

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6133272号
(P6133272)

(45) 発行日 平成29年5月24日 (2017.5.24)

(24) 登録日 平成29年4月28日 (2017.4.28)

(51) Int. Cl.

F I

C 1 O G 3/00 (2006.01)

C 1 O G 3/00 Z

C 1 O G 1/10 (2006.01)

C 1 O G 1/10

請求項の数 18 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2014-506418 (P2014-506418)
 (86) (22) 出願日 平成24年3月23日 (2012.3.23)
 (65) 公表番号 特表2014-511940 (P2014-511940A)
 (43) 公表日 平成26年5月19日 (2014.5.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/030386
 (87) 国際公開番号 W02012/145123
 (87) 国際公開日 平成24年10月26日 (2012.10.26)
 審査請求日 平成27年3月23日 (2015.3.23)
 (31) 優先権主張番号 13/089,010
 (32) 優先日 平成23年4月18日 (2011.4.18)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 591002016
 ガス、テクノロジー、インスティテュート
 GAS TECHNOLOGY INST
 ITUTE
 アメリカ合衆国イリノイ州60018, デ
 プレンヌス, サウス・マウント・プロスペ
 クト・ロード 1700
 (74) 代理人 100091982
 弁理士 永井 浩之
 (74) 代理人 100091487
 弁理士 中村 行孝
 (74) 代理人 100082991
 弁理士 佐藤 泰和
 (74) 代理人 100105153
 弁理士 朝倉 悟

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スラッシング防止反応器を特徴とする、より大きな触媒粒子およびより小さなバイオマス粒子を用いる気泡流動層接触水素化熱分解プロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸素含有有機供給原料を水素化熱分解する方法であって、

(a) 前記酸素含有有機供給原料の熱分解および水素化熱分解により、蒸気を十分に生成することができる水素化熱分解条件下において、前記酸素含有有機供給原料の粒子、ならびに水素を含んでなる流動ガスを、流動層水素化熱分解反応器へ導入する工程であって、該流動層水素化熱分解反応器は、触媒粒子を含む固体粒子を含み、気泡流動層の状態であり、前記触媒粒子の平均径が、前記酸素含有有機供給原料の粒子の平均径より大きい、工程、および

(b) 前記蒸気の同伴により、前記流動層水素化熱分解反応器から、前記酸素含有有機供給原料の熱分解および水素化熱分解により残る固体チャー粒子を除去する工程、

(c) 生成された前記蒸気から、実質的に完全に脱酸素化された炭化水素種を含み、かつ、4質量%未満の酸素を含有する生成物流を回収する工程、を含んでなり、

前記固体粒子を含む気泡流動層が、反応器の径の2倍より大きい深さを有し、かつ、前記気泡流動層内に配置される横方向のインサートを含み、前記横方向のインサートが、遮蔽部、障害部、絞り部およびこれらの組み合わせからなる群から選択され、

前記横方向のインサートが、前記流動層水素化熱分解反応器の内部でスラッシングが生じないように、前記気泡流動層の深さ全体にわたって、反応器の径の1～2倍の間隔で分離された前記流動層水素化熱分解反応器に沿った垂直方向の位置に取り付けられてなり、前記流動ガスの遮蔽されない軸方向の移動経路を形成していることを特徴とする、方法。

10

20

【請求項 2】

前記工程 (c) において、生成された前記蒸気の濃縮によって前記生成物流を回収する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記工程 (c) において、水素化転換触媒を用いた更なる水素添加につづいて、生成された前記蒸気の実質的に完全に脱酸素化された炭化水素種を回収する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

実質的に完全に脱酸素化された前記炭化水素種が、ガソリン、灯油、およびディーゼル燃料のうちの少なくとも 1 つの大気圧沸点と一致する炭化水素種を含む、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 5】

前記水素化熱分解条件が、1 . 4 M P a (2 0 0 p s i g) から 4 . 1 M P a (6 0 0 p s i g) の水素分圧を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記水素化熱分解条件が、さらに摂氏 3 4 3 度 (華氏 6 5 0 度) から摂氏 5 9 3 度 (華氏 1 1 0 0 度) の温度を含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記水素化熱分解条件が、前記気泡流動層の状態を維持するに十分な前記流動ガスの空塔速度を含む、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 8】

前記酸素含有有機供給原料が、リグノセルロース系バイオマスを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記酸素含有有機供給原料が、酸素含有ポリマーの固体粒子を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記酸素含有有機供給原料が、完全にまたは部分的に脱水された高脂質藻類を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記酸素含有有機供給原料が、動物由来の廃棄有機物質を含む、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 12】

前記酸素含有有機供給原料が、前記流動層水素化熱分解反応器において水素化熱分解を起こす酸素含有有機液体を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記反応器の径の 2 倍を超える距離にわたって前記反応器の長さ方向に伸びる単一の開けた経路が形成されないように、前記横方向のインサートの位置が調整される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記流動層水素化熱分解反応器の、軸方向に延びる支持部上に、前記横方向のインサートを導入することによって、前記流動層におけるスラッシングが防止される、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 15】

前記横方向のインサートは、その表面上に前記固体粒子が留まることを防止するために、丸み付け、突起付け、および傾斜付けのうちの少なくとも 1 つが行われる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

前記横方向のインサートの上側表面は、その表面上に前記酸素含有有機供給原料の粒子または前記触媒粒子が留まることを防止するために、多孔性であり、生成された前記蒸気

50

の通過を許容するように構成される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

前記横方向のインサートの上側表面は、高耐摩耗性焼結ガラスセラミック材料からなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 18】

前記横方向のインサートの表面は、触媒活性であり、水素化熱分解反応を促進する、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バイオマスまたはその他の酸素含有供給原料を、高品質の液体炭化水素燃料へ熱化学的に変換するためのプロセスに関する。

【背景技術】

【0002】

固体バイオマス（木材、農業廃棄物、古紙など）などの酸素含有供給原料は、酸素の非存在下における急速加熱（熱分解）を介して、液体生成物に変換することができる。固体チャー生成物（ほとんど炭素から成るが、供給原料中に見られる何らかの非揮発性不活性化合物も含有する）および非凝縮性蒸気（ CO_2 および CH_4 など）が、水、炭化水素、ならびに炭素原子、水素原子、および酸素原子を含有する分子などの凝縮性種と共に生成される。得られる生成物の割合は、Mohan, et al. による報告のように（Mohan, Pittman, and Steele, "Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review," in Energy & fuels, Volume 20, pp. 848-889, 2006）、供給原料粒子の加熱速度に依存する。「急速熱分解」と称される種類のバイオマス熱分解は、バイオマスを可能な限り急速に加熱することにより、生成されるチャーの量を最小限に抑え、得られる凝縮性液体の量を最大とするものである。特にバイオマスがある程度の非揮発性非反応性化合物（一般的に灰分と称される）を常に含有することから、ある程度のチャーは常に生成される。通常は急速熱分解であるバイオマスの従来の熱分解は、気体水素または触媒を用いることも必要とすることもなく、プロセスの過程で形成される水、オイル、およびチャーを含有する濃密な酸性反応性液体生成物を生成する。急速熱分解は、不活性雰囲気下で行われることが最も一般的であることから、バイオマス中に存在する酸素の多くは、得られる液体生成物へと引き継がれ、このことが、その化学的反応性を高めている。急速熱分解からの液体はまた、高レベルの酸（酢酸など）、ならびにオレフィンおよび多環芳香族炭化水素も含有する。従来の熱分解によって生成される化学的に不安定である液体は、時間と共に増粘する傾向にあり、親水性相および疎水性相を形成する段階まで反応する場合もある。熱分解液体をメタノールまたはその他のアルコールで希釈することにより、オイルのその後の活性および粘度が低下されることが示されているが、この手法は、輸送および続いての使用のために大量の熱分解液体を安定化させるには、回収不能の大量のアルコールが必要となることから、実用的にも経済的にも実行可能であるとは考えられない。

【0003】

不活性環境下にて行われるバイオマスの従来の熱分解において、水混和性液体生成物は、100～200の範囲の全酸価（TAN）を例とする高い酸素含有量および反応性を有し、重合に対する化学安定性が低く、固有の水混和性および非常に高い酸素含有量（約40重量%のオーダー）に起因して石油炭化水素と非混和性であり、ならびに発熱量が低い。その結果、この生成物の輸送および利用には問題があり、従来の熱分解および従来の急速熱分解において通常発生する逆反応に起因して、この生成物を液体燃料へ改良することは困難である。従来の熱分解液体へ適用される改良技術では、輸送用燃料としての使用に適する脱酸素化された高品質液体炭化水素は、ほんの少量しか得られない傾向にある。

【0004】

加えて、従来の熱分解の過程で発生したチャーを液体熱分解生成物から分離することは、高い反応性を維持し、バリアフィルター、慣性分離装置、または電気集じん器などの表

10

20

30

40

50

面上にてチャー粒子と密接に接触した場合にピッチ状物質を形成する高温の熱分解蒸気中の大量の酸素、オレフィン、酸、および遊離ラジカルにより、技術的課題となっている。特に、高温の熱分解蒸気からチャーを分離する（冷却および液体熱分解生成物の凝縮の前）ために用いられるバリアフィルターは、フィルター表面上のチャー層の上および内部で発生するチャーと反応性蒸気との反応に起因して、急速に不可逆的な閉塞（目詰まり（blinding））を起こす可能性がある。

【 0 0 0 5 】

従来の熱分解液体を改良する目的で、液体から酸素を除去し、安定で有用な炭化水素生成物を生成するために、固体触媒の存在下にて、従来の熱分解液体を水素と反応させる試みが行われてきた。このプロセスは、水素化転換（hydroconversion）と称される。しかし、水素化転換を介する従来の熱分解液体の改良は、商業的に実行不可能である。従来の熱分解液体の水素化転換は、138バール（2000 psig）以上の非常に高い水素圧などの極限的なプロセス条件にて、大量の H_2 を消費する。所望される反応を進行させるには、水素の高い比圧力（specific pressures）が必要であるが、このような圧力では、液体から除去される酸素のほとんどが、水（ H_2O ）の形成によって除去されるという条件が作り出される。この手法は、大量の水素を消費し、従って、そのことによって、このプロセスは経済的に魅力のないものとなっている。加えて、水素化転換反応器は、熱分解オイル中に存在するコークス前駆体の蓄積により、または触媒作用に起因するコークス生成物により、詰まりを起こすことが多い。コークスは、ほとんどが炭素から成る固体生成物であり、水素化転換反応器からそれを除去するために必要であるメンテナンスにより、従来の熱分解液体の水素化転換の経済的実行性がさらに低下する。

【 0 0 0 6 】

現行技術では、水素化熱分解と称される、バイオマスなどの酸素含有供給原料を変換して有用な液体炭化水素を生成することができる別の手段についても報告されている。水素化熱分解は、触媒の補助あり、またはなしで行うことができる。しかし、非触媒水素化熱分解プロセスの特徴として、低炭化水素収率および低脱酸素率となる傾向にある。従って、本明細書で記載される場合、「水素化熱分解」は、分子水素（ H_2 ）の存在下にて行われる接触熱分解プロセスを意味するものと見なされる。通常、従来の水素化熱分解プロセスの目的は、バイオマスからヘテロ原子（炭素および水素以外の原子）を除去し、液体炭化水素の収率を最大とすることである。Meier, et al.による先行研究（Meier, Jakobi and Faix, "Catalytic Hydroliquefaction of Spruce Wood," in the Journal of Wood Chemistry and Technology, Vol. 8, No. 4, pp. 523-542, 1988）では、固体バイオマス供給原料は、固体バイオマス供給原料が懸濁される液体を含有する反応器中で処理された。この反応は、スラリーオイルを再循環させながら、138バール（2000 psig）超の高い内圧にて行われ、生成された炭化水素について報告された最も低い酸素含有率は、7.6質量%であった。この値は、貴金属パラジウム（Pd）触媒が用いられた際に得られたものである。スラリーオイルが用いられなかったMeier and Faixによる別の研究（Meier and Faix, "Solvent-Free Hydroliquefaction of of Pine Wood and Miscanthus Stems," in Proceedings of the International Conference on Biomass for Energy and Industry, Lisbon, Portugal, October 9-13, 1989）では、炭化水素生成物について報告された最も低い酸素含有率は、9.7質量%の酸素であり、反応は、やはり、138バール（2000 psig）超の高い水素内圧にて、NiMo触媒と共に加熱反応器中にて行われた。

【 0 0 0 7 】

セルロースおよびその他のバイオマス由来供給原料の一段階水素化熱分解の研究において、Rocha, et al.（Rocha, Luengo, and Snape, "The Scope for Generating Bio-Oils with Relatively Low Oxygen Contents via Hydropyrolysis," in Organic Geochemistry, Vol. 30, pp. 1527-1534, 1999）は、FeS触媒を用いると、水素化熱分解反応器中の水素分圧の低下に従って、炭化水素生成物の酸素含有量が増加する傾向にあることを実証した。低い水素圧力で行われた実験では、15%を超える酸素含有量の炭化水素生成物が

典型的に生成された。Rocha, et al. によって報告された 1 つのケースでは、セルロースは、99 パール (1440 psig) の水素圧力での水素化熱分解に掛けられ、得られた炭化水素生成物の最も低い酸素含有率は、11.5 質量%であった。残念なことに、この手法は、外部の H_2 源が必要であり、高い反応器圧力で行う必要があることから、経済性を損なうものである。外部からの連続的な水素の投入が必要であることに加えて、このような従来の水素化熱分解プロセスは、一般的には廃棄物流である過剰な H_2O を生成する。このタイプの反応器では、バイオマスの水素化熱分解は、炭化水素生成物の酸素含有量が、処理後であっても依然として相当に高く、プロセスに必要とされる反応条件が、非常に厳しく、実用的ではないこといから、経済的に魅力的ではないことが見出されている。

【0008】

最後に、水素化熱分解は、流動層 (通常は、長さ：直径比が < 1.5 である浅層流動層) で行われ得る。しかし、本発明は、液体炭化水素生成物の酸素含有量が 4 質量%未満まで低減される方法で、200 から 600 psig の H_2 分圧下、活性触媒粒子の深層流動層中、単一段にて行うことができる効果的な水素化熱分解による手段に関する。また、本発明において、水素化熱分解反応は、発熱性であり、反応熱が提供されるため、従来の水素化熱分解では通常必要とされるような外部からの熱の供給、または高温の再生触媒もしくは砂の流動層反応器中での循環を行う必要がない。流動層は、一般的に、気体流によって攪拌および流動化される砂または触媒の粒子などの固体粒子を含み、これが、層中を上向きに移動し、反応器の最上部またはその近傍にて層から排出される。流動層の挙動は、少なくとも部分的に、層の深さ (または高さまたは長さ) に依存することが知られている。層深さは、一般的に、 L/D 比によって表され、これは、層の深さ、高さ、または長さを層径で除した比を意味する。層の挙動は、層を形成する物質の粒子サイズ分布に大きく依存する。一般的に、流動層は、 L/D が $1 \sim 2$ であるように設計され、それは、この範囲の層が、層粒子を高速移動状態とするのに十分な流動ガスの流速が供給されると、均一な流動化を示すからである。この場合、「均一な流動化」とは、完全に流動化された場合に、層中の粒子が、全体的なランダム移動状態であることを意味する。完全に流動化された層中での混合および内部熱移動は、いずれも非常に高速であり、比較的浅い層は、多くの場合、層中のいずれの地点の温度もほぼ完全に均一であることを意味するほぼ等温の形で運転可能である。

【0009】

流動層は、「スラッシング」と称される現象によって悪影響を受ける場合がある。スラッシングは、 L/D 比が $1.5 \sim 2.0$ より大きい層で発生し、数百ミクロンよりも大きい粒子から成る流動層が特にスラッシングを起こし易い。スラッシングは、ガスで満たされた気泡が層内で形成される現象であり、気泡の径は、急速に拡大して、層の全径に到達する。そして、この気泡の上部にある層全体が、凝集体 (coherent body) (「スラッグ」) として、「スラッグ」中の粒子間の相対移動がほとんどない状態で上方向へ移動を始める。スラッグは、スラッグの凝集が分解を開始するまでに層径の何倍分もの上昇を起こし得るものであり、その後、スラッグ中の粒子は、落下して、急速に反応器の低いレベルに戻る。通常、気泡の形成は、層底から反応器径の $1.5 \sim 2.0$ 倍分上の地点で発生する。スラッグが上昇している間、層の最下部では、十分に流動化された層物質の領域を観察することができ、流動ガスのみを含有する空隙部が、この十分に流動化された領域の最上部と凝集スラッグの底部との間に発生する。スラッグが崩壊するに従って、スラッグからの層物質が層最下部の層物質上へ落下し、気泡が再形成されて次のスラッグが上昇するまで、流動化が抑制される。スラッシングは、通常、周期的または反復的であり、一旦開始すると、それは、運転条件の変化によって中断されるまで、規則正しく継続され得る。スラッシングはまた、層物質の特性によっても影響され得る。深さおよびかさ密度が等しい 2 つの層は、粒子サイズ分布が異なるか、またはいずれかの層の粒子の球形度が変化されると、非常に異なる挙動を起こす場合がある。

【0010】

スラッシングは、いくつかの理由で望ましくない。最も重要なことには、スラッシングが

発生すると、層の縦方向の混合が妨げられ、層の最も高い地点にある粒子は、層の底部へ向かって非常にゆっくり下向きに移動する（逆もまた同様である）。軸方向温度の均一性がそれによって損なわれ、層の高さに沿って、著しい温度勾配が観察され得る。スラッシングはまた、特に層が反応器内部に配置される場合に、層の壁部および床部に周期的なストレスを作り出し、反応器支持構造への周期的な負荷の印加および除去の影響、ならびに付随するプロセス化学への影響により、何らかのプロセス均一性の様相が破壊され得る。反応器壁部および支持構造の振動、または周期的な負荷は、機械的な損傷に繋がる恐れがあり、プロセス化学における変動も、有用なレベルのプロセス制御での運転を不可能とするものである。スラッシングはまた、流動層を構成する粒子の摩滅を著しく大きくし得るものでもあり、それは、層の大振幅での周期的移動によって、層粒子は、他の粒子との、および層が収容されている容器の壁部とのより高エネルギーでの衝突に關与する傾向にあるからである。

10

【 0 0 1 1 】

上述のように、スラッシングの問題は、単に、より浅い層を用いることによって、または場合によっては、より小さい径の粒子を用いることによって回避することが一般的には可能である。しかし、浅い層がまったく実用的ではない用途が存在する。層がプロセス化学に不可欠である触媒特性を有する場合、流動層中の触媒重量は、所望される反応を起こすために、層を通して流れる蒸気の質量流速に対して、ある閾値よりも高いことが求められる場合がある。本発明の場合、効果的な水素化熱分解を起こすのに要する所望される脱酸素化反応は、触媒の浅層流動層で行うことはできない。層が浅すぎると、蒸気が、所望される効果を達成する前に層から排出されてしまう。層を流動化するのに要する流動ガスの質量流速も、層の直径に依存する。いくつかの状況において、特に加圧反応器では、層の直径は、層を流動化するのに十分なガス速度を、流動ガスの利用可能な質量流速で達成することができるように、ある値よりも小さく維持されることが必要である。本発明のプロセスは、以下で述べるように、比較的大きい触媒粒子から構成される深層流動層の使用を含むことが好ましい。この層は、元々スラッシングを起こし易いため、発明者らは、スラッシングを減ずる手段を本発明に組み込んだ。スラッシングは、流動層内に配置されるインサートまたは水素化熱分解反応器のその他のスラッシング防止用改変部を用いることによって回避または制御される。スラッシングを阻止するための反応器内のインサートまたは水素化熱分解反応器のその他の改変部の設計および応用は、本発明の重要な態様である。インサートまたは水素化熱分解反応器のその他のスラッシング防止用改変部の使用により、流動層が、適切な流動化を維持し、所望される水素化熱分解反応を起こすのに要する深さとなることが可能となる。さらに、このインサートにより、層中に維持される程度に十分な大きさであるが、一方固体残渣（チャー）のより小さい粒子は飛出して（elutriated）、気体生成物流と共に層から排出されるものである比較的大きい触媒粒子で層を構成することが可能となる。

20

30

【 0 0 1 2 】

流動層の挙動は、層を通して流れる流動ガスの流速に応じて様々に変動する。本発明のプロセスは、以下で述べるように、具体的には、気泡流動層（bubbling fluidized bed）を含む。気泡流動層では、層の激しい攪拌および混合が行われる程度に十分な流動ガスの流速が供給され、それは、ほとんど流動ガスのみを含有する空隙部が形成される程度に十分な大きさである。しかし、流速は、層を構成する固体触媒粒子が気体排出流中に同伴されて層から恒久的に分離されてしまう程には大きくない。

40

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 3 】

本発明は、バイオマスまたはその他の酸素含有供給原料を、高品質の液体炭化水素燃料へ熱化学的に変換するためのプロセスに関する。特に、流動触媒粒子の深い層（長さ：直径比 > 1.5 ）を含有する接触水素化熱分解反応器が用いられる。この反応器は、流動層中の触媒粒子よりも著しく小さいバイオマスまたはその他の酸素含有供給原料の粒子を受

50

け入れる。反応器は、層のスラッシングを阻止し、それによって触媒の摩滅を最小限に抑えるインサートまたはその他の構造が反応容器中に配置されることを特徴とすることが好ましい。層内にて、バイオマス供給原料は、炭化水素分子およびその他のプロセス蒸気、ならびに蒸気流が反応器最上部から排出された後に蒸気流から分離される同伴固体チャー生成物を含有する気相生成物へ変換される。生成物蒸気流が周囲温度まで冷却されると、生成物蒸気流中の炭化水素の大部分が、酸素含有量が4質量%未満であり、ガソリン、灯油、およびディーゼル燃料のそれと一致する特性を有する疎水性炭化水素の液体流として回収することができる。ガソリン、灯油、およびディーゼル燃料の別の流れも、各燃料タイプの選択的凝縮、または混合炭化水素液体の後での蒸留のいずれかによって得ることができる。

10

【0014】

本発明の1つの目的は、木材、農業副産物、作物残渣、および廃棄物などのイグノセルロース系 (ignocellulosic) バイオマス、そのような物質由来の工業廃棄物 (例: 紙および廃棄物スラッジ)、動物廃棄物 (糞尿、臓物、および下水スラッジ)、藻類および類似の単細胞および多細胞水生バイオマス、魚類加工からの廃棄物、ならびに上記の混合物などの固体バイオマスを含むバイオマスまたはその他の酸素含有有機供給原料が、実質的に変換されて、周囲条件下にて液体であり、酸素含有量が約4質量%未満であり、沸点、発熱量、および芳香族性などの特性がガソリン、灯油、およびディーゼル燃料のそれと一致する炭化水素から成る生成物流を得ることができるプロセスおよび/または装置を提供することである。

20

【0015】

本発明の別の目的は、上述のバイオマスまたはその他の酸素含有有機供給原料が、本発明のプロセスの反応器中の水素分圧が約200 psigから600 psigの間に維持される条件下にて実質的に変換されて、本明細書にて上述した炭化水素液体生成物を作り出すことができるプロセスおよび/または装置を提供することである。

【0016】

本発明の別の目的は、本発明のプロセスでの供給原料の変換後に残留する固体残渣が、同伴粒子として本発明の反応器から除去され、反応器から出る生成物蒸気流によって反応器から排出されるプロセスおよび/または装置を提供することである。

【0017】

本発明の別の目的は、本発明のプロセスの反応器から排出された同伴固体残渣を、生成物蒸気流から容易にろ過することができるプロセスおよび/または装置を提供することである。

30

【0018】

本発明の別の目的は、本発明の流動層水素化熱分解反応器中で発生する発熱性脱酸素化反応が、流入する供給原料流を流動層の温度まで加熱するのに充分であり、ならびに供給原料の変換の過程にて層中で発生する吸熱性プロセスおよび反応を進行させるのに要する熱を克服するのに充分である量の熱エネルギーを発生させるプロセスおよび/または装置を提供することである。

【0019】

本発明の別の目的は、上述の供給原料のいずれの変換も、比較的大きい触媒粒子から成る深層気泡流動層で実施することができ、一方、本発明の手段を用いることで、気泡流動層内のスラッシングが回避され、気泡流動層内での触媒粒子の摩滅が最小限に抑えられるプロセスおよび/または装置を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】**【0020】**

本発明は、好ましくは、供給原料が分子水素および脱酸素化触媒を含有する反応容器内にて急速に加熱されて、酸素含有量が約4質量%未満である脱酸素化熱分解液体生成物、水および水溶性種を含有する水性液体生成物、固体チャー生成物、非凝縮性蒸気を含む生成物流、ならびにプロセス熱を生成する、バイオマス (またはその他の酸素含有固体、ス

50

ラリー、もしくは液体供給原料)から液体生成物を生成するためのプロセスを含む。生成物蒸気流は、水素、メタン、エタン、プロパン、一酸化炭素(CO)、および二酸化炭素(CO₂)を含む種を含有する。本発明の水素化熱分解プロセスは、一般的に、約200 psigから600 psigの水素分圧で実施され、これは、従来の水素化处理または水素化熱分解プロセスを行うのに必要とされるものよりも非常に低い。本発明の水素化熱分解プロセスは、少なくとも約24質量%の乾燥セルロース系バイオマス供給原料を、脱酸素化液体炭化水素生成物へ変換することが示された(以下の実施例参照)。

【0021】

本発明の水素化熱分解プロセスによって生成された脱酸素化炭化水素液体生成物は、周囲温度および圧力で液体である炭化水素を主として含んでおり；この生成物は、疎水性であり、水と非混和性である。

10

【0022】

低水素分圧での本発明のプロセスによって生成された液体炭化水素流の低酸素含有量(一般的には4質量%未満)は、望まれているものである。バイオマス供給原料からの脱酸素化液体炭化水素の高収率も、望まれている。固体残渣(チャーおよび灰分)をプロセス蒸気からろ過によって容易に除去可能であることも、望まれている。これらの特徴は、水素化熱分解反応器から排出される炭化水素中で行われる脱酸素化のレベルが高いことに由来する。高レベルに脱酸素化された気体炭化水素およびチャーが、バリアフィルターに到達した際に、この気体蒸気は、チャー粒子上に吸着または滞留する可能性のある高沸点成分を含有しないことが好ましく、それによって、高レベルに脱酸素化された気体炭化水素が、チャーから効果的に分離され、その後、チャーは、最小限のレベルの逆パルス(back pulsing)によってフィルターから容易に除去することができる。従来の熱分解では、チャーの粒子は、反応性熱分解オイル上に吸着し、保持される。このような粒子がバリアフィルターに到達すると、それらは凝集を起こし、逆パルスによって洗浄されにくいチャーの濃密でほとんど不透過性の層を作り出す。

20

【0023】

本発明とは異なり、関連技術にて報告されるその他のプロセス(従来の熱分解、水素化熱分解、従来の熱分解オイルの水素化处理)は、すべて欠点を抱えており、それによって、本発明の水素化熱分解プロセスに特徴的である収率および生成物を得ることが不可能となっている。本発明の水素化熱分解プロセスの開発中に得られた実験結果を、その他の従来のバイオマス熱分解、バイオマス水素化熱分解、および水素化处理プロセスの性能と詳細に比較したものを、続いて以下に記載する実施例中に示す。

30

【0024】

本発明のプロセスの水素化熱分解反応容器は、好ましくは、比較的大きな触媒粒子を含むことが好ましい層を有する縦長型深層流動層反応器を含む。固体供給原料が本発明のプロセスの水素化熱分解反応器中へ運搬される場合、供給原料は、バイオマスの熱分解を最大化し、触媒粒子の摩滅を最小化し、流動層および流動層から排出されるプロセス蒸気流からチャーを効果的に分離することを可能とする目的で、層中の触媒粒子よりも非常にサイズが小さい粒子の形態で前記反応器へ供給される。加えて、1つ以上のインサート、または水素化熱分解反応器のその他のスラッシング防止用改変部に関する特定の設計手法が、本発明に組み込まれ、それによって、一般的にはスラッシングが発生すると考えられる状況下であっても、流動層反応器中に配置された層のスラッシングを防止することが可能となる。

40

【0025】

本発明の記述において、「水素化熱分解」の用語は、バイオマス供給原料(上記の、発明の概要、にて列挙される種々のバイオマスのすべてを含むが、これらに限定されない)が、固体触媒粒子および主として水素ガスから成る雰囲気の下にて急速加熱され、熱分解されるプロセスの記載に用いられる。さらに、「水素化熱分解」の用語は、水素化熱分解反応器中の供給原料の熱分解生成物上で発生するすべての反応を意味するためにも用いられる。本発明において、水素化熱分解には、5種類の反応が関与する。それらは、以

50

下の通りである：

1) 供給原料が熱分解されて、固体チャー生成物（不揮発分、不活性灰分を含有）および水素化熱分解反応器中の気相へ入る分解生成物を生成する、脱揮発。

2) 酸素が分子から除去され、水素（ H_2 ）と結合して水（ H_2O ）を生成する、水素化脱酸素化。

3) 一酸化炭素（ CO ）分子が、分子の構造から除去される、脱カルボニル化。

4) CO が H_2O と反応して、 CO_2 および H_2 を生成する、水性ガスシフト。

5) 小オレフィンが結合して大分子を生成する、重合。

6) 水素がオレフィンに付加されて、パラフィンを生成する、オレフィン飽和。

【0026】

本発明の記述において、「脱酸素化」の用語は、化学的に結合した酸素が、分子（主として炭化水素分子）から除去されて、水（ H_2O ）、一酸化炭素（ CO ）、または二酸化炭素（ CO_2 ）などのその他の化学種に転移される化学プロセスを意味する。上述のように、「水素化脱酸素化」の用語は、水が形成されるこれらのプロセスのサブセットを意味する。

【0027】

本発明の記述において、「水素化处理」の用語は、炭化水素種（炭素 - 炭素二重および三重結合、ベンゼン環、5員環、化学結合したヘテロ原子、ならびに広範囲の様々なその他の官能基を含有してよい）が、分子水素（ H_2 ）と、一般的には触媒の存在下にて反応される一連の化学反応を意味する。水素化处理は、一般的に、炭化水素分子中の結合の開裂、および炭化水素分子の構造への水素の付加を含み、それによって、ヘテロ原子（酸素および窒素など）が除去され、炭素 - 炭素二重および三重結合が飽和されて炭素 - 水素結合で置換され、環構造が開環され、その結果、直鎖状炭化水素分子が得られる。水素化处理はまた、「水素化分解」（または「クラッキング」）も含み、これは、長鎖炭化水素を切断して短鎖炭化水素とし、沸点が低下された小分子を生成することを含む。

【0028】

本発明の記述において、「水素化変換」の用語は、水素、および通常は触媒の存在下にて行われる反応として定義され、それは、反応体分子の構造へ水素を付加しながら、硫黄、窒素、および酸素などのヘテロ原子を除去するか、またはクラッキングを行う。

【0029】

本発明の接触水素化熱分解プロセスは、大量の炭素および化学結合した酸素を含有するバイオマスおよびその他の供給原料から酸素を除去して、供給原料由来液体から大部分の酸素が直接除去された軽質炭化水素生成物を生成する手段を提供する。これは、「脱酸素化」と称される。本発明で記載される反応器において、バイオマス供給原料由来分子の脱酸素化は、本質的に大量の反応熱を放出し、それによって、低温のバイオマスが気泡流動層へ入る際にそれを加熱するのに必要となるエネルギーが供給される。しかし、従来の接触水素化熱分解での1つの問題は、触媒からのチャーおよび灰分の分離である。流動層で行われる場合の従来の接触水素化熱分解での別の考え得る問題は、触媒粒子の急速な摩滅が、触媒交換のための高コストに繋がる可能性があり、従って不経済的となりかねないことである。分解（反応）供給原料残渣よりもサイズが非常に大きい触媒粒子による気泡流動層水素化熱分解系を含む本発明で記載の反応器は、触媒摩滅を軽減し、同時にチャーおよび灰分が、摩滅（サイズの低下）および気泡流動層反応器からの飛出しによって触媒から確実に分離される新規な方法を提供する。飛出しは、粒子が、流動層の最上部から排出されるガス流中に同伴され、恒久的に層から除去される程度までそのサイズが低下された場合に発生する。本発明で記載される流動層接触水素化熱分解反応器内にて、主として炭素から成る、供給原料の接触水素化熱分解のチャー生成物は、気泡流動層内の潤滑油として作用し、大きい触媒粒子を自己摩滅から保護する働きをする。しかし、軟質であるチャーおよび灰分に対する層の作用により、チャーおよび灰分が触媒によって効果的に摩滅され、チャーおよび灰分が気泡流動層から容易に飛出すサイズまでサイズ低下される。触媒の流動層からチャーおよび灰分を除去する問題は、これによって対処される。

【 0 0 3 0 】

本発明において、2種類以上の触媒を層内に配置することが、プロセスの効率および質にとって有利であり得ることに留意されたい。最も単純な場合では、物理的および化学的に異なる2種類の触媒を、層内に配置することが可能である。この2種類の触媒は、異なる密度またはサイズを有するように設計可能であることから、触媒は、気泡流動層内にて相互混合可能であるか、またはこのプロセスの化学を段階的な形で行うことができるように、一方の触媒が、層の最上部へ上昇する傾向にあることが可能である（例えば、より軽量であることにより、またはより小さい空気力学径を有するようにサイズ調整されることにより）。明らかに、縦方向に長い気泡流動層の場合では、相互混合可能であるものもあれば、層内の縦方向の異なる位置に維持されるものもあるように、いくつかの触媒を配置することが可能である。

10

【 0 0 3 1 】

本発明において、バイオマスまたはその他の固体供給原料粒子は、層の底部近傍にて流動層接触水素化熱分解反応器へ供給されることが好ましく、急速に加熱され、分解されて、固体灰分、チャー残渣、および気相生成物を生成する。灰分、チャー、および蒸気は、次に、層を通過して上方へ送られ、ここで、プロセス蒸気（および空気力学的に同伴されるのに十分に小さい固体粒子）は、流動層の上部表面から恒久的に運び去られ、そこで反応器から排出される。

【 0 0 3 2 】

上述のプロセスは、浅層流動層（層の L/D 比が2またはそれ未満であることを意味する）で実施することが可能であるが、深層流動層（ L/D 比が約10またはそれ以上）で実施されることが好ましい。深層流動層、特に比較的大きな触媒粒子から構成されるものは、スラッシングを起こし、スラッグ破壊用のインサートなしでは運転することができない。インサートは、層内にて一定間隔で配置され、層物質の凝集スラッグが層の全長に沿って形成することができないように配向されるか、またはそのような形状とされた障害部（obstacles）、遮蔽部（obstructions）、または絞り部（constrictions）から成るべきである。インサートの使用により、深い層を有する反応器の運転が可能となり、浅い層を有する反応器の運転と比較して、以下の3つの利点が提供される：

20

1．深い層では、生成物蒸気が深い層を通る経路が、浅い層を横断する場合と比較して非常に長くなることから、生成物蒸気と触媒粒子との接触時間が長くなる。

30

2．層を流動化するのに要する流動ガス（本発明の場合、主として水素から成る）の質量流速は、層の直径に依存する。深い層が用いられる場合、比較的小さい流動ガスの質量流速で、大量の触媒を流動化することができる。例えば、層の触媒体積は一定に維持して、層の L/D が1.5から10に増加するように触媒層の直径を小さくした場合、層の同程度の流動化を得るのに要する流動ガスの質量流速は、3.5分の1に減少する。この効果は、プロセスの経済的実行性を改善するために不可欠である。

3．スラッグ破壊用インサートに関連する遮蔽部、障害部、または絞り部を取り付けることができ、それらは、層に対して熱の除去または添加を行うことが可能となる内部構造を備えることができる。遮蔽部、障害部、または絞り部は、反応器の中心を含んでよい半径方向の位置にて、層と直接相互作用を起こす。この手法により、熱移動が反応器の外壁部を通してのみ発生する場合と比較して、特定の位置でのより効率的な熱移動を起こすことが可能となり、層の各地点での局部温度がより良好に管理できることから、プロセス制御が向上する。

40

【 0 0 3 3 】

流動層の最上部から排出される蒸気流は、流動ガス、供給原料の熱分解および水素化熱分解によって生成された何らかの生成物蒸気、ならびに前記蒸気流に空気力学的に同伴される程度に十分に小さい何らかの固体粒子（灰分、チャー、または摩滅した触媒微粒子）を含む。本発明によって記載されるプロセスは、流動層から排出される生成物蒸気種が、その他の生成物蒸気種と、または蒸気流中に同伴される固体と、またはバリアフィルターなどの蒸気流が接触する固体表面と反応することが実質的に不可能であるように、十分に

50

化学的に安定である必要があることを指定するものである。実際には、このことは、アルデヒドおよび酸など、供給原料の最初の熱分解によって生成される最も不安定な種が、触媒流動層中での水素との反応により、実質的に脱酸素化されるべきであることを意味する。蒸気と同伴された固体との混合流は、サイクロンもしくはバーチャルインパクトなどの慣性分離装置、電気集じん器（ESP）、および／またはフィルターエレメント、または上記の何らかの組み合わせを通すことができ、サイクロン、ESPプレート、もしくはフィルター表面に濃密なケーキを形成することも、蒸气流から固体粒子がろ過される際に付着汚れを作り出すこともない。

【0034】

蒸气流が（同伴固体と共に）流動層を含有する反応器から排出された後は、適切ないずれの慣性分離装置、多孔性フィルター、電気集じん器、または蒸气流から固体を除去するその他の手段を用いてもよい。サイクロンまたはバーチャルインパクトが最初に用いられて、蒸气流に同伴された大きい固体が除去され、次に多孔性フィルターが用いられて、蒸气流に同伴された残りの微粒子が除去される場合、反応器から排出されるチャーおよび灰分の大部分は、サイクロンから選択的に回収することができ、一方摩滅触媒の大部分は、フィルターから回収することができる。これは、触媒がチャーと比較して非常に硬質であり、主として非常に微細な粒子に分解し、それが、サイクロンを通過してフィルターへ送られるからである。一方、チャーは、それよりも軟質で耐久性が低く、流動層の粉碎作用によって様々な粒子サイズに分解される。大きい粒子のチャーは、主としてサイクロンによって捕捉され、フィルターには到達しない。最後に、触媒が、磁化することができる金属物質として維持されるように配置される場合、摩滅触媒から成る粒子は、磁性粒子を捕捉するために周期的に磁場による励磁を行うことができるフィルターまたは慣性分離装置にて効率的に回収され得る。磁場の無励磁化によって、これらの粒子を取り出し、まとめて回収することができる。

【0035】

同伴固体粒子がプロセス蒸気から除去された後、蒸気を直ちに周囲温度まで冷却し、この時点にて沸点が周囲温度よりも低いすべての種を凝縮させて液体を形成してよく、または、プロセス蒸气流を、さらなる処理のために次の１もしくは複数の反応器へ送ってもよい。

【0036】

１つの手法は、水素化熱分解反応器からのろ過したプロセス蒸気を、第二段階の反応器へ送ることであり、そこで、このプロセス蒸気は、水素化変換触媒を用いてさらに水素化することができる。この手法を用いて、実質的に完全脱酸素化された炭化水素種、水蒸気、CO、CO₂、および軽質炭化水素ガス（C₁ - C₄）を含むガス混合物、ならびにさらにプロセス熱を含有する生成物流を生成することができる。この手法が用いられる場合、全体プロセスは、一体化された水素化熱分解および水素化変換と称され得る。

【0037】

また、バイオマスは、上記で述べる水素化熱分解プロセスでの使用に理想的な供給原料であるが、流動層水素化熱分解反応器を送られる供給原料は、バイオマスである必要はなく、固体のみで構成される必要もないことにも留意されたい。上述の条件下にて水素化分解に掛けることができ、上述のものと同様の生成物が得られるいかなる供給原料も、反応器へ供給することが可能である。従って、ポリマーもしくはプラスチックを含有する供給原料流、またはキャリア液体中に懸濁した固体粒子のスラリーを含む供給原料流、または固体もしくは液体が同伴されるキャリアガスを含む供給原料流、または脱酸素化し、水素と反応させて脱酸素化炭化水素を生成することができる液体から完全にもしくは部分的に成る供給原料流を、本発明で述べる方法による水素化熱分解に掛けることができる。供給原料流中に液体が存在する場合、これらの液体は、流動層へ導入された直後に蒸発して、気相へ入ることができる必要がある。本発明のプロセスで発生する一連の反応は、主として気相反応であり、供給原料流中に最初に存在する液体、または供給原料流の化学分解によって形成された液体は、本発明の流動層反応器によって効果的に処理されるために、気

相へ入る必要がある。

【 0 0 3 8 】

本発明のこれらのおよびその他の目的は、図面と合わせた以下の詳細な記述からより良く理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 9 】

【図 1】図 1 は、本発明の 1 つの実施形態に従う、バイオマスまたはその他の供給原料から液体燃料を作製するための水素化熱分解プロセスの概略的な流れ図である。

【図 2 A】図 2 A は、本発明の 1 つの実施形態に従う、容器中心部にある軸支持部に取り付けられたスラッグ破壊用遮蔽部を有するインサートを含有する容器の概略図である。

10

【図 2 B】図 2 B は、図 2 A で示したインサートを上から見た図である。

【図 3 A】図 3 A は、本発明の 1 つの実施形態に従う、容器周囲部にある支持部に取り付けられたスラッグ破壊用絞り部を有するインサートを含有する容器の概略図である。

【図 3 B】図 3 B は、図 3 A で示したインサートを上から見た図である。

【図 4】図 4 は、水素分圧の関数としての、液体生成物の酸素含有量のグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 4 0 】

本発明で述べるプロセスの概略図を図 1 に示す。主として水素から成るがその他のガスを含む可能性もある流動ガス流 1 5 0 が、流動層反応容器 1 0 0 の底部へ供給される。流動ガス流は、流動層反応容器中に含有される触媒粒子の層を通り、層を、その状態が気泡流動層の状態と一致する程度まで流動化する。インサート 1 3 0、または容器内部へのその他の改変部が存在し、スラッシングが防止されるような形で層 1 4 0 と相互作用を起こす。従って、層の深さは、容器の直径によって制限されることはなく、従って、その軸方向寸法が容器直径の何倍も長くてよい深い層を用いることができる。

20

【 0 0 4 1 】

層を通る流動ガスの質量流速は、触媒粒子のサイズおよび流動化特性によって決定される。本発明において、触媒粒子は、略球形状であり、直径は約 3 2 0 0 ミクロン以上であるが、それより大きくてもまたは小さくてもよい。各粒子の密度は、0.5 から 2 キログラム / リットルの範囲で様々であってよい。研究室での研究に基づく、このタイプの層の効果的な流動化を得るためには、流動ガスの空塔速度は、約 1 から 1.5 メートル / 秒が必要である。空塔速度は、流動層が存在しない空の反応容器を流動ガスが通る場合に得られる平均速度として定義される。容器の直径は、利用可能である流動ガスの量によって主に決定され、層の深さは、供給原料の必要な脱酸素化を達成するのに要する触媒の量によって決定される。本発明にて指定されるように、反応器中にてスラッシング防止用インサート、またはスラッシング防止用改変部を用いることにより、反応器中の層がどのような深さになったとしても、スラッシングが確実に回避されることから、層の深さに明確な上限は存在しない。層は、供給原料によって放出されるプロセス蒸気の所望される度合いの反応を達成するのに必要なだけ深いべきである。流動ガスの質量流速は、流動化を達成するのに必要とされる最小値を超えてはならない。それよりも高い流動ガスの流速が用いられる場合、流動ガス流に伴う物質および装置のコストが増加し、ある程度まで摩滅されたがまだ有用である触媒粒子が、層から飛出すことになる。この結果は望ましいものではないため、流動ガスの質量流速は、層の流動化に要する最小値を超えて上昇されない。

30

40

【 0 0 4 2 】

本発明で述べる流動層内の温度分布は、層全体にわたって移動状態にある粒子間の素早い熱交換により、ほぼ均一である。層の温度は、少なくとも摂氏 3 4 3 度 (華氏 6 5 0 度) でなければならず、摂氏 5 9 3 度 (華氏 1 1 0 0 度) よりも高くする必要はない。層の正確な運転温度は、水素化熱分解を起こすことになる供給原料の組成、触媒の特性、および得られることになる生成物の所望される組成に依存する。

【 0 0 4 3 】

流動層反応容器内の圧力は、水素分圧が約 2 0 0 p s i g から 6 0 0 p s i g であるよ

50

うなものでなければならない。流動層反応器の正確な運転圧力は、水素化熱分解を起こすことになる供給原料の組成、触媒の選択、および得られることになる生成物の所望される組成に依存する。

【 0 0 4 4 】

水素化熱分解を起こすことになる供給原料は、流動ガスが反応器へ入る地点に近い流動層の底部へ供給される。供給原料は、流動層との相互作用によって、周囲温度から流動層の温度まで非常に急速に加熱されるような形で導入される。供給原料は、いずれの固体残渣（供給原料が層の温度まで加熱された後に残留）も、層が主として構成される触媒粒子よりも著しくサイズが小さい個々の固体粒子を形成するような形で流動層へ導入される。次に、これらの粒子は、層の最上部へ輸送され、それらが十分に小さい場合、ガスおよび蒸気流に伴伴され、層から排出される。それらが同伴される程度に充分に小さくない場合、粒子は、同伴される程度に充分に小さくなって層から排出されるまで、流動層中を移動し続け、摩滅を受ける。バイオマス供給原料の場合、供給原料は、層中の触媒粒子の直径までであるが、これを超えない、別個の略球形状である粒子として調製され、導入される。本発明において、供給原料の急速加熱により、供給原料の分解が引き起こされ、熱分解による気相生成物が放出され、主として炭素を含むが、供給原料に最初から存在する何らかの不揮発性無機物質（灰分）も含む固体生成物（チャーと称される）が後に残される。分解後に残される固体残渣の個々の粒子は、一般的に、炭素質のチャーおよび灰分の両方を単一の凝集構造内に含有する。

【 0 0 4 5 】

固体残渣のこれらの粒子は、主として炭素から成り、層を構成する触媒よりも物理的に軟質であることから、これらは、摩耗、摩滅、または粉碎をより容易に受けやすい。これらは、流動層内を移動することで触媒粒子を潤滑し、触媒の粒子よりも非常に急速により小さい粒子へと粉碎される。層の最上部から排出されるガス流中に同伴される程度に充分小さいサイズまで粉碎された触媒の微粒子は、層から排出されて、それ以上化学反応の促進に利用することができなくなることから、この潤滑効果は大きな有益性を提供する。チャーが流動層内を移動することによる潤滑効果は、触媒の摩滅速度を低減し、それによって、層内において所望される度合いの化学反応性を維持するために必要である触媒の交換の必要性（およびコスト）を軽減するように作用する。

【 0 0 4 6 】

バイオマスの固体粒子が供給原料を構成する本発明の1つの実施形態では、供給原料は、非常に急速な熱分解を起こして、生成物蒸気、ならびにチャーおよび灰分から成る比較的軟質な固体物質（大部分がチャー）となる。この残渣は、チャーと称される場合が多い。このチャーは、その終端速度が流動ガスおよび生成物蒸気の上向き速度よりも低くなる程度にチャーのサイズ（および空気力学径）が充分に減少するまで、チャー粒子よりも著しく大きい流動層反応器中の触媒粒子によって急速に粉碎（摩滅）される。この時点にて、摩滅されたチャーは、同伴されて層から排出され、一方比較的大きく重い触媒粒子は、層に残る。この効果は、バイオマス供給物中の固体粒子が、その最も長い寸法において、流動層中の触媒粒子よりも著しく小さい場合、促進され、加速され得る。さらに、本発明のこの実施形態におけるチャーの摩滅された粒子は、マイクロスケールでの潤滑剤として作用し、流動層中の触媒粒子の摩滅を低減する。従って、触媒の摩滅は、バイオマスが反応器中で水素化熱分解される場合、流動化触媒粒子のみが存在するとした場合よりも少なくなる。

【 0 0 4 7 】

供給原料が反応器へ供給される速度は、反応器中の触媒量および水素分圧に依存する。供給原料が層へ送られる速度と層中に存在する触媒の量との間の関係は、毎時体積空間速度（volume hourly space velocity）（ $VHSV$ ）として定量することができる。 $VHSV$ は、流動ガス流の非存在下、反応器に送られる供給原料の1時間あたりの体積流量を層中に存在する触媒のバルク体積で除することで算出することができる。本発明において、水素化熱分解反応器は、1時間⁻¹から45時間⁻¹の範囲にわたる触媒 $VHSV$ で運転

10

20

30

40

50

することができる。供給原料と触媒との任意の組み合わせに対して適切である正確な触媒 V H S V は、供給原料および触媒の性質、ならびに得られることになる生成物の所望される組成に依存する。反応器中の雰囲気は、主として水素から成るべきであり（ CO_2 などのその他の不活性ガスも存在してよい）、供給原料の流速は、供給原料分解の気相生成物が、所望される一連の反応を起こすのに必要である要求される水素分圧が得られない程度まで水素雰囲気を希釈するほど大きいものであってはならない。

【0048】

本発明で述べる水素化熱分解反応器で行われる最も重要な反応は、酸素含有炭化水素分子の脱酸素化を含む。これらの酸素含有炭化水素分子は、供給原料中に最初から存在する酸素を含有し、この酸素は、酸素含有炭化水素を高い化学反応性とする官能基の形態で存在することが多い。本発明の水素化熱分解反応器は、これらの酸素原子を、それらが結合する炭化水素分子から除去するものである。反応器内では、酸素を、水蒸気（ H_2O ）、または炭素含有気相種である一酸化炭素（ CO ）および二酸化炭素（ CO_2 ）に変換することができる。供給原料からの酸素の一部が、 CO を形成する反応によって最初に除去され（脱カルボキシル化）、一部が、 H_2O を形成する反応にて最初に除去される場合（水素化脱酸素化）、この CO および H_2O 分子は、反応して、 CO_2 および H_2 を形成することができる。この後者の反応は、水性ガスシフト反応と称され、これは、 H_2 分子を遊離することから、流動ガス流中にて反応器に送られる水素の量を低減するのに有用であり得る。反応器の流動層最上部から排出される蒸気中に存在する CO 、 CO_2 、および H_2O の相対量は、供給原料、運転条件、および触媒特性に依存する。 CO 、 CO_2 、および H_2O の生成熱は、供給原料の加熱および吸熱性熱分解、ならびにプロセス蒸気中の酸素含有分子の化学分解を起こすのに要する熱の量を上回るほど十分に高いことから、供給原料の脱酸素化の過程で発生する一連の反応により、著しい正味の熱が放出される。供給原料の脱酸素化によって発生される熱の過剰分は、流入する供給原料を流動層の温度まで加熱し、および供給原料の水素化熱分解の過程で発生する液体種の蒸発を含むいずれの吸熱性プロセスによって消費される熱をも供給するのに少なくとも充分である。

【0049】

流動層最上部から排出される生成物ガスおよび蒸気は、本発明で述べるプロセスを良好に実施するために、特定の特性を有する必要がある。まず、それらは、主として水素から成る必要がある。第二に、固体の小粒子（チャーおよび灰分、ならびに摩滅触媒）は、それらと共に同伴される必要がある。定常状態において、流動層最上部から排出される同伴固体の質量流速は、流動層での供給原料の水素加熱分解によって固体残渣が生成される速度と、触媒が摩滅されて同伴される程度に充分小さい微粒子を形成する速度とを足したものに等しくなければならない。第三に、蒸気は、供給原料が水素化熱分解される際に生成される炭化水素種を含有している必要がある。第四に、炭化水素蒸気を構成する分子は、それらが、その他の炭化水素分子と、またはそれらが接触する可能性のある固体表面と、迅速な反応を起こすことのないように、十分に脱酸素化され、化学的に安定化されている必要がある。第五に、生成物蒸气流中の凝縮性炭化水素の全酸素含有量は、質量基準で 4 % 未満でなければならない。この場合の凝縮性の用語は、対象の種が、大気圧下にて摂氏 21 度（華氏 70 度）以下の沸点を有するか、または摂氏 21 度（華氏 70 度）未満の沸点を有する液体中に溶解される場合に溶解性が高く、急速な蒸発を起こさないことを示している。

【0050】

流動層の最上部から排出される生成物ガスおよび蒸気の流れは、従って、水素、水蒸気、 CO 、 CO_2 、および同伴固体粒子を含有する。それはまた、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ならびに大気圧での沸点がガソリン、灯油、およびディーゼル燃料のそれと一致する種々のその他の炭化水素分子を含む、供給原料の水素化熱分解による炭化水素生成物も含有する。分子構造内に酸素、ならびに / または窒素、硫黄、およびリンなどのその他のヘテロ原子を有するいくつかの炭化水素も、流動層から排出される蒸气流中に存在し得る。 H_2S およびアンモニアなどのその他の蒸気も、供給原料の組成によっては、存

在し得る。しかし、生成物蒸気は、ろ過、慣性、または静電気による手段によって、それが通される分離装置の詰まり、またはそれ以外の障害を起こすことなく、同伴固体粒子から効果的に分離することができる程度に充分化学的に安定である。

【0051】

本発明において、流動層反応容器100の最上部から排出される生成物蒸気流は、いかなる液体生成物の凝縮も防止する程度に充分な高温で維持され、続いて、1つ以上の粒子分離装置110、120へと運ばれる。1つの好ましい実施形態では、慣性分離およびろ過が連続して用いられ、まず、主としてチャーおよび灰分から成るより大きい粒子を除去する一次分離システム110（例：サイクロンまたはバーチャルインパクト）で行われる。ガスおよび蒸気は、続いて、残りの同伴固体粒子すべてを除去し、流動層からの触媒微粒子から主として成る固体流を生成し得る高温ろ過システム120（例えば、磁気分離工程で拡張されていても、またはされていなくてもよい多孔性バリアフィルター）へ運ばれる。しかし、高温のプロセスガスおよび蒸気流からチャーを除去することができるその他の効果的ないかなる手段が適用されてもよい。

【0052】

次に、生成物蒸気流は、水および凝縮性液体炭化水素生成物を凝縮する目的で、冷却されてよく、または生成物蒸気流は、さらなる処理のために別の反応器へ向けられてもよい。水素化熱分解の生成物が冷却されて液体生成物を凝縮し、周囲圧力またはそれに近い圧力の環境へ移され、温度が摂氏21度（華氏70度）またはそれに近い場合、2つの液相が回収される。一方の相は、他方の上に浮遊し、この上側の相は、疎水性炭化水素を含み、約4重量%未満の酸素を含有している。下側の相は、主として水、ならびにプロセスによって生成されたいずれの水溶性種をも含む。炭化水素相は、ガソリン、灯油、およびディーゼル燃料のそれと一致する特性を有する炭化水素を主として含む。

【0053】

本発明の1つの実施形態によると、水素化熱分解を受ける供給燃料は、特定の種の藻類など、著しい割合の脂質を含有する種類のバイオマスを主として含む。水素化熱分解を受けると、この種の供給原料からは、大量の脱酸素化ディーゼルオイルが得られ、これは、そうでなければ、藻類から抽出された脂質から作製することができるものである。加えて、著しい割合の脂質を含有する藻類の水素化熱分解からはまた、藻類の非脂質部分（細胞壁など）の水素化熱分解の結果として生成されるガソリンおよびディーゼル炭化水素も追加で得られる。これは、ヘキサン系溶媒ストリッピングによるものを例とする藻類からの脂質抽出が高コストであることから、特に魅力的である。また、藻類バイオマスの従来の急速熱分解は、急速熱分解の過程で発生する制御されない熱反応が、藻類供給原料中の脂質を劣化させてしまうことから、非常に魅力のないものであることにも留意されたい。従って、本発明のプロセスは、通常は脱水が部分的にしか行われぬ藻類供給原料で行うことができ、それでも、得られる生成物として高品質のディーゼルおよびガソリン炭化水素を生成することができることから、藻類の変換にとって理想的である。

【0054】

本発明のプロセスは、従来の急速熱分解系プロセスに対して、いくつかの明確な利点を提供するものであり、それは、少ないか、もしくは無視できる程度の量の固体チャーを含有し、ほとんど酸素を含有せず、化学的に安定であり、および疎水性である液体炭化水素生成物を生成するということである。一般的に、生成物蒸気流からの固体チャーの高温ろ過は、特にバイオマスが供給原料として用いられる場合、急速熱分解蒸気では行うことができない。しかし、本発明のプロセスによると、固体チャーの高温ろ過は、バイオマス水素化熱分解の生成物蒸気流に容易に適用される。加えて、バイオマス供給原料の急速熱分解では、疎水性の脱酸素化液体生成物流が得られず、このことは、バイオマスの急速熱分解によって生成される液体から利用可能な液体炭化水素燃料を回収することが大きな技術的課題であることを意味する。しかし、上述のように、本発明のプロセスによるバイオマスの水素化熱分解から利用可能な液体炭化水素燃料流を回収することは容易である。

【0055】

本発明のプロセスで生成される液体炭化水素燃料は、本質的に低酸素含有量であることから、このプロセスによって生成される水系（水性）液体生成物流は、溶解した炭化水素を比較的含まない状態で維持され、含有する溶解全有機炭素（TOC）は、5質量%未満である可能性が高い。この比較的低いTOC濃度により、水性液体生成物流は、取り扱いおよび廃棄を比較的容易に行うことができる。水性液体生成物流はまた、供給原料に最初に存在する窒素の量に依存する濃度の溶解アンモニアも含有する。

【0056】

本発明の水素化熱分解プロセスは、チャー、水、水蒸気、水素、メタン、エタン、およびプロパンなどの炭化水素ガス、ならびに液体炭化水素燃料の一次流を生成する。これらは、関連する再生可能供給物からバイオマスまたは燃料を生成するその他のプロセスと一体化することができる。加えて、本発明の水素化熱分解プロセスから、栄養素の二次流を得ることができ、これは、バイオマスの成長促進に有用であり得る。本発明のプロセスから回収することができるアンモニアは、そのような栄養素の1つであり、バイオマスの成長を促進するための肥料として用いることができる。プロセスから得られるチャーも、トウモロコシおよびサトウキビなどの作物の耕作を改善するための土壌改良材として用いることができる。本発明のプロセスと一体化されたプロセスでの生産に適用可能であるバイオマス供給原料としては、これらに限定されないが、藻類、タイワンアブラギリ（*jatropha*）、トウモロコシの茎（*corn stover*）、木材、バガス、スイッチグラス、茅、および木の実（または木の実の皮および殻）が挙げられる。植物およびその他の作物から得られる高価値の機能性食品を生産するプロセスも、本発明のプロセスと一体化することができる。

【0057】

さらに、トウモロコシの茎を輸送用液体燃料に変換する本発明の水素化熱分解プロセスの実施形態は、トウモロコシからエタノールを生産する施設と一体化することができる。トウモロコシの茎の水素化熱分解によって生成される水および水蒸気は、投入物としてエネルギーおよび水の両方を通常は必要とするトウモロコシエタノールの生産に有用である可能性がある。トウモロコシエタノールの生産から出る廃棄物は、同様に、水素化熱分解プロセスのための供給物として利用することができる。

【0058】

バイオマスの水素化熱分解プロセスはまた、石油精製装置と一体化することもできる。水素化熱分解プロセスからのチャーを燃焼して、精製炉のエネルギーを生成することができ、それによって、再生可能源からのCO₂排出は温室効果ガスの排出としてカウントされないことから、精製所からの温室効果ガスの排出が削減される。水素化熱分解プロセスからの液体炭化水素は、さらなる改良のために精製所の水素化処理ユニットへ直接送ることができる。水素化熱分解ユニットからのC₁ - C₃炭化水素ガスは、水素化熱分解に必要とされる水素を作り出すために、水素プラントへ送ることができる。

【0059】

好ましい触媒特性

本発明のプロセスで述べたように、流動層反応器にて水素化熱分解を効果的に行うために、触媒は、いくつかの特性を有することが好ましい：

1．触媒の粒子は、粒子直径が、水素化熱分解の過程で形成される固体供給原料残渣の直径よりも著しく大きい略球形状でなければならない。触媒粒子密度は、チャーおよびその他の小粒子（触媒よりも非常に小さい粒子密度および空気力学径を有する）が層から飛出す一方で、触媒は効果的に層中に残されるように、約0.5から2キログラム/リットルである必要がある。

2．触媒の粒子は、上述した本発明の水素化熱分解プロセスを上記で指定した条件下にて進めることができる程度に十分な触媒活性を提供しなければならない。

3．触媒の粒子は、触媒の触媒活性表面上に過剰量の固体炭素質残渣（コークス）を形成することになる反応を触媒することなく、本発明のプロセスの脱酸素化反応を効果的に

10

20

30

40

50

触媒しなければならない。

4. 触媒の粒子は、1日、1週間、1か月間、または1年間の運転あたりの摩滅触媒の量が、プロセスの経済的実行性を損なうことなく容易に交換される程度に充分低くなるように、摩滅への耐性を有する必要がある。一般的に、球状触媒粒子（その他の形状とは対照的に）の使用により、最も低い摩滅速度が得られる。

【0060】

上述のように、本発明の水素化熱分解触媒は、流動層反応器中に配置され、触媒層は、2よりも著しく大きいL/D比を有する。運転中、層のスラッシングは、反応器のスラッシング防止用インサートまたはその他のスラッシング防止用改変部（以下でより詳細に述べる）の使用によって回避される。触媒粒子のサイズは、プロセスの実用性または経済的
10 実行性を損なうことなく供給原料流中の固体粒子を低下させることができる最小のサイズによって決定される。一般的に、バイオマスなどの固体供給原料の粒子が、商業運転にて約2800ミクロン未満まで低下される場合、供給原料の粉碎および調製のコストが大きく上昇し得る。直径が約2800ミクロンである供給原料の固体粒子から生成される固体残渣が、層中を容易に上昇し、付随して触媒を喪失することなく最終的には層から飛出すためには、本発明のプロセスに従う触媒については、3200ミクロン以上の粒子サイズが一般的には指定される。これよりも小さい供給原料粒子が実践上適用され得る場合は、水素化熱分解の固体残渣が飛出す一方、触媒粒子は流動層中に効果的に保持される程度に充分大きく維持される限りにおいて、触媒粒子サイズは低下されてもよい。

【0061】

プロセスは、水素化熱分解蒸気を効果的に脱酸素化し、化学的に安定化するが、急速にコークスを発生させるほどには触媒活性ではない活性触媒を必要とする。本発明の流動層中の触媒は、分子構造中に4個を超える炭素を有する生成された炭化水素蒸気（ C_4 + 炭化水素）の総合的な酸素含有量を4%酸素未満まで低減する、活性の高いいかなる脱酸素化触媒であってもよい。好ましくは、流動層中の触媒は、上記で概説した要求事項を満たし、1時間⁻¹を超えるVHSVにて必要な反応を行うものでなければならない。本発明の流動水素化熱分解層には、様々な触媒を用いてよいが、しかし、本発明の好ましい実施形態によると、触媒は、一般的に、以下のようなものである。

【0062】

1つの好ましい実施形態では、触媒は、ニッケルおよびモリブデン（NiMo）または
30 コバルトおよびモリブデン（CoMo）から成る触媒物質が含浸され、次に硫化された、多孔性アルミナまたは何らかのその他の適切な支持体の球形状粒子を含む。硫化NiMoまたはCoMoを多孔性アルミナ支持物質上に含む触媒は、水素化熱分解用の良好な触媒であることが示され、実験による試験において、良好な脱酸素化活性を示す。上述のように、流動層には、摩滅を最小限に抑えるために球形状触媒粒子が必要である。触媒が球形状でない場合、それは短時間に摩滅し、プロセスの経済的実行性を脅かし得る過剰な触媒の喪失が発生してしまう。

【0063】

本発明のプロセスの別の実施形態では、触媒は、ニッケル、またはコバルト、または鉄、または水素化処理に用いることができるその他の金属が含浸された多孔性アルミナまた
40 は何らかのその他の適切な支持体の球形状粒子を含む。また、得られる物質が、水素化熱分解反応器中の安定な流動層温度を維持するのに充分な発熱反応の熱を放出する一方で、水素化熱分解生成物流中に存在する C_4 + 炭化水素蒸気の総合的な酸素含有量を4質量%未満まで低減する程度に充分な触媒活性を示す限りにおいて、適切な支持体に含浸された、水素化処理での使用に適するいかなる金属、または金属の組み合わせも、本発明のプロセスの水素化熱分解触媒として用いてよい。

【0064】

本発明の1つの好ましい実施形態では、供給原料は、約0.2から0.4キログラム/リットルのかさ密度を有する固体バイオマス粒子を含み、触媒粒子は、約0.7から1.2キログラム/リットルのかさ密度を有する。本実施形態における供給原料と触媒とのか
50

さ密度の相違により、バイオマス水素化熱分解による固体残渣（チャー）の流動層を通っての素早い運搬および飛出しが確実に行われる。

【 0 0 6 5 】

好ましいインサート特性

上述のように、本発明の触媒粒子の流動層は、スラッシングを起こし易い程度に充分深い。確実にスラッシングを起こさないために、スラッシング防止用インサートまたは反応容器のその他のスラッシング防止用改変部が用いられる。流動層のスラッシングを軽減するために用いることができ、遮蔽部、障害部、または絞り部の層への挿入を含まないいくつかの戦略が存在する。しかし、これらは、本発明のケースにおいて有用に適用することができない。このようなその他のスラッシング防止用戦略のうちの2つは以下のようなものである：

1．傾斜層（inclined bed）． 反応器を傾斜させることによってスラッシングが阻止され、特定の条件下にて流動層の軸混合が高まることが示されている。しかし、傾斜の角度が上昇すると、ガス流の半径方向の分布および速度が不均一な形で増加する。これは、流動ガスおよびプロセス蒸気の大部分が層中の触媒をバイパスし得る条件を作り出し、所望される水素化熱分解反応を行うことができない。

2．噴流層（spouted bed）／円錐層（conical bed）． 底部よりも最上部の方が広い円錐形状の反応容器を構築することも可能である。この構成は、噴流層と称される場合が多い。この場合、反応器壁のスロープ部が、スラッグの形成および伝播をある程度阻止することができる。しかし、円錐形状反応容器を製造することは、側面が直線で垂直である反応容器の製造と比較して、非常に難しい。さらに、反応器中の流動ガスの速度は、最上部付近と比較して、円錐の断面積が最小である円錐形状反応器の底部近辺で非常に高い。この効果は、一般的に、円錐の基部近辺に層物質がまったく存在しない空間を形成するものであり、それは、流動ガスの速度が非常に高く、層物質がこの空間から舞い上げられてしまうからである。この領域での高い流動ガス速度はまた、過剰な触媒摩滅も起こし得る。

【 0 0 6 6 】

横方向の障害部または遮蔽部を特徴とするインサートおよび容器改変部

傾斜層および円錐層は、本発明の水素化熱分解プロセスにおいてスラッシングを制御することができる実用的な手段を提供しないことから、異なる手法が用いられる。本発明の好ましい実施形態によると、図1に概略的に示すものなどの1つ以上のインサート130が流動層反応器100に含まれ、および／または取り付けられて、スラッグの形成が防止され、深い層での迅速で均一な軸混合および半径方向混合が可能となる。本発明において、この手法は、大粒子から構成される通常よりも深い流動層140が用いられる水素化熱分解反応器に適用される。

【 0 0 6 7 】

図2は、供給原料粒子260が流動ガス流250と共に供給される流動層240を定める容器壁230を有する反応器を示す。流動層240から排出されるプロセス蒸気220を概略的に示す。本発明の1つの実施形態では、図2Aに示されるように、中心支持ロッドに取り付けられた横方向遮蔽部200の設置によって、スラッシングが最小化または防止される。遮蔽部200は、中心線の少なくとも一方にて、反応器の中心線から反応器壁230までの長さの少なくとも一部に伸びている。好ましい実施形態では、遮蔽部は、反応器を横切る全長にわたって伸び、その最長地点では、反応器の直径Dに等しい長さを有する。遮蔽部の幅Wは、反応器の断面積の約40%を遮蔽部がカバーするものである。遮蔽部200は、層の直径の約1から2倍の長さに相当する軸方向の一定間隔Hで取り付けられる。遮蔽部200の配向（図2Bにて1、2、3として示される）は、図2Bの上から見た図に示されるように、各遮蔽部の軸が、その上および下にある遮蔽部の軸から60度回転して分離されるように調節される。この配置により、反応器の全直径を占める層粒子の凝集スラッグは形成不可能であり、反応器の軸に沿っての伝播も不可能であることを確実にする。層全体にわたってスラッシングを防止するために、遮蔽部は、層が完全に流

動化された後の流動層の全高さ L に沿って伸びるように取り付けられるべきである。最も上にある遮蔽部の最上部を過ぎて伸びる流動層の最上部は、反応器直径 D 未満であるべきである。

【0068】

本発明の他の実施形態では、広範囲にわたる様々な遮蔽部形状を適用して、層中のスラッグ形成を阻止することができ、四角形タブ(tabs)、三角形断面を有する遮蔽部、ダイヤモンド形状断面を有する遮蔽部、楕円形断面を有する遮蔽部、格子などを含む。遮蔽部の開口領域、または反応器断面の開口領域は、互いに整列されないことが好ましく、上部から見た際の重なりを可能な限り少なくするべきである。

【0069】

遮蔽部が正しく設計されていない場合、流動層240中、遮蔽部200の上側表面上にデッドスポット(dead spots)が形成される場合がある。デッドスポットでは、固体粒子は、遮蔽部の上側表面上に留まるようになり、流動層中を動き回ることがない。この影響を防止するためには、層物質が遮蔽部の上部表面上に留まることができないように、遮蔽部の上側表面に傾斜付け、突起付け(peaked)、または丸み付けを行うべきである。

【0070】

デッドスポットの形成を抑制するための別の手法は、多孔性インサートまたは多孔性上側部分を用いるインサートを利用することであり、それによって、例えば水素を、中心支持部210を通流させて、中心支持部210の長さ方向に沿って配置された多孔性または部分多孔性スラッグ破壊用円筒形状遮蔽部へ運ぶことができる。

【0071】

いくつかの場合では、層の最上部分に、限定的なスラッキング、またはスラッキングの定義を完全には満たさない流動層240の周期的な膨張を起こさせることが有利である場合もある。これは、固体水素化熱分解残渣の大粒子を、層240から飛出することが可能である小サイズへとより効果的に粉砕する目的で必要であり得る。この効果が所望される場合、膨張した層240の最上部の部分は、遮蔽されない状態で維持されてよく、その場合、層のこのセクションは、スラッグを起こす傾向にあるか(それが十分な長さ分伸びている場合)、またはスラッキングの特徴である凝集層の移動を示すことなく、周期的な形で上下に振動を開始し得る。

【0072】

図2に示されるタイプの遮蔽部200は、非常に大きい長さ対深さ(L/D)比を有する層でのスラッキング防止に用いることができ、それは、スラッグの形成には、層径の約1から2倍に等しい長さの遮蔽されない軸方向の移動経路が必要である傾向にあり、これらの遮蔽部を取り付けることで、ちょうど凝集を開始するであろう時点でスラッグが阻止されるからである。遮蔽部は、直径 D の約1から2倍の間隔で配置されるため、凝集スラッグを形成することができる流動層240のセクションは存在しない。

【0073】

層240の作用は、遮蔽部200の材料を侵食する傾向にあり、遮蔽部200の有用な寿命を制限し得る。このことが問題である状況で用いることができる1つの実施形態では、インサートは、それが容易に取り除かれ、交換されるように構築することができる。

【0074】

別の実施形態では、インサートの遮蔽部および中心支持部は、例えばセラミックもしくはガラスセラミック材料から、またはセラミック被覆材料から作製することにより、高い耐摩耗性を有するように作製することができる。材料を組み合わせることも可能であり、その場合、例えば、最大の侵食を受ける可能性の高い構成部品は極めて硬質の材料から作製され、中心支持ロッド210などのその他の構成部品は金属から作製される。

【0075】

別の実施形態では、インサートの表面および容器壁230は、それらも触媒活性を有し、反応器中でのプロセス化学を完了するのに要する触媒活性に寄与するように構築することができる。

10

20

30

40

50

【0076】

別の実施形態では、横方向遮蔽部200は、それらを加熱もしくは冷却することができる手段が装備されており、ならびに／または流動層240の局所温度の測定および／もしくは制御を可能とする装置が装備されている。

【0077】

別の実施形態では、横方向遮蔽部200は、中心支持部に接着されているのではなく、反応容器壁230に接着されているか、またはそこへ直接取り付けられている。本実施形態が適用される場合、遮蔽部は、単一の合着されたインサートの部分として、反応器から容易に取り出し、交換することができない。しかし、この実施形態では、遮蔽部が接着された容器壁の位置を通して各遮蔽部の内部へのアクセスが可能である。そして、熱移動、機器の使用、および／または水蒸気発生の手段を、遮蔽部200が容器壁230に接着された位置を通して各遮蔽部200内に適用することができる。

10

【0078】

絞り部を特徴とするインサートおよび容器改変部

図3に概略的に示すものなどの層直径の絞り部300は、横方向障害部または遮蔽部200によって作り出されるものと同じスラッグ破壊効果を有することができる。本発明の本実施形態によると、図1に概略的に示すものなどの1つ以上のインサート130が流動層反応器100に含まれ、および／または取り付けられて、スラッグの形成が防止され、深い層での迅速で均一な軸混合および半径方向混合が可能となる。上述のように、この手法は、大粒子から構成される通常よりも深い流動層140が用いられる水素化熱分解反応器に適用される。

20

【0079】

図3は、供給原料粒子360が流動ガス流350と共に供給される流動層340を定める容器壁330を有する反応器を示す。流動層340から排出されるプロセス蒸気320を概略的に示す。本発明の1つの実施形態では、図3に示されるように、周囲支持部に取り付けられた反応器断面の絞り部300の設置によって、スラッキングが最小化または防止される。絞り部300の断面積Aは、絞り部が反応器の断面積の約40%を覆うものとされる。絞り部300は、層の直径の約1から2倍の長さに相当する軸方向の一定間隔Hで取り付けられる。絞り部300の配向は、図3Bの上から見た図に示されるように、各絞り部の開口領域の中心線が、その上および下にある絞り部の開口領域の中心線から120度回転して分離されるように調節される。この配置により、反応器の全直径を占める層粒子の凝集スラッグは形成不可能であり、反応器の軸に沿っての伝播も不可能であることを確実にする。層全体にわたってスラッキングを防止するために、絞り部は、層が完全に流動化された後の流動層の全高さLに沿って伸びるように取り付けられるべきである。最も上にある絞り部の最上部を過ぎて伸びる流動層の最上部は、反応器直径D未満であるべきである。

30

【0080】

本発明の他の実施形態では、広範囲にわたる様々な絞り部形状を適用して、層中のスラッグ形成を阻止することができ、複数の開口部を有する、曲線状の輪郭を有する、または不定形の輪郭を有する絞り部などを含む。絞り部の開口領域、または絞り部によって遮断されていない反応器断面の開口領域は、互いに整列されないことが好ましく、上部から見た際の重なりを可能な限り少なくするべきである。

40

【0081】

絞り部が正しく設計されていない場合、遮蔽部または障害部が層中に取り付けられる場合と同様に、流動層340中、絞り部300の上側表面上にデッドスポットが形成される場合がある。この影響を防止するためには、層物質が絞り部の上部表面上に留まることができないように、絞り部の上側表面に傾斜付け、突起付け、または丸み付けを行うべきである。

【0082】

デッドスポットの形成を抑制するための別の手法は、多孔性絞り部または多孔性上側部

50

分を用いる絞り部を利用することであり、それによって、例えば水素を、周囲支持部 3 1 0 に沿って配置された管を通して流し、中心支持部 3 1 0 の長さ方向に沿って配置された多孔性または部分多孔性スラッグ破壊用円筒形状遮蔽部へ運ぶことができる。

【0083】

いくつかの場合では、層の最上部分に、限定的なスラッキング、またはスラッキングの定義を完全には満たさない流動層 3 4 0 の周期的な膨張を起こさせることが有利である場合がある。これは、固体水素化熱分解残渣の大粒子を、層 3 4 0 から飛出することが可能である小サイズへとより効果的に粉碎する目的で必要であり得る。この効果が所望される場合、膨張した層 3 4 0 の最上部の部分は、遮蔽されない状態で維持されてよく、その場合、層のこのセクションは、スラッグを起こす傾向にあるか（それが十分な長さ分伸びている場合）、またはスラッキングの特徴である凝集層の移動を示すことなく、周期的な形で上下に振動を開始し得る。

10

【0084】

図 3 に示されるタイプの絞り部 3 0 0 は、非常に大きい長さ対深さ (L/D) 比を有する層でのスラッキング防止に用いることができ、それは、スラッグの形成には、層径の約 1 から 2 倍に等しい長さの遮蔽されない軸方向の移動経路が必要である傾向にあり、これらの絞り部を取り付けることで、ちょうど凝集を開始するであろう時点でスラッグが阻止されるからである。絞り部は、直径 D の約 1 から 2 倍の間隔で配置されるため、凝集スラッグを形成することができる流動層 3 4 0 のセクションは存在しない。

【0085】

20

層 3 4 0 の作用は、絞り部 3 0 0 の材料を侵食する傾向にあり、絞り部 3 0 0 の有用な寿命を制限し得る。このことが問題である状況で用いることができる 1 つの実施形態では、インサートは、それが容易に取り除かれ、交換されるように構築することができる。

【0086】

別の実施形態では、インサートの絞り部および周囲支持部は、例えばセラミックもしくはガラス セラミック材料から、またはセラミック被覆材料から作製することにより、高い耐摩耗性を有するように作製することができる。材料を組み合わせることも可能であり、その場合、例えば、最大の侵食を受ける可能性の高い構成部品は極めて硬質の材料から作製され、その他の構成部品は金属から作製される。

【0087】

30

別の実施形態では、インサートの表面および容器壁 3 3 0 は、それらも触媒活性を有し、反応器中でのプロセス化学を完了するのに要する触媒活性に寄与するように構築することができる。

【0088】

別の実施形態では、絞り部は、それらを加熱もしくは冷却することができる手段が装備されており、ならびに / または流動層 3 4 0 の局所温度の測定および / もしくは制御を可能とする装置が装備されている。

【0089】

別の実施形態では、絞り部 3 0 0 は、取り出し可能な支持部に接着されているのではなく、反応容器壁 3 3 0 に接着されているか、またはそこへ直接取り付けられている。本実施形態が適用される場合、絞り部は、単一の合着されたインサートの部分として、反応器から容易に取り出し、交換することができない。しかし、この実施形態では、絞り部が接着された容器壁の位置を通して各絞り部の内部へのアクセスが可能である。そして、熱移動、機器の使用、および / または水蒸気発生の手段を、絞り部 3 0 0 が容器壁 3 3 0 に接着された位置を通して各絞り部 3 0 0 内に適用することができる。

40

【0090】

スラッキング防止用遮蔽部および絞り部の一般的情報

各タイプのスラッグ破壊用障害部は、反応器の軸に沿って伸びる中心支持部、または反応器の外部の周囲に伸びる周囲支持部に取り付けることができる。それを効果的とする目的で、特定のタイプのスラッグ破壊用機能部を特定のタイプの支持部に取り付けるという

50

必要性はない。

【0091】

スラッグ破壊用機能部の垂直断面は、鋭角部を除去する、またはそれを強調するような輪郭であってよい。より丸み付けされた輪郭は、より耐摩耗性が高く、一方より鋭角エッジの輪郭は、スラッグをより効果的に破壊し得る。

【0092】

成型またはキャストされた耐熱材料でライニングされた流動層反応器では、耐熱材は、スラッグ破壊用機能部が反応器ライニングと一体化するように成型またはキャストすることができる。

【0093】

異なる形状の遮蔽部と絞り部との組み合わせ、または交互配置された遮蔽部（中心支持部に接着）および絞り部（反応器の周囲部から層中へ突出）が、最適な層の動きを提供し得る。

【0094】

遮蔽部および絞り部は、反応器の横方向に対して水平に取り付けられる必要はなく、層の中心軸に対して90度以外の何らかの角度で取り付けられてもよい。

【0095】

遮蔽部は、反応器の最上部から見た場合に、断面が円形状または曲線状であってもよい。

【0096】

所望される場合、遮蔽部は、反応器の中心線の一方の側にのみ、中心支持部から突出して、反応器壁へ向かって外向きに伸びていてよい。このタイプの遮蔽部が適切に配置される限りにおいて、スラッグの形成を効果的に阻止することができる。

【0097】

一般的に、反応器の各位置の遮蔽部または絞り部は、遮蔽部または絞り部が存在しなかった場合に流動層全体が作り出すことになる全圧力低下の約10～20%に等しい圧力低下を作り出すべきである。

【0098】

最後に、流動層内に配置された遮蔽部または絞り部には、それらが、スラッグ形成の軽減、および本発明の発熱性に付随する層温度上昇の管理という二重の機能を行うことができるように、熱交換器が組み込まれてよい。これらの熱交換器は、プロセス水蒸気の発生のために用いてよく（例：液体水を水蒸気に変換する）、または密度、空気力学径、もしくはその両方の選択によって層内で層形成して別個の層に分離する活性の異なる触媒を配置することから引き起こされ得る層内の温度分布の改善に液体を使用するために用いてもよい。

【実施例】

【0099】

インサートなしでの流動層混合実験

本発明の水素化熱分解プロセスに用いられる触媒に類似の比較的大きい球形状固体粒子から成る気泡流動層でのスラッキングを調べるために実験を行った。層物質は、平均径が1800ミクロンである多孔性アルミナ球から構成した。層物質の粒子の直径はすべて、平均径プラスマイナス200ミクロン以内であった。層物質のかさ密度は、0.75キログラム/リットルであった。

【0100】

流動層は、流動ガスが通されると膨張するため、これらの比較は、非膨張状態が最も容易である。この場合、層の非膨張深さは、流動ガスがそこに通されていない時点での層の深さである。

【0101】

2つの透明プラスチック管中の非膨張L/Dが6に近い層について調べた。1つの管は、内径が3.33センチメートルであり、他方は、7.62センチメートルの内径であっ

10

20

30

40

50

た。小さい方の管は、流動ガスの分配のためのグリッドをその基部に有していた。径の大きい方の管は、円錐の先端角が90度である逆円錐形状の基部、および円錐の先端部に中心ガスジェットを有していた。上述のアルミナ球の層は、約0.61メートル/秒から0.76メートル/秒の特徴的な最小流動化速度(U_f)を必要とすることが分かった。最小流動化速度、 U_f 、とは、層全体にわたる圧力低下の増加が層を通るガス空塔速度の上昇と共に止まるが、層の移動は観察されない速度のことである。各透明プラスチック管中の層を通るガス流が U_f を超えて上昇すると、層は、その体積が非膨張体積の約1.5倍に達するまで膨張し、続いてバルク移動(bulk motion)が開始した。非膨張 L/D が6であり、バルク移動が層で発生した時点で、スラッキングが両方の管で観察された。

【0102】

10

両方の管において、層の非膨張 L/D 比が1.5未満である場合にのみ、スラッキングを回避することができた。層のバルク移動に影響を与える現象は、各試験が行われた管の直径にも、各管に付随する非常に異なる流動分配法(小径管の場合の注入グリッド、および大径管の場合の噴出基部(spouted base))にも影響されないように思われた。従って、層がスラッキングを起こす傾向は、多孔性アルミナ球の層が1.5超の非膨張 L/D を有する場合はいずれも発生することが見出され、スラッキングの開始および伝播を引き起こす現象は、試験装置の直径にも、または層の底部に流動ガスを導入するために用いられる手段にも感受性を持たないことが分かった。

【0103】

インサートありでの流動層混合実験

20

インサートに接着された横方向遮蔽部の導入がスラッキングに与える影響を調べる目的で、大径プラスチック管でのさらなる実験を行った。インサートは、アルミナ球の凝集スラッグを破壊する目的で種々の遮蔽部および障害部が取り付けられた、管の中心線に位置する金属ロッドから構成した。

【0104】

管の底部付近に、7.62センチメートルの間隔で3つのスチール製ワッシャを取り付けた。これらのワッシャのうちの一番下のものは、管の底部から7.62センチメートル(または、管の直径 D 分)上がった所に取り付けた。各ワッシャの直径は、約2.54センチメートルであり、このことは、ワッシャが、管の断面積の約10%を遮蔽したことを意味する。この円形状遮蔽部(ワッシャ)は、ガスが遮蔽部周囲を通る際にガス速度を上昇させ、層のスラッグ形成および伝播を目に見えて阻止した。しかし、初期の試験では、最後のワッシャより上の層が顕著なスラッグ形成の傾向を示すことが観察され、このレベルより上にさらにワッシャを追加しても、スラッキングに対してほとんどまたはまったく効果がなかった。中心線周囲の円形状障害部は、従って、 $L/D=2$ よりも大きい非膨張層深さ(流動化後の膨張層は、 L/D 比が約3である深さを占める)では、ほとんど有益性を提供しないことが分かった。

30

【0105】

この研究の過程にて、スラッグの一体性が、スラッキングの発生に重要であることが分かった。スラッグ内では、層全体が単一体として移動する必要があり、そうでなければ、スラッグは直ちに崩壊を開始する。スラッグを崩壊させ、スラッキングの問題を取り除くために、四角形状タブを切削、穴あけ加工して、同じ金属ロッドに取り付け可能とした。各タブの外側端部は、管の内部壁に追従するように丸み付けした。幅2.54センチメートル、長さ3.18センチメートルのタブを3つ作製した。各タブは、管の断面積の約20%を遮蔽し、中心ロッドから反応器壁まで達しており、このことは、流動ガスは、各タブを通過する際に加速しなければならず、スラッグ中の層粒子は、この障害部周囲を通るために、それ自体を再構成しなければならなかったことを意味する。タブは、7.62センチメートルの軸方向の間隔で取り付け、一番下のタブは、管の基部から7.62センチメートル上に配置した。層物質のスラッグが形成し始め、タブによって作られた遮蔽部に衝突すると、遮蔽部は、スラッグ内に、スラッグの凝集を崩壊させる程度に十分な移動を作り出した。タブの周囲に開けたガス経路が形成され、粒子がスラッグから層のより低い

40

50

レベルへ向かって落下した。

【 0 1 0 6 】

タブの2つの配置を試験し：一方は、タブを反応器の交互の側に配置し、各タブを、線上の次のタブと180度で分離した配向とし；もう一方は、各タブがその上下のタブと120度で配向されるように配置した。

【 0 1 0 7 】

次に、系統的な取り組みを行って、非膨張 L/D が3であるアルミナ球の層および毎秒0.91メートルの流動ガス空塔速度を用いた、内径7.62センチメートルの透明プラスチック管でのスラッシングを調べた。全体層中にて直径が僅かに1700ミクロン未満である球の集団を識別し、これを篩いで分離し、赤色に染色した。残りの層は白色であつた。赤色球は、層中に混合し、容易に回収することができた。層中での赤色球の移動および分布により、層中の混合および粒子分布を直接観察し、定量することができる手段が提供される。

10

【 0 1 0 8 】

層の白色球の上に赤色球の層を堆積し、次に層へ流動ガス流を送り込むと同時にストップウォッチを始動することを含む、混合速度を調べるためのプロトコルを開発した。赤色球が最初に層のまさに底部にて視認可能となった時点で、ストップウォッチを停止し、そしてこれを、ある一式の実験条件下にて層に対して観察された特性混合時間と見なした。

【 0 1 0 9 】

いかなるスラッグ破壊用インサートも存在しない状態での層の特性混合時間は、15秒であることが見出された。スラッシングの発生が観察された。

20

【 0 1 1 0 】

上述のインサート構成（180度で分離されたタブ、および120度で分離されたタブ）を次に試験した。

【 0 1 1 1 】

180度の角度で配置されたタブでの特性混合時間は、5.3秒であることが見出された。スラッシングの発生は観察されなかった。

【 0 1 1 2 】

120度の角度で配置されたタブでの特性混合時間は、5.0秒であることが見出された。スラッシングの発生は観察されなかった。

30

【 0 1 1 3 】

いずれかのインサートが7.62センチメートル透明プラスチック管に用いられた場合は、スラッシングは観察されなかった。インサートありの場合に得られた混合時間は、いずれも、反応器がインサートを持たない場合に観察された最短の混合時間よりも短かった。120度のタブ分離角度での配置は、特に効果的であり、それは、流動するガスが、層の最上部までの単一の開けた遮蔽されない経路を見出すことがまったくできず、タブに衝突する毎に、その経路の変更を強いられるからである。ある程度の周期的な気泡の形成は依然として観察されたが、これらの気泡は、管の直径全体を占有することはできず、層の長さ全体にわたって上方向へ移動することもできなかった。これによって、層にスラッシングを引き起こしたであろうメカニズムは機能しなくなった。

40

【 0 1 1 4 】

最後に、非膨張 L/D が5.5であるさらに深い層について試験した。膨張時のこの層の L/D は約7.5であった。

【 0 1 1 5 】

層に120度タブ分離角度のインサートを用いた場合、より深い $L/D = 5.5$ の層は、迅速かつ均一に混合することが見出された。しかし、膨張層の一部が最上部のタブより上まで伸び、層のこの最上部分にてスラッシングが発生した。この結果は、スラッシングの発生を防止するためには、タブを、層径の約1から2倍の軸方向間隔にて、気泡流動層の膨張深さ全体にわたって配置することが必要であることを示している。この方法に従うと、その他の制限事項が存在しない場合、層の深さに上限はないと考えられ；所望される

50

いずれの深さの層を作製するにも必要なだけのタブを収容させることが可能であり、このような層では、そのいずれの地点でもスラッシングは発生することはないであろう。

【0116】

上述の実施例は、管径1つ分の軸方向間隔で配置された遮蔽部（ワッシャ、タブ）を用いて行った。これよりも大きいまたは小さい間隔で取り付けられた遮蔽部でも、スラッグは破壊される。任意のいずれの層に対しても、遮蔽部の最適な配置および間隔というものが存在する。しかし、直径の2倍を超える軸方向間隔では、最適な縦方向混合が得られる可能性は低く、それは、遮蔽部の間隔が広すぎる場合、遮蔽部の間に凝集スラッグを形成することができ得るからである。同様に、間隔が狭過ぎる（遮蔽部が互いに近過ぎる）場合、反応器底部へ層物質が戻るのが遅くなり、混合時間が長くなり、層の軸方向温度プロファイルに不均一性がもたらされることになる。

10

【0117】

上記の装置で試験した上側四角形状（upper rectangular）の遮蔽部（タブ）は、層の開口領域の約20%を遮蔽した。これらの遮蔽部は、四角形である必要はなく、広範囲にわたる様々なその他の形状を考慮することが可能である（三角形、楕円形、ダイヤモンド形状など）。

【0118】

重要なことには、非膨張 $L/D = 5.5$ の層で実施した上述の試験に基づくと、適切に配向された遮蔽部または絞り部が層の軸に沿って適切な間隔で配置される場合、スラッシングは起こさないが、同時に迅速な縦方向混合は維持した状態で、本質的に無制限の深さの層を流動化することが可能であると考えられる。層全体が等温環境中に密閉された場合（各ゾーンが同じ温度で維持された長いマルチゾーン型炉など）、層全体は、本質的に同じ温度に維持される。別の選択肢として、非常に長く深い層（非常に大きい L/D 比）の場合、層の軸に沿った熱交換速度が有限であることから、反応器周囲の局所温度を変化させることにより、層温度に軸方向の変動を導入することが可能である。

20

【0119】

実験プロセスの実証

以下の表は、本発明のプロセスの実証の過程で得られた実験結果を、熱分解および水素化熱分解の現行技術を代表するプロセスと比較するものである。表から明らかなように、本発明のプロセスは、現行技術とは大きく異なり、非常により低い水素分圧を用いて非常により多い酸素が最終的な液体炭化水素生成物から除去される。本発明のプロセスの2つの実験的実証からの結果を提示する。これらを、ケース1およびケース2と称する。両ケースともに、同じ供給原料（木材）を用いた。両ケース共に、実験は325 psig（絶対圧23バール）の同じ水素分圧で実施した。ケース1では、ニッケル含浸多孔性アルミナ材料から成る触媒粒子を用いた（触媒A）。ケース2では、硫化コバルト モリブデン材料を含浸した多孔性アルミナ担持体から成る触媒粒子を用いた（触媒B）。ケース1の流動層は、ケース2と僅かに異なる温度で維持した。

30

【0120】

液体炭化水素生成物中の酸素含有量をプロセス中で用いた水素分圧と関連付けるグラフを示す図4に、さらなる情報を提示する。プロットから明らかなように、現行技術に記載されるプロセスは、非常に高い水素分圧をプロセスで用いた場合にのみ、低酸素含有量の炭化水素生成物を生成することができる。ケース1および2におけるバイオマスのプロセス中に適用された325 psig（絶対圧23バール）の水素分圧では、約22質量%の酸素を含有する液体生成物が得られるものと考えられる。一方、ケース1および2で実証したように、本発明のプロセスでは、高い収率で酸素含有量が4質量%未満の液体炭化水素生成物が生成された。

40

【0121】

上記の明細書にて、本発明をその特定の好ましい実施形態に関連して記載し、多くの詳細事項を説明の目的で示してきたが、当業者であれば、本発明には追加の実施形態が可能であること、および本明細書に記載の詳細事項の一部は、本発明の基本的原理から逸脱す

50

ることなく大きく変更することが可能であることは明らかであろう。

【 0 1 2 2 】

【表 1】

【表 1】

| プロセス特性 | Mohan, et al. (1) | Meier, et al. (2) | Meier and Faix (3) | Rocha, et al. (4) | Rocha, et al. (4) | 本発明ケース1 2/25/10 | 本発明ケース2 3/9/11 |
|----------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|--------------------|-------------------|
| 供給原料 | 木材 | 木材 | 茅茎 | セルロース | セルロース | 木材 | 木材 |
| プロセス | 急速熱分解 | 水素化熱分解 | 水素化熱分解 | 水素化熱分解 | 水素化熱分解 | 水素化熱分解 | 水素化熱分解 |
| 流動層 | あり | なし | なし | なし | なし | あり | あり |
| 水素の使用 | なし | あり | あり | あり | あり | あり | あり |
| H ₂ 圧力(絶対圧 バール) | 適用なし | 約200 | 約200 | 100 | 25 | 23 | 23 |
| 触媒 | なし | C担持Pd | NiMo | FeS | FeS | 触媒A | 触媒B |
| 溶媒 | なし | あり | なし | なし | なし | なし | なし |
| 供給原料加熱 | 急速 | ゆっくり | ゆっくり | 急速 | 急速 | 急速 | 急速 |
| 温度(摂氏) | 約480 | 380 | 420 | 520 | 520 | 453 | 396 |
| 滞留時間 | 数秒 | 1.25時間 | 55分 | 数秒 | 数秒 | 数秒 | 数秒 |
| 酸素4%未満の液体炭化水素収 | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 24% | 26% |
| 液体生成物中の酸素% | 約38 | 7.6 | 9.7 | 11.5 | 22 | 2.6 | 0.68% |

参考文献：

1. Mohan, Pittman, and Steele, "Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review," in Energy & fuels, Volume 20, pp. 848-889, 2006
2. Meier, Jakobi and Faix, "Catalytic Hydroliquefaction of Spruce Wood," in Journal of Wood Chemistry and Technology, Vol. 8, No. 4, pp. 523-542, 1988
3. Meier and Faix, "Solvent-Free Hydroliquefaction of Pine Wood and Miscanthus Stems," in Proceedings of the International Conference on Biomass for Energy and Industry, Lisbon, Portugal, October 9-13, 1989
4. Rocha, Luengo, and Snape, "The Scope for Generating Bio-Oils with Relatively Low Oxygen Contents via Hydrolysis," in Organic Geochemistry, Vol. 30, pp. 1527-1534, 1999

【図 1】

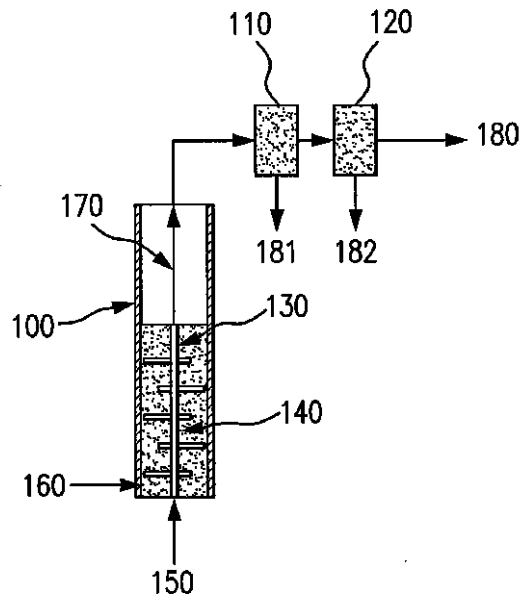


FIG. 1

【図 2 A】

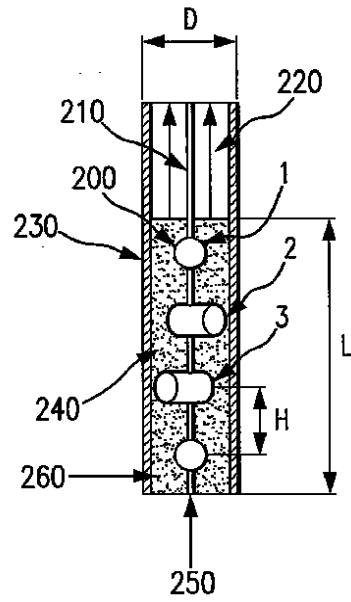


FIG. 2A

【図 2 B】

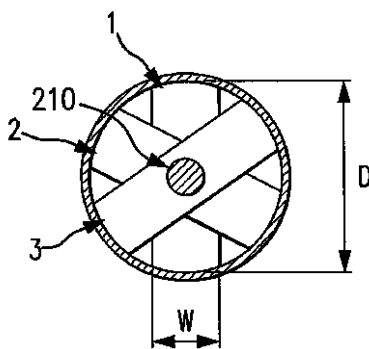


FIG. 2B

【図 3 A】

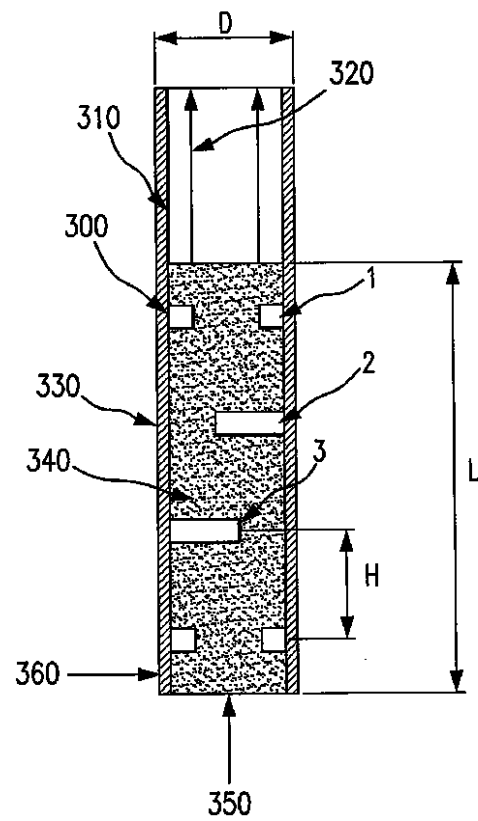


FIG. 3A

【図 3 B】

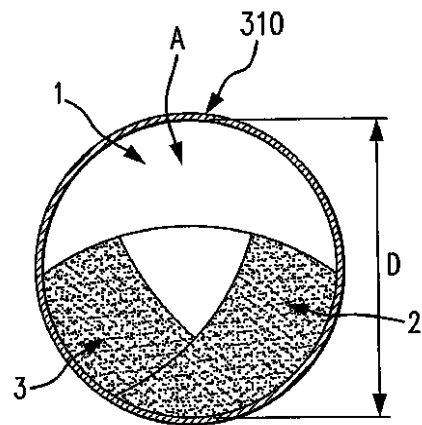
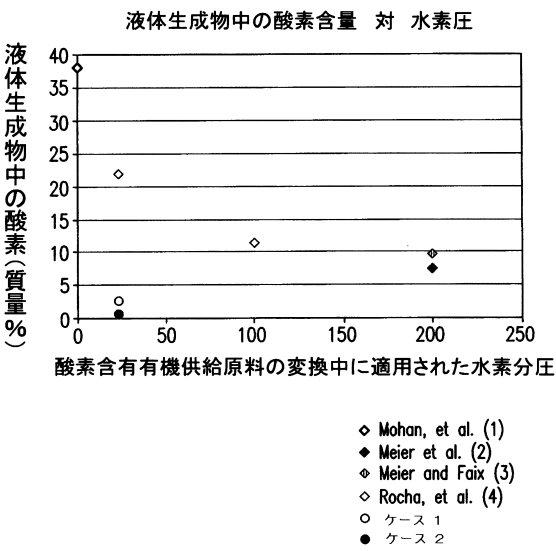


FIG. 3B

【図 4】



フロントページの続き

- (74)代理人 100120617
弁理士 浅野 真理
- (74)代理人 100126099
弁理士 反町 洋
- (74)代理人 100187207
弁理士 末盛 崇明
- (72)発明者 テリー、エル・マーカー
アメリカ合衆国イリノイ州、パロス、ハイツ、カントリー、スクエア、ロード、39
- (72)発明者 ラリー、ジー・フェリックス
アメリカ合衆国アラバマ州、ペラム、マクガイル、ロード、545
- (72)発明者 マーティン、ビー・リンク
アメリカ合衆国イリノイ州、オーク、パーク、ハリソン、ストリート、144、アパートメント、
2ダブリュ
- (72)発明者 マイケル、ジェイ・ロバーツ
アメリカ合衆国イリノイ州、アイタスカ、ウィロー、ストリート、950

審査官 大島 彰公

- (56)参考文献 国際公開第2010/117437(WO, A1)
特開昭53-086679(JP, A)
特開平07-256228(JP, A)
特開昭55-100214(JP, A)
特表平05-504600(JP, A)
国際公開第2010/117436(WO, A1)
実開昭54-152148(JP, U)
特開昭57-209635(JP, A)
米国特許第04337120(US, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C10G 1/00 - 99/00