

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-531473

(P2009-531473A)

(43) 公表日 平成21年9月3日(2009.9.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 O G 2/00 (2006.01)	C 1 O G 2/00	4 G 1 6 9
B O 1 J 23/42 (2006.01)	B O 1 J 23/42 Z	4 H O O 6
B O 1 J 23/46 (2006.01)	B O 1 J 23/46 3 O 1 Z	4 H O 2 9
B O 1 J 23/63 (2006.01)	B O 1 J 23/56 3 O 1 Z	4 H O 3 9
B O 1 J 23/656 (2006.01)	B O 1 J 23/64 1 O 4 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 66 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2009-501751 (P2009-501751)	(71) 出願人	597061859
(86) (22) 出願日	平成19年3月23日 (2007.3.23)		ウイスコンシン アルムニ リサーチ フ
(85) 翻訳文提出日	平成20年11月21日 (2008.11.21)		ァウンデーション
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/064808		Wisconsin Alumni Re
(87) 国際公開番号	W02007/112314		search Foundation
(87) 国際公開日	平成19年10月4日 (2007.10.4)		アメリカ合衆国, ウイスコンシン州 53
(31) 優先権主張番号	60/785,471		705, マジソン, ウォルナット・ストリ
(32) 優先日	平成18年3月24日 (2006.3.24)		ート 614番
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100070150
			弁理士 伊東 忠彦
		(74) 代理人	100091214
			弁理士 大貫 進介
		(74) 代理人	100107766
			弁理士 伊東 忠重
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バイオマスガス化反応を駆動するための炭素－炭素結合を形成する反応から熱を統合するバイオ燃料を生産するための方法

(57) 【要約】

吸熱のガス化反応において合成ガス（即ち、 H_2 / CO ガス混合物）へバイオマス（好ましくは、バイオ・ディーゼルの製作から回収されたグリセロール）を転換するための低い温度の触媒作用的なプロセスは、記載される。合成ガスは、Fischer-Tropschのメタノール、又はジメチルエーテルの合成のような、発熱の炭素－炭素結合を形成する反応に使用される。発熱の炭素－炭素結合を形成する反応からの熱は、吸熱のガス化反応と統合されると共に、このように、再生可能なバイオマス資源から燃料及び化学物質を生産するためのエネルギーの効率的なルートを提供するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭化水素及び酸素化された炭化水素を製作する方法であって、

(a) 合成ガスを得るために、約 750 K と比べてより少ない又はそれに等しい温度においてバイオマス反応物で吸熱のガス化反応を行うこと；

(b) ステップ (a) において行われたガス化反応の温度と比べてより大きい又はそれに等しい温度においてステップ (a) の合成ガスで発熱の合成ガス利用反応又は炭素－炭素結合を形成する反応を行うこと、該反応が、炭化水素又は酸素化された炭化水素、及び熱、を生産すること；並びに

(c) ステップ (a) の吸熱のガス化反応とステップ (b) の合成ガス利用反応又は炭素－炭素結合を形成する反応から発生させられた熱を統合すること
：を具備する、方法。

10

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法において、

ステップ (a) は、約 625 K と比べてより少ない又はそれに等しい温度において前記吸熱のガス化反応を行うことを具備する、方法。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の方法において、

ステップ (a) は、約 575 K と比べてより少ない又はそれに等しい温度において前記吸熱のガス化反応を行うことを具備する、方法。

20

【請求項 4】

請求項 1 に記載の方法において、

ステップ (a) は、約 550 K と比べてより少ない又はそれに等しい温度において前記吸熱のガス化反応を行うことを具備する、方法。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれか一つに記載の方法であって、

単一の反応器ベッセルにおいて同時にステップ (a) 及びステップ (b) を行うことを具備する、方法。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の方法であって、

一つの触媒ベッドのみを使用することでステップ (a) 及びステップ (b) を行うことを具備する、方法。

30

【請求項 7】

請求項 6 に記載の方法であって、

前記一つの触媒ベッドで同時にステップ (a) 及びステップ (b) を行うことを具備すると共に、

前記触媒ベッドは、ステップ (a) 及びステップ (b) の両方の反応に触媒作用を及ぼすために必要な大きさにされた及び構成された、触媒の混合物又は単一の触媒を具備する、方法。

【請求項 8】

請求項 5 に記載の方法であって、

一つと比べてより多い触媒ベッドを使用することでステップ (a) 及びステップ (b) を行うことを具備する、方法。

40

【請求項 9】

請求項 1 乃至 4 のいずれか一つに記載の方法であって、

ステップ (a) を以前に及びステップ (b) を行うこと、並びに、別個の反応器ベッセルにおいて順次にステップ (a) 及びステップ (b) を行うことを具備する、方法。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 4 のいずれか一つに記載の方法において、

ステップ (a) は、多糖類、単糖類、及びポリオール類からなる群より選択された一つ

50

の又はより多くの化合物を具備する反応物で前記吸熱のガス化反応を行うことを具備する、方法。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の方法において、

ステップ (a) は、グリセロールを具備する反応物で前記吸熱のガス化反応を行うことを具備する、方法。

【請求項 12】

請求項 1 乃至 4 のいずれか一つに記載の方法において、

ステップ (b) は、フィッシャー・トロプシュ (Fischer-Tropsch) 反応を行うことを具備する、方法。

【請求項 13】

請求項 1 乃至 4 のいずれか一つに記載の方法において、

ステップ (a) 及びステップ (b) は、V I I I B 族の金属 (Fe、Co、Ni、Ru、Ph、Pd、Os、Ir、及び Pt) を具備する一つの又はより多くの触媒を使用することで行われる、方法。

【請求項 14】

請求項 13 に記載の方法において、

前記触媒は、Cu、K、Mn、La、Re、Zn、Si、Ag、Ce、Gd、Th、Mn、Zr、Ti、Cr、V、Li、Na、Rb、Cs、Mo、Au、B、及び Cl、並びにそれらの酸化物からなる群より選択された一つの又はより多くの元素と合金にされる、それ (ら) と組み合わせられる、又は、それ (ら) をさらに具備する、方法。

【請求項 15】

請求項 1 乃至 4 のいずれか一つに記載の方法において、

ステップ (a) 及びステップ (b) は、白金、ルテニウム、レニウム、及びそれらの組み合わせを具備する一つの又はより多くの触媒を使用することで行われる、方法。

【請求項 16】

請求項 1 乃至 4 のいずれか一つに記載の方法において、

ステップ (a) 及びステップ (b) は、支持体に配置された V I I I B 族の金属を具備する一つの又はより多くの触媒を使用することで行われる、方法。

【請求項 17】

請求項 16 に記載の方法において、

前記支持体は、炭素、並びに、アルミニウム、セリウム、ジルコニウム、及びマグネシウムの酸化物、並びに、それらの組み合わせからなる群より選択される、方法。

【請求項 18】

請求項 16 に記載の方法において、

前記支持体は、 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 $Zr_xTi_yO_{2+x}$ 、 ThO_2 、キースラガー (Kieselguhr)、 La_2O_3 、 $MgCr_2O_4$ 、 $Ti_xSi_yO_{2+x}$ 、 $Ti_xZr_yO_{2+x}$ 、 ZnO 、 Cr_2O_3 、 MnO 、 Nb_2O_5 、 CeO_2 、Y-ゼオライト、USY-ゼオライト、ZSM-5 ゼオライト、MCM-41 ゼオライト、MCM-22 ゼオライト、HZSM-5 ゼオライト、H-BEA ゼオライト、HY-ゼオライト、Fe で置換された LTL ゼオライト、ITQ-6、層間剥離されたゼオライト、ITQ-2 層間剥離されたゼオライト、HMS 分子ふるい、モンモリロナイト、マクロ孔質のスチレン-ジビニルベンゼン、4-ビニルピリジン (vinylpyridine) -ジビニルベンゼン、アントラセン、炭素化されたキノリン、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される、方法。

【請求項 19】

請求項 1 乃至 4 のいずれか一つに記載の方法において、

ステップ (a) 及びステップ (b) は、白金、ルテニウム、レニウム、及びそれらの組み合わせを具備する少なくとも一つの触媒を使用することで行われると共に、

該触媒は、炭素、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、 ZrO_2 、及びそれらの

10

20

30

40

50

組み合わせからなる群より選択された支持体に配置される、方法。

【請求項 20】

請求項 1 乃至 4 のいずれか一つに記載の方法において、

ステップ (a) からの合成ガスは、いずれの予備処理をも不在の、ステップ (b) の反応へと直接的に導入される、方法。

【請求項 21】

C₂ から C₃₆ までの直鎖の又は分岐した炭化水素又は酸素化された炭化水素を製作する方法であって、

(a) 合成ガスを得るために、約 625 K と比べてより少ない又はそれに等しい温度において、多糖類、単糖類、ポリオール類、及びそれらの組み合わせからなる群より選択された化合物を具備する反応物ストリームで吸熱のガス化反応を行うこと；

(b) ステップ (a) において行われたガス化反応の温度と比べてより大きい又はそれに等しい温度においてステップ (a) の合成ガスで発熱のフィッシャー・トロプシュ反応を行うこと、該反応が、C₂ から C₃₆ までの炭化水素又は酸素化された炭化水素、及び熱、を生産すること；並びに

(c) ステップ (a) の吸熱のガス化反応とステップ (b) のフィッシャー・トロプシュ反応から発生させられた熱を統合すること

：を具備する、方法。

【請求項 22】

請求項 21 に記載の方法であって、

単一の反応器ベッセルにおいて同時にステップ (a) 及びステップ (b) を行うことを具備する、方法。

【請求項 23】

請求項 22 に記載の方法であって、

一つの触媒ベッドのみを使用することでステップ (a) 及びステップ (b) を行うことを具備する、方法。

【請求項 24】

請求項 21 乃至 23 のいずれか一つに記載の方法であって、

前記一つの触媒ベッドで同時にステップ (a) 及びステップ (b) を行うことを具備すると共に、

前記触媒ベッドは、ステップ (a) 及びステップ (b) の両方の反応に触媒作用を及ぼすために必要な大きさにされた及び構成された、触媒の混合物又は単一の触媒を具備する、方法。

【請求項 25】

請求項 22 又は 23 に記載の方法であって、

一つと比べてより多い触媒ベッドを使用することでステップ (a) 及びステップ (b) を行うことを具備する、方法。

【請求項 26】

請求項 21 に記載の方法であって、

ステップ (a) を以前に及びステップ (b) を行うこと、並びに、別個の反応器ベッセルにおいて順次にステップ (a) 及びステップ (b) を行うことを具備する、方法。

【請求項 27】

請求項 21 に記載の方法において、

ステップ (a) は、多糖類、単糖類、及びポリオール類からなる群より選択された一つの又はより多くの化合物を具備する反応物で前記吸熱のガス化反応を行うことを具備する、方法。

【請求項 28】

請求項 27 に記載の方法において、

ステップ (a) は、グリセロールを具備する反応物で前記吸熱のガス化反応を行うことを具備する、方法。

10

20

30

40

50

【請求項 29】

請求項 21 に記載の方法において、

ステップ (a) 及びステップ (b) は、V I I I B 族の金属 (Fe、Co、Ni、Ru、Ph、Pd、Os、Ir、及び Pt) を具備する一つの又はより多くの触媒を使用することで行われる、方法。

【請求項 30】

請求項 29 に記載の方法において、

前記触媒は、Cu、K、Mn、La、Re、Zn、Si、Ag、Ce、Gd、Th、Mn、Zr、Ti、Cr、V、Li、Na、Rb、Cs、Mo、Au、B、及び Cl、並びにそれらの酸化物からなる群より選択された一つの又はより多くの元素と合金にされる、それ (ら) と組み合わせられる、又は、それ (ら) をさらに具備する、方法。

10

【請求項 31】

請求項 21 に記載の方法において、

ステップ (a) 及びステップ (b) は、白金、ルテニウム、レニウム、及びそれらの組み合わせを具備する一つの又はより多くの触媒を使用することで行われる、方法。

【請求項 32】

請求項 21 に記載の方法において、

ステップ (a) 及びステップ (b) は、支持体に配置された V I I I B 族の金属を具備する一つの又はより多くの触媒を使用することで行われる、方法。

【請求項 33】

請求項 31 又は 32 に記載の方法において、

前記支持体は、炭素、並びに、アルミニウム、セリウム、ジルコニウム、及びマグネシウムの酸化物、並びに、それらの組み合わせからなる群より選択される、方法。

20

【請求項 34】

請求項 31 又は 32 に記載の方法において、

前記支持体は、 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 $Zr_xTi_yO_{2+x}$ 、 ThO_2 、キースラガー、 La_2O_3 、 $MgCr_2O_4$ 、 $Ti_xSi_yO_{2+x}$ 、 $Ti_xZr_yO_{2+x}$ 、 ZnO 、 Cr_2O_3 、 MnO 、 Nb_2O_5 、 CeO_2 、Y-ゼオライト、USY-ゼオライト、ZSM-5 ゼオライト、MCM-41 ゼオライト、MCM-22 ゼオライト、HZSM-5 ゼオライト、H-BEA ゼオライト、HY-ゼオライト、Fe で置換された LTL ゼオライト、ITQ-6、層間剥離されたゼオライト、ITQ-2 層間剥離されたゼオライト、HMS 分子ふるい、モンモリロナイト、マクロ孔質のスチレン-ジビニルベンゼン、4-ビニルピリジン (vinylpyridine) -ジビニルベンゼン、アントラセン、炭素化されたキノリン、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される、方法。

30

【請求項 35】

請求項 21 に記載の方法において、

ステップ (a) 及びステップ (b) は、白金、ルテニウム、レニウム、及びそれらの組み合わせを具備する少なくとも一つの触媒を使用することで行われると共に、

該触媒は、炭素、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、 ZrO_2 、及びそれらの組み合わせからなる群より選択された支持体に配置される、方法。

40

【請求項 36】

請求項 21 乃至 35 のいずれか一つに記載の方法において、

ステップ (a) からの合成ガスは、いずれの予備処理をも不在の、ステップ (b) の反応へと直接的に導入される、方法。

【請求項 37】

C_2 から C_{36} までの直鎖の又は分岐した炭化水素又は酸素化された炭化水素を製作する方法であって、

(a) 合成ガスを得るために、V I I I B 族の金属を具備する触媒を使用することで、約 625 K と比べてより少ない又はそれに等しい温度において、グリセロールを具備する反応物ストリームで吸熱のガス化反応を行うこと；

50

(b) ステップ (a) において行われたガス化反応の温度と比べてより大きい又はそれに等しい温度においてステップ (a) の合成ガスで発熱のフィッシャー・トロプシュ反応を行うこと、該反応が、 C_2 から C_{36} までの炭化水素又は酸素化された炭化水素、及び熱、を生産すること；並びに

(c) ステップ (a) の吸熱のガス化反応とステップ (b) のフィッシャー・トロプシュ反応から発生させられた熱を統合すること

：を具備する、方法。

【請求項 38】

請求項 37 に記載の方法であって、

単一の反応器ベッセルにおいて同時にステップ (a) 及びステップ (b) を行うことを具備する、方法。 10

【請求項 39】

請求項 38 に記載の方法であって、

一つの触媒ベッドのみを使用することでステップ (a) 及びステップ (b) を行うことを具備する、方法。

【請求項 40】

請求項 39 に記載の方法であって、

前記一つの触媒ベッドで同時にステップ (a) 及びステップ (b) を行うことを具備すると共に、

前記触媒ベッドは、ステップ (a) 及びステップ (b) の両方の反応に触媒作用を及ぼすために必要な大きさにされた及び構成された、触媒の混合物又は単一の触媒を具備する、方法。 20

【請求項 41】

請求項 38 に記載の方法であって、

一つと比べてより多い触媒ベッドを使用することでステップ (a) 及びステップ (b) を行うことを具備する、方法。

【請求項 42】

請求項 37 に記載の方法であって、

ステップ (a) を以前に及びステップ (b) を行うこと、並びに、別個の反応器ベッセルにおいて順次にステップ (a) 及びステップ (b) を行うことを具備する、方法。 30

【請求項 43】

請求項 37 乃至 42 のいずれか一つに記載の方法において、

ステップ (a) 及びステップ (b) は、V I I I B 族の金属 (Fe、Co、Ni、Ru、Ph、Pd、Os、Ir、及び Pt) を具備する一つの又はより多くの触媒を使用することで行われる、方法。

【請求項 44】

請求項 43 に記載の方法において、

前記触媒は、Cu、K、Mn、La、Re、Zn、Si、Ag、Ce、Gd、Th、Mn、Zr、Ti、Cr、V、Li、Na、Rb、Cs、Mo、Au、B、及び Cl、並びにそれらの酸化物からなる群より選択された一つの又はより多くの元素と合金にされる、それ(ら)と組み合わせられる、又は、それ(ら)をさらに具備する、方法。 40

【請求項 45】

請求項 37 に記載の方法において、

ステップ (a) 及びステップ (b) は、白金、ルテニウム、レニウム、及びそれらの組み合わせを具備する一つの又はより多くの触媒を使用することで行われる、方法。

【請求項 46】

請求項 37 又は 45 に記載の方法において、

ステップ (a) 及びステップ (b) は、支持体に配置された V I I I B 族の金属を具備する一つの又はより多くの触媒を使用することで行われる、方法。

【請求項 47】

請求項 46 に記載の方法において、

前記支持体は、炭素、並びに、アルミニウム、セリウム、ジルコニウム、及びマグネシウムの酸化物、並びに、それらの組み合わせからなる群より選択される、方法。

【請求項 48】

請求項 46 に記載の方法において、

前記支持体は、 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 $\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$ 、 ThO_2 、キースラガー、 La_2O_3 、 MgCr_2O_4 、 $\text{Ti}_x\text{Si}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ 、 ZnO 、 Cr_2O_3 、 MnO 、 Nb_2O_5 、 CeO_2 、Y-ゼオライト、USY-ゼオライト、ZSM-5ゼオライト、MCM-41ゼオライト、MCM-22ゼオライト、HZSM-5ゼオライト、H-BEAゼオライト、HY-ゼオライト、Feで置換されたLTゼオライト、ITQ-6、層間剥離されたゼオライト、ITQ-2層間剥離されたゼオライト、HMS分子ふるい、モンモリロナイト、マクロ孔質のスチレンージビニルベンゼン、4-ビニルピリジン (vinylpyridine) -ジビニルベンゼン、アントラセン、炭素化されたキノリン、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される、方法。

【請求項 49】

請求項 37 に記載の方法において、

ステップ (a) 及びステップ (b) は、白金、ルテニウム、レニウム、及びそれらの組み合わせを具備する少なくとも一つの触媒を使用することで行われると共に、

該触媒は、炭素、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、 ZrO_2 、及びそれらの組み合わせからなる群より選択された支持体に配置される、方法。

【請求項 50】

請求項 37 乃至 49 のいずれか一つに記載の方法において、

ステップ (a) からの合成ガスは、いずれの予備処理をも不在の、ステップ (b) の反応へと直接的に導入される、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭化水素及び酸素化された炭化水素を製作する方法に関係する。

【背景技術】

【0002】

〔背景〕

石油リッチな国における石油埋蔵量及び政治的な不安定性を減らす本年代において、産業の社会は、エネルギー及び化学的な中間体 (1) の新しい源を提供するために世界の豊富な及び再生可能なバイオマス資源を利用するための方式を開発するのてなければならない。例えば、輸送部門は、エネルギーへ効率的に転換されることができ及び高いエネルギー密度を所有する燃料を要求する。化学の産業は、重合体の材料を作るために使用されることができオレフィン類 (例、エチレン、プロピレン) 及びアルデヒド類 (例、ホルムアルデヒド) のような機能的な分子を要求する。前述したエリアにおいて石油を補う (又はいくつかの場合にはそれにとって替わる) ための化合物の特に将来有望なクラスに、バイオマスから誘導された炭水化物を作る特徴は、これらの化合物における化学量論的なビルディング・ブロックが 2 : 1 : 1 に等しい H : C : O の原子の組成を有するというこ
とである。このように、炭水化物は、 H_2/CO ガス混合物へ転換されるための理想的な候補である。ガスのこれらのタイプは、共通して“合成ガス”又は単純に“シンガス (syngas)”と呼ばれる。合成ガスは、ディーゼル燃料としての使用のための長い鎖の直鎖のアルカン類を得るための Fe 及び Co を主材料とした触媒 (2) におけるフィッシャー・トロプシュ (Fischer-Tropsch) 合成によって転換されることができ。合成ガスは、また、オレフィン類、ホルムアルデヒド、及びガソリンを生産するための供給原料としての使用のためのメタノールを得るための Cu を主材料とした触媒 (3) において転換されることができ。

【0003】

バイオマスから合成ガスを生産することが、多種多様の価値のある生産物が作られることができる将来有望なプラットフォームとして何年もの間に認識されてきたものである一方で、バイオマスから合成ガスを生産するための従来のルートは、要求された高い温度の理由のために、必ずしもものすごく効率的なものではない。例えば、バイオマスの直接的な触媒作用的なガス化は、800 K及びより高いものの温度を要求する(4)。バイオマスの二段階のガス化：(約1000 Kにおける)結果として生じるバイオオイルのスチーム・リフォーミングが後に続けられた、(約773 Kにおける)バイオマスの速い熱分解、は、同様に、高い温度を要求する(5, 6)。その上、バイオマスのガス化は、典型的には、高い温度の燃焼プロセスの間に生産された NO_x 及び SO_x 化合物のみならず、タール(揮発性の有機物)、木炭(固体の炭素質の材料)、及び軽い炭化水素を含む、副産物の複雑なセットに至る(1, 4-6)。

10

【0004】

バイオマスの相対的に最近の、及び急速に成長する、使用は、植物油又は動物性脂肪のエステル交換を介したバイオ・ディーゼル燃料の生産におけるものである(1, 7, 8)。エステル交換反応は、50%から80%まで水中のグリセロール濃度をしばしば含有するグリセロールの低い価値の廃棄物ストリームを得る(8)。結果として生じる過多は、グリセロールの米国価格が、大ざっぱに、(USPの等級97%のグリセロールについて、Procter & Gambleによって供給された価格)1995年におけるメートル制トン当たり\$2,100から2003年におけるメートル制トン当たり\$1,000と比べてより少ないものまで暴落することを引き起こす。アメリカ合衆国及びヨーロッパにおけるバイオ・ディーゼルの現行の(2006年の)生産は、それぞれ、年当たり 1×10^8 及び 2×10^9 リットルである。数個の国家の政府によって提供された税金の控除及び他の経済的な奨励金のおかげで、これらの量は、非常に近い未来において倍増することが期待される(8, 9)。アメリカ合衆国におけるバイオ・ディーゼル燃料の税金の控除に関して、IRS Publication No. 378及びInternal Revenue Codeのセクション6426(c)、6427(e)、及び40Aをみること。

20

【0005】

グリセロールは、また、グルコースのような糖質を発酵させることによって生産されることができる(10)。エタノールを得るためにグルコースを発酵させることは違って、それは、水に約5重量%の濃度でのみエタノールを生産するが、グリセロールを得るためにグルコースを発酵させることは、25重量%に近い濃度でグリセロールを生産することができる(10)。エタノールと比較されたグリセロールのこのより高い濃度は、酸素化された炭化水素燃料から水を取り除くために要求されたエネルギーコストを減少させる。実のところ、グルコースからの燃料等級のエタノールの生産に伴われた大部分のエネルギーの強烈なステップの一つは、蒸留ステップである(11, 12)。グルコース及び他の糖質からのグリセロールの生産のための別のルートは、より低い分子量を有するポリオール類へのソルビトールの水素化分解(15, 16)が後に続けられた、ソルビトールへのグルコースの水素化(13, 14)を通じたものである。

30

【0006】

本発明者の何人かによって共同執筆された先の仕事(17-19)において、水におけるポリオール類の溶液(例、エチレングリコール、グリセロール、ソルビトール)が、500 Kに近い温度において支持されたPt触媒における低い水準のCO(例、500 ppm)を含有する H_2/CO_2 ガス混合物へ水性の相をリフォーミングすることによって転換されることができたことは、示されたことであつた。この水性の相をリフォーミングプロセスは、水-ガスシフト(water-gas shift)(WGS)反応が、これらの反応条件(例、25バール)の下で発生させられた水の高い分圧で高度に好まれるため、流出のガストリームにおける低いCO:CO₂の比を生じさせる。このように、水性の相をリフォーミングする反応条件は、高いCO:CO₂比が、要求される場合には、合成ガスを生産することには好ましいものではない。他の調査員は、グリセロールの蒸気相リフォーミン

40

50

グを研究してきた。C z e r n i k e t a l. (20) は、商業的な N i を主材料としたナフサをリフォーミングする触媒で高い温度 (1023 K) におけるグリセロールのスチーム・リフォーミングによって H₂ を生産することについての高い選択性を報告した。S u z u k i e t a l. (21) は、また、3 % R u / Y₂ O₃ 触媒での高い温度 (873 K) におけるグリセロールのスチーム・リフォーミングによる H₂ の生産についての高い選択性を観察したが、しかし、それらは、実験におけるスイープ・ガスの高い空間速度を用いた。従って、低い温度におけるグリセロールの蒸気相転換についてのより良好な触媒作用的なシステムは、開発されるために残留する。

【0007】

合成ガスから合成の炭化水素を生産するためのフィッシャー・トロプシュ (Fischer-Tropsch) (F-T) 合成は、周知のものである。石炭から液体の燃料を作成することは、第二次世界大戦中にドイツ国によって大きいスケールで最初に実施された。一般的な F-T 反応は、後に続くもの：

【0008】

【化1】



のようなものであるが、そこでは、-(CH₂)- は、炭化水素生産物の基礎的なビルディング・ブロックを表す。F T 合成は、高度に発熱のものであるが、それは、F-T 反応器の設計における顕著な因子である熱伝達に至る。

【0009】

相当な分量の調査は、F-T 反応の合成の可能性を最大にする点でされてきたものである。例えば、より高い炭化水素へと天然のガス又は他の化石燃料を転換するための方法を記載する、米国特許第 6, 696, 501 号明細書をみる。ここに、その方法は、F-T 合成が後に続けられた、合成ガスを得るために化石燃料のスチーム・リフォーミング及びテール・ガスの第二のスチーム・リフォーミングの組み合わせを使用する。そして、リフォーミングされたテール・ガスは、F-T 反応器へと逆戻りに送り返される。

【0010】

また、C O₂、脂肪族の炭化水素、及び水素を得るために、合成ガス発生、F-T 反応、及び水-ガスシフト反応を統合すること、並びに、そして、電気を発生させるためにガス燃焼器タービンにおいて水素を燃やす方法を記載する、米国特許第 6, 976, 362 号明細書をみる。

【0011】

上に手短かに留意されたように、F-T 反応における合成の炭化水素の理論的な最大の収率を決定するための重要なパラメーターは、

【0012】

【化2】

$$\text{SN} = (\text{H}_2 - \text{CO}_2) / (\text{CO} + \text{CO}_2) \quad (2)$$

：のように定義された、化学量論的な数 S N である。理論的には、合成の炭化水素の収率は、S N = 2.0 のとき、その最も高いものにあると共に、C O は、水ガスシフト反応を介して C O₂ を形成するためにさらに反応するものではない。この場合には、H₂ / C O 比は、S N、即ち、2.0、に等しいものであることになるが、それは、理論的に合成

の炭化水素の最も高い収率を与える。

【0013】

バイオマスは、主として炭水化物（例、デンプン及びセルロース）が具備される。液体の燃料へこれらの化合物を転換するための一つの方法は、エタノール及びブタノールのような、液体のアルコール類を生産するために発酵によるものである。加水分解、発酵、及び蒸留を介してエタノールへ穀粒から誘導されたデンプンを転換するための技術は、良好に確立されると共に、前進は、（例、セルロース加水分解についての新しい酵素の開発を通じて）エタノールへのリグノセルロース系のものの対費用効果の良い転換においてなされる。輸送燃料としてのエタノールの利点は、それが、液体であると共にそれが、高いオクタン価（130のリサーチ・オクタン価）を有するというものである。しかしながら、エタノールは、長い鎖のアルカン類と比較された際に、燃料としての数個の注目に値する固有の不都合を有する：（i）エタノールは、石油に対して比較されたより低いエネルギー密度（即ち、エタノールについてのおおよそ $20 \times 10^3 \text{ BTU} / \text{リットル}$ 対石油についての $30 \times 10^3 \text{ BTU} / \text{リットル}$ ）を有する；（ii）エタノールは、完全に水と混和性のものであるが、燃料への水の顕著な吸着に至るものである；及び（iii）それは、相対的に低い沸点（73℃）を有するが、上昇させられた温度において過剰な蒸発に至るものである。しかしながら、最も顕著には、炭水化物からバイオ・エタノールを生産するために使用された発酵プロセスは、約5から10重量%までのエタノールのみを含有する水性の溶液に至る。顕著な量のエネルギーは、燃料等級のエタノールを得るために水からエタノールを蒸留することが要求される。実のところ、バイオ・エタノールの生産についての全体的なエネルギーの均衡は、必ずしも非常に好ましいものではない共に、バイオ・エタノールを生産するために要求されたエネルギーの量が、おおよそ、生産されたエタノールのエネルギー含有率に等しい（又はそれと比べてより大きい）ものであることは、見積もられてきたものであることである（11, 12, 36）。

【0014】

長い鎖のアルカン類は、石油からの輸送燃料における圧倒的な大多数の構成要素（ガソリンにおける分岐したアルカン類、ディーゼルにおける直鎖のアルカン類）を具備する。従って、液体のアルカン類へ再生可能なバイオマス資源を転換することは、魅力的なプロセッシングの選択肢である。最も注目に値するのは、バイオマスから生産された液体のアルカン類は、（i）石油から誘導された生産物にすでに用いられたインフラストラクチャーを使用することで分布させられることができる；（ii）さらなるプロセッシング（例、ブレンドされた燃料）のために既存の石油プールへ追加されることができる；及び（iii）エンジン又は燃料を変えることなく、既存の内燃機関において燃やされることができる。

【特許文献1】米国特許第6,696,501号明細書

【特許文献2】米国特許第6,976,362号明細書

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0015】

〔発明の概要〕

当該発明は、炭化水素又は酸素化された炭化水素、好ましくは C_2 から C_{36} までの炭化水素及び／又は酸素化された炭化水素を作る方法である。当該発明の好適なバージョンにおいて、液体のアルカン類（即ち、 C_5 の及びより長い、直鎖のもの、分岐したもの、又は環状のもの）は、 H_2 / CO ガス混合物（合成ガス）への触媒作用的な転換及びフィッシャー・トロプシュ合成（又は他の炭素－炭素結合を形成する反応）を伴う統合されたプロセスを介して多糖類、単糖類、及びポリオール類（例、グリセロール）を含む、バイオマスから誘導された化合物から直接的に生産されることができる。フィッシャー・トロプシュ合成ステップは、グリセロール転換ステップの後に続けて実行されることができる、又は重要なことには、両方の反応は、単一の触媒ベッド内の各々の反応についての活性なサイトを統合することによってカップルさせられることができる。このように、当該発

明の一つのバージョンにおいて、グリセロール及びフィッシャー・トロプシュ合成の触媒作用的な転換は、二つのベッドの反応システムにおいてカップルさせられる。好適なプロトコルにおいて、合成ガスへの反応物の供給材料の転換は、炭素の支持体における Pt-Re を具備する触媒を使用することで成し遂げられる。そして、炭素-炭素結合を形成する反応は、Ru/TiO₂ を具備する触媒を使用することで成し遂げられる。

【0016】

当該発明の別のバージョンにおいては、グリセロールの触媒作用的な転換及びフィッシャー・トロプシュ合成は、好ましくは Pt-Re/C 及び Ru/TiO₂ の物理的な混合物を具備する単一の触媒ベッドを使用することで、単一の反応器においてカップルさせられる。あるいは、詳細な説明に記載されたもののよう、その方法は、単一の反応器において、しかし、各々のベッドが一つの又はより多くの明確に相違する触媒を含有するものである、一つの、二つの、又はより多くの明確に相違する触媒ベッドを使用することで、実行されることができる。例えば、その方法は、均質な、二重機能触媒を含有する単一の触媒ベッドを使用することで実行されることができる、又は、その方法は、一緒に物理的に混合された二つの又はより多くの触媒を含有する単一の触媒ベッドを使用することで実行されることができる、又はその方法は、積み重ねられた又はステージされた (staged) 構成における二つの又はより多くの触媒ベッドを使用することで実行されることができる。当該発明のこれらのバージョンの全ては、有機の液体の相に含有させられた生産物における約 15% 及び約 50% の間の炭素を備えた、約 46% 及び約 64% の間における S_{C5+} を備えた液体のアルカン類を生産する。(例を見ること。) 統合されたプロセスからの水性の液体の流出物は、約 5% 及び約 15 重量% の間のメタノール、エタノール、及びアセトン含有するが、それ(ら)は、蒸留を介して水から分離されたもの及び化学的な産業において使用されたもの又はガスの生産物への転換のためにリサイクルされることができる。この統合されたプロセスは、資本のコストを低減すること及び反応の熱的な効率を増加させることによって“グリーン (green)” フィッシャー・トロプシュ合成の経済状態を顕著に改善する。このように、本発明の注目に値する利点は、それが、より小さいスケールのフィッシャー・トロプシュ反応器がバイオ製油所の構成要素として組み込まれることを許容するということである。本発明は、また、バイオ・ディーゼルプラントから液体の燃料への廃棄物のグリセロールを加工するために使用されることができる。その上、(a) 合成ガスへバイオマスを転換すること及び (b) フィッシャー・トロプシュ合成のカップリングは、これらのプロセスの動作における相乗効果に至る。単一の反応器へとこれらの二つの反応を統合することは、別個に反応をランさせることから結果として生じる高度に吸熱の及び発熱のステップを回避する。

【0017】

本発明の注目に値する利点は、“単一のポット”へとガス化反応及び炭素-炭素結合を形成する反応を統合することによって、(炭素-炭素結合を形成する反応において) 同じ反応器における CO を消費することによってガス化反応の率における CO の分圧の阻害する効果を除去するということである。

【0018】

このように、当該発明は、炭化水素(好適なもの)、酸素化された炭化水素、及び他の有機の化合物を製作する方法である。その方法は、二つの反応、一方の発熱のもの及び他方の吸熱のもの、を行うこと、並びに、吸熱の反応を駆動するために要求されたエネルギーを(少なくとも部分において)供給するために発熱の反応からの熱を統合すること、を具備する。このように、その方法は、合成ガスを得るために、約 750 K と比べてより少ない又はそれに等しい温度における、バイオマス反応物を備えた吸熱のガス化反応を行うことを具備する。その方法は、発熱の反応において生産された合成ガスを備えた(メタノール合成又はジメチルエーテル合成のような、発熱の炭素-炭素結合を形成する反応を(又は、より一般には、いずれの発熱の合成ガス利用反応をも)行うことをさらに具備する。発熱の反応は、ステップ(a)において行われたガス化反応の温度と比べてより大きい又はそれに等しい温度において行われる。好適な実施形態において、発熱の反応は、(熱

のみならず)炭化水素を生産する。発熱の合成ガス利用又は炭素－炭素結合を形成する反応から発生させられた熱は、吸熱のガス化反応を駆動するために要求されたエネルギーを(少なくとも部分において)提供するためにリサイクルされた(即ち、統合された)ものである。

【0019】

より具体的には、当該発明は、炭化水素及び酸素化された炭化水素を製作する方法に向けられる。当該発明の第一のバージョンは、合成ガスを得るために、約750 Kと比べてより少ない又はそれに等しい温度におけるバイオマス反応物(好ましくは、多糖類、単糖類、及び／又はポリオール)を備えた吸熱のガス化反応を行うことを具備する。そして、発熱の合成ガス利用反応又は炭素－炭素結合を形成する反応は、初期のガス化反応の温度と比べてより大きい又はそれに等しい温度において第一のステップにおいて形成された合成ガスを使用することで行われる。発熱の反応は、炭化水素又は酸素化された炭化水素、及び熱、を生産する。そして、合成ガス利用反応又は炭素－炭素結合を形成する反応から発生させられた熱は、吸熱のガス化と統合される。このように、発熱の反応において発生させられた熱は、吸熱のガス化反応を(少なくとも部分において)駆動するために使用される。

10

【0020】

吸熱のガス化反応が、約750 Kと比べてより少ない又はそれに等しい(並びに、より好ましくは $\leq$ 約625 K、なおより好ましくは $\leq$ 約575 K、及びなおより好ましくは $\leq$ 約550 K)温度において実行されることは、好適なことである。先に留意されたように、反応は、二つの別個のベッセルにおいて、又は、一つの、二つの、若しくはより多くの別個の触媒ベッドを備えた単一のベッセルにおいて、及び、一つの、二つの、又はより多くの触媒を使用することで、行われることがある。

20

【0021】

当該発明の別のバージョンは、 C_2 から C_{36} までの直鎖の又は分岐した炭化水素又は酸素化された炭化水素を製作する方法である。その方法は、合成ガスを得るために、約750 Kと比べてより少ない又はそれに等しい温度(並びに、より好ましくは $\leq$ 約625 K、なおより好ましくは $\leq$ 約575 K、及びなおより好ましくは $\leq$ 約550 K)における、バイオマスを含む反応物ストリームでの吸熱のガス化反応を行うことを具備する。発熱のフィッシャー・トロプシュ反応は、ガス化反応の温度と比べてより大きい又はそれに等しい温度においてそのように形成された合成ガスと共に着手されるが、それにおいて、反応は、 C_2 から C_{36} までの炭化水素及び／又は酸素化された炭化水素、及び熱、を生産する。フィッシャー・トロプシュ反応から発生させられた熱は、吸熱のガス化反応と統合されるが、このように全体のプロセスを非常にエネルギー効率的なものにするものである。

30

【0022】

吸熱のガス化反応が、合成ガス利用又は炭素－炭素結合を形成する反応について最適化される温度においてランされることは、はるかに好適なことである。この条件は、吸熱の反応によって要求された熱を備えた発熱の反応によって発生させられた熱を調和させる点で最も効率的なものである全体的な、統合された反応に帰着する。このように、発熱の反応が、フィッシャー・トロプシュ反応である場合には、フィッシャー・トロプシュ反応及びガス化反応の両方が、フィッシャー・トロプシュ反応について最適化された温度においてランされることは、好適なことである。

40

【0023】

当該発明の好適なバージョンにおいては、吸熱のガス化反応及び発熱の合成ガス利用又は炭素－炭素結合を形成する反応の両方は、単一の反応器ベッセルにおいて同時に行われる。あるいは、二つの反応は、吸熱のガス化反応へ熱を供給するためにリサイクルされる発熱の反応において発生させられた熱と共に、別個の反応ベッセルにおいてランされることがある。反応器は、反応器の設計が、発熱の反応の熱が吸熱の反応と統合されることを可能とする限り、今知られた又は将来に開発されたいずれの設計のものでもあることがで

50

きる。二つの又はより多くの反応の間における熱の統合を最大にするために反応器システムを設計することは、当技術において周知のことであると共にここにおいては全く詳細には議論しないことにする。例えば、参考文献（３３）及び（３４）をみることにする。

【００２４】

吸熱のガス化反応についての好適な供給材料は、セルロース系のもの、リグノセルロース系のもの、多糖類、単糖類、ポリオール類、及び同様のものを含むが、しかし、それらに限定されたものではない、バイオマス又はバイオマスから誘導された化合物を具備する。好適な供給材料は、単糖類及び／又はグリセロールを具備する。ここにおいて使用されたように、用語“バイオマス”は、限定無しに、微生物の及び動物の代謝の廃棄物（例、肥料）のみならず、葉、根、たね、及び茎のような、植物によって生産された有機の材料を参照する。バイオマスの共通の源は、（限定無しに）（１）トウモロコシの茎、わら、たねの外殻、サトウキビの残渣、バガス、堅果殻、並びに、牛、家禽、及び豚からの肥料のような、農業の廃棄物；（２）木材又は樹皮、おがくず、材木のスラッシュ、及びミルのスクラップのような、木材の材料；（３）廃棄物の紙及びヤード切り抜きのような、地方自治の廃棄物；並びに（４）ポプラ、柳、スイッチ草（switch grass）、アルファルファ、プレーリーヒメアブラススキ、トウモロコシ、大豆、及び同様のもののような、エネルギー作物：を含む。用語“バイオマスから誘導された反応物”は、多糖類、単糖類、ポリオール類、酸素化された炭化水素、糖質、デンプン、及び同様のもの、例えば、エタンジオール、エタンジオン、グリセロール、グリセルアルデヒド、アルドテトロース類、アルドペントース類、アルドヘキソース類、ケトテトロース類、ケトペントース類、ケトヘキソース類、及びアルジトール類（限定なしに）を含む、今知られた又は将来において開発されたいずれの手段によってもバイオマスから製作されることができるといわれる反応物をも参照する。

【００２５】

好適な発熱の、炭素－炭素結合を形成する反応は、フィッシャー・トロプシュ反応である。ガス化反応は、V I I I B族の金属（Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、及びPt）又は詳細な説明に列挙された触媒のいずれのものを具備する一つの又はより多くの触媒を使用することで行われることがある。触媒は、示唆されたものではない又はいずれの適切な支持体にも支持されることがある。（例示的な支持体のリストについては詳細な説明をみることにする。）

当該発明の好適なバージョンにおいては、吸熱のガス化反応は、グリセロールを具備する反応物の供給材料を使用することで行われると共に、発熱の合成ガス利用又は炭素－炭素結合を形成する反応は、フィッシャー・トロプシュ反応である。（メタノール合成又はジメチルエーテル合成のような）他の発熱の反応は、また、利用されることがある。

【００２６】

二つの反応の温度をより接近して調和させるために、ガス化反応が、V I I I B族の金属又はV I I I B族の金属の組み合わせを含有する少なくとも一つの触媒、及びなおより好ましくは、白金、ルテニウム、レニウム（V I I I B族の金属）、又はそれらの組み合わせを含有する少なくとも一つの触媒、を使用することで行われることは、好適なことである。触媒は、支持体に自由選択で配置されることがあるが、それは、これらの支持された触媒が、時間にわたってより安定なものであるという傾向があるために、一般には好適なことである（詳細な説明をみることにする）。いずれの適切な支持体をも使用されることがある。好適な支持体は、限定無しに、アルミニウム、セリウム、ジルコニウム、及びマグネシウムの酸化物のみならず、炭素を、並びに、これらのいずれの組み合わせをも、含む。当該発明の最も好適なバージョンは、白金、ルテニウム、白金及びルテニウムの組み合わせ、白金及びレニウムの組み合わせを具備する一つの又はより多くの触媒を利用すると共に、触媒は、炭素、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、 ZrO 、及びそれらの組み合わせからなる群より選択された支持体に配置される。

【００２７】

このように、本発明において、バイオマスから誘導された反応物は、 H_2 及び CO のガ

ス混合物（即ち、合成ガス又は“シンガス（syngas）”）へ転換される；合成ガスは、フィッシャー・トロプシュ反応、メタノール合成、又は他の炭素－炭素結合を形成する反応によって燃料及び化学物質を生産するために使用される。好適なバージョンにおいて、合成ガスは、白金を具備する触媒においてグリセロールから生産される。ここにおいて提供された例に示されたように、本方法は、バイオマスの従来のガス化と比較された顕著により低いものである温度において、高い率及び高い選択性で合成ガスを産した。本発明において、合成ガス発生ステップについての吸熱の熱の少なくとも一部分は、炭素－炭素結合を形成する反応の発熱の熱から供給される。本発明において、これらの触媒作用的なプロセスについての温度範囲は、部分的に重なる又はほとんど重なることが、合成ガス供給材料を使用することで有機の化合物を製作する分野における新規な特徴にされる。このよう

10

【0028】

バイオマスから合成ガスを生産することは、多種多様な価値のある生産物が作られることができる将来有望なプラットフォームとして、何年もの間に認識されてきたものである。しかしながら、バイオマスからのシンガスの従来の生産は、非常に高い温度を要求するが、それは、全体的なプロセスの効率を限定する。ここにおいて示されたように、バイオマス（特にグリセロール）からの合成ガスの触媒作用的な生産は、（800 Kにおける）バイオマスの従来の直接的な触媒作用的なガス化（4）を使用することで、又は、（1000 Kにおける）結果として生じるバイオオイルのスチーム・リフォーミングが後に続けられた、（773 Kにおける）バイオマスの速い熱分解を伴う、バイオマスの従来の二段階のガス化（5，6）を使用することで、用いられたものと比べて顕著により低いものである温度（約550 Kから約750 Kと比べてより少ないものまで、及び好ましくは、約620 Kと比べてより少ないもの）において起こるために作られることができる。

20

【0029】

重要なことには、本発明においては、ガス化ステップの低い温度は、フィッシャー・トロプシュ及びメタノール合成（一般には合成ガス利用反応）について用いられた温度を部分的に重ねる又はほぼ部分的に重ねる。結果として、吸熱のガス化ステップに要求された熱の少なくとも一部分（及び潜在的には全て）は、高度に発熱の合成ガス利用又は炭素－炭素結合を形成する反応によって発生させられた熱から供給されることができる。特に、CO及びH₂を生産するためのグリセロール（好適な反応物）のガス化は、後に続く化学量論的な反応：

30

【0030】

【化3】



40

によって起こる。

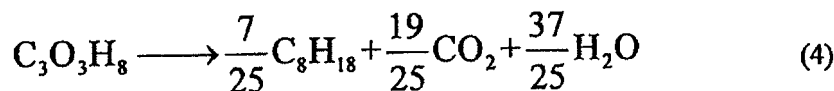
【0031】

この反応の吸熱の熱は、グリセロールのヒーティング・バリューの約24％に対応する。フィッシャー・トロプシュ合成からの液体のアルカン類（例、オクタン）を生産するためにグリセロールからCO及びH₂を転換することによって発生させられた発熱の熱は、グリセロールのヒーティング・バリューの約28％に対応する。（この数は、全体的な反応の化学量論と一致したH₂：COガスの比を調節するために水－ガスシフト（CO + H₂O → CO₂ + H₂）の間に解放された熱の小さい量を含む。）従って、ガス化反応及びフィッシャー・トロプシュ合成のステップを統合することは、グリセロールのヒーティング・バリューの約4％のみである熱を備えた、後に続くわずかに発熱のプロセス：

50

【0032】

【化4】



に至る。

【0033】

10

このように、本発明の非常に注目に値する利点は、ガス化反応が、グリセロールの高い濃度（重量で25%及びより高いもの）を有する供給材料を使用することで機能することになるというものである。このように、本発明は、バイオディーゼル生産の副産物として作り出されるグリセロールの大きい（及び成長する）量から価値が加えられた有機の化合物を作り出すために商業的に魅力的なものである。特に、グリセロールから生産された合成ガスは、メタノール、エステル交換プロセスにおいて重要な反応物、を生産するために使用されることができ、それによって、グリセロール副産物を利用することによってバイオ・ディーゼル生産のコストを減少させるものである。

【0034】

20

下に詳述されたように、グリセロールの濃縮された水性の溶液（例、25—50重量%）を蒸発させることによって達成された相反条件を使用することは、一般に好適なことであるが、水の低い分圧に至るものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

〔図の手短な記載〕

図1A、1B、1C、及び1Dは、 Al_2O_3 （■）、 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ （▲）、 C （▼）、 ZrO_2 （◆）、及び MgO/ZrO （○）に支持されたPt触媒についての、ガス相の生産物への転換（図1A）、ターンオーバー頻度（図1B）、 CO/CO_2 のモルの比（図1C）、及び C_2 対 H_2 の比 $\times 100$ （図1D）の変動を描くグラフである。ガス相への転換は、（ガス相の生産物ストリームにおける炭素原子÷供給原料としての反応器への合計の炭素原子） $\times 100$ として計算される。反応は、酸化物で支持されたPt触媒の1.0g又はPt/C触媒の0.060gでの30重量%水性のグリセロール供給原料溶液の0.32 $\text{cm}^3/\text{分}$ で1バール及び623Kにおいて行われた。▼*は、72時間のストリームにおける時間の後の点を示唆する。

30

【0036】

図2A、2B、2C、及び2Dは、623Kにおける0.090gのPt/Cでの1バールにおける30重量%グリセロール（■）、1バールにおける50重量%グリセロール（▲）、及び20バールにおける30重量%グリセロール（●）の、ガス相の生産物へのグリセロール転換（図2A）及びガス相リフォーミングについてのモルの比（図2B）の変動を描くグラフである。548K（三角形：0.435gの触媒）及び573K（正方形：0.513gの触媒）におけるPt/Ru/Cでの並びに498K（逆の三角形：0.535gの触媒）及び523K（円形：0.535gの触媒）におけるPt/Re/Cでの、1バールにおける30重量%グリセロールの、ガス相の生産物へのグリセロール転換（図2C）及びにガス相リフォーミングについてのモルの比（図2D）（ CO/CO_2 =閉じた記号； H_2/CO =開いた記号）の変動。図2A及び2Bについての0.16 $\text{cm}^3/\text{分}$ 並びに図2C及び2Dについての0.08 $\text{cm}^3/\text{分}$ の液体の送り込み率。

40

【0037】

図3は、本発明を評価するために使用されることができ例示的な反応動力学装置の概略的な図である。（ H_2 の流動は、触媒の還元の際にのみ使用される。）

図3A、3B、及び3Cは、本発明において使用されることができ反応器及び触媒ベ

50

ッドの配置の概略的な表現である。図 3 A は、単一の反応器、単一のベッドの配置を描く。図 3 B は、単一の反応器、多重のベッドの配置を描く；図 3 C は、二つの反応器の配置を描く。

【0038】

図 4 A 及び 4 B は、単一のベッドシステム（0.090 g の Pt / C：開いた記号）及び二重のベッドシステム（0.090 g の Pt / C，1.0 g の Pt / CeO₂ / ZrO₂：閉じた記号）についての 1 バール及び 623 K における 30 重量%グリセロールの 0.16 cm³分⁻¹の、ガス相の生産物へのグリセロール変換の変動（図 4 A）及びガス相リフォーミングについてのモルの比（図 4 B）を描くグラフである。

【0039】

図 5 は、乾燥の合成ガス（■）及び水（◆）、アセトン（●）、エタノール（▲）、及びアセトール（▼）の共同の供給原料についての分子量分布を描くグラフである。実験の条件は、表 2 に列挙されたようなものであった。 $\alpha = 0.83$ でプロットされた ASF の線。

【0040】

図 6 は、548 K 及び 8.3 バールにおける 30 重量%水性のグリセロール供給原料のガス相のプロセッシングについての、ガス相の生産物への転換（◆）、CO / CO₂ のモルの比（●）、及び H₂ / CO のモルの比（■）を描くグラフである。ガス相への転換は、（ガス相の生産物ストリームにおける C 原子 / 供給原料としての反応器への合計の C）× 100 として計算された。反応は、の触媒 520 mg での供給原料溶液の 0.08 cm³分⁻¹を使用することで実行された。

【0041】

図 7 は、1.7 g の Ru / TiO₂（■）及び 3.0 g の Ru / TiO₂（●）を備えた 1.0 g の Pt - Re / C を使用することでフィッシャー・トロプシュ合成実験との組み合わせられたグリセロール転換についての分子量分布を描くグラフである。 $\alpha = 0.8$ でプロットされた ASF 線。

【0042】

[詳細な説明]

本発明の核心にあるものは、発熱の炭素-炭素を形成する反応（例、フィッシャー・トロプシュ）又はより一般には合成ガス利用反応（例えば、メタノール合成又はジメチルエーテル合成）についての最適な温度を備えた吸熱のガス化反応の温度を調和させる反応プロトコルである。各々の反応についての反応条件及び触媒を賢明に選択することによって、二つの反応は、約同じ温度における（又は相対的に接近した温度）最適なレベルを行うために作られることができる。そして、発熱の炭素-炭素結合を形成する反応からの熱は、吸熱のガス化反応を駆動するために使用される。

【0043】

このように、図 1 は、水における 30 重量%グリセロールを具備する供給原料の溶液を使用することで 623 K 及び大気圧におけるガス相リフォーミングについての様々な支持された Pt 触媒の性能についての結果を示す。Al₂O₃、ZrO₂、CeO₂ / ZrO₂、及び MgO / ZrO₂ に支持された Pt を具備する触媒は、ストリームにおける時間の間における相対的に急速な不活性化を呈示した。このように、これらの触媒が、本発明において使用されることができ一方、それらは、好適なものではない。Pt / C 触媒は、少なくとも 72 時間の間に合成ガスへのグリセロールの安定な転換を示した。図 1 A をみる。ここで報告された最も酸性の支持体を備えた触媒、Pt / Al₂O₃ は、急速な触媒の不活性化の時間間隔が後に続けられた、最初の 30 時間の間に安定な触媒作用的な活性の時間間隔を示した。この挙動は、反応器のインレットからアウトレットまで移動する不活性化のフロントの特徴的なものであると共に、急速な不活性化の始まりは、フロントが反応器の出口に到達するときに、起こる。ここで試験された最も塩基性の触媒支持体、MgO / ZrO₂ は、全てのストリームにおける時間についての急速な不活性化を示した。試験された最も安定な酸化物に支持された触媒は、CeO₂ / ZrO₂ にお

10

20

30

40

50

ける Pt であるものであるように見える。しかしながら、この触媒の性能は、炭素に支持された Pt と比べてなおより少ない好適なものである。

【0044】

図 1 B は、ターンオーバー頻度 (turnover frequency) (TOF) として表現された、様々な触媒についての H_2 生産の率を示すが、ここでは、率は、298 K における CO の飽和吸着によって決定されたような表面の Pt 原子の数によって規格化されてしまっている。この様式において決定された水素生産についてのターンオーバー頻度は、アルミナで支持された Pt 触媒にわたる 500 K における水性の相のリフォーミングによる水素発生についての値と比べて (例、少なくとも 10 の因子だけ) より高いものである (例えば、19 をみる)。Pt/C 触媒におけるグリセロールからの H_2 発生の率は、(H_2 のより低いヒーティング・バリューを使用することで) 触媒のグラム当たりパワー発生のおおよそ 160 ワットに対応する。この触媒が、おおよそ 1.3 の H_2 :CO 比を備えたガスを生産するものであるために、流出物ガスのエネルギー含有率は、触媒のグラム当たりおおよそ 300 ワットに対応する。

【0045】

試験された様々な触媒について図 1 A 及び 1 B において表示された異なる不活性化プロファイルは、支持体が不活性化のプロセスに重要な役割を果たすことを提案する。Pt/C 触媒から生産物ストリームについての H_2 :CO 比は、おおよそ 1.3 に等しいものである (表 1 をみる) が、それは、反応 3 の化学量論との一致におけるものである。対比において、他の触媒にわたって得られた H_2 :CO 比は、水-ガスシフト (water-gas shift) (WGS) のような、他の反応の寄与を示唆するものである、1.5 と比べてより大きいものであった。この挙動は、図 1 C に示されたように、CO:CO₂ 比によってより明瞭に立証される。Pt/C についての初期の CO:CO₂ 比は、それが、他の触媒についての 3 と比べてより少ないものである一方で、1.2 である。このように、WGS 反応が、支持された金属触媒における WGS 反応の他の研究 (22-24) において報告されたもののよう、酸化物支持体の存在によって容易にされるように見える。また、図 1 C から、Pt/ZrO₂ 触媒における WGS の率が、ストリームにおける時間と共に減少するように見える。

【0046】

図 1 D は、様々な支持された Pt 触媒についての H_2 生産の率によって規格化された C₂-炭化水素 (エタン及びエチレン) の形成の率を示す (ここでは、この比が、100 が掛け合わせられる)。C₂-炭化水素の小さい量のみは、Pt/C 触媒に形成された。対比において、様々な酸化物支持体に支持された Pt を具備する触媒は、C₂-炭化水素の顕著な量を形成したと共に、(C₂-TOF):(H₂-TOF) 比は、ストリームにおける時間と共に増加することが見える。この挙動は、触媒不活性化のモードの一つが、酸化物触媒支持体で起こる脱水プロセスによって引き起こされることを提案する。いずれの具体的な下に横たわる機構にも束縛されるのではない一方で、これは、多分、Pt 表面に炭素質の堆積物を形成する不飽和の炭化水素の種の形成に至るが、それによつての H_2 生産の率を減少させるものであると共に (C₂-TOF):(H₂-TOF) 比を増加させるものである。

【0047】

表 1 は、様々な反応条件の下での Pt/C 触媒の性能を示す。グリセロールのより低い転換に至る条件 (即ち、30 重量%グリセロール供給原料のより高い流量率及び一定の供給原料の流量率におけるより高いグリセロール濃度) は、より高い CO:CO₂ 比に至る。この挙動は、この触媒システムを使用することでグリセロール転換における一次の反応が、CO 及び H_2 の形成であると共に、WGS による CO₂ の生産が、二次の反応であることを提案する。メタン形成の率は、表 1 における条件の全てについてより低いものを残留させた。

【0048】

表 1: 様々な条件におけるグリセロールの触媒作用的な転換についての実験的なデータ

【 0 0 4 9 】

【 表 1 】

プロセス条件	ガス相への転換 (%)	H ₂ TOF (分 ⁻¹)	H ₂ /CO	CO/CO ₂	CH ₄ /H ₂	
供給原料の流量率 (cm ³ 分 ⁻¹) ^a	0.08 0.16 0.32 0.64	68 71 64 39	111 241 373 449	1.6 1.4 1.3 1.3	5.7 8.8 12 17	0.038 0.036 0.045 0.038
グリセロールの濃度 (重量%) ^b	20 30 ^c 50	64 50 26	265 285 267	1.4 1.3 1.2	8.7 14 37	0.025 0.032 0.050
温度 (K) ^d	573 623 673 673 ^e 723 723 ^e	17 54 100 72 61 43	104 335 600 450 419 300	1.31 1.31 1.33 1.38 1.68 1.83	90 17 11 - 4.6 -	0.037 0.027 0.027 - 0.019 -

10

20

表 1 において研究された反応動力学について、5 重量% Pt/C の 0.060 g は、使用された。

【 0 0 5 0 】

a 30 重量%、623 K、及び 1 バールのグリセロール供給原料の濃度。

【 0 0 5 1 】

b 0.32 cm³ 分⁻¹、623 K、及び 1 バールの供給原料の流量率。

【 0 0 5 2 】

c 2 時間のストリームにおける時間の後に取得された点。

30

【 0 0 5 3 】

d 0.32 cm³ 分⁻¹ 及び 1 バールにおける 30 重量% のグリセロール供給原料の濃度。

【 0 0 5 4 】

e 3 時間のストリームにおける時間の後に取得された点。

【 0 0 5 5 】

表 1 における結果は、H₂ 生産の率が、一定の供給原料の条件における反応温度に関する最大のものを通過することを示す。その率は、約 75 kJ/mol の活性化エネルギー障壁と整合した、573 K から 623 K まで温度を増加させると共に増加する。対比において、温度が、初期に 673 K まで増加させられるときに、水素生産の率が、さらに増加する一方で、Pt/C 触媒は、このより高い温度において不活性化対ストリームにおける時間をうけることを始める。脱水プロセスが、より高い温度における H₂ 形成反応と比較された際に、過剰に速いものであることは、推定されたことであるが、触媒の不活性化に至るものである。

40

【 0 0 5 6 】

図 2 A 及び 2 B は、30 重量% グリセロール供給原料についての、及び、1 バールの圧力における増加させられたグリセロール供給原料濃度（30 から 50 重量% まで）についての、増加させられた圧力（1 から 20 バールまで）での Pt/C 触媒の性能を示す。触媒は、より高いグリセロール供給原料濃度（50 重量%）及びより高い反応圧力（20 バール）の両方についての少なくとも 48 時間のストリームにおける時間について良好な安

50

定性を示した。決定的な留意のことは、 Pt/C 触媒が、その後のフィッシャー・トロプシュ（２）又はメタノール合成（３）に適当なものである（おおよそ２に等しい） $H_2 : CO$ 比で２０バールにおける合成ガスを生産するために３０重量％グリセロール供給原料を転換することについて優れた安定性を示すことである。

【００５７】

吸熱のガス化ステップへの発熱のフィッシャー・トロプシュ又はメタノール合成のステップ（又は一般に合成ガス利用ステップ）からの効率的な熱伝達を達成するために、最も低い可能性のある温度でガス化ステップを動作させることは、有益なことである。従って、例に記載されたグリセロールガス化の研究は、強く吸着された CO による表面被毒のために率が低いものである温度、５４８Ｋ及び５７３Ｋで実行された。これらの低い温度にグリセロールの高い転換を達成するために、 $Pt : Ru$ を具備するバイメタルの触媒は、 Ru 及び Re の存在が、 CO 吸着の強さを減少させる（２５）ために、（１：１の $Pt : Re$ 原子の比で） $Pt : Re$ を具備するバイメタルの触媒と一緒に、（１：１の $Pt : Ru$ 原子の比で）選ばれた。図２Ｃ及び２Ｄは、 $CO : CO_2$ 及び H_2 / CO 比のみならず、グリセロールの転換が、 $Pt : Ru / C$ 及び $Pt : Re / C$ 触媒でのこれらの低い温度において少なくとも７２時間のストリームにおける時間の間一定のままであることを示す。これらのランについての全体的な炭素の残部は、５％内に閉じたものであったと共に、流出物ストリームにおける主要な凝縮可能な有機の種は、メタノール（それぞれ、５４８Ｋ及び５７３Ｋにおける４ｍｏｌ％及び１５ｍｏｌ％）及び酢酸（それぞれ、５４８Ｋ及び５７３Ｋにおける２０ｍｏｌ％及び４０ｍｏｌ％）のより小さい量で、転換されたものではないグリセロール（それぞれ、５４８Ｋ及び５７３Ｋにおける７３ｍｏｌ％及び３５ｍｏｌ％）であった。

【００５８】

このように、本発明において、一般に炭素－炭素結合を形成する反応又は発熱の合成ガス利用反応（及び、好ましくは $F-T$ 反応）から解放された熱は、一般にバイオマスガス化反応（及び、好ましくはグリセロールガス化反応）に要求されたエネルギーを（少なくとも部分において）提供するためにリサイクルされる。特定の利点のものは、二つの反応が、図３Ａ及び図３Ｂに示されたもののような、単一の反応器において行われることができるということである。

【００５９】

これらの結果は、一般にバイオマス、及び、特にグリセロール、のガス化が、事実上、これらのプロセスの間における効率的な熱の統合を許容するものである、フィッシャートロプシュ及びメタノール合成（２，３，２６）に用いられた温度範囲内の温度で良好に動作させられることができることを立証する。その上、 H_2 / CO 比は、例に図解されるように、 WGS に有効なものである第二の触媒ベッドを加えることによって調節されることができる。 $Pt : Ru / C$ での５７３Ｋにおける H_2 生産の率（図２Ｃ及び２Ｄ）が、より高いグリセロール転換及びより高い CO 分圧が、 $Pt : Ru / C$ 触媒で達成されたために、 Pt / C での率（表１）と比べてより低いものであることを留意すること。

【００６０】

このように、当該発明は、その後のフィッシャー・トロプシュ及びメタノール合成（又は一般に発熱の合成ガス利用のステップ）に適切なものである $H_2 : CO$ ガス混合物を生産するためのグリセロールのガス化のための低い温度の触媒作用的なプロセスである。ガス化反応の生産物は、いずれの介在する処理も無しに、炭素－炭素結合を形成する反応において直接的に利用されることができる。（もちろん、これは、必ず、二つの反応が、二つの別個の反応器におけるよりもむしろ、単一の反応器ベッセルにおいて実行されるときの場合である。）当該発明は、ガス化及び合成ガス利用のステップの間における熱の統合に新しい機会を開く。このシステムは、時間の長い期間にわたった安定な動作を達成すると共に再生可能な源から燃料及び化学物質を生産するための新しい方向を提供する。

【００６１】

高い圧力において炭素で支持された $Pt-Re$ 触媒の性能を立証するために、水におけ

る30重量%グリセロールを含有する供給原料の溶液は、10重量%Pt-Re（原子の比1:1）/Cにわたって548K及び8.3バールにおける合成ガスへ転換された。60時間の期間の後に、その間にガス相の生産物へのグリセロールの転換は、68%から57%まで減少したが、触媒は、追加的な60時間のストリームにおける時間の間に優れた安定性を示した（例及び図6をみる）。ガス相流出物は、1.6に等しい H_2 :CO比を備えた合成ガスを具備するが、それは、フィッシャー・トロプシュ合成に適当な2:1の比（37）に到達するために水-ガスシフト反応を介して調節されることができる。ガスの生産物の残部は、 CO_2 （約6のCO: CO_2 モルの比）及び軽いアルカン類（ C_1 - C_3 、約10のCO:アルカン類の炭素比を備えた）を具備する。548K及び5バールで、ガス相の生産物分布及び触媒作用的な安定性は、類似のものであったと共に、ガス相の生産物への転換は、おおよそ80%であった。残留するグリセロールは、メタノール、エタノール、n-プロパノール、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、アセトン、及びアセトールのような液体の生産物へ転換されたが、それらの全ては、アルカン類の小さい量を含有する H_2 /COガス混合物へ転換されることができる（17）。炭素の残部は、約10%内に閉じたものであった。液体の相の生産物分布の記載についての例をみる。

10

【0062】

二つのベッドの反応器におけるフィッシャー・トロプシュ合成と合成ガスへのグリセロールの転換をカップルさせることは、水性のグリセロール供給原料からの水蒸気へ下流のフィッシャー・トロプシュ触媒の露出を要求する。COを主材料としたフィッシャー・トロプシュ触媒が後に続けられたPt-Re/C触媒を具備する、二つのベッドのシステムで30重量%グリセロール供給原料を使用する初期の実験は、液体のアルカンの形成について相対的に低い活性を示した。Iglesiá, et al. は、小さい量の水が、COを主材料としたフィッシャー・トロプシュ触媒の性能を改善することができることを報告する（38）。しかしながら、Iglesiá, et al. の研究における最も高い水の分圧（ P_{H_2O} : P_{CO} =3）は、30重量%グリセロール供給原料の転換から結果として生じるもの（ P_{H_2O} : P_{CO} =8）と比べてより低いものであった。また、Iglesiá, et al. による研究は、最も高い全圧（20バール）で履行された（38）。従って、Pt-Re/C触媒は、1-11バールの間における50重量%及び80重量%グリセロール溶液において試験された。表2は、 H_2 :CO及びCO: CO_2 モルの比のみならずガス相の生産物への転換を示す。

20

30

【0063】

表2：様々な圧力における合成ガスへの水溶液における濃縮されたグリセロールの転換についてのPt-Re/Cの性能。（ガス相の生産物ストリームにおけるC原子/供給原料としての反応器への合計のC） $\times 100$ として計算されたガス相の生産物への転換。548Kにおける1.0gの触媒での供給原料の $\sim 0.04 \text{ cm}^3 \text{ 分}^{-1}$ を使用することで実行された反応。

【0064】

【表 2】

供給原料の濃度 (重量%)	圧力 (バール)	H ₂ :CO	CO:CO ₂	ガス相の生産物への転換 (%)
80	1	1.4	23	86
50	1	1.6	11	96
80	5	1.2	13	56
50	5	1.5	7.8	76
80	11	1.0	5.0	44
50	11	1.4	2.7	55

10

ガス相の生産物への転換は、一定の圧力で供給原料におけるグリセロールの濃度を減少させると共に増加すると共に、一定の供給原料の濃度で圧力を増加させると共に減少する。水ガスシフト活性は、CO:CO₂比における減少によって証拠立てられたように、H₂Oの増加させられた分圧のために、より高い圧力及び／又はより低い供給原料の濃度で増加する。これらの実験は、548 K並びに50重量%及び80重量%グリセロール供給原料溶液についての露点より上の圧力において実行された。しかしながら、試験された各々の条件は、おおよそ20時間のストリームにおける時間の間に安定な動作を示したと共に、あったものは、80重量%グリセロール供給原料で11バールにおける動作の後の活性における6%の喪失のみであった。液体の相は、30重量%グリセロール供給原料の転換についてのものに類似の酸素化された炭化水素の生産物を含有した。表2における各々の条件についての液体の生産物分布は、例において提供される。

20

【0065】

様々な圧力における水性のグリセロール溶液の転換についての生産物分布は、ポリオール類の水性の相のリフォーミングについてのCortright, et al. (17)によって提示された反応スキームと整合したものである。反応スキームは、グリセロール吸着－脱水素化、C－C結合の開裂、並びに、CO及びH₂の脱着を具備する。吸着されたCOの水－ガスシフトは、CO₂生産に至ると共に、C－C結合に対して対抗させられたようなC－Oの開裂は、アルカン類及びアルコール類の形成に帰着する(17)。液体の相の生産物は、合成ガスから凝縮させられると共に、そして、ガスの生産物へさらなる転換にリサイクルされることができる。

30

【0066】

合成ガスへのグリセロールの吸熱の転換及び液体のアルカン類への合成ガスの発熱の転換の間におけるエネルギーの統合を達成するために、フィッシャー・トロプシュ合成ステップについての温度は、グリセロール転換ステップに用いられたものに匹敵するもの（又はそれと比べてより高いもの）であるのでなければならない。また、両方の反応が、履行される圧力は、圧縮のコストを最小にするために類似のものであるべきである。（すなわち、反応は、異なる圧力で行われることができるが、しかし、より高い圧力の反応についてガスを圧縮するために要求されたエネルギーは、全体的なプロセスのエネルギー効率を減少させることになる。）さらには、グリセロール転換ステップからの合成ガスが、フィッシャー・トロプシュ触媒へ直接的に送り込まれるとき、触媒は、水及び酸素化された炭化水素の副産物へ露出されることになる。従って、フィッシャー・トロプシュ合成実験のシリーズは、5バールにおける80重量%グリセロール供給原料を加工する二つのベッドの反応器システムの条件をシミュレートするために、乾燥した合成ガス（H₂:CO=2）の150 cm³分⁻¹で及び水又はアセトール、エタノール、若しくはアセトン（グリセロール転換からの最も豊富な液体の相の生産物）の水性の溶液の共同の供給原料で2.

40

50

9 重量% Ru/TiO₂ 触媒の 4 g について 548 K 及び 5 バールにおいて履行された。Ru を主材料としたフィッシャー・トロプシュ触媒は、CO を主材料とした触媒が、初期の実験の間に低い活性を示したために、使用された。表 3 は、CO の転換及びこれらのフィッシャー・トロプシュ合成実験についての CH₄、CO₂、及び C₅ + の炭化水素への選択性を列挙する。

【0067】

CO の転換は、乾燥した合成ガスでのフィッシャー・トロプシュ合成については約 50 % である。合成ガス供給原料へ水を加えることは、最もありそうなのは水-ガスシフトの率における増加によって、CO₂ への選択性を増加させる；しかしながら、CO の転換及び（サイト時間収率によって定義されたような）活性は、乾燥した合成ガスの実験に類似のままである。転換及び活性は、両方とも、合成ガスへの酸素化された炭化水素の追加と共にわずかに減少させる。これらの分子からの吸着された種が、CO 及び H₂ の吸着について Ru サイトをブロックすることによってフィッシャー・トロプシュ反応を阻害することは、可能なことである。活性におけるこの減少は、水の共同の供給原料でのものと比較された酸素化された炭化水素の共同の供給原料でのより低い CO₂ 選択性についての理由であることができるであろう。C₅ + の炭化水素への選択性は、メタン及び CO₂ に対する選択性が変化させられたものではない一方で、乾燥した合成ガス供給原料と比較された酸素化された供給原料の分子の追加でわずかに増加する。唯一の例外は、メタンへの選択性が、アセトールの追加での二の因子（2）と比べてより多くのものだけ減少するというものである。アセトールは、フィッシャー・トロプシュ反応器への追加の際に容易に反応した。アセトール反応物供給原料の全ては、水性の生産物の相においてアセトン、メタノール、及びエタノールへ転換される 30 % 並びに有機の生産物の相（たいていヘキサノン）における酸素化された種へ転換される 20 % で、生産物を産した。アセトール供給原料の別の 10 % は、ガスのアセトンへ転換された。従って、アセトールとして反応器へ送り込まれた炭素の約 40 % は、フィッシャー・トロプシュ連鎖成長へ入るものであったと共に液体の炭化水素へ転換された。これらの結果は、グリセロール転換プロセスにおいて生産された合成ガスにおける水及び酸素化された炭化水素が、フィッシャー・トロプシュ触媒の選択性における小さい効果を有することを示唆する。アセトールの場合には、この酸素化された炭化水素は、炭化水素連鎖成長へ加えることによって相乗的な効果を有するように見える。従って、ここにおいて記載された仕事は、二つのベッドの反応器システムにおけるフィッシャー・トロプシュ合成（2）での合成ガスへの酸素化された炭化水素の転換（1）の統合を立証する。

【0068】

表 3：548 K における 2.9 重量% Ru/TiO₂ の 4 g でのフィッシャー・トロプシュ合成の結果。～150 cm³ 分⁻¹ の合成ガス（H₂：CO = 2）を使用することで実行された反応。

【0069】

【表 3】

酸化された供給原料の分子	P _{CO} (bar)	P _{H₂} (bar)	P _{H₂O} (bar)	P 酸化する (bar)	合計の P (bar)	GHSV (時間) ^a	X _{CO} (%) ^b	サイトの時間収率 (分 ⁻¹) ^c	S _{CS+} ^d	S _{CH₄}	S _{CO₂}
--	1.7	3.3	--	--	5	410	53	2.7	0.29	0.35	0.09
水	1.7	3.5	2.9	--	8.1	630	55	2.8	0.23	0.32	0.23
アセトール/水	1.8	3.5	2.6	0.2	8.1	630	30	1.5	0.38	0.15	0.05
エタノール/水	1.9	3.7	2.2	0.3	8.1	590	32	1.7	0.34	0.35	0.10
アセトン/水	1.9	3.8	2.1	0.3	8.1	570	26	1.4	0.32	0.35	0.11

a 触媒ベッドの体積によって分割された反応器への合計の体積測定の流れ率として計算されたガスの時間毎の空間速度 (gas hourly space velocity) (GHSV) (39)

b COの転換は、 $[(F_{CO})_{In} - (F_{CO})_{Out}] / (F_{CO})_{In} \times 100$ 50

10

20

30

40

として計算されるが、そこでは、 F は、分子の流量率である。

【0070】

c 参考文献39におけるもののようにより定義されたもの。

【0071】

d 選択性は、 $S_{C_nH_x} = n F_{C_nH_x} / F_{total\ C\ products}$ として計算されるが、そこでは、 n は、アルカン生産物における炭素の数であると共に F は、生産物における C の合計のモルの流量率である。反応は、二つの触媒ベッドの間における水及び液体の副産物を濃縮するための必要性なしに望まれた $F-T$ 生産物を得ることになる。(及び、上に留意されたように、両方の反応は、単一の、混合された触媒ベッドにわたって成し遂げられることができる。)合成ガス反応への酸素化された炭化水素の転換の生産物は、いずれの介在する処理ステップもなしにフィッシャー・トロプシュ反応へと直接的に送り込まれることができる。(フィッシャー・トロプシュ反応についての炭素分布の詳述された記載は、例に提供される。)

フィッシャー・トロプシュ触媒の活性及び選択性は、触媒ペレット内の輸送の限界によって影響を及ぼされることができ(2, 38, 39)。 Ru サイトの密度又はペレット半径における増加は、 α -オレフィン類の拡散で向上させられた再吸着によって引き起こされた増加させられた C_5+ 選択性に至るが、それは、連鎖の末端を阻害する(2)。しかしながら、これらの拡散の限界は、それらがペレット内の CO 拡散を阻害するというようにそれほど厳格なものになることができるが、 C_5+ 選択性における減少に帰着するものである(2)。Iglesia, et al. (2)は、触媒内のこれらの拡散の制限の程度を示唆する、触媒ペレット半径、孔サイズ分布、及び表面 Ru 原子の体積測定に依存性の、構造のパラメーター(χ)を報告する(2)。これらの実験において使用された2.9重量% Ru/TiO_2 触媒については、 χ は、 $50 \times 10^{-16} m^{-1}$ であった。この値は、 TiO_2 に支持された Ru 触媒についてのIglesia, et al.によって決定された値(39)との一致におけるものであると共に中間の範囲にあるものであるが、輸送の限界が、 α -オレフィンの再吸収を促進することを提案するものであるが、しかし、触媒ペレットへの反応物の拡散を遅延させるものでない。実のところ、 χ の中間の値を備えた触媒は、最適な C_5+ 選択性に至る。

【0072】

その上、この再吸着現象は、アンダーソン-シュルツ-フロイ(Anderson-Schulz-Floy)(ASF)連鎖成長動力学からの逸脱に至る。炭化水素鎖が、長さにおいて増加する際に、触媒の孔を通じた拡散は、より困難なものになると共に再吸着についての可能性は、増加する。この効果は、より長い炭化水素鎖についての連鎖成長確率を増加させると共に分子量分布のセミログ(semi-log)プロットにおける湾曲に帰着する。図5は、表3における五つのフィッシャー・トロプシュのランについてのこのようなプロットを示すと共に、これらの分布は、Iglesia, et al. (2, 38, 39)による研究との一致において、ASF動力学から逸脱する。オレフィン対パラフィンの比は、相対的に低いものであったが、それは、長いベッドの滞留時間(6-9秒)と整合したものである。

【0073】

フィッシャー・トロプシュ合成とのグリセロール転換の統合からの液体の燃料の形成を立証するために、二つのベッドの触媒システムは、548 K及び5バールの全圧における80重量%グリセロール供給原料での、10重量% $Pt-Re$ (1:1)/ C の1.0 g及び1.0重量% Ru/TiO_2 の1.7-3.0 gを使用することで試験された。表4は、ガス、水性の液体の、及び有機の液体の相における炭素流出物の率と一緒に、 C_5+ の炭化水素、 CO 、 CO_2 、及び CH_4 に対する選択性を示す。548 K及び5バールにおける80重量%グリセロール供給原料からの CO の生産に基づいて、 Ru/TiO_2 ベッドにわたる CO の転換は、それぞれ、1.3及び1.1分 $^{-1}$ のサイト時間収率で、おおよそ、1.7 gのランについて30%及び3.0 gのランについて40%であった。 CO に対する高い選択性は、 CO の30-40%が、フィッシャー・トロプシュ触媒で反応したのに対して、グリセロールの全てが、 $Pt-Re$ 触媒で転換されたという事実から結

果として生じる。重要なことには、このシステムは、 CH_4 と比較された C_{5+} の炭化水素に対する高い選択性 ($S_{\text{C}_{5+}} : S_{\text{CH}_4} > 1$) を生産した。1.0重量% Ru/TiO₂ 触媒についての χ の値は、Iglesia, et al. (39) からの結果との一致において、 $36 \times 10^{16} \text{ m}^{-1}$ であったと共に、炭化水素の分子量分布は、ASF動力学からの逸脱を示した（追加的なデータについての例及び図7をみること）が、 α -オレフィンの再吸着効果を示唆するものである。重要なことには、これらの実験は、液体のアルカン類が、合成ガスへの転換及びF-T反応の間におけるいずれの処理も不在の、統合されたプロセスを使用する二つのベッドの反応器システムにおいて酸素化された炭化水素から直接的に転換されることができるとを立証する。炭素分布の詳述された記載は、例において見出されることができる。

10

【0074】

表4：フィッシャー・トロプシュ合成実験との組み合わせられたグリセロール転換からの結果。80重量%のグリセロール供給原料の $\sim 0.04 \text{ cm}^3 \text{ 分}^{-1}$ を使用することで548 K及び5バールにおいて実行された反応。表3におけるもののようにより計算された選択性。

【0075】

【表 4】

質量 Pt- Re/C (g)	質量 Ru/TiO ₂ (g)	SCs+	SC ₄	SC ₀	SC ₀₂	C _{in} (μmol 分 ⁻¹)	C _{out} ガス (μmol 分 ⁻¹)	C _{out} 水性の液体 (μmol 分 ⁻¹)	C _{out} 有機の液体 (μmol 分 ⁻¹)	C _{out} 合計のもの (μmol 分 ⁻¹)	C 残部 (%)
1.0	1.7	0.14	0.08	0.36	0.15	883	566	139	122	827	6
1.1	3.0	0.12	0.10	0.25	0.19	978	613	221	105	939	4

ップルされた、グリセロールのような酸素化された炭化水素からの合成ガスの生産は、グリセロールのより低いヒーティング・バリュー（37）の約4%である熱を備えた正味の発熱のプロセスである。ここにおいて贈呈されたデータは、最初に、これらのステップの両方が、同じ条件で及び二つのベッドの反応器システムにおいて効果的に実行されることができることを立証するが、酸素化された炭化水素の転換及びフィッシャー・トロプシュ合成の間におけるカップリングが酸素化された炭化水素の供給材料の水性の溶液からの液体の燃料の生産に使用されることを許容するものである。

【0076】

先に留意されたように、グリセロールは、式3に従って約625 Kと比べてより少ない温度における高い率及び選択性で合成ガスへ転換されることができる。

10

【0077】

【化5】

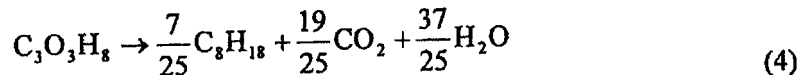


このグリセロールは、ソルビトールの水素化分解からの、又は、廃棄物の生産物として、植物油及び動物性脂肪のエステル交換からの、グルコースの発酵から誘導されることができる。本発明においては、この反応は、反応4：

20

【0078】

【化6】



に従って液体の輸送燃料を生産するために発熱のフィッシャー・トロプシュ合成と吸熱のグリセロール転換反応をカップルさせるための機会を提供するために低い温度において動作させられる。この統合されたプロセスは、合成ガスの生産と関連させられたコストを低減することによって、“グリーン”フィッシャー・トロプシュ合成の経済状態を改善する。具体的には、本発明を使用することは、 O_2 が吹き込まれたオートサーマル・リフォーマー又はバイオマスガス化器についての必要性を除去することによって資本のコストを低減する。また、本発明は、希釈されたものでない合成ガストリームを生産することによって、及び、バイオマスのガス化から生産された合成ガスに要求されたその後のクリーニングステップを除去することによって、フィッシャー・トロプシュ合成の反応器のサイズを低減することを可能とする。このように、本発明は、小さいスケールのフィッシャー・トロプシュ合成プラントが、バイオ製油所プラントへと組み込まれることを、又は、バイオディーゼル施設における廃棄物のグリセロールを加工することを、許容する。及び、上に留意されたように、転換プロセスの低い温度は、フィッシャー・トロプシュ合成反応との熱的なカップリングを許容するが、それによって熱的な効率を増加させるものである。

30

40

【0079】

さらになおも、これらの反応の間におけるカップリングは、同じ反応器における両方の反応からの化学的な種の存在に関係させられた化学的な相乗効果を生産する。例えば、グリセロール転換から生産された中間体（例、アセトール）は、フィッシャー・トロプシュ触媒サイトにおける成長する炭化水素鎖に入ることができると共に、グリセロール転換の率におけるCOの分圧の阻害する効果は、フィッシャー・トロプシュ・サイトにおけるCOを消費することによって減らされることができる。

50

【0080】

どのように本発明が、単一の触媒ベッドを使用することで単一の反応器ベッセルにおいて実行されることができるかを立証するために、グリセロール転換の研究は、5.1重量% Pt及び4.9重量% Re (1:1の原子のPt:Re比)の使用量での触媒を得るために、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich)及び $HReO_4$ (Strem Chemicals)の水性の溶液を備えたカーボンブラック (Vulcan XC-72)の初期の湿り度の含浸 (incipient wetness impregnation)によって分離されたPt-Re/C触媒を使用することで実行された。支持体は、含浸に先立ち373 Kにおいて12時間の間に空気中で乾燥させられたと共に、溶液の1.7 gは、支持体のグラム当たり使用された。触媒は、活性化に先立ち空気中において12時間の間に403 Kにおいて乾燥させられた。1.0重量% Ru/TiO₂ フィッシャー・トロプシュ合成触媒は、Iglesia, et al.によって記載された方法(40)に従って調製された。

10

【0081】

反応動力学又はガス吸着測定(即ち、CO及びO₂化学吸着)に先立ち、Pt-Re/C触媒は、流動するH₂ (140 cm³ (NTP)分⁻¹)において2時間の間に723 Kにおいて還元されたもの(0.5 K分⁻¹の増減(ramp)率)であった。Ru/TiO₂触媒は、反応動力学研究及びガス吸着測定の前に、原位置で還元された。毎時の重量空間速度(weight hourly space velocity) (WHSV)は、反応器へのグリセロールの質量流動率及び触媒の合計の質量を使用することでグリセロール転換実験について計算された。300 KにおけるPt-Re/Cの不可逆的なCOの摂取は、触媒作用的なサイトの数(150 μmol g⁻¹)であることが考慮されたと共に、標準的なガス吸着装置を使用することで測定された。サイトのこの数は、29%の分散(モルのCO:合計の金属比)に対応する。Ru/TiO₂触媒の分散(CO:Ru)は、静的な化学吸着システムにおいて195 KにおけるO₂の化学吸着によって0.55であることが決定された(41)。

20

【0082】

フィッシャー・トロプシュ合成実験との組み合わせられたグリセロール転換を履行するために使用された装置は、図3に示される。新鮮な触媒は、0.71 mm (0.028インチ)の壁の厚さを備えた12.7 mm (0.5インチ)の外側の直径の管状のステンレススチール反応器へとロードされた。触媒ベッドは、石英ウール(Alltech)の末端の栓及び液体の供給原料の蒸発において援助する溶融されたSiO₂顆粒(-4+16メッシュ; Sigma-Aldrich)の間に含有させられた。二つのベッドの単一の反応器システムにおけるフィッシャー・トロプシュ合成とグリセロール転換を組み合わせた実験について、1.0重量% Ru/TiO₂のベッドは、破碎されたSiO₂顆粒の等しい体積と混合されたと共に、このベッドは、溶融されたSiO₂顆粒と混合された10重量% Pt-Re (1:1)/Cベッドの下流にロードされた。単一のベッドシステムにおけるフィッシャー・トロプシュ合成とグリセロール転換を組み合わせた実験については、触媒ベッドは、Ru/TiO₂とPt-Re/Cを部分的に混合することによって調製された、即ち、10重量% Pt-Re (1:1)/Cの0.8 gは、1.0重量% Ru/TiO₂の1.7 gと混合されたと共にPt-Re/C触媒の0.2 gの下にロードされた。反応器は、良好に絶縁された炉によって外部から加熱された接近してフィットするアルミニウムブロックからなる炉で加熱された(1450 W/115 V, Applied Test Systems series 3210)。タイプK熱電対(Omega)は、シリーズ16 Aタイプ温度制御器(Dwyer Instruments)で制御された、反応器の温度を測定するために反応器の外側へ付けられた。新鮮な触媒は、先に記載されたように、流動するH₂において還元された。質量流量制御器(5850 Brooks Instruments)は、H₂の流量率を制御するために使用された。HPLCポンプ(Model 301, Alltech)は、3.2 mm (0.125インチ)の外側の直径の、ステンレススチールのチュービングのセクションへとはんだ付けされた

30

40

50

ポイント5のスタイルの先端 (H a m i l t o n) を備えた6インチニードルへと水性の供給原料溶液を導入するために使用されたと共に、このニードルは、触媒ベッドの上流に位置決めされた。液体の流出物は、ガス-液体セパレーターにおいて凝縮されたと共にガス・クロマトグラフ (gas-chromatograph) (G C) 分析 (水素炎イオン化検出器 (flame ionization detector) (F I D) 及びH P - I n n o w a x カラムを備えたA g i l e n t 6 8 9 0 又はF I D 検出器及びR t x - 5 カラムを備えたS h i m a d z u G C - 2 0 1 0) 及び合計の有機の炭素分析 (S h i m a d z u T O C - V C S H) のために周期的に排出された。各々の流出物は、グリセロール及び他の液体の副産物の存在について試験された。炉からの下流のシステムラインは、セパレーターに先立ち凝固することからより重いアルカン類を予防する為には、3 7 3 Kにおいて加熱された。

10

【0083】

流出物のガストリームは、システムの圧力を制御した背面圧力レギュレーター (G O R e g u l a t o r, M o d e l B P - 6 0) を通過した。流出物ガスは、ガス・クロマトグラフィーによって、分析された：熱伝導度検出器 (thermal conductivity detector) (T C D) を使用するC a r l e G C (シリーズ8 7 0 0) でH₂、T C D 及び洗浄された分子ふるい5 A 8 0 / 1 0 0 カラムを備えたH P 5 8 9 0 G C (A l l t e c h) を使用することでC O 及びC H₄、並びに、T C D 及びP o r a p a k Q S 1 0 0 / 1 2 0 カラムを備えたH P 5 8 9 0 G C (A l l t e c h) を使用することでC O₂ 及び軽いアルカン類 (C₂ - C₃)。ガスのアルカン類 (C₁ - C₁₀) は、F I D 検出器及びG S - Q 毛管カラムを備えたV a r i a n S a t u r n 3 G C / M S (J & W S c i e n t i f i c) を使用することで測定された。全ての供給原料溶液は、脱イオン化された水とグリセロール (9 9 . 5 %, A C S 試剤, S i g m a - A l d r i c h) を混合することによって調製された。

20

【0084】

このように、本発明は、(図3Aに描かれたもののような) 一つの反応器、一つのベッドの配置若しくは(図3Bに描かれたような) 一つの反応器、多重のベッドの配置において、又は、(図3Cに描かれたような) 二つの反応器の配置において、実行されることができる。図3A、3B、及び3Cの各々において、反応器14は、反応物を導入するためのインレット10及び生産物を抜き取るためのアウトレット12を有する。各々の反応器内にあるものは、一つの又はより多くの触媒ベッド16である。

30

【0085】

これらの実験は、5 4 8 K並びに5 及び1 7 パールの間における全圧における8 0 重量%グリセロール供給原料での、1 . 0 重量% R u / T i O₂ の1 . 7 g が後に続けられた1 0 重量% P t - R e (1 : 1) / C の1 . 0 g を使用する二つのベッドの触媒システム又は(先に記載されたような) 二つの触媒の部分的な物理的な混合物からなる単一の触媒ベッドのいずれかを用了。表5Aは、単独でアルカン生産物(即ち、C₁ - C₅₊) に基づいた、組み合わせられた実験の各々についてのC₅₊、C H₄、及びC₂ - C₄ のアルカン類に対する選択性を示す。フィッシャー・トロプシュ合成によってC₅₊ のアルカン類の生産についての選択性は、典型的には、より高い圧力において増加すると共に、二つのベッドの反応器システムについての結果は、このトレンドに従う。5 パールから1 1 パールまで圧力における増加は、0 . 4 6 から0 . 5 9 までのC₅₊ の炭化水素に対する選択性における増加に帰着する；しかしながら、1 7 パールに対する圧力におけるさらなる増加は、0 . 5 7 までのS_{C₅₊}におけるわずかな減少を生産するのみである。重要なことには、C₅₊ の炭化水素に対する選択性は、5 パールと比較されたような1 1 パール及び1 7 パールにおけるC H₄ に対する選択性のほとんど三倍である。表5Bは、生産物の全てにおける炭素の合計の量に基づいた合計の炭素の選択性を示す。

40

【0086】

5 パールにおいて、一次の生産物は、アルカン類に向かう炭素の3 2 %のみを備えたグリセロール転換からC O であった。しかしながら、1 1 パール及び1 7 パールまで圧力を増加させることは、C₁ - C₅₊ のアルカン類に向かって炭素分布をシフトさせる(即ち

50

、 $S_{Alkanes}$ は、それぞれ、11 バール及び 17 バールにおいて 42 % 及び 51 % まで増加する)。また、有機の液体の流出物 ($C_3 - C_7$ のケトン類) における酸素化物 (oxygenate) としての炭素の量は、圧力を増加させるにつれて 5 の因子と比べてより多くのものだけ増加する。有機の液体の生産物 (C_{5+} 及び有機の酸素化物) における炭素の百分率は、5 バールにおける 71 % から 11 及び 17 バールにおけるおおよそ 50 % まで減少するガスの生産物 (CO 、 CO_2 、及び $C_1 - C_{10}$ のアルカン類) における炭素の百分率と共に、17 バールにおける 43 %、11 バールにおける 35 %、及び 5 バールにおける 15 % であった。5 バール及び 11 バールにおいて、炭素の 14 % は、水性の流出物における及び 17 バールでの酸素化された種として含有させられると共に、この値は、10 % までわずかに減少する。これらの水性の液体の流出物は、5 重量 % 及び 15 重量 % の間でメタノール、エタノール、及びアセトンを含含有すると共に、さらなる蒸留に適切なものである。

10

【0087】

17 バールにおいて、 CO としての反応器を去る炭素の量は、一桁と比べてより多くのものだけ減少すると共に、アルカン類に対する選択性は、11 バールにおいて反応をランすることに対して比較されたとき、増加する。しかしながら、 C_{5+} のアルカン類に対する選択性は、わずかに減少する。この挙動は、より高い圧力においてフィッシャー・トロプシュ合成の率における増加のみならず (より高い SCO_2 によって示唆された) 増加させられた水-ガスシフトの活性の両方から結果として生じる。より高いフィッシャー・トロプシュ合成の率は、 Ru/TiO_2 ベッドの温度が増加することを引き起こすが、より軽いアルカン類 (即ち、 $C_1 - C_4$) の形成に帰着するものである。従って、炭素分布は、より軽いアルカン生産物に向かってシフトさせられる (即ち、 SC_{5+} における対応する増加なしに $S_{Alkanes}$ における増加)。

20

【0088】

表 6 は、表 5 A 及び 5 B におけるフィッシャー・トロプシュ合成実験との組み合わせられたグリセロール転換について各々の生産物の相に含有させられた炭素の百分率を示す。液体の有機のストリームに含有させられた流出物の炭素の百分率が、二つのベッドの触媒システムについての圧力が、5 から 17 バールまで増加する際に、15 % から 42.7 % まで徐々に増加することは、明りょうなことである。重要なことには、液体の有機のストリームにおける流出物の炭素の百分率は、 $PtRe/C$ 及び Ru/TiO_2 触媒が、17 バールにおいて部分的に混合されるとき、50.7 % まで増加する。これらは、混合されたベッドの反応についての結果が、本発明が非常に高い炭素収率においてバイオマスから液体の燃料を生産するために使用されることができると示すために、決定的に重要な結果である。

30

【0089】

先に留意されたように、合成ガスへのグリセロールの転換は、 CO によって阻害される。逆に言えば、 Ru での CO の水素化によるアルカン類の生産は、高い CO の分圧 (即ち、 >1.5 バール) で CO に関して正の次数 (positive order) である。さらには、先に述べられたように、フィッシャー・トロプシュ合成によって生産された熱は、グリセロール転換反応によって消費されることができ。従って、二つの反応についての触媒の活性なサイトが、近接近へともたらされるとき、そのとき、 Ru 触媒は、グリセロールから $Pt-Re$ で生産される CO を消費することによって高い圧力における $Pt-Re$ 触媒の活性を増加させる。加えて、グリセロールのガス化反応は、フィッシャー・トロプシュ反応における CO の水素化によって生産された熱を消費するが、それによって長い連鎖成長に好ましい条件 (即ち、触媒ベッドにおけるより低い温度) に触媒ベッドにおける温度を保つ。

40

【0090】

表 5 A 及び 5 B : フィッシャー・トロプシュ合成実験との組み合わせられたグリセロール転換からの結果。A.) アルカン生産物における C_{5+} 、 CH_4 、及び $C_2 - C_4$ への選択性。 $S_{C_nH_x} = n F_{C_nH_x} / F_{total}$ として計算された選択性、そこでは、

50

n は、アルカン生産物 $C_n H_x$ における炭素の数であると共に、 $F_{C_n H_x}$ は、生産物 $C_n H_x$ のモルの流量率であると共に、 F_{total} は、アルカン生産物における炭素の合計のモルの流量率である。B.) 合計の炭素の選択性。 $S_i = F_i / F_{total} \times 100$ として計算された選択性、そこでは、 F_i は、生産物 i における炭素の合計の流量率であると共に F_{total} は、生産物の全てにおける炭素の合計の流量率である。80重量%グリセロール供給原料の $0.04 \text{ cm}^3 \text{ 分}^{-1}$ を使用することで548 Kにおいて実行された反応（グリセロールの $WHSV \sim 0.86 \text{ 時間}^{-1}$ ）。

【0091】

【表5】

10

5A				
	P_{tot} (バル)	S_{C5+}	S_{CH_4}	$S_{C_2-C_4}$
	5	0.46	0.28	0.26
	11	0.59	0.22	0.19
	17	0.57	0.20	0.23
	17 ^a	0.64	0.15	0.21

5B					
P_{tot} (バル)	$S_{Alkanes}$ (%)	S_{CO_2} (%)	S_{CO} (%)	$S_{org-oxy}^b$ (%)	$S_{aqu-oxy}^c$ (%)
5	31.6	15.1	37.0	2.5	13.8
11	41.6	15.5	16.4	12.7	13.8
17	51.2	21.5	1.2	15.7	10.4
17 ^a	55.3	19.7	0.7	17.5	6.7

20

a 部分的に混合されたベッド。

30

【0092】

b 有機の相における酸素化された種。

【0093】

c 水性の相における酸素化された種。

【0094】

表6：表5A及び5Bにおけるフィッシャー・トロプシュ合成実験との組み合わせられたグリセロール転換についての各々の生産物の相に含有させられた炭素の百分率

【0095】

【表 6】

P_{tot} (バール)	ガスのもの ^a		
	有機の液体 ^b	水性の液体 ^c	
5	71.0	15.3	13.8
11	51.2	35.0	13.8
17	46.9	42.7	10.4
17 ^d	42.5	50.7	6.7

a CO、CO₂、及びC₁－C₉のアルカン類。

【0096】

b C₃－C₇のケトン類。

【0097】

c メタノール、エタノール、アセトン、及びn－プロパノール。

【0098】

d 部分的に混合されたベッド。

【0099】

表5A、5B、及び6におけるデータは、（均質な触媒又は混合された触媒を使用する）混合されたベッドの構成が、（両方の構成が、本請求項によって包含されるとはいえ）隔離されたベッドが具備された構成に対して液体のアルカンの収率において優秀なものであることを示す。ベッドを混合することは、グリセロールから生産されたCOの大部分を消費する一方で、10％と比べてより多くのものだけアルカン類に対する選択性を増加させる。COの高い転換は、隔離されたベッドシステムについてのC₅＋選択性における減少に帰着した；しかしながら、混合されたベッドを使用する実験は、組み合わせられた実験と比較されたより高いS_{C₅＋}（0.64）でアルカン生産物を生産した。また、有機の液体の生産物における炭素の量は、11バールにおける二つのベッドのシステムについての35％から17バールにおける混合されたベッドについての50％まで増加する。ガスの生産物における炭素の量は、水性の相における炭素の量が、2の因子だけ（14％から7％まで）減少する一方で、50％から43％まで減少する。

【0100】

C₅＋選択性、有機の液体におけるC₃－C₇のケトン類に対する選択性、並びに、11バール及び17バールにおけるフィッシャー・トロプシュ合成との組み合わせられたグリセロール転換についてのCOの転換は、Pt－Re／C触媒の活性が、これらの上昇させられた温度において減少させられるという事実にもかかわらず、5バールにおけるものと比べて全てより高いものである。これらの結果は、より好ましいフィッシャー・トロプシュ条件（即ち、より高い圧力）が、合成ガスの生産率と比べて統合されたプロセスに対してより本質的なものであることを示唆する。さらには、Ru／TiO₂触媒は、11バール及び17バールにおける酸素化された炭化水素の副産物の増加する量に露出される。しかしながら、これらの圧力における水性の液体の流出物における酸素化物の選択性は、5バールにおける水性の流出物のものに類似のもの、又はそれと比べてより少ないものである。この結果は、グリセロールから酸素化された炭化水素の副産物が、最もありそうなのはフィッシャー・トロプシュ連鎖成長に入ることによって、Ru／TiO₂のベッドで反応することを示唆する。水性の生産物分布が、酸素化された種の幅広いアレイを含有するために、他の副産物（例、ポリオール類、第二級アルコール類、及びヒドロキシケトン類）が、フィッシャー・トロプシュ合成における類似の相乗的な効果を有することは、ありそうなことである。重要なことには、これらの実験は、液体のアルカン類が、統合さ

10

20

30

40

50

れたプロセスを使用することでグリセロールから直接的に生産されることができることを立証する。

【0101】

グリセロール転換及びフィッシャー・トロプシュ合成は、別個のグリセロール転換及びフィッシャー・トロプシュ合成触媒からなる二つのベッドの反応器システムにおいてか又は単一の、混合されたベッドシステムにおいてかのいずれかで、同じ条件で効果的に（及びことによると相乗的に）実行されることができるが、グリセロール転換及びフィッシャー・トロプシュ合成の間におけるカップリングが水性のグリセロール溶液からの液体の燃料の生産に使用されることを許容するものである。両方のアプローチは、本発明によって包含される。この“グリーン”プロセスは、石油からの液体の輸送燃料を生産することに対するエネルギー効率的な代替物を表す。さらには、それは、合成ガスの生産と関連させられたコストを低減することを介して、及び、フィッシャー・トロプシュ・プロセスの熱的な効率を改善することによって、“グリーン”フィッシャー・トロプシュ合成の経済的な実現性を改善するための機会を贈呈する。

10

【0102】

特に、我々のグリセロール転換プロセスの低い温度は、フィッシャー・トロプシュ合成反応との熱的なカップリングを許容するが、それによって熱的な効率を増加させるものである。さらには、これらのプロセスの間におけるカップリングは、両方の反応からの化学的な種の同じ反応器における存在に関係付けられた化学的な相乗効果を生産する、例、グリセロール転換から生産された中間体は、フィッシャー・トロプシュ触媒サイトにおける成長する炭化水素の鎖に入ることができると共に、グリセロール転換の率におけるCOの分圧の阻害する効果は、フィッシャー・トロプシュ・サイトにおいてCOを消費することによって減らされることができる。

20

【0103】

当該発明における使用のための好適な触媒が、上に及び例に書き留められることを留意すること。本発明において使用されることができる触媒は、Ru、Co、Fe（FeC、Fe₂O₃、Fe₃O₄）、Ni、Rh、Pt、Pd、Ir、及びそれらの組み合わせからなる群より選択された一次的な金属を具備する。また、当該発明において使用されることができる触媒として含められたものは、上の金属の支持されたものではない粉末のみならず、列挙された金属のいずれのものの酸化物、上の金属のいずれのバイメタルの組み合わせ又はそれらの酸化物である。

30

【0104】

触媒が、支持体にある場合には、炭素は、一般に好適なものである。ゼオライト、重合体の支持体、などのような、他の触媒支持体は、また、本発明において使用されることができる。本発明において使用されることができる触媒支持体は、限定無しに、TiO₂（好ましくは25%－100%アナターゼ）、SiO₂、Al₂O₃、MgO、ZrO₂、Zr_xTi_yO₂、ThO₂、キースラガー（Kieselguhr）、La₂O₃、MgCr₂O₄、Ti_xSi_yO₂、Ti_xZr_yO₂、ZnO、Cr₂O₃、MnO、Nb₂O₅、CeO₂、Y－ゼオライト、USY－ゼオライト、ZSM－5ゼオライト、MCM－41ゼオライト、MCM－22ゼオライト、HZSM－5ゼオライト、H－BEAゼオライト、HY－ゼオライト、Feで置換されたLTLゼオライト、ITQ－6、層間剥離されたゼオライト、ITQ－2層間剥離されたゼオライト、HMS分子ふるい、モンモリロナイト、マクロ孔質のスチレンージビニルベンゼン、4－ビニルピリジン（vinylpyridine）ージビニルベンゼン、アントラセン、炭素化されたキノリン、及びそれらのための組み合わせを含む（混合された酸化物、エーロゲル、及び上に書き留められた酸化物のメソ多孔性の形態を含むものである）。

40

【0105】

本発明において使用されることができる促進剤は、（丸括弧内の各々の具体的な元素の好適な促進剤と共に）限定無しに、Cu（CuO）、K（K₂CO₃、K₂O）、Mn（MnO）、La（La₂O₃）、Ru、Re、Zn（ZnO）、Si、Ag、Pt、Ce

50

(CeO_2)、 Gd_2O_3 、 ThO_2 、 MnO 、 ZrO_2 、 Pd 、 Ti 、 Co 、 Cr 、 V 、 Li 、 Na 、 Rb 、 Cs 、 Mo 、 Au 、 B 、 Cl 、及びそれらの組み合わせを含む。

【0106】

反応は、条件のむしろ大きい範囲で実行されることができる。しかしながら、決定的なプロセス条件は、一般には、後続く範囲：

温度： $\leq 750\text{ K}$ であると共に、約 473 K から 625 K までが最も好適なもの。

【0107】

全圧の範囲： $1 - 30$ バール。

【0108】

H_2 / CO シンガス比： $1 - 10$ 。

内に属する。

【0109】

シンガス共同の供給原料は、(限定無しに) 水、オレフィン類、アルコール類、他の酸素化された炭化水素の分子、及びパラフィン類：を含む。

【0110】

[例]

後続く例は、単にここにおいて記載された及び請求された発明のより完全な開示を提供するために含まれる。例は、限定するものではない。

【実施例1】

【0111】

例1－触媒の調製及び特性決定：

支持された Pt 触媒は、 ZrO_2 及び $\text{CeO}_2 / \text{ZrO}_2$ についてクロロ白金酸六水合物 (Strem Chemicals, Newburyport, MA) を使用することで、及び、 Al_2O_3 及び $\text{MgO} / \text{ZrO}_2$ についてテトラアンミン白金 (II) 硝酸塩 (Strem Chemicals) を使用することで、 Al_2O_3 (Sasol, Johannesburg, South Africa and Houston, Texas からの Catapal B-brand)、 $\text{CeO}_2 / \text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgO} / \text{ZrO}_2$ 、及び ZrO_2 の初期の湿り度の含浸によって調製された。含浸の後が続くが、 Pt / ZrO_2 及び $\text{Pt} / \text{CeO}_2 / \text{ZrO}_2$ 触媒は、15時間の間に 393 K における空気中で乾燥させられた及びマッフル炉において4時間の間に 773 K においてか焼された。か焼の間に、温度は、部屋の温度から 373 K まで増加させられたと共に1時間の間に保持された、そして、 100 K の増分で 773 K まで増加させられたが、1時間の間に各々の増分で保持された。 $\text{MgO} / \text{ZrO}_2$ で、及び、 Al_2O_3 で支持された Pt 触媒は、 393 K で15時間の間に空気中で乾燥させられたと共に、そして、 $\text{Pt} / \text{Al}_2\text{O}_3$ については (1.3 K 毎分で) 533 K 及び $\text{Pt} / \text{MgO} / \text{ZrO}_2$ については (3.6 K 毎分で) 723 K まで、流動する O_2 / He ガス混合物 (300 cm^3 (NTP) 毎分の流量率を使用することで、 $\text{Pt} / \text{MgO} / \text{ZrO}_2$ についての 20% 及び $\text{Pt} / \text{Al}_2\text{O}_3$ についての 10%) においてか焼されたと共に2時間の間にこれらの温度で保持された。炭素で支持された Pt 触媒及び $\text{Pt} : \text{Ru}$ ($1:1$ の原子の比) 合金触媒は、E-TEK (PEMEAS Fuel Cell Technologies, Somerset, New Jersey の部門) から購入された。炭素で支持された $\text{Pt} : \text{Re}$ 触媒 ($1:1$ の原子の比) は、過レニウム酸 (Strem Chemicals, Newburyport, MA) を使用することで Pt / C (E-TEK) の初期の湿り度の含浸を介して調製された。反応動力学又はガス吸着測定 (即ち、 CO 化学吸着, Brunauer-Emmett-Teller [“BET”] 表面積) に先立ち、各々の触媒は、 533 K (Al_2O_3 、 $\text{MgO} / \text{ZrO}_2$ 、及び炭素で支持された触媒； 0.5 K 毎分で増減させられた (ramped) 及び2時間の間に保持された) 又は 773 K ($\text{CeO}_2 / \text{ZrO}_2$ で及び ZrO_2 で支持された触媒； 0.5 K 毎分で増減させられた (ramped) 及び1時間の間に保持された) の温度における流動する H_2 (180 cm^3 (NTP) 毎分) において還元された。 $\text{Pt} : \text{Re} / \text{C}$ が、流動する H_2 (140 cm^3 (NTP) 毎分) において2時間の間

10

20

30

40

50

における 723 K (0.5 K 毎分の増減率) において還元された一方で、Pt:Ru/C 触媒は、反応温度 (548 K 又は 573 K; 0.5 K 毎分で増減させられた) において流動する H_2 (140 cm^3 (NTP) 毎分) において還元された。表 7 は、各々の触媒の特性を示す。不可逆的な CO の摂取及び BET 表面積は、他の場所 (28) に記載された標準的なガス吸着装置において測定された。

【0112】

ZrO₂ 及び CeZrO₂ 支持体の調製は、他の場所 (29) に詳細に記載される。手短に、これらの酸化物支持体は、硝酸ジルコニル (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI) 及び硝酸アンモニウムセリウム (Sigma-Aldrich) の両方の 0.12 M を含有する水性の溶液からスタートすることで、並びに、沈殿剤としての水酸化アンモニウム (28-30 重量% NH₃, Sigma-Aldrich) の過剰のもの ($Me^{4+} : OH^- = 8$) を使用することで、共同の沈殿によって調製された。沈殿は、脱イオン化された (de-ionized) (DI) 水において洗浄されたと共にマッフル炉における空气中で 773 K においてか焼された。MgO/ZrO₂ の調製についての類似の手順は、他の場所 (30) に記載される。MgO/ZrO₂ 支持体は、硝酸マグネシウム (Sigma-Aldrich) の 0.2 M 及び硝酸ジルコニル (Sigma-Aldrich) の 0.02 M を含有する水性の溶液を使用することで調製された。NaOH 溶液 (25 重量%) が、10 の pH が到達されたと共に対応するゲルが形成されたところまで、加えられた一方で、溶液は、部屋の温度でかき混ぜられた。ゲルは、72 時間の間に熟成させられたと共に真空濾過された。形成された沈殿は、濾液における Na 濃度が、誘導結合プラズマ (inductively-coupled plasma) (ICP) 分析によって測定された際に、10 ppm より下にあったところまで、DI 水で洗浄された。そして、試料は、16-24 時間の間に 393 K における空气中で乾燥させられた。MgO/ZrO₂ 支持体は、873 K まで (3.2 K 毎分) 流動する O_2 (100 cm^3 (NTP) 毎分) においてか焼されたと共に、そして、3 時間の間にこの温度に保持された。

【0113】

表 7: 支持された金属触媒の性質

【0114】

【表 7】

触媒	重量% Pt ^a	不可逆の CO の摂取 ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	BET 表面積 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	CO/金属 原子の比
Pt/Al ₂ O ₃	3.0	92	218	0.60
Pt/MgO/ZrO ₂	1.5	22	182	0.29
Pt/ZrO ₂	1.0	26	112	0.51
Pt/CeO ₂ /ZrO ₂	1.0	5.5	73.7	0.11
Pt/C-Vulcan XC-72	5.0	110	---	0.42
Pt:Ru/C-Vulcan XC-72	5.0	120	---	0.23
Pt:Re/C-Vulcan XC-72	5.0	110	---	0.20

a 公称の使用量

【実施例 2】

【0115】

例 2 - 反応動力学測定:

図 3 は、反応動力学測定を履行するために使用された装置の概略的なものを示す。図に示されたように、装置は、炉内に配置された管状の反応器を具備する。溶融させられたシ

リカの顆粒及び石英ウールは、反応器内の一つの又はより多くの触媒ベッドを保持するために使用される。管状の反応器からの流出物は、冷却するカラムを通過させられると共に、生産物のガスは、生産物の液体から分離される。そして、生産物のガス及び液体の両方は、さらなる分析のために図3に示された装置から取り除かれる。より具体的には、新鮮な触媒は、0.25インチの外側の直径の管状のステンレススチール反応器へとロードされた。低い温度条件（即ち、Pt:Ru/C及びPt:Re/Cでの548及び573 K）における実験のために、0.5インチの外側の直径の管状のステンレススチール反応器は、使用された。両方の管状の反応器のタイプについて、触媒ベッドは、石英ウールの末端の栓（Alltech, Nicholasville, Kentucky）及び液体の供給原料の蒸発を援助する溶融させられたSiO₂の顆粒（-4+16メッシュ; Sigma-Aldrich）の間に含有させられた。Pt/C、Pt:Ru/C、及びPt:Re/C触媒の粉末は、触媒ベッドにわたる圧力降下を低減するために反応器にロードする前に、破碎されたSiO₂の顆粒の等しい体積と混合された。タイプKの熱電対（Omega Engineering, Stamford, Connecticut）は、反応器の温度を測定するために反応器の外側に付けられたが、それは、シリーズ16Aタイプの温度制御器（Dwyer Instruments, Michigan City, Indiana）で制御された。新鮮な触媒は、上に概略が述べられた流動するH₂において還元された。質量流量メーター（Model 5850, Brooks Instrument, Emerson Process Management, Hatfield, Pennsylvaniaの部門）は、H₂の流量率を制御するために使用された。HPLCのポンプ（Model 301, Alltech）は、反応器より上の液体注入ユニットへと水性の供給原料溶液を導入するために使用された。ユニットは、0.125インチのステンレススチールチュービングのセクションへはんだ付けされたポイント5スタイルの先端を備えた6インチのニードル（Hamilton Company, Reno, Nevada）が具備される。ニードルは、溶融させられたSiO₂の顆粒のちょうど上に反応器へと延びる。反応器からの流出物は、二重のパイプの熱交換器において水で冷却させられた。流出物の液体は、GC分析（水素炎イオン化検出器（flame ionization detector）（“FID”）並びにFID検出器及びDB5カラムを備えたHP-Innowaxカラム又はShimadzu GC-2010を備えたAgilent Model 6890）及び合計の有機の炭素分析（Shimadzu TOC-V CSH）のために周期的に排出された。各々の流出物は、グリセロール及び他の液体の副産物の存在について試験された。

【0116】

流出物ガストリームは、システムの圧力を制御した背面圧力レギュレーター（GO Regulator, [Spartanburg, South Carolina], Model BP-60）を通過した。流出物ガスは、三つの異なるガスクロマトグラフで分析された：（1）H₂は、熱伝導率検出器（thermal conductivity detector）（“TCD”）を使用することでCarle GC（シリーズ8700）で分析された；（2）CO、CH₄、及びC₂-炭化水素は、TCD及び洗浄された分子ふるい5A80/100カラムを備えたHP-5890 GC（Alltech）を使用することで分析された；及び、（3）CO₂は、TCD及びHaysep DB 100/120カラムを備えたShimadzu GC-8（Alltech）を使用することで分析された。

【0117】

全ての供給原料溶液は、DI水とグリセロール（99.5%, ACS試薬等級, Sigma-Aldrich）を混合することによって調製された。

【実施例3】

【0118】

例3-二つのベッドの触媒作用的なシステムを使用することでH₂:CO比の変動：

変動するH₂:CO比を備えた合成ガスを生産するために触媒作用的なシステムは、二つの触媒ベッドを使用することで形作られたが、それらの第一のものは、水-ガスシフト

を促進させるための酸化還元サイトを含有する $1.0\% \text{ Pt} / \text{CeO}_2 / \text{ZrO}_2$ (31, 32) のような、水-ガスシフトに有効なものであった第二の触媒が後に続けられた、 H_2 / CO ガス混合物を生産するためにグリセロールの 100% 転換を達成するための Pt / C ベッドであった。図 4 A 及び 4 B に示されたように、この二つのベッドの触媒システムは、グリセロールの 100% 転換を達成したと共に、 $\text{H}_2 : \text{CO}$ 及び $\text{CO} : \text{CO}_2$ の比は、少なくとも 48 時間のストリームにおける時間の間に安定なままであった。 Pt / C 触媒についての、それぞれ、 $\text{H}_2 : \text{CO}$ 及び $\text{CO} : \text{CO}_2$ の比についての 1.33 及び 1.4 の値は、水-ガスシフト反応からの無視できる寄与を示唆する；しかしながら、二つのベッドの触媒システムについての $\text{H}_2 : \text{CO}$ 比における顕著な増加及び $\text{CO} : \text{CO}_2$ 比における対応する減少は、 $\text{Pt} / \text{CeO}_2 / \text{ZrO}_2$ 触媒が、有効な水-ガスシフト転換が達成されてきたことを示唆する。

10

【実施例 4】

【0119】

例 4 - 単一の反応器における組み合わせられたガス化及びフィッシャートロプシュ：

炭素で支持された白金レニウム触媒は、5 重量%白金及び 1 : 2.5 の Pt / Re の原子の比を含有するために調製された。この触媒は、過酸化水素で官能化された 60×120 メッシュ炭素における二水素ヘキサクロロ白金酸塩 (IV) 六水和物 (39.85% Pt) (Alfa Aesar, Johnson Matthey Company, Ward Hill, Massachusetts の全体として所有された補助的なもの) 及び過レニウム酸の水性の溶液の初期のウェッティングを介して調製されたと共に真空の下で 100°C で乾燥させられた。

20

【0120】

この触媒の量 (9, 64 グラム) は、1 / 2 インチステンレススチール反応器においてロードされたと共に反応の前に流動する水素において還元された。ステンレススチール反応器は、等温の条件を維持するためのアルミニウムブロックヒーターを使用することで加熱された。

【0121】

水における 70 重量%グリセロールの溶液は、グリセロールに基づいた (時間当たりの触媒のグラム当たりのグリセロールの 2.4 グラム) 2.4 の WHSV において 260°C 及び 600 プサイにおける触媒で送り込まれた。これらの反応条件において、供給原料は、触媒ベッドにおいて凝縮させられた形態で残留した。

30

【0122】

述べられた反応条件の下で、グリセロールの 100% は、転換された。炭素の九十三パーセント (93%) は、ガス相の生産物に収集された。炭素の一パーセント (1%) は、GCMS を介して分析された有機の層として収集された。この有機の層の分析は、 C_9 から C_{20} までの炭化水素の存在を示した。表 7 をみることに。

【0123】

収率が、低いものである一方で、この例は、反応が長い鎖の炭化水素を得ることを、明らかに立証する。これらの長い鎖の炭化水素の存在は、フィッシャートロプシュ反応が、単一の反応器システム内で起こるものであることを示唆する。

40

【0124】

表 8 : 長い鎖の炭化水素の収率

【0125】

【表 8】

化合物	有機の相における炭素の重量%
ノナン	1.1506
デカン	0.6107
ウンデカン	0.5268
ドデカン	0.3329
ペンタデカン	0.2194
ヘキサデカン	0.1499
ヘプタデカン	0.5248
オクタデカン	0.1241
エイコサン	0.0555

10

【実施例 5】

【0126】

例 5－触媒の調製及び特性決定：

20

Pt-Re/C 触媒は、5.1 重量% Pt 及び 4.9 重量% Re の公称の使用量（1：1 の原子の比）を備えた触媒を得るために、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ （Sigma-Aldrich）及び $HReO_4$ （Strem Chemicals）の水性の溶液を備えたカーボンブラック（Vulcan XC-72）の初期の湿り度の含浸によって調製された。支持体は、含浸に先立ち 373 K における 12 時間の間に空気中で乾燥させられたと共に、溶液の 1.7 g は、支持体のあらゆるグラムに使用された。触媒は、活性化に先立ち、空気中で 12 時間の間に 403 K において乾燥させられた。Ru/TiO₂ 触媒（1.0 重量% 及び 2.9 重量%）は、Iglesia, et al.（40）によって使用された方法に従って調製された。

【0127】

30

反応動力学又はガス吸着測定（即ち、CO 及び O₂ の化学吸着）に先立ち、Pt-Re/C 触媒は、流動する H₂（140 cm³（NTP）分⁻¹）において 2 時間の間に 723 K（0.5 K 分⁻¹ の増減率）において還元された。Ru/TiO₂ 触媒は、反応動力学の研究及びガス吸着測定の前に、原位置で還元された。300 K における Pt-Re/C の不可逆的な CO 摂取は、触媒作用的なサイトの数である（150 μmol g⁻¹）ことが考慮されたと共に文献（28）に記載された標準的なガス吸着装置を使用することで測定された。Ru/TiO₂ 触媒の分散は、静的な化学吸着システム（41）において 195 K における O₂ の化学吸着によって決定されたと共に、それぞれ、1.0 重量% Ru/TiO₂ 及び 2.9 重量% Ru/TiO₂ についての $36 \times 10^{16} m^{-1}$ 及び $50 \times 10^{16} m^{-1}$ の χ の値は、計算された。表 9 は、Ru/TiO₂ 触媒の性質を示すと共に、これらの結果は、Iglesia, et al.（39）によって研究された類似の触媒との一致におけるものである。

40

【実施例 6】

【0128】

例 6－反応動力学測定：

Pt-Re/C の反応動力学測定を履行するために使用された装置は、他の場所（37）に記載される。新鮮な触媒は、1/2 インチの外側の直径の管状のステンレススチール反応器へとロードされた。触媒ベッドは、石英ウール（Alltech）の末端の栓及び液体の供給原料の蒸発を援助する溶融させられた SiO₂ の顆粒（-4 + 16 メッシュ；Sigma-Aldrich）の間に含有させられた。Pt-Re/C 触媒の粉末は、触

50

媒ベッドにわたる圧力降下を減少させるために、破碎された SiO_2 の顆粒の等しい体積と混合された。フィッシャー・トロプシュ合成実験との組み合わせられたグリセロール転換について、1.0重量% Ru/TiO_2 のベッドは、 $\text{Pt-Re}/\text{C}$ ベッドの下流にロードされた。タイプKの熱電対 (Omega) は、反応器の温度を測定するための反応器の外側へ付けられたが、それは、シリーズ16Aタイプ温度制御器 (Dwyer Instruments) で制御された。新鮮な触媒は、先のセクションに記載されたように、流動する H_2 において還元された。質量流量制御器 (5850 Brooks Instruments) は、 H_2 の流量率を制御するために使用された。HPLCポンプ (Model 301, Alltech) は、1/8インチステンレススチールチュービングのセクションへとほんだ付けされたポイント5スタイルの先端を備えた6インチのニードル (Hamilton) へと水性の供給原料溶液を導入するために使用された。このニードルは、反応器へと液体の供給原料溶液を導入する。反応器からの液体の流出物は、二重のパイプの熱交換器において水で冷却されたと共にガスクロマトグラフィー (GC) 分析 (水素炎イオン化検出器 (FID) 及び HP-Innowax カラムを備えた Agilent 6890 又は FID 検出器及び Rtx-5 カラムを備えた Shimadzu GC-2100) 及び合計の有機の炭素分析 (Shimadzu TOC-V CSH) のために周期的に排出された。各々の流出物は、グリセロール及び他の液体の副産物の存在について試験された。

10

【0129】

流出物ガストリームは、システムの圧力を制御した、背面圧力レギュレーター (GO Regulator, Model BP-60) を通過した。流出物ガスは、ガスクロマトグラフィーで分析された：熱伝導度検出器 (thermal conductivity detector) (TCD) を使用する Carle GC (シリーズ8700) で H_2 、TCD 及び洗浄された分子ふるい 5A80/100 カラムを備えた HP5890 GC (Aldrich) を使用することで CO 及び CH_4 、並びに、TCD 及び Porapak QS 100/120 カラムを備えた HP5890 GC (Alltech) を使用することで CO_2 及び軽いアルカン類 ($\text{C}_2 - \text{C}_3$)。全ての供給原料溶液は、脱イオン化された水を備えたグリセロール (99.5%, ACS 試薬, Sigma-Aldrich) を混合することによって調製された。

20

【0130】

フィッシャー・トロプシュ合成実験を履行するために使用された装置は、反応器からアウトレットラインが、373 Kにおいて加熱されたことを除いて、 $\text{Pt-Re}/\text{C}$ の反応動力学測定に使用されたものと類似のものである。2.9重量% Ru/TiO_2 触媒は、発熱のフィッシャー・トロプシュ反応によって発生させられた熱を散逸させることを助けるために、破碎された SiO_2 の顆粒の等しい体積と混合されたと共に1/2インチの外側の直径の、ステンレススチールの管状の反応器へとロードされた。液体の相の生産物は、ガス-液体セパレーターにおいて収集されたと共にGC (FID検出器及び Rtx-5 カラムを備えた Shimadzu GC-2010) によって分析された。流出物ガストリームは、FID検出器及びGS-Q毛管カラムを使用する Varian GC-MS (Saturn 3) で $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ の炭化水素について分析された。 CO 及び CO_2 は、TCD 及び Porapak QS 100/120 カラム (Alltech) を備えた HP5890 GC で分析された。超高純度 CO 及び H_2 (Linde) は、使用されたと共に、アセトン、アセトール、及びエタノールの水性の溶液は、上のグリセロール溶液と類似の方式で反応器へと導入された。

30

40

【実施例7】

【0131】

例7-炭素分布：

(a) $\text{Pt-Re}/\text{C}$ でのグリセロールの転換：

図6は、ガス相の生産物への転換並びに CO/CO_2 及び H_2/CO モルの比を示すと共に、表10は、10重量% $\text{Pt-Re}/\text{C}$ (原子の比1:1) の520mgでの30重

50

量%グリセロール溶液の転換についてのアウトレット炭素分布を示す。この実験についての（グリセロールとしての）炭素の合計のインレット流量率は、 $833 \mu\text{mol分}^{-1}$ （ $0.08 \text{cm}^3 \text{分}^{-1}$ の供給原料の流量率）であったと共に、グリセロールの合計の転換は、91%（ガス相の生産物への58%及び液体の相の生産物への33%）であった。

【0132】

表11-13は、548 K及び1-11パールの間の全圧における10重量%Pt-Re/C（原子の比1:1）の1.0 gでの50及び80重量%グリセロール溶液の転換についてのアウトレット炭素分布及び炭素の残部を示す。インレットの液体の流量率は、50重量%溶液について $0.04 \text{cm}^3 \text{分}^{-1}$ 及び80重量%溶液についての $0.03 \text{cm}^3 \text{分}^{-1}$ であった。グリセロールの合計の転換は、各々の条件について100%であった。

10

【0133】

（b）Ru/TiO₂でのフィッシャー・トロプシュ合成

表14及び15は、2.9重量%Ru/TiO₂の4 gで548 Kにおける水及び酸素化された分子の水性の溶液の共同の供給原料と一緒にH₂:CO=2を備えたH₂/CO混合物の $150 \text{cm}^3 \text{分}^{-1}$ のフィッシャー・トロプシュ合成についての炭素分布及び炭素の残部を示す。生産物へのアセトールの共同の供給原料の転換は、エタノールの20%と比べてより少ないものが生産物を形成したと共にアセトンの10%と比べてより少ないものが生産物を形成したのに対して、100%であった。

【0134】

（c）組み合わせられたグリセロール転換及びフィッシャー・トロプシュ合成：

表16-18は、548 K及び5パールにおける二つのベッドの反応器におけるその後のフィッシャー・トロプシュ合成を備えた合成ガスへの転換を介して80重量%グリセロール溶液の転換についての炭素生産物分布を与える。図7は、これらの実験についての分子量分布を示す。この分布は、Anderson-Schulz-Flory動力学から逸脱する。 $\sim 0.04 \text{cm}^3 \text{分}^{-1}$ のグリセロール供給原料の流量率は、10重量%Pt-Re（1:1）/Cの1.0 g及び1.0重量%Ru/TiO₂の1.7-3.0 gで使用された。

20

【0135】

炭素分布の表（表10-12、14、及び16-18）における種の総和は、炭素の残部の表（表13及び15）における合計のC_{out}の値とはわずかに異なることがある。この差異は、炭素分布の表からの副次的な生産物の種の省略から結果として生じる。

30

【0136】

表9：フィッシャー・トロプシュ触媒の性質

【0137】

【表9】

Ru 使用量 (重量%)	BET 表面積 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	分散 (O:Ru 比)	Ru サイト 密度 (10^{16}m^{-2})	平均的なベレッ トの半径 (10^{-4}m)	平均的な孔 の半径 ^a (10^{-10}m)	$\chi(10^{16} \text{m}^{-1})^b$
1.0	18	0.55	180	0.63	201	40
2.9	30	0.36	208	0.63	165	50

40

a BET表面積測定及びIglesia, et al. (39)によって研究された類似の触媒についての値から見積もられたもの。

【0138】

50

b 参考文献 (39) におけるもののよう に計算されたもの。

【0139】

表10: 548 K 及び 8 バールにおける $Pt-R e / C$ での合成ガスへのグリセロールの転換についての炭素分布。

【0140】

30 重量% グリセロール供給原料溶液の $0.08 \text{ cm}^3 \text{ 分}^{-1}$ を使用することで実行された反応。

【0141】

【表10】

液体の相の炭素分布					(μmol分 ⁻¹ における炭素の流量率)		
メタノール	エタノール	アセトン	n-プロパノール	酢酸	アセトール	エチレングリ コール	グリセロール
26	28	11	4.2	8.0	119	80	75

ガス相の炭素分布					(μmol分 ⁻¹ における炭素の流量率)	
CO	CH ₄	CO ₂	エタン	プロパン		
380	23	63	8.9	4.9		

10

20

表11: 548 K 及び様々な圧力における $Pt-R e / C$ での合成ガスへの 50 及び 80 重量% 水性のグリセロール溶液の転換についての液体の相の炭素分布。

【0142】

【表 1 1】

供給原料の濃度 (重量%)	圧力 (bar)	液体の相の炭素分布						(μmol分 ¹)における炭素の流量率)		
		メタノール	エタノール	アセトン	n-プロパノール	酢酸	アセトール	エチレングリコール	プロパンジオール類	
80	1	11	3.3	1.4	--	8.8	0.87	0.75	0.83	
50	1	13	3.4	1.8	--	--	--	--	--	
80	5	20	51	12	--	17	49	18	43	
50	5	19	28	8.8	--	10	3.8	7.2	--	
80	11	14	67	18	15	13	85	19	92	
50	11	11	45	16	8.6	6.6	58	13	53	

10

20

30

40

表 1 2 : 5 4 8 K 及び様々な圧力における P t - R e / C での合成ガスへの 5 0 及び 8 0 重量%水性のグリセロール溶液の転換についてのガス相の炭素分布
【 0 1 4 3 】

【表 1 2】

供給原料の濃 度 (重量%)	圧力 (bar)	ガス相の炭素分布					(μmol分 ⁻¹)における炭素の流量率)	
		CO	CH ₄	CO ₂	イタン	プロパン		
80	1	724	39	27	21	4.8		
50	1	613	27	57	9.3	2.5		
80	5	413	41	33	19	8.2		
50	5	427	35	55	12	3.9		
80	11	280	46	59	22	9.4		
50	11	215	42	79	19	13		

10

20

30

40

表 1 3 : 5 4 8 K 及び様々な圧力における P t - R e / C での合成ガスへの 5 0 及び 8 0 重量%水性のグリセロール溶液の転換についての炭素の残部。

【 0 1 4 4 】

【表 1 3】

供給原料の濃度 (重量%)	圧力 (bar)	合計の C_{in} ($\mu\text{mol 分}^{-1}$)	合計の C_{out} ガス ($\mu\text{mol 分}^{-1}$)	合計の C_{out} 液体 ^a ($\mu\text{mol 分}^{-1}$)	C 残部 (%)
80	1	946	816	52	8
50	1	737	708	23	0.8
80	5	914	515	431	4
50	5	700	533	128	6
80	11	946	417	552	2
50	11	663	368	352	9

a 液体の流出物の合計の有機の炭素分析を介して決定されたもの。

【0 1 4 5】

表 1 4 : フィッシャー・トロプシュ実験について炭素分布。乾燥の合成ガスのランについて 5 バールの全圧及び共同の供給原料の実験についての 8. 1 バールの全圧。

【0 1 4 6】

【表 1 4】

酸炭化された供給 原料の分子	炭素分布 (μmol 分 ⁻¹ における炭素の流量率)										
	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₁₅	C ₁₆ -C ₅₀	アセトン	エタノール	メタノール	n-プロパノール	C ₄ -C ₇ のケトン類
--	955	100	400	303	257	75	--	--	--	--	--
水 ^a	917	274	386	275	223	55	--	--	--	--	--
アセトール/水 ^b	1411	57	193	135	382	105	269	5	6	1.5	116
エタノール/水 ^c	1482	83	297	174	222	64	--	456 ^e	3	--	--
アセトン/水 ^d	1622	79	260	146	174	60	719 ^f	14	--	--	4

a $P_{CO} = 1.7$ バール, $P_{H_2} = 3.5$ バール, $P_{H_2O} = 2.9$ バール。

【0147】

b $P_{CO} = 1.8$ バール, $P_{H_2} = 3.5$ バール, $P_{H_2O} = 2.6$ バール, $P_{acetone} = 0.2$ バール。

10

20

30

40

50

【0148】

c $P_{CO} = 1.9$ バール, $P_{H_2} = 3.7$ バール, $P_{H_2O} = 2.2$ バール, $P_{ethanol} = 0.3$ バール。

【0149】

d $P_{CO} = 1.9$ バール, $P_{H_2} = 3.8$ バール, $P_{H_2O} = 2.1$ バール, $P_{acetone} = 0.3$ バール。

【0150】

e 転換されたものでないエタノールの共同の供給原料

f 転換されたものでないアセトンの共同の供給原料

表15: フィッシャー・トロプシュ実験についての炭素の残部 (表14におけるものと同じ条件)。

【0151】

【表15】

酸化された供給原料の分子	合計の C_{in} ($\square mol$ 分 ⁻¹)	合計の C_{out} 液体の水性の相 ($\square mol$ 分 ⁻¹)	合計の C_{out} 液体の有機の相 ($\square mol$ 分 ⁻¹)	合計の C_{out} ガス ($\square mol$ 分 ⁻¹) ^a	C 残部 (%)
--	2024	--	183	1908	3
水	2024	--	145	1983	5
アセトール/水	2670	193	522	1964	0.3
エタノール/水	2801	436 ^b	178	2168	0.7
アセトン/水	2967	501 ^c	146	2433	4

a 転換されたものでないCOを含む。

【0152】

b 転換されたものでないエタノール

c 転換されたものでないアセトン

表16: フィッシャー・トロプシュ合成との組み合わせられたグリセロール転換についてのガス相における炭素分布。80重量%グリセロール供給原料の $0.04 cm^3 分^{-1}$

を使用することで実行された反応。

【0153】

【表16】

		ガス相の炭素分布											($\mu\text{mol 分}^{-1}$ における炭素の流量率)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
質量	質量																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
Pt-Re/C	Ru/TiO ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	</

表17：フィッシャー・トロプシュ合成との組み合わせられたグリセロール転換についての水性の液体の相における炭素分布。表16におけるもののような反応条件。

【0154】

10

20

30

40

50

【表 1 7】

		水性の液体の相の炭素分布							($\mu\text{mol 分}^{-1}$ における炭素の流量率)		
質量	質量										
Pt-Re/C	Ru/TiO ₂	メタノール	エタノール	アセトン	i-プロパノール	n-プロパノール	i-プロピルアルコール	2-ブタノール	プロピルアルコール	1,2-プロパンジオール	
(g)	(g)										
1.0	1.7	7.3	22	24	1.1	7.6	9.5	1.3	19	11	
1.1	3.0	13	37	50	2.3	13	23	2.3	21	8.0	

10

20

30

40

表 1 8 : フィッシャー・トロプシュ合成との組み合わせられたグリセロール転換についての有機の液体の相における炭素分布。表 1 6 におけるもののような反応条件。

【0 1 5 5】

【表 1 8】

		有機の液体の相の炭素分布										($\mu\text{mol 分}^{-1}$ における炭素の流量率)		
質量 Pt-Re/C (g)	質量 Ru/TiO ₂ (g)	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆₋₄₀		
1.0	1.7	8.1	14	11	10	11	12	7.0	5.4	5.7	3.4	14		
1.1	3.0	12	11	7.1	5.4	10	8.8	5.3	4.5	2.0	1.7	19		

【実施例 8】

【0 1 5 6】

10

20

30

40

50

例 8－炭化水素へのグルコースの転換：

活性化された炭素に支持された 5 重量%ルテニウム触媒は、例 1 の一般的な方法に従って調製された。ニトロシル硝酸ルテニウム (I I I) (A l f a A e s a r, 1. 5 % R u) の 0. 9 8 g を含有する、水性の溶液、3 8 m l は、4 7. 2 5 g の活性化された炭素 (C a l g o n O L C-A W, 1 8-4 0 個のメッシュに対してふりにかけられたもの) へ加えられた。混合物は、真空の下で 1 0 0 °C において乾燥させられた。この溶液の 3 8 m l を使用する三つの追加の適用 (application)、そして 3 8 m l まで希釈されたこの溶液の 1 4 m l を使用する、最後の適用は、行われた。炭素混合物は、各々の適用の間に真空の下で 1 0 0 °C において乾燥させられた。

【0157】

活性化された炭素 (C a l g o n O L C-A W, 1 8-4 0 個のメッシュに対してふりにかけられたもの) に支持された白金及びレニウムを含有するバイメタルの触媒システム (1 : 2. 5 の P t : R e のモルの比を備えた 5 重量%の白金) は、例 1 に記載されたような初期の湿り度の技術を使用することで調製された。活性化された炭素は、3 0 % 過酸化水素溶液へゆっくりと加えられた。炭素の追加が完了された後に、混合物は、一晚中放置された。水性の相は、デカントされたと共に、炭素は、脱イオン化された水で三回洗浄されたと共に、そして 1 0 0 °C において真空の下で乾燥させられた。含浸させられるための炭素について初期の湿り度の体積に等しい体積を備えた、並びに、二水素ヘキサクロ白金酸塩 (I V) 六水和物 (A l f a A e s a r, 3 9. 8 5 % P t) 及び過レニウム酸溶液 (A l f a A e s a r, 7 6. 4 1 % H R e O₄) を含有する、水性の溶液は、過酸化水素で官能化された炭素へ、かき混ぜる一方で、滴様に適用された。湿らせられた炭素は、真空の下で 1 0 0 °C において乾燥させられた。

【0158】

0. 3 3 4 インチ I D 反応器チューブには、P t / R e 及び R u 触媒がロードされた；P t / R e 触媒の 1 0. 2 8 グラムは、反応器の底部へとロードされたと共に R u 触媒の 2. 2 8 グラムは、(図 3 に示されたような試験反応器を使用することで) 反応器の上部へとロードされた。ステンレススチールチューブ反応器は、三つの電氣的に加熱されたゾーンを含有する炉内に置かれた。各々の電氣的に加熱されたゾーンの温度は、加熱されたゾーンにおける反応器セクションの皮膚温度を測定すると共に各々の加熱されたゾーンと関連させられたヒーターへの電氣的な出力を制御する別個の P I D 制御器で制御された。グルコース供給原料溶液は、(図 3 において“液体の供給原料”と指し示された) H P L C ポンプを使用することで、反応器へと連続的に送り込まれた。反応器を出る材料は、水で被覆された熱交換器を通じてそれを通過させることによって冷却されたと共に、そして、ガスの生産物から液体の生産物を分離するためのフェーズセパレーターへ通過させられた。

【0159】

図 3 の底部に示されたように、ガスは、(図 3 に示されたものでない) 圧力制御サブシステムによって一定の圧力に維持されたマニホールドを介してフェーズセパレーターを出る。フェーズセパレーターを出るガスの量は、質量流量メーターによって測定された。出るガスの組成は、ガスクロマトグラフィーによって監視された。

【0160】

フェーズセパレーターにおける液体のレベルは、(示されたものでない) レベル制御サブシステムによって一定のレベルに維持された。触媒評価実験の間にフェーズセパレーターから排出された水性の溶液は、収集されたと共に、収集された量は、重量測定的に測定された。p H 及び合計の有機の炭素濃度を含むものである、溶液フェーズの生産物の様々な分析は、行われた。ガスクロマトグラフィーは、反応させられたものでない基体の濃度を決定するために、及び、特異的な中間体及び副生産物を識別するために、行われた。

【0161】

各々の実験の前に、触媒は、2 時間の時間間隔で 2 5 0 °C において、流動する水素で予備処理された。反応器のゾーンの温度は、R u / C 触媒が、1 3 0 °C において動作させら

10

20

30

40

50

れたと共に Pt / Re 触媒が、240℃において動作させられたというように、設定された。合計のシステムの圧力は、495プサイであった。水溶液における30重量%グルコースは、時間当たり触媒のグラム（触媒の合計のグラム）当たりグルコースの1.2グラムの WHSV で反応器へ送り込まれた。このシステムにおいて、あるものは、グルコースの完全な転換であった。表19は、炭素を含有する生産物の化合物の収率のみならず水素の収率を示す。加えて、この表は、フィッシャー・トロプシュ反応のおかげで鎖を長くすることを示唆する C₉ - C₁₈ の化合物の形成を示す。

【0162】

表19：水素及び炭素の収率

【0163】

【表19】

H₂のモル／供給原料のモル	1.37
生産物	炭素／供給原料における炭素の%
CO ₂	36.39
メタン	2.39
エタン	3.51
プロパン	4.12
ブタン	3.74
ペンタン	1.65
ヘキサン	1.74
有機の相の炭素	17.34
水性の相の炭素	28.77
グルコース転換の%	100.00
有機の相におけるPPM	
ノナン	946
デカン	519
ウンデカン	582
ドデカン	267
テトラデカン	
ペンタデカン	98
ヘキサデカン	
ヘプタデカン	797
オクタデカン	
エイコサン	

後続く参考文献は、ここにおいて参照によって組み込まれる。

【0164】

(1) D. L. Klass, Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals (Academic Press, San Diego, 1998)。

【0165】

(2) E. Iglesia, S. C. Reyes, R. J. Madon, S. L. Soledad, Adv. Catal. 39, 221 (1993)。

(3) K. A. Pokrovski, M. D. Rhodes, A. T. Bell, J. Catal. 235, 368 (2005)。

10

【0166】

(4) M. Asadullah, S. I. Ito, K. Kunimori, M. Yamada, K. Tomishige, Environ. Sci. Technol. 36, 4476 (2002)。

【0167】

(5) F. Chornet, D. Wang, S. Czernik, D. Montane, M. Mann, "Biomass-to-hydrogen via fast pyrolysis and catalytic steam reforming," (Proceedings of the U. S. Dept. of Energy Hydrogen Program Review, 1996)。

20

【0168】

(6) R. L. Bain et al., Ind. Eng. Chem. Res. 44, 7945 (2005)。

【0169】

(7) J. M. Encinar, J. F. GonzMez, and A. Rodriguez-Reinares, Ind. Eng. Chem. Res. 44, 5491 (2005)。

【0170】

(8) Jon Van Gerpen, Fuel Proc. Technol. 86, 1097 (2005)。

30

【0171】

(9) Kahraman Bozbas, Renew. Sustain. Ener. Rev., in press。

【0172】

(10) C. S. Gong, J. X. Du, N. J. Cao, G. T. Tsao, Appl. Biochem. Biotechnol. 84-86, 543 (2000)。

【0173】

(11) H. Shapouri, J. A. Duffield, M. Wang, The Energy Balance of Corn: An Update (report no. 814, Office of the Chief Economist, U. S. Department of Agriculture, 2002; available at <http://www.usda.gov/oce/oepnu/aer-814.pdf>)。

40

【0174】

(12) D. Pimentel and T. W. Patzek, Nat. Resources Res. 14, 65 (2005)。

【0175】

(13) S. P. Chopade et al., Published Patent Cooperation Treaty Application WO01/66499 (PCT/US01/00536) (published September

50

13, 2001; international filing date January 8, 2001)。

【0176】

(14) R. R. Davda, J. A. Dumesic, Chem. Comm. 1, 36 (2004)。

【0177】

(15) G. Gubitosa, B. Casale, Published Eur. Pat. Appl., EP0553815 (published August 4, 1993)。

【0178】

10

(16) T. A. Werpy, J. G. Frye, Jr., A. H. Zachar, D. J. Miller, Published Patent Cooperation Treaty Application WO03/035582 (PCT/US02/33982) (published May 1, 2003; international filing date October 23, 2002)。

(17) R. D. Cortright, R. R. Davda, J. A. Dumesic, Nature 418, 964 (2002)。

【0179】

(18) G. W. Huber, J. W. Shabaker, J. A. Dumesic, Science 300, 2075 (2003)。

20

【0180】

(19) J. W. Shabaker, R. R. Davda, G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, J. Catal. 215, 344 (2003)。

【0181】

(20) S. Czernik, R. French, C. Feik, F. Chomet, Ind. Eng. Chem. Res. 41, 4209 (2002)。

【0182】

(21) T. Hirai, N. Ikenaga, T. Miyake, T. Suzuki, Ener. Fuels 19, 1761 (2005)。

30

【0183】

(22) A. Basinska, L. Kepinski, F. Domka, Appl. Catal., A: Gen. 183, 43 (1999)。

【0184】

(23) R. J. Gorte, S. Zhao, Catal. Today 104, 18 (2005)。

【0185】

(24) F. Esch et al., Science 309, 752 (2005)。

【0186】

40

(25) E. Christoffersen, P. Liu, A. Ruban, H. L. Skriver, J. K. Norskov, J. Catal. 199, 123 (2001)。

【0187】

(26) A. P. Steynberg, R. L. Espinoza, B. Jager, A. C. Vosloo, Appl. Catal, A: Gen., 186, 41 (1999)。

【0188】

(27) J. Greely, M. Mavrikakis, Nature Mater. 3, 810 (2004)。

50

【0189】

(28) B. F. Spiewak, J. Shen, J. A. Dumesic, J. Phys. Chem. 99, 17640 (1995)。

【0190】

(29) C. E. Hori et al., Appl. Catal. B: Environ. 16, 105 (1998)。

【0191】

(30) M. A. Aramendia et al., Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 234, 17 (2004)。

10

【0192】

(31) R. J. Gorte, S. Zhao, Catal. Today 104, 18 (2005)。

【0193】

(32) F. Esch et al., Science 309, 752 (2005)。

【0194】

(33) B. Linhoff, D. R. Vredevelld, Chem. Eng. Progress (July 1984), pp. 33-40。

【0195】

20

(34) B. Linhoff, Chem Eng. Res. & Design 71 (A5), 503-522, (1993)。

【0196】

(35) C. N. Hamelinck, A. P. C. Faaij, H. den Uil and H. Boerrigter, Energy, 2004, 29, 1743-1771。

【0197】

(36) T. Patzek and D. Pimentel, Critical Reviews in Plant Sciences, 2005, 24, 327-364。

【0198】

30

(37) R. R. Soares, D. A. Simonetti and J. A. Dumesic, Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45, 3982-3985。

【0199】

(38) E. Iglesia, Appl. Catal. A Gen., 1997, 161, 59-78。

【0200】

(39) E. Iglesia, S. C. Reyes and R. J. Madon, J. Catal., 1991, 129, 238-256。

【0201】

40

(40) E. Iglesia, S. L. Soled, and R. A. Fiato, J. Catal., 1992, 137, 212-224。

【0202】

(41) K. C. Taylor, J. Catal., 1975, 38, 299-306。

【0203】

バイオマスガス化反応を駆動するための炭素-炭素結合を形成する反応から熱を統合するバイオ燃料を生産するための方法

Randy D. Cortright

James A. Dumesic

50

[連邦政府の補助金の声明]

この発明は、後に続く部局：D O E D E - F G O 2 - 8 4 E R 1 3 1 8 3 によって授与されたアメリカ合衆国の政府の支援と共になされた。アメリカ合衆国は、この発明におけるある一定の権利を有する。

【0204】

[関連出願の相互参照]

優先権は、これにより、2006年3月24日に出願された、仮出願シリアル番号60/785,471へ主張されるが、それは、ここにおいて組み込まれる。

【図面の簡単な説明】

【0205】

【図1A】図1A、1B、1C、及び1Dは、 Al_2O_3 (■)、 CeO_2/ZrO_2 (▲)、C (▼)、 ZrO_2 (◆)、及び MgO/ZrO (○)に支持されたPt触媒についての、ガス相の生産物への転換 (図1A)、ターンオーバー頻度 (図1B)、 $CO/C O_2$ のモルの比 (図1C)、及び C_2 対 H_2 の比 $\times 100$ (図1D)の変動を描くグラフである。ガス相への転換は、(ガス相の生産物ストリームにおける炭素原子÷供給原料としての反応器への合計の炭素原子) $\times 100$ として計算される。反応は、酸化物で支持されたPt触媒の1.0g又はPt/C触媒の0.060gでの30重量%水性のグリセロール供給原料溶液の $0.32\text{ cm}^3\text{分}^{-1}$ で1バール及び623Kにおいて行われた。▼*は、72時間のストリームにおける時間の後の点を示唆する。

【図1B】図1A、1B、1C、及び1Dは、 Al_2O_3 (■)、 CeO_2/ZrO_2 (▲)、C (▼)、 ZrO_2 (◆)、及び MgO/ZrO (○)に支持されたPt触媒についての、ガス相の生産物への転換 (図1A)、ターンオーバー頻度 (図1B)、 $CO/C O_2$ のモルの比 (図1C)、及び C_2 対 H_2 の比 $\times 100$ (図1D)の変動を描くグラフである。ガス相への転換は、(ガス相の生産物ストリームにおける炭素原子÷供給原料としての反応器への合計の炭素原子) $\times 100$ として計算される。反応は、酸化物で支持されたPt触媒の1.0g又はPt/C触媒の0.060gでの30重量%水性のグリセロール供給原料溶液の $0.32\text{ cm}^3\text{分}^{-1}$ で1バール及び623Kにおいて行われた。▼*は、72時間のストリームにおける時間の後の点を示唆する。

【図1C】図1A、1B、1C、及び1Dは、 Al_2O_3 (■)、 CeO_2/ZrO_2 (▲)、C (▼)、 ZrO_2 (◆)、及び MgO/ZrO (○)に支持されたPt触媒についての、ガス相の生産物への転換 (図1A)、ターンオーバー頻度 (図1B)、 $CO/C O_2$ のモルの比 (図1C)、及び C_2 対 H_2 の比 $\times 100$ (図1D)の変動を描くグラフである。ガス相への転換は、(ガス相の生産物ストリームにおける炭素原子÷供給原料としての反応器への合計の炭素原子) $\times 100$ として計算される。反応は、酸化物で支持されたPt触媒の1.0g又はPt/C触媒の0.060gでの30重量%水性のグリセロール供給原料溶液の $0.32\text{ cm}^3\text{分}^{-1}$ で1バール及び623Kにおいて行われた。▼*は、72時間のストリームにおける時間の後の点を示唆する。

【図1D】図1A、1B、1C、及び1Dは、 Al_2O_3 (■)、 CeO_2/ZrO_2 (▲)、C (▼)、 ZrO_2 (◆)、及び MgO/ZrO (○)に支持されたPt触媒についての、ガス相の生産物への転換 (図1A)、ターンオーバー頻度 (図1B)、 $CO/C O_2$ のモルの比 (図1C)、及び C_2 対 H_2 の比 $\times 100$ (図1D)の変動を描くグラフである。ガス相への転換は、(ガス相の生産物ストリームにおける炭素原子÷供給原料としての反応器への合計の炭素原子) $\times 100$ として計算される。反応は、酸化物で支持されたPt触媒の1.0g又はPt/C触媒の0.060gでの30重量%水性のグリセロール供給原料溶液の $0.32\text{ cm}^3\text{分}^{-1}$ で1バール及び623Kにおいて行われた。▼*は、72時間のストリームにおける時間の後の点を示唆する。

【図2A】図2A、2B、2C、及び2Dは、623Kにおける0.090gのPt/Cでの1バールにおける30重量%グリセロール (■)、1バールにおける50重量%グリセロール (▲)、及び20バールにおける30重量%グリセロール (●)の、ガス相の生産物へのグリセロール転換 (図2A)及びガス相リフォーミングについてのモルの比 (図

10

20

30

40

50

2 B) の変動を描くグラフである。5 4 8 K (三角形: 0. 4 3 5 g の触媒) 及び 5 7 3 K (正方形: 0. 5 1 3 g の触媒) における $Pt:Ru/C$ での並びに 4 9 8 K (逆の三角形: 0. 5 3 5 g の触媒) 及び 5 2 3 K (円形: 0. 5 3 5 g の触媒) における $Pt:Re/C$ での、1 バールにおける 30 重量%グリセロールの、ガス相の生産物へのグリセロール転換 (図 2 C) 及びにガス相リフォーミングについてのモルの比 (図 2 D) (CO/CO_2 = 閉じた記号; H_2/CO = 開いた記号) の変動。図 2 A 及び 2 B についての $0.16 \text{ cm}^3 \text{ 分}^{-1}$ 並びに図 2 C 及び 2 D についての $0.08 \text{ cm}^3 \text{ 分}^{-1}$ の液体の送り込み率。

【図 2 B】図 2 A、2 B、2 C、及び 2 D は、6 2 3 K における 0.090 g の Pt/C での 1 バールにおける 30 重量%グリセロール (■)、1 バールにおける 50 重量%グリセロール (▲)、及び 20 バールにおける 30 重量%グリセロール (●) の、ガス相の生産物へのグリセロール転換 (図 2 A) 及びガス相リフォーミングについてのモルの比 (図 2 B) の変動を描くグラフである。5 4 8 K (三角形: 0. 4 3 5 g の触媒) 及び 5 7 3 K (正方形: 0. 5 1 3 g の触媒) における $Pt:Ru/C$ での並びに 4 9 8 K (逆の三角形: 0. 5 3 5 g の触媒) 及び 5 2 3 K (円形: 0. 5 3 5 g の触媒) における $Pt:Re/C$ での、1 バールにおける 30 重量%グリセロールの、ガス相の生産物へのグリセロール転換 (図 2 C) 及びにガス相リフォーミングについてのモルの比 (図 2 D) (CO/CO_2 = 閉じた記号; H_2/CO = 開いた記号) の変動。図 2 A 及び 2 B についての $0.16 \text{ cm}^3 \text{ 分}^{-1}$ 並びに図 2 C 及び 2 D についての $0.08 \text{ cm}^3 \text{ 分}^{-1}$ の液体の送り込み率。

【図 2 C】図 2 A、2 B、2 C、及び 2 D は、6 2 3 K における 0.090 g の Pt/C での 1 バールにおける 30 重量%グリセロール (■)、1 バールにおける 50 重量%グリセロール (▲)、及び 20 バールにおける 30 重量%グリセロール (●) の、ガス相の生産物へのグリセロール転換 (図 2 A) 及びガス相リフォーミングについてのモルの比 (図 2 B) の変動を描くグラフである。5 4 8 K (三角形: 0. 4 3 5 g の触媒) 及び 5 7 3 K (正方形: 0. 5 1 3 g の触媒) における $Pt:Ru/C$ での並びに 4 9 8 K (逆の三角形: 0. 5 3 5 g の触媒) 及び 5 2 3 K (円形: 0. 5 3 5 g の触媒) における $Pt:Re/C$ での、1 バールにおける 30 重量%グリセロールの、ガス相の生産物へのグリセロール転換 (図 2 C) 及びにガス相リフォーミングについてのモルの比 (図 2 D) (CO/CO_2 = 閉じた記号; H_2/CO = 開いた記号) の変動。図 2 A 及び 2 B についての $0.16 \text{ cm}^3 \text{ 分}^{-1}$ 並びに図 2 C 及び 2 D についての $0.08 \text{ cm}^3 \text{ 分}^{-1}$ の液体の送り込み率。

【図 2 D】図 2 A、2 B、2 C、及び 2 D は、6 2 3 K における 0.090 g の Pt/C での 1 バールにおける 30 重量%グリセロール (■)、1 バールにおける 50 重量%グリセロール (▲)、及び 20 バールにおける 30 重量%グリセロール (●) の、ガス相の生産物へのグリセロール転換 (図 2 A) 及びガス相リフォーミングについてのモルの比 (図 2 B) の変動を描くグラフである。5 4 8 K (三角形: 0. 4 3 5 g の触媒) 及び 5 7 3 K (正方形: 0. 5 1 3 g の触媒) における $Pt:Ru/C$ での並びに 4 9 8 K (逆の三角形: 0. 5 3 5 g の触媒) 及び 5 2 3 K (円形: 0. 5 3 5 g の触媒) における $Pt:Re/C$ での、1 バールにおける 30 重量%グリセロールの、ガス相の生産物へのグリセロール転換 (図 2 C) 及びにガス相リフォーミングについてのモルの比 (図 2 D) (CO/CO_2 = 閉じた記号; H_2/CO = 開いた記号) の変動。図 2 A 及び 2 B についての $0.16 \text{ cm}^3 \text{ 分}^{-1}$ 並びに図 2 C 及び 2 D についての $0.08 \text{ cm}^3 \text{ 分}^{-1}$ の液体の送り込み率。

【図 3】図 3 は、本発明を評価するために使用されることが出来る例示的な反応動力学装置の概略的な図である。(H_2 の流動は、触媒の還元の間にのみ使用される。)

【図 3 A】図 3 A、3 B、及び 3 C は、本発明において使用されることが出来る反応器及び触媒ベッドの配置の概略的な表現である。図 3 A は、単一の反応器、単一のベッドの配置を描く。図 3 B は、単一の反応器、多重のベッドの配置を描く; 図 3 C は、二つの反応器の配置を描く。

【図 3 B】図 3 A、3 B、及び 3 C は、本発明において使用されることができる反応器及び触媒ベッドの配置の概略的な表現である。図 3 A は、単一の反応器、単一のベッドの配置を描く。図 3 B は、単一の反応器、多重のベッドの配置を描く；図 3 C は、二つの反応器の配置を描く。

【図 3 C】図 3 A、3 B、及び 3 C は、本発明において使用されることができる反応器及び触媒ベッドの配置の概略的な表現である。図 3 A は、単一の反応器、単一のベッドの配置を描く。図 3 B は、単一の反応器、多重のベッドの配置を描く；図 3 C は、二つの反応器の配置を描く。

【図 4 A】図 4 A 及び 4 B は、単一のベッドシステム（0.090 g の Pt / C：開いた記号）及び二重のベッドシステム（0.090 g の Pt / C, 1.0 g の Pt / CeO₂ / ZrO₂：閉じた記号）についての 1 バール及び 623 K における 30 重量%グリセロールの 0.16 cm³分⁻¹の、ガス相の生産物へのグリセロール変換の変動（図 4 A）及びガス相リフォーミングについてのモルの比（図 4 B）を描くグラフである。

【図 4 B】図 4 A 及び 4 B は、単一のベッドシステム（0.090 g の Pt / C：開いた記号）及び二重のベッドシステム（0.090 g の Pt / C, 1.0 g の Pt / CeO₂ / ZrO₂：閉じた記号）についての 1 バール及び 623 K における 30 重量%グリセロールの 0.16 cm³分⁻¹の、ガス相の生産物へのグリセロール変換の変動（図 4 A）及びガス相リフォーミングについてのモルの比（図 4 B）を描くグラフである。

【図 5】図 5 は、乾燥の合成ガス（■）及び水（◆）、アセトン（●）、エタノール（▲）、及びアセトール（▼）の共同の供給原料についての分子量分布を描くグラフである。実験の条件は、表 2 に列挙されたようなものであった。 $\alpha = 0.83$ でプロットされた A S F の線。

【図 6】図 6 は、548 K 及び 8.3 バールにおける 30 重量%水性のグリセロール供給原料のガス相のプロセッシングについての、ガス相の生産物への転換（◆）、CO / CO₂ のモルの比（●）、及び H₂ / CO のモルの比（■）を描くグラフである。ガス相への転換は、（ガス相の生産物ストリームにおける C 原子 / 供給原料としての反応器への合計の C）× 100 として計算された。反応は、の触媒 520 mg での供給原料溶液の 0.08 cm³分⁻¹を使用することで実行された。

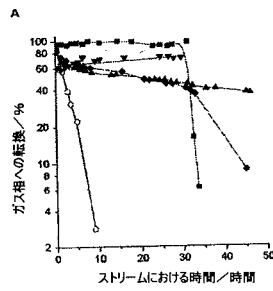
【図 7】図 7 は、1.7 g の Ru / TiO₂（■）及び 3.0 g の Ru / TiO₂（●）を備えた 1.0 g の Pt - Re / C を使用することでフィッシャー・トロプシュ合成実験との組み合わせられたグリセロール転換についての分子量分布を描くグラフである。 $\alpha = 0.8$ でプロットされた A S F 線。

10

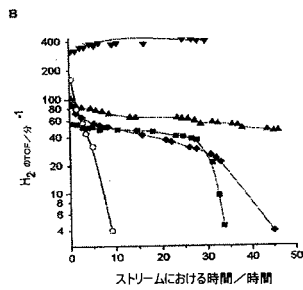
20

30

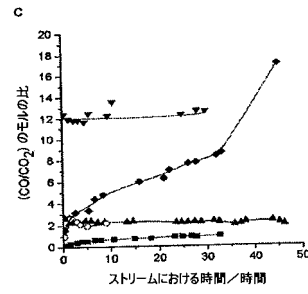
【図 1 A】



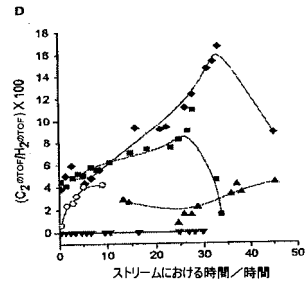
【図 1 B】



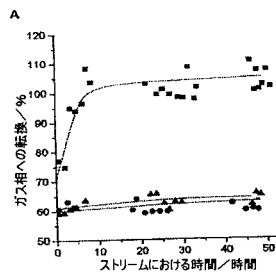
【図 1 C】



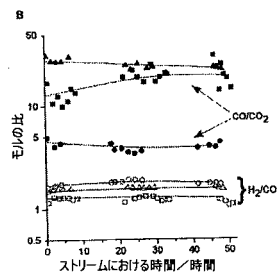
【図 1 D】



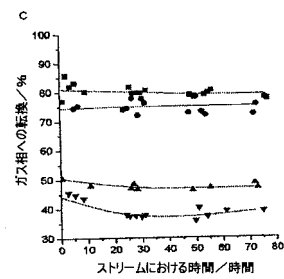
【図 2 A】



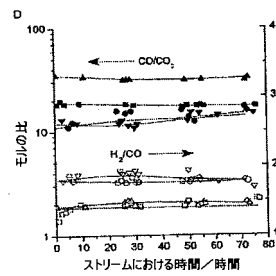
【図 2 B】



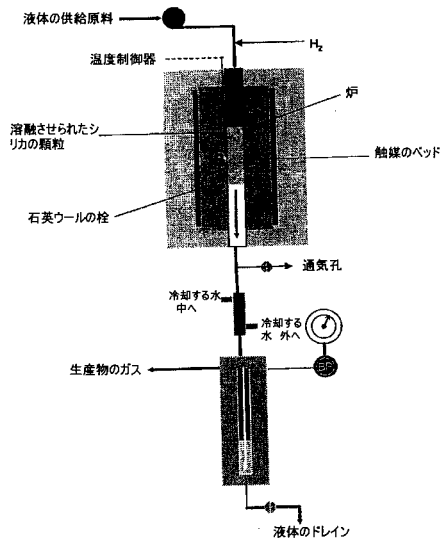
【図 2 C】



【図 2 D】



【図 3】



【図 3 A】

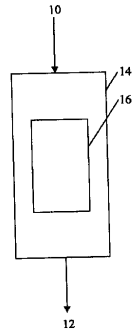


FIG. 3A

【図 3 B】

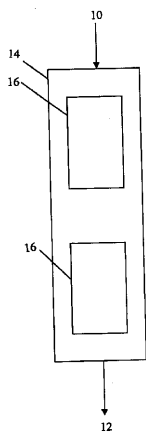


FIG. 3B

【図 3 C】

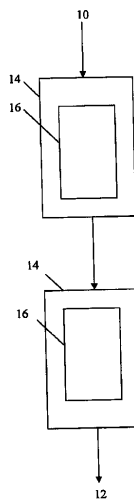
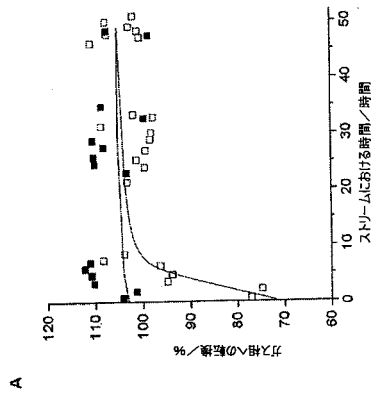
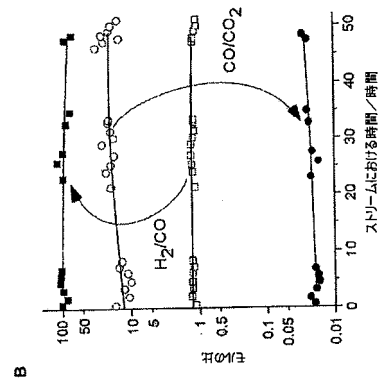


FIG. 3C

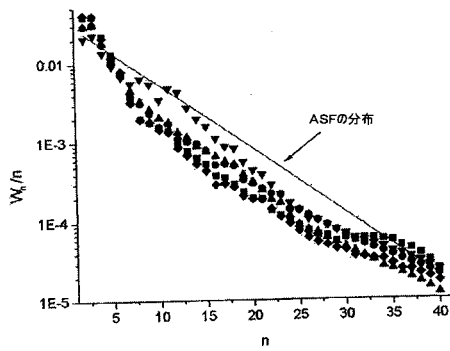
【図 4 A】



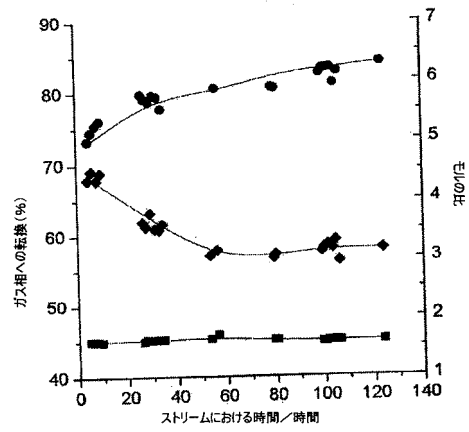
【図 4 B】



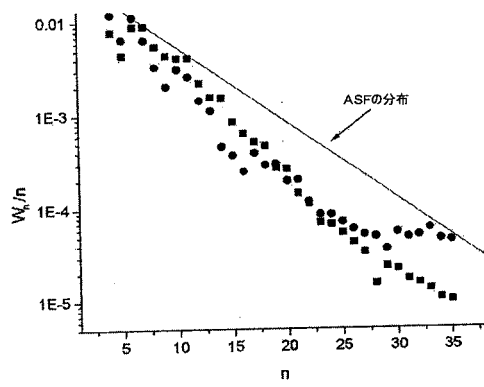
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/064808

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10G2/00 C01B3/32 C07C1/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C10G C01B C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, API Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/099593 A1 (CORTRIGHT RANDY D [US] ET AL) 29 May 2003 (2003-05-29) claims 1-3,6-10; figure 5; example 7; table 2 page 2, paragraphs 26,27 page 3, paragraph 29 page 6, paragraph 85 page 7, paragraphs 101,103,106-108 page 8, paragraph 113	1-50
X	US 2003/220531 A1 (CORTRIGHT RANDY D [US] ET AL) 27 November 2003 (2003-11-27) claims 1,2,6-10,22; figures 2,3,6-8; examples 2,6,7 page 2, paragraph 15 page 4, paragraphs 54,56 page 5, paragraphs 68,70,73,74,78	1-50
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 September 2007

Date of mailing of the international search report

05/10/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Harf, Julien

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/064808

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2003/111410 A1 (BRANSON JERREL DALE [US]) 19 June 2003 (2003-06-19) claim 1 page 5, paragraph 58 - page 6, paragraph 59 -----	1-50
A	US 4 567 205 A (ARCURI KYM B [US] ET AL) 28 January 1986 (1986-01-28) claim 1 -----	13-16, 18, 29-32, 34, 43-46, 48

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2007/064808

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2003099593	A1	29-05-2003	US	2003170171 A1		11-09-2003
			US	2004022723 A1		05-02-2004
US 2003220531	A1	27-11-2003	NONE			
US 2003111410	A1	19-06-2003	US	2005113467 A1		26-05-2005
US 4567205	A	28-01-1986	NONE			

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 C 1/04 (2006.01)	C 0 7 C 1/04	
C 0 7 C 9/15 (2006.01)	C 0 7 C 9/15	
C 0 7 C 29/15 (2006.01)	C 0 7 C 29/15	
C 0 7 C 31/04 (2006.01)	C 0 7 C 31/04	
C 0 7 C 31/08 (2006.01)	C 0 7 C 31/08	
C 0 7 C 31/10 (2006.01)	C 0 7 C 31/10	
C 0 7 C 31/20 (2006.01)	C 0 7 C 31/20	A
C 0 7 C 45/49 (2006.01)	C 0 7 C 31/20	B
C 0 7 C 49/08 (2006.01)	C 0 7 C 45/49	
C 0 7 C 49/17 (2006.01)	C 0 7 C 49/08	A
C 0 7 C 51/12 (2006.01)	C 0 7 C 49/17	A
C 0 7 C 53/08 (2006.01)	C 0 7 C 51/12	
C 0 7 C 9/04 (2006.01)	C 0 7 C 53/08	
C 0 7 C 9/06 (2006.01)	C 0 7 C 9/04	
C 0 7 C 9/08 (2006.01)	C 0 7 C 9/06	
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 C 9/08	
	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(71)出願人 508340776
 ヴィレント エナジー システムズ インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 7 0 4 マジソン アンダーソン・ストリート 3 5 7
 1 番

(74)代理人 100070150
 弁理士 伊東 忠彦

(72)発明者 コートライト, ランディ, ディー
 アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 7 0 5, マディソン, エヌ・アレン・ストリート 2 0
 2

(72)発明者 ドゥメシック, ジェイムズ, エー
 アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 5 9 3, ヴェロナ, シュガー・メープル・レーン 3 4
 0 2

F ターム(参考) 4G169 AA03 AA08 BA01A BA01B BA02A BA04A BA04B BA05A BA05B BA06A
 BA06B BA07A BA08A BA08B BA22A BC02A BC03A BC04A BC05A BC06A
 BC10A BC10B BC16A BC16B BC31A BC32A BC33A BC35A BC42A BC43A
 BC43B BC44A BC46A BC50A BC50B BC51A BC51B BC54A BC55A BC58A
 BC59A BC62A BC64A BC64B BC66A BC67A BC68A BC70A BC70B BC71A
 BC72A BC73A BC74A BC75A BC75B BD03A BD04A BD04B BD05A BD12A
 CB35 CC23 CC29 EB18Y EC02Y EC03Y EC09Y ZA04A ZA05A ZA11A
 ZA32A
 4H006 AA02 AC29 AC41 AC44 AC46 BA16 BA23 BA26 BA55 BE20
 BE40 BS10 FE11 FG24 FG26

4H029 CA00 DA00

4H039 CA11 CA12 CA60 CA62 CA65 CL35