

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年10月21日(21.10.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/119972 A1

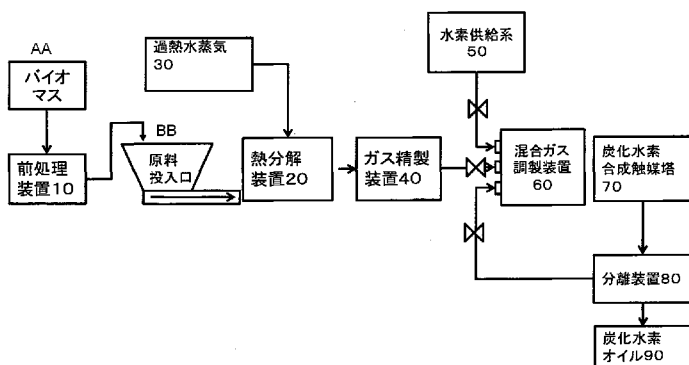
- (51) 国際特許分類:
C10G 2/00 (2006.01) C10L 1/04 (2006.01)
C10J 3/46 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/056897
- (22) 国際出願日: 2010年4月13日(13.04.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
61/168,976 2009年4月14日(14.04.2009) US
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): GGI ジャパン株式会社(GGI JAPAN Inc.) [JP/JP]; 〒1040061 東京都中央区銀座7-14-15 杉山ビル8F Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 吉川 直彌 (YOSHIKAWA, Naoya) [JP/JP]; 〒1040061 東京都中央区銀座7-14-15 杉山ビル8F GGI ジャパン株式会社内 Tokyo (JP). 及川 二郎 (OIKAWA, Jiro) [JP/JP]; 〒1040061 東京都中央区銀座7-14-15 杉山ビル8F GGI ジャパン株式会社内 Tokyo (JP). 中村 浩康 (NAKAMURA, Hiroyasu) [JP/JP]; 〒2310832 神奈川県横浜市中区本牧緑ヶ丘68-25 Kanagawa (JP).
- (74) 共通の代表者: 中村 浩康(NAKAMURA, Hiroyasu); 〒2310832 神奈川県横浜市中区本牧緑ヶ丘68-25 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: BTL FUEL PRODUCTION SYSTEM AND METHOD FOR PRODUCING BTL FUEL

(54) 発明の名称: BTL製造システム及びBTLの製造方法

【図1】



- AA BIOMASS
- BB STARTING MATERIAL INLET
- 10 PRETREATMENT DEVICE
- 20 HEAT DECOMPOSITION DEVICE
- 30 OVERHEATED STEAM
- 40 GAS-PURIFYING DEVICE
- 50 HYDROGEN-SUPPLY UNIT
- 60 MIXED GAS-PREPARING DEVICE
- 70 HYDROCARBON-SYNTHESIZING CATALYST COLUMN
- 80 SEPARATOR
- 90 HYDROCARBON OIL

(57) Abstract: A target BTL (Biomass-to-Liquid) fuel is efficiently produced from a biomass material. A system for producing a BTL fuel, which comprises: a pretreatment device for pretreating a biomass material to give a material in a definite size and definite form; a heat decomposition device for thermally decomposing the biomass material to give a dry distillation gas; a purification device for purifying the dry distillation gas; and a hydrocarbon-synthesizing device for converting the thus purified gas into a hydrocarbon oil in the presence of a hydrocarbon-synthesizing catalyst. This system is provided with a hydrogen-supply unit, whereby hydrogen gas is measured and fed, and a control device, whereby the dry distillation gas and hydrogen are mixed in a controlled manner so as to give a definite carbon/hydrogen molar ratio, between the purification device and the hydrocarbon-synthesizing device.

(57) 要約: バイオマス原料から収率よく目的とするBTL (Biomass to Liquid) を製造する。バイオマス原料を所定のサイズ、所定性状に前処理するための前処理装置と、バイオマス原料を熱分解して乾留ガスとする熱分解装置と、乾留ガスを精製する精製装置と、精製した気体を炭化水素合成触媒の存在下に炭化水素オイルとする炭化水素合成装置とから構成されたBTL製造システムは精製装置と炭化水素合成装置との間に、水素ガスを計量添加する水素供給系と、所定の炭素：水素モル比となるように乾留ガスと水素を混合調整する調整装置とを備えている。

化水素合成触媒の存在下に炭化水素オイルとする炭化水素合成装置とから構成されたBTL製造システムは精製装置と炭化水素合成装置との間に、水素ガスを計量添加する水素供給系と、所定の炭素：水素モル比となるように乾留ガスと水素を混合調整する調整装置とを備えている。



WO 2010/119972 A1

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明細書

発明の名称

B T L 製造システム及びB T L の製造方法

5 技術分野

本発明は、バイオマス原料から炭化水素オイルを製造するB T L 製造システム及びB T L 製造方法に関する。より詳しく述べると、バイオマス原料からジェット燃料に代表される炭化水素オイルを製造するシステムおよび方法に関する。

10

背景技術

バイオマスを熱分解して、乾留ガスを発生させ、発生した乾留ガスをフィッシャ・トロプシュ合成触媒を用いて液体燃料化（B T L : B i o m a s s t o L i q u i d）する種々の試みが施されている。

15

特許文献1（特開2006-205135号公報）には、低カロリー廃棄物をメタン発酵処理するメタン発酵槽と、高カロリー廃棄物を燃焼させて炭化処理する炭化炉と、該炭化炉にて製造した炭化物を導入し燃焼させてガス化するガス化炉と、該ガス化炉にて発生したガスを精製するガス精製装置と、該精製したCO、H₂を主成分とする精製ガスから液体燃料をF T 合成（フィッシャ・トロプシュ合成）する液体燃料合成装置とを備え、メタン発酵槽にて発生したバイオガスをガス化炉に助燃剤として送給する複合廃棄物処理システムが開示されている。

20

また、特許文献2（特開2007-204558）には、バイオマスを一定量保持して加熱体で加熱しガス化するガス化部と、ガス化部により発生したバイオマスガスから粒子状物質、タール、硫黄化合物および窒素化合物から選択される少なくとも1つ以上の物質を除去し、バイオマスガスを精製するガス精製部と、精製されたバイオマス精製ガスを液体化してバイオマス液体燃料原液を製造する液体燃料製造部と、前記バイオマス液体燃料原液をバイオマス液体燃料、水および軽質炭化水素に分離する気液分離部と、前記気液分離部で分離されたバイオマス液体燃料を減圧して回収する減圧回収部と、前記ガス化部でガス化されない未反応物を燃焼させ、発生した熱を前記ガス化部へ供給する燃焼部と、からなるバイオマスからの液体燃料製造装置が開示されている。

25

30

これらの技術は、設計の段階あるいは実験段階であり、工業的規模で連続して運転可能なバイオマス原料からB T L オイルを高い収量で製造する技術は、

35

すなわち、従来技術では、原料となるバイオマス原料に含まれる炭素量に比

較して少量の炭化水素しか得られなかった。

先行技術文献

特許文献1： 特開2006-205135号公報

特許文献2： 特開2007-204558号公報

5

発明の概要

発明が解決しようとする課題

本発明の別の課題は、目的とする工業的に価値のあるBTLを高い収量で得ることが可能なBTL製造システムおよびBTL製造方法を提供することである。

10

課題を解決するための手段

上記課題を解決する本発明は、バイオマス原料を所定のサイズ、所定の水分含有率および単位質量当たり所定範囲の炭素含有量と水素含有率に前処理するための前処理装置と、バイオマス原料を熱分解して乾留ガスとする熱分解装置と、乾留ガスを精製する精製装置と、精製した気体を炭化水素合成触媒の存在下に炭化水素オイルとする炭化水素合成装置と、から構成されたBTL製造システムであって、前記精製装置と前記炭化水素合成装置との間に、水素ガスを計量添加する水素供給系と、前記精製装置で精製された乾留ガスと前記水素供給系から計量添加される水素とを前記バイオマス原料に含有する炭素成分と水素成分の含有量に基づいて前記乾留ガスに炭素：水素のモル比が1：2から1：6となるような混合ガスを調整する調整装置とを備えていることを特徴とするBTL製造システムに関する。

15

20

25

30

本発明は、更にバイオマス原料を所定のサイズ、所定の水分含有率および単位質量当たり所定範囲の炭素含有量と水素含有率になるように前処理する前処理工程と、前処理したバイオマス原料を熱分解装置に投入して乾留ガスを発生させる乾留ガス発生工程と、発生した乾留ガスを精製する精製工程と、精製した乾留ガスに所定の炭素：水素モル比となるように水素を添加して合成用の混合ガスを調製する混合ガス調製工程と、調製した混合ガスを炭化水素に転化する炭化水素オイル製造工程と炭化水素製造工程で得られた混合ガスを炭化水素オイルと、未反応分とに分離する分離工程とを含むことを特徴とするBTLの製造方法に関する。

図面の簡単な説明

35

図1は、本発明の一実施形態に係るBTL製造システムの基本構成を示す図面である。

図2は、本発明のBTL製造システムにおける熱分解装置の一例を示す図面である。

図3は、熱分解装置に供給するキャリアガス供給系の一例を示す図面。

5 図4は、本発明のBTL製造システムにおける精製装置の一例を示す図面である。

図5は、本発明のBTL製造システムにおける水素供給系の一例を示す図面である。

図6は、本発明のBTL製造システムにおける調整装置の一例を示す図面である。

10 図7は、本発明のBTL製造システムにおける水素添加量の算定の一例を示すフローチャートである。

図8は、本発明のBTLの製造方法を示すフローチャートである。

発明を実施するための形態

15 (基本構成)

以下、本発明の実施の形態を添付図面に基づいて説明する。まず、図1に基づいて、本発明のBTL製造システムの基本構成を説明する。

20 図1に示す通り、本発明の炭化水素製造システムは、バイオマス原料を所定のサイズ、水分含有量に前処理するための前処理装置10と、前処理装置10で前処理したバイオマス原料を熱分解して乾留ガスとする熱分解装置20と、乾留ガスを精製する精製装置40と、精製した気体を炭化水素合成触媒の存在下に炭化水素オイルとする炭化水素合成装置であるFT合成塔70と、乾留ガスに炭化水素合成に不足分の水素を供給する水素供給装置60とから主として構成されており、本発明のBTL製造システムは、精製した乾留ガスと水素とを混合する調整装置50とを有している。更に好ましくは、本発明のBTL製造システムにおいて、調整装置50は、FT合成塔において未反応のガスを調整装置50に戻す構成を有している。

30 なお、後述する通り、熱分解装置20は、原料であるバイオマスを投入するための投入口21と、熱分解装置20内の雰囲気置換し、発生した乾留ガスを後段の精製装置40へ送るキャリアガス供給系30を備えている。

本発明のBTL製造装置は、所定の前処理されたバイオマス原料を熱分解装置20で熱分解して発生した乾留ガスを精製装置40で精製し、精製した乾留ガスに水素を添加して混合ガスとし、この混合ガスをFT合成塔により炭化水素オイルとする。この際に、バイオマス原料の炭素含有量と水素含有量に基づいて不足分の水素を水素供給系50から供給するので、本発明のBTL製造装置におけるBTLオイルの収率が上がる。

(原料および前処理)

本発明で使用可能なバイオマスは、熱分解処理により乾留ガスを発生する炭素源を有するものであれば特に限定されるものではなく、幅広いバイオマスのなかから適宜用いることが可能である。

- 5 本発明で適用可能なバイオマス原料として、水産物由来原料（海藻、水産加工品の残渣等）、林業由来原料（木材チップ、剪定残渣、樹皮等）、農業由来原料（バイオマス用植物、農作物残渣、草木、農作物収穫後の不要物、トウモロコシの芯等のバイオエタノール抽出後の残渣）、畜産由来原料（家畜・家禽の糞尿、食品加工残渣）、汚泥由来原料、ヘドロおよびこれらの混合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

10 なお、本発明においては、異なる由来のバイオマスの混合物を出発原料として用いることが可能であるが、後述する前処理により所定の原料基準を有する原料とするために単品が好ましい。特に、海藻・木材チップ等の成分内容が比較的安定している単品を用いることが好ましい。

- 15 なお、これらのバイオマス原料は、由来に依存して異なる炭素含有量および水素含有量を有している。例えば、木材チップの場合、乾燥基準で炭素約50から60質量%、水素4～8質量%、汚泥の場合炭素約40から50質量%、水素10～20質量%、が含まれている。このようにバイオマス原料は、水素含有量に対して炭素含有量が過剰である。

- 20 このような炭素含有量、水素含有量に基づいて本発明では、最適な炭素：水素モル比（C：H）となうように水素を添加するが、一般には、C：H＝1：1.5から1：6、好ましくは1：2から1：5、より好ましくは1：2から1：4となるように水素含有量を調整する。

- 25 この際に、バイオマス原料は、粗製原料として種々の形態で提供される。そのため、本発明では、2つの観点このような粗製原料を製造原料とするための前処理を施す。

- 30 本発明における前処理は、（1）所定の炭素水素モル比範囲内となるように十分な水分調整を行うこと（水分調整は、熱分解におけるエネルギーの削減という観点からも重要である）と、（2）効率よく熱分解するように所定のサイズにあらかじめ粉砕しておくことが重要である。

しかしながら、前処理装置の導入、水分調整に要するエネルギー、粉砕装置の導入、粉砕装置の効率などの観点からこれらのバイオマス原料の前処理は適宜選択される。本発明で重要なのは、バイオマス原料が所定の原料基準（炭素および水素の含有率、水分含有量、サイズ）を満たすことである。

- 35 なお、バイオマス原料は、例えば木材チップのように予め水分含有量が十分に少ない場合には水分調整を省略してもよく、また汚泥のように乾燥後粉砕を

要しない場合には粉碎を省略してもよい。

本発明での前処理は、使用する炭素源(バイオマス原料)及びその状況に応じて適宜選択される。前処理の際に重要であるのは、不純物のできる限り除去すること及び水分調整、サイズ調整である。

- 5 目標とする水分含有率は、60%未満、好ましくは30%未満、より好ましくは10%未満である。水分含有量が高すぎると熱分解装置での過剰の蒸発によるエネルギー消費が大きくなりすぎる。

- 10 バイオマスのサイズは、効率的熱分解を行うという観点から細かいほど好ましい。このようにして前処理することにより、単位重量当たりの炭素含有量および水素含有量が想定できる。換言すると、本発明においては、このようにして前処理したバイオマス原料を出発原料の原料基準として、単位重量当たりの炭素および水素含有率に基づいて、後述する水素の添加量の算出基準とする。

なお、本発明の特定の実施形態において、バイオマス原料を水分調整しながら破碎・粉碎をすることが好ましい。

- 15 前処理装置は、周知の装置から目的・バイオマスの状況に応じて適宜選択することができ木材チップをバイオマス原料として使用する場合、前処理装置は、粗粉碎するための一次粉碎装置と微粉碎するための二次粉碎装置とから構成されている。このように一次粉碎装置と二次粉碎装置とを組み合わせると木材チップを所定のサイズにすることにより、使用する熱分解装置20における熱分解
- 20 効率が定まり、また木材チップは、由来に応じて(例えば、針葉樹由来木材チップ、広葉樹由来木材チップなど)炭素含有率と水素含有率がある程度の範囲内で定まる。

- また、海藻などを原料とする場合、予め乾燥したものをを用いてもよいが、水分含有量を調整するための脱水装置や乾燥装置などの水分含有量調整装置と、
- 25 粉碎装置(一次粉碎・二次粉碎等)を組み合わせた前処理装置を使用する。

このように前処理することによって、木材チップと同様に炭素含有率と水素含有率がある程度の範囲内で定まる。

本発明においては、このような明確な原料基準を有するバイオマス原料を出発原料とすることが特徴の一つである。

- 30 なお、前処理装置10と、熱分解装置20およびその後段の装置とは分離されていてもよい。すなわち、原料供給元で前処理または前処理の一部を行いBTL製造システムで所望のBTLオイルを製造することも本発明の範囲内である。

(熱分解)

- 35 本発明において前処理されたバイオマス原料は、次いで熱分解装置20で粗製乾留ガスに熱分解される。本発明において適用可能な熱分解装置20は、例

例えば図2に示す通り前処理されたバイオマス原料投入する投入口21と、熱分解装置20内の雰囲気置換する機能と、発生した乾留ガスを次工程に搬送するキャリアガス機能とを有するキャリアガス導入口23と、発生した乾留ガス（粗製乾留ガス）を排出する排出口22とを有しており、投入口21から投入したバイオマス原料を熱分解する図示しない熱源を有する装置であり、このよ
5 うな機能を有する熱分解装置であれば特に限定されるものではなく、ロータリーキルン方式等の連続式であってもバッチ式であっても適用可能である。

図2に示す熱分解装置20は、投入口21から投入したバイオマス原料を原料押し込み装置21aにより押し込む構成を有している。この際に、原料中に
10 含まれる空気は投入21口下方から排除され、熱分解装置20内部に入る時には実質量の酸素が除去される。

そのため、キャリアガスの導入により相当量の空気が置換される。そして、導入したバイオマス原料は、図示しない加熱手段によりキャリアガス雰囲気下で熱分解温度まで加熱されて熱分解されて不純物を含む乾留ガスと、残余の固体成分となる。
15

なお、熱分解装置の熱源は、従来の通りオイルであることもできるが、熱分解釜内の温度制御が容易である点から電気エネルギーを使用するものあるいはオイル式とのハイブリッドが好ましい。

なお、電気エネルギーを使用する場合には、本発明で得られた炭化水素（ガス及び／又はオイル）を熱源にあるいは、本発明により発生した水素と炭化水素とを混合したものをエネルギー源として使用することが好ましい。電気エネルギーを使用する熱分解装置としては、従来のような電気炉であってもよいが、マイクロ波による加熱又はセラミック発熱体による加熱方式であってもよい。
20

なお、本発明の好ましい実施形態において、熱分解装置は、バイオマス原料の投入量を測定するための投入量測定装置（例えば、重量センサ）、キャリアガスの流量を測定するための流量センサ、炉内温度を測定するための温度センサ、装置内圧力を測定する圧力センサ、乾留ガスの排出量と排出圧を測定するための流量センサなど周知のセンサを設けていることが好ましい。
25

特に、熱分解装置は、バイオマス原料の投入量を測定するための重量センサ、キャリアガスの流量を測定するための流量センサ乾留ガスの排出量と排出温度を測定するための流量センサと温度センサからの情報は、炭素含有量と、水素含有量（したがって、炭素と水素とのモル比）を計算するのに重要である。
30

電熱方式は、これらのセンサからの情報に基づいて制御が容易であり、エネルギーコスト削減、立ち上がりの早さ、メンテナンス・操作の容易性の点で好ましい。特にマイクロ波形式の場合、電気炉に比較してエネルギーコストが1/10程度となり（インバータ回路を入れることによりさらに半分）、立ちあがり
35

より早く（５分程度）、より高温熱分解が可能となり、小型化が可能であり、そしてメンテナンス・操作が容易であるという利点がある。

5 なお、このように所定のバイオマス原料を一般には700℃以上の高温で熱分解することにより、熱分解するバイオマス原料の種類、前処理の程度に依存して所定の熱分解率で水性ガスを主体とした乾留ガスが生成する（粗製乾留ガス）。

本発明においては、一定の原料を一定の処理をしたバイオマス原料を出発原料として使用するので、熱分解装置20により安定した効率で乾留ガスを発生することが可能である。

10 キャリアガス供給系30としては、水蒸気を発生させる水を貯蔵する水タンク31と発生した水蒸気を過熱するための誘導加熱ライン32とから主として構成されている。過熱水蒸気は、600℃から900℃程度の温度にまで加熱することが可能であるので、熱分解装置20の熱源として使用することも可能である。

15 なお、図3に示す実施形態では、過熱水蒸気を後述する水素供給系60へ送り触媒反応により水素を発生するために使用することも可能であり、またイオン交換スクラバなどの精製装置50からの水を熱時水タンク31に送る構成とすることも可能である。

このように構成することにより、装置構成が簡単となりなおかつ消費エネルギーが少なくなるという利点がある。

20 （精製装置）

精製装置40は、生成した粗製乾留ガスから不純物を除去する装置であり、当該技術分野に周知の装置を組み合わせる構成することができる。本発明の好ましい実施形態において、図4に示す通り脱硫・脱タール装置41と、イオン交換スクラバ43との組み合わせまたは脱硫・脱タール装置41とイオン交換スクラバ43とサイクロン42との組み合わせが精製した乾留ガスがより純粋であり、最終生成物である炭化水素オイルに塩素等のイオン成分を含まない点で好ましい。

すなわち、イオン交換スクラバは、陰イオン交換樹脂層と陽イオン交換樹脂層の両方を有するスクラバであり、HCl、HCN、Cl₂、NO₂、SO₂等のガス処理時98%以上の効率で除去可能である。また、一つのチャンバ内で汚染ガスの吸着処理とイオン交換繊維の再生を同時に行うことが可能である。

従来、この種の熱分解により発生したガスは、通常のスクリバで処理されていた。しかしながら、バイオマス原料の由来によっては、通常のスクリバでは塩素やヨウ素などのハロゲンや金属イオンを十分に除去できず精製したガス中に残存する場合があります。最終製品である炭化水素オイルに悪影響を及ぼす場合

があった。そこで、本発明では、イオン交換スクラバを採用することが好ましい。

また、粗製水性ガスには硫黄成分やタール成分などが含まれる場合が多く、最終製品である炭化水素オイルに悪影響を及ぼす場合がある。そこで、本発明では、脱硫／脱タール装置によるこれらの成分の除去を行う。このような装置は、本発明の目的を奏するものであれば特に限定されないが、上流から下流に向かうに従って密となる活性炭により構成することができ、メンテナンスの面から複数の活性炭層を切り替える構成とすることも可能である。

脱硫・脱タール装置 4 1 は、例えば特許文献 2 に記載の通り公知の装置であり、同様にサイクロン 4 2 も周知の装置である。

このようにして構成することによって、本発明の前処理と組み合わせてバイオマス原料の由来に無関係に一定の性状を有する精製還流ガスを得ることができる。すなわち、イオン成分、特にハロゲン成分や硫黄分などを実質的に含まない還流ガスとすることが好ましい。このような精製乾留ガスは、塩素等を含まない目的とする炭化水素オイルを提供するのに極めて有利である。

(水素供給系)

本発明において、炭素と比較して不足している水素を補うために精製した水性ガスを水素と混合する。すなわち、本発明により炭化水素オイルを製造するために必要な水素は、精製した水性ガスからの炭素と比較して不足している。そのため、本発明のシステム及び方法により良好な収率（収量）で炭化水素オイルを製造するために、水素供給系から精製した水性ガスに水素を供給する。本発明においては、水素をオンサイトで合成して、合成した水素を要求量に応じて使用することが好ましく、キャリアガスとして使用する過熱水蒸気と水素発生触媒により発生した水素を利用することより好ましい。

より具体的には、図 5 に示す通り、CaBr/FeO 触媒を図 3 に示す過熱水蒸気と接触させることにより、水蒸気を酸素と水素とに分解する。得られた水素を水素タンクに取り込み、必要に応じて精製した水性ガスと混合するのに使用する。

このようにして、水素をシステム内で製造することが可能となる。システム内で水素を製造できる水素供給系 6 0 を配置することによって、多量の水素を精製した水性ガスに供給することができる。これにより本発明のシステムで良好な収量で炭化水素を得ることが可能となる。また、得られた水素を発電に利用することも可能である。

(乾留ガスへの水素添加)

本発明において、このような水素供給系からの水素を精製した乾留ガスに添加するが、水素の添加は、キャリアガス中に予め添加してもよくあるいは過熱

水蒸気の水源にマイクロバブルとして添加してもよいが、図6に示す通り、調整装置を設けることが好ましい。

(調整装置)

図6に示す調整装置50は、精製装置40で精製した乾留ガスと、水素供給系60からの水素と、好ましくは後述するFT合成塔80からの未反応ガスとを所定量で混合して、FT合成塔へ送る混合ガスを調整する装置であり、各ガスのガス圧を調整するための電磁弁等の制御弁52a、52b、52cを備えたガス混合器51と混合したガスを一時的に貯蔵するバッファタンク53とから構成されている。ガス混合器51は、図示しない気体圧縮手段を備えていることが好ましい。このような気体圧縮手段として、例えば過熱水蒸気を熱媒とした熱交換チューブをガス混合器51内に配置することによってガス混合器51内の混合ガスは膨張して加圧される。

この際の水素の添加量は、例えば図7に示す通りに決定される。

すなわち、本発明においては、前処理により予め原料基準が定められている(水素含有率と炭素含有率)、この原料基準により乾留ガスの水素含有率と炭素含有率が定まる。

そして、実際の熱分解装置20の運転により発生し、熱分解装置20から排出されるガスの量を測定することにより乾留ガスの単位時間当たりの発生量を算定する。なお、乾留ガスのガス発生量は、排出口21から単位時間当たりに排出されるガスの流量から単位時間当たりに導入するキャリアガスの流量を減じた値として近似的に求めることができる。

そして、乾留ガスの組成(炭素および水素の含有率)と流量から不足分の水素量を算定する。

また、本発明の特定の実施形態において、FT合成塔80からの未反応ガスを混合する場合、一般に未反応ガスの成分は、低級炭化水素であるので、これらの組成とその流量から要求水素量の補正を行って実際に導入する水素量を算定する。

調整装置50は、このようにして算定した水素添加量に基づいて水素供給系50から所定量の水素ガスを制御弁52cを介して、精製装置40から精製した乾留ガスを制御弁52aを介して、そして所望によりオフガスを制御弁52bを介して各々流量制御してガス混合器41に送り、そして、これらの気体の混合ガスをバッファタンク43に圧縮一時貯蔵する構成となっている。

このようにして、調整装置40内で、炭素：水素モル比が最適化された混合ガスを調製することが可能となる。

そしてこのようにして、炭素と水素の割合が最適化された混合ガスを後段のFT合成塔に送る。

(F T合成)

本発明において、炭素と水素の割合を最適化した混合ガスをF T合成塔70に送り、所定の分子量範囲を有する炭化水素となるまでF T合成反応を施す。F T合成塔自体は、当該技術分野で周知のフィッシャ・トロプシュ触媒を周知の方法で充填したF T合成塔から構成される。

F T合成塔70において、炭素と水素の割合が最適化された混合ガスを、例えば図示しない圧縮器で圧縮され、所定温度、代表的には200から250℃の温度でフィッシャ・トロプシュ触媒と接触させることにより、所望の炭化水素へと転化させる。

このようにして合成した炭化水素を含む気体は、分離装置80、一般的にはコンデンサにより炭化水素オイル90と、低級炭化水素から主として構成されるオフガス（未反応ガス）とに分離する装置である。

本発明の好ましい実施形態において、分離された未反応ガスは、所望により図示しない未反応ガスタンクに一時的に貯蔵された後に、再び調整装置50に戻して、精製した乾留ガスと、水素と混合されて、再びF T合成塔70で炭化水素合成反応に供される。なお、本発明でいう未反応ガスとは、所望の分子量まで転化されなかったガスを意味し、一般には未反応水性ガスと低級炭化水素（メタン、エタン、ブタン、プロパン等）を意味する。

このように、未反応ガスを循環させることによりB T Lの収量が増加する。

このように構成された本発明のB T L製造システムでは、前処理したバイオマス原料を出発原料として熱分解して熱分解により発生した乾留ガスを精製し、精製する。この際に、バイオマス原料に含まれる不純物は、予め想定範囲内であり、実質的に全ての不純物を脱硫・脱タール装置およびイオン交換スクラバを含む精製装置により除去することが可能である。そのため、炭素：水素含有率が所定範囲内にある乾留ガスが安定して生成する。このような乾留ガスに所定量の水素を添加することによって収率よくB T Lオイルを製造することが可能となる。また、分離した未反応のガスを調整装置に循環して、所定量の水素と乾留ガスとともにF T合成を行うので収率はより一層向上できる。

さらに、バイオマス原料を単一のバイオマスで構成することによって、製造するB T Lは安定した性状を示すので本発明のB T L製造装置は、ジェットバイオ燃料等の所定範囲内の炭化水素成分で構成されたバイオ燃料を選択的に製造することが可能となる。

(製造方法)

次に本発明のB T Lの製造方法を図8に基づいて説明する。

本発明のB T Lの製造方法は、バイオマス原料を熱分解して乾留ガスを発生させ、乾留ガスを精製後に炭化水素合成触媒により炭化水素オイルを得るB T

Lの製造方法であって、バイオマス原料を所定のサイズ、所定の水分含有率および単位質量当たり所定範囲の炭素含有量と水素含有率になるように前処理する前処理工程（A）と、前処理したバイオマス原料を熱分解装置に投入して乾留ガスを発生させる乾留ガス発生工程（B）と、発生した乾留ガスを精製する精製工程（C）と、精製した乾留ガスに所定の炭素：水素モル比となるように水素を添加して合成用の混合ガスを調製する混合ガス調製工程（D）と、調製した混合ガスを炭化水素に転化する炭化水素オイル製造工程（E）と炭化水素製造工程で得られた混合ガスを炭化水素オイルと、未反応分とに分離する分離工程（F）とを含む。

10 まず、工程Aでは、既知の炭素含有量と水素含有量になるようにバイオマス原料を予め前処理を行い、工程Bでは前処理したバイオマス原料を熱分解装置に投入して熱分解し、工程Cで不純物を精製する。

このようにして精製された乾留ガス中の炭素含有量と水素含有量は既知範囲内であり、最適な炭素と水素とのモル比を得るために必要な水素量は、例えば
15 図7に示す通りに計算により求めることができる。このようにして計算した量の水素を工程Dにおいて、精製した乾留ガスに添加して混合ガスにおける炭素成分と水素成分の量を調整して最適化する。

この際のモル比は、前述の通りC：H＝1：1.5から1：6、好ましくは1：2から1：5、より好ましくは1：2から1：4である。

20 このようにして、炭素と水素とのモル比を調整した混合ガスを工程EでF T合成により炭化水素に転化する。

そして、工程Fにおいて工程Eで得られた成分を炭化水素オイルと未反応分とに分離し、炭化水素オイルをBTLとして回収する。

25 未反応分は、所望に応じて、工程Dに戻して再びF T合成にすることもできる。

このように本発明の方法では、炭素分が過剰であり水素分が不足する数多くのバイオマス原料に水素を添加するので、炭素分を余すことなく炭化水素オイルに転化できる。また、未反応分を調整工程に戻して再びF T合成を行うこと
30 によって収量は更に増加することが可能である。

以上、本発明の実施の形態を説明したが、本発明はこれらの実施の形態に限定されることなく幅広く適用可能である。

産業上の利用可能性

本発明のBTL製造システムおよび製造方法では、前処理したバイオマス原料を出発原料として熱分解して熱分解により発生した乾留ガスを精製し、精製
35 する。この際に、バイオマス原料に含まれる不純物は、予め想定範囲内であり、実質的に全ての不純物を脱硫・脱タール装置およびイオン交換スクラバを含む

精製装置により除去することが可能である。そのため、炭素：水素含有率が所定範囲内にある乾留ガスが安定して生成する。このような乾留ガスに所定量の水素を添加することによって収率よくBTLオイルを製造することが可能となる。また、分離した未反応のガスを調整装置に循環して、所定量の水素と乾留ガスとともにFT合成を行うので収率はより一層向上できる。

さらに、バイオマス原料を単一のバイオマスで構成することによって、製造するBTLは安定した性状を示すので本発明のBTL製造装置は、ジェットバイオ燃料等の所定範囲内の炭化水素成分で構成されたバイオ燃料を選択的に製造することが可能となる。

10

符号の説明

- 10 前処理装置
- 20 熱分解装置
- 30 キャリアガス供給系
- 15 40 精製装置
- 50 調整装置
- 60 水素供給系
- 70 FT合成塔
- 80 炭化水素オイル

20

請求の範囲

[請求項 1]

バイオマス原料を所定のサイズ、所定の水分含有率および単位質量当たり所定範囲の炭素含有量と水素含有率に前処理するための前処理装置と、

- 5 バイオマス原料を熱分解して乾留ガスとする熱分解装置と、乾留ガスを精製する精製装置と、

精製した気体を炭化水素合成触媒の存在下に炭化水素オイルとする炭化水素合成装置と、から構成された B T L 製造システムであって、

- 10 前記精製装置と前記炭化水素合成装置との間に、水素ガスを計量添加する水素供給系と、前記精製装置で精製された乾留ガスと前記水素供給系から計量添加される水素とを前記バイオマス原料に含有する炭素成分と水素成分の含有量に基づいて前記乾留ガスに炭素：水素のモル比が 1：2 から 1：6 となるような混合ガスを調整する調整装置とを備えていることを特徴とする B T L 製造システム。

- 15 [請求項 2]

前記熱分解装置は、バイオマス原料の投入量を測定するための重量センサ、キャリアガスの流量を測定するための流量センサ乾留ガスの排出量と排出温度を測定するための流量センサと温度センサとを備えており、前記システムは、これらのセンサにより単位時間当たりの乾留ガス中の炭素含有量と水素含有量

20 を測定するための電子計算機を備えており、測定した結果とバイオマス原料の種類に基づいて水素の添加量を算出し、算出した水素添加量に基づいて前記水素供給系より水素を供給することを特徴とする請求項 2 に記載の B T L 製造システム。

[請求項 3]

- 25 前記ガス調整装置は、さらに炭化水素合成装置からの未反応のガスを混合するためのガス供給ラインを有しており、前記精製した乾留ガスと、前記水素供給装置からの水素と前記炭化水素合成装置からの未反応ガスとを混合することを特徴とする請求項 1 に記載の B T L 製造システム。

[請求項 4]

- 30 前記ガス調整装置は、各々流量調整バブルを備えた精製した乾留ガスの導入口と水素ガスの導入口と未反応ガス導入口を有するガス混合部と、混合ガスを一時的に貯蔵する少なくとも 1 つのバッファタンクより構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の B T L 製造システム。

[請求項 5]

- 35 過熱水蒸気をキャリアガスまたはキャリアガスおよび熱分解装置の熱源として、前記熱分解装置に導入することを特徴とする請求項 1 に記載の B T L 製造

システム。

[請求項6]

前記精製装置は、脱硫装置とイオン交換スクラバとから構成されていることを特徴とする請求項1に記載のBTL製造システム。

5 [請求項7]

前記バイオマス原料が、木材、草木、農産物、農産物残渣またはこれらの混合物由来のバイオマス原料であり、前記前処理装置が粉碎装置から構成されていることを特徴とする請求項1に記載のBTL製造システム。

[請求項8]

10 前記バイオマス原料が所定量の水分を含むバイオマス原料であり、前記前処理装置が水分調整装置または水分調整装置と粉碎装置とから構成されていることを特徴とする請求項1に記載のBTL製造システム。

[請求項9]

15 前記製造する炭化水素オイルがジェットバイオ燃料であることを特徴とする請求項1に記載のBTL製造システム。

[請求項10]

バイオマス原料を所定のサイズ、所定の水分含有率および単位質量当たり所定範囲の炭素含有量と水素含有率になるように前処理する前処理工程と、

20 前処理したバイオマス原料を熱分解装置に投入して乾留ガスを発生させる乾留ガス発生工程と、

発生した乾留ガスを精製する精製工程と、精製した乾留ガスに所定の炭素：水素モル比となるように水素を添加して合成用の混合ガスを調製する混合ガス調製工程と、

25 調製した混合ガスを炭化水素に転化する炭化水素オイル製造工程と炭化水素製造工程で得られた混合ガスを炭化水素オイルと、未反応分とに分離する分離工程とを含むことを特徴とするBTLの製造方法。

[請求項11]

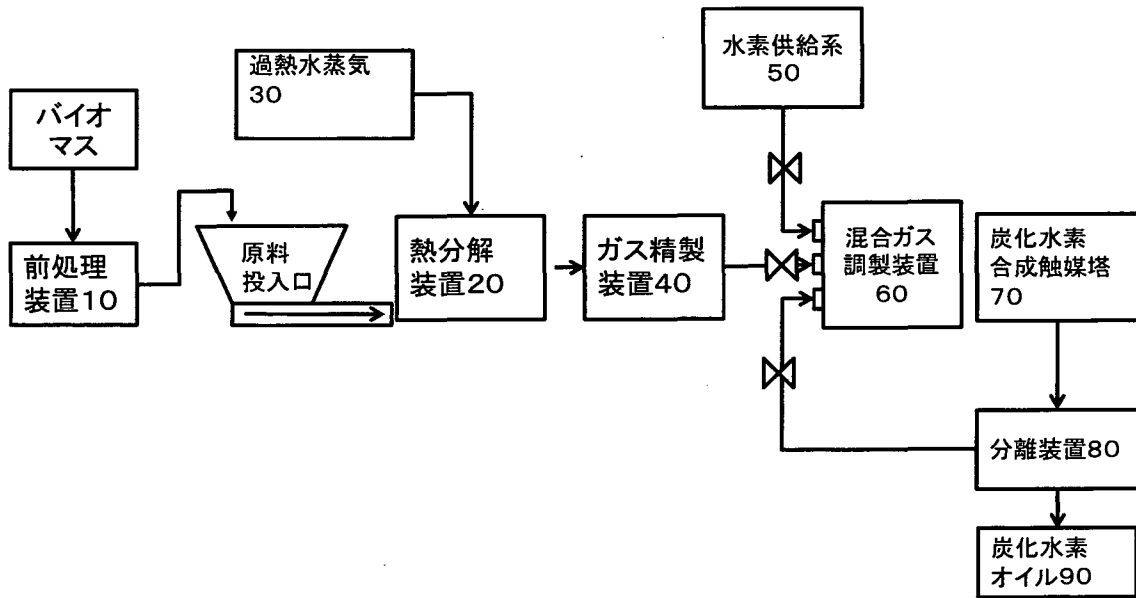
さらに、分離工程で生じた未反応分を混合ガス調製工程に戻す未反応分循環工程を有することを特徴とする請求項10に記載のBTLの製造方法。

30 [請求項12]

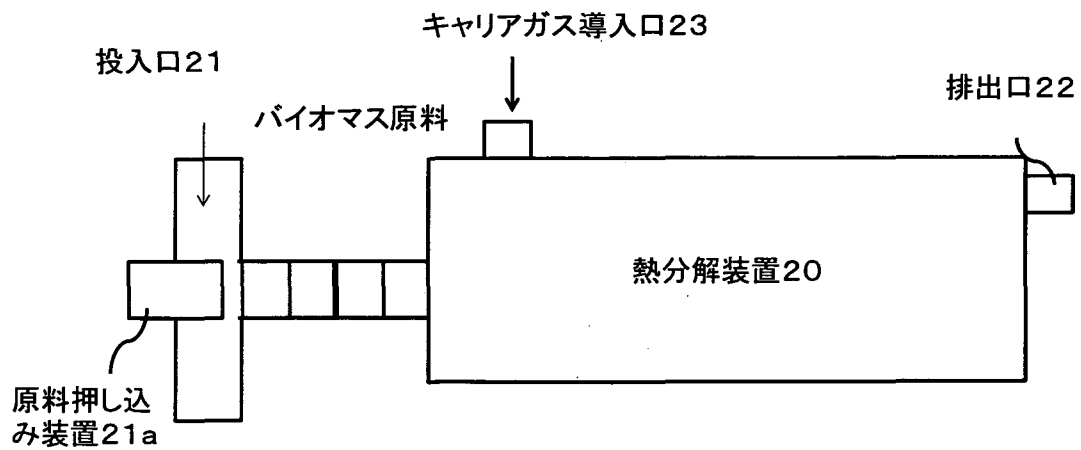
導入するバイオマス原料中に含まれる炭素と水素との比率に基づいて、混合ガス中の炭素と水素との比率がモル比で1：2から1：4となるように水素を添加することを特徴とする請求項10に記載のBTLの製造方法。

【書類名】 図面

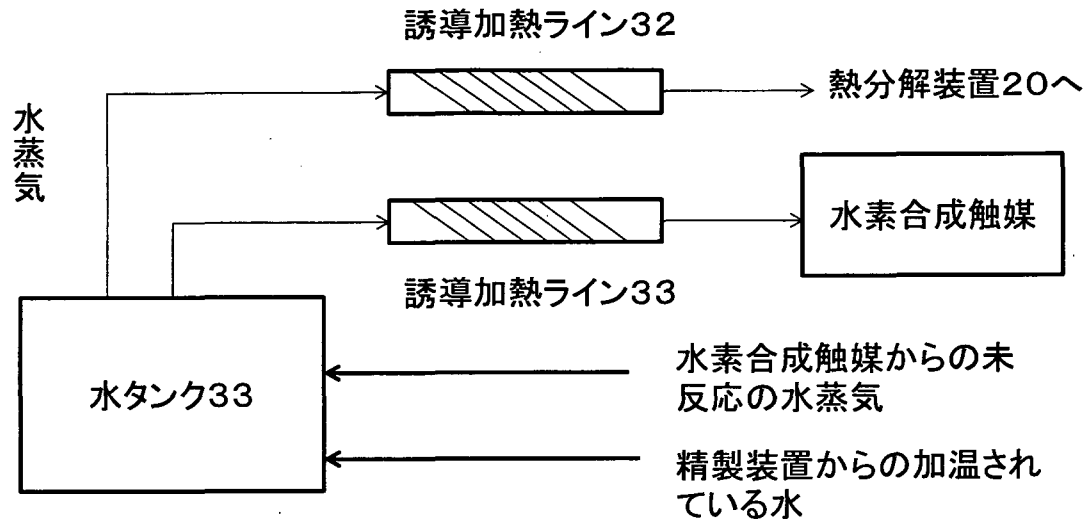
【図 1】



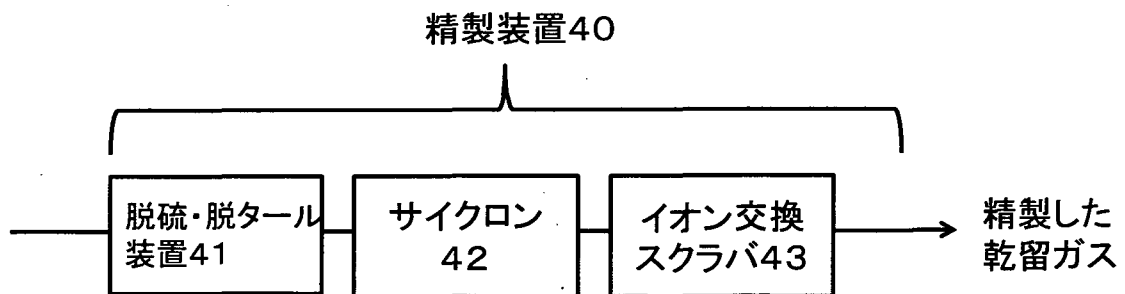
【図 2】



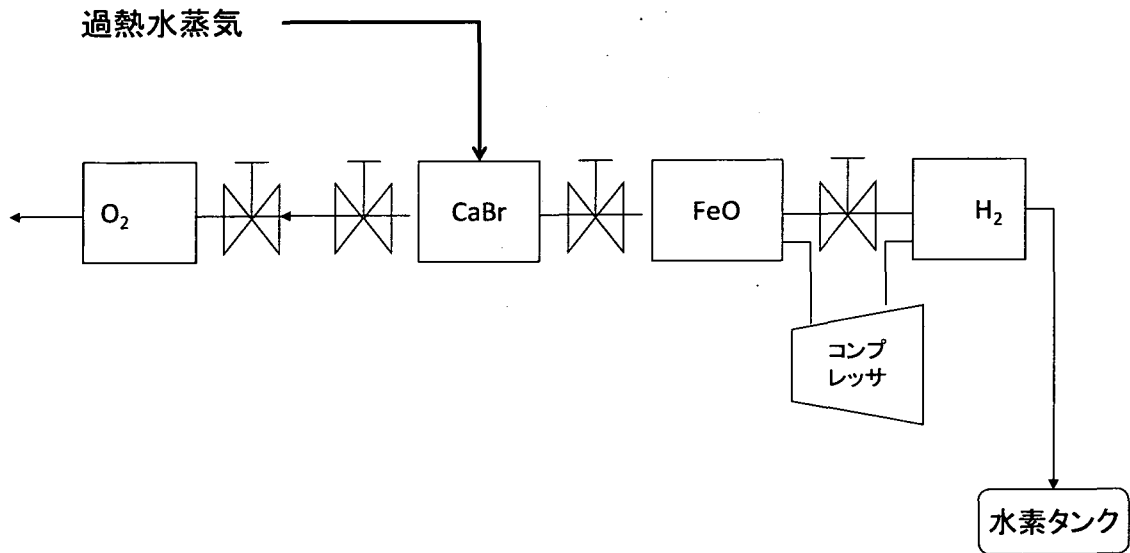
【図3】



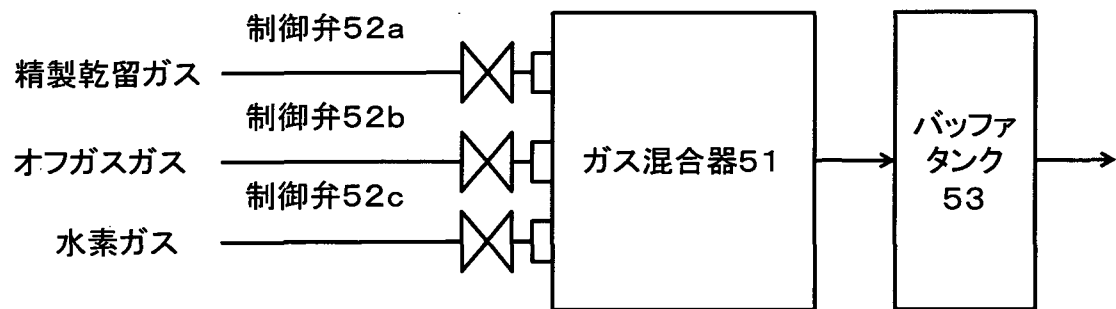
【図4】



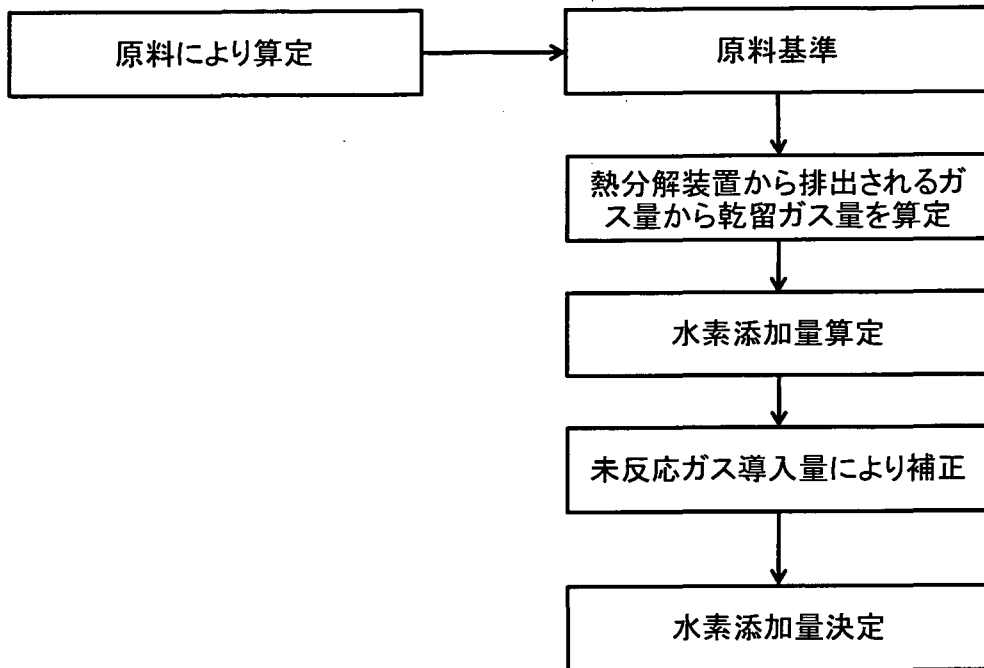
【図5】



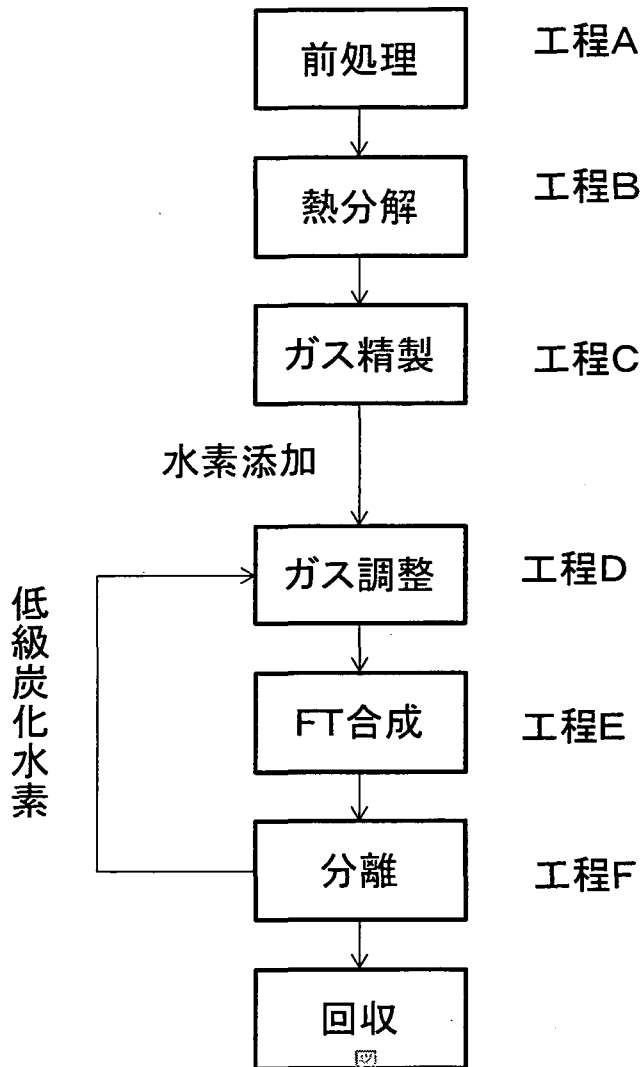
【図6】



【図7】



【図8】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/056897

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10G2/00(2006.01) i, C10J3/46(2006.01) i, C10L1/04(2006.01) i

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)

C10G2/00, C10J3/46, C10L1/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/025222 A1 (Biomass Energy Corp.), 26 February 2009 (26.02.2009), entire text & JP 2009-46554 A	1-12
Y	JP 11-323352 A (Chiyoda Corp.), 26 November 1999 (26.11.1999), paragraph [0024] (Family: none)	1-12
Y	JP 54-61073 A (Nippon Kasei Chemical Co., Ltd.), 17 May 1979 (17.05.1979), claims (Family: none)	6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier 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
11 June, 2010 (11.06.10)

Date of mailing of the international search report
22 June, 2010 (22.06.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/056897

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 62-169887 A (Arizona Board of Regents), 27 July 1987 (27.07.1987), claims & US 4678860 A & EP 221679 A2 & DE 3684553 A & BR 8604815 A & CA 1252802 A	9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C10G2/00(2006.01)i, C10J3/46(2006.01)i, C10L1/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C10G2/00, C10J3/46, C10L1/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2010年
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年
 日本国登録実用新案公報 1994-2010年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2009/025222 A1 (バイオマスエナジー株式会社) 2009.02.26, 全文 & JP 2009-46554 A	1-12
Y	JP 11-323352 A (千代田化工建設株式会社) 1999.11.26, 段落 0024 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 54-61073 A (日本化成株式会社) 1979.05.17, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	6

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 11.06.2010	国際調査報告の発送日 22.06.2010
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 森 健一 4V 9263 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 62-169887 A (アリゾナ ボード オブ リーゼンツ) 1987. 07. 27, 特許請求の範囲 & US 4678860 A & EP 221679 A2 & DE 3684553 A & BR 8604815 A & CA 1252802 A	9