

(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2015-529556

(P2015-529556A)

(43) 公表日 平成27年10月8日 (2015. 10. 8)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 23/83 (2006. 01)	B O 1 J 23/83 M	4 G 1 6 9
B O 1 J 23/10 (2006. 01)	B O 1 J 23/10 M	4 H 1 2 9
B O 1 J 23/78 (2006. 01)	B O 1 J 23/78 M	
B O 1 J 23/28 (2006. 01)	B O 1 J 23/28 M	
B O 1 J 23/34 (2006. 01)	B O 1 J 23/34 M	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-525874 (P2015-525874)	(71) 出願人	508375653
(86) (22) 出願日	平成25年8月7日 (2013. 8. 7)		アルベマール・ユーロプ・エスピーアール エル
(85) 翻訳文提出日	平成27年2月4日 (2015. 2. 4)		ベルギー・ビー-1 3 4 8 ルーバン-ラー ヌープ・リュデュボスケ9・パルクサイエ ンテイフィク アインシュタイン
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/066532	(74) 代理人	110000741
(87) 国際公開番号	W02014/023758		特許業務法人小田島特許事務所
(87) 国際公開日	平成26年2月13日 (2014. 2. 13)	(72) 発明者	バシク, ミレナ
(31) 優先権主張番号	61/681, 064		オランダ・エヌエル-2 3 4 3 エルイー ウフストヘースト・アドリアーンスクー ルマンラーン6
(32) 優先日	平成24年8月8日 (2012. 8. 8)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バイオマスの選択的な触媒脱酸素及びそのための触媒

(57) 【要約】

本発明は、バイオマスの熱分解での使用に適合させた新しい効果的な熱分解触媒、そのような触媒の調製、並びに空気の添加、分子状酸素の添加、及び分子状水素の添加及び水のような液体の添加を除外したバイオマスの熱分解でのそのような触媒の使用を提供する。触媒は、金属の特定の対を含浸させている層状のHTC及び関連物質であり、含浸させた層状のHTC及び関連物質は空気中にて高温で焼成されている。

【選択図】 図 1

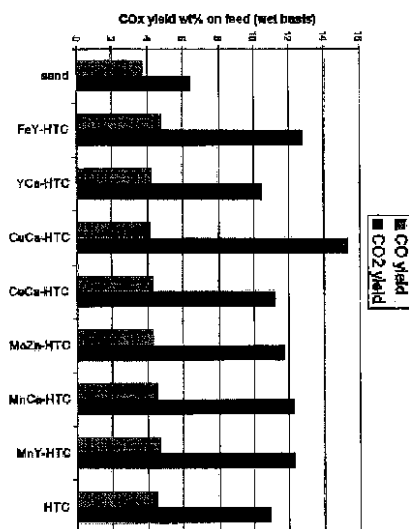


Fig. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体状態のバイオマス物質から 1 以上の流体炭化水素生成物を製造する方法であって、前記方法は、

(I) 熱分解反応器にて攪拌のもとで

(A) 任意の乾燥及び / 又は破碎を除いて未処理である粒子状の又は細かく分けた固体状態のバイオマス物質 ;

(B) 反応器に装填される際、(1) 単一对の金属、(2) 単一对の前記金属それぞれの少なくとも 1 つの酸化物、又は (3) (a) 単一对の金属の一方若しくは双方の少なくとも 1 つの酸化物と (b) 単一对の金属の一方若しくは双方の少なくとも 1 つの遊離の金属との組み合わせを含浸させた又は運ぶ、少なくとも 1 つの焼成されたハイドロタルサイト若しくはハイドロタルサイト様の化合物、層状二水酸化物、アニオン性粘土、又はそれらの 2 以上の混合物を含む、それから本質的に成る、又はそれから成る焼成生成物である、再水和させ、含浸させた又はドーブさせた固体状態の焼成された熱分解触媒と、(その際、前記焼成生成物は、遊離の酸素の存在下で前記対の金属の塩を含浸させている又はそれを運ぶ少なくとも 1 つの予備焼成されたハイドロタルサイト若しくはハイドロタルサイト様の化合物、層状二水酸化物、アニオン性粘土、又はそれらの 2 以上の混合物を焼成することによって形成され、(1)、(2) 又は (3) の単一对の金属は、以下の群 : Ca と Ce、Ca と Cu、Ca と Fe、Ca と Mn、Ca と Y、Ca と Zn、Ce と Fe、Ce と Ni、Ce と Y、Cu と Nb、Fe と Y、Mo と Zn、Mn と Y、Ni と Y から選択され) ; 及び

(C) 固体状態の粒子状熱媒を接触させることによって混合物を形成することと、

(I I) 空気の添加、分子状酸素の添加、分子状水素の添加、又は液体の希釈剤若しくは担体の添加を伴わずに熱分解反応器の中で約 500 を超える 1 以上の温度にて (I) の前記混合物の少なくとも一部を迅速に又は瞬時に熱分解し、それによって流体の熱分解生成物を形成することを含む、前記方法。

【請求項 2】

(1)、(2) 又は (3) の金属の前記単一对が Ca と Ce、Ca と Cu、Ca と Fe、Ca と Mn、Ca と Y、Ca と Zn、Fe と Y、Mo と Zn、及び Mn と Y から選択される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

(1)、(2) 又は (3) の金属の前記単一对が Ca と Cu 及び Ca と Fe から選択される請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記予備焼成されたハイドロタルサイト若しくはハイドロタルサイト様の化合物、層状二水酸化物、アニオン性粘土、又はそれらの 2 以上の混合物がマグネシウム及びアルミニウムの金属を含有する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

前記迅速な又は瞬時の熱分解が実質的に常圧で 500 を超えて約 650 迄の温度にて行われ、バイオマス物質が、不活性の無水担体ガスと共に熱分解反応器に装填され、前記固体状態の粒子状熱媒が砂であり、反応器に装填される際の前記焼成された熱分解触媒が約 40 ~ 約 400 ミクロンの平均粒度を有し、前記焼成された熱分解触媒が熱分解反応器に装填される際、再水和によって活性化されており、前記方法が、熱分解反応器内で 30 秒以下である平均滞留時間で実施される請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

前記温度が約 510 ~ 約 575 の範囲内である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

Ca と Ce、Ca と Cu、Ca と Fe、Ca と Mn、Ca と Y、Ca と Zn、Ce と Fe、Ce と Ni、Ce と Y、Cu と Nb、Fe と Y、Mo と Zn、Mn と Y 及び Ni と Y

10

20

30

40

50

から選択される金属の対の塩を含浸させている又はドーブさせている、及び金属の対の一方又は双方の少なくとも一部の１以上の酸化物が酸化物に変換されるように乾燥させた後１以上の高温で遊離の酸素の存在下で焼成されている、少なくとも１つの予備焼成されたハイドロタルサイト若しくはハイドロタルサイト様の化合物、層状二水酸化物、アニオン性粘土、又はそれらの２以上の混合物から形成される焼成生成物を含む、それから本質的に成る、又はそれから成る固体状態の熱分解触媒組成物。

【請求項 ８】

金属の前記対が C a と C e、C a と C u、C a と F e、C a と M n、C a と Y、C a と Z n、F e と Y、M o と Z n、及び M n と Y から選択される請求項 ７に記載の触媒組成物。

10

【請求項 ９】

金属の前記対が C a と C u 及び C a と F e から選択される請求項 ８に記載の触媒組成物。

【請求項 １０】

前記予備焼成されたハイドロタルサイト若しくはハイドロタルサイト様の化合物、層状二水酸化物、アニオン性粘土、又はそれらの２以上の混合物がマグネシウム及びアルミニウムの金属を含有する請求項 ７～９のいずれかに記載の触媒組成物。

【請求項 １１】

任意の乾燥及び／又は破碎を除いて未処理である粒子状の又は細かく分けた固体状態のバイオマス物質から、空気、分子状酸素、分子状水素又は液体を添加しないで熱分解生成物を製造するように適合させた触媒組成物を調製する方法であって、

20

(A) 個々に見れば、又は集成的に見れば、溶解された金属の対を提供する１以上の溶液を作り出すこと又は提供すること（前記溶液は同一であっても異なってもよく、蒸発可能な溶媒である溶媒を含み、前記１以上の溶液の溶解された金属の対は C a と C e、C a と C u、C a と F e、C a と M n、C a と Y、C a と Z n、C e と F e、C e と N i、C e と Y、C u と N b、F e と Y、M o と Z n、M n と Y、N i と Y から成る群から選択される）と、

(B) 上記 (A) の前記溶液の１以上を用いた初期湿り法で粉状の又は粒子状のハイドロタルサイト若しくはハイドロタルサイト様の化合物、層状二水酸化物、アニオン性粘土、又はそれらの２以上の混合物を含浸させて湿り混合物を形成し、湿り混合物を乾燥させて生成物混合物を形成し、次いで遊離の酸素の存在下で生成物混合物を焼成することを含む方法。

30

【請求項 １２】

金属の前記対が C a と C e、C a と C u、C a と F e、C a と M n、C a と Y、C a と Z n、F e と Y、M o と Z n、及び M n と Y から選択される請求項 １１に記載の方法。

【請求項 １３】

金属の前記対が C a と C u 及び C a と F e から選択される請求項 １２に記載の方法。

【請求項 １４】

前記予備焼成されたハイドロタルサイト若しくはハイドロタルサイト様の化合物、層状二水酸化物、アニオン性粘土、又はそれらの２以上の混合物がマグネシウム及びアルミニウムの金属を含有する請求項 １１～１３のいずれかに記載の方法。

40

【請求項 １５】

固体状態のバイオマス物質を１以上の流体炭化水素生成物に変換する方法であって、任意の乾燥及び／又は破碎を除いて未処理である粒子状の又は細かく分けた固体状態のバイオマス物質を、迅速な又は瞬時の操作条件下で約 ５００ を超える温度で操作する熱分解反応器に導入することを含み、前記反応器は、(１) 当初反応器に導入される際、請求項 １１に記載の方法によって形成された触媒組成物であった焼成された熱分解触媒と (２) 固体状態の粒子状熱媒の流体化混合物を含有し、空気の添加、分子状酸素の添加、分子状水素の添加及び／又は液体の希釈剤若しくは担体の添加を伴わずに実施される、前記方法。

50

【請求項 16】

金属の前記対がCaとCe、CaとCu、CaとFe、CaとMn、CaとY、CaとZn、FeとY、MoとZn、及びMnとYから選択される請求項15に記載の方法。

【請求項 17】

金属の前記対がCaとCu及びCaとFeから選択される請求項16に記載の方法。

【請求項 18】

前記予備焼成されたハイドロタルサイト若しくはハイドロタルサイト様の化合物、層状二水酸化物、アニオン性粘土、又はそれらの2以上の混合物がマグネシウム及びアルミニウムの金属を含有する請求項15～17のいずれかに記載の方法。

【請求項 19】

前記迅速な又は瞬時の操作条件が実質的に常圧で500を超えて約650迄の温度を含み、バイオマス物質が不活性の無水担体ガスと共に熱分解反応器に装填され、前記固体状態の粒子状熱媒が砂であり、前記焼成された熱分解触媒が熱分解反応器に装填される際、約40～400ミクロンの平均粒度を有し、前記焼成された熱分解触媒が熱分解反応器に装填される際、再水和によって活性化されており、前記方法が熱分解反応器内で30秒以下である平均滞留時間で実施される請求項15～17のいずれかに記載の方法。

【請求項 20】

前記予備焼成されたハイドロタルサイト若しくはハイドロタルサイト様の化合物、層状二水酸化物、アニオン性粘土、又はそれらの2以上の混合物がマグネシウム及びアルミニウムの金属を含有し、前記迅速な又は瞬時の操作条件が実質的に常圧で500を超えて約650迄の温度を含み、バイオマス物質が不活性の無水担体ガスと共に熱分解反応器に装填され、前記固体状態の粒子状熱媒が砂であり、前記焼成された熱分解触媒が熱分解反応器に装填される際、約40～400ミクロンの平均粒度を有し、前記焼成された熱分解触媒が熱分解反応器に装填される際、再水和によって活性化されており、前記方法が熱分解反応器内で30秒以下である平均滞留時間で実施される請求項15～17のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バイオマスの熱分解で使用するのに適合した新しい効果的な熱分解触媒、そのような触媒の調製、及び空気の添加、分子状酸素の添加、分子状水素の添加及び/又は水のような液体の添加を除外したバイオマスの熱分解におけるそのような触媒の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

長年にわたる鋭意研究にもかかわらず、バイオマスを効果的に触媒的に熱分解して選択的に集中させた、炭化水素及び/又は炭化水素前駆体に富む熱分解流体を形成する問題が依然として存在する。熱分解の生成物及び工程を改善する試みにおいて、水又は水素の添加を伴って又は伴わずに低い熱分解温度を使用することが提案されてきた。我々の研究室では、残念ながら、少なくとも水又は水素の非存在下では、低温の使用はコークスに変換される炭素の量を実質的に増やし、それによって炭素含量に関する極めて低い効率の処理を生じることが見いだされている。これは同様に、製造される炭化水素様の生成物の低い収率のために炭化水素様の輸送燃料を製造するための熱分解処理の有用性に対して有害な効果を有する。

【発明の概要】

【0003】

好適な種類のバイオマスの熱分解の間に、特定の選択された方向にて熱分解酸素を触媒的に集中させ、指図し、又は誘導することが可能であることが今や見いだされている。これは同様に、種々の方法で濃縮される気体様の生成物（一酸化炭素、二酸化炭素及び水）の形成を可能にする。さらに、たとえば、低い酸性、低い酸素含量、低下した腐食性、

10

20

30

40

50

及び所望の炭素／水素比のような改善された特性を有する熱分解油を生じることができる。その結果、必要とされる熱分解油の後処理が少なく、熱分解油における酸素を含有する極性化合物の量が低下するので化石燃料とのさらに良好な相溶性／混和性が達成される。

【0004】

本発明は、とりわけ、固体状態のバイオマス物質を熱分解して、改善された特性を有する熱分解油と気体様のCO、CO₂及び／又はH₂Oの混合物とを生じる方法を提供することによって、これらの利点の達成を可能にする。そのような方法は、

(I) 熱分解反応器にて攪拌のもとで

(A) 任意の乾燥及び／又は破砕を除いて未処理である粒子状の又は細かく分けた固体状態のバイオマス物質；

(B) 反応器に装填される際（すなわち、装填される直前）、(1) 単一对の金属、(2) 単一对の金属それぞれの少なくとも1つの酸化物又は(3) (a) 単一对の金属の一方若しくは双方の少なくとも1つの酸化物と(b) 単一对の金属の一方若しくは双方の少なくとも1つの遊離の金属を含浸した又は運ぶ、少なくとも1つの焼成されたハイドロタルサイト若しくはハイドロタルサイト様の化合物、層状二水酸化物、アニオン性粘土、又はそれらの2以上の混合物を含む、それから本質的に成る、又はそれから成る焼成生成物である、含浸された又はドーブされた固体状態の焼成熱分解触媒と、（その際、前記焼成生成物は、遊離の酸素の存在下（たとえば、空気又は酸素と窒素、ネオン、アルゴン若しくはクリプトンから選択される少なくとも1つの不活性気体の混合物）で前記対の金属の塩を含浸させている又はそれを運ぶ、少なくとも1つの予備焼成されたハイドロタルサイト若しくはハイドロタルサイト様の化合物、層状二水酸化物、アニオン性粘土、又はそれらの2以上の混合物を焼成することによって形成され、(1)、(2)又は(3)の単一对の金属は、以下の群：CaとCe、CaとCu、CaとFe、CaとMn、CaとY、CaとZn、CeとFe、CeとNi、CeとY、CuとNb、FeとY、MoとZn、MnとY、NiとYから選択され）；及び

(C) 固体状態の粒子状熱媒を接触させることによって混合物を形成することと、

(II) 空気の添加、分子状酸素の添加、分子状水素の添加、及び／又は水のような液体の希釈剤若しくは担体の添加を除外して（を伴わずに）熱分解反応器の中で約500 を超える1以上の温度にて(I)の前記混合物の少なくとも一部を迅速に又は瞬時に熱分解し、それによって流体の熱分解生成物を形成することを含む。言い換えれば、以下のいずれも添加しない：(i) 空気、(ii) 分子状酸素、(iii) 分子状水素、(iv) 水のような液体希釈剤。

上記(I)(B)にて特定された個々の触媒を用いるそのような方法のそれぞれが本発明の個々の実施形態を構成する。前述の方法は、(1) 改善された品質の及び／又は炭化水素含量が豊富な熱分解油、及び／又は(2) 一酸化炭素又は二酸化炭素又は水、又は一酸化炭素、二酸化炭素、水のうち2つ又はすべての混合物が選択的に豊富な気相を含む流体の熱分解生成物の形成を可能にする。

【0005】

クレームを含む本明細書で使用されるとき、語句「再水和された、含浸された又はドーブされた固体状態の焼成熱分解触媒」における用語「再水和された」は、触媒組成物の形成を完了する最終的な焼成工程の前で触媒調製の好適な段階にて、触媒を活性化させる再水和が行われることを意味する。

【0006】

単語「触媒」が使用される場合はいつでも、使用の際、種々の反応条件下でそれ（「触媒」）は他の物質に暴露されるので、言及される物質は触媒前駆体とみなされるべきであることが理解され、正しく認識されるべきである。従って、反応器に装填される際、それ（「触媒」）は、上記(B)の成分(1)、(2)又は(3)を含浸させた又はそれで運ばれる少なくとも1つのハイドロタルサイト若しくはハイドロタルサイト様の化合物、層状二水酸化物、アニオン性粘土、又はそれらの2以上の混合物から形成される焼成生成物を含む、それから本質的に成る、又は成るけれども、それ（「触媒」）は熱分解反応器に

存在する特定の反応条件下で化学変化を受けてもよい。

【0007】

用語「ハイドロタルサイト」、「ハイドロタルサイト様の化合物」、「層状二水酸化物」及び「アニオン性粘土」は生成物のよく認識されたカテゴリーについての代替的な表現として当該技術でみなされる。実際、層状の二重水酸化物及びアニオン性粘土のような種々の他の名称も当該技術ではこれらの物質に適用されている。これに関連して Rives, V.; Ed. "Layered Double Hydroxides: Present and Future", Nova Science Publishers, Inc., New York, 2001 の第1章を参照のこと。これらの物質は当該技術で周知であり、十分に記載され、性状分析されているので、そのような物質に関するさらなる情報を所望する人は誰でも本発明の実践に有用な天然の及び合成の材料を理解するのに利用できる十二分な源材料を有する。そのような情報の他の有用な供給源は、F. Cavaniら、"Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications", Catalysis Today, 11 (1991) Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam; 及び J.P. Besseら、Anionic Clays: Trends in Pillary Chemistry, its Synthesis and Microporous Solids (1992), 2, 108, editors: M.I. Occelli, H.E. Robson, Van Nostrand Reinhold, N.Y. である。都合上、用語「ハイドロタルサイト」、「ハイドロタルサイト様の化合物」又は「HTC」は単数であろうと複数であろうと、本文書では物質のカテゴリー全体（ハイドロタルサイト、ハイドロタルサイト様の化合物、層状二水酸化物、アニオン性粘土）を表すのに使用される。これらの物質が異なってもよい程度まで、もしあれば、その混合物を使用してもよい。合成の「HTC」が一般に好まれるが、天然の及び合成のハイドロタルサイトはこのカテゴリーに含まれる。さらに好ましくは、使用される HTC は、その酸化物を形成する2つの金属がマグネシウム及びアルミニウムである合成ハイドロタルサイトである。

【0008】

上記で言及された熱分解法を実施することにおいて操作は迅速な又は瞬時の熱分解条件下で実施される。従って、温度は常温から秒当たり少なくとも100 の速度で500 を超えて上昇し、好ましくは約650 よりも高くない。迅速な又は瞬時の熱分解を達成する別の方法は、熱分解反応器の中での熱分解生成物の平均滞留時間が非常に短い、通常30秒以下、好ましくは20秒以下、さらに好ましくは10秒以下であるように操作を行うことである。反応器の設計及び採用される補助装置に応じて、一層さらに短い平均滞留時間が可能である。普通、約700 を超える熱分解温度は稀にしか使用されない。望ましくは、本発明で使用する最高熱分解温度は約650 であり、好ましくは約575 以下である。望ましい及び好まれる温度範囲は実質的に常圧で約500 ~ 約600 であり、約510 ~ 約575 の範囲である。使用することができる反応器には、流動床反応器、オージエ反応器、発泡反応器等が挙げられる。このうち、流動床反応器は非常に良好な成績を提供することが見いだされている。所望であれば、熱分解反応器から取り出した直後、水のような好適な液体によって熱分解生成物を冷ますことができる。

【0009】

操作の望ましい方式では、熱分解は実質的に常圧で行い、たとえば、乾燥窒素のような不活性無水担体ガス又はネオン、アルゴン若しくはクリプトンのような他の不活性無水担体ガスの流れにて固体状態のバイオマス物質を熱分解反応器に運び入れる。

【0010】

焼成後の得られた触媒組成物における HTC の量とは区別されるような追加対の2つの金属（金属として焼成される）の量は変化することができるが、通常、約1 ~ 約10重量%の範囲、好ましくは4 ~ 約9重量%の範囲であり、これらの比率は焼成組成物の総重量に基づく。含浸させ、焼成された HTC 触媒組成物における追加対の2つの金属（再び金

属として焼成される)の互いに対する原子比は、通常約1:15~約15:1の範囲であり、好ましくは約1:7~約7:1の範囲であり、さらに好ましくは約1:3~約3:1の範囲である。

【0011】

本文書の全体を通して使用されるとき、用語「固体状態のバイオマス」、「固体バイオマス」、「バイオマス」及び「バイオマス物質」は「固体状態のバイオマス物質」を指すのに使用されることがある。

【0012】

種々の種類の固体状態のバイオマス物質を使用することができるけれども、リグノセルロース系バイオマスは本発明の熱分解法で使用するバイオマス物質の好ましい種類である。代表的なリグノセルロース系バイオマスはほぼ45重量%の炭素、ほぼ6%の水素及びほぼ49%の酸素を含有するが、他の類似のリグノセルロース系バイオマス物質も同様に代表的であり、使用に好ましいと思われる。

10

【0013】

使用することができる固体状態の粒子状熱媒(伝熱剤とも呼ばれることがある)のうちで、砂(たとえば、シリカ砂)は豊富であり、非常に効果的である。たとえば、火山灰、粉碎岩、粉碎コンクリート等のような他の物質も所望であれば使用することができる。異なる固体状態の粒子状熱媒の混合物を所望であれば使用することができる。

【0014】

本発明の別の実施形態に従って、固体状態のバイオマス物質の熱分解を炭化水素が豊富な熱分解油の形成に向かって選択的に方向づけ、含酸素生成物及び/又は改善された特性を有する熱分解油のその中での形成から離れるように選択的に方向づけるように適合させた固体状態の熱分解触媒組成物;及び/又はCO、CO₂及び/又はH₂Oの1以上が選択的に豊富である熱分解気体の形成が提供される。反応器に装填された際(すなわち、装填される直前)の形態でのこれらの新しい触媒は、以下の群:CaとCe、CaとCu、CaとFe、CaとMn、CaとY、CaとZn、CeとFe、CeとNi、CeとY、CuとNb、FeとY、MoとZn、MnとY、NiとYから選択される金属の対の塩、好ましくは無機塩を含浸させた又は運ぶ少なくとも1つの予備焼成されたハイドロタルサイト若しくはハイドロタルサイト様の化合物、層状二水酸化物、アニオン性粘土、又はそれらの2以上の混合物を含む、それから本質的に成る、又は成る少なくとも1つの触媒前駆体から形成される焼成触媒を含む、それから本質的に成る、又は成る。触媒前駆体の焼成は、金属の対の一方又は双方の少なくとも一部の1以上の酸化物が酸化物に変換されるように遊離の酸素(たとえば、空気又は酸素と窒素、ネオン、アルゴン若しくはクリプトンから選択される少なくとも1つの不活性気体の混合物)の存在下で実施される。この段落で言及される各焼成された触媒は本発明の個々の実施形態を構成する。

20

30

【0015】

本発明の触媒は、一般式: $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{I-}]_{x/n} \cdot mH_2O$ によって通常表されるHTCから形成され、式中、M^{II}は、Mg²⁺、Co²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺等のような二価の金属であり、M^{III}はAl³⁺、Cr³⁺、Ga³⁺、Fe³⁺であり;A^{I-}は有機イオン及び/又は無機イオンである。たとえば、Rives, V., Editor, Layered Double Hydroxides: Present and Future, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2001におけるA. Monzonらによる「LDHから調製される混合酸化物による水素化触媒」と題するものの第II章;Valenteら、Layered Double Hydroxides: Properties, Applications and Synthetic Procedures, SciTopics, Retrieved January 6, 2012を参照のこと。

40

【0016】

本発明のさらに別の実施形態は、空気、分子状酸素、分子状水素又は水のような液体の添加を除外して、任意の乾燥及び/又は破碎以外は未処理である粒子状の又は細かく分け

50

た固体状態のバイオマス物質から熱分解生成物を生じるように適合させた触媒組成物を調製する方法である。触媒組成物を調製する方法は、

(A) 個々に見て又は集合的に見て、溶解された選択された金属の対、同一であっても異なっているもよい、蒸発可能な溶媒、好ましくは水であるそのような溶液の溶媒を提供する1以上の溶液(通常、1つの溶液又は2つの別々の溶液)を製造すること又は提供すること(前記1以上の溶液の金属の中身は、CaとCe、CaとCu、CaとFe、CaとMn、CaとY、CaとZn、CeとFe、CeとNi、CeとY、CuとNb、FeとY、MoとZn、MnとY、NiとYから成る群から選択される溶解された金属の対である)と、

(B) 上記(A)の1以上の前記溶液を用いた初期湿りによって(予備焼成された)粉状の又は粒子状のハイドロタルサイト若しくはハイドロタルサイト様の化合物、層状二水酸化物、アニオン性粘土、又はそれらの2以上の混合物を含浸させて湿り混合物を形成し、得られた湿り混合物を乾燥させて生成物混合物を形成し、次いで遊離の酸素(たとえば、空気又は酸素と窒素、ネオン、アルゴン若しくはクリプトンから選択される少なくとも1つの不活性気体の混合物)の存在下で生成物混合物を焼成することを含む。乾燥させた混合物のこの焼成は、上記(A)の前記1以上の溶液の溶解された金属の対の一方又は双方に相当する遊離の金属の任意での共存在と共に、金属の選択された対の塩をそのような金属の酸化物に変換する。

上記(A)におけるような個々の触媒前駆体を調製する上記方法のそれぞれは、本発明の個々の実施形態を構成する。空気、分子状酸素、分子状水素又は水のような液体の添加を除外することに関連して、偶発的な量の空気、分子状酸素、分子状水素又は水のような液体が、たとえば、バイオマス物質に由来して存在し得ることが理解される。

【0017】

本発明のさらなる実施形態は固体状態のバイオマス物質を少なくとも以下に変換する方法である。

【0018】

(AA) 1以上の流体炭化水素生成物、方法は、任意の乾燥及び/又は破砕以外は未処理である粒子状の又は細かく分けた固体状態のバイオマス物質を、迅速な又は瞬時の操作条件下で約500を超えて温度で操作する反応器に導入することを含み、前記反応器は、

(1) 反応器に最初に導入される際、

(A) 個々に見て又は集合的に見て、金属の溶解された選択された対と、同一であっても異なっているもよい蒸発可能な溶媒、好ましくは水であるそのような溶液の溶媒を提供する1以上の溶液(通常、1つの溶液又は2つの別々の溶液)を製造すること又は提供すること(前記1以上の溶液の金属の中身は、CaとCe、CaとCu、CaとFe、CaとMn、CaとY、CaとZn、CeとFe、CeとNi、CeとY、CuとNb、FeとY、MoとZn、MnとY、NiとYから成る群から選択される溶解された金属の対である)と、

(B) 上記(A)の1以上の前記溶液を用いた初期湿りによって(予備焼成された)粉状の又は粒子状のハイドロタルサイト若しくはハイドロタルサイト様の化合物、層状二水酸化物、アニオン性粘土、又はそれらの2以上の混合物を含浸させて湿り混合物を形成し、湿り混合物を乾燥させて生成物混合物を形成し、次いで遊離の酸素(たとえば、空気又は酸素と窒素、ネオン、アルゴン若しくはクリプトンから選択される少なくとも1つの不活性気体の混合物)の存在下で生成物混合物を焼成することを含む方法によって形成される触媒である焼成された熱分解触媒と

(2) 固体状態の粒子状熱媒との流体化混合物を含有し、

その際、熱分解は、空気の添加、分子状酸素の添加、分子状水素の添加、及び/又は水のような液体の希釈剤若しくは担体の添加を除外して実施される。それによって流体の熱分解生成物が形成される。

【0019】

(AB) 金属の前記対が、CaとCe、CaとCu、CaとFe、CaとMn、Caと

Y、CaとZn、FeとY、MoとZn、及びMnとYから選択される(AA)の方法。

【0020】

(AC)金属の前記対が、CaとCu及びCaとFeから選択される(AB)の方法。

【0021】

(AD)前記予備焼成したハイドロタルサイト若しくはハイドロタルサイト様の化合物、層状二水酸化物、アニオン性粘土、又はそれらの2以上の混合物の含有金属がマグネシウム及びアルミニウムである(AA)、(AB)又は(AC)のいずれかの方法。

【0022】

(AE)前記迅速な又は瞬時の操作条件が実質的に常圧で500を超えて約650迄の温度を含み、バイオマス物質が、不活性の無水担体ガス、好ましくは、窒素、アルゴン、ネオン又はクリプトン又はその2以上の混合物と共に熱分解反応器に装填され、前記固体状態の粒子状熱媒が砂であり、反応器に装填されるような前記焼成熱分解触媒の平均粒度が、約40～約400ミクロンの範囲、好ましくは約50～約150ミクロンの範囲であり、熱分解反応器に装填されるような前記焼成熱分解触媒が再水和によって活性化されており、熱分解反応器内での平均滞留時間が、30秒以下、好ましくは20秒以下、さらに好ましくは10秒以下である(AA)、(AB)又は(AC)のいずれかの方法。

10

【0023】

(AF)前記予備焼成されたハイドロタルサイト若しくはハイドロタルサイト様の化合物、層状二水酸化物、アニオン性粘土、又はそれらの2以上の混合物の含有金属がマグネシウム及びアルミニウムであり、前記迅速な又は瞬時の操作条件が実質的に常圧で500を超えて約650迄の温度を含み、バイオマス物質が、不活性の無水担体ガス、好ましくは、窒素、アルゴン、ネオン又はクリプトン又はその2以上の混合物と共に熱分解反応器に装填され、前記固体状態の粒子状熱媒が砂であり、反応器に装填されるような前記焼成熱分解触媒の平均粒度が、約40～約400ミクロンの範囲、好ましくは約50～約150ミクロンの範囲であり、熱分解反応器に装填されるような前記焼成熱分解触媒が再水和によって活性化されており、熱分解反応器内での平均滞留時間が、30秒以下、好ましくは20秒以下、さらに好ましくは10秒以下である(AA)、(AB)又は(AC)のいずれかの方法。

20

【0024】

都合上、金属及び/又は金属塩の対を好適に含浸させ、1以上の好適な高温で焼成されているHTCから構成される触媒は、本明細書では「本発明の二元金属触媒」と呼ばれることがある。用語「本発明の二元金属触媒」は、2つの異なる金属又は異なる金属対が唯一の金属形態であることを意味しないことが理解されるべきである。代わりに、この用語は、本発明の二元金属触媒が、使用されるのに先立って1以上の好適な高温にて、大気中で又は酸素を含有する、たとえば、窒素、アルゴン、ネオン又はクリプトンのような不活性気体中で焼成されるので、反応器に装填される際(すなわち、装填される直前)、金属の対に存在する2つの金属元素があり、それらの一方又は双方が部分的に又は全体的に1以上の酸化物の形態であり得ることを意味する。要するに、対の遊離の金属及び/又はそのような金属の一方又は双方の1以上の酸化物は、本発明の二元金属触媒にて含浸されたコーティングとして存在することができる。

30

40

【0025】

上述の実施形態のそれぞれでは、本発明の二元金属触媒の平均粒度は、望ましくは約40～約400ミクロンの範囲に入り、好ましくは約50～約150ミクロンの範囲に入る。

【0026】

本発明の二元金属触媒を形成するのに使用される焼成温度は変化することができる。通常、好適な焼成温度は約550～約800の範囲である。好ましい温度は約575～約700の範囲である。約575～約625の範囲、たとえば、600の温度がさらに好ましい。

【0027】

50

上記の焼成温度は、本発明の二元金属触媒を形成するのに使用されるハイドロタルサイト若しくはハイドロタルサイト様の化合物、層状二水酸化物、アニオン性粘土、又はそれらの2以上の混合物を予備焼成するのに使用することにも好適である。

【0028】

上記及び他の特徴、実施形態及び/又は利点は、以下の説明、添付のクレーム及び添付の図面からさらに明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】触媒調製の実験室レベルの方法を用いて、515 °Cでの迅速熱分解を介してCO及びCO₂を生産することにおける有効性について、金属の対を含浸させ又はドーブさせ、乾燥の後、焼成した種々のHTCを調べた熱分解実験にて得られた結果を示す棒グラフである。

10

【図2】触媒調製方法A又はBを用いて、熱分解にて水を産出する有効性について、金属の対を含浸させ又はドーブさせ、乾燥の後、焼成した種々のHTCを調べた熱分解実験にて得られた結果を示す棒グラフである。

【図3】本発明に従ってそのような触媒組成物を用いて生成された熱分解油生成物の酸性度及びそれからの酸素の除去に関して、流体化可能な触媒組成物の性能の迅速な評価を可能にする好ましい半断熱流動床の性能試験装置の断面の側面図である。

【0030】

発明の詳細な説明

20

本発明は、とりわけ、固体状態のバイオマス物質（たとえば、リグノセルロース系バイオマス又は他のバイオマス物質、特に陸上の供給源に由来し、熱分解で実質的な量の炭化水素を提供する潜在性を有するもの）を単一の反応工程にて炭化水素及び少なくとも1つの、好ましくは1を超える炭化水素前駆体（すなわち、一酸化炭素、二酸化炭素及び/又は水）が豊富な生成物に変換する固体状態のバイオマスの変換の方法を提供する。これには、本発明の触媒を用いた1以上に好適な高い反応温度にて、空気の添加、分子状酸素の添加、分子状水素の添加、分子オゾンの添加及び水のような液体の添加を除外した好適な固体状態のバイオマス物質の熱分解、特に迅速熱分解を行うことが伴う。

【0031】

種々の種類、大きさ及び水分含量の広範囲のバイオマス原料を本発明の実践で利用することができる。固体状態のバイオマス物質原料には、成長の早い材木（たとえば、ヤナギ及びポプラ）、材木収穫残材又は林業廃棄物、針葉樹チップ、広葉樹チップ、樹木の枝、樹木の切り株、葉、樹皮、オガクズ、規格外紙パルプ、農業廃棄物、トウモロコシ、トウモロコシ茎葉、小麦藁、米藁、サトウキビ絞りかす、スイッチグラス、都市ゴミ、商業廃棄物、ブドウ絞りかす、アーモンドの殻、ピーカンの殻、ココナッツの殻、コーヒー絞りかす、草ペレット、干し草ペレット、材木ペレット、段ボール及び紙から選択される1以上の物質を挙げることができる。セルロース性バイオマス物質も同様に使用され得る。しかしながら、そのような物質は熱分解の間に粘着性の残留物を形成する傾向があることが分かっている。従って、セルロース性バイオマス物質を使用する場合、熱分解反応器及び攪拌機のような関連する器具の慎重な温度制御及び頻繁な清掃等が推奨される。一般に言えば、リグノセルロース系バイオマス物質及び実質的な量の炭化水素を熱分解で提供することが可能である類似の物質が使用には好まれる。そのような物質は所望のようにバッチ、半バッチ又は連続で処理され得る。

30

40

【0032】

代替の実施形態では、陸上植物によってセルロース系バイオマス物質が形成される。陸上植物は實際上例外なく、一般にリグノセルロース系バイオマスと呼ばれるリグニンとセルロースの組み合わせを形成する。本発明の工程での使用に食用作物を使用することができるが、エネルギー作物物質、農業廃棄物又は林業廃棄物を使用することが経済的に及び倫理的に言及される。好適なエネルギー作物物質の例には、スイッチグラス及びたとえば、ヤナギやポプラのような成長の早い材木が挙げられる。

50

【 0 0 3 3 】

本発明に従って選択された固体状態のバイオマス物質の任意の予備処理は2種類の予備処理に限定される。そのような予備処理の1つは熱分解での使用に先立ってバイオマス物質を予備乾燥させることである。これには、熱の適用、好適な長さの時間好適な温度のもとでの保存、吹き付け乾燥又は他の類似の風乾法等の使用が伴い得る。他の予備処理は、熱分解での使用の前にバイオマス物質の大きさを縮小することである。これには通常、たとえば、製粉、すりつぶすこと、混錬、切り刻むこと、のこぎりで切ること、又は破碎の他の物理的な方法、又はそれらの組み合わせのような好適な機械的処理が関与する。

【 0 0 3 4 】

上記で言及したように、熱分解を達成するのに使用される本発明の触媒は、1以上の粉状又は粒子状のH T Cであり、それは、熱分解容器に導入する際、特定の金属の対及び/又は金属の対の一方又は双方の1以上の酸化物のコーティングを運ぶ、又それでドーブされる。

【 0 0 3 5 】

選択された好適な固体状態のバイオマス物質と共に本発明に従って使用される触媒系の主要な機能は、特定の選択された方向に熱分解脱酸素を触媒的に集中させ、指図し、又は誘導し、それによって熱分処理にて又は処理にて形成される流体生成物(気体及び液体)の質にて、又は双方にて有利な結果が得られることである。

【 0 0 3 6 】

本発明の熱分解法のすべてにおいて、本発明の二元金属触媒のすべてにおいて及び本発明の二元金属触媒を調製する方法すべてにおいて、予備焼成されたH T Cに含浸させる又はドーブさせるのに使用される追加の金属成分の好ましい対は、以下の9の個々の金属対: C aとC e、C aとC u、C aとF e、C aとM n、C aとY、C aとZ n、F eとY、M oとZ n、及びM nとYの水溶性化合物(たとえば、塩、酸化物又は水酸化物)である。本発明のこれらの二元金属触媒は、所望の対合した金属の追加成分(通常、塩)による基質への含浸によって形成されるだけではなく、含浸された基質はその後焼成されて金属及び/又は金属酸化物の触媒表面を形成するが、基質は、

(a) 二価の金属化合物と三価の金属化合物の物理的混合物を製粉する又はさもなければ破碎する工程と、

(b) 2 0 0 ~ 8 0 0 の範囲の温度にて、製粉された又はさもなければ破碎された物理的混合物を焼成する工程と、

(c) 焼成された混合物を水性懸濁液にて再水和する工程とを含む方法によって形成されている予備焼成されたハイドロタルサイト若しくはハイドロタルサイト様の化合物、層状二水酸化物、アニオン性粘土、又はそれらの2以上の混合物であり、その際、追加の対は物理的混合物及び/又は工程(c)の水性懸濁液に存在する。

非常に小さな粒子形態での触媒組成物を活性化するのに役立つが、本発明の特定の追加の組み合わせを使用しないこの方法は、2 0 0 8 年2月7日に公開されたJ o n eらの米国公開特許出願番号U S 2 0 0 8 / 0 0 3 2 8 8 4にて記載されている。都合上、工程(a)、(b)及び(c)が関与する方法は以後「触媒活性化法」と呼ばれることがある。この方法では、用語「物理的混合物」は、どの化合物も焼成の前に互いに有意な程度には反応しない乾燥状態又は水性状態での(a)の化合物の混合物を指す。従って、物理的混合物は時を経て、焼成前に予備焼成されるハイドロタルサイト若しくはハイドロタルサイト様の化合物、層状二水酸化物、アニオン性粘土、又はそれらの2以上の混合物を形成することはない。

【 0 0 3 7 】

従って、直前の段落で言及された9つの金属対のいずれかを有する二元金属触媒は望ましい金属及び/又は金属酸化物が含浸された表面を有し、好ましくは、直前の段落で記載された触媒活性化法に従って再水和によって活性化もされている。さらに好ましくは、これらの予備焼成されたハイドロタルサイト若しくはハイドロタルサイト様の化合物、層状二水酸化物、アニオン性粘土、又はそれらの2以上の混合物の金属の中身はマグネシウム

及びアルミニウムである。

【0038】

触媒調製の手順の説明

本発明の二元金属触媒を調製する好適な手順を説明するために、3つの異なる触媒調製方法を採用した。そのような方法の2つにはロボット器具を用いたロボットプレート含浸が関与した。

【0039】

第1のそのような方法（以後、触媒調製方法Aと呼ぶことがある）では、Mg / Al / HTC粉末（125～400ミクロン）をプレート上に堆積させた。バイアル中の必要とされる量の含浸溶液を合計49液滴の小液滴の形態で支持触媒（HTC）の表面すべてにわたって広げる。次いで触媒を含浸溶液と共に30分間の間、静置した。湿潤粉体をよく混合し、次いで、1分当たり5の温度傾斜で90分間の間、600で空気中にて焼成した。この操作で使用した含浸溶液は、二元金属の中身による含浸に使用される溶液における金属酸化物前駆体としての2つの金属を用いた金属硝酸塩だった。

10

【0040】

第2の方法（以後、触媒調製方法Bと呼ぶことがある）には、この目的で製造された市販の器具を用いたロボット振盪含浸が関与した。この方法では、1.6gのHTCを試験管に入れた。HTCの孔容量を用いて算出された量の水と共に、必要とされる量の、2つの金属前駆体及び／又は金属酸化物前駆体の1つを加えた。回転／振動モードにてロボット器具を用いて、初期の湿り法に従って含浸を開始した。得られた生成物を試験管の中で120にて1時間乾燥させた。第2の金属及び／又は金属酸化物前駆体を用いてこの手順を繰り返した。乾燥の後、次いで乾燥させた生成物を1分当たり5の温度傾斜で90分間の間、600で焼成した。

20

【0041】

さらに大きな実験室レベルの触媒の調製については、以下の第3の方法（以後、方法C又は「実験室レベルの方法」と呼ぶことがある）を含浸及び触媒の形成に使用した。各調製は約60gの触媒を提供した。約120gの篩過したHTCをさらに大きなフラスコに入れた。含浸溶液は、必要とされる量の第1の金属及び／又は金属酸化物の前駆体をHTCの孔容量から算出された最少の水と混合することによって形成し、その後、湿潤混合物の振盪を含む含浸溶液による初期の湿りが続き、その後、100での5時間の乾燥が続いた。2つの金属及び／又は金属酸化物の前駆体の混合物を調製するために、第2の前駆体による含浸についてこの方法を繰り返した。第2の乾燥が終わった後、600で焼成を行った。前に言及したように、特に追加の対が、CaとCe、CaとCu、CaとFe、CaとMn、CaとY、CaとZn、FeとY、MoとZn、及びMnとYから選択される場合、予備焼成されたハイドロタルサイト若しくはハイドロタルサイト様の化合物、層状二水酸化物、アニオン性粘土、又はそれらの2以上の混合物を形成することにおいて上述の触媒活性化法が好ましくは使用される。触媒活性化法を使用する別の利点は、その中で使用される製粉工程又は他の破碎工程が通常40～400ミクロンの範囲、好ましくは50～150ミクロンの範囲での望ましく小さな粒度を持つ触媒を提供することである。一層さらに大きな触媒の調製については、従来の大型の含浸及び／又はドープ触媒の調製手順が当該技術で既知であり、採用することができる。

30

40

【0042】

触媒試験手順

図1に示す結果は、3gの粒子状の未処理のリグノセルロース系バイオマスを窒素気体の流れと共に、迅速熱分解流動床反応器（図3を参照）の最上部に導入するバイオマス脱酸素実験の使用によって得られた。流動床は、25重量%の本発明の二元金属触媒と75%の砂の重量比にて触媒（12g）と砂（36g）の混合物で構成された。流動床の温度は実質的に常圧にて約515に維持された。平均滞留時間は30秒未満だった。

【0043】

図2に示す結果は、以下：リグノセルロース系バイオマス（10mg）と、触媒調製方

50

法 B によって調製された C a / N b / H T C 触媒以外の、報告された触媒すべてについて触媒調製方法 A を用いて調製された 10 m g の二元金属触媒、のように行ったバイオマス脱酸素実験の使用によって得られた。各触媒を調製して金属の目標の 1 : 1 重量比を提供した。バイオマスと触媒の重量比は 1 : 1 (各 10 m g) だった。80 m L / 分の流速ですべて窒素 (N₂) 中にて熱重量分析 (TGA) カップ内でこれらの混合物を迅速に 500 に加熱した。120 で通った配管を介して、形成された熱分解蒸気をフーリエ変換赤外分光セル (FTIR) (容量 15 m L、150 に加熱した K B r ウインドウ付き) に通し、その後、FTIR スペクトルを記録した: 1 スペクトル / 2 秒間隔 (0.5 c m⁻¹ の分解能で 5 走査から成る)。報告されたスペクトルはすべてバイオマス含量について補正された。バイオマスの量に対して基準化した後、一酸化炭素における C = O 振動に特異的な範囲 2244 ~ 2142 c m⁻¹ で、二酸化炭素における C = O 振動に特異的な 2392 ~ 2258 c m⁻¹ の範囲で、及び形成された水分子における O - H 振動に特異的な 3856 ~ 3853 c m⁻¹ の範囲で特定の振動について積分ピーク面積を比較した。

【0044】

図 3 では、好ましい半断熱流動床の性能試験装置の断面の側面図を示す。装置は、反応器 1、生成物リザーバ 2 及び気体バッグ 3 を含む。反応器 1 はバイオマス供給ライン 4、熱媒供給ライン 5、熱電温度計 6、ディプレグ 7 及び窒素気体 (N₂) 流入口を有する。

【0045】

熱分解気体はガスクロマトグラフィ法によって分析し、CO 及び CO₂ の収率は供給量 (湿量基準) に対する重量 % として定量する。液体 (熱分解油) はテトラヒドロフラン (THF) による希釈によって均質化する。均質化した液体を水含量及び酸性度について分析する。熱分解油にて見いだされた水の総収率 (THF 希釈について補正された) は標準の K a r l - F i s c h e r の滴定によって決定し、供給量 (湿量基準) に対する重量 % として報告する。酸性度は、滴定曲線の同等な時点での液体生成物のグラム当たりの m g K O H として報告される。

【0046】

そのような熱分解実験によって達成される酸素除去 (バイオマス供給量からの) は以下の方法で表現される:

【数 1】

$$O_{\text{除去}} = \frac{X_{CO} \cdot M_O / M_{CO} + X_{CO_2} \cdot 2M_O / M_{CO_2} + X_{H_2O} \cdot M_O / M_{H_2O}}{O_{\text{供給}} / 100\%}$$

式中、

O_{除去} は、除去された酸素の重量 % である (供給量における酸素を基にした重量 %)

M_O: O のモル質量 = 15.999 (g / モル)

X_{CO}: CO の収率 (供給量に対する重量 %)

M_{CO}: CO のモル質量 = 28.01 (g / モル)

X_{CO₂}: CO₂ 収率 (供給量に対する重量 %)

M_{CO₂}: CO₂ のモル質量 = 44.01 (g / モル)

X_{H₂O}: H₂O の収率 (供給量に対する重量 %)

M_{H₂O}: H₂O のモル質量 = 18.02 (g / モル)

O_{供給}: 49 重量 % がリグノセルロース系の供給量である供給されたバイオマスにおける酸素含量 (重量 %)

【0047】

以下の実施例は、本発明の種々の個々の実施形態を説明する。これらの実施例は、これらの実施例にて記載される実施形態にのみ本発明を限定するようには意図されない。これらの実施例では、用語 H T C は 2 つの水酸化物の金属が M g 及び A l であるハイドロタルサイト又はハイドロタルサイト様の化合物を指す。そのような H T C は、1 又は 2 の工程にて 2 つの異なる追加の金属化合物を含浸させられており、その後、使用される調製方法

に応じて1又は2回焼成される。使用される含浸化合物の金属の例としてCa及びCuを用いて、追加の金属化合物のこの対によるHTCの含浸に由来する最終的な焼成生成物は、実際の化学構造が通常、たぶん若干の遊離金属を伴って酸化物を含むにもかかわらず、Ca/Cu/HTCと呼ばれる。あらゆる場合において、触媒合成は1：1の重量比で金属を提供することを目標とする各量にて含浸化合物を使用した。

【0048】

実施例1～7

触媒調の方法Cを用い、Mg/Al/HTCと2つの異なる水溶性金属塩の水溶液を用いて、本発明の二元金属触媒を製造する量にて本発明の7つの異なる二元金属触媒を調製した。使用したHTCは550 で1時間あらかじめ焼成し、デシケータにて保持して湿気及びCO₂との相互作用を回避していた。含浸は、追加の金属の選択された対の硝酸塩、アンモニウム塩及び/又はシュウ酸塩と共に周知の初期湿り法を用いて実施した。空气中、又は上記で言及した遊離の酸素を含有する不活性気体中における600 での焼成の間、遊離金属の一方又は双方の一部の存在を完全に除外することはできないが、金属塩は金属酸化物に転換される。含浸された又はドーブされたHTCを焼成し、水和によって活性化した後、湿気及びCO₂のような気体との相互作用を回避するようにデシケータのような不活性条件下でそれを保持した。次いで図3にて模式的に描いた実験室レベルの熱分解装置で7つの焼成した触媒を個々に性能について評価した。個々の熱分解の実行のすべてにおいて、室温での3gのバイオマスをも515 に予備加熱した触媒流動床の最上部に供給した。流動床は、36gの砂と一緒に12gの本発明の二元金属触媒で構成された。3パールの窒素パージを用いて、供給ディプレグを介した流動床への固体供給物の導入を達成した。30秒未満の迅速熱分解の滞留時間の後、窒素で流動床を洗い流した。操作の間、液体生成物を濃縮し、冷却トラップを装備した生成物リザーバに回収した。熱分解気体及び窒素は気体バッグにて回収した。ガスクロマトグラフィ法を用いて熱分解気体を分析した。液体生成物を酸性度、水の測定及びFTIR又はGC-MSの解析に供した。触媒を燃焼させることによるコークスについて消費された触媒を分析した。実際に測定されたコークスの量は、触媒におけるコークスと炭化物(変換されないバイオマス)双方の合計を表した。対照として、砂だけを用いて実験を行い、焼成されたHTCのみを用いて別の実験を行った。

【0049】

実施例1～7に関するさらなる詳細を表1に要約する。触媒における金属の量は誘導結合プラズマ(ICP)法の使用によって決定した。

【0050】

【表 1】

表 1

実施例	触媒成分	それを作製するのに使用した金属対に由来する触媒における金属の量	供給量に対する CO の収率 wt% (湿量基準)	供給量に対する CO ₂ の収率 wt% (湿量基準)
対照	100%砂	--	3.7	6.4
実施例 1	25% Fe/Y/HTC と 75%砂	3.7 wt% Fe と 4.1 wt% Y	4.8	12.8
実施例 2	25% Ca/Y/HTC と 75%砂	4.7 wt% Ca と 4.4 wt% Y	4.2	10.4
実施例 3	25% Ca/Cu/HTC と 75%砂	5.3 wt% Ca と 4.8 wt% Cu	4.1	15.3
実施例 4	25% Ca/Ce/HTC と 75%砂	4.6 wt% Ca と 4.5 wt% Ce	4.3	11.2
実施例 5	25%Mo/Zn/HTC と 75%砂	6.2 wt% Mo と 5.8 wt% Zn	4.3	11.7
実施例 6	25%Ca/Mn/HTC と 75%砂	4.2 wt% Ca と 3.9 wt% Mn	4.5	12.3
実施例 7	25% Mn/Y/HTC と 75%砂	4.1 wt% Mn と 4.2 wt% Y	4.7	12.3
対照	100% HTC	--	4.5	10.9

【 0 0 5 1 】

同一条件下で調べた場合、ゼオライト Z S M - 5 が 1 0 . 2 重量 % (湿量基準) の C O と 8 . 7 重量 % (湿量基準) の C O₂ の C O_x (x は普通 1 又は 2 である) 分布を生じることと言及するのは興味深い。従って、この周知の広範に調べられたゼオライト触媒は多量の毒性一酸化炭素を含有する C O_x 分布を生じた。際立って対照的に、本発明の実践は多量の二酸化炭素を含有する C O_x 分布の形成を可能にする。

【 0 0 5 2 】

実施例 8 ~ 1 1

触媒調製方法 A 又は触媒調製方法 B を用い、それぞれ、M g / A l / H T C と 2 つの異なる水溶性金属塩の水溶液を用いて、本発明の二元金属触媒を製造する量にて本発明の 4 つの異なる二元金属触媒を調製した。これらの触媒は、C a / C u / H T C 、 C e / Y / H T C 、 C u / N b / H T C 及び N i / Y / H T C だった。触媒を作製するのに使用した追

加の金属塩並びに触媒を作製するのに使用した金属対の重量比率及び原子比を表 2 に示す。次いで 4 つの焼成された触媒を性能について個々に評価した。これらの操作では、バイオマス脱酸素実験は、以下：リグノセルロース系バイオマス（10 mg）と、触媒調製方法 B によって調製された Ca / Nb / HTC 触媒を除いて報告された触媒すべてについて触媒調製方法 A を用いて調製された 10 mg の二元金属触媒、のように行った。金属の目標の 1 : 1 重量比を提供するように各触媒を調製した。バイオマスと触媒の重量比は 1 : 1 だった。80 mL / 分の流速ですべて窒素（N₂）中にて熱重量分析（TGA）カップ内でこれらの混合物を迅速に 500 に加熱した。120 で通った配管を介して、形成された熱分解蒸気をフーリエ変換赤外分光セル（FTIR）（容量 15 mL、150 に加熱した KBr ウインドウ付き）に通し、その後、FTIR スペクトルを記録した：1 スペクトル / 2 秒間隔（0.5 cm⁻¹ の分解能で 5 走査から成る）。報告されたスペクトルはすべてバイオマス含量について補正された。バイオマスの量に対して基準化した後、表 2 にて示す積分ピーク面積を、形成された水分子における O - H 振動に特異的な 3856 ~ 3853 cm⁻¹ の範囲での特定の振動について比較した。また、本発明の 4 つの上記二元金属触媒の金属以外の金属を用いて同様に 13 の他のバイオマス脱酸素実験を行った。1 群では、本発明の Ca / Cu / HTC 及び Cu / Nb / HTC と本発明のではない 7 つの他の銅二元金属触媒を含む 9 回の試験を行った。本発明のではない 7 つの二元金属触媒は、式 Cu / M / HTC で表され、式中、M はカルシウム及びニオブウム以外の 7 つの異なる金属のそれぞれであり、これら他の金属の 1 つはアルカリ金属（Li）である。他の群では、本発明の Ce / Y / HTC 及び Ni / Y / HTC を含む 8 回の試験を同様に行った。この群では、本発明のではない 6 つの二元金属触媒は式 Y / M / HTC によって表され、式中、M はセシウム及びニッケル以外の 6 つの異なる金属のそれぞれであり、これら他の金属の 1 つはアルカリ金属（Li）である。

10

20

30

40

50

【0053】

実施例 8 ~ 11 に関するさらなる詳細を表 2 に要約する。

【0054】

【表 2】

表 2

実施例	触媒成分	触媒を作製するのに使用された追加の金属塩	触媒を作製するのに使用された金属対の目標とされた重量比	バイオマスから除かれた定性的な水
実施例 8	Ca/Cu/HTC	Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O と Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O	1:1	51
実施例 9	Ce/Y/HTC	Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O と Y(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	1:1	45
実施例 10	Cu/Nb/HTC	Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O と (NH ₄)NbO(C ₂ O ₄) ₂ · nH ₂ O	1:1	45
実施例 11	Ni/Y/HTC	Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O と Y(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	1:1	45

【0055】

実施例 12 ~ 13

触媒調製方法 A を用い、予備焼成された Mg / Al / HTC と 2 つの異なる水溶性金属塩

の水溶液を用いて、本発明の二元金属触媒を製造する量にて本発明の2つの異なる二元金属触媒を調製した。これらの触媒はCe/Fe/HTC及びCe/Ni/HTCだった。触媒を作製するのに使用した追加の金属塩並びに触媒を作製するのに使用した金属対の重量比率及び原子比を表3に示す。次いで2つの焼成された触媒を性能について個々に評価した。これらの操作では、バイオマス脱酸素実験は、以下：リグノセルロース系バイオマス(10mg)と、双方の触媒について触媒調製方法Aを用いて調製された10mgの二元金属触媒、のように行った。金属の目標の1:1重量比を提供するように各触媒を調製した。バイオマスと触媒の重量比は1:1だった。表3に示す積分ピーク面積を二酸化炭素におけるC=O振動に特異的な2392~2258cm⁻¹の範囲で特定の振動について比較したことを除いて、これらの混合物を実施例8~11にて使用され、記載されたのと同じ試験手順に供した。

10

【0056】

【表3】

表3

実施例	触媒成分	触媒を作製するのに使用された追加の金属塩	触媒を作製するのに使用された金属対の目標とされた重量比	バイオマスから生産されたCO ₂ の定性的な量
実施例 12	Ce/Fe/HTC	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O と Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	1:1	92
実施例 13	Ce/Ni/HTC	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O と Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1:1	78

20

【0057】

実施例 14 ~ 15

触媒調製の方法Cを用い、予備焼成されたMg/Al/HTCと2つの異なる水溶性金属塩の水溶液を用いて、本発明の二元金属触媒を製造する量にて本発明の2つの異なる二元金属触媒を調製した。使用したHTCは550で1時間あらかじめ焼成し、デシケータにて保持して湿気及びCO₂との相互作用を回避しておいた。含浸は、追加の金属の選択された対の硝酸塩、アンモニウム塩及び/又はシュウ酸塩と共に周知の初期湿り法を用いて実施した。次いで、実施例1~7で使用したのと同様の方法で、同様の試験系で及び同様の条件下で、実験室レベルの熱分解装置にて2つの焼成された触媒を性能について個々に評価した。

30

【0058】

図1~3を参照して上記で記載された実験で使用されたのと同じバイオマスを使用して515での迅速熱分解条件下でこの触媒を利用した。この操作で使用した物質は、空気、分子状酸素、分子状水素及び液体の溶媒又は希釈剤の非存在下でバイオマス試料が供給される伝熱剤としての75重量%の砂と25重量%のFe/Ca/HTC触媒の混合物だった。使用したこれらの物質の量は、36gの砂、12gのFe/Ca/HTC触媒及び3gのバイオマスだった。この迅速熱分解試験手順には以下の操作が関与した。

40

【0059】

表4は、追加の触媒成分なしで同じ量の同じHTCを用いて形成された生成物と比較した上記の迅速熱分解手順で形成された生成物の特徴を要約する。

【0060】

【表 4】

表 4

触媒の性能	性能の単位	砂	新しい HTC	Ca/Fe/HTC	Ca/Zn/HTC
コークスの収率	供給量での wt%(wb)*	12.3	26.9	29.6	27.7
水の収率	供給量での wt%(wb)*	21.3	26.1	28.0	27.5
TAN†	mg KOH/液体生成物 g	109	95	74	72
CO の収率	供給量での wt%(wb)*	3.7	4.5	4.9	4.4
CO ₂ の収率	供給量での wt%(wb)*	6.4	10.9	14.2	13.3
O 除去 (H ₂ O, CO と CO ₂ による)	O-供給量での wt%(wb)*	52.3	68.9	77.7	74.7

* (w b) 重量基準を表す。

† T A N : 1 g の調べられる物質を中和するのに必要とされる K O H (m g での) の量として定義される全酸価を表す。

【 0 0 6 1 】

表 4 から、F e / C a / H T C 触媒は、無添加の H T C 物質と比べてはるかに大きな収率の C O、C O₂ 及び酸素の除去を生じることが言及されるであろう。方法で形成されるバイオオイルの酸性度は F e / C a / H T C 触媒を用いた場合、有意に低いことも分かるであろう。

【 0 0 6 2 】

本発明の追加の実施形態には以下が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

(B A) 固体状態のバイオマス物質から 1 以上の流体炭化水素生成物を製造する方法であって、前記方法は、

(I) 熱分解反応器にて攪拌のもとで

(A) 任意の乾燥及び / 又は破碎を除いて未処理である粒子状の又は細かく分けた固体状態のバイオマス物質 ;

(B) 反応器に装填される際、(1) 単一对の金属、(2) 単一对の前記金属それぞれの少なくとも 1 つの酸化物又は (3) (a) 単一对の金属の一方若しくは双方の少なくとも 1 つの酸化物と (b) 単一对の金属の一方若しくは双方の少なくとも 1 つの遊離の金属を含浸させた又は運ぶ、少なくとも 1 つの焼成されたハイドロタルサイト若しくはハイドロタルサイト様の化合物、層状二水酸化物、アニオン性粘土、又はそれらの 2 以上の混合物を含む、それから本質的に成る、又はそれから成る焼成生成物である、再水和させ、含浸させた又はドーブさせた固体状態の焼成された熱分解触媒と、(その際、前記焼成生成物は、遊離の酸素の存在下 (たとえば、空気又は酸素と窒素、ネオン、アルゴン若しくはクリプトンから選択される少なくとも 1 つの不活性気体の混合物) で、前記対の金属の塩を含浸させた又はそれを運ぶ、少なくとも 1 つの予備焼成したハイドロタルサイト若しくはハイドロタルサイト様の化合物、層状二水酸化物、アニオン性粘土、又はそれらの 2 以上の混合物を焼成することによって形成され、(1)、(2) 又は (3) の単一对の金属は、以下の群 : C a と C e、C a と C u、C a と F e、C a と M n、C a と Y、C a と Z n、C e と F e、C e と N i、C e と Y、C u と N b、F e と Y、M o と Z n、M n と Y、N i と Y から選択され) ; 及び

(C) 固体状態の粒子状熱媒を接触させることによって混合物を形成することと、

(I I) 空気の添加、分子状酸素の添加、分子状水素の添加、及び / 又は水のような液体

10

20

30

40

50

希釈剤若しくは担体の添加を除外して（を伴わずに）熱分解反応器の中で約500 を超える1以上の温度にて（I）の前記混合物の少なくとも一部を迅速に又は瞬時に熱分解し、それによって流体の熱分解生成物を形成することを含む方法。

【0064】

（BB）（1）、（2）又は（3）の金属の前記単一对がCaとCe、CaとCu、CaとFe、CaとMn、CaとY、CaとZn、FeとY、MoとZn、及びMnとYから選択される（BA）のような方法。

【0065】

（BC）（1）、（2）又は（3）の金属の前記単一对がCaとCu及びCaとFeから選択される（BB）のような方法。

10

【0066】

（BD）前記予備焼成されたハイドロタルサイト若しくはハイドロタルサイト様の化合物、層状二水酸化物、アニオン性粘土、又はそれらの2以上の混合物がマグネシウム及びアルミニウムの金属を含有する（BA）～（BC）のいずれかのような方法。

【0067】

（BE）前記迅速な又は瞬時の熱分解が実質的に常圧で500 を超えて約650 迄の温度にて行われ、バイオマス物質が、不活性の無水担体ガス、好ましくは、窒素、アルゴン、ネオン又はクリプトン又はそれらの2以上の混合物と共に熱分解反応器に装填され、前記固体状態の粒子状熱媒が砂であり、反応器に装填される際の前記焼成された熱分解触媒が約40～約400ミクロンの、好ましくは約50～150ミクロンの範囲の平均粒度を有し、前記焼成された熱分解触媒が熱分解反応器に装填される際、再水和によって活性化されており、方法が、30秒以下、好ましくは20秒以下、又はさらに好ましくは10秒以下の熱分解反応器内での滞留時間で実施される（BA）～（BC）のいずれかのような方法。

20

【0068】

（BF）前記温度が約510～約575 の範囲内である（BA）～（BC）のいずれかのような方法。

【0069】

（CA）CaとCe、CaとCu、CaとFe、CaとMn、CaとY、CaとZn、CeとFe、CeとNi、CeとY、CuとNb、FeとY、MoとZn、MnとY、及びNiとYから選択される金属の対の塩、好ましくは無機塩を含浸させている又はドーピングさせている、及び金属の対の一方又は双方の少なくとも一部の1以上の酸化物が酸化物に変換されるように乾燥させた後1以上の高温で遊離の酸素（たとえば、空気又は酸素と窒素、ネオン、アルゴン若しくはクリプトンから選択される少なくとも1つの不活性気体の混合物）の存在下で焼成されている少なくとも1つの予備焼成されたハイドロタルサイト若しくはハイドロタルサイト様の化合物、層状二水酸化物、アニオン性粘土、又はそれらの2以上の混合物から形成される焼成生成物を含む、それから本質的に成る、又はそれから成る固体状態の熱分解触媒組成物。

30

【0070】

（CB）金属の前記対がCaとCe、CaとCu、CaとFe、CaとMn、CaとY、CaとZn、FeとY、MoとZn、及びMnとYから選択される（CA）のような触媒組成物。

40

【0071】

（CC）金属の前記対がCaとCu及びCaとFeから選択される（CB）のような触媒組成物。

【0072】

（CD）前記予備焼成されたハイドロタルサイト若しくはハイドロタルサイト様の化合物、層状二水酸化物、アニオン性粘土、又はそれらの2以上の混合物がマグネシウム及びアルミニウムの金属を含有する（CA）～（CC）のいずれかのような触媒組成物。

【0073】

50

本明細書又はクレームにおけるどこかでの化学名又は化学式によって言及される成分は、単数で言及されようと複数で言及されようと、化学名又は化学的な種類によって言及される別の物質（たとえば、別の成分、溶媒等）と接触する前にそれらが存在するように特定される。得られた混合物又は溶液にてどの化学変化、変換及び／又は反応が、もしあれば、生じるかは、そのような変化変換及び／又は反応が本開示に従って要求される条件下で特定された成分と一緒にすることの自然の結果なので、問題ではない。

【0074】

本発明は、本明細書で引用された物質及び／又は手順を含み得るし、それから成り得るし、又は本質的にそれから成り得る。

【0075】

別のやり方で明白に指示され得るのを除いて、冠詞「a」又は「an」は、本明細書で使用するのであれば又は使用するとき、限定することを意図するものではなく、クレームを冠詞が指す単一要素に限定すると解釈されるべきではない。むしろ、冠詞「a」又は「an」は、本明細書で使用するのであれば又は使用するとき、本文が明白に指示しない限り、1以上のそのような要素を網羅するように意図される。

【0076】

本発明はその実践において相当な変化の影響を受け易い。従って、前述の記載は限定するように意図されるのではなく、上文に提示した特定の例示にのみ本発明を限定すると解釈されるべきではない。

10

【図1】

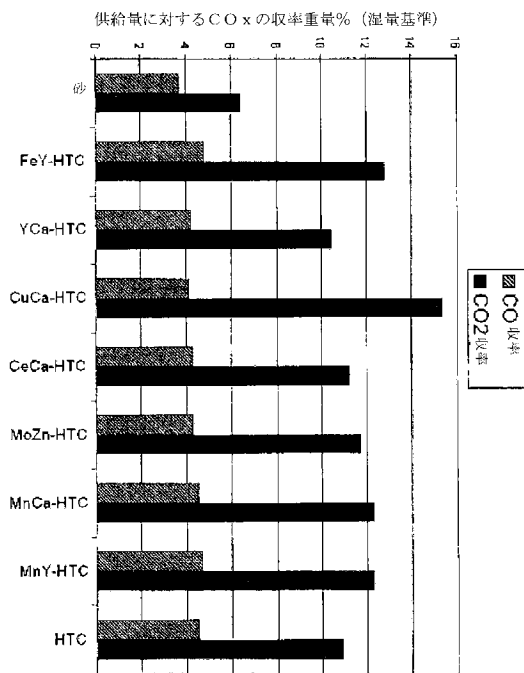


図1

【図2】

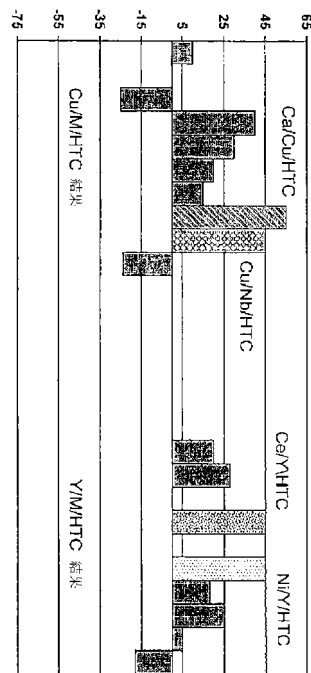


図2

【 図 3 】

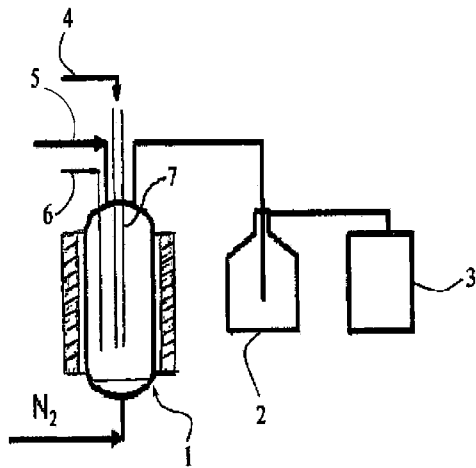


図 3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/066532

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
INV. C10G1/02	B01J21/16	B01J23/00	B01J23/06	B01J23/10
B01J23/28	B01J23/34	B01J23/78	B01J23/83	B01J23/847
C10B53/02	C10B57/06	C10C5/00	C10G1/08	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C10G B01J C10B C10C				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages			Relevant to claim No.
X	WO 2011/123508 A2 (EXXONMOBIL RES & ENG CO [US]; LEVIN DORON [US]) 6 October 2011 (2011-10-06) paragraphs [0015], [0022], [0026], [0027], [0037], [0049], [0052], [0056], [0058]; claim 1; table 1 -----			1-20
A	US 2004/029717 A1 (O'CONNOR PAUL [NL] ET AL) 12 February 2004 (2004-02-12) the whole document -----			1-20
A	US 6 028 023 A (VIERHEILIG ALBERT A [US]) 22 February 2000 (2000-02-22) the whole document -----			1-20
A	EP 2 105 486 A1 (KIOR INC [NL]) 30 September 2009 (2009-09-30) the whole document -----			1-20
-/-				
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.				
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family				
Date of the actual completion of the international search 25 February 2014			Date of mailing of the international search report 06/03/2014	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016			Authorized officer Gzil, Piotr	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2013/066532

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2012/047794 A1 (BARTEK ROBERT [US] ET AL) 1 March 2012 (2012-03-01) the whole document -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/066532

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011123508	A2	06-10-2011	AU 2011235233 A1 18-10-2012
		CA 2795044 A1 06-10-2011	
		CN 102822318 A 12-12-2012	
		EP 2553051 A2 06-02-2013	
		JP 2013523960 A 17-06-2013	
		SG 184206 A1 30-10-2012	
		WO 2011123508 A2 06-10-2011	

US 2004029717	A1	12-02-2004	AU 2003242751 A1 19-01-2004
		BR 0312235 A 12-04-2005	
		CA 2490908 A1 08-01-2004	
		CN 1665587 A 07-09-2005	
		US 2004029717 A1 12-02-2004	
		WO 2004002620 A1 08-01-2004	

US 6028023	A	22-02-2000	AT 394165 T 15-05-2008
		AU 760089 B2 08-05-2003	
		AU 9481398 A 10-05-1999	
		CA 2308748 A1 29-04-1999	
		EP 1027151 A1 16-08-2000	
		HU 0004045 A2 28-03-2001	
		ID 24937 A 31-08-2000	
		JP 2001520162 A 30-10-2001	
		KR 20050103983 A 01-11-2005	
		PL 340073 A1 15-01-2001	
		RO 121323 B1 30-03-2007	
		US 6028023 A 22-02-2000	
		US 6479421 B1 12-11-2002	
		US 2003096697 A1 22-05-2003	
		US 2003203806 A1 30-10-2003	
		US 2006276328 A1 07-12-2006	
		WO 9920389 A1 29-04-1999	

EP 2105486	A1	30-09-2009	EP 2105486 A1 30-09-2009
		WO 2009118363 A2 01-10-2009	

US 2012047794	A1	01-03-2012	CA 2829205 A1 13-09-2012
		CN 103443252 A 11-12-2013	
		EP 2683797 A2 15-01-2014	
		US 2012047794 A1 01-03-2012	
		US 2012272565 A1 01-11-2012	
		WO 2012122224 A2 13-09-2012	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
B 0 1 J 23/847 (2006.01)		B 0 1 J 23/847		M
C 1 0 G 3/00 (2006.01)		C 1 0 G 3/00		Z

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, UG, US, UZ

(72)発明者 コツホ, メレ

オランダ・エヌエル - 1 0 9 2 エイジエイ アムステルダム・オーステルパルク 2 8

(72)発明者 ブロンク, マルティヌス・ヘンリクス

オランダ・エヌエル - 1 1 8 5 イージー アムステルベーン・ベンデルスラーン 1

(72)発明者 バン・デン・ウツトラ, レオナルドウス・コルネリス・アルベルトウス

オランダ・エヌエル - 2 0 1 2 エイビー ハールレム・ザイデルバイテンスパールネ 5 0 ジー

(72)発明者 バン・デュレン, ルーベン

オランダ・エヌエル - 1 2 1 3 イーダブリユー ヒルフエルスム・ガブリエルメツラーン 3 4

F ターム(参考) 4G169 AA03 BA10A BA16A BA16B BB02A BB04A BB05A BB05B BC09A BC09B
 BC10A BC10B BC16A BC16B BC31A BC31B BC35A BC35B BC40A BC40B
 BC43A BC43B BC55A BC55B BC59A BC59B BC62A BC62B BC66A BC66B
 BC68A BC68B CC19 CC20 DA08
 4H129 AA01 BA03 BA11 BB04 BC44 KA14 KB03 KC09X KC09Y KC20X
 KC20Y KC28X KD07X KD07Y KD08X KD08Y KD09X KD09Y KD11X KD15X
 KD15Y KD17X KD17Y KD19X KD19Y KD24X KD28X KD28Y KD30X KD44X
 KD44Y NA04 NA07