であった。これらの結果が示すように、アルコール及びケトンを含む種々の酸素化物は、3炭素及び5炭素共に、広範囲にわたる条件にてC₅+炭化水素へ転化可能な基質である。実験FF、GG、HH、II、JJ、LL、及びMMで示されるように、これらの転化ではゼオライトが特に有用である。実験FF、GG、HH、II、及びJJは、モルデナイト及びベータゼオライトを通して、アルコールの主たる転化生成物がオレフィン系縮合生成物であったことを示している。リン含浸シリカアルミナ触媒の実験KKは、類似の生成物選択性プロファイルを示した。対照的に、ZSM-5を主体とする触媒の実験LL及びMMでは、芳香族及びパラフィン系成分の画分が多量に生成された。

【0373】

10

20

30

40

表12. 酸触媒上における酸素化合物の気相縮合

触媒 実験	La/モルデナイト FF	Ni/モルデナイト GG	Eu/モルデナイト HH	Eu/モルデナイト II	Ga/ベータ JJ	5% リン/シリカ-アルミナ KK	Ni/30:1 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ ZSM-5 LL	Ga/80:1 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ ZSM-5 MM
供給物	50% 2- ペンタンノール	50% イソプロピル アルコール	59% 2- ペンタンノール	50% イソプロピル アルコール	50% イソプロピル アルコール	90% イソプロピルアルコール	50% イソプロピル アルコール	89.6% アセトン
WHSV	1.9	2.1	2.2	1.9	3.1	2.7	42.8	2.1
反応器温度	325	350	325	375	375	375	375	375
圧力	625	625	600	600	600	600	200	625
反応器出口収率分布								
C ₄ アルカン	2.9	0.7	3.9	3.6	1.2	1.6	9.6	7.0
C ₄ オレフィン	19.5	47.7	11.3	32.9	32.5	73.5	10.8	0.5
全C ₄ 炭化水素	22.3	48.4	15.3	36.5	33.7	75.1	20.5	7.5
C ₃ パラフィン	6.6	0.8	16.9	3.1	4.3	1.9	29.6	8.5
C ₃ オレフィン	56.2	46.9	43.1	56.6	52.0	18.4	21.7	0.1
ナフテン	0.0	2.5	1.5	5.6	3.2	3.4	2.7	1.0
芳香族	0.0	0.0	1.4	0.0	2.0	0.0	18.0	79.1
その他のC ₃₊ 炭化水素	0.8	0.1	5.7	1.5	0.2	0.0	7.1	0.0
全C ₃₊ 炭化水素	63.6	50.3	68.6	66.7	61.8	23.7	79.2	88.6

10

20

30

【0374】

酸素化炭化水素からのC5+化合物の作製

40

実施例46

アルミナ結合ZSM-5物質のSiO₂:Al₂O₃比が30:1であること以外は、実施例44と同一の触媒調製法に従った。

【0375】

実施例47

実施例46の方法を用いて作製した触媒を、375℃及び200psigにおける酸素化合物混合物の気相縮合について検討した。この検討においては、11.3グラムの触媒を、実施例4で述べた内径が8.5mmのステンレス鋼管反応器へ充填した。反応プロセスのフローは実施例3で述べたものであった。この酸素化合物混合物には、重量基準で25%の2-ペンタノン、20%の3-ペンタノン、20%の2-ペンタノール、10%のイソ

50

プロピルアルコール、10%の吉草酸、5%の2-メチルテトラヒドロフランが含まれていた。この混合物を実施例3の第一のポンプを用いて反応器系へ添加し、一方第二のポンプは水を添加し、それによって、混合された全供給物に60重量%の水及び40重量%の混合酸素化物が含まれるようにした。

【0376】

このプロセスを128時間の間モニタリングし、系から定期的にサンプルを採取してプロセスの性能を分析した。各分析は実施例5で述べたようにして完了した。図15は、反応器系から C_5+ 化合物として排出された供給炭素の画分を時間に対応させて示すものである。図16は、反応器系から芳香族炭化水素として排出された供給炭素の画分を時間に対応させて示すものである。図14は、反応器系から酸素化物として排出された供給炭素の画分を時間に対応させて示すものである。

10

【0377】

図14、15、及び16に示すように、この触媒系は、アルコール、ケトン、酸、及びテトラヒドロフランを含む酸素化物の混合物を有する酸素化物混合物に対して長時間にわたって作用することが可能である。時間の経過と共に、 C_5+ 化合物の生成は比較的安定に維持され、一方生成物中の芳香族炭化水素の存在量は低下し、酸素化化合物の排出量が増加している（図14）。触媒の不活性化の主たる原因は、炭素質堆積物の蓄積により反応物の活性部位への到達が制限されることであると考えられる。

【0378】

実施例48

六塩化白金酸及び過レニウム酸の水溶液を、引き続いて行う金属前駆体の分解後の触媒上での白金の担持率1.8%及びレニウムの担持率6.3%を目標として、初期湿潤法を用いてカーボン触媒担体（OLC-AW, Calgon、120メッシュスクリーンを通した後、50メッシュスクリーン上に残った粒子サイズに限定）に添加した。この調製物を真空オーブン中にて一晚乾燥し、続いて水素流中400℃にて還元した。還元後、使用準備ができるまで触媒は窒素雰囲気下で保存した。

20

【0379】

実施例49

アルミナ結合ZSM-5物質の $SiO_2:Al_2O_3$ 比が150:1であること以外は、実施例44と同一の触媒調製法に従った。

30

【0380】

実施例50

六塩化白金酸及び過レニウム酸を水に溶解し、引き続いて行う金属前駆体の分解後の触媒上の白金の担持率1.8%及びレニウムの担持率6.3%を目標として、初期湿潤法を用いて単斜晶系ジルコニア触媒担体（NorPro Saint Gobain、製品コードSZ31164、18メッシュスクリーンを通した後、60メッシュスクリーン上に残った粒子サイズに限定）に添加した。この調製物を真空オーブン中にて一晚乾燥し、続いて空気流中400℃にて焼成した。

【0381】

実施例51

目標レニウム担持率が1.8%であること以外は、実施例50の触媒の調製に用いたものと同じ手順に従った。

40

【0382】

実施例52

$SiO_2:Al_2O_3$ 比が80:1であるZSM-5ゼオライト（Zeolyst International, CBV 8014）をモル比1:1のZnO及び Al_2O_3 の粉末と混合し、ZnO及び Al_2O_3 （Dispal 18N4-80, Sasol North America, ヒューストン, テキサス州）を合わせて全固形分の30重量%を占めるようにした。希硝酸を、ZnO及び Al_2O_3 を合わせたものに対して HNO_3 2重量%のレベルで添加した。この混合物の生地粘度を水の添加によって調整して押

50

出しに適した使用可能な生地を形成し、この混合物を実験室スケールの押出し機を用いて押出した。押出し物を100℃にて一晩減圧乾燥し、続いて空気流下600℃にて焼成した。

【0383】

実施例53

硝酸ガリウム水溶液を、18メッシュスクリーンを通した後、60メッシュスクリーン上に残った粒子サイズに限定した実施例52の物質に、初期湿潤法を用いてガリウムの担持率1.2重量%を目標として添加した。この調製物を真空オーブン中で一晩乾燥し、続いて水素流中400℃で焼成した。

【0384】

実施例54

硝酸ニッケル水溶液を、18メッシュスクリーンを通した後、60メッシュスクリーン上に残った粒子サイズに限定した実施例52の物質に、初期湿潤法を用いてニッケルの担持率1.0重量%を目標として添加した。この調製物を真空オーブン中で一晩乾燥し、続いて水素流中400℃で焼成した。

【0385】

実施例55

実施例6、46、48、49、51、53、及び54で述べた触媒系を、実施例2で述べた反応器構成を用いて、グリセロール、ソルビトール、スクロース、及びキシロースの炭化水素への転化について検討した。これらの研究は、実施例4に示した21.2mm内径のステンレス鋼管反応器を2個用いて実施し、分析は実施例5で述べたようにして完了した。タングステン酸ジルコニア (NorPro-Saint Gobain, 製品コードSZ61143、18メッシュスクリーンを通した後、60メッシュスクリーン上に残った粒子サイズに限定) を第二の反応器に設置した縮合触媒の最上部に配置して、第一の反応器からの排出物を縮合触媒に入る前に気化する領域を提供した。

【0386】

表13にこれらの検討の結果を示す。実験NN(38%スクロース+7%キシロース)では、目標流速がスクロースのモルの3倍及びキシロースのモルの1.5倍に等しい水素流を反応器に入る前の供給物へ混合した。その他の実験は、外部から水素を供給することなく実施した。図9にて10a、10b、10c、10d、23a、23b、23c、及び23dとして示す反応器の外部のヒーターを用いて、反応器壁部温度を表13に示すように維持した。表13に開示するこれらの研究の炭化水素生成物は、環境温度及び圧力にて主に気相中に存在するC₄-画分、並びに一般に液体燃料への混合に適するC₅+画分に分類された。この結果は、ここで述べるプロセスによって、種々の糖及び多価アルコールをC₅+炭化水素へ容易に転化することができることを示している。生成物は、主にパラフィン及び芳香族成分を含有していた。このサンプル中のパラフィン及び芳香族の内訳を図17に示す。

【0387】

10

20

30

表13. 糖及び多価アルコールC5+炭化水素への転化

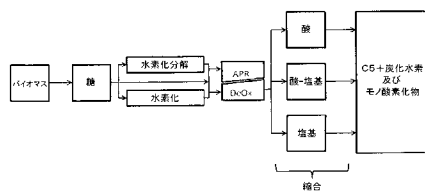
実験		NN	OO	PP	QQ
触媒の説明					
水素化		実施例 6	なし	なし	なし
APR/脱酸素化		実施例 48	実施例 51	実施例 51	実施例 50
縮合		実施例 49	実施例 53	実施例 46	実施例 54
触媒充填量					
水素化	グラム	10	-	-	-
APR/脱酸素化	グラム	40	52	60	60
タングステン酸ジルコニア	グラム	71	60	~60	58
縮合	グラム	62	60	60	60
ヒーターブロック温度範囲、触媒床入り口-触媒床出口					
水素化	°C	100-150	-	-	-
APR/脱酸素化	°C	245-265	250-270	335-365	275-285
タングステン酸ジルコニア	°C	250-375	370-370	395-375	395-375
縮合	°C	375-375	385-385	375-375	375-375
圧力					
第一反応器出口	psig	625	625	625	625
第二反応器出口	psig	625	350	250	350
供給物		38% スクロース +7% キシロース	50% グリセロール	50% グリセロール	50% ソルビトール
水素生成	モル/供給物モル	-2.85	0.73	0.57	0.50
WHSV	重量 _{供給物} /(重量 _{触媒} 時間)	1.6	1.9	2.0	2.0
反応器出口収率分布					
C ₄ . アルカン	供給炭素の%	21.2	26.9	8.1	13.0
C ₄ . オレフィン	供給炭素の%	1.1	1.4	1.3	5.2
全 C ₄ . 炭化水素	供給炭素の%	22.3	28.3	9.4	18.1
C ₅₊ パラフィン	供給炭素の%	20.0	7.9	9.5	11.3
C ₅₊ オレフィン	供給炭素の%	0.8	1.9	1.2	7.8
ナフテン	供給炭素の%	1.9	1.4	1.6	1.2
芳香族	供給炭素の%	25.0	17.8	48.4	22.3
その他の C ₅₊ 炭化水素	供給炭素の%	0.0	1.1	0.2	3.4
全 C ₅₊ 炭化水素	供給炭素の%	47.7	30.1	61.0	46.1

【0388】

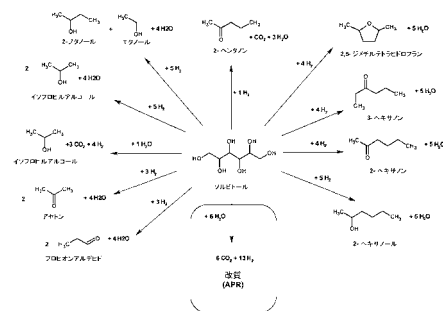
実施例 56

実施例 55 に示し表 13 の実験 QQ に例示されるプロセスを、400 時間を超える時間運転した。図 18 及び 19 のサイクル 1 に示すように、運転の初期時間の後、芳香族成分への転化及び炭化水素の収率が低下した。図 18 は、第二の反応器の出口に存在する C₅+炭化水素の熱量を、供給物の熱量のパーセントとして示す。図 19 は、第二の反応器の出口において芳香族炭化水素として存在する炭素を、供給物中に存在する炭素のパーセントとして示す。およそ 120 時間の生産の後、第二の反応器をバイパスし、一方第一の反応器は運転を続けた。次に、第二の反応器の触媒の酸化再生を実施した。再生の間、第二の反応器入り口における酸素濃度の目標を 1 モル%として窒素及び空気を流した。次に第二の反応器のブロック温度を 500 °C に上げ、第二の反応器出口にて二酸化炭素が検出されなくなるまで窒素及び酸素を流し続けた。次に酸素濃度を 5 モル%の目標レベルまで引き上げた。第二の反応器出口にて二酸化炭素が検出されなくなるまでこの流れを続けた。この時点で酸素流を停止したが窒素は流し続けた。次に第二の反応器のブロック温度を 400 °C に下げ、一方触媒床を通流する気体組成を水素に変更した。次に第二の反応器のブ

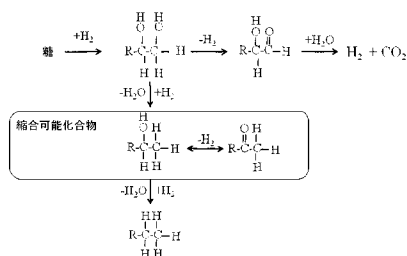
【 図 1 】



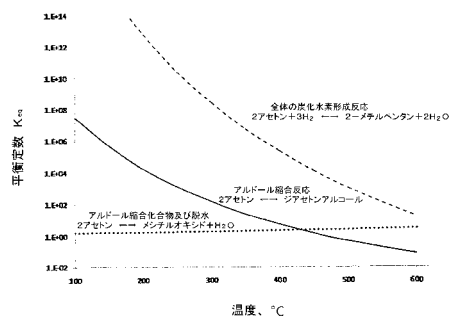
【図 3】



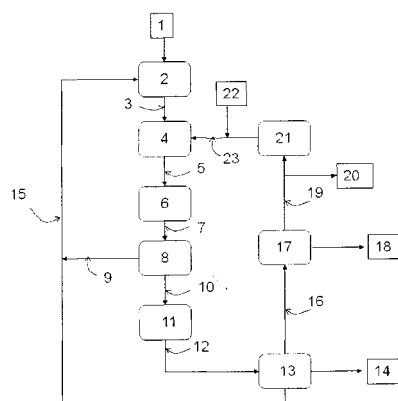
【図 2】



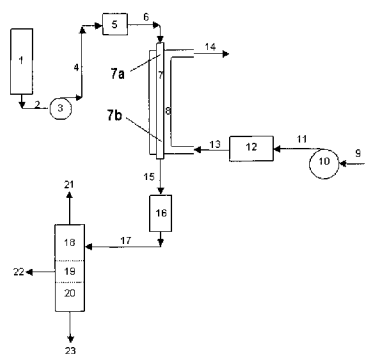
【図 5】



【图 6】

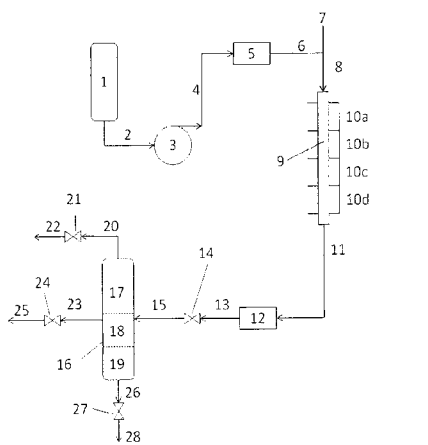


【图 9】

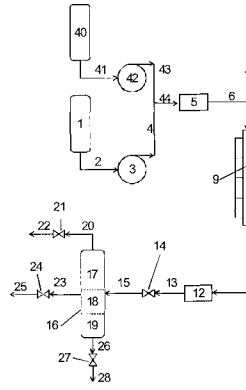


The schematic diagram illustrates a water supply system for a building. It features several interconnected components:

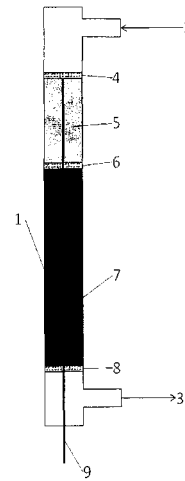
- Water Source and Distribution:** A main horizontal pipe at the bottom (line 27) receives water from a source (40) via a valve (39). This pipe branches off to various parts of the building.
- Building Components:**
 - Floors:** The building is divided into floors, labeled 10a, 10b, 10c, and 10d.
 - Rooms:** Rooms are indicated by numbers 1 through 6, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 23a, 23b, 23c, 23d, 24, 25, 26, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, and 52.
- Pipes and Valves:** Numerous pipes connect different parts of the system, often passing through valves (indicated by symbols like X or triangles). Key connections include:
 - A vertical riser pipe (7) connecting the main supply to the upper floors.
 - A horizontal distribution pipe (8) serving rooms 1-6 and floor 10a.
 - A vertical riser pipe (9) serving floors 10b-d.
 - A horizontal distribution pipe (11) serving rooms 11-13.
 - A vertical riser pipe (12) serving rooms 14-17.
 - A horizontal distribution pipe (18) serving rooms 18-21.
 - A vertical riser pipe (19) serving rooms 23a-d.
 - A horizontal distribution pipe (20) serving rooms 24-26.
 - A vertical riser pipe (21) serving rooms 23a-d.
 - A horizontal distribution pipe (22) serving rooms 23a-d.
 - A vertical riser pipe (23) serving rooms 23a-d.
 - A horizontal distribution pipe (24) serving rooms 24-26.
 - A vertical riser pipe (25) serving rooms 23a-d.
 - A horizontal distribution pipe (26) serving rooms 24-26.
 - A vertical riser pipe (27) serving rooms 23a-d.
 - A horizontal distribution pipe (28) serving rooms 23a-d.
 - A vertical riser pipe (29) serving rooms 23a-d.
 - A horizontal distribution pipe (30) serving rooms 23a-d.
 - A vertical riser pipe (31) serving rooms 23a-d.
 - A horizontal distribution pipe (32) serving rooms 23a-d.
 - A vertical riser pipe (33) serving rooms 23a-d.
 - A horizontal distribution pipe (34) serving rooms 23a-d.
 - A vertical riser pipe (35) serving rooms 23a-d.
 - A horizontal distribution pipe (36) serving rooms 23a-d.
 - A vertical riser pipe (37) serving rooms 23a-d.
 - A horizontal distribution pipe (38) serving rooms 23a-d.
 - A vertical riser pipe (39) serving rooms 23a-d.
 - A horizontal distribution pipe (40) serving rooms 23a-d.
 - A vertical riser pipe (41) serving rooms 23a-d.
 - A horizontal distribution pipe (42) serving rooms 23a-d.
 - A vertical riser pipe (43) serving rooms 23a-d.
 - A horizontal distribution pipe (44) serving rooms 23a-d.
 - A vertical riser pipe (45) serving rooms 23a-d.
 - A horizontal distribution pipe (46) serving rooms 23a-d.
 - A vertical riser pipe (47) serving rooms 23a-d.
 - A horizontal distribution pipe (48) serving rooms 23a-d.
 - A vertical riser pipe (49) serving rooms 23a-d.
 - A horizontal distribution pipe (50) serving rooms 23a-d.
 - A vertical riser pipe (51) serving rooms 23a-d.
 - A horizontal distribution pipe (52) serving rooms 23a-d.



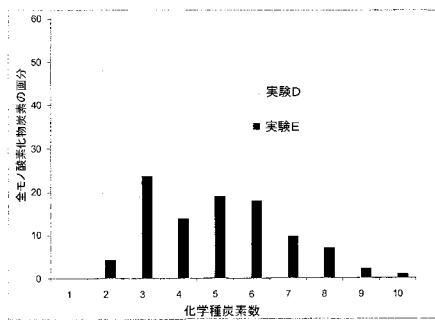
【図 10】



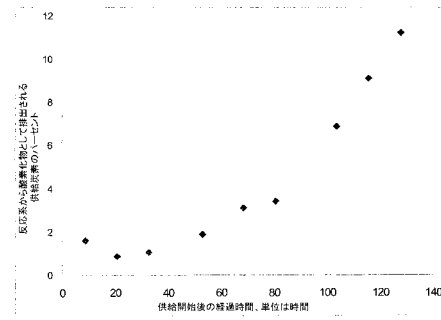
【図 11】



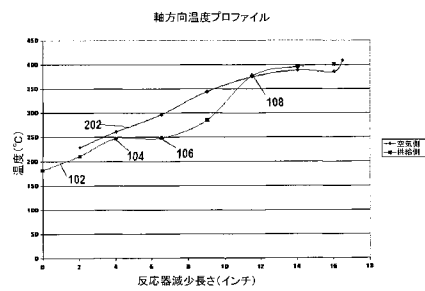
【図 12】



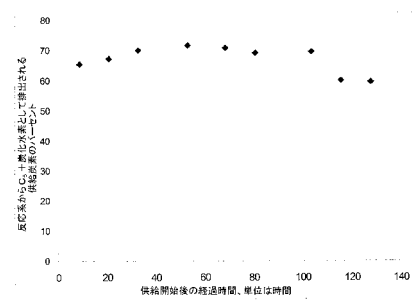
【図 14】



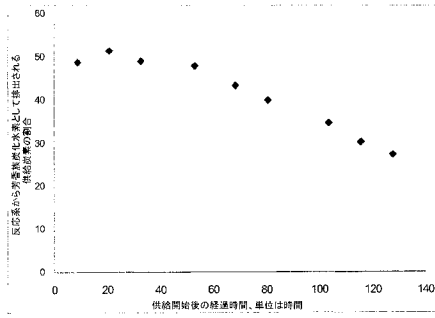
【図 13】



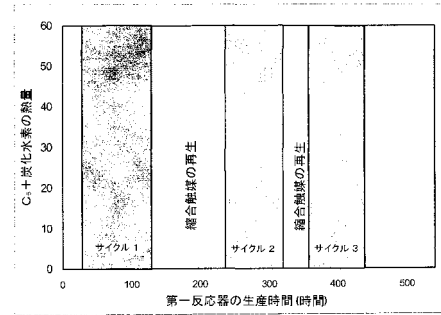
【図 15】



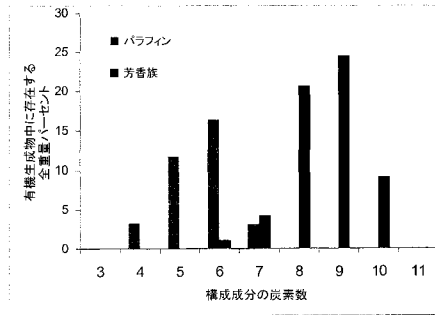
【図 16】



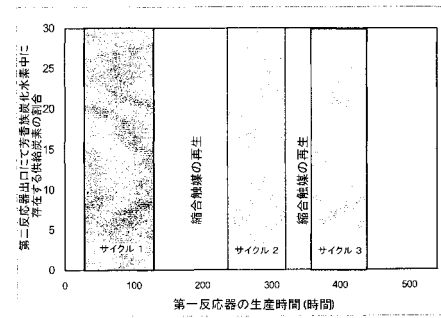
【図 18】



【図 17】



【図 19】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J 23/42 (2006.01)	B 0 1 J 23/42	Z
B 0 1 J 23/44 (2006.01)	B 0 1 J 23/44	Z
B 0 1 J 23/80 (2006.01)	B 0 1 J 23/80	Z
B 0 1 J 23/58 (2006.01)	B 0 1 J 23/58	Z
B 0 1 J 23/63 (2006.01)	B 0 1 J 23/56	3 0 1 Z
B 0 1 J 23/62 (2006.01)	B 0 1 J 23/62	Z
B 0 1 J 23/60 (2006.01)	B 0 1 J 23/60	Z
B 0 1 J 29/18 (2006.01)	B 0 1 J 29/18	Z
B 0 1 J 29/70 (2006.01)	B 0 1 J 29/70	Z
B 0 1 J 27/16 (2006.01)	B 0 1 J 27/16	Z
B 0 1 J 29/46 (2006.01)	B 0 1 J 29/46	Z
C 0 7 C 27/06 (2006.01)	C 0 7 C 27/06	
C 1 0 G 3/00 (2006.01)	C 1 0 G 3/00	B
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00	3 0 0

- (31)優先権主張番号 60/985,475
 (32)優先日 平成19年11月5日(2007.11.5)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 11/961,280
 (32)優先日 平成19年12月20日(2007.12.20)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 PCT/US2007/088417
 (32)優先日 平成19年12月20日(2007.12.20)
 (33)優先権主張国 米国(US)

Fターム(参考) 4G140 EA01 EA02 EA06 EC01 EC02 EC03 EC04 EC05
 4G169 AA03 BA01A BA01B BA02A BA02B BA03A BA03B BA04A BA05A BA05B
 BA06A BA06B BA07A BA07B BA08A BA08B BA22A BA42A BA47A BB04A
 BB04B BB05A BB06A BB06B BB07A BB10A BB11A BB13A BB14A BB14B
 BB15A BC02A BC03A BC04A BC05A BC06A BC06B BC09A BC13A BC16A
 BC17A BC17B BC18A BC19A BC22A BC22B BC23A BC25A BC30A BC31B
 BC35A BC35B BC36B BC39A BC40A BC42A BC43A BC43B BC44B BC54A
 BC57A BC62A BC64A BC64B BC65A BC68B BC69A BC70B BC72B BC75B
 BD03A CB02 CB25 CB62 CB63 CB65 CB66 CB70 CB72 CB81
 DA05 EC26 EE07 EE09 FA01 FA02 FB04 FB14 FB18 FB27
 FB29 FB30 FB31 FB57 FB67 ZA06B ZA11B ZA19B
 4H006 AA02 AC29 AD11 BA04 BA05 BA06 BA07 BA08 BA09 BA11
 BA16 BA21 BA25 BA26 BA61 BC10 BC11 BD84 BE20
 4H039 CA99 CB30 CD30
 4H129 AA01 BA10 BB06 BC42 KA14 KB03 KC02X KC02Y KC03X KC03Y
 KC04X KC04Y KC05X KC07X KC07Y KC09X KC09Y KC10X KC10Y KC13X
 KC16Y KC17Y KC18Y KC23X KC23Y KD02X KD05X KD06X KD06Y KD07X
 KD08X KD09X KD09Y KD14X KD15X KD16X KD17X KD17Y KD18X KD19X
 KD20X KD21X KD22X KD24X KD24Y KD25X KD25Y KD26X KD26Y KD27X
 KD28X KD28Y KD29X KD30X KD30Y KD31X KD31Y KD37X KD37Y KD44X
 KD44Y NA07 NA21