

(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
2023年5月19日(19.05.2023)



(10) 国際公開番号

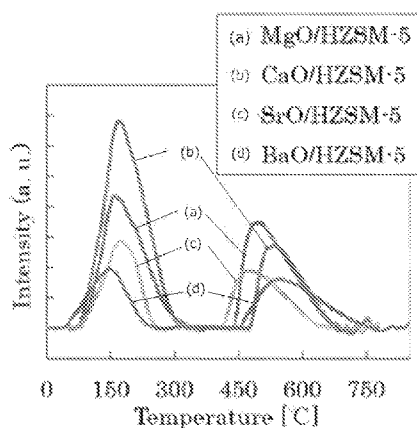
WO 2023/085337 A1

- (51) 国際特許分類:
C10G 3/00 (2006.01) *B01J 29/44* (2006.01)
B01J 29/40 (2006.01) *C11C 3/10* (2006.01)
- [JP/JP]; 〒1010003 東京都千代田区一ツ橋 2-5-5 岩波書店一ツ橋ビル9階 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 銭 衛華 (QIAN Eika); 〒1838538 東京都府中市晴見町 3-8-1 国立大学法人東京農工大学内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大塚 明博, 外 (OTSUKA, Akihiro et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 2丁目 5番 1 2号 サカエビル6階 Tokyo (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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,
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/041796
- (22) 国際出願日: 2022年11月9日(09.11.2022)
- (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:
特願 2021-182575 2021年11月9日(09.11.2021) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人東京農工大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION TOKYO UNIVERSITY OF AGRICULTURE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1838538 東京都府中市晴見町 3-8-1 Tokyo (JP). 日本グリーン電力開発株式会社 (GREEN POWER DEVELOPMENT CORPORATION OF JAPAN)

(54) Title: BIO-JET FUEL PRODUCTION METHOD AND BIO-JET FUEL PRODUCTION CATALYST USED IN SAID METHOD

(54) 発明の名称: バイオジェット燃料製造方法及び該方法に用いるバイオジェット燃料製造用触媒

[図2]



(57) Abstract: In order to provide a bio-jet fuel production method that enables production of a high quality bio-jet fuel easily while achieving a high level of energy saving, and provide a bio-jet fuel production catalyst used in said method, the present invention comprises a property modification treatment step for, to obtain a bio-jet fuel from a biomass resource, conducting decarbonation, hydrogenation, isomerization, and degradation of a biomass-derived oil containing free fatty acids, hydrocarbons, and triacyl glycerol under a condition with a reaction temperature of 200-450 ° C by using a catalyst obtained by supporting a solid acid catalyst on a solid base catalyst.

(57) 要約: 省エネルギー性が高く、容易且つ高品質なバイオジェット燃料を製造可能なバイオジェット燃料製造方法及びこれに用いるバイオジェット燃料製造用触媒を提供するためにバイオマス資源からバイオジェット燃料を得るために、遊離脂肪酸、炭化水素及びトリアシルグリセロールを含有するバイオマス由来のオイルを、固体酸触媒に固体塩基触媒を担持させてなる触媒を用いて、反応温度 200~450 °C の条件の下、脱炭酸ガス、水素化、異性化及び分解を行う改質処理工程を有するものとした。



WO 2023/085337 A1

SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

バイオジェット燃料製造方法及び該方法に用いるバイオジェット燃料製造用触媒

技術分野

[0001] 本発明は、バイオマス由来のバイオオイルを改質してバイオジェット燃料を得るためのバイオジェット燃料製造方法及びバイオジェット燃料製造用触媒に関する。

背景技術

[0002] 近年、二酸化炭素による地球温暖化問題が国際的な環境問題となっている。この問題については、気候変動枠組み条約や京都議定書などにより、各国での温室効果ガスの削減が求められている。日本の2018年度における二酸化炭素排出量は、世界の二酸化炭素排出量の3.4%を占める11億3800万トンであり、十分な温室効果ガスの削減が達成できているとは言い難い。この二酸化炭素排出量の内、エネルギー転換の際に排出されている二酸化炭素が占める割合は40.1%にもものぼる。そのため、持続可能な社会の実現に向けて、これまでの化石資源主体のエネルギー・化成品生産からクリーンかつ再生可能な資源を生産することのできる技術開発が求められている。

[0003] このような状況下において、バイオ燃料は二酸化炭素排出抑制の観点から、カーボンニュートラルを実現することができる化石燃料の代替製品として注目されている。バイオ燃料は、その燃焼による二酸化炭素がバイオマスの成長過程で大気中から吸収された二酸化炭素によるものであるから、使用によっても大気中の二酸化炭素を増やすものとはならず、生産や生体活動が行われた際に排出される二酸化炭素の量と吸収される二酸化炭素の量が同じであるという概念であるカーボンニュートラルを実現することができる。

[0004] このようなカーボンニュートラルを実現するバイオ燃料としては、近年広

く普及しつつあるバイオエタノール燃料、バイオディーゼル燃料の他にバイオジェット燃料がある。バイオジェット燃料の普及は、製品規格の厳格さ等により、バイオエタノール燃料やバイオディーゼル燃料と比較して遅れた状態にあるが、世界の航空産業は、通常のジェット燃料を、年間約15億～17億バレル(238～270 Mm³相当)消費していることから、高品質なバイオジェット燃料の早急な開発が求められている。

[0005] 従来、バイオマス資源からバイオジェット燃料を製造する方法としては、バイオマス由来の原料油に脱炭酸ガスまたは脱酸素を行い、水素化処理を行い炭化水素を生成し、この炭化水素を異性化及び分解することによりバイオジェット燃料となるC₇₋₁₄の異性化炭化水素を生成することにより行われている。

[0006] このようなバイオジェット燃料の製造方法としては、例えば、特許文献1には、a) 再生可能供給原料を第1の反応ゾーンにおいて、水素が存在する反応条件にて触媒を使用して水素化および脱酸素することによって処理して、水素、水、二酸化炭素、ならびにディーゼル燃料沸点範囲のパラフィンと航空燃料沸点範囲のパラフィンとを含む炭化水素フラクション、を含む第1の反応ゾーンの生成物流れを得ること；b) 高温高圧水素ストリッパーにおいて、第1の反応ゾーンの生成物流れから、水素、水、および二酸化炭素の少なくとも一部を含む気体流れを、少なくともパラフィンを含む残部流れから選択的に分離すること；c) 残部流れを、異性化・選択的クラッキング条件にて異性化・選択的水素化分解触媒と接触するよう第2の反応ゾーンに導入して、パラフィンの少なくとも一部を選択的に水素化分解し、そしてパラフィンの少なくとも一部を異性化して、分岐パラフィン高含量流れを生成させること；d) 分岐パラフィン高含量流れと気体流れを冷却し、少なくとも水素と二酸化炭素を含む気体成分を液体炭化水素成分と水成分から分離すること；およびe) 液体炭化水素成分を、オーバーヘッド流れ、ディーゼル燃料沸点範囲生成物、および航空燃料沸点範囲生成物に分けること；を含む、再生可能供給原料からディーゼル燃料沸点範囲生成物と航空燃料沸点範囲生

成物を製造する方法が開示されている。

[0007] 特許文献2には、第1段階において、生物由来の油および水素ガスを水素化脱酸素化触媒の存在下で水素化脱酸素化を行うのに十分な条件にしてn-パラフィンを生成させ、第2段階において、n-パラフィンおよび水素ガスを異性化触媒の存在下で異性化を行うのに十分な条件にしてイソパラフィンおよび分離留分を生成させ、第2段階から再異性化までに得られる雰囲気圧下で、200℃以上で沸騰する留分を再循環させ、異性化を異性化触媒の存在下で行う段階を含む、炭化水素を生成する方法が開示されている。

[0008] 特許文献3には、トリアシルグリセリド含有油を原油前駆体および／または留出炭化水素燃料に変換する方法であって、トリアシルグリセリド含有油と水と二原子水素の混合物を約250℃～約560℃の範囲の温度かつ約75バール超の圧力で反応させてトリアシルグリセリドの少なくとも一部を変換し、水と、イソオレフィン、イソパラフィン、シクロオレフィン、シクロパラフィン、芳香族のうちの1種類以上とを含む反応流出液を回収し；その反応流出液を水素処理して水素処理された流出液を形成する操作を含む方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特表2011-515539号公報
特許文献2：特表2011-526640号公報
特許文献3：特表2015-531430号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] しかしながら、特許文献1、2に記載の方法は、水素化脱酸素処理工程と異性化分解工程の2段階の工程で行われており、エネルギーの消費が大きく、且つ、バイオジェット燃料の製造に高いコストが必要になるといった問題がある。

[0011] 特許文献3の方法では、油脂を約75バール超の圧力といった高圧下において水熱処理し、次いで水素化反応を行うものであるため、高圧に耐える施設及び大量の水素を必要とすることから、エネルギーの消費が大きく、且つ、バイオジェット燃料の製造に高いコストが必要になるといった問題がある。

[0012] また、特許文献1, 2の水素化脱酸素反応では、一酸化炭素や短い炭素鎖の炭化水素の副生成物が発生し、この一酸化炭素や短い炭素鎖の炭化水素の副生成物が水素と反応するため、水素の消費量が多量となることから、高コストとなるといった問題が生じる。

[0013] 本願発明者は、上記のような問題を解決すべく、バイオマス資源を過熱蒸気を使用して熱分解することにより得られたバイオオイル及び固体酸触媒に固体塩基触媒を担持させた二機能触媒に着目し、本願のバイオジェット燃料製造方法及びバイオジェット燃料製造用触媒を発明するに至った。

[0014] 本発明は、省エネルギー性が高く、容易且つ高品質なバイオジェット燃料を製造可能なバイオジェット燃料製造方法及びこれに用いるバイオジェット燃料製造用触媒を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0015] 上記課題を解決するために、請求項1の発明は、遊離脂肪酸、炭化水素及びトリアシルグリセロールを含有するバイオマス由来のオイルを、固体酸触媒に固体塩基触媒を担持させてなる触媒を用いて、反応温度200℃～450℃の条件の下、脱炭酸ガス、水素化、異性化及び分解を行う改質処理工程を有することを特徴とする。

[0016] 請求項2の発明は、請求項1の前記バイオマス由来のオイルは、バイオマス資源を加熱し、発生した熱分解ガスを冷却することにより得られたバイオオイルであることを特徴とする。

[0017] 請求項3の発明は、請求項2の前記バイオオイルは、前記バイオマス資源を200～450℃で加熱して発生した熱分解ガスを冷却することにより得られたものであることを特徴とする。

- [0018] 請求項4の発明は、請求項2又は3の前記バイオオイルは、前記バイオマス資源への過熱蒸気の噴射を含む加熱手段を使用して加熱して発生した熱分解ガスを冷却することにより得られたものであることを特徴とする。
- [0019] 請求項5の発明は、請求項2から4のいずれか1項の前記バイオオイルは、前記バイオマス資源としてココヤシの果実を加熱して発生した熱分解ガスを冷却することにより得られたものであることを特徴とする。
- [0020] 請求項6の発明は、請求項1から5のいずれか1項の前記触媒の使用量は前記バイオマス由来のオイルの5～15wt%であることを特徴とする。
- [0021] 請求項7の発明は、請求項1から6のいずれか1項の前記改質処理工程は、0～2MPaの圧力で水素ガスを封入した反応器内で行うことを特徴とする。
- [0022] 請求項8の発明は、請求項1から7のいずれか1項の前記改質処理工程は、3～6時間の範囲で行うことを特徴とする。
- [0023] 請求項9の発明は、請求項1から8のいずれか1項の前記触媒の前記固体酸触媒は、ゼオライトであることを特徴とする。
- [0024] 請求項10の発明は、請求項9の前記触媒の、前記固体酸触媒である前記ゼオライトは、ZSM-5型ゼオライトであることを特徴とする。
- [0025] 請求項11の発明は、請求項1から10のいずれか1項の前記触媒の前記固体塩基触媒は、第2族の金属の酸化物を含むことを特徴とする。
- [0026] 請求項12の発明は、請求項11の前記触媒の前記固体塩基触媒である前記第2族の金属の酸化物は、酸化マグネシウム、酸化カルシウム又は酸化バリウムから選択される1種または2種以上であることを特徴とする。
- [0027] 請求項13の発明は、請求項1から12のいずれか1項の前記触媒の前記固体酸触媒には、第8族、第9族、第10族から選択された1又は複数の金属が担持されていることを特徴とする。
- [0028] 請求項14の発明は、請求項13の前記触媒の前記固体酸触媒に担持される前記第8族、第9族、第10族から選択された1又は複数の金属は、白金であることを特徴とする。

- [0029] 請求項 15 の発明は、バイオジェット燃料製造用触媒であって、固体酸触媒に固体塩基触媒を担持させてなることを特徴とする。
- [0030] 請求項 16 の発明は、請求項 15 の前記固体酸触媒は、ゼオライトであることを特徴とする。
- [0031] 請求項 17 の発明は、請求項 16 の前記ゼオライトは ZSM-5 型ゼオライトであることを特徴とする。
- [0032] 請求項 18 の発明は、請求項 15 から 17 のいずれか 1 項の前記固体塩基触媒は、第 2 族の金属の酸化物を含むことを特徴とする。
- [0033] 請求項 19 の発明は、請求項 18 の前記第 2 族の金属の酸化物は、酸化マグネシウム、酸化カルシウム又は酸化バリウムから選択される 1 種または 2 種以上であることを特徴とする。
- [0034] 請求項 20 の発明は、請求項 15 から 19 のいずれか 1 項の前記固体酸触媒には、第 8 族、第 9 族、第 10 族から選択された 1 又は複数の金属が担持されていることを特徴とする。
- [0035] 請求項 21 の発明は、請求項 20 の前記固体酸触媒に担持される前記第 8 族、第 9 族、第 10 族から選択された 1 又は複数の金属は白金であることを特徴とする。

発明の効果

- [0036] 本願発明によれば、遊離脂肪酸、炭化水素及びトリアシルグリセロールを含有するバイオマス由来のオイルを、固体酸触媒に固体塩基触媒を担持させてなる触媒を用いて、反応温度 200℃～450℃の条件の下、脱炭酸ガス、水素化、異性化及び分解を行う改質処理工程を有するので、好適にバイオジェット燃料となる C₇₋₁₄ の異性化炭化水素を得ることができる。
- [0037] 本願発明で使用される、バイオマス資源を加熱し、発生した熱分解ガスを冷却することにより得られたバイオオイルは、タール分等の高分子留分が少ないため、触媒表面へのコーク析出量が少なくバイオ燃料への改質を効率的に行うことができる。また、バイオオイルはバイオマス資源が熱分解されることにより発生した水分とエマルジョン状態となっているため、改質処理工

程において水や水素の供給を行うことなく又は水分や水素の少量の供給で脱炭酸ガス、水素化、異性化及び分解をすることができ、低コストでのバイオジェット燃料の製造を実現することができる。

[0038] バイオオイルは、200～450℃の範囲で加熱することにより得られた熱分解ガスを冷却することにより製造されたものが好適である。このようなバイオオイルはC₆₋₁₉の範囲の炭化水素及び遊離脂肪酸を多く含むので、C₇₋₁₄の異性化炭化水素からなるバイオジェット燃料を、効率的に製造することができる。

[0039] バイオマス資源の加熱には、過熱蒸気を用いることが好適である。過熱蒸気を用いることにより、バイオオイルの水分とのエマルジョン状態を、より確実に実現することができる。また、バイオオイル中の炭化水素の割合を上げることができる。

[0040] また、バイオオイルの原料となるバイオマス資源として、油脂を多量に含み、安定した供給が可能なココヤシの果実を使用することにより、バイオオイルを効率よく、且つ、確実に製造することができる。

[0041] バイオオイルの改質には、固体酸触媒に固体塩基触媒を担持させてなる触媒を使用しているので、一度に脱炭酸、異性化及び分解といった改質処理を行うことができ、また、低圧力で改質が可能であることから、省エネルギーであり、また、低コストでのバイオジェット燃料の製造を実現することができる。

[0042] また、触媒の固体酸触媒としては、好ましくゼオライト、さらに好ましくはZSM-5型ゼオライトを使用することにより、バイオオイル中の炭化水素を好適に異性化し、分解することができる。

[0043] また、触媒の固体塩基触媒としては、好ましくは第2族の金属の酸化物、より好ましくは酸化マグネシウム、酸化カルシウム又は酸化バリウムから選択される1種または2種以上を使用することにより、バイオオイル中の遊離脂肪酸やトリアシルグリセロールを好適に脱炭酸ガス及び水素化することができる。

[0044] また、バイオオイルの改質を反応温度200℃～450℃の条件の下で行くことにより、バイオオイルを確実に改質することができる。

[0045] また、バイオオイルの改質を0～2 MP aの圧力で水素ガスを封入した反応器内で行うことにより、触媒にタール成分が付着して不活化することを防ぎ、より効率的バイオオイルを改質することができる。

[0046] 以上のとおり、本願発明によれば、省エネルギー性が高く、容易且つ高品質なバイオジェット燃料を製造可能なバイオジェット燃料製造方法及びこれに用いるバイオジェット燃料製造用触媒を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0047] [図1]本発明にかかるバイオジェット燃料の製造方法を反応式に示した図である。

[図2]本発明の触媒の塩基量を示すグラフ。

[図3]本発明の触媒の酸量を示すグラフ。

[図4]試験5で使用した固定床流通式反応装置を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0048] 以下、本発明による一つの好適な実施例を添付の図面を参照して詳細に説明する。

[0049] 本願発明は、遊離脂肪酸、炭化水素及びトリアシルグリセロールを含有するバイオマス由来のオイルを改質してバイオジェット燃料を製造する方法である。

[0050] 遊離脂肪酸、炭化水素及びトリアシルグリセロールを含有するバイオマス由来のオイルは特に限定されないが、バイオマス資源を加熱し、発生した熱分解ガスを冷却することにより得られたバイオオイルが好適である。バイオマス資源は、動植物を由来とするものであれば、化石燃料を除き、特に限定されない。バイオオイルの安定した供給と容易な生産のため、油脂を多く含む植物の種子が好適に使用される。例えば、ビンタロウ、ベンゴワン、ポロン、ヤトロファ、ココヤシの果実、パームヤシの果実、ナツメヤシの果実等が好適である。中でもココヤシの果実はその胚乳に油分が多量に含まれてい

ることから、より好適に用いられる。

- [0051] 本発明で使用するバイオオイルは、バイオマス資源を加熱して、発生した熱分解ガスを冷却して得られたものである。このようにしてバイオオイルはタール分等の高分子留分が少ないため、触媒表面へのコーク析出量が少なくバイオ燃料への改質を効率的に行うことができる。
- [0052] バイオマス資源の加熱には、過熱蒸気を用いることが好適である。なお、過熱蒸気単体でバイオマス資源を加熱する必要はなく、他の加熱手段とを組み合わせるバイオマス資源を加熱してもよい。バイオマスオイルの加熱に使用された過熱蒸気はバイオオイルの熱分解ガスと混合した状態となる。また、過熱蒸気を用いることにより、バイオオイル中の炭化水素の割合を上げることができる。これは、バイオマス資源から発生した熱分解ガスが高温下で過熱蒸気と接触することにより、熱分解して水蒸気改質がなされたものと考えられる。
- [0053] バイオマス資源を加熱する温度は、200～450℃とすることが好適である。この温度帯でバイオマス資源を加熱して得られたバイオオイルはC₆₋₁₉の範囲の炭化水素及び遊離脂肪酸を多く含み、C₇₋₁₄の異性化炭化水素からなるバイオジェット燃料を、効率的に製造することができる。
- [0054] バイオマス資源を加熱する時間は、バイオマス資源の量や加熱温度等により適宜選択され、特に限定されない。
- [0055] このようなバイオオイルの改質処理では、固体酸触媒に固体塩基触媒を担持させてなる触媒を使用する。
- [0056] 触媒に使用する固体酸触媒としては、シリカアルミナ、活性アルミナ、活性白土、ゼオライトを用いることができる。このうちゼオライトが入手の安定性や高い酸性を示すことから好適である。ゼオライトとしては、モルデナイト、βゼオライト、ZSM系ゼオライト、A型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライト等が使用でき、このうちZSM-5型ゼオライトが好適に選択される。
- [0057] 固体酸触媒に担持させる固体塩基触媒としては、アルカリ金属、アルカリ

金属水素化物又はアルカリ金属酸化物等を用いることができるが、第2族のアルカリ土類金属の酸化物が好適に用いられる。第2族のアルカリ土類金属の酸化物の中でも、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ルビジウム又は酸化バリウムから選択される1種または2種以上を選択し用いることが好適である。

[0058] また、固体酸触媒には、第8族、第9族、第10族の内から選択された1または複数の金属を担持することができる。第9族及び／又は第10族の金属のうち白金が最も好適に使用することができる。

[0059] 触媒の製造は、固体塩基触媒前駆体を蒸留水に溶解し、これを固体酸触媒に含浸させ、これを乾燥させ、ペレット状に成形してから焼成して触媒を得る。なお、触媒の製造方法はこの方法に限られず、他の方法で製造してもよい。

[0060] バイオオイルの改質は、反応器と加熱手段とを有する改質処理装置を使用して行う。また、反応器には、反応器内にガスを注入可能なガス注入手段と、反応器内のバイオオイルの改質により発生した気体生成物を回収する気体生成物回収手段を有することが好ましい。改質処理はバッチ式、連続式の何れの方法でも行うことができる。バッチ式で改質処理を行う場合の改質処理装置は反応器が密封可能となっている。連続式で改質処理を行う場合の改質装置には、バイオオイルの供給と改質処理後のオイルやガスなどの生成物の取出を連続して行うことができる流通式反応装置を用いる。使用する触媒はバイオオイルの改質処理前に水素化還元を前処理として行うこともできる。水素化還元の方法は特に限定されないが、水素流量100ml/minの下、400℃で3時間程度行うことが好適である。

[0061] このような改質処理の一例として、まずバッチ式の改質処理について説明する。バッチ式の改質処理は前述の改質処理装置の反応器にバイオオイルと触媒を収容し、200℃～450℃の反応温度で加熱することにより、バイオオイルの改質を行う。ガス注入手段を使用して、反応器に1～5MPaの圧力で水素を封入してもよい。収容する触媒の量はバイオオイルの1～20

w t %であり、5 ~ 15 w t %とすることが好ましい。次に連続式の改質処理について説明する。連続式の改質処理は前述の流通式反応装置を用いて、反応温度が200℃~450℃、バイオイルの重量空間速度が5 h⁻¹~0.2 h⁻¹程度として改質することが好適である。連続式の改質処理で水素を供給する場合には水素圧力が0.5~3 MP a程度、水素供給量としては水素とバイオマス由来のオイルの体積比が100 : 1~1200 : 1程度で行うことが好適である。

[0062] 改質処理を行う時間は特に限定されないが、1~6時間行うことが好適である。

[0063] このような改質処理を経て、バイオジェット燃料の主たる成分となるC7~C14の異性化炭化水素を得る。

[0064] <試験1 : 触媒の解析>

次の実施例1~3の触媒について、塩基量および酸量の測定を行った。

[0065] <実施例1>

前述の触媒の製造方法を用いて、固体酸触媒としてZSM-5型ゼオライトを用い、固体塩基触媒として酸化マグネシウムを5質量%担持させた触媒を製造した。

[0066] <実施例2>

前述の触媒の製造方法を用いて、固体酸触媒としてZSM-5型ゼオライトを用い、固体塩基触媒として酸化カルシウムを5質量%担持させた触媒を製造した。

[0067] <実施例3>

前述の触媒の製造方法を用いて、固体酸触媒としてZSM-5型ゼオライトを用い、固体塩基触媒として酸化バリウムを5質量%担持させた触媒を製造した。

[0068] 塩基量については、ChemBET Pulser (Quantachrome製)を用いて、CO₂-TPD法により測定した。

その分析結果を図2及び表1に示す。

[0069] [表1]

	Pore Properties			Amount of base sites on MeO/HZSM-5		Amount of acid sites on MeO/HZSM-5	
	S _{BET} [m ² /g]	V _I [cm ³ /g]	d _p [nm]	Temperature [°C]	Amount [μmol-CO ₂ /g-cat.]	Temperature [°C]	Amount [μmol-NH ₃ /g-cat.]
MgO/HZSM-5	140	0.114	3.25	159	61.5	343	231
				501	62.5	579	56.1
CaO/HZSM-5	148	0.105	2.84	171	91.1	400	228
				532	39.7	592	43.3
SrO/HZSM-5	155	0.103	2.67	173	32.0	371	149
				473	45.8	569	99.4
BaO/HZSM-5	179	0.124	2.78	165	20.7	347	157
				489	28.3	558	165

[0070] 図2及び表1に示すとおり、いずれの触媒についても塩基点が確認され、脱炭酸反応を生じさせて炭化水素を得るための触媒として機能することが確認された。また、いずれの触媒も低温領域（60～300℃）および高温領域（400～750℃）の2つの領域でCO₂の脱着ピークが観察され、2種類の塩基サイトの存在が確認できた。

[0071] 各触媒の酸量をNH₃-TPDにより測定した。その分析結果を図3及び表1に示す。

[0072] 図3及び表1に示すとおり、いずれの触媒についても酸点の確認され、炭化水素を異性化及び分解する触媒として機能することが確認された。また、いずれの触媒も200～800℃の温度領域で、NH₃の脱着が観察され、酸サイトの存在を確認できた。

[0073] 以上のとおり、実施例1～3のいずれの触媒も塩基点及び酸点の確認され、また、触媒として十分な塩基量及び酸量を有することが確認された。

[0074] <試験2：実施例1の触媒を用いた改質試験>

次に、試験1の実施例1の触媒を用いてバイオオイルを改質して得た液体生成物を解析した。本試験では、原料であるバイオオイルとしてココナッツの胚乳であるコプラを過熱蒸気を使用して加熱して、発生した熱分解ガスを冷却して得たバイオオイルを使用した。使用したバイオオイルの成分をCHN元素分析により分析した結果を表2に示す。

[0075]

[表2]

CHN analysis (wt%)		
C		72.2
H		1.4
N		14.3
Acid Value [mgKOH/g]		111.1
Density (g/ml)		0.913
Compostion (wt%)		
Hydrocarbon	C₆-C₁₈ (paraffin)	11.0
	C₆-C₁₈ (olefin)	6.48
	Aromatics	0.57
Oxygenated Compound		2.10
Free fatty acid	Hexanoic acid	0.21
	Octanoic acid	3.28
	Decanoic acid	2.09
	Lauric acid	17.36
	Myristic acid	6.88
	Palmitic acid	3.53
	Oleic acid	1.45
	Stearic acid	0.76

[0076] 改質装置にはポータブルリアクターTPR-1型を用いた。

[0077] 実施例1の触媒は、80-120メッシュに砕き110℃で1時間乾燥させて使用した。

[0078] 改質するバイオオイルの分量は10.0g、触媒は0.5g使用し、反応器には水素ガスを1.0MPaの圧力で封入した。これを、反応温度300℃、攪拌速度400rpmで3時間反応させた。

なお、本明細書における反応圧力は反応器内に水素ガスを封入する圧力を意味する。

[0079] この操作により得た気体生成物の成分の分析結果を表3に、液体生成物の成分の分析結果を表4に示す。

なお、表中の M_w は各成分の分子量、 V_i は各成分の体積割合、 $W_{i\ yield}$ は各成分の重量割合を示している。

[0080]

[表3]

種類	M_w [g/mol]	V_i [vol%]	$W_{i,yield}$ [wt%]
CH ₄	16.04	0.52	0.04
C ₂ H ₆	30.07	0.28	0.04
C ₃ H ₈	44.10	0.54	0.12
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	58.12	0.01	0.00
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	58.12	0.07	0.02
<i>neo</i> -C ₅ H ₁₂	72.15	0.01	0.00
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	72.15	0.05	0.02
<i>n</i> -C ₆ H ₁₂	86.18	0.03	0.01
CO	16.04	1.02	0.59
CO ₂	44.01	6.34	1.41

[0081]

[表4]

種類	M_n [g/mol]	W_i [wt%]	$W_{i,yield}$ [wt%]
1-hexene	84.2	0.06	0.045
hexane	86.2	0.10	0.077
hexene	84.2	0.11	0.083
benzene	78.1	0.15	0.116
cyclohexene	82.1	0.03	0.021
1-heptene	98.2	0.12	0.087
heptane	100.2	0.64	0.482
heptene	98.2	0.15	0.117
heptene	98.2	0.09	0.066
toluene	92.1	0.29	0.215
1-octene	112.2	0.10	0.078
octane	114.2	0.61	0.459
octene	112.2	0.19	0.140
octene	112.2	0.11	0.082
ethylbenzene	92.1	0.08	0.064
m-xylene	92.1	0.10	0.078
1-nonene	126.2	0.12	0.092
nonane	128.3	1.47	1.109
nonene	126.2	0.25	0.185
nonene	126.2	0.13	0.095
1-decene	140.3	0.12	0.089
decene	140.3	0.05	0.036
decene	140.3	0.10	0.077
decane	142.3	1.29	0.972
decene	140.3	0.36	0.271
decene	140.3	0.17	0.131
1-undecene	154.3	0.47	0.354
undecene	154.3	0.16	0.122
undecane	156.3	7.00	5.263
undecene	154.3	0.63	0.471
undecene	154.3	0.30	0.226
1-dodecene	168.3	0.12	0.093
dodecene	168.3	0.08	0.060
dodecane	170.3	0.91	0.684
dodecene	168.3	0.22	0.162
dodecene	168.3	0.10	0.075
tridecene	182.3	0.20	0.147
1-tridecene	182.3	0.11	0.086
tridecane	184.4	3.13	2.352
tridecene	182.3	0.23	0.170
1-tetradecene	196.4	0.05	0.038
tetradecene	196.4	0.07	0.050
tetradecane	198.4	0.41	0.305
butylated hydroxytoluene	220.4	1.71	1.282
pentadecane	212.4	2.07	1.558
methyl laurate	214.3	0.69	0.519
hexadecane	226.4	0.23	0.175
heptadecane	240.5	1.31	0.988
octadecane	254.5	0.11	0.085
12-tricosanone	338.6	1.67	1.253

[0082] 表3, 4に示すとおり、気体生成物には多量の二酸化炭素が含まれ、液体生成物には、バイオジェット燃料となる側鎖を有するC₇₋₁₄のイソ炭化水素が生成されており、実施例1の触媒を使用することにより、バイオオイルが水素化、脱炭酸、分解及び異性化されていることがわかった。

[0083] <試験3：触媒、触媒量、反応圧力及び反応時間による反応評価試験>

次に、触媒、触媒量、反応圧力及び反応時間を異なるものとしたバイオオイルの改質実験1～10を行い、その反応の評価をすることにより好適な触媒、触媒量、反応圧力及び反応時間を確認した。なお、何れの実験もバイオオイルが10.0g、反応温度300℃、攪拌速度400rpmで改質実験を行った。

[0084] <実験1>

実験1では、固体塩基触媒として酸化マグネシウムを採用した触媒を用い、触媒量が0.5g、反応圧力として水素ガスを1.0MPaの圧力で封入し、反応時間が3時間で行った。

[0085] <実験2>

実験2では、固体塩基触媒として酸化カルシウムを採用した触媒を用い、触媒量が0.5g、反応圧力として水素ガスを1.0MPaの圧力で封入し、反応時間が3時間で行った。

[0086] <実験3>

実験3では、固体塩基触媒として酸化バリウムを採用した触媒を用い、触媒量が0.5g、反応圧力として水素ガスを1.0MPaの圧力で封入し、反応時間が3時間で行った。

[0087] <実験4>

実験4では、固体塩基触媒として酸化マグネシウムを採用した触媒を用い、触媒量が1.0g、反応圧力として水素ガスを1.0MPaの圧力で封入し、反応時間が3時間で行った。

[0088] <実験5>

実験5では、固体塩基触媒として酸化マグネシウムを採用した触媒を用い

、触媒量が1.0g、反応圧力として水素ガスを1.0MPaの圧力で封入し、反応時間が3時間で行った。

[0089] <実験6>

実験6では、固体塩基触媒として酸化マグネシウムを採用した触媒を用い、触媒量が1.0g、水素を封入することなく窒素を1MPa封入し、反応時間が3時間で行った。

[0090] <実験7>

実験7では、固体塩基触媒として酸化マグネシウムを採用した触媒を用い、触媒量が1.0g、反応圧力として水素ガスを2.0MPaの圧力で封入し、反応時間が3時間で行った。

[0091] <実験8>

実験8では、固体塩基触媒として酸化マグネシウムを採用した触媒を用い、触媒量が1.0g、反応圧力として水素ガスを1.0MPaの圧力で封入し、反応時間が6時間で行った。

[0092] <実験9>

実験9では、固体塩基触媒として酸化マグネシウムを採用し、さらに白金を担持させた触媒を用い、触媒量が1.0g、反応圧力として水素ガスを1.0MPaの圧力で封入し、反応時間が6時間で行った。

[0093] <実験10>

実験10では、実験9で使用した触媒と同様の触媒に、反応温度400℃、反応時間3時間で水素還元処理を行ったものを使用し、触媒量が1.0g、反応圧力として水素ガスを1.0MPaの圧力で封入し、反応時間が6時間で行った。

[0094] 以上の実験の評価は以下の観点から行った。

[0095] ・活性評価

活性評価では、脂肪酸転化率 (x_{FFA})、脂肪酸脱炭酸率 (S_{DCO}) 及びC₇₋₁₄の炭化水素の炭素モル量率 (Y_{JF}) の3つの観点で評価を行った。脂肪酸転化率 (x_{FFA}) はバイオオイル中の遊離脂肪酸がどの程度炭化水素に転化したか

を確認するものである。脂肪酸脱炭酸率（ S_{DCO} ）は、バイオオイル中の脂肪酸がどの程度脱炭酸反応を生じたかを確認するものである。 C_{7-14} の炭化水素の炭素モル量率（ Y_{JF} ）は液体生成物中のジェット燃料の主たる成分となる C_{7-14} の炭化水素の炭素モル量の、原料（バイオオイル）中の全ての化合物中の炭素モル量における割合を確認するものである。この評価により、バイオジェット燃料を製造するのに好適な触媒及び方法を確認することができる。

脂肪酸転化率（ x_{FFA} ）は式1、脂肪酸脱炭酸率（ S_{DCO} ）は式2、 C_{7-14} の炭化水素の炭素モル量率（ Y_{JF} ）は式3により算出される。

[0096] [数1]

$$x_{FFA} = \left(1 - \frac{\text{液体生成物中の脂肪酸量[mol]}}{\text{原料中の脂肪酸量[mol]}} \right) \times 100$$

[0097] [数2]

$$S_{DCO} = \frac{\text{CO}_2\text{の発生量[mol]}}{\text{反応した脂肪酸量[mol]}} \times 100$$

[0098] [数3]

$$Y_{JF} = \frac{\text{液体生成物中のC}_{7-14}\text{炭化水素の炭素モル量[Cmol]}}{\text{原料中の全ての化合物中の炭素モル量[Cmol]}} \times 100$$

[0099] ・使用済み触媒上のコーク量の測定評価

使用済み触媒上のコーク量の測定を行い、各実験の評価を行った。使用済み触媒上のコーク量が少なければ、触媒は活性を失っておらず、繰り返しの使用に耐えることができる。コーク量が多い場合は、触媒が早期に失活し、繰り返しの使用ができないだけでなく、十分な改質処理が行えないおそれがある。コーク量の測定は、残留した使用済み触媒をテトラヒドロフランを使用して洗浄し、乾燥させた後にTG分析を行った。TG分析では分析温度範囲内での重量減少を分析することで、反応中に生成されたコークの生成量

を測定することができる。

このようにして得た数値を使用して、次の式2にて算出し、使用済み触媒上のコークの量の測定を行い、コーク生成率 (W_{coke}) を算出した。

[0100] [数4]

$$W_{\text{coke}}(\text{wt.}\%) = \frac{\text{コーク生成量}[\text{g}]}{\text{原料の仕込み量}[\text{g}]} \times 100$$

[0101] 実験1～10について数式1～4で評価した結果を表5に示す。

[0102] [表5]

Expt. No.	Catalyst	Reaction condition			x_{FFA} [%]	S_{DCO} [%]	Y_{JF} [Cmol%]	W_{coke} [wt.%]
		W_{cat} [g]	P_{H_2} [MPa]	t_{rea} [h]				
Expt. 1	MgO(5)/ZSM-5	0.5	1	3	47.0	63.3	14.0	1.1
Expt. 2	CaO(5)/ZSM-5	0.5	1	3	68.9	62.2	17.4	1.8
Expt. 3	BaO(5)/ZSM-5	0.5	1	3	58.2	54.8	15.5	1.1
Expt. 4	MgO(5)/ZSM-5	1	1	3	86.4	57.5	22.6	1.2
Expt. 5	MgO(5)/ZSM-5	1.5	1	3	88.9	75.0	31.6	1.8
Expt. 6	MgO(5)/ZSM-5	1	0	3	69.8	55.7	16.5	0.9
Expt. 7	MgO(5)/ZSM-5	1	2	3	74.8	53.1	20.1	0.9
Expt. 8	MgO(5)/ZSM-5	1	1	6	83.4	68.1	25.2	3.5
Expt. 9	Pt(0.5)/MgO(5)/ZSM-5	1	1	6	83.1	60.6	19.0	3.2
Expt. 10	Pt(0.5)/MgO(5)/ZSM-5*	1	1	6	86.5	56.6	21.6	1.8

[0103] まず、実験1～10が示すように、何れの実験でも C_{7-14} の炭化水素が認められる。これにより固体酸触媒に固体塩基触媒を担持させてなる触媒を用いて遊離脂肪酸、炭化水素及びトリアシルグリセロールを含有するバイオマス由来のオイルを改質してバイオジェット燃料の製造のための C_{7-14} の炭化水素を得られることが確認された。

[0104] <異なる触媒量の対比>

触媒量を異なるものとしたときの評価を得るため、触媒量以外が同一の条件となっている実験1、実験4及び実験5を対比した。実験1では脂肪酸転化率が47.0%であるのに対し、実験4及び実験5では脂肪酸転化率が85%を超えるものとなっている。また、脂肪酸脱炭酸率と炭化水素量については実験5が最も高くなっている。このことからバイオマス由来のオイルに対する比率は5%以上が好適であり、10%以上がより好ましく、15%以上であることが最も好適であることが確認された。

[0105] <異なる反応圧力の対比>

反応圧力を異なるものとしたときの評価を得るため、反応圧力以外が同一の条件となっている実験1、実験6及び実験7を対比した。実験1、6、7何れもC₇₋₁₄の炭化水素が認められたことから、本発明に係る触媒を使用すれば、水素の封入がなくともC₇₋₁₄の炭化水素を得られることが認められた。また、実験7では脂肪酸転化率、脂肪酸脱炭酸率および炭化水素量のいずれもが実験1、6よりも優れていたことから、反応圧力を2.0 MPaとすることが好適であることも確認された。

[0106] <異なる反応時間の対比>

反応時間異なるものとしたときの評価を得るため、反応時間以外が同一の条件となっている実験4と実験8を対比した。その結果、実験4及び実験8の脂肪酸転化率、脂肪酸脱炭酸率および炭化水素量に目立った変化は認められなかった。しかし、実験8では触媒に多量のコークスの付着が認められた。以上から、反応時間は6時間以下が好適であり、3時間とすることがより好適であることが確認された。

[0107] <第8族、第9族、第10族から選択された1又は複数の金属の担持の有無の対比>

触媒中の第8族、第9族、第10族から選択された1又は複数の金属の担持の有無による反応への影響を調べるために、実験8、実験9及び実験10を対比した。その結果、白金を担持させた実験9及び実験10では、白金を担持させない実験8よりも触媒のコークスの付着量が減少することが認められた。また、水素還元処理を施した白金を触媒に担持させた実験10では、実験8に比べて顕著にコークスの付着量が減少した。以上から、触媒の長期間の使用を可能とするために第8族、第9族、第10族から選択された1又は複数の金属の担持させることが好適であり、また、担持される第8族、第9族、第10族から選択された1又は複数の金属が水素還元処理を施されていることがより好適であることが確認された。

[0108] <試験4：反応温度による反応評価試験>

次に、実験10で使用した触媒を用い、バイオオイルが10.0g、触媒量1.0g、反応圧力1.0MPa、攪拌速度400rpm、反応時間6時間で、反応温度を320℃とした実験11及び反応温度を340℃とした改質実験を行い、実験10と対比してその反応の評価をすることにより好適な反応温度を確認した。評価は試験3における評価と同一のものを使用した。その結果を表6に示す。

[0109] [表6]

Expt. No.	Catalyst	Reaction		x_{FFA} [%]	S_{DCO} [%]	Y_{JF} [Cmol%]	w_{coke} [wt.%]
		P_{H_2} [MPa]	T_{rea} [°C]				
Expt. 10	Pt/MgO/ZSM-5	1	300	86.5	56.6	21.6	1.84
Expt. 11	Pt/MgO/ZSM-5	1	320	91.8	12.0	18.9	1.52
Expt. 12	Pt/MgO/ZSM-5	1	340	87.2	24.9	28.3	1.39

[0110] 表6に示すとおり、実験10～12は何れも脂肪酸転化率及び炭化水素量において高い値を示した。このことから反応温度として300℃～340℃はより好ましいことが確認された。

[0111] <試験5：炭化水素の異性化率の確認試験>

次に、試験5では、実験10で用いた、固体酸触媒としてZSM-5型ゼオライト、固体塩基触媒として酸化マグネシウムを用い、さらに白金を担持させ、反応温度400℃、反応時間3時間で水素還元処理を行った触媒を使用し、図5に示すバイオオイルを連続的に反応炉に供給し、反応炉内で改質された液体生成物及び気体生成物を連続的に排出する固定床流通式反応装置を用いて、オイルの異性化率の確認を行った。本試験の試験条件は、重量空間速度が 2 h^{-1} 、反応温度を300℃～400℃の間で段階適に変更し、水素圧を1MPa、水素供給量を原料の体積の500倍として行った。炭化水素異性化率は液体生成物中の C_{7-14} の異性化炭化水素の炭素モル量を、液体生成物中の全炭化水素の炭素モル量で除し、100を乗じて算出した。以上の試験5の結果を表7に示す。

[0112]

[表7]

触媒	反応温度 [°C]	Y _{JF} [Cmol%]	炭化水素 異性化率 [Cmol%]
Pt/MgO/ZSM-5(39)	300	10.09	34.78
Pt/MgO/ZSM-5(39)	325	15.44	34.50
Pt/MgO/ZSM-5(39)	350	22.56	28.24
Pt/MgO/ZSM-5(39)	375	25.90	26.09
Pt/MgO/ZSM-5(39)	400	29.48	32.26

[0113] 表7によれば、反応温度300℃～400℃の間の何れの温度帯でも高い異性化率が示され、本発明によればバイオジェット燃料となる。C₇₋₁₄の異性化炭化水素を効率的に得ることができることが示された。

請求の範囲

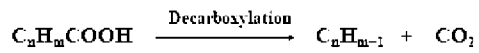
- [請求項1] 遊離脂肪酸、炭化水素及びトリアシルグリセロールを含有するバイオマス由来のオイルを、固体酸触媒に固体塩基触媒を担持させてなる触媒を用いて、反応温度200℃～450℃の条件の下、脱炭酸ガス、水素化、異性化及び分解を行う改質処理工程を有することを特徴とするバイオジェット燃料製造方法。
- [請求項2] 前記バイオマス由来のオイルは、バイオマス資源を加熱し、発生した熱分解ガスを冷却することにより得られたバイオオイルであることを特徴とする請求項1に記載のバイオジェット燃料製造方法。
- [請求項3] 前記バイオオイルは、前記バイオマス資源を200～450℃で加熱して発生した熱分解ガスを冷却することにより得られたものであることを特徴とする請求項2に記載のバイオジェット燃料製造方法。
- [請求項4] 前記バイオオイルは、前記バイオマス資源への過熱蒸気の噴射を含む加熱手段を使用して加熱して発生した熱分解ガスを冷却することにより得られたものであることを特徴とする請求項2または3に記載のバイオジェット燃料製造方法。
- [請求項5] 前記バイオオイルは、前記バイオマス資源としてココヤシの果実を加熱して発生した熱分解ガスを冷却することにより得られたものであることを特徴とする請求項2から4のいずれか1項に記載のバイオジェット燃料製造方法。
- [請求項6] 前記触媒の使用量は前記バイオマス由来のオイルの5～15wt%であることを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載のバイオジェット燃料製造方法。
- [請求項7] 前記改質処理工程は、0～2MPaの圧力で水素ガスを封入した反応器内で行うことを特徴とする請求項1から6のいずれか1項に記載のバイオジェット燃料製造方法。
- [請求項8] 前記改質処理工程は、3～6時間の範囲で行うことを特徴とする請求項1から7のいずれか1項に記載のバイオジェット燃料製造方法。

- [請求項9] 前記触媒の前記固体酸触媒は、ゼオライトであることを特徴とする請求項1から8のいずれか1項に記載のバイオジェット燃料製造方法。
- [請求項10] 前記触媒の、前記固体酸触媒である前記ゼオライトは、ZSM-5型ゼオライトであることを特徴とする請求項9に記載のバイオジェット燃料製造方法。
- [請求項11] 前記触媒の前記固体塩基触媒は、第2族の金属の酸化物を含むことを特徴とする請求項1から10のいずれか1項に記載のバイオジェット燃料製造方法。
- [請求項12] 前記触媒の前記固体塩基触媒である前記第2族の金属の酸化物は、酸化マグネシウム、酸化カルシウム又は酸化バリウムから選択される1種または2種以上であることを特徴とする請求項11に記載のバイオジェット燃料製造方法。
- [請求項13] 前記触媒の前記固体酸触媒には、第8族、第9族、第10族から選択された1又は複数の金属が担持されていることを特徴とする請求項1から12のいずれか1項に記載のバイオジェット燃料製造方法。
- [請求項14] 前記触媒の前記固体酸触媒に担持される前記第8族、第9族、第10族から選択された1又は複数の金属は、白金であることを特徴とする請求項13に記載のバイオジェット燃料製造方法。
- [請求項15] 固体酸触媒に固体塩基触媒を担持させてなることを特徴とするバイオジェット燃料製造用触媒。
- [請求項16] 前記固体酸触媒は、ゼオライトであることを特徴とする請求項15に記載のバイオジェット燃料製造用触媒。
- [請求項17] 前記ゼオライトはZSM-5型ゼオライトであることを特徴とする請求項16に記載のバイオジェット燃料製造用触媒。
- [請求項18] 前記固体塩基触媒は、第2族の金属の酸化物を含むことを特徴とする請求項15から17のいずれか1項に記載のバイオジェット燃料製造用触媒。

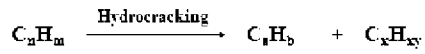
- [請求項19] 前記第2族の金属の酸化物は、酸化マグネシウム、酸化カルシウム又は酸化バリウムから選択される1種または2種以上であることを特徴とする請求項18に記載のバイオジェット燃料製造用触媒。
- [請求項20] 前記固体酸触媒には第8族、第9族、第10族から選択された1又は複数の金属が担持されていることを特徴とする請求項15から19のいずれか1項に記載のバイオジェット燃料製造用触媒。
- [請求項21] 前記固体酸触媒に担持される前記第8族、第9族、第10族から選択された1又は複数の金属は白金であることを特徴とする請求項20に記載のバイオジェット燃料製造用触媒。

[図1]

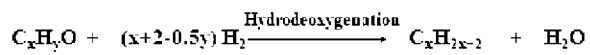
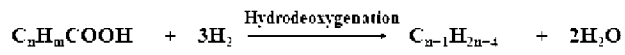
脱炭酸反応



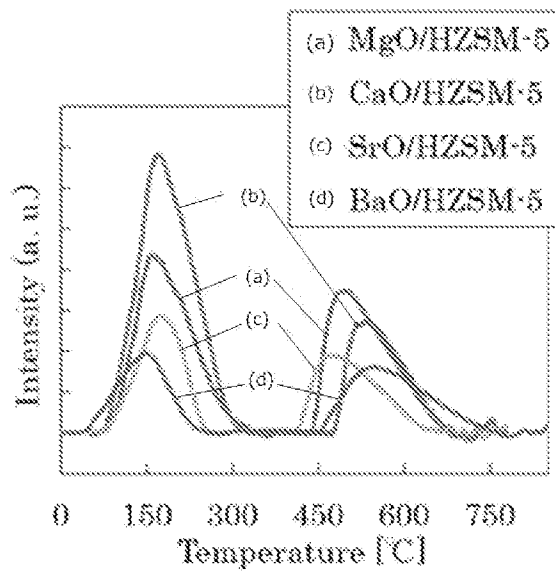
(水素化)クラッキング



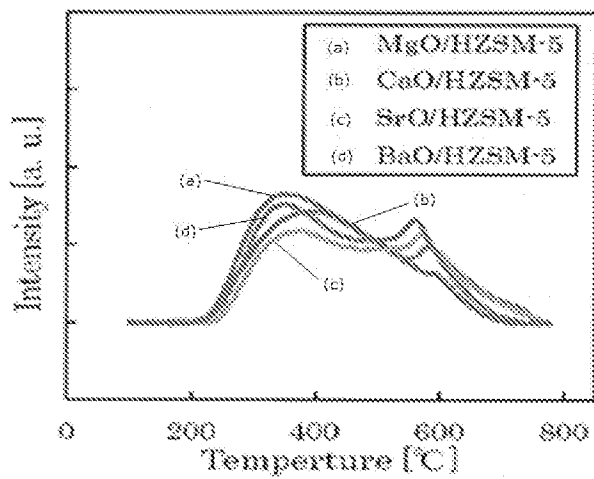
水素化脱酸素反応



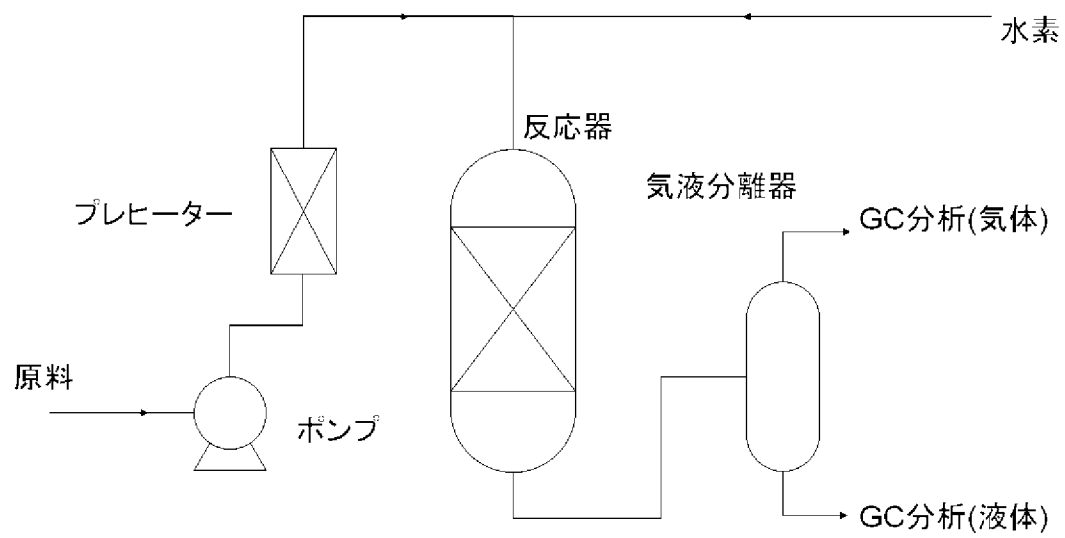
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/041796

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C10G 3/00</i> (2006.01)i; <i>B01J 29/40</i> (2006.01)i; <i>B01J 29/44</i> (2006.01)i; <i>C11C 3/10</i> (2006.01)i FI: C10G3/00 Z; C11C3/10; B01J29/44 M; B01J29/40 M		
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) C10G3/00; B01J29/40; B01J29/44; C11C3/10		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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.
X	JP 2021-70022 A (TOKYO INST. OF TECHNOLOGY) 06 May 2021 (2021-05-06) claims, paragraphs [0002]-[0004], [0008], [0017], [0025], [0033], [0073], [0074], examples 1-7	15-21
A		1-14
A	WO 2021/083270 A1 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) 06 May 2021 (2021-05-06) whole document	1-21
A	CN 102513132 A (FUZHOU DONGYE ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 27 June 2012 (2012-06-27) whole document	1-21
A	WO 2019/221287 A1 (HIBD LABORATORY ASSOC.) 21 November 2019 (2019-11-21) whole document	1-21
A	CN 105331387 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 17 February 2016 (2016-02-17) whole document	1-21
<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 12 January 2023		Date of mailing of the international search report 24 January 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/041796

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-121072 A (NIPPON OIL CORP.) 03 June 2010 (2010-06-03) whole document	1-21
A	JP 2011-219708 A (GGI JAPAN KK) 04 November 2011 (2011-11-04) whole document	1-21
P, A	WO 2022/004267 A1 (REVO INTERNATIONAL INC.) 06 January 2022 (2022-01-06) whole document	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/041796

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2021-70022 A	06 May 2021	(Family: none)	
WO 2021/083270 A1	06 May 2021	US 2022/0266224 A1 whole document EP 4052790 A1 CN 112742452 A CN 112742392 A KR 10-2022-0091584 A CA 3159650 A1 JP 2022-554292 A	
CN 102513132 A	27 June 2012	(Family: none)	
WO 2019/221287 A1	21 November 2019	US 2021/0171844 A1 whole document EP 3795657 A1 KR 10-2020-0141087 A CN 112189046 A SG 11202011450R A BR 112020022177 A2 JP 2020-90660 A	
CN 105331387 A	17 February 2016	(Family: none)	
JP 2010-121072 A	03 June 2010	US 2011/0219677 A1 whole document WO 2010/058580 A1 EP 2351817 A1 AU 2009318697 A KR 10-2011-0099249 A CN 102264869 A MY 155295 A	
JP 2011-219708 A	04 November 2011	(Family: none)	
WO 2022/004267 A1	06 January 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C10G 3/00(2006.01)i; B01J 29/40(2006.01)i; B01J 29/44(2006.01)i; C11C 3/10(2006.01)i FI: C10G3/00 Z; C11C3/10; B01J29/44 M; B01J29/40 M		
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）） C10G3/00; B01J29/40; B01J29/44; C11C3/10 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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
X A	JP 2021-70022 A (国立大学法人東京工業大学) 06.05.2021 (2021-05-06) 特許請求の範囲, [0002] - [0004], [0008], [0017], [0025], [0033], [0073] - [0074], 実施例1-7	15-21 1-14
A	WO 2021/083270 A1 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) 06.05.2021 (2021-05-06) 文献全体	1-21
A	CN 102513132 A (FUZHOU DONGYE ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 27.06.2012 (2012-06-27) 文献全体	1-21
A	WO 2019/221287 A1 (一般社団法人 HiBD研究所) 21.11.2019 (2019-11-21) 文献全体	1-21
A	CN 105331387 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 17.02.2016 (2016-02-17) 文献全体	1-21
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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の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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日	
12.01.2023	24.01.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 上坊寺 宏枝 4V 9834 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

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
A	JP 2010-121072 A (新日本石油株式会社) 03.06.2010 (2010 - 06 - 03) 文献全体	1-21
A	JP 2011-219708 A (G G I ジャパン株式会社) 04.11.2011 (2011 - 11 - 04) 文献全体	1-21
P, A	WO 2022/004267 A1 (株式会社レボインターナショナル) 06.01.2022 (2022 - 01 - 06) 文献全体	1-21

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/041796

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-70022 A	06.05.2021	(ファミリーなし)	
WO 2021/083270 A1	06.05.2021	US 2022/0266224 A1 文献全体 EP 4052790 A1 CN 112742452 A CN 112742392 A KR 10-2022-0091584 A CA 3159650 A1 JP 2022-554292 A	
CN 102513132 A	27.06.2012	(ファミリーなし)	
WO 2019/221287 A1	21.11.2019	US 2021/0171844 A1 文献全体 EP 3795657 A1 KR 10-2020-0141087 A CN 112189046 A SG 11202011450R A BR 112020022177 A2 JP 2020-90660 A	
CN 105331387 A	17.02.2016	(ファミリーなし)	
JP 2010-121072 A	03.06.2010	US 2011/0219677 A1 文献全体 WO 2010/058580 A1 EP 2351817 A1 AU 2009318697 A KR 10-2011-0099249 A CN 102264869 A MY 155295 A	
JP 2011-219708 A	04.11.2011	(ファミリーなし)	
WO 2022/004267 A1	06.01.2022	(ファミリーなし)	