

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5905570号

(P5905570)

(45) 発行日 平成28年4月20日(2016.4.20)

(24) 登録日 平成28年3月25日(2016.3.25)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 H 7/00 (2011.01)

C O 8 H 7/00

請求項の数 19 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2014-509486 (P2014-509486)
 (86) (22) 出願日 平成24年5月4日(2012.5.4)
 (65) 公表番号 特表2014-513740 (P2014-513740A)
 (43) 公表日 平成26年6月5日(2014.6.5)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/036566
 (87) 国際公開番号 W02012/151509
 (87) 国際公開日 平成24年11月8日(2012.11.8)
 審査請求日 平成27年4月30日(2015.4.30)
 (31) 優先権主張番号 61/482,425
 (32) 優先日 平成23年5月4日(2011.5.4)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 513271287
 レンマティックス、インコーポレイテッド
 Renmatix, Inc.
 アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19
 406, キング オブ プロシア, アレン
 デールロード 660
 (74) 代理人 110001302
 特許業務法人北青山インターナショナル
 (72) 発明者 アイヤール, クリシュナン ヴイ.
 アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19
 131, フィラデルフィア, シティーアヴ
 エニュー 6100, #1706

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リグノセルロース系バイオマスからのリグニンの製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも2 2 0 パールの第1圧力下および少なくとも3 6 0 の第1温度にて、
 不溶性リグニン；
 を含む第1固体画分；
 可溶性C₆ サッカリド；および
 可溶性リグニン；
 を含む第1液体画分；
 を含むリグノセルロース系バイオマスを提供する工程と、
 徐々に、前記リグノセルロース系バイオマスの前記第1圧力を第2圧力に下げると同時に、
 かつ徐々に、前記第2圧力でリグニンのガラス転移温度を少なくとも1 超える第2
 温度に、前記リグノセルロース系バイオマスの前記第1温度を下げる工程であって、
 前記第1液体画分がガス化されていない工程と、
 任意に、1 秒未満の時間内で前記第2圧力および前記第2温度を第3圧力および第3
 温度に同時に下げて、前記第1液体画分中の前記可溶性リグニンを沈殿させ、かつ
 不溶性リグニン；
 沈殿リグニン；
 を含む第2固体画分；
 可溶性C₆ サッカリド；
 を含む第2液体画分；

10

20

を含む混合物が形成される工程と、
を含むことを特徴とする、リグノセルロース系バイオマスの処理中のリグニンのファウリングを低減する方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法において、

前記第 1 温度が 3 6 0 ~ 3 8 0 であることを特徴とする、方法。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の方法において、

前記第 2 温度が、前記第 2 圧力でリグニンのガラス転移温度を少なくとも 5 超えることを特徴とする、方法。

10

【請求項 4】

請求項 1 に記載の方法において、

前記第 2 温度が 1 1 0 ~ 1 2 0 であることを特徴とする、方法。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の方法において、

前記第 3 温度が 2 0 ~ 1 0 0 であることを特徴とする、方法。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の方法において、

前記第 1 圧力が 2 2 0 パール ~ 2 5 0 パールであることを特徴とする、方法。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の方法において、

前記第 2 圧力が気圧を超えることを特徴とする、方法。

20

【請求項 8】

請求項 1 に記載の方法において、

前記第 2 圧力が 5 0 パール ~ 1 5 0 パールであることを特徴とする、方法。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の方法において、

前記第 2 圧力が気圧であることを特徴とする、方法。

【請求項 10】

請求項 1 に記載の方法において、

熱の少なくとも一部を回収することをさらに含むことを特徴とする、方法。

30

【請求項 11】

請求項 1 に記載の方法において、

前記不溶性リグニンおよび前記沈殿リグニンを重力によって分離させることをさらに含むことを特徴とする、方法。

【請求項 12】

請求項 1 に記載の方法において、

連続的であることを特徴とする、方法。

【請求項 13】

請求項 1 に記載の方法において、

複数の圧力降下バルブおよび複数の熱交換器が用いられることを特徴とする、方法。

40

【請求項 14】

請求項 1 に記載の方法において、

前記提供工程前に、前記リグノセルロース系バイオマスを分画して、C₅ サッカリドの少なくとも一部を除去することを特徴とする、方法。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の方法において、

前記分画は、圧縮熱水、亜臨界水、近臨界水、および超臨界水からなる群から選択される熱水処理を含むことを特徴とする、方法。

【請求項 16】

50

請求項 1 に記載の方法において、
前記不溶性リグニンおよび沈殿リグニンの平均粒径が 5 0 0 ミクロン未満であることを特徴とする、方法。

【請求項 1 7】

請求項 1 に記載の方法において、前記第 1 液体画分は水を含むことを特徴とする、方法。

【請求項 1 8】

請求項 1 に記載の方法において、前記第 2 圧力および前記第 2 温度を同時に下げることが行われることを特徴とする、方法。

【請求項 1 9】

請求項 1 4 に記載の方法において、前記第 2 圧力および前記第 2 温度を同時に下げることが行われることを特徴とする、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

関連出願の相互参照

本出願は、その開示内容全体が参照により本明細書に組み込まれる、2 0 1 1 年 5 月 4 日出願の米国特許出願第 6 1 / 4 8 2 , 4 2 5 号の利益を主張する。

【0 0 0 2】

本発明は一般に、リグノセルロース系バイオマスからリグニンを製造する方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、圧力および温度の調和された低減を用いて、リグニンを分離し、かつ微粉碎して、リグノセルロース系バイオマスからリグニンを製造する方法であって、装置のファウリングを生じることなく、かつ向上したエネルギー回収を有する方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 3】

既存のプロセスでは、セルロース変換プロセス前に、溶媒または他の化学物質を使用して、リグノセルロース系バイオマスを脱リグニンする。かかる脱リグニンプロセスでは、複雑な装置が通常必要であり、溶媒または化学物質の使用および回収方法の不足のために作業に費用がかかる。他の既存のプロセスでは、前処理（分別）およびセルロース加水分解におけるリグノセルロース系バイオマスの固体変換には、存在するリグニンを完全にまたは一部可溶化するために高い温度が必要である。冷却すると、リグニンが溶液から沈殿する。プロセスからリグニンを回収し、熱エネルギーを得るために燃焼させることができる。回収されたリグニンの粒径は、可変であり、効率的な燃焼には大き過ぎるため、別の微粉碎工程が必要である。さらに、溶解状態のリグニンが冷えると、粘着性となり（一般に、周囲圧力下にて約 1 0 0 である、リグニンのガラス転移温度範囲内で）、プロセスが実行不可能になるところまでプロセス装置が汚損する傾向がある。燃焼効率を向上させるために、他の化学物質を製造するための供給原料としてリグニンを使用するための特性を向上させるために、一般的な装置のファウリング問題を防ぐために、実質的に均一な小さな粒径のリグニンを提供する方法を有することは有用であるだろう。さらに、それは、プロセスのエネルギー回収を最大化するのに望ましいだろう。本発明の方法および組成物は、これらの目的、ならびに他の重要な目的に対して向けられている。

【発明の概要】

【0 0 0 4】

一実施形態において、本発明は、
少なくとも約 2 2 0 パールの第 1 圧力下および少なくとも約 3 6 0 の第 1 温度にて、
不溶性リグニン；
を含む第 1 固体画分；
可溶性 C₆ サッカリド；および
可溶性リグニン；

10

20

30

40

50

を含む第 1 液体画分；

を含むリグノセルロース系バイオマスを提供する工程と、

徐々に、前記リグノセルロース系バイオマスの前記第 1 圧力を第 2 圧力に下げると実質的に同時に、かつ徐々に、前記第 2 圧力でリグニンのガラス転移温度を少なくとも約 1 超える第 2 温度に、前記リグノセルロース系バイオマスの前記第 1 温度を下げる工程であって、

前記第 1 液体画分が実質的にガス化されていない工程と、

任意に、約 1 秒未満の時間内で前記第 2 圧力および前記第 2 温度を第 3 圧力および第 3 温度に実質的に同時に下げて、前記第 1 液体画分中の前記可溶性リグニンを沈殿させ、かつ

10

不溶性リグニン；

沈殿リグニン；

を含む第 2 固体画分；

可溶性 C₆ サッカリド；

を含む第 2 液体画分；

を含む混合物が形成される工程と、

を含む、リグノセルロース系バイオマスからリグニンを製造する方法に関する。

【0005】

別の実施形態において、

少なくとも約 220 パールの第 1 圧力下および少なくとも約 360 の第 1 温度にて、

20

不溶性リグニン；

を含む第 1 固体画分；

可溶性 C₆ サッカリド；および

可溶性リグニン；

を含む第 1 液体画分；

を含むリグノセルロース系バイオマスを提供する工程と、

徐々に、前記リグノセルロース系バイオマスの前記第 1 圧力を第 2 圧力に下げると実質的に同時に、かつ徐々に、前記第 2 圧力でリグニンのガラス転移温度を少なくとも約 1 超える第 2 温度に、前記リグノセルロース系バイオマスの前記第 1 温度を下げる工程であって、

30

前記第 1 液体画分が実質的にガス化されていない工程と、

任意に、約 1 秒未満の時間内で前記第 2 圧力および前記第 2 温度を第 3 圧力および第 3 温度に実質的に同時に下げて、前記第 1 液体画分中の前記可溶性リグニンを沈殿させ、かつ

不溶性リグニン；

沈殿リグニン；

を含む第 2 固体画分；

可溶性 C₆ サッカリド；

を含む第 2 液体画分；

を含む混合物が形成される工程と、

40

を含む、リグノセルロース系バイオマスの処理中のリグニンのファウリングを低減する方法に関する。

【0006】

さらに別の実施形態において、本発明は、本発明の方法によって生成されるリグニン生成物に関する。

【0007】

更なる実施形態において、本発明は、

リグニン；

を含む組成物であって、

前記リグニンが、超臨界流体抽出または近臨界流体抽出を用いてリグノセルロース系バ

50

イオマスから処理される、組成物に関する。

【 0 0 0 8 】

本発明の更なる理解を提供するために包含され、かつ本明細書に組み込まれ、本明細書の一部を構成する添付の図面は、本発明の実施形態を例証し、明細書と共に本発明の原理を説明するのに役立つ。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 9 】

【図 1】図 1 は、本発明の一実施形態においてセルロース系バイオマスからリグニンを製造する方法の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

上記および開示内容全体で用いられる、以下の用語は、別段の指定がない限り、以下の意味を有すると理解されたい。

【 0 0 1 1 】

本明細書で使用される、単数形、「a」、「an」および「the」は、内容がはっきりと特に指定されていない限り、複数形を包含する。

【 0 0 1 2 】

本発明は様々な形態で具体化することができるが、本発明の開示内容が本発明の例証としてみなされ、かつ例証される特定の実施形態に本発明を制限することを意図するものではないという理解のために、いくつかの実施形態の以下の説明がなされている。表題は単に便宜上提供されており、本発明を制限するものと解釈すべきではない。いずれかの表題の下に説明される実施形態は、他の表題の下で説明される実施形態と組み合わせてもよい。

【 0 0 1 3 】

特に明確に指定されていない限り、本出願で指定される様々な定量的値の数値の使用は、指定の範囲内の最小値および最大値の前にあたかも「約」という単語がつけられているかのごとく、近似値として述べられる。このように、指定値のわずかなバリエーションを用いて、指定値と実質的に同じ結果を達成することができる。また、範囲の開示は、記載の最小値と最大値の間のすべての値を含む連続的範囲として、ならびにかかる値によって形成され得るあらゆる範囲として意図される。記載の数値を他の記載の数値へと割ることによって形成され得る、いずれかの比およびすべての比（およびかかるいずれかの比の範囲）も、本明細書に開示される。したがって、当業者は、多くのかかる比、範囲、および比の範囲が、本明細書に示される数値から明らかに誘導することができ、すべての場合において、かかる比、範囲、および比の範囲が本発明の種々の実施形態を表すことを理解されよう。

【 0 0 1 4 】

本明細書で使用される、「実質的に含有しない」というフレーズは、その成分を含有する任意の組成物の全重量に対して、成分を約 1 重量% 以下、好ましくは約 0.5 重量% 未満、さらに好ましくは約 0.1 重量% 未満有することを意味する。

【 0 0 1 5 】

超臨界流体は、その臨界温度を超える温度にて、かつその臨界圧力を超える圧力にて流体である。超臨界流体は、液体および蒸気（気体）相が互いに平衡状態で存在し得る、最高温度および圧力のポイントである、その「臨界点」にて、またはそれを超えて存在する。臨界圧力および臨界温度を超えると、液相と気相の境界がなくなる。超臨界流体は、液体の溶媒特性と同時に、ほぼ気体の透過特性を有する。したがって、超臨界流体抽出は、高い透過性および良好な溶媒和の利点を有する。

【 0 0 1 6 】

報告される臨界温度および圧力は：純水に関して、臨界温度約 374.2、および臨界圧力約 221 バール；二酸化炭素に関して、臨界温度約 31 および臨界圧力約 72.9 気圧（約 1072 psig）を含む。近臨界水は、約 300 以上および水の臨界温度

10

20

30

40

50

未満（374.2）の温度、およびすべての流体が液相中に確実に存在するのに十分に高い圧力を有する。亜臨界水は、約300 未満の温度およびすべての流体が液相中に確実に存在するのに十分に高い圧力を有する。亜臨界水温度は、約250 を超え、かつ約300 未満であってもよく、多くの場合には、亜臨界水は、約250 ～約280 の温度を有する。「熱圧縮水」という用語は本明細書において、その臨界状態にある、またはその臨界状態を超える状態にある、または本明細書において近臨界または亜臨界として定義される、または亜臨界未満であるが約50 を超える他の温度（好ましくは、少なくとも約100 ）および水が液体状態であるような圧力での、水に対して同義で使用される。

【0017】

10

本明細書で使用される、超臨界である「流体」（例えば、超臨界水、超臨界CO₂等）は、所定の温度および圧力条件下で純粋な形で存在する場合に超臨界であると考えられる流体を意味する。例えば、「超臨界水」は、水が純水であろうと、混合物（例えば、水とエタノール、水とCO₂等）として存在しようと、少なくとも約374.2 の温度および少なくとも約221 バールの圧力で存在する水を意味する。したがって、例えば、「亜臨界水と超臨界二酸化炭素との混合物」は、超臨界相が水を含有するかどうかにかかわらず、かつ水相が二酸化炭素を含有するかどうかにかかわらず、二酸化炭素の臨界点を超えるが、水の臨界点未満の温度および圧力での、水と二酸化炭素の混合物を意味する。例えば、亜臨界水と超臨界CO₂の混合物は、約250 ～約280 の温度と少なくとも約225 バールの圧力を有し得る。

20

【0018】

本明細書で使用される、「連続的」とは、プロセスのその期間に途切れない、またはプロセスの期間に対してわずかに少しの間、中断される、停止される、または休止されるプロセスを意味する。中断することなく、または実質的に中断することなく、バイオマスが装置内に供給される場合に、または前記バイオマスの処理が回分プロセスで行われない場合に、バイオマスの処理は「連続的」である。

【0019】

本明細書で使用される、「残留時間（resides）」とは、反応域および反応容器内に所定の一部の材料または1回分の材料がある時間の長さを意味する。実施例およびデータを含む本明細書で使用される「滞留時間」は、周囲条件で報告され、必ずしも実際の経過時間ではない。

30

【0020】

本明細書で使用される、「実質的に含有しない」という用語は、組成物の全重量に対して、指定の材料を約1重量%未満、好ましくは約0.5重量%未満、さらに好ましくは約0.1重量%未満有する組成物を意味する。

【0021】

本明細書で使用される、「糖化」および「糖化する」という用語は、加水分解、酵素の使用、または別の手段の使用によっての、オリゴ糖などの小さな多糖、および単糖へと多糖を、一般に液体画分および固体画分中へ分解することを意味する。

【0022】

40

本明細書で使用される、「ガラス転移温度」または「T_g」という用語は、半結晶質材料の非晶質領域が脆いガラス状態からゴム状のプラスチック状態へと変化する温度を意味する。その温度は、試験される材料の組成、例えば含水率および焼なましの程度に応じて異なる。ガラス転移温度は、示差走査熱量測定、熱機械分析、動的機械分析等によって測定され得る。

【0023】

本明細書で使用される、「微粉碎」という用語は、噴霧または微粒化などによって、小さい粒径を提供すること、または機械的手段を使用するかどうかにかかわらず、所定の材料の粒径を低減することを意味する。

【0024】

50

本明細書で使用される、圧力または温度の低下に関して使用される「徐々に」または「徐々の」という用語は、圧力または温度それぞれの、増分変化を意味する。単位時間当たりの増分変化は同じでも、異なっているもよい。好ましくは、個々の増分は、初期から最終の圧力または温度まで含まれる範囲に対して、約 50 % 未満、さらに好ましくは約 25 % 未満、またさらに好ましくは約 20 % 未満、またさらに好ましくは約 10 % 未満、または約 5 % 未満、または 1 % である。

【 0 0 2 5 】

本明細書で使用される、温度の低下に関して使用される「同時に」または「同時の」という用語は、相当する圧力低下に実質的に一致する温度の増分変化を意味する。

【 0 0 2 6 】

本明細書で使用される、「ガス化される」または「ガス化」という用語は、材料が液体状態から気体状態へ変化することを意味する。

【 0 0 2 7 】

本明細書で使用される、「リグノセルロース系バイオマスまたはその構成部分」とは、様々な資源からのセルロース、ヘミセルロース、およびリグニンを含む植物バイオマス、限定されないが、(1) 農業残留物 (トウモロコシの茎およびサトウキビバガス)、(2) 専用エネルギー作物、(3) 木の残留物 (製材工場および製紙工場の廃材など)、および (4) 地方自治体廃棄物、およびその構成部分、限定されないが、リグノセルロースバイオマス自体、リグニン、C₆ サッカリド (セルロース、セロビオース、C₆ オリゴ糖、C₆ 単糖など)、および C₅ サッカリド (ヘミセルロース、C₅ オリゴ糖、および C₅ 単糖など) を意味する。

【 0 0 2 8 】

一般に、本発明の方法では、ガラス転移温度 (T_g) と圧力との関係を利用して、熱損失を低減すると同時に加工装置におけるリグニンのファウリングを解消する。例えば、セルロース加水分解反応器からスラリーが出る時にスラリーを冷却するのではなく、本発明の方法では、同時の減圧および冷却が起こり、その結果スラリー混合物の成分がガス化されない、すなわち高温でのフラッシュ冷却がないような方法でスラリーが冷却される。例えば、熱交換器を使用した場合に、これによって熱回収が高くなる。冷却しながらスラリーが徐々に減圧されるため、リグニンの T_g は徐々に、気圧での T_g (すなわち、約 100) に向かって減少する。したがって、スラリーの温度は常に、T_g を超える温度に維持され、その結果、より高い温度で加工装置内でのファウリングおよび粘着が防止される。任意に、T_g を超える温度からスラリーをフラッシュ冷却にかけて、リグニンを沈殿させ、微粉碎してもよい (小さい粒径として提供される)。これは、リグニンを含むストリームをそのガラス転移温度 (T_g) をわずかに超える温度に冷却し、粘着を防ぎ、リグニンが小さな粒径で溶液から沈殿した際に、新たな圧力にてその T_g をかなり下回る温度になるように圧力を迅速に下げることによって達成される。この任意の工程によって、真発熱量 (low heat) の熱損失がいくらか生じるが、より濃縮された生成物リカーならびに向上したリグニン品質の利点が付随する。

【 0 0 2 9 】

したがって、一実施形態において、本発明は、
 少なくとも約 220 バールの第 1 圧力下および少なくとも約 360 の第 1 温度にて、
 不溶性リグニン；
 を含む第 1 固体画分；
 可溶性 C₆ サッカリド；および
 可溶性リグニン；
 を含む第 1 液体画分；
 を含むリグノセルロース系バイオマスを提供する工程と、

徐々に、前記リグノセルロース系バイオマスの前記第 1 圧力を第 2 圧力に下げると実質的に同時に、かつ徐々に、前記第 2 圧力でリグニンのガラス転移温度を少なくとも約 1 超える第 2 温度に、前記リグノセルロース系バイオマスの前記第 1 温度を下げる工程であ

10

20

30

40

50

って、

前記第 1 液体画分が実質的にガス化されていない工程と、

任意に、約 1 秒未満の時間内で前記第 2 圧力および前記第 2 温度を第 3 圧力および第 3 温度に実質的に同時に下げて、前記第 1 液体画分中の前記可溶性リグニンを沈殿させ、かつ

不溶性リグニン；

沈殿リグニン；

を含む第 2 固体画分；

可溶性 C₆ サッカリド；

を含む第 2 液体画分；

を含む混合物が形成される工程と、

を含む、リグノセルロース系バイオマスからリグニンを製造する方法に関する。

【 0 0 3 0 】

別の実施形態において、

少なくとも約 2 2 0 パールの第 1 圧力下および少なくとも約 3 6 0 の第 1 温度にて、

不溶性リグニン；

を含む第 1 固体画分；

可溶性 C₆ サッカリド；および

可溶性リグニン；

を含む第 1 液体画分；

を含むリグノセルロース系バイオマスを提供する工程と、

徐々に、前記リグノセルロース系バイオマスの前記第 1 圧力を第 2 圧力に下げると実質的に同時に、かつ徐々に、前記第 2 圧力でリグニンのガラス転移温度を少なくとも約 1 超える第 2 温度に、前記リグノセルロース系バイオマスの前記第 1 温度を下げる工程であって、

前記第 1 液体画分が実質的にガス化されていない工程と、

任意に、約 1 秒未満の時間内で前記第 2 圧力および前記第 2 温度を第 3 圧力および第 3 温度に実質的に同時に下げて、前記第 1 液体画分中の前記可溶性リグニンを沈殿させ、かつ

不溶性リグニン；

沈殿リグニン；

を含む第 2 固体画分；

可溶性 C₆ サッカリド；

を含む第 2 液体画分；

を含む混合物が形成される工程と、

を含む、リグノセルロース系バイオマスの処理中のリグニンのファウリングを低減する方法に関する。

【 0 0 3 1 】

本発明の一実施形態の略図を図 1 に示す。リグニンスラリーが第 1 温度および第 1 圧力にて加水分解プロセス 1 を出る。最初に、予冷熱交換器 2 を使用して、第 1 中間温度にスラリーが冷却され、圧力降下バルブ 3 を用いて第 1 中間圧力に減圧される。次に、スラリーは予冷熱交換器 4 を用いて第 2 中間温度に冷却され、圧力降下バルブ 5 を用いて第 2 中間圧力に減圧される。さらに、予冷熱交換器 6 を用いて第 3 中間温度に冷却され、圧力降下バルブ 7 を用いて第 3 中間圧力に減圧される。さらに、予冷熱交換器 8 を用いて第 4 中間温度に冷却され、圧力降下バルブ 9 を用いて急速に減圧され、続いてスラリー中の液体（すなわち、水）内容物をフラッシュ蒸発させる。この結果、リグニン粉碎機 11 内で可溶性リグニンが急激に沈殿し、微粒子が形成される。特定の実施形態において、粉碎機は、スラリーの移動を維持し、かつリグニンを沈降を防ぐために比較的小さな容積の機械である。別の実施形態において、粉碎機は、リグニンを沈降させるために、それより大きな容積であってもよく、特に完全フラッシュ（full flash）を用いた場合に、機

10

20

30

40

50

械的手段によって回収され得る。粉碎機への入口管は、粉碎機の上、下、または一方の側にあってもよい。全圧低下のための気圧、または分圧低下の場合の中間圧力が、背圧制御バルブ10によって粉碎機で維持される。気圧に完全フラッシュを用いる実施形態では、背圧制御は必要ない。回収されたストリームはいずれも、熱回収のために凝縮器12（図示せず）に入る。粉碎機の後に、スラリーは流量制御14を通して流れ、次いでさらに冷却されて熱交換器16でさらに熱が回収され、まだ大気温度でない場合には、圧力降下バルブ18を介して沈降タンク20内で気圧に低減される。そのタンク内で、リグニンを底に沈降させる。最後に、リカー24およびリグニン26を最終的に分離するために、固体/液体濾過装置22に通すことができる。

【0032】

本発明の方法の利点は、可溶性および不溶性リグニンの微粉化（小粒子の製造および/または平均粒径の低減）によって、取り扱いが向上し、乾燥が促進され、かつリグニンの燃焼が向上することである。本発明の方法の他の利点は、可溶性と不溶性両方のリグニンのガラス転移段階が避けられ、その結果、プロセス装置のファウリングが防止されることである。

【0033】

方法の特定の実施形態において、リグノセルロース系バイオマスは、いずれかの適切な手段、限定されないが、熱水処理（アルコール、酸または塩基などの他の流体を含有し得る、圧縮熱水、亜臨界、近臨界、または超臨界水など）、酵素処理等によって、C₅サッカリドの少なくとも一部を除去するために分画される。

【0034】

方法の特定の実施形態において、前記不溶性リグニンおよび沈殿リグニンの平均粒径は、約500ミクロン未満である。

【0035】

本発明の方法は、回分または半回分プロセスとして実施するが、好ましくは、連続的に行われる。

【0036】

本発明の方法は、限定されないが、管型反応器、蒸煮がま（垂直、水平、または傾斜）等のいずれかの適切な反応器内で行われ得る。適切な蒸煮がまとしては、その開示内容全体が参照により組み込まれる、米国特許第8,057,639B号明細書に記載される蒸煮がまであって蒸気爆発ユニットを含む蒸煮がまシステムが挙げられる。

【0037】

特定の実施形態において、この方法は、複数の圧力降下バルブおよび複数の熱交換器を用いる。

【0038】

本方法の特定の実施形態において、第1温度は、約360 ~ 約380、好ましくは、約360 ~ 約377、さらに好ましくは約365 ~ 約377である。

【0039】

本方法の特定の実施形態において、第2温度は、前記第2圧力でリグニンのガラス転移温度を少なくとも約5 超える。本方法の特定の実施形態において、第2温度は、前記第2圧力でリグニンのガラス転移温度を少なくとも約10 超える。本方法の特定の実施形態において、第2温度は、約110 ~ 約150、好ましくは約110 ~ 約135、さらに好ましくは約110 ~ 約120 である。

【0040】

本方法の特定の実施形態において、第3温度は、約20 ~ 約100、好ましくは約20 ~ 約80、さらに好ましくは約20 ~ 約60 である。

【0041】

本方法の特定の実施形態において、第1圧力は、約220バール~約300バール、好ましくは約220バール~約250バール、さらに好ましくは約240バール~約250バールである。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 2 】

本方法の特定の実施形態において、第2圧力は気圧を超える。本方法の特定の実施形態において、第2圧力は、約50バール～約150バール、好ましくは約50バール～約125バール、さらに好ましくは約50バール～約100バールである。本方法の特定の実施形態において、第2圧力は気圧である。

【 0 0 4 3 】

特定の実施形態において、本方法はさらに、例えば少なくとも1つの熱交換器を使用することによって、システムに追加された熱の少なくとも一部を回収する工程を含み得る。

【 0 0 4 4 】

特定の実施形態において、この方法はさらに、前記混合物への圧力を第3圧力に低減する工程を含む。圧力制御は、糖化リグノセルロース系バイオマスが非常に短時間（例えば、1秒未満）で冷却される、フラッシングプロセスにおける温度に影響を与える。入口圧力は、画分の液体成分が液体状態を維持するように所定の温度での飽和圧力以上でなければならない。リグノセルロース系バイオマスの処理に関しては、約180～約240の温度範囲、一般的な処理条件下でのリグニンのガラス転移温度を避けることが好ましい。したがって、入口温度が少なくとも240 + 1 である場合には、最小入口圧力が約34バールである必要があるが、それよりかなり高くてもよい。例えば、40バールの入口圧力を有するのが一般的である。出口温度が決定され、その温度は出口圧力に依存する。例えば、糖化リグノセルロース系バイオマスを温度180 までフラッシュ冷却する場合には、次いで、出口圧力は180 での飽和圧力に等しい圧力、約10バールである必要がある。出口圧力は背圧バルブによって制御され、出口温度は出口圧力によって決定される。出口圧力が変更される場合には、出口温度も変化する。出口温度は、選択された圧力での飽和温度である。

【 0 0 4 5 】

特定の実施形態において、この方法はさらに、前記不溶性リグニンおよび前記沈殿リグニンを分離させる工程であって、リグニンが微粉碎されて（小粒径として提供される、または粒径が低減される）、重力により分離される、工程を含む。

【 0 0 4 6 】

特定の実施形態において、この方法はさらに、前記第2固体画分と前記第2液体画分を分離する工程をさらに含む。適切な分離法としては、当業者に公知の濾過方法、そのようなデカンターフィルター、フィルタープレス、逆浸透およびナノ濾過、遠心デカンターが挙げられる。

【 0 0 4 7 】

別の実施形態において、本発明は、プロセス熱ボイラーで使用されるような燃料を含む、本発明の方法によって生成されるリグニン生成物に関する。リグニン生成物は、フェノールの機能代替品として、ポリオール機能代替品として、または炭素繊維の構成単位として使用してもよい。特定の実施形態において、リグニン生成物は、燃料として、パーティクルボードおよび合板の製造における粘着付与剤、フェノールホルムアルデヒド樹脂増量剤として、成形用化合物、ウレタンおよびエポキシ樹脂の製造において、酸化防止剤、放出制御剤、流動調整剤として、セメント/コンクリート混合、石膏ボードの製造、石油採掘、一般的な分散、皮のなめし、道路の覆い、バニリンの製造、ジメチルスルフィドおよびジメチルスルホキシドの製造、ポリオレフィンブレンドに組み込まれるフェノール樹脂におけるフェノール置換において、芳香族（フェノール）モノマー、更なる種々のモノマー、炭素繊維、溶解状態での金属イオン封鎖剤、ゲル形成のベース、ポリウレタンコポリマー、およびその組み合わせとして使用される。

【 0 0 4 8 】

別の実施形態において、本発明は、
リグニン；
を含む組成物であって、

前記リグニンが、超臨界流体抽出または近臨界流体抽出を用いてリグノセルロース系バ

10

20

30

40

50

イオマスから処理される、組成物に関する。好ましい実施形態において、この組成物は、有機溶媒を実質的に含有しない。好ましい実施形態において、リグニンは、平均粒径約 500 ミクロン未満、さらに好ましくは 300 ミクロン、またさらに好ましくは約 250 ミクロン未満、またさらに好ましくは約 50 ミクロン未満を有する。リグニンの粒径は、標準ふるい振盪機、顕微鏡法、赤外分光法、および他の標準的なサイズ分析技術によって測定され得る。

【0049】

好ましい実施形態において、リグニンは、含水率 30 % にて、ASTM - D 240 によって測定された少なくとも約 5,000 BTU / ポンドの発熱量を有する。好ましい実施形態、リグニンは、含水率 15 % にて、ASTM - D 240 によって測定された少なくとも約 7,500 BTU / ポンドの発熱量を有する。好ましい実施形態において、リグニンは、含水率 5 % にて、ASTM - D 240 によって測定された少なくとも約 8,000 BTU / ポンドの発熱量を有する。

【0050】

本発明はさらに、以下の実施例で定義され、別段の指定がない限り、すべての部およびパーセンテージは重量によるものである。これらの実施例は、本発明の好ましい実施形態を示すが、単に実例として示されており、制限するものとして解釈すべきではないことを理解されたい。上記の記述およびこれらの実施例から、当業者は本発明の本質的な特徴を把握することができ、その精神および範囲から逸脱することなく、本発明に様々な変更および修正を加えて、様々な用途および条件にそれを適応させることができる。

【実施例】

【0051】

実施例 1 :

本発明の方法は、図 1 に示す装置を使用して、以下の圧力および温度変化を用いて行われ得る：

	温度(℃)	圧力(バール)
開始ポイント	≥ 約 365	≥約 250
1. 開始圧力から、温度を約 250℃に下げ、次いで圧力を 150 バールに下げる	≥約 365 →約 250	≥約 250 →約 150
2. 温度を約 210℃に下げ、次いで圧力を 50 バールに下げる	約 250 →約 210	約 150 →約 50
3. 温度を約 145℃に下げ、次いで圧力を 20 バールに下げる	約 210 →約 145	50 → 20
4. 温度を約 120℃に下げ、次いでフラッシュオフする	約 145 →約 120	20 → 気圧

【0052】

熱回収を低減するフラッシングが原因で熱損失が生じるために、従来のプロセスは主要な不都合を有する。対照的に、本発明の方法は、同時に冷却および減圧し、そのためフラッシングがない。言い換えると、蒸気の形成がないため、システムに入るすべての熱が回収され得る。たとえいくらかのフラッシングがあったとしても、ごく最小限であり、熱損失はほとんどない。したがって、本発明の方法は、システムを介した熱損失を低減する。

【0053】

分子量などの物理的性質、または化学式などの化学的性質に関して本明細書で範囲が用いられる場合、本明細書における具体的な実施形態の範囲のすべてのコンビネーションおよびサブコンビネーションが包含されることが意図される。

【0054】

この文書に記載または記述される、各特許、特許出願、および出版物の開示内容は、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【 0 0 5 5 】

当業者であれば、本発明の好ましい実施形態に多くの変更および修正を加えることができ、かつかかる変更および修正が本発明の精神から逸脱することなく加えられることは理解されよう。したがって、添付の特許請求の範囲が、本発明の真の趣旨および範囲内に含まれるとして、すべてのかかる均等な変形形態を含むことが意図される。

【 図 1 】

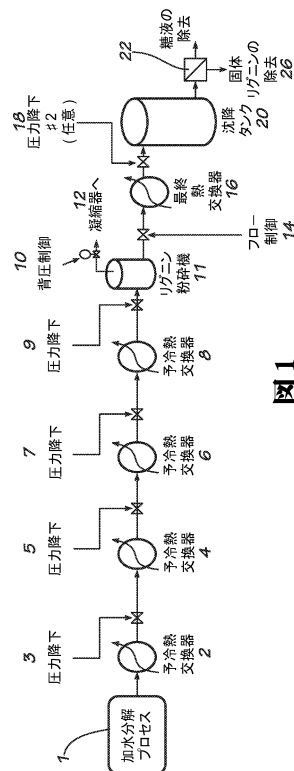


図 1

フロントページの続き

(72)発明者 シマール, ミッシェル, エイ.

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19312, バーウイン, インヴァネスレーン 2127

(72)発明者 カダム, キラン

アメリカ合衆国 コロラド州 80401, ゴールデン, ダブリュ. ベイオードドライブ 16696

審査官 岡 崎 忠

(56)参考文献 特開2010-084104(JP, A)

特表2009-531424(JP, A)

特開2006-288676(JP, A)

特表平04-506544(JP, A)

米国特許第06180845(US, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08H 7/00