

(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2019-501011

(P2019-501011A)

(43) 公表日 平成31年1月17日 (2019.1.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B O 1 J</b> 19/00 (2006.01)	<b>B O 1 J</b> 19/00 3 2 1	4 G O 3 5
<b>B O 1 F</b> 3/02 (2006.01)	<b>B O 1 F</b> 3/02	4 G O 7 5
<b>B O 1 F</b> 3/04 (2006.01)	<b>B O 1 F</b> 3/04 Z	
<b>B O 1 F</b> 3/08 (2006.01)	<b>B O 1 F</b> 3/08 Z	
<b>B O 1 F</b> 5/00 (2006.01)	<b>B O 1 F</b> 5/00 D	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 41 頁)		

(21) 出願番号 特願2018-525363 (P2018-525363)  
 (86) (22) 出願日 平成28年11月14日 (2016.11.14)  
 (85) 翻訳文提出日 平成30年5月14日 (2018.5.14)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/061814  
 (87) 国際公開番号 W02017/087313  
 (87) 国際公開日 平成29年5月26日 (2017.5.26)  
 (31) 優先権主張番号 62/256,570  
 (32) 優先日 平成27年11月17日 (2015.11.17)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 518224864  
 ビーティーティー パブリック カンパニ  
 ー リミテッド  
 タイ王国、10900 バンコク、チャト  
 ウチャック ウィパワディ ランシット  
 ロード 555  
 (74) 代理人 100118588  
 弁理士 井口 雅文  
 (74) 代理人 100193150  
 弁理士 鈴木 秀幹  
 (72) 発明者 ヨヴァノヴィッチ ゴラン ナデジダ  
 アメリカ合衆国 97330 オレゴン州  
 コーリバス ヘザー通り ノースウエス  
 ト 1060

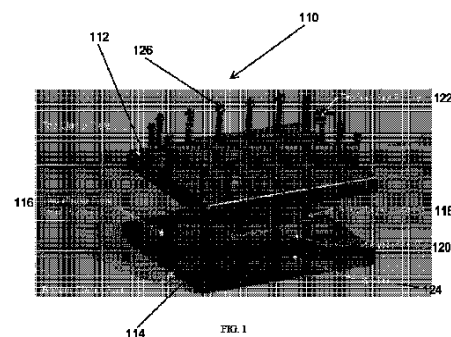
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マイクロスケール化学反応装置

## (57) 【要約】

マイクロリアクタの実施形態は典型的には下側クランププレートと、上側クランププレートと、前記下側クランププレートと前記上側クランププレートとの間に配置され、前記下側クランププレート及び前記上側クランププレートと動作可能に結合される少なくとも1個の触媒プレートとを備える。触媒プレートは、前記触媒プレートに結合されて適切な原料からの生成物の生成を触媒する触媒を備える。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

マイクロリアクタであって：

下側クランププレートと；

上側クランププレートと；

前記下側クランププレートと前記上側クランププレートとの間に配置され、前記下側クランププレート及び前記上側クランププレートに動作的に係合する触媒プレートであって、前記触媒プレートに設けられて適切な原料からの水素化バイオディーゼル ( B i o h y d r o g e n a t e d D i e s e l : B H D ) の生成を触媒する触媒を備える前記触媒プレートと；

10

ミキサープレート構体と、を備え、

前記下側クランププレート、前記上側クランププレート及び前記触媒プレートのうち少なくとも 1 つが、原料流を受ける原料入力ポートと、原料と混合するための水素流を受ける水素入力ポートと、前記マイクロリアクタが生成した B H D 流を受ける排出ポートとを備える、マイクロリアクタ。

**【請求項 2】**

前記下側クランププレートは流体入力ポートを備え、前記上側クランププレートは生成物排出ポートを備える、請求項 1 に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 3】**

前記下側クランププレート、前記上側クランププレート、及び / 又は前記触媒プレートは鋼からなる、請求項 1 ~ 2 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

20

**【請求項 4】**

前記鋼は 3 1 6 ステンレス鋼であり、前記下側クランププレート、前記上側クランププレート、及び / 又は前記触媒プレートは約 0 . 3 m m ~ 少なくとも約 1 . 0 m m の厚さを有した、請求項 3 に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 5】**

前記下側クランププレート、前記上側クランププレート、及び / 又は前記触媒プレートは約 1 5 ミリメートル ~ 約 3 0 ミリメートルの厚さを有した、請求項 4 に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 6】**

少なくとも 1 個の流体密閉部材を更に備える、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

30

**【請求項 7】**

前記下側クランププレートと、前記上側クランププレートと、前記触媒プレートとを固定連結してマイクロリアクタ構体を形成する複数のクランプ締着部材、複数のレーザ溶接部、又はその両方を更に備える、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 8】**

前記触媒プレートは前記反応装置に流入する流体原料を前記触媒に露出させる反応域を規定する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 9】**

前記原料入力ポートからの原料流を受ける原料入力マニホールドを備える、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

40

**【請求項 10】**

原料注入スロットを少なくとも 1 個備え、原料が前記原料注入スロットを介して前記原料入力マニホールドから前記マイクロリアクタが規定する反応域まで流れることにより原料が前記触媒に結合する、請求項 9 に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 11】**

更に、前記原料と混合するための水素流を受ける水素入力ポートを少なくとも 1 個備える、請求項 10 に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 12】**

50

原料を水素と混合するため、前記少なくとも 1 個の原料注入スロットは前記少なくとも 1 個の水素入力ポートと流体的に結合される、請求項 11 に記載のマイクロリアクタ。

【請求項 13】

前記反応域は複数の内部支持ポストを備える、請求項 10 に記載のマイクロリアクタ。

【請求項 14】

前記反応域は約 100 ミリメートル～約 300 ミリメートルの長さ寸法及び幅寸法を有した、請求項 10 に記載のマイクロリアクタ。

【請求項 15】

前記原料注入スロットは、流入水素を気泡にせん断するよう流量を増大させるため、前記水素入力ポートに隣接するベンチュリ制限を備える、請求項 12 に記載のマイクロリアクタ。

10

【請求項 16】

水素を前記原料に流して二相の原料 - 水素混合物を形成し、前記反応域に分散させる水素分散プレートを備える、請求項 11、12 及び 15 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

【請求項 17】

複数のマイクロポストを備える、請求項 1～16 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

【請求項 18】

前記マイクロポストは液体反応物と気体反応物との間の相界面を分断させて反応帯を形成する寸法、形状及び配置である、請求項 17 に記載のマイクロリアクタ。

20

【請求項 19】

前記マイクロポストは高さ及び直径が約 0.1 ミリメートル～少なくとも約 1 ミリメートルである、請求項 17～18 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

【請求項 20】

前記マイクロポストは直径が 0.3 mm、高さが 0.3 mm であった、請求項 19 に記載のマイクロリアクタ。

【請求項 21】

前記マイクロポストは寸法及び形状が略一様である、請求項 17～20 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

30

【請求項 22】

前記マイクロポストは略円筒形、正方形、矩形、ピラミッド形、涙滴形、楕円形、多角形、又はこれら形状の組合せである、請求項 17～21 に記載のマイクロリアクタ。

【請求項 23】

隣接するマイクロポスト間の中心間距離はポスト高さのわずか 5:1 である、請求項 17～22 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

【請求項 24】

隣接するマイクロポストは中心間距離が 1.0 ミリメートルであった、請求項 17～23 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

【請求項 25】

複数のマイクロポストがスタガード構成に配置されたプレートを備える、請求項 17～24 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

40

【請求項 26】

複数のマイクロポストが略一様に分散するよう配置されたプレートを備える、請求項 17～24 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

【請求項 27】

前記装置の一方端から別の端部に向かって、単位面積当たりポスト数の密度が勾配、寸法が勾配、又は密度及び寸法の両方が勾配している列構造を規定する複数のマイクロポストを備えるプレートを少なくとも 1 個備える、請求項 17～24 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

50

## 【請求項 28】

触媒が被覆されたマイクロポストを少なくとも 1 個備える、請求項 17 ~ 27 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

## 【請求項 29】

第 1 の触媒被覆密度を有する部位及び第 2 の触媒被覆密度を有する部位を形成するよう触媒が被覆された複数のマイクロポストを備える、請求項 17 ~ 28 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

## 【請求項 30】

前記触媒はアルミナ基質上に設けられる Ni - Mo である、請求項 28 ~ 29 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

10

## 【請求項 31】

外部原料ラインを前記マイクロリアクタに流体的に結合、水素入力ラインを前記反応装置に流体的に結合、又はその両方を行う入口管アダプタを備える、請求項 1 ~ 30 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

## 【請求項 32】

不活性ガス流を受ける不活性ガス入口ポート及び不活性ガス出口ポートを更に備える、請求項 1 ~ 31 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

## 【請求項 33】

請求項 1 ~ 32 のいずれか 1 項に記載のマイクロリアクタを少なくとも 1 個備える、システム。

20

## 【請求項 34】

前記少なくとも 1 個のマイクロリアクタの入口に流体的に結合される原料源及び水素源と、前記少なくとも 1 個のマイクロリアクタの前記生成物出口ポートに流体的に結合される生成物ラインとを更に備える、請求項 33 に記載のシステム。

## 【請求項 35】

原料ポンプ、圧力計、インライン原料フィルタ、又はそれらの組合せを備える、請求項 33 ~ 34 に記載のシステム。

## 【請求項 36】

水素圧力調整器、水素圧力計、インライン水素フィルタ、又はそれらの組合せを備える、請求項 33 ~ 35 のいずれか一項に記載のシステム。

30

## 【請求項 37】

前記少なくとも 1 個のマイクロリアクタに流体的に結合される不活性ガス源を備える、請求項 33 ~ 36 のいずれか一項に記載のシステム。

## 【請求項 38】

不活性ガス圧力調整器、不活性ガス圧力計、インライン不活性ガスフィルタ、又はそれらの組合せを備える、請求項 37 に記載のシステム。

## 【請求項 39】

前記水素源及び前記不活性ガス源に流体的に結合されて、前記少なくとも 1 個のマイクロリアクタに任意の水素ガス流又は不活性ガス流を選択的に導入する流体弁を備える、請求項 37 に記載のシステム。

40

## 【請求項 40】

前記マイクロリアクタ又はマイクロリアクタ若しくはシステム機能制御システムに動作可能に結合されるコンピュータを更に備える、請求項 1 ~ 32 のいずれか 1 項に記載のマイクロリアクタ又は請求項 33 ~ 39 のいずれか 1 項に記載のシステム。

## 【請求項 41】

請求項 1 ~ 40 のいずれか 1 項に記載の連動する複数のマイクロリアクタ又はマイクロリアクタシステムを備える、システム。

## 【請求項 42】

請求項 1 ~ 41 のいずれか 1 項に記載のマイクロリアクタ又はマイクロリアクタシステムを動作させて BHD を生成する工程を備える、方法。

50

## 【請求項 4 3】

グリセリド原料を前記マイクロリアクタ又はマイクロリアクタシステムに流す工程を備える、請求項 4 2 に記載の方法。

## 【請求項 4 4】

オイル原料を前記マイクロリアクタ又は前記マイクロリアクタシステムに流す工程を備え、前記オイルは動物油、植物油、又はそれらの組合せから選択される、請求項 4 2 に記載の方法。

## 【請求項 4 5】

ヒマシ油、ヤシ油、大豆油、菜種油、ジャトロファ油、マール油、からし油、亜麻油、ひまわり油、亜麻仁油、オリーブ油、パーム油、ピーナツ油、アザミ油、大麻油、グンバイナズナ油、又はそれらの組合せから選択される原料を前記マイクロリアクタ又は前記マイクロリアクタシステムに流す工程を備える、請求項 4 2 に記載の方法。

10

## 【請求項 4 6】

脂肪酸原料を前記マイクロリアクタ又は前記マイクロリアクタシステムに流す工程を備える、請求項 4 2 に記載の方法。

## 【請求項 4 7】

前記脂肪酸はアラキドン酸、アラキン酸、エイコセン酸、エライジン酸、エルカ酸、ドコサジエン酸、ガドレイン酸、ヘキサデセン酸、ラウロレイン酸、リノールエライジン酸、リノール酸、リノレン酸、ミリスチン酸、ミリストレイン酸、オレイン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、ペトロセライジン酸、リシノール酸、それらのエステル、又はそれらの組合せから選択される、請求項 4 6 に記載の方法。

20

## 【請求項 4 8】

前記原料はオレイン、パームステアリン、又はその両方であった、請求項 4 2 に記載の方法。

## 【請求項 4 9】

BHD を生成するための、請求項 4 2 に記載の方法。

## 【請求項 5 0】

原料はそのまま、又はその他物質との混合物として前記マイクロリアクタに供給される、請求項 4 2 に記載の方法。

## 【請求項 5 1】

前記原料は脂肪族炭化水素を備える原料混合物を備える、請求項 5 0 に記載の方法。

30

## 【請求項 5 2】

原料は 100 p s i g ~ 約 700 p s i g の入口圧力で前記マイクロリアクタ又はマイクロリアクタシステムに供給される、請求項 4 2 に記載の方法。

## 【請求項 5 3】

原料は約 400 p s i g ~ 約 500 p s i g の入口圧力で前記マイクロリアクタ又はマイクロリアクタシステムに供給される、請求項 5 2 に記載の方法。

## 【請求項 5 4】

BHD 生成に適切な触媒を用いる工程を備える、請求項 4 2 ~ 5 3 のいずれか一項に記載の方法。

40

## 【請求項 5 5】

前記触媒はモリブデン、プラチナ、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、ニッケル、又はそれらの混合物を備える、請求項 4 4 に記載の方法。

## 【請求項 5 6】

前記触媒はラネーニッケル、漆原ニッケル、又は  $Ni - Mo / Al_2O_3$  から選択される、請求項 5 5 に記載の方法。

## 【請求項 5 7】

前記マイクロリアクタ又はマイクロリアクタシステムを不活性ガスでバージする工程と

；  
水素を前記マイクロリアクタ又はマイクロリアクタシステムに導入して BHD 生成に適

50

切な水素リッチ雰囲気を得る工程と、を備える請求項 42 ~ 56 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 58】

モル比 1 : 1 より大きく少なくとも約 50 : 1 までの水素対原料モル比を用いる工程を備える、請求項 57 に記載の方法。

【請求項 59】

20 °C から少なくとも 400 °C までの動作温度を備える、請求項 42 ~ 58 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 60】

前記動作温度は約 275 °C ~ 約 325 °C であった、請求項 59 に記載の方法。

10

【請求項 61】

約 0.1 MPa から少なくとも 4.5 MPa までの動作圧力を備える、請求項 42 ~ 60 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 62】

前記動作圧力は約 1.5 MPa ~ 約 3.5 MPa である請求項 61 に記載の方法。

【請求項 63】

約 1 秒 ~ 300 秒までの反応時間を備える、請求項 42 ~ 62 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 64】

約 125 秒 ~ 180 秒の反応時間を備える、請求項 63 に記載の方法。

20

【請求項 65】

ミキサープレート構体が流体を混合する気体 - 気体反応、液体 - 液体反応又は気体 - 液体反応を行う、請求項 42 に記載の方法。

【請求項 66】

前記マイクロリアクタはマイクロスケールポスト列を備えないマイクロリアクタプレートに比べて、反応装置性能、変換、収率、及び / 又は化学反応の選択性を向上させるマイクロスケールポスト列を備える触媒薄膜プレートを備える、請求項 42 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

( 関連出願との相互参照 )

本願は 2015 年 11 月 17 日出願の米国仮出願番号第 62 / 256、570 号の優先権を主張するものであり、本明細書においてその開示全体を参照により援用する。

【0002】

本開示はマイクロスケール反応装置に関する。所定の開示の実施形態は化学反応、特に例えば水素化バイオディーゼル ( Biohydrogenated Diesel : BHD ) 燃料の生成等のための、触媒を用いた多相 ( 液体 - 気体二相等 ) 化学反応を行う際に有用である。本明細書は更に、マイクロスケール反応装置の製造及び使用方法の実施形態を開示する。

40

【背景技術】

【0003】

生物源由来の再生可能な輸送燃料 ( バイオ燃料 ) は、現在の化石源に対して持続可能な代替手段を提供する。バイオ燃料は、その生成及び使用がカーボンニュートラルとなり得るため、化石燃料に対して非常に優れた利点を有する。市販されている主要な再生可能輸送燃料はバイオエタノール及び脂肪酸メチルエステル ( Fatty Acid Methyl Ester : FAME ) である。関心の高さにも関わらず、互換性の問題及び工程に関する難点から FAME 等の再生可能輸送燃料の生成は既存の製油所ではほとんど行われて来なかった。

50

## 【 0 0 0 4 】

良好な輸送燃料を得るためには、再生可能ディーゼルは石油ディーゼルの任意の炭化水素成分を少なくとも一部含有している必要がある。トリグリセリド等のグリセリドを高温及び高圧で水素と反応させて液体アルカンを生成して得られる B H D は、石油ディーゼル及び F A M E に比較して同様以上の良好な品質のディーゼル燃料を提供する。更に、B H D プラットフォームは、油ヤシ、ジャトロファ、キャノーラ、及びその他由来のオイル等、様々な植物油を含む多様なオイル源に対応して、原料の柔軟性を提供する。

## 【 0 0 0 5 】

現状として、B H D の生成は大型のバッチ式反応装置システムが基本となっている。これら反応装置システムにおいては物質移動及び熱移動が限定され、その結果触媒の使用が非効率的となり、必要となるエネルギーが大きくなる等、重大な欠点が複数見られる。同様に、典型的には流動床又は固定床反応装置である従来の多相反応装置においては、これら反応装置の構造により得られる比界面積は相対的に小さいため反応が物質移動により制限されてしまう。これら反応装置においては元々バルク相と触媒表面との間の物質移動速度が限定されているため、総合的な性能が限定されてしまう。

## 【 0 0 0 6 】

したがって、B H D 及び類似生成物を生成するための効率的且つ小型の連続的で拡張可能な装置及びその使用方法が求められている。

## 【 発明の概要 】

## 【 0 0 0 7 】

マイクロスケール反応装置により、従来の反応装置における物質移動及び熱移動に対する限定が解決できる。マイクロチャンネル反応装置において、典型的には薄板状の流れは 1 ミリメートル未満という特徴的な長さスケールのチャンネル内で発生する。このように長さ尺度が極小なため、これら反応装置は表面積対体積率が非常に高く、そのため物質移動距離が短くなりプロセス流体とチャンネル壁との間の移動抵抗が減少するため、物質移動に大きな効果を与える。原料がこれら反応装置を流れる際、バルク相と触媒表面との間の物質移動は主に拡散により行われ、これにより物質移動効果に対する制限が解消する。しかしながら、固体により触媒される気体 - 液体反応のためのチャンネルを備えるマイクロチャンネル反応装置では重大な問題が発生する可能性がある。例えば、チャンネルが詰まると流れがチャンネルングし、圧力が著しく低下する。更に、多相反応物が十分に混合されておらず、チャンネル壁において触媒と緊密に接触しないことが理由で、気体 - 液体反応がチャンネル内で完了しない場合がある。

## 【 0 0 0 8 】

本開示は、典型的には各々が約数秒 ~ 1 秒以下及び少なくとも 1 つの寸法が 1 ミリメートル未満と時間尺度及び長さ尺度が小さく、物質移動及び熱移動が向上したマイクロスケール反応装置の実施形態に関する。開示の反応装置実施形態は反応装置体積立方メートル当たりの反応装置面積が約略  $10^5$  平方メートルと、表面積対体積率が非常に高く、これにより空間、物質、及びエネルギーをより効率的に活用することが可能となる。所定の開示の実施形態はモジュール式なため、連動する反応装置の数を増やすことにより容易に連続生成に拡張できる。

## 【 0 0 0 9 】

開示のマイクロスケール反応装置は、水素化バイオディーゼル ( B H D ) 等の化学生成物を典型的には連続生成で生成するための多相反応を実行する薄板 ( プレートとも呼称する ) を備える。マイクロリアクタの実施形態は典型的には下側クランププレートと、上側クランププレートと、前記下側クランププレートと前記上側クランププレートとの間に配置され、前記下側クランププレート及び前記上側クランププレートと動作可能に結合される少なくとも 1 個の触媒プレートとを備える。触媒プレートは、前記触媒プレートに結合されて適切な原料からの生成物の生成を触媒する触媒を備える。前記触媒プレートは前記反応装置に流入する流体原料を触媒に露出させる反応域を規定する。前記反応域は複数の内部支持ポストを備えていてもよい。前記支持ポストは化学エッチング又はマイクロマシ

10

20

30

40

50

ン加工等により形成してもよい。

【0010】

前記下側クランププレート、前記上側クランププレート及び前記触媒プレートのうち少なくとも1つが、原料流を受ける原料入口ポート、原料と混合するための水素流を受ける水素入力ポートと、前記マイクロリアクタが生成する生成物流を受ける排出ポートとを備える。前記マイクロリアクタは不活性ガス流を受ける不活性ガス入口ポート及び不活性ガス出口ポートを更に備えていてもよい。マイクロリアクタは前記原料入口ポートから流入する原料を受ける原料入力マニホールドを更に備えていてもよい。原料注入スロットは原料を水素と混合する水素入力ポートと流体的に結合されいてもよい。前記原料注入スロットは、二相の原料 - 水素混合物の形成を促進して前記反応域に拡散させるため、流入水素を気泡にせん断するよう流量を増大させる前記水素入力ポートに隣接するベンチュリ制限を備えていてもよい。

10

【0011】

マイクロチャネル反応装置の使用時に発生する問題に対応するため、前記マイクロスケール反応装置はミキサプレート構体、及び/又は気体 - 気体反応、液体 - 液体反応、又は気体 - 液体反応の実行を促進するためのマイクロスケールポスト列を備える少なくとも1個の触媒薄板を備えていてもよい。上記と同様に、前記マイクロポストは化学エッチング又はマイクロマシン加工等の適切な技術であればいずれの技術で形成してもよい。前記マイクロポストはマイクロスケールポスト列を備えないマイクロリアクタプレートと比較して多様な機能を有していてもよい：前記マイクロポストは圧力低下が最小限の局所ミキサの役割を果たしてもよい；前記マイクロポストは液相と気体反応物相との間の界面面積を増大させるため、流れを攪乱して反応過程を促進してもよい；前記マイクロポストは触媒に対する表面積を追加してもよい；前記マイクロポストは詰まりの影響を一部に局限することによりロバスト性を向上させてもよい；前記マイクロポストはその他マイクロチャネル構造の非効率性の原因となる不連続相の遅延を防止又は一部に局限してもよい；前記マイクロポストは反応装置性能を向上させてもよい；前記マイクロポストは化学反応の変換、収率、及び/又は選択性を向上させてもよい；又は上記利点の一部及び全ての組合せを有していてもよい。

20

【0012】

前記マイクロリアクタは、例えば反応帯を規定する触媒薄板を備えていてもよい。前記反応帯に配置されるマイクロポストは触媒で被覆する。使用する被覆工程は前記マイクロポスト上に略一様の被覆を生成するものであってもよく、又は第1の触媒被覆密度及び第2の触媒被覆密度を有する領域を生成するものであってもよい。所定の実施例において、前記触媒はアルミナ担体上に設けられるNi - Moであった(Ni - Mo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と表す)。

30

【0013】

開示の反応装置実施形態は更に、各々がマイクロスケールポスト構造(マイクロポスト)列を備え、1ミリメートル未満の間隔で相互に対向する薄板を2個備えていてもよい。当該構造によりマイクロメートル規模の特徴的寸法を1つ有するシート状流体流が形成される。

40

【0014】

前記マイクロポストは、反応帯を形成するために液体反応物と気体反応物との間の相界面を分断させる寸法、形状及び配置を有していてもよい。例えば、前記マイクロポストは高さ及び直径が約0.1ミリメートル～少なくとも約1ミリメートル、例えば0.3～0.5ミリメートルであってもよい。前記マイクロポストは寸法及び形状が略一様であってもよく、又は異なってもよい。前記マイクロポストは略円筒形、正方形、矩形、ピラミッド形、涙滴形、楕円形、多角形、又はそれらの組合せであってもよい。所定の実施例において、前記マイクロリアクタは隣接するマイクロポスト間の中心間距離がポスト高さのわずか5:1である複数のマイクロポストを備え、特定の実施例においては中心間距離が約1.0ミリメートルであった。マイクロリアクタがマイクロポスト列を備える場合、

50



複数のマイクロポストはスタガード構成に配置してもよく、又は略一様に分散させてもよい。マイクロポスト列は装置の一方端から別の端部に向かって密度、寸法、又はその両方が勾配していてもよい。

#### 【0015】

開示のマイクロリアクタはBHD等の任意の生成物を生成するよう構成されるシステムの一部であってもよい。例えば、適切なシステムは、各マイクロリアクタ入口にそれぞれ流体的に結合される原料源、水素源、及び不活性ガス源と、前記マイクロリアクタが生成する生成物を受ける生成物出口ポートに流体的に結合される生成物ラインとを備えていてもよい。前記原料入力ラインは原料ポンプ、圧力計、インライン原料フィルタ、又はそれらの組合せを備えていてもよい。前記水素入力ラインは水素圧力調整器、水素圧力計、インライン水素フィルタ、又はそれらの組合せを備えていてもよい。更に、前記不活性ガス入力ラインは不活性ガス圧力調整器、不活性ガス圧力計、インライン不活性ガスフィルタ、又はそれらの組合せを備えていてもよい。任意の水素ガス流又は不活性ガス流を前記マイクロリアクタに選択的に導入するため、前記水素源及び前記不活性ガス源に流体的に結合される流体弁を備えていてもよい。前記システムは更に、システム機能を制御するシステムに動作可能に結合されるコンピュータを備えていてもよい。

10

#### 【0016】

当業者にとって、マイクロリアクタを構築するための材料及びその寸法は、特定の任意の動作条件及び生成物を考慮して決定してもよいことは自明である。しかしながら、所定の開示の実施形態において、前記マイクロリアクタは316ステンレス等の鋼から形成された。実施例におけるマイクロリアクタ薄板は約15ミリメートル～約30ミリメートル等、1mm以上の厚さを有した。

20

#### 【0017】

更なる実施形態は連動する複数のマイクロリアクタ又はマイクロリアクタシステムに関する。

#### 【0018】

更に、開示の前記マイクロリアクタ及び前記マイクロリアクタを備えるシステムの使用方法の実施形態を開示する。所定の方法の実施形態は、マイクロリアクタ又はマイクロリアクタシステムを動作させて動物油、植物油、又はそれらの組合せから選択される適切な原料からBHDを生成する工程を備える。適切なオイルの例としては、ヒマシ油、ヤシ油、大豆油、菜種油、ジャトロファ油、マウ油、からし油、亜麻油、ひまわり油、亜麻仁油、オリーブ油、パーム油、ピーナツ油、アザミ油、大麻油、グンバイナズナ油、又はそれらの組合せが挙げられる。所定の実施形態において、前記原料はグリセリド、オレイン、パームステアリン、アラキドン酸、アラキン酸、エイコセン酸、エライジン酸、エルカ酸、ドコサジエン酸、ガドレイン酸、ヘキサデセン酸、ラウロレイン酸、リノールエライジン酸、リノール酸、リノレン酸、ミリスチン酸、ミリストレイン酸、オレイン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、ペトロセライジン酸、リシノール酸等の脂肪酸、それらのエステル、又はそれらの組合せであった。前記原料はそのまま、又は脂肪族炭化水素等その他物質との混合物として前記マイクロリアクタに供給してもよい。

30

#### 【0019】

当業者には、動作パラメータは任意の生成物、生成量等を考慮して決定してもよいことは自明である。しかしながら、所定の開示の実施形態において、前記マイクロリアクタ又はマイクロリアクタシステムは100psig～約700psigの入口圧力で動作させた。例えば、前記原料は約400psig～約500psigの入口圧力で前記マイクロリアクタ又はマイクロリアクタシステムに供給してもよい。BHDを生成するため、前記触媒は典型的にはモリブデン、プラチナ、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、ニッケル等の金属、又はそれらの混合物を含有し、特定の触媒はラネーニッケル、漆原ニッケル、又はNi-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有する。

40

#### 【0020】

BHDを生成するため、前記方法は更に、前記マイクロリアクタ又はマイクロリアクタ

50

システムを不活性ガスでパージする工程と、次に水素を前記マイクロリアクタ又はマイクロリアクタシステムに導入してBHDの生成に適切な水素リッチ雰囲気を得る工程とを備えていてもよい。BHDの生成に典型的な水素対原料モル比は1:1より大きいモル比から少なくとも約50:1までである。更に、典型的な動作温度は20°C~少なくとも400°C、より典型的には約275°C~約325°Cである。典型的な動作圧力は約1.5MPa~約3.5MPaである。

#### 【0021】

本発明に関する上述の記載及びその他目的、特徴、及び利点をより明確にするため、添付の図を参照して以下に詳細に説明する。

#### 【図面の簡単な説明】

10

#### 【0022】

【図1】2個の薄板触媒プレート、流体入口ポート、マニホールド、上部クランププレート及び下側クランププレート、及び流体密閉部材を備えるマイクロリアクタの実施例の分解斜視図である。

【図2】2個の薄板触媒プレート、上側クランププレート及び下側クランププレートを備える装置の実施例の分解斜視図である。

【図3】原料(植物油等)と、入力ポートと、及び流体流を複数の原料注入スロットに分散させて反応装置領域全体及び水素が原料と混合される部位に流す分散マニホールドとを備えるプレートの実施例の平面図である。

【図4】気体注入地点に狭窄部を備える原料注入スロットの実施例の斜視図である。

20

【図4A】原料入力スロット内にレーザ形成される水素供給ポートの電子顕微鏡写真である。

【図5】原料注入スロットの断面図であって、水素等の気体が原料流に注入される狭窄流路を示す。

【図6】注入マニホールド構造の実施例の斜視図であって、原料入力ポート、気体入口チャネル、混合帯、及び原料-気体混合物が反応帯内に導入されるスロットを示す。

【図7】反応プレートの平面図を示し、隣接して、水素入力マニホールドプレートの斜視図及び原料注入プレート及び気体注入プレートを備えるプレートの断面図を示す。

【図8】原料注入ポート及び気体注入ポート、混合帯を備える実施例の断面図であって、マイクロポストが配置される反応帯への反応混合物の導入を示す。

30

【図9】一実施例における原料注入ポート及び流体マニホールドを備えるプレートの斜視図を示す。

【図10】薄板触媒プレートにより形成される反応帯におけるマイクロポスト構造の実施例のパターン図を示す。

【図11】逆さ乾燥法により10重量%アルミナゾル2層が被覆されるマイクロポストを備えるプレートの実施例の走査電子顕微鏡写真(Scanning Electron Micrograph: SEM)画像であり(縮尺目盛りは200um)、ポストの谷部/表面である底部がアルミナゾルにより密に被覆され、壁部はより疎に被覆されている様子を示す。

【図12】逆さ乾燥法により10重量%アルミナゾル2層が被覆されるマイクロポスト列を備える薄板の実施例のSEM画像であり(縮尺目盛りは500um)、アルミナゾル被覆の被覆率を示す。

40

【図13】被覆マイクロポスト列を備える薄板の実施例のSEM画像の斜視図である。

【図14】マイクロポスト列を備える薄板を少なくとも1個備えるマイクロリアクタの実施例の様々な部材を示す分解図である。

【図15】マイクロポスト薄板プレートを複数備える実施形態を示す。

【図16】外周が密閉される上部プレート、下部プレート及び中間プレート構造を備える積層構体を示す。

【図17】上側クランププレート、触媒構体、触媒チャンバ、下側クランププレート、及びミキサーを備える多重薄板反応装置の実施形態を示す。

50

【図 18】マイクロリアクタシステム実施例のシステムフロー概略図を示す。

【図 19】5 重量 % オレイン酸を  $T = 325^{\circ}\text{C}$ 、 $P = 500\text{ psig}$ 、触媒充填 = 5 重量 %、水素 / オイル率 = 139、長い液体滞留時間で水素化処理した場合の反応装置性能の予測定常状態を示すグラフである。

【図 20】トリグリセリドから  $\text{C}_{17} / \text{C}_{18}$  炭化水素を生成するための可能な反応スキームを示す。

【図 21】マイクロポスト薄板上の単層触媒被覆の濃度分析結果である。

【図 22】逆さプレート乾燥法により塗布される第 2 の被覆を備える、マイクロポスト薄板上の 2 層触媒被覆の濃度分析結果である。

【図 23】開示のマイクロリアクタ実施形態により生成される、 $n\text{C}_{15} - n\text{C}_{18}$  炭化水素及びパームオレイン原料を示す、ガスクロマトグラフである。

【図 24】組成物と反応時間との関係を示すグラフであり、本発明によるマイクロリアクタの一実施形態によりパームオレイン原料から生成される反応生成物を時間関数として示す。

【図 25】重量比と  $\text{C}_n / \text{C}_{n-1}$  比との関係を示すグラフであり、本発明によるマイクロリアクタの一実施形態を用いてパームオレイン原料を処理するために  $\text{Ni} - \text{Mo} / \text{Al}_2\text{O}_3$  触媒を用いた際に行われた主な脱酸素作用は水素化脱酸素であったことを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

#### 1. 定義

本開示をより良く説明し、当業者が本開示を実施する際の指針となるよう以下に用語及び方法を説明する。単数形の「a」、「an」及び「the」は文脈に明らかな別段の指示が無い限り、個数が 1 以上であることを指す。「又は」という用語は文脈に明らかな別段の記載が無い限り、記述した代替可能な要素のうちの要素 1 個又は 2 個以上の要素の組合せを指す。本明細書での使用において、「備える (comprise)」は「含む (include)」を意味する。したがって、「A 又は B を備える」は追加の要素を除外せずに「A、B 又は A 及び B を含む」ことを意味する。本明細書に引用の特許及び特許出願を含む参考文献は全て参照により援用する。

【0024】

明細書又は特許請求の範囲に用いられる、成分量、分子量、割合、温度、時間等を表す数値は全て、別段の記載がない限り、「約」という用語により修飾されているものとする。したがって、当業者には自明の通り、黙示的又は明示的に別段の記載がない限り、記載される数値パラメータは求められる任意の性質及び / 又は標準的な試験条件 / 方法における検出限界に左右され得る近似値である。実施形態と記載の先行技術とを直接的及び明示的に区別する場合は、実施形態における数値は「約」という語の記載が無い限り近似値ではない。

【0025】

ここに使用する技術的用語及び科学的用語は全て、別段の説明が無い限り、本開示が属する分野の当業者が一般的に理解する意味と同一の意味を有する。ここに開示の方法及び物質と同様又は同等な方法及び物質を本開示の実施又は試験に際して使用してもよいが、適切な方法及び物質の例を以下に説明する。当該物質、方法、及び例は説明のみを目的とするものであって、いかなる限定をも意図しない。

【0026】

化学構造を表示又は説明する場合、明示的な別段の記述が無い限り炭素は全て水素を含むものと仮定するため、各炭素の原子価は 4 となる。

【0027】

場合によっては、所定の構造内の特定の原子を水素又は水素原子を有する文字式で、例えば  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  等と記載する。当業者にとって、前述の表記技術は化学的技術の分野において有機構造の説明を簡潔及び平易にするために一般的に用いられているというこ

10

20

30

40

50

とは自明である。

【 0 0 2 8 】

当業者には、特定の化合物を更に説明するために各定義を組合せてもよいことは自明である。例えば、ヒドロキシ脂肪族はヒドロキシ（-OH）基により置換された脂肪族基を指し、ハロアルキルはハロゲンにより置換されたアルキル基を指す。

【 0 0 2 9 】

アシル：一般式 - C ( O ) R を有する有機官能基であり、式中、R は水素、アルキル、ヘテロアルキル、ハロアルキル、脂肪族、ヘテロ脂肪族、アリール、又はヘテロアリールを表す。

【 0 0 3 0 】

吸着：イオン及び分子の別の分子表面への物理的付着又は結合。吸着するイオン又は分子は吸着質と呼ばれる。吸着は吸着質と基質表面との結合の特性及び強度に応じて化学吸着又は物理吸着と特徴付けられる。

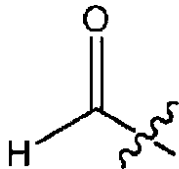
【 0 0 3 1 】

アルコール：ヒドロキシル基を少なくとも 1 個含む有機化合物。アルコールは一価（-OH 基を 1 個含む）、二価（-OH 基を 2 個含む；グリコール等のジオール）、三価（-OH を 3 個含む；グリセロール等のトリオール）基、又は多価（-OH 基を 3 個以上含む；ポリオール）であってもよい。アルコールの有機成分は脂肪族、脂環式（cycloaliphatic、alicyclic）、ヘテロ脂肪族、シクロヘテロ脂肪族（複素環式）、多環式、アリール、又はヘテロアリールであってもよく、置換又は非置換であってもよい。

【 0 0 3 2 】

アルデヒド：カルボニル構造を有し、以下の化学式を有する官能基であって、式中、結合中に引かれたラインは、官能基がいずれの他の部分にも付着できるが、単純に当該部分は表示されていないことを示す。

【化 1】



【 0 0 3 3 】

脂肪族：略炭化水素系化合物、又はそのラジカル（ヘキサンラジカルの C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> 等）であって、アルカン、アルケン、アルキンとそれらの環状、更に直鎖構造及び枝分かれ鎖構造、及び立体異性体及び位置異性体の全てを含む。明示的な別段の記述が無い限り、脂肪族基は炭素原子を 1 ~ 2 5 個含む；例えば炭素原子を 1 ~ 2 0 個、より典型的には 4 ~ 1 8 個含む。脂肪族鎖は置換又は非置換であってもよい。明示的に「非置換の脂肪族」と記載されない限り、脂肪族基は非置換又置換のどちらでもよい。脂肪族基は少なくとも 1 個の置換基により置換されていてもよい（脂肪族鎖におけるメチレン炭素の各々に対して置換基 2 個まで、又は脂肪族鎖における - C = C - 二重結合の炭素の各々に対して置換基 1 個まで、又は末端メチン基の炭素に対して置換基 1 個まで）。

【 0 0 3 4 】

アルコキシ：-OR 構造を有するラジカル（又は置換基）であって、式中、R はアルキル基等の置換又は非置換の脂肪族基である。アルコキシ基の例としてはメトキシ（-OCH<sub>3</sub>）が挙げられる。置換アルコキシにおいて、R は非干渉置換基により置換されたアルキルである。

【 0 0 3 5 】

アルキル又はアルカン：飽和炭素鎖を有する炭化水素基。当該鎖は環状、分岐又は非分岐であってもよく、非分岐基は n C<sub>x</sub> と表示してもよく、この場合 n は当該基が非分岐であることを意味する「枝分かれしていない」ことを意味し、炭素を x 個有する。例えば、

$n\text{C}18$  は炭素原子を 18 個有する非分岐アルカンを指す。アルケニル及びアルキニルという用語は、各々少なくとも 1 個の二重結合又は三重結合を含有する炭素鎖を有する炭化水素基を指す。

【0036】

バイオエタノール：植物等のバイオマス由来のエタノール。典型的には、バイオエタノールはトウモロコシ、サトウキビ等の農業原料から生成される。バイオエタノールは草、麦藁、木片等のその他セルロース含有有機物から生成してもよい。

【0037】

水素化バイオディーゼル (BHD)：BHD は脂肪酸のエステル誘導体等、天然生成物又はその誘導体を燃料に適切な化合物に改変することにより得られる燃料を指す。BHD は必須では無いが典型的には室温では液体であるアルカン、又はアルカン混合物である。BHD 成分は典型的には平均分子式  $\text{C}_n\text{H}_{2n+m}$  を有し、式中  $n$  は 30 未満であって、一般的に 28 以下、典型的には 4 ~ 28、典型的には 12 ~ 約 28、より典型的には 16、17、18、19、20、21 又は 22 等、14 ~ 22 であり、 $m$  は 0 ~ 2 の範囲である。当該液体の沸点は約  $170^\circ\text{C}$  ~  $360^\circ\text{C}$  である。ガソリンの炭化水素は典型的には 4 ~ 12 個の範囲の炭素原子、より典型的には 6 個 ~ 約 12 個の炭素原子であって、約  $30^\circ\text{C}$  ~ 約  $210^\circ\text{C}$  の沸点範囲を有する。適切な天然生成物原料は動物源及び/又は植物源から、より典型的には植物源から得てもよい。適切な原料とは、水素との反応により BHD を生成する原料である。水素との反応は水素化反応又は水素化脱酸素反応を備えていてもよい。例として、適切な原料はグリセリド等、生体分子及びオイルを含む。グリセリドはモノグリセリド、ジグリセリド及び/又はトリグリセリドであってもよく、ジグリセリド及びトリグリセリドは同一又は異なる酸性成分を有していてもよい。その脂肪酸及び/又はエステルも又、BHD の形成に適切な原料である。

【0038】

カルボキシアルキル：化学式  $-\text{COOR}$  を有する官能基であって、式中、 $R$  はアルキルである。

【0039】

カルボキシル： $-\text{COOH}$  ラジカル又は官能基。

【0040】

カルボン酸：カルボニル構造を有する官能基であって、化学式  $\text{RCOOH}$  を有し、式中、 $R$  は脂肪族、ヘテロ脂肪族、アルキル、又はヘテロアルキルである。

【0041】

触媒：化学反応速度を加速させる等により特定の反応を促進する、反応物に対して通常少量存在する物質。触媒は更に、別段可能な条件とは異なる条件下 (より低温下等) で反応を進めることも可能である。触媒は典型的には消費されず、又は化学的变化又は少なくとも不可逆の化学的变化をせずに、反応を触媒する。触媒は典型的には関与する反応について非常に特有である。触媒には寿命が限られているものもあり、寿命後は交換又は再生する必要がある。例えば、反応生成物又は副生成物が触媒表面上に堆積し、その活量を低減させる場合がある。

【0042】

セタン価：圧縮着火する間のディーゼル燃料の燃焼品質の測定値である。セタン価はガソリンに対するオクタン価評価に相当する。セタン価が高い程、燃料はより容易に着火可能である。セタン価は、標準条件下において評価される燃料と同一の着火性能を得るために、ヘプタメチルノナン (セタン価 = 0) と混合すべきセタン ( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ) の割合である。

【0043】

クラッキング (分解)：長鎖炭化水素をより短い炭化水素へ分解及び分子再結合する精製工程。熱分解において、炭化水素は約  $500 - 900^\circ\text{C}$  の温度に異なる時間に渡って、露出される。接触分解は、加熱された炭化水素蒸気 (約  $400^\circ\text{C}$ ) が金属触媒 (シリカ - アルミナ又はプラチナ等) に引渡される際に起こる。水素化分解においては、主に飽

10

20

30

40

50

和炭化水素を生成するために触媒が用いられ、水素が添加される。

【 0 0 4 4 】

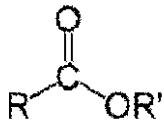
誘導体：同様の化合物、又は例えば原子 1 個が別の原子又は原子団と交換される場合、別の化合物から生じると推定される化合物から得られる化合物。後者の定義は有機化学において良く知られている。生化学において、「誘導体」という語は少なくとも理論上は前駆体化合物から形成可能な化合物に用いられる。

【 0 0 4 5 】

エステル：有機酸（一般式： $\text{RCO}_2\text{H}$ ）から得られる化合物であって、式中、 $-\text{OH}$ （ヒドロキシル）基の水素は脂肪族、アルキル又はアリール基に置換される。有機酸から得られるエステルの一般式を以下に示すが、式中、 $\text{R}$  及び  $\text{R}'$  は脂肪族、置換脂肪族、アリール、アリールアルキル、ヘテロアリール等、実質的にいずれの基であってもよい：

10

【化 2】



【 0 0 4 6 】

脂肪酸：長く非分岐の脂肪族鎖又は尾（tail）を有するカルボン酸である。脂肪酸は炭素原子を 4 ~ 26 個（脂肪酸が生体分子又は自然発生物である場合、通常偶数）含む。脂肪酸は一般式  $\text{RCOOH}$  で表してもよく、式中、 $\text{R}$  は飽和又は不飽和脂肪族鎖である。飽和脂肪酸は一般式  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{COOH}$  と表記してもよい。最も天然の脂肪酸は、少なくとも 8 個の炭素原子及び偶数個の炭素原子（カルボキシル基内の炭素原子等）を有する脂肪族鎖である。脂肪酸は液体、半固体、又は固体であってもよい。

20

【 0 0 4 7 】

官能基：分子内の、分子の特徴的化学反应に關与している特定の原子団である。官能基の例としてはアルカン、アルケン、アルキン、ハロ（フルオロ、クロロ、ブロモ、ヨード）、ヒドロキシル（ $\text{OH}$ ）、カルボニル（ケトン）、アルデヒド（ $\text{HCO R}$ ）、エステル（ $\text{COOR}$ ）、及びカルボン酸塩（ $\text{COO}^-$ ）が挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 4 8 】

炭化水素：炭素及び水素から成る有機化合物である。炭化水素は典型的には石油、コールタール、及び植物源から得られる。炭化水素の例としては、脂肪族化合物（直鎖構造及び枝分かれ鎖構造を含むアルカン、アルケン、アルキン、及びそれらの環状物）、芳香族化合物（交互に並ぶ一重結合及び二重結合を有する環状不飽和炭化水素）、及びそれらの組合せ（アリールアルキル化合物等）が挙げられる。

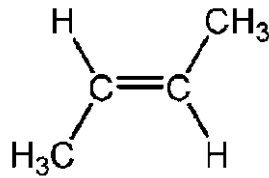
30

【 0 0 4 9 】

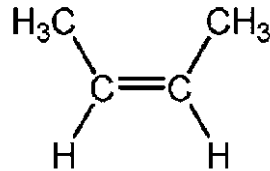
異性体：同一数及び同一種類の原子を有するが原子の構造又は構成が異なる、2 個以上の分子のうちの 1 個である。空間における原子の構造が異なる異性体は「立体異性体」という用語で呼ばれている。E / Z 異性体は、二重結合の立体化学において異なる異性体である。二重結合にトランス配列を有する E 異性体（「逆に」を意味するドイツ語「entgegen」より）において、優先度が最も高い 2 個の基が二重結合の対抗する側に配置される。二重結合にシス構成を有する Z 異性体（「共に」を意味するドイツ語「zusammen」より）において、優先度が最も高い 2 個の基が二重結合の同じ側に配置される。2 - ブテンの E 異性体及び Z 異性体を以下に示す：

40

## 【化 3】



(E)-but-2-ene



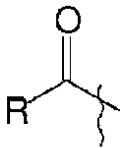
(Z)-but-2-ene

## 【0050】

10

ケトン：以下の化学式を有する、カルボニル構造を有する置換基であって、式中、Rは脂肪族、置換脂肪族、アリール、アリールアルキル、ヘテロアリール等、実質的にいずれの基であってもよい。

## 【化 4】



## 【0051】

20

分子重量：分子における原子の原子量の合計。本明細書でのポリマーに対する使用において、「分子重量」「平均分子重量 (average molecular weight)」、及び「均平分子重量 (mean molecular weight)」という用語は、個々の高分子の分子重量の算術平均に対応する数平均分子重量を指す。数平均分子重量は、クロマトグラフ法等、当業者にとって一般的に公知ないずれの方法で決定してもよい。

## 【0052】

モノマー：通常炭素を含有し、反応及び結合してポリマーを形成可能な分子又は化合物。例えば、カルボン酸（特にオレイン酸、パルミチン酸等）が挙げられる。モノマーの結合により形成される分子はモノマーの個数により特徴付けられてもよい。例えば、二量体はモノマー 2 個から形成される分子であり、三量体はモノマー 3 個から形成される分子である。

30

## 【0053】

オレフィン：二重結合を少なくとも 1 個有する不飽和脂肪族炭化水素。二重結合を 1 個有するオレフィンはいアルケンであり；二重結合を 2 個有するオレフィンはいアルカジエン又はジオレフィンである。オレフィンはい典型的には石油留分を高温で分解することにより得られる。

## 【0054】

ポリマー：化学反応、すなわち重合によって形成される反復構造単位（モノマー等）を有する分子。

40

## 【0055】

置換物：脂肪族化合物等の基本的化合物又はそのラジカルであって、各々が典型的には基本的化合物の水素原子を置換する置換基が少なくとも 1 個結合されている。限定を意味しない単純な例示として、長鎖炭化水素にヒドロキシル基が結合される場合がある。

## 【0056】

## 2. 装置の実施形態

本発明の所定の実施形態は、マイクロスケール反応装置又はマイクロリアクタに関する。所定の開示の実施形態は、一対のクランププレートと、ミキサープレート構体と、少なくとも 1 個のマイクロスケールポストを備える少なくとも 1 個の触媒薄膜プレートと、を備えるマイクロリアクタに関する。マイクロスケールポストは圧力低下が微小なスタティ

50

ックミキサーの役割を果たす。液体 - 気体混合相等の混合相を含む様々な流体がマイクロリアクタ内を流れる際、当該流体をミキサープレート構体によりしっかり混合してもよい。その結果、マイクロチャネル装置におけるチャネル詰まりや流体閉塞による圧力低下増大の問題を、マイクロポストを用いることにより略低減又は解決でき、これにより反応装置の性能が向上し、化学反応の変換、収率及び選択性が向上する。

【0057】

図1は本発明によるマイクロリアクタの一実施形態110を示す分解斜視図である。マイクロリアクタ110は上側クランププレート112及び下側クランププレート114を備える。下側クランププレート114は、例えば液体原料及び水素流を受ける二相流体入力ポート等の多相入力ポートである原料入力ポート116を備える。実施形態110は更に上側触媒プレート118及び下側触媒プレート120を備える。上側クランププレートは更に生成物排出ポート122を備える。前記実施形態は流体流を対象としているため、所定の実施形態は更に(流体)密閉部材124を備える。

【0058】

本発明による反応装置の実施形態は相対的に高温及び高圧で動作し、水素流を受けて可燃性の物質混合物を生成してもよい。したがって、反応装置の構成部材は鋼、アルミニウム、チタン、及び/又はセラミック等、相対的に高強度の物質から成る。所定の実施例は316ステンレス鋼を使用し、プレート厚は約15ミリメートル~約30ミリメートル、より典型的には約19ミリメートル~約25ミリメートルであった。当該プレート厚はBHDの生成時に受ける圧力に耐えるのに適している。

【0059】

図2は、上側クランププレート212及び下側クランププレート214を備えるマイクロリアクタ実施形態210の分解斜視図を示す。図1に示す前記実施形態と同様に、図2に示す前記実施形態は上側触媒プレート218及び下側触媒プレート220を含む。図1に示す前記実施形態と同様に、実施形態210は更に、組立装置において前記下側プレートを前記上側プレートに固定する複数のクランプ締着部材226を備える。

【0060】

図3はプレート310の平面図を示し、前記プレート310は原料(オイル)入力ポート312と、原料入力マニホールド314と、複数の原料入力注入スロット(オイル入力注入スロット)316と、を備える。プレート310は反応域318を規定する。反応域318は内部に複数の内部支持ポスト320を備える。前記プレート310の反対端にはBHD生成物出力回収部等の出力回収部322を設ける。所定の実施例において、前記反応域は約50ミリメートル~少なくとも約500ミリメートル、より典型的には約100~約200ミリメートルの長さ寸法及び幅寸法を有し、所定の実施例は約200mm及び約145mmの寸法を有した。当該実施例のプレート全体の寸法は約247mm×約178mmであった。当業者には、反応装置領域及び全体サイズは主に設計上の選択によるものであって、例示した当該実施例のものに対して大小してもよいことは自明である。複数の異なるマイクロリアクタを連動させて生成物処理量を増加させてもよい。

【0061】

図4は原料注入域の部分拡大斜視図である。図4は、複数の原料注入スロット(オイル入力注入スロット)416を備えるプレート410を示す。図4によれば、前記プレート410は更に気体注入ポート(気体注入孔)424を少なくとも1個備える。典型的には、原料注入スロット416の各々も気体注入ポート424を備える。図4Aはプレート410の実施例の電子顕微鏡写真であって、原料注入スロット(オイルスロット)416にレーザ形成される気体注入ポート(水素供給孔)424を示す。所定の実施形態において、前記注入ポート424の寸法は1ミクロンより大きく約10ミクロンまでの範囲であり、当業者には当該寸法は異なってもよいことは自明である。

【0062】

図5はプレート510、510A及び510Bの断面図である。図5は水素等の気体がオイル流に注入される狭窄流路を示す。図5を特に参照して、原料は原料流526として



原料入力ポート 5 1 2 に流入する。そして原料流 5 2 6 は、気体ノズル 5 2 4 を通って原料流 5 2 6 と混合するための水素ガス等の気体を導入する流体入力ポート 5 2 8 付近へ送られる。前記オイル注入ポートは、速度を上昇させるために前記水素ポートにベンチュリ制限を備えていてもよく、これにより流入する水素を気泡へせん断する作用が促進される。原料流 5 2 6 は入力ガスと混合して多相混合流 5 3 0 を形成する。

【 0 0 6 3 】

図 6 は図 5 に示すプレートの一部の部分斜視図である。詳細には、図 6 はオイル入力ポート 6 1 2 を規定するプレートを示す。図 6 は更に、気体ノズル 6 2 4 を流れる水素ガス流を受ける水素ガス入口ポート 6 2 8 を示す。更に図 6 によれば、二相流体マニホールド部 6 3 2 が、前記マニホールドを規定する複数のプレートの各々を単体のアセンブリとして溶接するレーザ（スポット）溶接部 6 3 4 を備える。更に図 6 によれば、前記プレートは原料 - 気体二相混合物を反応帯に流すための複数のポート（開口） 6 3 6 を規定する。

【 0 0 6 4 】

図 7 は図 3 に示す前記水素分散プレートの平面図を含む。プレート 7 1 0 は、原料をマニホールドシステム 7 3 2 に供給する原料注入ポート 7 1 2 を更に備える。前記反応装置に流入する原料及び気体は混合されて前記マニホールドシステム 7 3 2 から前記反応域 7 4 0 に流入する。プレート 7 1 0 は、複数のレーザスポット溶接部 7 3 4、短辺シーム溶接部 7 4 2、及び長辺シーム溶接部 7 4 4 を備える。プレート 7 1 0 は更に、水素分散プレート溶接部 7 4 6 を備える。

【 0 0 6 5 】

プレート 7 1 0 の隣は水素入力マニホールドプレート 7 5 0 の斜視図である。プレート 7 5 0 は、水素を前記水素マニホールド 7 3 2 に流すための水素入力ポート 7 2 4 を少なくとも 1 個備える。図 7 は更に、プレート構体に流入する原料及び水素の流れを示す断面図を含む。

【 0 0 6 6 】

図 8 はプレート 8 1 0 の断面図であって、原料入力ポート 8 1 2 及び水素入力ポート 8 2 8 を更に示す。入力ポート 8 2 8 に流入する水素は、水素ガスを流体流 8 2 6 に注入するための水素ノズル 8 2 4 を通過して流れる。その後、二相流体流 8 3 0 は混合ポスト 8 6 0 を備えるマニホールドに流入する。

【 0 0 6 7 】

図 9 は原料注入ポート 9 1 2 及び入力マニホールド（ガス注入マニホールド） 9 3 2 を規定する下側クランププレート 9 1 0 の斜視図を示す。詳細には、下側クランププレート 9 1 0 は下側クランププレートを備える。入力マニホールド 9 3 2 は二相原料及び気体混合物を反応帯 9 4 0 内に分散させる。

【 0 0 6 8 】

所定の開示の実施形態においてはマイクロポストを備えるプレートを用いる。図 1 0 は複数のマイクロポスト 1 0 0 2 を備えるプレート 1 0 0 0 の部分概略平面図である。前記マイクロポストは液体反応物と気体反応物との間の相界面を分断させて反応帯を作り出す。使用するマイクロポストは様々な異なる寸法であってもよいが、これまでの試作及び経験から、所定の開示の実施形態に選択したポスト寸法は高さ及び直径が約 0 . 1 ミリメートル～少なくとも約 1 ミリメートル、典型的には約 0 . 2 ミリメートル～約 0 . 6 ミリメートル、所定の実施例では 0 . 3 ミリメートルであった。ポストの高さ及び直径は同一であってもよいが、これは必須では無い。ポストの形成に最適な方法として光化学エッチングを選択した。当該工程は等方性であり；したがって、所定の実施形態におけるポスト間の間隔はポスト高さのわずか 5 : 1 である。更に、圧力低下を考慮して中心間隔は 1 . 0 mm を選択した。プレート 1 0 0 0 にはポスト 1 0 0 2 をスタガード構成で配置した。当業者には、前記マイクロポスト 1 0 0 2 は寸法及び形状が略一様であってもよいことは自明であり、更にプレート 1 0 0 0 に配置されるマイクロポストは略一様に分散していてもよいことは自明である。あるいは、反応場は密度、寸法、又はその両方が勾配する列構造を規定するマイクロポストを備えていてもよい。例えば、反応場は一方端がより大きく疎

10

20

30

40

50

な支持構造を有し、反応場の反対端に向かって徐々に寸法が減少し、密度が増加していてもよい。更に、図10に示すマイクロポストは略円筒形であるが、使用するマイクロポストはその他の幾何学的形状を有していてもよく、例として、正方形マイクロポスト、矩形マイクロポスト、ピラミッド形マイクロポスト、涙滴形マイクロポスト、楕円形マイクロポスト、多角形マイクロポスト、又は上記形状の組合せ等が挙げられるが、これに限定されない。

#### 【0069】

図11はマイクロポスト1102を1個備えるマイクロポスト薄板1100の例の走査電子顕微鏡写真(SEM)画像である(縮尺目盛りは200 $\mu$ m)。本実施形態において、マイクロポスト1102は被覆マイクロポストであった。例えば所定の実施形態において、マイクロポスト1102を金属含浸アルミナゾル等の触媒物質により被覆した。所定の実施例は逆さ乾燥法によりアルミナゾル10重量%を2層被覆した。マイクロポスト1102の谷部/表面である底部はアルミナゾルで密に被覆され、壁部はより疎に被覆された。

10

#### 【0070】

所定の実施形態においては、マイクロポストはBHDの生成等、特定の反応を行うために選択される触媒物質で被覆する。当業者には、任意の反応を行うために適切な触媒であればいずれの触媒でも良いことは自明である。しかしながら、所定の開示の実施形態においては触媒として、植物油の水素化脱酸素(Hydrodeoxygenation: HDO)に特に有用であることが分かっているNi-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を選択した。本触媒を、薄板プレートの壁上に成膜されたアルミナ担体上に成膜する方法が、反応条件下で広い表面積及び良好な機械的強度が得られるため、成膜方法として好適であった。マイクロリアクタの製造において、触媒活性化の必須要件、製造方法における制限事項、及び分析的制限事項等の必須要件を考慮することにより、触媒のin situ成膜及びex situ成膜の両方を考慮した。最適な手法として触媒のEx situ成膜を選択した。

20

#### 【0071】

前記触媒プレートの開示の実施形態はマイクロポストを備えない略平面状であってもよい。あるいは、前記触媒プレートはマイクロポストを少なくとも1個、より典型的にはマイクロポストを複数備えていてもよい。マイクロポストは触媒成膜のための表面積を増大させ、効率的な熱移動及び物質移動、望ましい流体動態を提供する。後続の反応装置構体及び試験のため、大型のマイクロポスト薄板プレート(Micropost Lamina Plate: MPL)基質上へのアルミナゾル溶液を適切に被覆した。逆さ乾燥技術は、MPLポスト壁及び上部等、MPL基質の全体上へ被覆する際の均一性及び被覆率を向上させるために開発された。逆さ乾燥手法では、マイクロポストを上向き状態で乾燥し、焼成する第1の浸漬被覆工程を行い、次にプレートをポストを下向けた逆さの姿勢で乾燥し、焼成する第2の浸漬被覆工程を行う。第1の被覆工程においては被膜はポスト間の谷部においてより厚く、ポストの側部を上に向かうにつれてより薄くなり、ポスト側部が上部まで完全に被膜されない場合がある。第2の被覆工程においてMPLプレートを上下逆にして乾燥及び焼成することにより、ポスト側部及び上部が完全に被覆される。

30

#### 【0072】

図12は、逆さ乾燥法を用いて2層のアルミナゾル10重量%で被覆されたマイクロポスト列を備えるMPLの例を示すSEM画像である(縮尺目盛りは500 $\mu$ m)。図13は、被覆マイクロポスト列を備える二重被覆マイクロポスト薄板反応装置プレートの例のSEM斜視画像である。図12及び図13は、マイクロポストが複数の場合のアルミナゾル被覆の被覆状態を示すために複数のマイクロポストを示す。

40

#### 【0073】

図14は、複数のプレートを備えるマイクロリアクタの実施形態1400の分解図を示す。詳細には、図14は上側(クランプ)プレート1410及び下側(クランプ)プレート1412を備える実施形態を示す。上側プレート1410と下側プレート1412との間には2個のポストプレート1414、1416が配置される。実施形態1400は更に

50

、水素入力マニホールドプレート 1 4 1 8 を備える。マニホールドプレート 1 4 1 8 は各々が入力ライン 1 4 2 4、1 4 2 6 からの流体入力流を受ける管アダプタ 1 4 2 0、1 4 2 2 を備える。前記入力ライン 1 4 2 4、1 4 2 6 周囲に O リング等の密閉部材（図示せず）を配置してもよい。実施形態 1 4 0 0 は更に、生成物出力ライン 1 4 3 0 に流体的に結合される流体出力ポート 1 4 2 8 を備える。

#### 【0074】

所定の実施形態において、原料は 1 個の入力管を介して前記下側プレートを介して M P L に供給される。原料はマニホールドに流入し、そこで原料注入スロットへ流れる。特定の実施形態は、反応装置領域へ向かう流れ及び反応装置領域に沿った流れが略一様となるよう合計 1 9 個の原料注入スロットを備える。一部又は全ての前記原料注入スロット内にレーザ形成等により水素入力ノズルを形成する。前記水素入力ノズルは原料と混合するため水素泡の形成を促進する。水素入力ノズルの寸法は、気体対原料が任意のモル比と成るよう水素ガス流を制限するよう設定する。所定の開示の実施形態において、気体対原料の任意のモル比は 3 0 であり、一定の水素質量流を確実に送流することによりこれを保持した。前記水素入力ノズルの寸法は異なってもよいが、ノズル寸法が約 2  $\mu$ m ~ 約 5  $\mu$ m であれば当該目的に十分に有用であることが分かった。前記原料注入スロットの寸法は、水素ガス流入点における原料速度を上昇させることにより水素ガスをせん断し気泡形成を更に促進するよう設定された。図 1 4 に示す通り、水素ガスは、前記下側プレート 1 4 1 2 の下側に取付られるプレート（水素入力マニホールドプレート）1 4 1 8 が形成するチャンネルを介して注入ポートへ向けて流される。

#### 【0075】

所定の実施形態において、1 4 1 0、1 4 1 2 等のクランププレートは窒素ポート等の不活性ガス入口ポート及び出口ポートを備えていてもよい。窒素入力ポートを備えることにより複数の利点が得られる：（1）不活性ガスを用いて酸素、特に密閉された反応装置プレート外側且つクランププレート内に含有する酸素をシステムからパージすることができる；（2）水素流が余剰なシステムを駆動した後、水素モル比を減少させることにより任意の水素ガス雰囲気を得られる；（3）反応装置において流体の漏出があった場合に窒素が反応装置内に浸透しオイル、水素、及び / 又は B H D の生成物が漏出しないよう、システム動作中に反応装置プレートを窒素の微陽圧下に置くことができる。

#### 【0076】

図 1 5 ~ 図 1 7 は本発明によるマイクロリアクタの分解図を示す。

#### 【0077】

図 1 8 は B H D の生成に有用な特定の実施形態 1 8 0 0 の配管図を示す。実施形態 1 8 0 0 は、オイル供給ライン 1 8 0 4 を備えるオイル貯留部 1 8 0 2 を備える。ポンプ 1 8 0 6 は前記供給ライン 1 8 0 4 に流体的に結合される。前記オイル供給ライン 1 8 0 4 には逆止弁 1 8 0 8 が設けられる。オイル供給ライン 1 8 0 4 はフィルタ 1 8 1 0 を介して B H D マイクロリアクタ（反応装置）1 8 1 2 にオイルを供給する。ライン内圧力を測定するためオイル供給ライン 1 8 0 4 内に圧力弁を設けてもよい。必要に応じて、圧力逃し弁 1 8 1 6 を作動させてオイル供給ライン内を減圧してもよい。オイル供給ライン 1 8 0 4 に流入するオイルが余剰な場合に捕捉タンク（廃棄物補足部）1 8 2 0 に流れるよう、供給ライン 1 8 0 4 に第 2 の逃し弁 1 8 1 8 を設けてもよい。

#### 【0078】

システム 1 8 0 0 は更に、水素供給タンク 1 8 2 2 を備える。水素はタンク 1 8 2 2 から水素供給ライン 1 8 2 4 を介して遮断弁 1 8 2 6 へ流れる。水素供給ライン 1 8 2 4 は更に、水素供給ライン 1 8 2 4 内の流れ及び圧力を制御するフィードバックループを備える調整器 1 8 2 8 を備える。供給ライン 1 8 2 4 は更に、水素逆止弁 1 8 2 8 を備える。水素供給ライン 1 8 2 4 は次に前記反応装置 1 8 1 2 への水素流を窒素流に切替え可能な切替弁 1 8 3 0 に水素流を供給する。反応装置 1 8 1 2 に流入する前の水素流をろ過するために、供給ライン 1 8 2 4 にフィルタ 1 8 3 2 を設けてもよい。反応装置 1 8 1 2 へ入力する水素入力ライン周囲に O リング等を用いて密閉部材を設けてもよい。

## 【0079】

システム1800は更に、窒素供給タンク1834を備える。窒素はタンク1834から供給ライン1836を介して遮断弁（遮断器）1838へ流れる。供給ライン1836は更に、供給ライン1836内の流れ及び圧力を制御するフィードバックループを備える調整器1840を備える。供給ライン1836は更に、窒素逆止弁1842を備える。窒素供給ライン1836は次に反応装置1812への水素流を窒素流に切替え可能な切替弁1830に窒素流を供給する。

## 【0080】

反応装置1812は生成物流出流供給ライン1844を備える。生成物流出流供給ライン1844は手動圧力逃し弁（手動弁）1846を介して反応装置1812からBHD流を供給する。生成物流出流供給ライン1844は更に、ライン内圧力を測定するための圧力計1848を備える。背圧調整器1850は生成物流出流供給ライン1844内の圧力を制御する。生成物流出流供給ライン1844は次に切替弁1852を介して反応装置1812からの生成物を供給する。切替弁1852を駆動することにより、供給ライン1844が任意の生成物を生成物回収タンク1854又は廃棄物捕捉タンク1820に供給するよう構成してもよい。両タンク1820、1854は通気口ライン1856を介して通気してもよい。

## 【0081】

所定の特定の実施形態において、本願によるBHD生成のためのマイクロリアクタは以下の要素を備える：マイクロポストの直径は300ミクロンであり、中心間距離が1000ミクロンである；水素注入ポートは直径が少なくとも2ミクロン、より好ましくは10ミクロンであり、「オイル入力注入スロット」の中央に設けられる；反応装置は、>1mm等の貫入深さが深い重ね接合部を用いてレーザ溶接され及び密閉された；動作条件は450°C及び500psi（3.45MPa）であった；所定の実施形態において密閉溶接部深さは900ミクロン～1250ミクロンであったが、これは溶接レーザの動力を変更し、各溶接接合部のせん断強度582MPa及び604MPaを実現することにより得られる（=せん断特性と引張特性との間の公知な比率0.75を基準とした引張強度776MPa及び805MPa）；マイクロポスト薄板プレートを備えるクランププレート間を適切に密閉するために高温圧縮可能な黒鉛を使用した。

## 【0082】

本マイクロリアクタの開示の実施形態は、生成物出力を増大するシステム等に結合してもよい。更に、少なくとも1個の反応装置を、マイクロリアクタ又はマイクロリアクタシステム機能を制御するコンピュータシステムに動作可能に結合してもよい。

## 【0083】

図19は、マイクロリアクタに供給される酸としてオレイン酸を用いた場合の、本願によるマイクロリアクタにおける予測定常状態における反応装置性能を示す。オレイン酸5重量%の水素化処理に対する反応装置性能条件は $T = 325^{\circ}\text{C}$ 、 $P = 500\text{psi}$ 、触媒充填 = 5重量%、及び水素/オイル比 = 139であった。図19は様々な物質の生成を示すが、特にC18炭化水素の相対量は0.6より大きい。

## 【0084】

## 3. 操作方法

図18は本発明の一実施例の配管図を示し、本発明によるマイクロリアクタの操作方法を説明する際に基本となるものである。本考察は詳細にはBHDの生成に関する。しかしながら、当業者には異なる原料及び/又は異なる触媒を選択することにより、開示のマイクロリアクタの実施形態を用いてその他生成物を生成可能であることは自明である。

## 【0085】

## A. BHD原料

BHDを生成するための出発物質としては、水素化又は水素化脱酸素により任意の生成物を生成する物質であれば、いずれの物質を本発明の実施に使用してもよい。BHDは典型的には脂肪酸等のオイル又は油脂から生成され、当該オイル又は油脂はエステル交換さ

10

20

30

40

50

れていてもよい。化学的に、バイオディーゼルは典型的には脂肪酸、又はメチル（又はエチル）エステル等のエステルを備える。本明細書での使用において、「脂肪酸」という用語は飽和又は不飽和の、少なくとも4個の炭素原子、より典型的には6個の炭素原子、更により典型的には8個の炭素原子、更により典型的には12個の炭素原子の長さを有する脂肪族末端を有するカルボン酸を指す。本発明の所定の実施形態は約12個～少なくとも約22個の炭素原子を有する脂肪酸を用いたが、その結果、一般的に17個又は18個の炭素原子を有するBHDが生成された。最も自然発生的な脂肪酸は、生合成経路が炭素原子を2個有するアセテートを用いるため、偶数個の炭素原子を有する。飽和脂肪酸は鎖に沿って二重結合又はその他官能基を含まない。不飽和脂肪酸は飽和脂肪酸と同様の形状を有するが、鎖に沿って少なくとも1個のアルケン官能基を有する点異なる。本明細書での使用において、「多価不飽和脂肪酸」又は「PUFA (Polyunsaturated fatty acid)」という用語は少なくとも2個のアルケン基（炭素-炭素二重結合）を備える脂肪酸を指す。

10

20

30

40

50

#### 【0086】

脂肪酸はグリセリド由来であってもよい。「モノアシルグリセリド」はグリセロールが脂肪酸1個によりエステル化されたグリセリドである。「ジアシルグリセリド」は同一又は異なってもよい2個の脂肪酸によりエステル化されたグリセロールである。「トリアシルグリセリド」はグリセロールが同一（トリオレイン (tri-olein) 等）又は異なってもよい3個の脂肪酸によりエステル化されたグリセリドである。最も単純なトリグリセリドは3個の脂肪酸が同一のものである。グリセリドの命名法はステアリン酸由来のステアリン；パルミチン酸由来のパルミチン等、構成脂肪酸を表していてもよい。

#### 【0087】

バイオディーゼルの原料として適切なものは、例えば動物油及び植物油等、多数ある。オイルの具体例としてはヒマシ油、ヤシ油、大豆油、菜種油、ジャトロファ油、マウ油、からし油、亜麻油、ひまわり油、亜麻仁油、オリーブ油、パーム油、ピーナツ油、アザミ油、大麻油、グンバイナズナ油、クロヨナ油等が挙げられる。マイクロリアクタ原料内の脂肪酸組成物は使用される原物質の特定の脂肪酸組成物により決定される。これら原物質から生成可能な脂肪酸の例としては、ラウロレイン酸、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、ペトロセライジン酸、オレイン酸、エライジン酸、リシノール酸、リノール酸、リノールエライジン酸、リノレン酸、ガドレイン酸、アラキドン酸及びエルカ酸又はエステル等、飽和化合物及び不飽和化合物が挙げられる。上記酸のメチル及び/又はエチルエステル等、エステル混合物も適当である。例えば、ピーナツ油は重量平均して（脂肪酸を基準として）：オレイン酸54%、リノール酸24%、リノレン酸1%、アラキドン酸1%、パルミチン酸10%及びステアリン酸4%を含有する。亜麻仁油は典型的には：パルミチン酸5%、ステアリン酸4%、オレイン酸22%、リノール酸17%及びリノレン酸52%を含有する。オリーブ油は主としてオレイン酸を含有する。パーム油は：ミリスチン酸2%、パルミチン酸42%、ステアリン酸5%、オレイン酸41%、及びリノール酸10%を含有する。菜種油は典型的には：エルカ酸48%、オレイン酸15%、リノール酸14%、リノレン酸8%、エイコセン酸5%、パルミチン酸3%、ヘキサデセン酸2%及びドコサジエン酸1%を含有する。新しい植物からの菜種油は不飽和酸度がより高く：エルカ酸、オレイン酸0.5%、リノール酸63%、リノレン酸20%、エイコセン酸9%、パルミチン酸1%、ヘキサデセン酸4%、及びドコサジエン酸2%を含有する。ヒマシ油の80～85重量%はリシノール酸のグリセリドである。ヒマシ油は：オレイン酸グリセリド7%、リノール酸グリセリド3%及びパルミチン酸及びステアリン酸グリセリド約2%を含有する。大豆油は総脂肪酸を基準として重量で多価不飽和酸、より詳細にはリノール酸及びリノレン酸を55～65%含有する。ひまわり油は：ミリスチン酸1%、パルミチン酸3～10%、オレイン酸14～65%及びリノール酸20～75%を含有する。

#### 【0088】

所定の実施例において、出発物質はオレイン及びパームステアリン等のトリグリセリド

であった。生成された生成物は炭化水素、典型的には芳香族化合物及び硫黄では非常に低いセタン価が高い直鎖炭化水素であり、酸素を含有しない。本開示により生成される生成物はその他燃料と混合して燃料組成物を形成してもよい。

#### 【0089】

マイクロリアクタに供給される出発物質はそのまま、又は脂肪族炭化水素等その他物質との混合物であってもよい。所定の実施形態において、マイクロリアクタに送られた出発物質はドデカン等の炭化水素に出発物質を0より大きい重量パーセント～少なくとも50重量パーセント、典型的には約5重量パーセント～約50重量パーセント含有する混合物であって、所定の実施例においてはドデカンに出発物質を5、25及び50重量パーセント含有する混合物を用いた。

10

#### 【0090】

出発物質はポンプを用いて、更に任意で望ましくない粒子状物質を除去するインラインフィルタを介して反応装置に供給してもよい。出発物質は任意の圧力で反応装置に供給してもよく、典型的には大気圧より大きい圧力であって、例えば20psigより大きく少なくとも1000psigまで、例えば約100psig～少なくとも約700psig、より典型的には200psig～600psig、更により典型的には400psig～500psigである。所定の開示の実施例は500psigで動作させた。

#### 【0091】

##### B．触媒

本発明のマイクロリアクタは典型的には触媒を備える。前記触媒は反応装置領域内に配置されるマイクロポスト上に成膜してもよい。本発明を実施するため、出発物質からBHDを生成可能であればいずれの触媒を用いてもよい。プラチナ、パラジウム、ロジウム、及びルテニウムは活性度の高い触媒を形成する。非貴金属触媒、特にニッケル（ラネーニッケル及び漆原ニッケル等）を基礎とした触媒が安価な代替物として開発されてきたが、これらは反応が遅く、又はより高温を必要とする場合が多い。

20

#### 【0092】

所定の実施例において、酸化物状態のアルミナ担体上に成膜されたNi-Mo触媒を用いた(Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。前記触媒は、H<sub>2</sub>S又はDMDS等の水素ガス又は硫化物質を用いて中性状態/硫化物に還元した。Ni-Mo触媒等の所定の触媒は使用前に活性化する場合がある。水素触媒を活性化するため、成膜及び還元後に反応装置温度を例えば約300°C等、十分な活性化温度まで付加的に上昇させた。その後、システムを典型的には窒素である不活性ガスにより数分～少なくとも30分間パージした。圧力は任意の動作終了圧力である200psig～少なくとも500psigまで付加的に上昇させた。

30

#### 【0093】

触媒は様々な異なる相対量で使用してもよい。BHDを生成するため、例えばNi-Mo触媒を参照して、例えば5重量%、10重量%、15重量%、又は20重量%等、0より大きい重量%～少なくとも約20重量%までの範囲の触媒量を出発原料物質の水素化/水素化脱酸素に用いてもよい。

#### 【0094】

40

##### C．水素の導入

BHDを生成するため、出発物質は適切な触媒の存在下で反応装置に水素を導入することにより水素化/水素化脱酸素される。図18に示す通り、外部水素源は調整器、逆止弁及び任意でインラインフィルタを介して反応装置に流体的に結合してもよい。水素は水素リッチ雰囲気を得るためにパージした後に反応装置に導入してもよい。所定の実施例においては、窒素ガスを用いてパージを実行し、その後水素を導入することにより例えば60%水素雰囲気、70%水素雰囲気、80%水素雰囲気、90%雰囲気、又はそれより大きい水素雰囲気等、50%より大きい水素から実質的に100%の水素までの余剰な水素を含有する水素リッチ雰囲気を得た。実施例は水素約90重量%及び窒素約10重量%を含有する水素リッチ還元雰囲気を使用した。

50

## 【0095】

当業者には自明のとおり、出発物質に対して導入される水素ガスの量も異なってもよい。例えば、水素対出発物質の相対量はモル比略1：1であってもよいが、典型的には例えばモル比1：1より大きく少なくとも約50：1まで、より典型的にはモル比10：1から40：1まで、更により典型的にはモル比約20：1～約30：1までの余剰なモル量の水素が用いられる。一般的に、原料を完全に生成物に変換するための水素対オイルの化学量論モル比は約32～36であって、使用される水素が余剰している場合は約36より大きいモル比となる。

## 【0096】

## D．動作温度

触媒の水素化／水素化脱酸素は略室温で実行してもよい。しかしながら、BHDの生成はより高温下で行った方がより好都合である。したがって動作温度は約25℃～少なくとも400℃まで、より典型的には100℃より大きい温度～少なくとも約350℃、更により典型的には200℃～350℃の範囲であってもよい。所定の実施例においては約275℃～325℃の間の温度を用いた。

## 【0097】

## E．動作圧力

触媒の水素化／水素化脱酸素は略大気圧で実行してもよい。しかしながら、BHDの生成は大気圧より大きい圧力下で行った方がより好都合である。したがって動作圧力は約1 atm (0 psig; 0.1 MPa)～少なくとも42 atm (602.5 psig; 4.26 MPa)まで、典型的には約5 atm (58.8 psig; .5 MPa)～35 atm (500; 3.5 MPa) psig、より典型的には約14.6 atm (200 psig; 1.48 MPa)～35 atm (500 psig; 3.5 MPa)の範囲であってもよい。

## 【0098】

## F．反応時間（反応装置滞留時間）

出発物質及び水素を反応装置に導入した後の反応時間（反応装置滞留時間）はBHD等の任意の生成物を生成するための出発物質の略完全な水素化／水素化脱酸素を可能とするものである。反応時間は温度、圧力、触媒の種類及び相対量等、複数の要素からなる関数である。したがって当業者には、反応時間は異なってもよく、任意の結果を得るため変更してもよいことは自明である。単に例として、反応時間は約1秒～300秒まで、典型的には50～250秒、より典型的には100～200秒である。所定の実施例においては約125秒～180秒の反応時間を用いた。

## 【0099】

## 4．実施例

実施例の所定の特徴を示すため以下に例示する。当業者には本発明は以下の実施例が例示する特定の特徴に制限されないことは自明である。

## 【0100】

## 実施例1

本実施例は触媒を形成し、マイクロポスト薄板(MPL)上のマイクロポスト上に触媒を成膜する工程を説明する。マイクロポスト薄板を準備し、その後アルコノックス(登録商標)溶液1重量%を満たした超音波処理槽に浸漬して1時間超音波処理した後、蒸留水及びエタノールで洗浄することにより洗浄した。洗浄したMPLを80℃に保持した炉の中で2時間乾燥させた。洗浄及び乾燥させたMPLを1040℃に保持した真空炉内で20分間焼なまし、その後気温まで冷却した。本方法でMPLを焼なますことにより、マイクロポストを形成するためにプレートを光化学的に機械加工する際に発生する場合があるプレート歪みを効果的に防止できる。

## 【0101】

アルミナイソプロポキシド10重量%を水に溶解し、酢酸で解膠し、還流冷却器で約80℃で48時間加熱した。前記溶液を室温まで冷却し、エタノール及びP123界面活

10

20

30

40

50

性剤を添加した後、室温で15時間混合した。混合後、混合物を50℃まで加熱しエタノールを蒸発させた。溶液の最終質量をアルミナ含有量が約10重量%となるよう計量した。

#### 【0102】

処理済MPLプレート(6インチ(約15cm)×8インチ(約20cm))に逆さ乾燥技術により触媒を被覆する。前記MPLプレートは、アルミナ溶液約250ミリリットルを入れた浅槽に水平に浸漬し、引上げ、溶液が基質から完全に流れきるまで垂直方向に向けて保持して第1の被覆を行う。前記プレートを水平方向となるよう回転させて120℃で12時間乾燥させた後、500℃で5時間か焼して前記第1の被覆工程を完了した。次に、前記被覆したMPL基質をアルミナ溶液約250ミリリットルを入れた浅槽に水平に浸漬し、引上げ、溶液が基質から完全に流れきるまで垂直方向に向けて保持した。前記2度被覆したプレートをマイクロポストが下向きの水平姿勢に回転し、120℃で12時間乾燥した後、500℃で5時間か焼して第2の被覆工程を完了した。1度被覆したMPLプレート(図21)及び逆さ乾燥により2度被覆したMPLプレート(図22)の被覆濃度分析結果を示す。

10

#### 【0103】

次に、アルミナ溶液で被覆したMPLプレートを活性金属溶液を約250ミリリットル入れた浅槽に室温で30分間浸漬することにより、プレートに活性金属を含浸させた。浅槽は定期的に攪拌した。30分後、前記MPLプレートを引上げて垂直方向に保持し、脱イオン水で洗浄した。次に、前記金属含浸プレートを120℃で12時間乾燥させて、500℃で4時間か焼した。エネルギー分散型X線分光法を用いてMPLプレートを分析し、当該MPLプレートにアルミナが被覆され、モリブデン及びニッケル等の活性金属が含浸されたことが確認された。

20

#### 【0104】

##### 実施例2

本実施例は、本発明によるマイクロリアクタの一実施形態を用いて、ドデカンにパームオレインを5重量%含有する原料をアルカンに変換する処理に関する。触媒(Mo目標10重量%)をマイクロポストプレートに被覆し、その後触媒プレートを外部筐体内に配置し、反応装置を溶接した。次に、前記溶接した反応装置を外部圧力クランプ筐体内に配置し、窒素を用いて密閉性を試験した。その後、前記触媒を水素及び以下に記載する活性化条件により活性化した。次に、以下の表1に記載の条件を用いて実験を行った。

30



【表 1】

供給量(ドデカン内重量%)	H <sub>2</sub> /オイル流量比 (Nml/ml)	温度 (°C)	圧力 (psig)	滞留時間 (秒)
パームオレイン5重量%	406	325	500	180
パームオレイン25重量%	406	325	500	180
パームオレイン50重量%	406	325	500	180

10

20

30

40

## 【0105】

A. 触媒活性化 - 触媒作成工程によりNi-Mo触媒を酸化物状態でアルミナ担体上に成膜した。前記触媒を、水素化処理反応が起こる前に中性状態/硫化物構造に還元した。触媒の還元には水素ガス又は硫化物質(H<sub>2</sub>S又はDMDS)を用いた。水素ガス活性化を用いて最初の反応装置試験を行い、次の活性化を硫黄1.5重量%含有DMDSとドデカンの混合物により行った。第1のBHD試験に用いた活性化温度プログラムにより触媒温度を1時間以上かけて300°Cまで付加的に上昇させた。前記システムは最初に窒素により室温で30分間パージし、圧力を500psigまで上昇させた。水素ガスをゆっくり前記システム内に導入して容量90%の水素及び容量10%の窒素を得た。前記システムを上記条件に10分間保持した。その後、前記システムを10°C/分で120°C

50

まで加熱した。

#### 【0106】

B．結果 - 前記反応装置の性能をパームオレイン植物油及びそのモデル中間体脂肪酸を用いた実験に基づき分析した。本発明による反応装置はパームオレイン5重量%含有ドデカンの水素化処理することにより、従来の反応装置に比べて優れた性能を実現した。詳細には、全グリセリド分子をわずか3分未満で主にn-アルカン炭化水素に100%変換できた。

#### 【0107】

オレイン酸はモデル脂肪酸中間体として、そのアルカンへの異なる温度(275°C~325°C)、異なる圧力(200psig~500psig)及び異なる液体滞留時間(125~180秒)での変換を分析するために使用した。反応変数を評価するため、要因実験を3<sup>3</sup>に設定した。温度が最も重要なパラメータであり、その次が圧力、液体滞留時間であることが分かった。温度が325°C、圧力が500psig、反応装置滞留時間が180秒の場合に、求めるn-アルカン生成物の水素化脱酸素おける条件が最適となった。

#### 【0108】

更に、圧力が500psig、異なる温度、及び異なる液体滞留時間で動作する本発明による反応装置において、オレイン酸を水素化処理する場合の5重量%、10重量%及び20重量%での触媒充填の効果を分析した。5重量%の場合、分散度は低いものの、そのNi/Mo比はオレイン酸を炭化水素に良好に変換することが分かった。10重量%充填の場合、金属分散及びNi/Mo比が倍増した。オレイン酸の変換もほぼ100%に倍増し、生成物は主にn-アルカンであった。しかしながら20重量%充填の場合、触媒分散が悪く表面積が少ないため変換率が減少した。

#### 【0109】

##### 実施例3

本発明によるマイクロリアクタを用い、パーム油を水素流量810ml/分で水素化した。パームオレイン5重量%及びドデカン95重量%を含有するオイル組成物を2.2ml/分の流量で反応装置に導入した。反応は315°C及び500psigで実行した。その後、生成物を30分、45分及び60分間隔で回収し、ガスクロマトグラフで分析した。図23に示す通り、45分でパーム油を線状炭化水素に略完全に変換できた。生成物分散は、そのわずか一部が酸化中間体を含有する主にC15~C18線状アルカン(91.5重量%)であった。パームオレインは主にC16及びC18炭化水素を含有し、脱カルボニル及び脱炭酸によりnC17及びnC15炭化水素が生成される。図25は油ヤシから生成したC16/C15及びC18/C17炭化水素の相対的な重量比を示す。

#### 【0110】

##### 実施例4

水素/オイルモル比95、500psig及び325°Cを用いて、本発明による開放MPL反応装置を用いてパーム油を水素化し、水素化バイオディーゼルを生成した。本実施例において、前記MPL反応装置は反応装置プレート(上側触媒プレート及び下側触媒プレート等)が互いに溶接されていないため「開放」であった。したがって、例えば図1及び図2の触媒プレート118、120、プレート218、220をそれぞれ参照して示す通り、水素化試験後に上部触媒プレート及び下側触媒プレートを分離する等、前記MPL反応装置を開放して構成部材を分離することが可能である。更に、MPL開放反応装置を用いることにより、水素化試験後に当該構成部材を検査し、必要に応じて置換することが可能となる。動作圧力の減少を略防止するため、下側クランププレートに形成した内部溝内に可撓性に優れた黒鉛による密閉部材を設けた。約3:7のNi:Mo比を用いて、懸濁液によりNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を生成した。触媒プレートをプライマとしてアルミナ被覆し、その後NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>懸濁液で被覆した。水素及びジメチルジスルフィド(DMDS)1.5%含有ドデカンで触媒を活性化し、水素化バイオディーゼルの生成工程を実行した。触媒を3時間活性化した後、パーム油原料を反応装置に導入し水素化

バイオディーゼルを生成した。その後、7時間の通入時間（TOS）に渡って生成物を1時間毎に回収した。以下の表2は、酸化中間体と共に、パーム油の99%が線状炭化水素に変換されたことを示すデータを示す。

【表2】

通入時間 (時間)	1	2	3	4	5	6	7
トリグリセリド変換	75.2	96.62	99.56	96.96	97.88	96.34	85.8
選択性							
総C15-C18	71.02	61.01	74.37	71.69	70.94	67.91	66.05
n-C15	7.52	4.3	7.13	6.92	7.14	6.24	1.99
n-C16	28.35	23.75	25.37	24.18	21.24	30.17	26.99
n-C17	9.8	8.11	10.49	10.81	13.6	8.42	9.15
n-C18	25.36	24.85	31.38	29.78	28.96	23.08	27.92
(C15+C17) / (C16+C18)	0.32	0.26	0.31	0.33	0.41	0.28	0.2
中間物	28.98	35.64	25.05	27.52	27.28	32.09	33.95
ヘキサデカノール	2.64	1.99	1	1.15	2.31	5.79	7.29
パルミチン酸	18.16	14.5	10.65	9.1	1.62	22.56	26.66
オクタデカノール	0	0	0	0	0	0	0
オレイン酸	0	0	0	0	0	0	0
ステアリン酸	0	0	0	0	0	0	0
モノグリセリド	0	0	0	0	0	0	0
ジグリセリド	0	5.49	2	6.28	5.59	3.73	0
中間物	8.18	13.66	11.4	10.98	17.76	0	0
軽質炭化水素 (C14)	0	3.34	0.58	0.79	1.77	0	0
合計	100	100	100	100	100	100	100

10

20

30

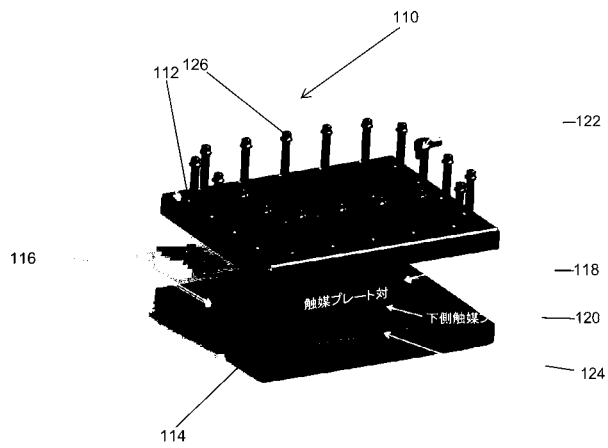
40

50

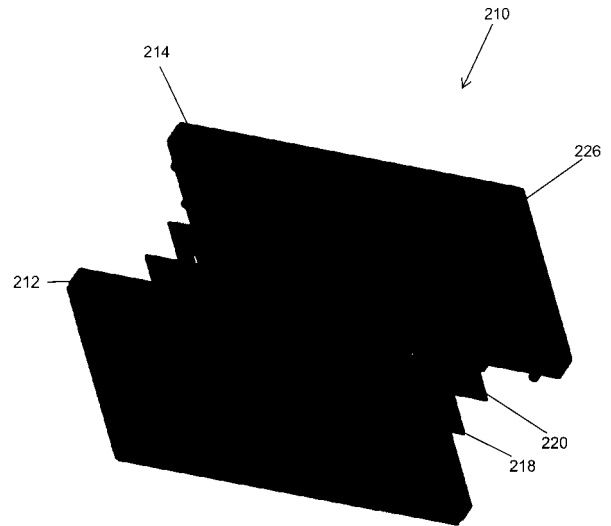
【0111】

本発明の原理を適用可能な多数の可能な実施形態に鑑み、記載の実施形態は本発明の単に好ましい例であり、本発明の範囲を限定するものではないものとする。むしろ、本発明の範囲は以下の請求項により定義される。したがって、当該請求項の範囲及び精神に属するものは全て本発明であるものとする。

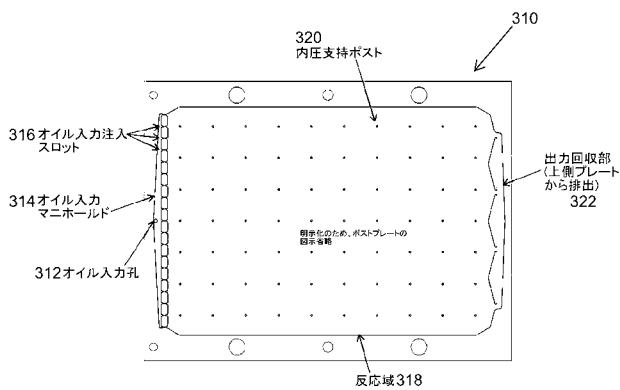
【図 1】



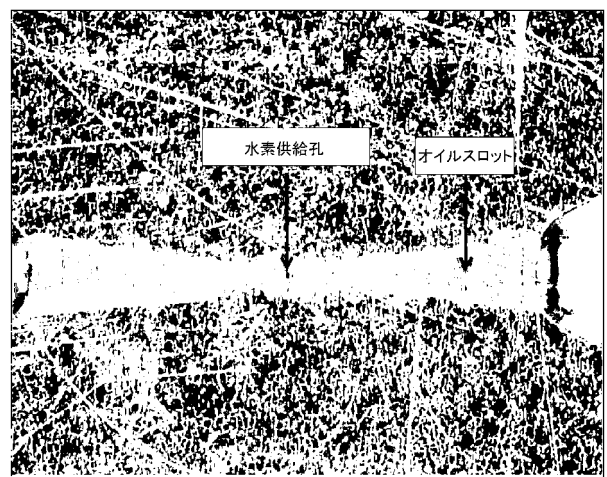
【図 2】



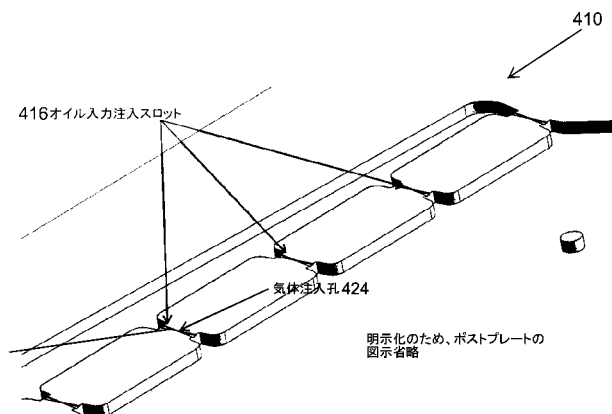
【図 3】



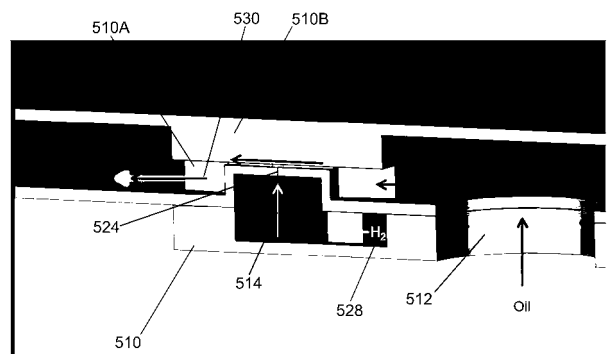
【図 4 A】



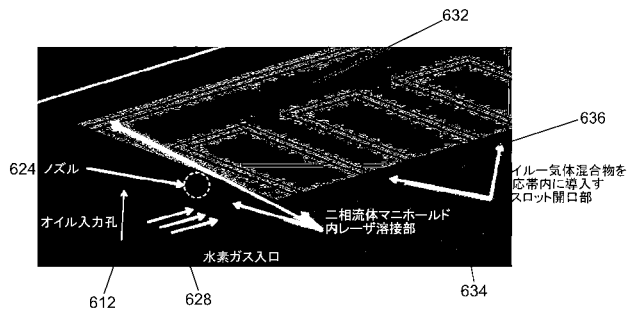
【図 4】



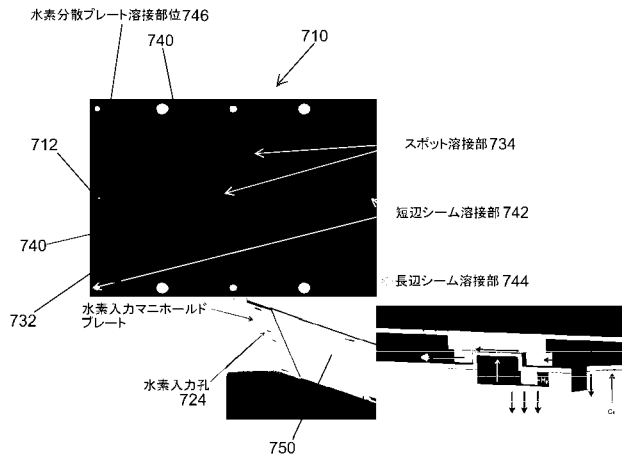
【図 5】



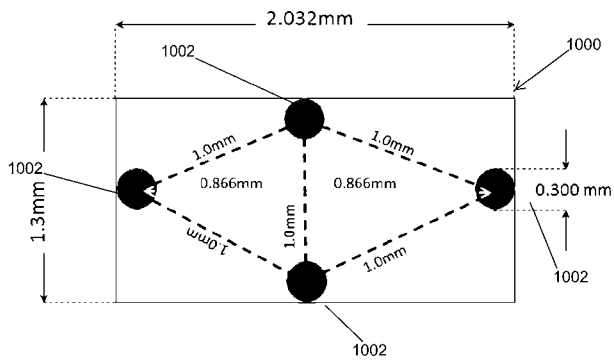
【図 6】



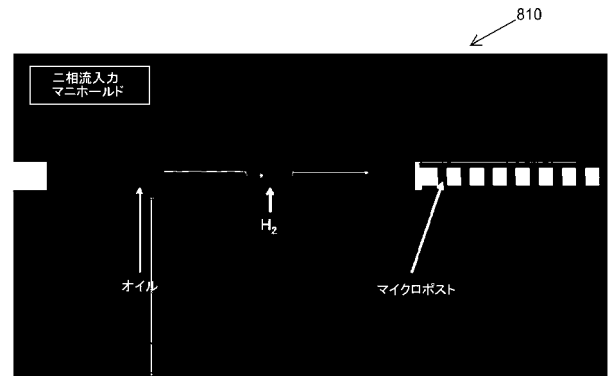
【図 7】



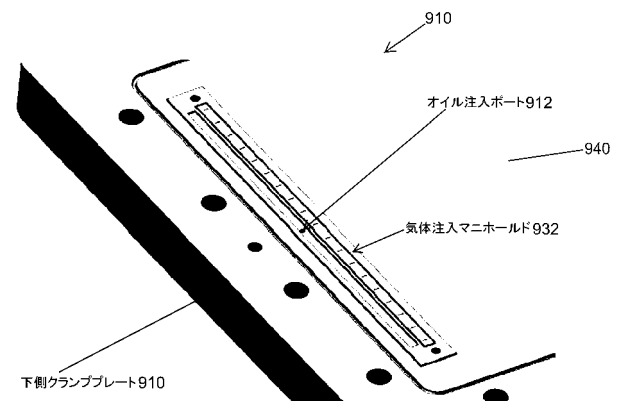
【図 10】



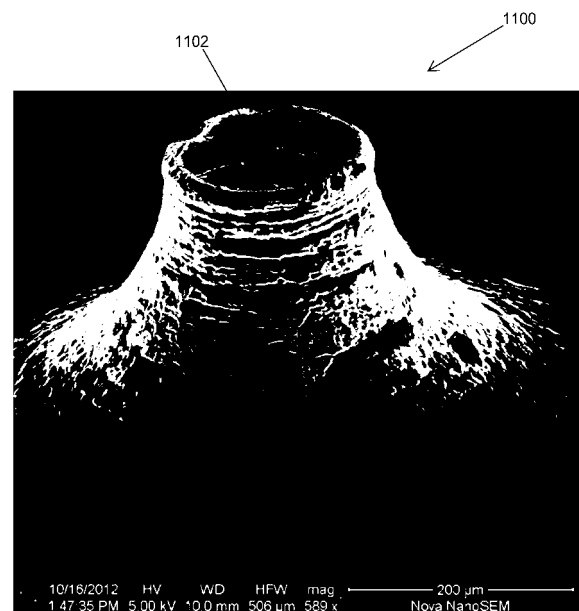
【図 8】



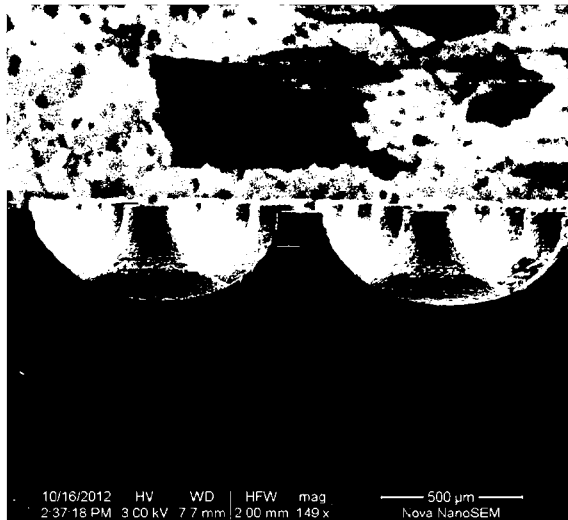
【図 9】



【図 11】



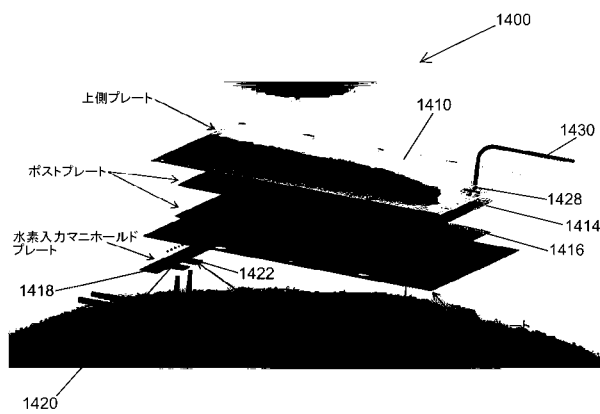
【図 1 2】



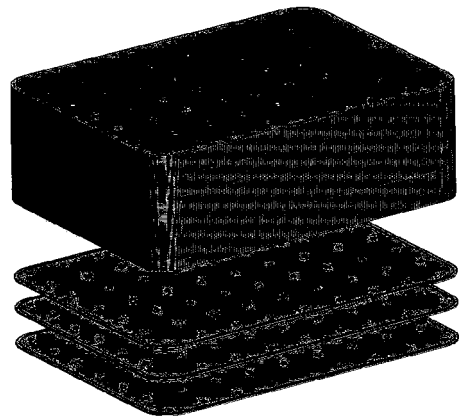
【図 1 3】



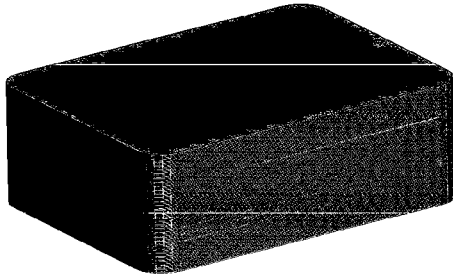
【図 1 4】



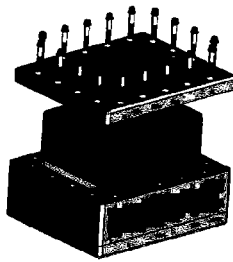
【図 1 5】



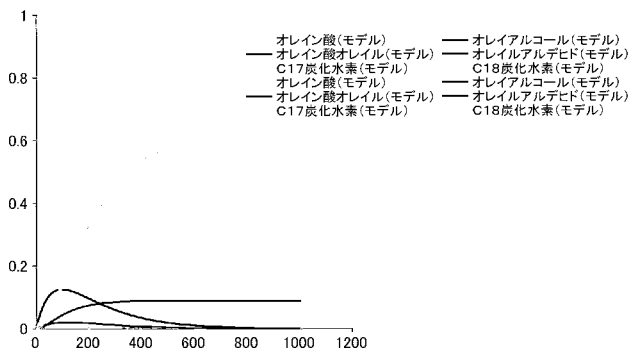
【図16】



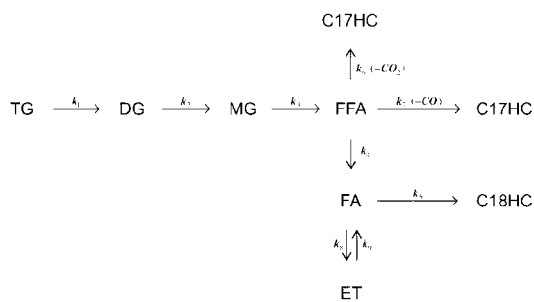
【図17】



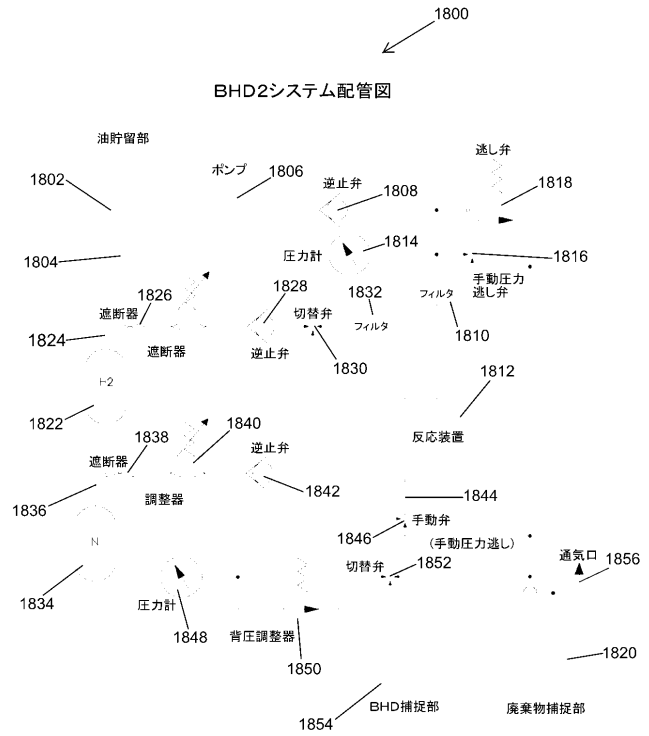
【図19】



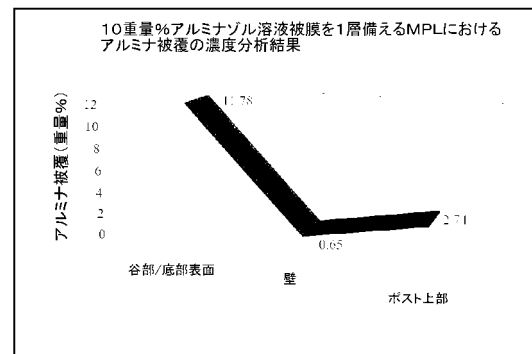
【図20】



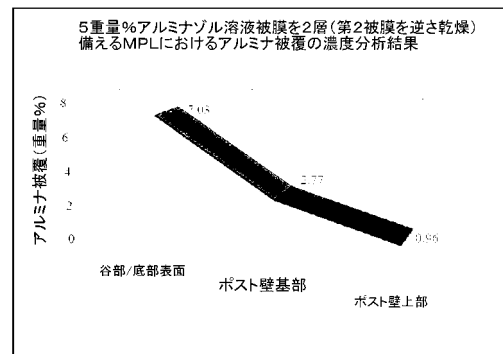
【図18】



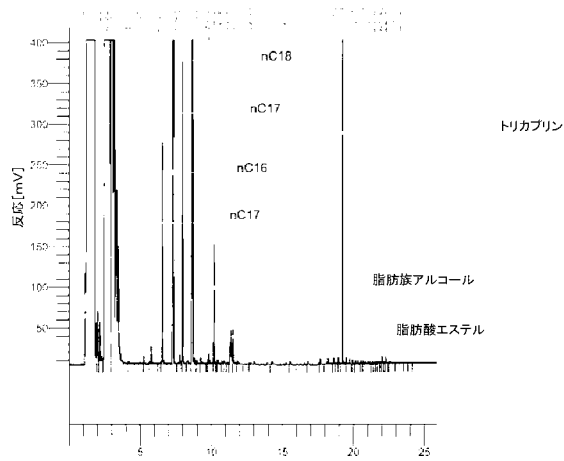
【図21】



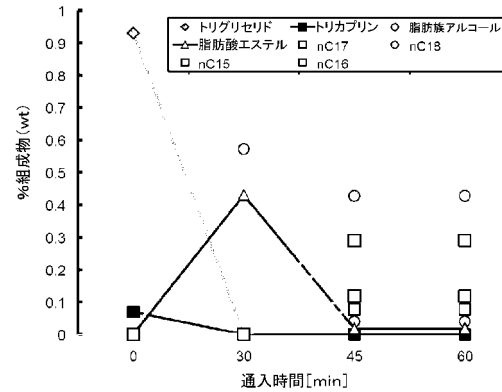
【図22】



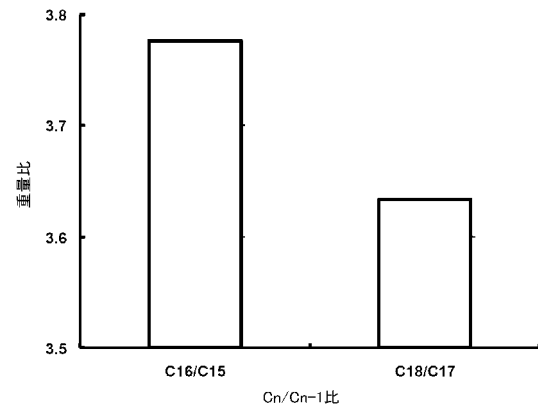
【図 2 3】



【図 2 4】



【図 2 5】



## 【手続補正書】

【提出日】平成30年11月14日(2018.11.14)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

マイクロリアクタであって：

下側クランププレートと；

上側クランププレートと；

前記下側クランププレートと前記上側クランププレートとの間に配置され、前記下側クランププレート及び前記上側クランププレートに動作的に動作可能に係合する触媒プレートであって、前記触媒プレートに設けられて適切な原料からの水素化バイオディーゼル(Biohydrogenated Diesel:BHD)の生成を触媒する触媒を備える前記触媒プレートと；

ミキサープレート構体と、を備え、

前記下側クランププレート、前記上側クランププレート及び前記触媒プレートのうち少なくとも1つが、原料流を受ける原料入口ポートと、原料と混合するための水素流を受ける水素入力ポートと、前記マイクロリアクタが生成したBHD流を受ける排出ポートとを備え、

前記触媒プレートは、反応帯を形成するために液体反応物と気体反応物との間の相界面を分断させる寸法、形状及び配置を有する複数のマイクロポストを備える、マイクロリアクタ。



**【請求項 2】**

前記下側クランププレートは流体入力ポートを備え、前記上側クランププレートは生成物排出ポートを備える、請求項 1 に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 3】**

前記下側クランププレート、前記上側クランププレート、及び / 又は前記触媒プレートは鋼からなる、請求項 1 又は請求項 2 に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 4】**

前記鋼は 3 1 6 ステンレス鋼であり、前記下側クランププレート、前記上側クランププレート、及び / 又は前記触媒プレートは約 0 . 3 mm ~ 約 1 . 0 mm の厚さを有する、請求項 3 に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 5】**

前記下側クランププレート、前記上側クランププレート、及び / 又は前記触媒プレートは約 1 5 ミリメートル ~ 約 3 0 ミリメートルの厚さを有する請求項 4 に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 6】**

少なくとも 1 個の流体密閉部材を更に備える、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 7】**

前記下側クランププレートと、前記上側クランププレートと、前記触媒プレートとを固定連結してマイクロリアクタ構体を形成する複数のクランプ締着部材、複数のレーザ溶接部、又はその両方を更に備える、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 8】**

前記触媒プレートは前記反応装置に流入する流体原料を前記触媒に露出させる反応域を規定する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 9】**

前記原料入力ポートからの原料流を受ける原料入力マニホールドを備える、請求項 1 ~ 8 に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 10】**

原料注入スロットを少なくとも 1 個備え、原料が前記原料注入スロットを介して前記原料入力マニホールドから前記マイクロリアクタが規定する反応域まで流れることにより原料が前記触媒に結合する、請求項 9 に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 11】**

更に、前記原料と混合するための水素流を受ける水素入力ポートを少なくとも 1 個備える、請求項 10 に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 12】**

原料を水素と混合するため、前記少なくとも 1 個の原料注入スロットは前記少なくとも 1 個の水素入力ポートと流体的に結合される、請求項 11 に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 13】**

前記反応域は複数の内部支持ポストを備える、請求項 10 に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 14】**

前記反応域は約 1 0 0 ミリメートル ~ 約 3 0 0 ミリメートルの長さ寸法及び幅寸法を有する、請求項 10 に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 15】**

前記原料注入スロットは、流入水素を気泡にせん断するよう流量を増大させるため、前記水素入力ポートに隣接するベンチュリ制限を備える、請求項 12 に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 16】**

水素を前記原料に流して二相の原料 - 水素混合物を形成し、前記反応域に分散させる水素分散プレートを備える、請求項 11、12 及び 15 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 17】**

前記マイクロポストは高さ及び直径が約 0.1 ミリメートル～約 1 ミリメートルである、請求項 1 に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 18】**

前記マイクロポストは直径が 0.3 mm、高さが 0.3 mm である、請求項 17 に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 19】**

前記マイクロポストは寸法及び形状が略一様である、請求項 1～18 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 20】**

前記マイクロポストは略円筒形、正方形、矩形、ピラミッド形、涙滴形、楕円形、多角形、又はこれら形状の組合せである、請求項 1～19 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 21】**

隣接するマイクロポスト間の中心間距離はポスト高さの 5:1 以下である、請求項 1～20 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 22】**

隣接するマイクロポストは中心間距離が 1.0 ミリメートルである、請求項 1～21 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 23】**

複数のマイクロポストがスタガード構成に配置されたプレートを備える、請求項 1～22 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 24】**

複数のマイクロポストが略一様に分散するように配置されたプレートを備える、請求項 1～22 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 25】**

前記装置の一方端から別の端部に向かって、単位面積当たりポスト数の密度が勾配、寸法が勾配、又は密度及び寸法の両方が勾配している列構造を規定する複数のマイクロポストを備えるプレートを少なくとも 1 個備える、請求項 1～22 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 26】**

触媒が被覆されたマイクロポストを少なくとも 1 個備える、請求項 1～25 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 27】**

第 1 の触媒被覆密度を有する部位及び第 2 の触媒被覆密度を有する部位を形成するように触媒が被覆される複数のマイクロポストを備える、請求項 1～26 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 28】**

前記触媒はアルミナ基質上に設けられる Ni-Mo である、請求項 26 又は 27 に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 29】**

外部原料ラインを前記マイクロリアクタに流体的に結合、水素入力ラインを前記反応装置に流体的に結合、又はその両方を行う入口管アダプタを備える、請求項 1～28 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 30】**

不活性ガス流を受ける不活性ガス入口ポート及び不活性ガス出口ポートを更に備える、請求項 1～29 のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

**【請求項 31】**

請求項 1～30 のいずれか 1 項に記載のマイクロリアクタを少なくとも 1 個備える、システム。

**【請求項 3 2】**

前記少なくとも 1 個のマイクロリアクタの入口に流体的に結合される原料源及び水素源と、前記少なくとも 1 個のマイクロリアクタの前記生成物出口ポートに流体的に結合される生成物ラインとを更に備える、請求項 3 1 に記載のシステム。

**【請求項 3 3】**

原料ポンプ、圧力計、インライン原料フィルタ、又はそれらの組合せを備える、請求項 3 1 又は 3 2 に記載のシステム。

**【請求項 3 4】**

水素圧力調整器、水素圧力計、インライン水素フィルタ、又はそれらの組合せを備える、請求項 3 1 ~ 3 3 のいずれか一項に記載のシステム。

**【請求項 3 5】**

前記少なくとも 1 個のマイクロリアクタに流体的に結合される不活性ガス源を備える、請求項 3 1 ~ 3 4 のいずれか一項に記載のシステム。

**【請求項 3 6】**

不活性ガス圧力調整器、不活性ガス圧力計、インライン不活性ガスフィルタ、又はそれらの組合せを備える、請求項 3 5 に記載のシステム。

**【請求項 3 7】**

前記水素源及び前記不活性ガス源に流体的に結合されて、前記少なくとも 1 個のマイクロリアクタに任意の水素ガス流又は不活性ガス流を選択的に導入する流体弁を備える、請求項 3 5 に記載のシステム。

**【請求項 3 8】**

前記マイクロリアクタ又はマイクロリアクタ若しくはシステム機能制御システムに動作可能に結合されるコンピュータを更に備える、請求項 1 ~ 3 0 のいずれか 1 項に記載のマイクロリアクタ又は請求項 3 1 ~ 3 7 のいずれか 1 項に記載のシステム。

**【請求項 3 9】**

請求項 1 ~ 3 8 のいずれか 1 項に記載の連動する複数のマイクロリアクタ又はマイクロリアクタシステムを備える、システム。

**【請求項 4 0】**

請求項 1 ~ 3 9 のいずれか 1 項に記載のマイクロリアクタ又はマイクロリアクタシステムを動作させて BHD を生成する工程を備える、方法。

**【請求項 4 1】**

グリセリド原料を前記マイクロリアクタ又はマイクロリアクタシステムに流す工程を備える、請求項 4 0 に記載の方法。

**【請求項 4 2】**

オイル原料を前記マイクロリアクタ又は前記マイクロリアクタシステムに流す工程を備え、前記オイルは動物油、植物油、又はそれらの組合せから選択される、請求項 4 0 に記載の方法。

**【請求項 4 3】**

ヒマシ油、ヤシ油、大豆油、菜種油、ジャトロファ油、マーワ油、からし油、亜麻油、ひまわり油、亜麻仁油、オリーブ油、パーム油、ピーナツ油、アザミ油、大麻油、グンバイナズナ油、又はそれらの組合せから選択される原料を前記マイクロリアクタ又は前記マイクロリアクタシステムに流す工程を備える、請求項 4 0 に記載の方法。

**【請求項 4 4】**

脂肪酸原料を前記マイクロリアクタ又は前記マイクロリアクタシステムに流す工程を備える、請求項 4 0 に記載の方法。

**【請求項 4 5】**

前記脂肪酸はアラキドン酸、アラキン酸、エイコセン酸、エライジン酸、エルカ酸、ドコサジエン酸、ガドレイン酸、ヘキサデセン酸、ラウロレイン酸、リノールエライジン酸、リノール酸、リノレン酸、ミリスチン酸、ミリストレイン酸、オレイン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、ペトロセライジン酸、リシノール酸、それらのエステル、又はそ

これらの組合せから選択される、請求項 44 に記載の方法。

【請求項 46】

前記原料はオレイン、パームステアリン、又はその両方である、請求項 40 に記載の方法。

【請求項 47】

BHD を生成するための、請求項 40 に記載の方法。

【請求項 48】

原料はそのまま、又はその他物質との混合物として前記マイクロリアクタに供給される、請求項 40 に記載の方法。

【請求項 49】

前記原料は脂肪族炭化水素を備える原料混合物を備える、請求項 48 に記載の方法。

【請求項 50】

原料は 100 psig ~ 約 700 psig の入口圧力で前記マイクロリアクタ又はマイクロリアクタシステムに供給される、請求項 40 に記載の方法。

【請求項 51】

原料は約 400 psig ~ 約 500 psig の入口圧力で前記マイクロリアクタ又はマイクロリアクタシステムに供給される、請求項 50 に記載の方法。

【請求項 52】

BHD 生成に適切な触媒を用いる工程を備える、請求項 40 ~ 51 に記載の方法。

【請求項 53】

前記触媒はモリブデン、プラチナ、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、ニッケル、又はそれらの混合物を備える、請求項 42 に記載の方法。

【請求項 54】

前記触媒はラネーニッケル、漆原ニッケル、又は Ni - Mo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から選択される、請求項 53 に記載の方法。

【請求項 55】

前記マイクロリアクタ又はマイクロリアクタシステムを不活性ガスでパージする工程と；

水素を前記マイクロリアクタ又はマイクロリアクタシステムに導入して BHD 生成に適切な水素リッチ雰囲気を得る工程と、を備える請求項 40 ~ 54 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 56】

モル比 1 : 1 より大きく約 50 : 1 までの水素対原料モル比を用いる工程を備える、請求項 55 に記載の方法。

【請求項 57】

20 °C から 400 °C までの動作温度を備える、請求項 40 ~ 56 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 58】

前記動作温度は約 275 °C ~ 約 325 °C である、請求項 57 に記載の方法。

【請求項 59】

約 0 . 1 MPa から 4 . 5 MPa までの動作圧力を備える、請求項 40 ~ 58 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 60】

前記動作圧力は約 1 . 5 MPa ~ 約 3 . 5 MPa である、請求項 59 に記載の方法。

【請求項 61】

約 1 秒 ~ 300 秒までの反応時間を備える、請求項 40 ~ 60 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 62】

約 125 秒 ~ 180 秒の反応時間を備える、請求項 61 に記載の方法。



【請求項 63】

ミキサープレート構体が流体を混合する気体 - 気体反応、液体 - 液体反応又は気体 - 液体反応を行う、請求項 40 に記載の方法。

【請求項 64】

前記マイクロリアクタはマイクロスケールポスト列を備えないマイクロリアクタプレートに比べて、反応装置性能、変換、収率、及び / 又は化学反応の選択性を向上させるマイクロスケールポスト列を備える触媒薄膜プレートを備える、請求項 40 に記載の方法。

## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. <b>PCT/US2016/061814</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<b>B01J 8/00(2006.01)i, B01J 19/00(2006.01)i, C10G 3/00(2006.01)i, B01J 23/883(2006.01)i</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J 8/00; B01J 8/02; B81B 7/00; B01J 19/00; C10L 1/19; C10L 1/18; C10G 3/00; B01J 23/883		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: microreactor, biohydrogenated diesel, plate, catalyst, mixer, port		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2007-0214712 A1 (GARWOOD, ANTHONY J.) 20 September 2007 See abstract; paragraphs [0024]-[0057]; claim 1; and figure 1.	1,2
Y	US 7731918 B2 (CHELLAPPA, ANAND) 08 June 2010 See column 3, line 40 - column 7, line 46; claim 1; and figure 4.	1,2
A	US 2009-0165366 A1 (JOVANOVIC, GORAN NADEZDA et al.) 02 July 2009 See paragraphs [0052]-[0078]; claim 1; and figures 1 and 2.	1,2
A	US 2007-0053808 A1 (MARKOWZ, GEORG et al.) 08 March 2007 See paragraphs [0011]-[0026]; and claim 24.	1,2
A	US 2004-0156762 A1 (SCHUPPICH, HARALD et al.) 12 August 2004 See paragraphs [0027]-[0060]; and claims 1-5.	1,2
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 06 March 2017 (06.03.2017)		Date of mailing of the international search report <b>06 March 2017 (06.03.2017)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea  Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer CHO, Ki Yun  Telephone No. +82-42-481-5655

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US2016/061814

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☒ Claims Nos.: 4,5,10-15,18,20,34,38,39,43-53,55,56,58,60,62,64-66  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
Each of the above claims refers to a claim which is not drafted in accordance with the second or third sentence of PCT Rule 6.4(a).
  
3. ☒ Claims Nos.: 3,6-9,16,17,19,21-33,35-37,40-42,54,57,59,61,63  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of any additional fees.
  
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/US2016/061814**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007-0214712 A1	20/09/2007	US 2012-060409 A1	15/03/2012
US 7731918 B2	08/06/2010	EP 1622708 A2	08/02/2006
		EP 1622708 A4	17/08/2011
		US 2004-0191137 A1	30/09/2004
		US 2008-0131340 A1	05/06/2008
		US 7220699 B2	22/05/2007
		WO 2004-091766 A2	28/10/2004
		WO 2004-091766 A3	22/09/2005
US 2009-0165366 A1	02/07/2009	EP 2021438 A2	11/02/2009
		EP 2021438 A4	29/09/2010
		WO 2007-142983 A2	13/12/2007
		WO 2007-142983 A3	24/01/2008
US 2007-0053808 A1	08/03/2007	AU 2004-229150 A1	28/10/2004
		AU 2004-229150 B2	08/10/2009
		BR P10409581 A	18/04/2006
		CA 2522339 A1	28/10/2004
		CN 1791461 A	21/06/2006
		DE 10317451 A1	18/11/2004
		EA 009346 B1	28/12/2007
		EP 1613424 A1	11/01/2006
		HK 1093173 A1	03/07/2009
		JP 2006-523522 A	19/10/2006
		KR 10-1055118 B1	08/08/2011
		KR 10-2006-0012586 A	08/02/2006
		MX PA05011217 A	30/03/2006
		NO 20055394 A	15/11/2005
		NZ 542958 A	26/03/2010
		US 7678361 B2	16/03/2010
		WO 2004-091771 A1	28/10/2004
US 2004-0156762 A1	12/08/2004	DE 10036602 A1	14/02/2002
		EP 1349650 A2	08/10/2003
		US 7247276 B2	24/07/2007
		WO 02-09866 A2	07/02/2002
		WO 02-09866 A3	31/07/2003



## フロントページの続き

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

(72)発明者 アタダナ フレデリック

アメリカ合衆国 8 5 2 4 8 アリゾナ州 チャドラー 南ドブソン通り 3 9 9 9 アパートメント 1 0 5 2 号室

Fターム(参考) 4G035 AB02 AB04 AB37 AC11 AE13

4G075 AA03 AA13 AA61 AA65 BA10 BB05 BD12 BD13 BD15 CA54

DA02 DA18 EB50 EC04 EC09 FA08 FA12 FB02 FB04