

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-322379

(43)公開日 平成6年(1994)11月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 10 J 3/00	Z			
B 01 J 19/00	J	8822-4G		
F 23 J 1/00	Z	7367-3K		
F 27 D 3/00		7141-4K		

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全12頁)

(21)出願番号 特願平6-14106

(22)出願日 平成6年(1994)1月13日

(31)優先権主張番号 006028

(32)優先日 1993年1月15日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 591002658

テキサコ・デベロップメント・コーポレーション

TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION

アメリカ合衆国10650ニューヨーク州・ホワイトプレインズ・ウエストチェスター・アベニュー・2000

(72)発明者 ディック・イー・ヤング

アメリカ合衆国 12524 ニューヨーク州・フィッシュキル・ラーチ コート・3

(74)代理人 弁理士 山川 政樹

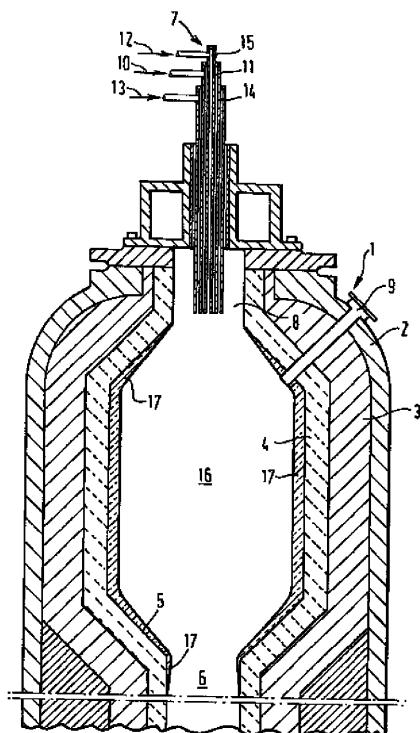
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 部分酸化反応器からのスラグの除去法及び合成ガス製造方法

(57)【要約】

【目的】 反応器を閉塞せず、また反応効率やスラグの回収価値を下げるかも知れないような添加物を加えずに部分酸化反応器からスラグを除去する。

【構成】 コークスのガス化装置のような部分酸化反応器中のスラグ堆積物が温度制御およびスラグの誘導体化により除去される。スラグ誘導体は流動化して、反応器内で固化しないでしかも反応器出口を閉塞しないで反応器から排出する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 部分酸化反応器中に固体スラグを堆積させた部分酸化反応を停止し、(2) 低流動点のスラグ誘導体にするために、スラグと反応する、遊離酸素含有または発生物質である誘導体化剤の少なくとも一つを反応器に添加し、(3) スラグ誘導体が流動して出口を経て反応器から排出する温度を反応器内で与え、並びに(4) スラグが出口を閉塞しないように反応器内の誘導体化剤および温度レベルを制御することにより脱スラグ速度を管理することを含む部分酸化反応器からのスラグの除去法。

【請求項2】 (1) 遊離酸素含有ガス、およびスラグ堆積性物質を含む流体有機供給原料を反応器に添加し、(2) 反応器出口から排出する水素および一酸化炭素ガスを含む合成ガス並びに反応器に堆積するスラグを製造するために供給原料およびガスを部分酸化反応で反応させ、(3) 合成ガスを回収し、並びに以下の工程でスラグを除去することを含む合成ガス製造方法。(4) 部分酸化反応を停止し、(5) 低流動点のスラグ誘導体にするために、スラグと反応する、遊離酸素含有または発生物質である誘導体化剤の少なくとも一つを反応器に添加し、(6) スラグ誘導体が流動して出口を経て反応器から排出する温度を反応器内で与え、および(7) スラグが出口を閉塞しないように反応器内の誘導体化剤および温度レベルを制御する。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は脱スラグの部分酸化反応器に関する。更に詳しくは、スラグが、注意深く制御された温度および脱スラグ条件の下でガス化装置から効果的に除去される。

【0002】

【従来の技術】 石油、石炭および他の有機天然資源は、例えば輸送機関、加熱および発電用の燃料と同様に衣料、食品、車両、建築および他の商品を含む各種の商品用の原料としても使われる。資源が減りつつあることから、一般的に、特に米国では、低グレードおよび汚染物質を含む資源、例えば重質油や低品位の原油を有機原料として使うことが増えてきた。これらの不純物を含む原料は、商品が合格品位になるように精製、高品位化およびより軽質化石油にする必要がある。例えばコークス化と呼ばれる通常の高品位化法は、石油残留物または他の低品位液体生成物から価値の高い炭化水素製品を回収する。コークス化はコークスと呼ばれる炭素質副生物を生成する。重質油からのコークス、石油残留物および副生物は、一般的に混合物を含んでおり、例えば硫黄、およびバナジウム、ニッケル、鉄のような金属を汚染物質として比較的多く含んでいる。

【0003】 電極に用いられる高純度のコークスと違って、不純物を含むコークスは汚染物質のために価値が殆

10

20

30

40

50

どない。しかし、金属汚染物質を含む他の炭素質物質と同様に、不純物を含むコークスは、合成ガスまたは単にシンガス (syngas) と呼ばれる水素および一酸化炭素ガスの混合物を製造する部分酸化反応用の供給原料として使用される。合成ガスは有用な有機化合物の主役を製造するための供給原料であったり、或いは環境的に好ましい方法で発電するためのクリーンな燃料としても使用される。

【0004】 不純物を含むコークスまたは他の汚染物質を含む物質を部分酸化すると、部分酸化反応の内壁面に堆積するスラグ副生物が生成する。部分酸化が効果的にできない程反応器内または出口にスラグが堆積すると、部分酸化反応からスラグを除去するため脱スラグと言われる運転停止が必要となる。

【0005】 例えば、融剤で固体スラグ堆積を防ぐかまたは反応器からスラグの追い出しを促進する洗浄剤などスラグの堆積を防ぐ物質を添加してスラグ堆積を避けることができる。これらの添加物を反応器中で金属汚染物質と混合してスラグ生成を防ぐかまたは反応器中の堆積能を下げてスラグの堆積を防ぐのが一般的である。これらの添加物を使用すると、部分酸化反応の固体副生物の量が増えてバナジウムのような価値の高いスラグ成分の濃度が低くなり、副生物回収の価値が下がる弱点となる。添加物は、部分酸化反応に反応効率を下げるという不利な刺激を与えることにもなる。そのような添加物は例えば米国特許第4952380号 (ナジャール N a j j a r) の中に特許が列挙されている。

【0006】 脱スラグは、スラグの他の組成の特性または部分酸化反応の条件によって左右される。固体スラグの融点が高いと、反応器材質は高温に一般的に耐えないから、スラグを溶融するまで加熱して除去することは簡単にはできない。低融点または昇華点を持つ他の形態に誘導体化できるスラグは、スラグを除去できる可能性がある。しかし、流動化のためにスラグを単に誘導体化したり反応器を加熱したりすると誘導体にされたスラグが反応器出口で固体したり出口を塞いだりして、その結果機械的方法によってそのスラグを除去しなければならないスラグ誘導体を生成するのが一般的である。その他の方法として、米国特許第4525176号 (クーグ K o o g l a) にはスラグ除去を制御するために可動バーナー装置を使い反応器出口の閉塞を避ける脱スラグ技術が記載されている。

【0007】 脱スラグは反応器を傷めることもある。反応器を断熱している耐火物は、溶融スラグ、特に5価バナジウム酸塩のようなスラグ誘導体によって腐食、侵食または傷められることがある。傷められた耐火物は取り替えが必要であり反応器停止が必要となる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 反応器を閉塞せず、また反応効率やスラグの回収価値を下げるかも知れないよ

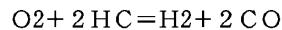
うな添加物を加えずに部分酸化反応器からスラグを除去する必要がある。もし、脱スラグが、合成ガス製造の中止は最小限にして、既存の反応器やバーナー様式を使用できれば望ましい。本発明は反応器を傷めることも、反応効率を下げることもなく、添加物、追加または代替設備を使わずに部分酸化反応器の脱スラグを実施して、回収スラグ価値を最大にする。

【0009】

【本発明の要約】本発明は部分酸化反応からスラグを除去するプロセスに関するもので、4つのステップを含む。ステップ(1)は部分酸化反応中に固体スラグを堆積させた部分酸化反応を停止する。ステップ(2)は低流動点のスラグ誘導体にするために、スラグと反応する誘導体化剤の少なくとも一つを反応器に添加する。ステップ(3)はスラグ誘導体が流動化して反応器出口から排出する温度を反応器内で与える。ステップ(4)はスラグが反応器出口を閉塞しないように反応器内の誘導体化剤および温度レベルを制御することにより脱スラグ速度を管理する。

【0010】7つのステップを含む合成ガス製造プロセスも提案される。ステップ(1)は遊離酸素含有ガス、およびスラグ堆積性物質を含む有機供給原料を反応器に添加する。ステップ(2)は反応器出口から排出する水素および一酸化炭素ガスを含む合成ガス並びに反応器に堆積するスラグを製造するために供給原料およびガスを部分酸化反応で反応させる。ステップ(3)は合成ガスを回収する。その際スラグは次のステップで回収する。ステップ(4)は部分酸化反応を停止する。ステップ(5)は低流動点のスラグ誘導体にするために、スラグと反応する誘導体化剤の少なくとも一つを反応器に添加する。ステップ(6)はスラグ誘導体が流動化して反応器出口から排出する温度を反応器内で与える。ステップ(7)はスラグが反応器出口を閉塞しないように反応器内の誘導体化剤および温度レベルを制御することにより脱スラグ速度を管理する。

【0011】部分酸化反応は、一般的に有機化合物と酸素とを完全にではなく、部分的な酸化生成物となるに適した条件での反応を意味する。部分酸化は、水素(H₂)と一酸化炭素(CO)との混合物である合成ガスの製造に利用できる。部分酸化による合成ガスの生成は一般的には式1によって表される。



式1. 部分酸化による合成ガスの生成

【0012】式1ではHCは水素および炭素を含む一つ以上の物質を表す。部分酸化は、一般的には液体および/または固体原料を水素および一酸化炭素ガス製造に使用するから通常はガス化とも言われる。

【0013】部分酸化用原料は水素および炭素を含む一つ以上の物質である。一般的に、供給原料は一つ以上の有機化合物であり、部分酸化反応に対して水素および炭

10

20

30

40

50

素源となる。流体炭素質燃料は、流体状態で水素および炭素の一つ以上の化合物からなる組成物を意味しており、供給原料として使用できる。流体は、ガス、液体、流動化固体物のいずれでもよい。一般的には、流体炭素質燃料には、とりわけ、次の物質の一つまたは混合物が挙げられる。原油、減圧蒸留原油、ガソリン、ナフサ、ケロシン、原油アスファルト、ガスオイル、残留油、タールサンドオイル、頁岩油、循環ガスオイル、タイヤオイルのような留出油および残留油を含む石油生成物、石炭からのオイル、褐炭、(ベンゼン、トルエンおよびキシレン留分のような)芳香族炭化水素、コールタール、コークスまたはガスオイルのフルフラール抽出分、炭水化物、セルロース、アルデヒド、有機酸、アルコール、ケトン、含酸素燃料オイルを含む含酸素炭水化物質有機物質、含酸素炭水化物質有機物質を含む化学プロセスからの廃液および副生物、天然ガス、水素および/またはメタン、エタン、エテン、プロパン、プロペンなどの飽和または不飽和炭化水素を含む石油精製オフガスまたは他のガス留分を含むガス状炭化水素および混合物、有機窒素、硫黄または酸素化合物を含む廃ガス、および同様な物質。他の供給原料は、炭素の一つ以上の固体化合物からなる組成物を意味する固体炭素質物質である。一般的には、固体炭素質物質には、とりわけ、次の物質の一つまたは混合物が挙げられる。無煙炭、れき青炭、亜れき青炭のような石炭、石炭からのコークス、褐炭、石炭液化からの残留油、石油蒸留および分解プロセスからの粗残留油、頁岩油、タールサンド、石油コークス、アスファルト、ピッチ、微粒子炭素(媒)、濃縮下水スラッジ、タンクおよび池底物、分離器スラッジ、空中浮遊固体物、および同様な物質。好ましい供給原料には重質原油精製の低質副生物特にコークスおよび残留油が挙げられる。

【0014】常温で固体である炭素質または他の物質はある適当な方法で流動化できる。ある種のピッチ、アスファルトおよびタールサンドの場合には、それらの分解温度までの加熱によって液体として取り扱える場合がある。多量の水を含む供給原料は、粉碎および/またはスラリー状にするのに適切な水分である、供給原料の特性にもよるが、例えば約2~約20重量%まで予備乾燥できる。固体炭素質物質は微粒子での供給が一般的であり、粒子径でASTM E 11-70 フルイ基準の1.4 mm すなわち No. 14 を通過するまでよく粉碎される。固体供給原料を、例えばスラリー剤のような懸濁剤の中で懸濁または混合して使用できる。懸濁剤は、固体供給原料の流動化に有効的な物質なら何でもよい。一般的な懸濁剤には、とりわけ、次の物質の一つまたは混合物が挙げられる。水、酸素-、硫黄-または窒素-含有有機液体を含む液体炭化水素質物質、二酸化炭素、スチーム、窒素、循環合成ガス、および同種の物質。懸濁剤中の供給原料の固体分含量は、固体と懸濁剤の特性にも

よるが、効果的な量ならいくらでもよいが、一般的には約5～約80の範囲、好ましくは、約45～約70重量%である。固体炭素質物質を、懸濁剤にはポンプで圧送できるスラリーとして供給するのが好ましい。一般的に粉碎固体炭素質またはその他の物質をスラリー調製タンクで懸濁剤と混ぜてスラリー状とし、タンクで所望の濃度に調整したのち、スラリー供給ポンプで部分酸化反応器へ圧送する。固体炭素質物質を、例えばスチーム、窒素、二酸化炭素または循環合成ガスのようなガス状物質中に流動化または懸濁させて、乾燥供給原料としても供給できる。供給原料が液体またはガス状の場合には、懸濁剤も同伴ガスも必要ない。

【0015】流体炭化水素燃料および固体炭素質物質は、各々単独で使用することもあり他の物質と併用してもよい。供給原料として添加できる他の物質には、とりわけ、生ゴミおよび選別済みの生ゴミまたは他の含炭素物質のような固体廃棄物質を含めたいいろいろな有機化合物が挙げられる。水素のない炭素質供給原料を使う時には、水またはスチームのような水素源を供給原料として部分酸化反応に添加できる。

【0016】供給原料のある種または全部はスラグ堆積性物質を含み、それは一つ以上の元素または化合物であり、部分酸化反応条件で部分酸化反応器中に堆積する固体スラグを生成する。供給原料中のスラグ堆積性物質は一般的には不純物または汚染物質として存在する。スラグ堆積性物質は供給原料およびその不純物源によって変わる。一般的にはスラグ堆積性物質は主として供給原料の非（水素）炭素質部分であり、それは炭素単独、または水素および炭素だけを含む炭化水素以外の元素および化合物を意味する。スラグ堆積性物質は供給原料の炭素質部を含むことがあり、水素または炭素はスラグ堆積物の中にある程度までは存在する。スラグ堆積性物質はスラグ化成分で、単独または例えば酸素または硫黄のような他の物質と反応器中で結合して、部分酸化反応器中でスラグを生成する元素または化合物である。一般的にはスラグ化元素には、とりわけ、次の物質の一つまたは混合物が挙げられる。バナジウム、鉄、ニッケル、タンタル、タンゲステン、クロム、マンガン、亜鉛、カドミウム、モリブデン、銅、コバルト、白金またはパラジウムのような遷移金属、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、またはバリウムのようなアルカリまたはアルカリ土類金属、アルミニウム、珪素、リン、ゲルマニウム、ガリウムを含む他の物質、および類似の物質。好ましいスラグ化元素は、後で説明するように、脱スラグ中にスラグ誘導体を生成する元素であり、例えば、モリブデン、ニオブ、タンタル、タンゲステン、および特にバナジウムまたは同種の元素である。

【0017】スラグ化元素量は、部分酸化中にスラグ堆積物の生成に効果的な量ならいくらでもよい。供給原料

10

は、一般的に約5、好ましくは、約0.001～約1、最も好ましくは、約0.01～約0.5重量%のスラグ化元素を含む。スラグ堆積性物質とスラグ化元素量は、スラグ堆積性物質がどのように供給されるかによって、特定の供給原料に対してと同様に供給原料間でも著しく変わることがある。例えば、コークス用原料がスラッジや他の汚染物質廃棄物のような汚染物質を多く含むときは、石油コークスはかなり高含量のスラグ堆積性物質を含んでいる。

【0018】遊離酸素含有ガスは部分酸化プロセスに適した含酸素ガスである。代表的な遊離酸素含有ガスにはとりわけ、次の物質の一つ以上が挙げられる。空気、21モル%より多い酸素を持つ意味での酸素富化空気、95モル%より多い意味での実質的に純粋な酸素、およびその他の類似の物質。通常、遊離酸素含有ガスは、空気からの酸素製造時に同伴してくるガス、例えば窒素、アルゴンまたは他の不活性ガスをも含む。

【0019】時には他の物質をガス化供給原料またはプロセスに添加してもよい。公知も含めて、各種の適切な添加物が供給される、例えば、溶融または洗浄剤、温度調節剤、安定剤、減粘剤、浄化剤、不活性ガスまたは他の有用な物質である。

【0020】供給原料と遊離酸素含有ガスとの比率は、各種の臨時的な添加成分と同様に、合成ガス製造に効果的な量ならいくらでもよい。一般的に供給原料中の炭素に対する遊離酸素含有ガス中の酸素原子の比率は、0.6～約1.6、好ましくは、約0.8～約1.4である。遊離酸素含有ガスが実質的に純粋な酸素の時は、その比率は約0.7～約1.5、好ましくは、約0.9である。遊離酸素含有ガスが空気の時は、その比率は約0.8～約1.6好ましくは、約1.3である。水または他の温度調節剤使用の時は、供給原料中の炭素に対する温度調節剤との重量比率は2までの範囲がよく、好ましくは、約0.2～約0.9、最も好ましくは、約0.5である。供給原料中の炭素の実質部分を、一般的には約75から実質的に100、好ましくは、約85から98重量%のワンパス転化率で一酸化炭素および二酸化炭素のような炭素酸化物へ誘導、および、適切な自己反応領域温度で推移するように、供給原料、酸素、水または温度調節剤の相対的比率を制御する。

【0021】供給原料、遊離酸素含有ガスおよび他の物質を含めた装入物が部分酸化反応器に供給される。公知を含めて、供給原料を反応器への供給はいずれの効果的な方法が使用されてもよい。一般的に、供給原料とガスは、反応器の一つ以上の入り口すなわち開孔から装入される。一般的に供給原料とガスは、反応器入り口に設けられているバーナーを通る。反応器中で供給原料とガスの添加および相互作用の助長に効果的なバーナー様式なら何でもよく、例えば米国特許第2928460号（イーストマンラ（Eastman））、米国特許第432

50

8006号(ミンゲルラ(Muenger))または米国特許第4328008号(ミンゲルラ(Muenger))に記載されている環状バーナーの例がある。それとは別に、供給原料はガス入り口を通って反応器の上端部へ装入されてもよい。遊離酸素含有ガスは、一般的に、バーナー、または酸素が直接供給原料の流れに噴射される独立ガスロのどちらか通って反応器に高速で装入される。このような配置によって装入物質は反応ゾーン内でよく混合され、しかも酸素ガス流は反応器壁に直接ぶつからず又、傷を付けない。

【0022】公知も含めて、いかなる効果的な反応器様式も使用できる。一般的には、縦型で、円筒形の鋼製圧力容器を使用する。米国特許第2809104号(ストラッサーら(Strasser))、米国特許第2818326号(イーストマンら(Eastman))、米国特許第3544291号(シュリンガーら(Schlinger))、米国特許第4637823号(ダック(Dack))、米国特許第4653677号(ピータースら(Peters))、米国特許第4872886号(ヘンレーら(Henley))、米国特許第4456546号(ヴァン・デア・ベルク(Vander Berg))、米国特許第4671806号(スチルラ(Schill))、米国特許第4760667号(エッカスタンル(Eckstein))、米国特許第4146370号(ヴァン・ヘルイジネーら(van Heerwijne))、米国特許第4823741号(デイビスら(Davis))、米国特許第4889540号(セゲルストロムら(Segerstrom))、米国特許第4959080号(スターンリング(Sternling))および米国特許第4979964号(スターンリング(Sternling))に実例として反応器と関連装置が開示されている。反応ゾーンは垂直層流で、自由流れをもち並びに上部では中央に設けられた入り口および底部では軸方向に配列の出口を備えた耐火物内張り室を含むのが好ましい。

10

* 【0023】耐火物は部分酸化反応器に効果的な材料ならいざれでもよい。耐火物は例えれば耐火物レンガ材のプレハブの取付でもよく、またプラスチックセラミックのように反応器内で成形してもよい。一般的に、耐火物には、とりわけ、次の物質の一つまたは混合物が挙げられる。クロム酸化物、マグネシウム酸化物、鉄酸化物、アルミニウム酸化物、カルシウム酸化物、シリカ、ジルコニア、チタニアのような金属酸化物、リン化合物、および同種の物質。耐火材質の相対的量は効果的な比率ならいざれでもよい。

11

【0024】部分酸化反応はいざれの効果的な条件で実施されてもよいが、供給原料の所望量を合成ガスに誘導するのに効果的な最小限の条件が好ましい。反応器温度は一般的に約900°C～約2000°C、好ましくは、約1200°C～約1500°Cである。圧力は一般的に約1～約250の範囲、好ましくは、約10～約200気圧である。反応ゾーンの平均滞留時間は一般的に約0.5～約2.0、普通は約1～約10秒である。

12

【0025】部分酸化反応は合成ガス製造のためかなりの減圧下で実施される。一般的に反応器の酸素濃度は、分圧で計算して部分酸化中は約10-5より低く代表的には約10-12～約10-8気圧である。

13

【0026】装入供給原料が、一度、反応器に入ると反応室では不完全燃焼が起こり、主として水素(H₂)、一酸化炭素(CO)、スチーム(H₂O)、および二酸化炭素(CO₂)を含むガスを生成する。時に共存するガスとしては、硫化水素(H₂S)、硫化カルボニル(COS)、メタン(CH₄)、アンモニア(NH₃)、窒素(N₂)、揮発性金属、およびアルゴンのような不活性ガスである。生成物組成は装入物質および反応条件によって変わる。代表的な例として実質的に純粋な酸素または空気である遊離酸素含有ガスを基準として、無水ペースの容量%で、生成主要ガス組成と濃度を表Iに示している。

14

【0027】

表I

代表的ガス生成物(容量%)

ガス	供給ガス	
一酸化炭素	30-60	10-35
水素	25-60	4-20
二酸化炭素	2-35	2-25
硫化水素+硫化カルボニル	0-5	0-3
窒素+アルゴン	0-5	45-70
メタン	0-1	0-1
アンモニア	0-0.5	---

【0028】反応器を出る生成物は非ガス状副生物を含み、それは供給原料の組成によって量および性状が変わる。非ガス副生物は代表的には微粒子であり、一般的に炭素および無機灰である。非ガス副生物の多くは生成物

50

流れと同伴して反応器から出る。非ガス副生物のあるものは、反応器の内面部に接触してスラグとしてその表面に張り付く。スラグは本質的には溶融鉱物すなわち灰であり、供給原料中のスラグ堆積性物質の副生物である。

スラグはまたすすのような炭素を含むことがある。

【0029】スラグ組成は供給原料中のスラグ堆積性物質、反応条件およびスラグ堆積に影響する他の因子によって変わる。一般的には、スラグはスラグ化元素の酸化物および硫化物から成っている。例えば不純物を含むコークスや残油からのスラグは通常次のような物質を含む、すなわち、ケイ灰石、ゲーレン石および灰長石のようなガラスおよび結晶構造のケイ素質物質、一般的に3価のバナジウム酸化物（V₂O₃）のような還元状態にあるバナジウム酸化物、AB₂O₄式で表される組成をもつ尖晶石で、Aは鉄およびマグネシウム並びにBはアルミニウム、バナジウムおよびクロムである、鉄および／またはニッケルの硫化物、並びに鉄およびニッケル。反応器中の温度より低い融点のスラグは、溶融して溶融スラグとして反応器の底部の出口を通って反応器から流出する。

【0030】反応器から出るガス生成物、溶融スラグまたは他の副生物は、公知も含めて、どんな方法で処理してもよい。反応ゾーンから出る生成物の流れは公知も含めて、前記した特許に記載のいずれかの適切な方法で、一般的に、生成物を処理および取扱いやすい低温にまで冷却される。一般的にはガス生成物の流れは直接および／間接的に、例えば急冷または輻射／対流によって冷却される。急冷による直接冷却では、生成物ガスは急冷容器で冷却または急冷されるが、それは反応器のすぐ下に設けられた急冷容器中の水を主体とする液体中にガス生成物を通気させのが好ましい。輻射または間接冷却では、ガス生成物流は反応ゾーンから出て、輻射または対流式冷却器に入り、そこで、水またはスチームの入った一連の接触式多管から成っている熱交換表面を通る。

【0031】反応器から流出する溶融スラグのような非ガス副生物は、急冷室またはスラグポットに集結される。急冷室または他の圧力容器に集結されたスラグはロックホッパーまたは他の容器に例えば定期的に排出される。

【0032】反応器温度よりも高い融点のスラグは、一般的に反応器中に固体として堆積したり、時には反応器の内張り耐火物の表面に堆積する。反応の進行につれて、スラグ堆積物は増加する。スラグの堆積速度は、供給原料中のスラグ堆積性金属の濃度、反応条件、洗浄剤の使用、反応器の構造および寸法、またはその他のスラグ堆積に影響する因子によって変わる。スラグ量はスラグの除去が必要な程度まで増える。スラグ除去はいつでも可能だが、一般的には、合成ガス製造を最大にするた

めに、可能な限り長期間の部分酸化反応を実施する。

【0033】脱スラグが望ましい時は、部分酸化反応を何らかの効果的な方法で、一般的には供給原料添加を止めることにより停止させる。脱スラグの前に、反応器中に残留する生成物ガスの除去が望ましいことがある。これはポンプによる追い出し、すなわち反応器を除圧するか、または、好ましくは、窒素またはスチームのような不活性ガスで反応器を掃除、すなわちフラッシングによる追い出しという効果的な方法ならいざれでもよい。脱スラグを実施するのは、部分酸化反応後、すぐ、またはある期間のあとでもよい。例えば、脱スラグの前後に、反応器の点検、修理、整備または例えばバーナーの交換、スラグの前処理、反応器の温度調整、またはその他必要な機能といった他の作業が実施できる。

【0034】脱スラグは、堆積スラグの少なくともある部分を、高融点の固体金属または化合物から低融点の溶融誘導体への誘導体化が基礎になっている。脱スラグの誘導体化すなわち反応の種類は、スラグ組成によって変わる。脱スラグプロセスはスラグ組成物の特性を利用する。供給原料中のスラグ化組成物から生成するスラグは、スラグは部分酸化反応中に高度の還元条件で生成することから、一般的に還元状態の金属または金属化合物を含む。代表的なスラグ堆積物には、とりわけ、次の物質の一つ以上が挙げられる。遷移金属の酸化物または硫化物、特に、バナジウム、クロム、マンガン、ニオブ、モリブデン、タンタル、タングステンのような元素の周期律表V B、VI BおよびVII B族金属で一般的には還元状態、代表的には2-、3-価の状態、例えば、三酸化バナジウム（V₂O₃）、三二酸化クロム（Cr₂O₃）、酸化マンガン（MnO₄）、三酸化タンタル（Ta₂O₃）、二酸化タングステン（WO₂）または二硫化タングステン（WS₂）およびそれと同等物。

【0035】スラグは誘導体にされるが、それはスラグと誘導体化剤との化学反応を意味し、スラグ誘導体の生成であり、すなわち化学的誘導体はスラグと誘導体化剤との反応生成物を意味する。誘導体化剤は、例えば反応器からスラグを洗い出したり融解させるためにスラグと物理的または化学的に複合化または結合させる洗浄剤やその他の試剤であるスラグ処理剤とは異なる。誘導体化剤は、スラグ元素と化学的に結合つまり反応して低流動化点を持つ化学的誘導体を生成する。代表的なスラグおよび対応するスラグ誘導体を、融点と併せて表IIに示す。

【0036】

表II

スラグ種および融点

原スラグ	融点 (°C)	スラグ誘導体	融点 (°C)
V ₂ O ₃	1970	V ₂ O ₅	690
MnO ₃	-	MnO ₃	795
Cr ₂ O ₃	2266	K ₂ CrO ₄	968

11		12
W O ₂	1 5 0 0 - 1 8 0 0	N a ₂ W O ₄
M n O	-	M n C 12
P d	1 5 5 2	P d O

【0037】誘導体化剤はスラグと反応して低融点のスラグ誘導体を生成する物質である。スラグは還元形であるから、誘導体化剤は、スラグと反応して原スラグよりも低融点の酸化されたスラグを生成する酸化剤であればよい。酸化されたスラグは、原スラグ中の金属酸化物よりも高い酸化レベルを持った金属酸化物が代表的である。誘導体化剤は、酸化剤と、アルカリ金属またはハロゲン化物のように両方ともスラグと反応して低融点のスラグ誘導体を生成するような物質の組み合わせでもよい。代表的な誘導体化剤には、とりわけ、次の物質の一つまたは混合物が挙げられる。前記した部分酸化反応用の遊離酸素含有ガスのような酸化剤、または二酸化炭素のような遊離酸素含有ガスを発生できる物質、塩素、フッ素、臭素を含む活性な組成のハロゲン化剤例えば塩化水素、塩素、および同種の物質。好ましい誘導体化剤は酸素(O₂)である。

【0038】脱スラグ中の反応器温度はスラグ誘導体を溶融するために調節される。従って、反応器温度は、スラグ誘導体の融点よりも一般的に高く保たれる。この時の最低温度は、スラグ誘導体の特性またはスラグ誘導体の溶融に影響するような圧力およびスラグ組成などその他の条件によって変わる。反応器温度は一般的に約300℃以上、好ましくは、約700℃～約1600℃、最も好ましくは、約900℃～約1500℃である。脱スラグ中の反応器の圧力は、前記した部分酸化中に規定されたような圧力と同じかまたは低くてよい。

【0039】熱は効果的な方法で反応器に供給できる。一般的に、熱は反応器内で燃料を燃焼させて発生させる。代わりに、熱を外部で発生させて対流かまたは燃焼生成物つまり加熱された不活性ガスのような熱ガスを、直接または間接に反応器加熱用としても供給できる。一般的に燃料および酸化物とが加えられて、燃料の燃焼によって熱が発生する。誘導体化剤が酸化物の時は、反応器中の誘導体化剤濃度は、燃料燃焼での消費より多い酸化物の添加によって確保される。その時は過剰の酸化物がスラグの転化に使用される。

【0040】脱スラグ中の温度調節用燃料は、脱スラグ中に必要な温度になるように燃焼で熱を効果的に発生する物質なら何でもよい。代表的な燃料には、とりわけ、次の物質の一つまたは混合物が挙げられる。前記した部分酸化反応用の液体炭化水素燃料または固形炭素質物質、および同種の物質。好ましい燃料には、メタン、プロパン、ナフサまたは同じような物質である軽質炭化水素が挙げられる。脱スラグ条件を複雑にしないために燃料はクリーンな燃料が好ましい。例えば天然ガスまたはメタンまたは脱スラグを妨げないガス状生成物を生成するその他の物質である。

【0041】脱スラグではその他の物質も随意添加してもよい。公知を含めて、各種の所望の添加物を使用できるし、例えば一つ以上の希釈剤、洗浄剤、溶融剤、中和剤またはその他の有用な物質である。代表的な希釈剤には、前記した部分酸化反応用の温度調節剤が挙げられる。代表的な洗浄または溶融剤には、前記した部分酸化反応用の物質が挙げられる。中和剤はスラグの酸性度を調節するために添加し、例えば反応器組成物およびスラグ回収時に、スラグ誘導体による腐食性を少なくするためのものである。代表的な中和剤には塩基が挙げられ、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、アンモニア、水酸化アンモニウムまたは同様な物質である。

【0042】脱スラグにたいして影響を及ぼす因子を適切に考慮しないで誘導体化剤を添加したり、反応器温度を調節しても効果的な脱スラグは実施できないだろう。もし、注意深さを欠くと、溶融スラグは、スラグが出口を通過するよりも速く反応器出口に流れ出して出口で充満するだろう。もし、スラグが出口で充満すると、出口での熱損失によって、スラグ誘導体も含めたスラグは出口で固化して、出口を閉塞することになる。出口を閉塞した固形スラグは一般的に機械的方法での除去が必要になり、閉塞によって費用がかかり、全面的なしかも冗長な反応器運転停止の原因となる。

【0043】反応器出口での熱損失は、輻射および反応室の外側でクーラーのような低温物との直接接触によっておこる。一般的に、反応器出口は、例えば急冷室または輻射クーラーのような冷却室につながっている。反応器出口に供給される熱量は、熱損失量と少なくとも等しくなければならず、もしうでなければ、出口温度は下がる。出口温度がスラグ誘導体の融点よりも下がると、出口にあるそのスラグは出口で固化して、出口を閉塞する。反応器出口温度は溶融スラグを出口から通過させて、固化しないように充分高くしなければならない。出口温度は、断熱、または他に熱損失を防ぐ装置、例えば熱ガスが連続的に出口を通って流れている装置で熱を供給するような効果的な方法によって管理することができる。

【0044】反応器内の誘導体化剤および温度レベルは、脱スラグ中は、注意深く制御される。反応器内の誘導体化剤のレベルは、スラグを誘導体化し、かつ出口がスラグで充満されないように流動化スラグの量を制御するのに効果的な量である。誘導体化剤の量は、誘導体化剤またはスラグの種類、温度、反応器の構造、出口の熱損失、脱スラグの量または速度に影響を及ぼす他の因子によって変わる。

50 【0045】誘導体化剤濃度は反応器内の流体誘導体化

13

剤の分圧の項で示される。一般的に、スラグ誘導体を生成する誘導体化剤の分圧は温度に依存する。例えば、五酸化バナジウムを生成する最小の酸素分圧 P_{O_2} は気圧単位で、ケルビン度 T の温度の関数として式 2 で示される。

$$\log P_{O_2} = -6658 / T + 2.859$$

式 2 : O_2 分圧対温度

従って、誘導体化剤の低濃度では誘導体にされた段階でスラグを低温度に維持しておく必要がある。誘導体化剤分圧は、脱スラグ中に徐々に上昇して初期の 0 から脱スラグの終期のかなりの気圧へ、好ましくは、初期の約 0 から終期の約 3 へ、最も好ましくは、初期の約 0 から終期の約 0.5 気圧への変化がよい。反応器内の誘導体化剤の濃度は供給される他の物質の量によって変えることができる。\$ 誘導体化剤および燃料は、例えば部分酸化反応で使用したバーナーを通るような効果的なあらゆる方法で反応器に供給できる。部分酸化プロセスバーナーを脱スラグで使用するのが好ましいが、部分酸化用の予熱バーナーまたは脱スラグ用の特殊バーナーのような別のバーナーをプロセスバーナーの代わりに置き換えてよい。プロセスバーナーを窒素のような不活性ガスで洗净し、例えば水で清浄にして部分酸化の後に使用する。

【0046】必要な燃料量は、熱損失量、反応器の構造、温度および圧力のような運転条件、供給温度および組成並びにスラグ組成および堆積物位置に左右される。燃料および酸化剤の量は燃料の完全燃焼のための化学量論的量より、少なくとも、等しくてもまたは多くてもよい。酸化剤が誘導体化剤として使用される時は、酸化剤の量は脱スラグ中に燃料を燃焼させるに必要な量よりも多い。燃料が使われる時、脱スラグ中の燃料にたいする酸化剤のモル量は一般的に少なくとも θ であり、それは化学量論的燃焼するに必要な酸化剤のモル量を意味しており、約 $1.0001 \times \theta$ から約 $40 \times \theta$ が好ましく、さらに約 $1.01 \times \theta$ から約 $4 \times \theta$ が最も好ましい。

【0047】反応器または出口でのスラグ堆積物は、公知も含めて、各種の効果的な方法を使って監視できる。スラグ堆積の監視は脱スラグが必要であるかを決めるのに重要である。スラグ堆積物は、また脱スラグ中の進捗と完了の測定のためにも監視される。スラグ堆積物は各種の効果的な方法で視覚的に測定できる。例えば反応器の入り口や反応器壁および/または出口の状況を観察できる位置に覗き孔を設けることができる。目視観察は光ファイバーを使っても実施できる。例えば反応器出口や他の部位でのスラグまたは耐火物から放射される光を光ファイバーで観察できる。例えば出口のスラグ厚みは、検出シグナルの変位がスラグの厚みの変化を示す核または音波検出法を使って測定できる。反応器壁または出口に沿って各所に配置した熱電対を使う種々の温度測定もスラグ堆積物検出法として役に立つ。反応器出口のスラグ堆積物を反応器内での圧力変化の検出で監視できる。

50

14

反応器出口のスラグ堆積物が増加すると出口の流れが制限されて、反応器内の圧力がかかることがわかる。従って、反応器内の圧力降下で反応器出口を閉塞するスラグ堆積物が除去されたことがわかる。

【0048】監視装置は、例えば反応器内のモニターを高温から保護するのに不活性ガスを吹きかけて冷却するような他の装置と併用してもよい。燃料は、燃焼時に反応器内で所望の温度になるような速度で反応器に添加される。燃料は、所望の反応器温度になるように、例えば連続的または間欠的に効果的な方法でもよい。その速度は、燃料のタイプ、反応器の寸法、酸化剤と燃料との比率および燃料が必要とするものに影響を及ぼす他の因子によって変わる。燃料は、燃焼での発熱速度が約 1000 に、好ましくは、約 0.01 ~ 約 1.0、最も好ましくは、約 0.1 ~ 約 2 メガワットにまでなるように通常は添加される。

【0049】脱スラグ中の温度は、例えば反応器形状および材質、スラグ堆積物、ガス流速または温度変化に影響する他の因子といった反応条件によって反応器内部で変わる。反応器内の温度は反応室の中央よりも内表面の方が低く、バーナーおよび火炎から遠いかまたは反応器出口に近いほど温度は低くなる。内表面の温度は耐火物が著しい損傷を生じないように低い方が好ましい。一般的には表面温度は約 1600°C より低く、好ましくは、約 600°C ~ 約 1500°C である。

【0050】脱スラグを管理する 1 つの方法に、温度の領域を意味する反応器内での温度勾配を作り出すことが挙げられる。ある種の温度勾配は、温度を出口から離れるほど高くして出口では低くなる。反応器の上部近くにバーナーを取り付けた反応器の底部の中央に出口がある縦型の円筒形反応器では、温度勾配は軸方向、つまり反応器の軸に沿って勾配があり、その反応器内では反応器の高い位置ほどすなわち底部出口から離れているほど温度は高くなっている。軸方向の温度勾配によって、反応器内の分圧の項でみる誘導体化剤の低濃度では、低温の方がスラグ誘導体生成に寄与を示す式 2 の関係を利用して脱スラグを制御する。脱スラグは初期には誘導体化剤は全くないかあるいは殆どないまま開始し、脱スラグ中に次第に誘導体化剤を増すと、スラグ誘導体が初期には出口かまたは近くで生成し次第に出口から離れて、反応器の高温部へと移っていく。この技術は、脱スラグ中に出口の閉塞を防ぐのに効果的である。

【0051】脱スラグプロセスは、本質的にスラグ堆積物の全部または所望の部分の除去に利用できる。スラグができるだけ取り除き、スラグの回収および更に次の脱スラグが必要なまでのガス製造期間を最大にするのが好ましい。あるガス化装置では、耐火物寿命を延ばしたり断熱作用をさせるために反応器壁上に保護層またはスラグ堆積物を付着させたままにしておくことが好ましいこともある。

15

【0052】反応器を出るスラグ誘導体は、スラグ非誘導体を同伴することもあり、また一般的に同伴する。それ故に、脱スラグの回収スラグ生成物は元のスラグと同様な組成を持っているが、その中ではスラグ化組成物または会合した物質のうちの一部かまたは全部は誘導体すなわち、酸化された状態である。一般的には、回収スラグは、例えば前記のようにスラグ堆積物に存在および由来した金属および／または金属化合物を含む。回収スラグは、バナジウムまたは元素周期律表のV B、VI B、およびVII族金属のような高価な金属を一般的にかなりの濃度で含んでおり、公知も含めて効果的な方法を使って精製および回収できる。

【0053】反応器を出たスラグは、公知も含めて各種の効果的な方法で収集できる。例えば、スラグを、反応器出口からの直接、間接的にスラグの受け皿である、反応器下の急冷または冷却容器またはスラグポットに貯めておける。一般的には、スラグは急冷または冷却容器に集められ定期的にスラグポットかロックホッパーに排出される。スラグが、水の入った急冷容器またはスラグポットのような水媒体中に集められると、あるスラグ組成は水のpHを変える。スラグ水での適切なpHレベルに維持するために中和剤が水に直接またはガス化用原料の一部として供給される。

【0054】

【実施例】スラグは、除去が必要になるまで再堆積した時はいつでも、例えば定期的に脱スラグの繰り返しができる。図1に示すような代表的な実施形態では部分酸化反応器1は耐火物3および4で内張りされた円筒形の鋼製圧力容器2から成っている。底部耐火物5は出口6に向かって傾斜している。バーナー7は反応器1の頂部入り口8から挿入されている。バージガス用の環状パイプで囲まれている視界を持つ点検窓9は、反応器内および出口6のスラグ堆積物を観察するために反応器を貫いて設置されている。反応器には反応器温度を監視するために、図には示していないが、高温計および熱電対も取り付けられている。部分酸化では、供給原料はパイプ10を通ってバーナー7内にある内部環状パイプ11に供給される。遊離酸素含有ガスは、パイプ12および13を通して、中央部および外部が各々環状のパイプ14および15に供給される。部分酸化反応は約1200℃～約1500℃の温度および約10～約20気圧の圧力で実施される。供給原料は反応室16内でガスと反応して、合成ガス並びに反応器1の内面17および出口6に堆積するスラグを含む副生物を製出す。合成ガスおよび流動副生物は出口6を通して反応器から出て、後処理および回収作業のために、図には示していないが、冷却室または容器に入る。

【0055】供給原料の追加を中断することなどで部分酸化反応を停止した後、反応器1は窒素でバージされる。スラリー供給パイプ10および内部環状パイプ11

50

16

を水で掃除した後、燃料をパイプ12並びに酸素をパイプ10および13にしてバーナー7を形成させ、反応室16内で燃焼させる。約900℃～約1200℃の間の所望の脱スラグ温度になるまでは、当初の酸化剤の量は化学量論的量よりも少ない。過剰の遊離酸素含有ガスのような誘導体化剤をパイプ11から反応器へ添加して脱スラグは開始できる。過剰の酸素は、堆積したスラグ17と反応して、低融点のスラグ誘導体を生成する。そのスラグは反応器表面を流れ落ちて、後処理および回収作業のために出口6を通って反応器を出る。

【0056】次の実施例は本発明の実施態様の説明ではあるが、本範囲に限定されるものではない。説明および特許請求の範囲に記載されている全%は、特に断りのない限り重量%である。

実施例1 脱スラグを併用したガス化

本実施例は合成ガスの製造およびガス化装置の脱スラグの実施態様を説明する。供給原料は石油コークスを含む。コークススラリーは、コークス粉碎用ハンマーミルへの供給前に金属物質の除去のための金属検出器および磁気分離器を通して調製された。粉碎コークスを水と共に粉碎用ロッドミルに通して、40メッシュより小さい固体粒子分が約6.2%の水スラリーとした。コークススラリーの元素分析、灰分量、総発熱量(GHV)をASTM-D-3173、D-3174、D-3177、D-3178、D-3179、D-3286、D-3682、およびD-3683の方法に従って測定し、表IIIに示している。

【0057】表III

コークスおよびコークス灰分析値

30 コークス分析値：(コークス重量%で)

炭素	87.85%
水素	1.87%
窒素	1.83%
硫黄	5.73%
灰分	0.84%
その他(主として酸素)	1.88%
GHV 計算値	7731カロリー/グラム

灰分分析値：(灰分重量%で)

40 ナトリウム	1.10%
マグネシウム	1.58%
アルミニウム	2.98%
ケイ素	4.47%
リン	0.34%
カリウム	0.31%
カルシウム	4.74%
チタン	0.18%
バナジウム	21.23%
クロム	0.10%
マンガン	0.21%

17

鉄	14.42%
ニッケル	4.87%
銅	0.12%
亜鉛	0.23%
ストロンチウム	0.10%
ジルコニウム	0.01%
バリウム	0.10%
その他(主として酸素と硫黄)	残り

【0058】部分酸化を図1に示す装置を使って実施する。この反応器には耐火物熱電対および赤外線型高温計を使った温度測定が準備されている。熱電対は頂部の壁および反応室の底部に、そして高温計は反応室の中央部の壁に設置されている。コークススラリーは秒速1.8メートル(m/sec)で内部環状バーナーパイプを通って部分酸化反応器へ装入される。99.75容量%の酸*

18

*素と0.25容量%のアルゴンを含む遊離酸素含有ガスは、中央および外部環状パイプを各々104および165m/secの速さで通過して装入される。

【0059】部分酸化反応を、米国特許第3620698号(シュリンガーS ch l i n g e r)に記載と同様な方法で実施するが、その特許は本発明の参考文献として引用され、その方法および図1に示す装置は説明されている。反応器を余熱後、供給原料を反応器に装入し、部分酸化をガス出口温度基準で約1415°C～約1526°Cおよび約35～約50気圧の安定した圧力で実施する。生成物ガスは約4m/secの速度で反応器を出る。合成ガス生成物の組成および他のプロセス因子を表IVに示している。

【0060】

表IV

部分酸化プロセスの成績

合成ガス組成：(モル%)

アルゴン	0.08	-	0.09
水素	24.99	-	28.43
一酸化炭素	50.32	-	55.05
二酸化炭素	11.40	-	15.42
窒素	3.32	-	6.80
メタン	0.03	-	0.10
硫化水素	1.52	-	1.60
硫化カルボニル	0.05	-	0.06
合成ガス流量 (m ³ /sec)	0.481	-	0.577
炭素 転化率(モル%)	92.0	-	98.5

【0061】約160時間後、供給原料および酸素添加を中断して反応を停止する。反応器は窒素でバージして、38°Cまで冷却し、スラグ堆積物が直接観察できるようになる。約308キログラムのスラグが出口も含めて反応器中で堆積しており、そのスラグ量は反応中に生成した灰分の約25%である。殆ど堆積物のなかつた反※

30 应器壁には、散在するスラグ堆積物が壁の断面の約65%までも付着している。脱スラグする前に出口のスラグ堆積物を取り除く。

【0062】表Vに示す組成の天然ガスを脱スラグ用の燃料として使い、約110m/secの速度で中央バーナーパイプから装入する。

表V

天然ガス組成

組成	平均 モル%
メタン	94.04
エタン	2.92
プロパン	0.52
イソーグタン	0.06
ノルマルーグタン	0.01
イソーペンタン	0.03
ノルマルーペンタン	0.02
C6+	0.00
二酸化炭素	0.67
窒素	1.62

【0063】スラリー装入パイプおよびバーナーパイプを水で洗浄する。燃料の燃焼用空気を、2本の環状バーナーパイプに各々約61m/secで供給する。脱スラ

50 グ前に反応器を減圧下で約1300°Cまで予熱し、燃料を完全燃焼させるに必要な約65モル%～約99モル%の酸素を含む空気-燃料混合物を使って約13気圧に加

19

圧する。3時間半にわたって燃料速度を下げる一方で、空気流速をゆっくりと上げることにより脱スラグを開始する。反応器中の酸素分圧は、通常は0.001気圧よりも小さい実質的に0から計算濃度の約0.5気圧まで上がる。過剰の酸素はスラグ中の固体三酸化バナジウムと反応してスラグ誘導体である溶融五酸化バナジウムを生成し、そのスラグ誘導体は他のスラグと共に反応器出口を通り急冷用水が張ってある急冷容器に入る。回収スラグを定期的にロックホッパーに集める。急冷水のpHは脱スラグ前の5.7から2.2へと下がる。バーナーを取り外して反応器を目視点検する。少量のスラグが底部傾斜部および反応器出口で観察されるが、その他の残りの壁は実質的に清浄である。バーナーを取付て、各々約0.071および0.0055m³/secの空気および燃料同速度で約1232°Cで更に3時間脱スラグを続ける。出口に残った僅かの量のスラグのほかは全部のスラグを取り除く。反応器に堆積した実質的に全部のスラグを回収する。

20

【0064】実施例2C 比較のための脱スラグ試験
実施例1に示したと同じガス化条件を使うと、コークスの部分酸化は反応器中でスラグ堆積物を生成する。バーナーを取り外し、空気を反応器に入れて約1093°Cの温度まで冷却することで脱スラグを試みる。スラグの流动性を保持するために予熱バーナーを使って約1200°Cまで温度を上げる。出口は機械的除去が必要な固形スラグで充満する。

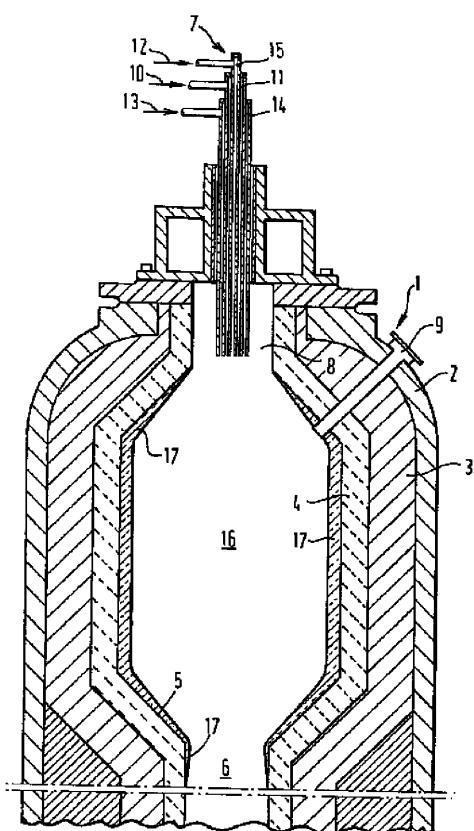
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の実施態様の模式図を示している。

【符号の説明】

- 1 部分酸化反応器
- 2 鋼製圧力容器
- 7 バーナー
- 16 反応器室
- 17 スラグ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 ジェイムズ・ケネス・ウルフェンバーガー¹
アメリカ合衆国 90503 カリフォルニア
州・トーランス・オーシャン アヴェニ
ュ・21413
(72)発明者 ドナルド・ドュアン・ブルッカー²
アメリカ合衆国 12533 ニューヨーク
州・ホープウェル ジャンクション・トレ
イシ レイン・14

(72)発明者 アレン・モーリス・ロビン³
アメリカ合衆国 92806 カリフォルニア
州・アナハイム・イースト ジェリド・ア
ベニュ・2517
(72)発明者 ジェロルド・サミュエル・カッスマン⁴
アメリカ合衆国 90803 カリフォルニア
州・ロング ビーチ・イースト ファース
ト ストリート ナンバー204・2121