

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-532465

(P2017-532465A)

(43) 公表日 平成29年11月2日(2017.11.2)

(51) Int.Cl.  
D21C 11/00 (2006.01)F1  
D21C 11/00テーマコード (参考)  
4L055

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 112 頁)

(21) 出願番号 特願2017-539478 (P2017-539478)  
 (86) (22) 出願日 平成27年10月14日 (2015.10.14)  
 (85) 翻訳文提出日 平成29年6月12日 (2017.6.12)  
 (86) 国際出願番号 PCT/CA2015/051037  
 (87) 国際公開番号 WO2016/058098  
 (87) 国際公開日 平成28年4月21日 (2016.4.21)  
 (31) 優先権主張番号 2014904129  
 (32) 優先日 平成26年10月15日 (2014.10.15)  
 (33) 優先権主張国 オーストラリア (AU)  
 (31) 優先権主張番号 62/156,737  
 (32) 優先日 平成27年5月4日 (2015.5.4)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 517133781  
 キャンフォー パルプ リミティド  
 カナダ国, プリティッシュコロンビア ブ  
 イ5ジェイ Oビー6, バーナビー, グレ  
 ンライオン パークウェイ 8610ーユ  
 ニット 138  
 (71) 出願人 517133792  
 リセラ プロプライアタリー リミティド  
 オーストラリア国, ニューサウスウェル  
 ズ 2060, ノース シドニー, マウン  
 ト ストリート レベル 3/90  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬

最終頁に続く

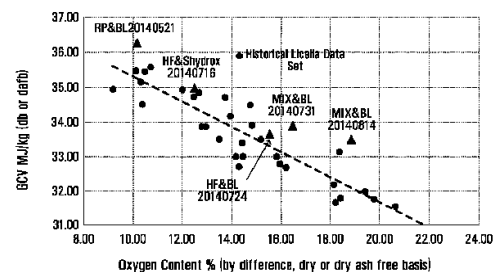
(54) 【発明の名称】 統合されたクラフトパルプ工場および熱化学変換システム

## (57) 【要約】

本開示は、クラフトパルプ工場からの黒液の、有機物質供給原料のバイオオイルへの熱化学変換のための触媒源としての使用に関する。より具体的には、いくつかの実施形態は、統合されたクラフトパルプ工場および熱化学変換システムに関し、これは、リグノセルロース系材料と白液を蒸解し、パルプおよび黒液を生成するための蒸解装置を含むクラフトパルプ工場；パルプ工場から受け取られた蒸解廃液と有機物質供給原料および水とを混ぜ合わせて反応混合物を生成するための少なくとも1種の混合タンクと、混合タンクから受け取った反応混合物を、反応混合物中の全てまたは一部の有機物質の、バイオ生成物ならびに有機および無機化合物の両方を含む水溶液流を含む生成物混合物への変換に好適する反応温度および圧力で処理するための反応器と、反応器から受け取った生成物混合物を減圧するための減圧装置とを含む熱化学変換サブシステム；ならびに蒸解廃液をパルプ工場から混合タンクに送るための1つまたは複数のコンベヤーを含む。

【選択図】 図1

FIG. 1 Bio crude - Gross Calorific Value vs Oxygen Content



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

統合されたクラフトパルプ工場および熱化学変換システムであって、

リグノセルロース系材料を白液で蒸解して、パルプおよび黒液を製造するための蒸解装置を含むクラフトパルプ工場と、

前記パルプ工場から受け取った蒸解廃液を有機物質供給原料および水と混ぜ合わせて反応混合物を生成するための少なくとも 1 つの混合タンク、

前記反応混合物中の全てまたは一部の前記有機物質を、バイオ生成物および有機および無機化合物の両方を含む水溶液流を含む生成物混合物に変換するのに好適する反応温度および圧力で、前記混合タンクから受け取った前記反応混合物を処理ための反応器、および

10

前記反応器から受け取った生成物混合物を除圧するための減圧装置、

を含む熱化学変換サブシステムと、

前記蒸解廃液を前記パルプ工場から前記混合タンクに送るための 1 つまたは複数のコンベヤーと、を含むシステム。

## 【請求項 2】

前記パルプ工場が、前記蒸解装置から受け取った希黒液を濃縮して濃黒液および凝縮水を生成するための蒸発器をさらに含む、請求項 1 に記載のシステム。

## 【請求項 3】

前記凝縮水が、有機物富化凝縮水であり、前記有機物富化凝縮水が、メタノール、エタノール、有機および／または還元硫黄種、またはこれらの任意の組み合わせを含む、請求項 2 に記載のシステム。

20

## 【請求項 4】

前記有機または還元硫黄種が、メチルメルカプタン、硫化水素、ジメチルメルカプタン、ジメチルジスルフィド、またはこれらの組み合わせを含む、請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記 1 つまたは複数のコンベヤーが、希液を前記混合タンクに送るための希液コンベヤー、濃黒液を前記蒸発器から前記混合タンクに送るための濃黒液コンベヤー、重黒液を濃縮機から前記混合タンクに送る重黒液コンベヤー、またはこれらの両方を含む、請求項 2、3、または 4 に記載のシステム。

30

## 【請求項 6】

一部の前記黒液が、前記希黒液の表面に集まったトール油石鹼に同伴され、前記希黒液の表面からすくい取られたトール油石鹼を前記混合タンクに運ぶトール油石鹼コンベヤーをさらに含む、請求項 2～5 のいずれか 1 項に記載のシステム。

## 【請求項 7】

前記パルプ工場の少なくとも 1 つの水源から前記混合タンクに水を運ぶための少なくとも 1 つの水コンベヤーをさらに含み、前記パルプ工場の少なくとも 1 つの水源が、

工場水、

褐色紙料洗浄由来の希濾液、

漂白廃水、

清浄凝縮水；

不浄凝縮水、

汚染凝縮水、

混合凝縮水、

ストリッパー凝縮水、

蒸解装置凝縮水、

蒸発器凝縮水、

またはこれらの任意の組み合わせを含む、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のシステム。

40

## 【請求項 8】

50

前記パルプ工場に付随する少なくとも 1 つの蒸気源から前記反応器に蒸気を運ぶための少なくとも 1 つの蒸気コンベヤーをさらに含む、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のシステム。

【請求項 9】

前記パルプ工場に付随する少なくとも 1 つの蒸気源からの蒸気が、少なくとも 1 つの熱交換器を経由して、前記反応器または前記供給原料スラリーに送られる、請求項 8 に記載のシステム。

【請求項 10】

前記少なくとも 1 つの蒸気源が、  
 ホッグフューエルボイラー、  
 回収ボイラー、  
 パッケージボイラー、  
 ブロータンク、  
 タービン、  
 復水タービン、  
 前記熱化学反応器由来の熱水混合蒸気、  
 またはこれらの任意の組み合わせである、請求項 8 または 9 に記載のシステム。

10

【請求項 11】

前記熱化学変換サブシステムが、前記反応生成物を前記バイオ生成物および分離水に分離するための分離装置をさらに含む、請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載のシステム。

20

【請求項 12】

分離水を前記パルプ工場または廃水処理システムに送るための少なくとも 1 つの分離水コンベヤーをさらに含む、請求項 11 に記載のシステム。

【請求項 13】

前記少なくとも 1 つの分離水コンベヤーが、有機物除去用空気または蒸気ストリッパー、有機物除去用蒸留塔、褐色紙料洗浄、漂白プラント、再苛性化装置、前記廃水処理システム、これらの任意の組み合わせに前記分離水を送るためのものである、請求項 11 に記載のシステム。

【請求項 14】

前記減圧装置から前記パルプ工場に蒸気を送るための蒸気導管をさらに含む、請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 項に記載のシステム。

30

【請求項 15】

システムは、前記パルプ工場中の少なくとも 1 つの有機物質源から前記混合タンクに有機物質を送り、少なくとも一部の前記反応混合物を形成するための少なくとも 1 つの有機物質コンベヤーをさらに含む、請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載のシステム。

【請求項 16】

前記少なくとも 1 つの有機物質源が、  
 希黒液、  
 濃黒液、  
 凝縮水、  
 トール油石鹼、  
 天然硫酸テレピン油、  
 ノット、  
 スクリーンかす、  
 黒液繊維廃棄物、  
 前記廃水処理システム由来一次スラッジ、  
 廃水処理プラント由来二次スラッジ、  
 ホッグフューエル、  
 木材チップ、  
 オガクズ、

40

50

碎木粉、

またはこれらの任意の組合せである、請求項 15 に記載のシステム。

【請求項 17】

前記混合タンクが黒液、有機物質、凝縮水、またはこれらの任意の組み合わせを、前記パルプ工場から受け取る速度を検出する 1 つまたは複数の検出器をさらに含む、請求項 1 ～ 16 のいずれか 1 項に記載のシステム。

【請求項 18】

前記混合タンクでの黒液、有機物質、凝縮水またはこれらの任意の組み合わせの、前記パルプ工場からの前記検出受け取り速度の変化に応じて、有機材料が前記混合タンクおよび反応器に加えられる速度を調節するための調節器をさらに含む、請求項 17 に記載のシステム。

10

【請求項 19】

水溶液流を前記熱化学変換サブシステムから前記パルプ工場に送るための少なくとも 1 つの水溶液流コンベヤーをさらに含む、請求項 1 ～ 18 のいずれか 1 項に記載のシステム。

【請求項 20】

灰分を前記パルプ工場の少なくとも 1 つの灰分源から前記混合タンクへ送るための少なくとも 1 つの灰分コンベヤーをさらに含む、前記少なくとも 1 つの灰分源が、ホッグフューエルボイラー灰分、フライアッシュ、またはその両方である、請求項 1 ～ 19 のいずれか 1 項に記載のシステム。

20

【請求項 21】

前記バイオ生成物反応器中の固形物堆積を減らすために、緑液清澄器から前記混合タンクへ滓を運ぶための滓コンベヤーをさらに含む、請求項 1 ～ 20 のいずれか 1 項に記載のシステム。

【請求項 22】

非凝縮性ガス（NCG）中の硫黄の回収または分解のために、前記減圧装置から、回収ボイラー、石灰キルン、ホッグフューエルボイラー、NCG 焼却炉、またはこれらの任意の組み合わせに、前記 NCG を送る NCG コンベヤーをさらに含む、請求項 1 ～ 21 のいずれか 1 項に記載のシステム。

【請求項 23】

蒸解および／または漂白のための苛性物および塩素ならびに前記熱化学変換システムの前記水素化処理装置に送ることができる水素の供給用の塩素アルカリプラント、

30

二酸化塩素の前記パルプ工場の漂白プラントへの供給、および水素の前記熱化学変換システムの水素化処理装置への供給用の塩素酸ナトリウムプラント、

前記熱化学変換システムの水素化処理装置へ水素を供給するための過酸化水素プラント、

またはこれらの任意の組み合わせをさらに含む、請求項 1 ～ 21 のいずれか 1 項に記載のシステム。

【請求項 24】

バイオ生成物の製造方法であって、

リグノセルロース系材料を白液で蒸解して、パルプおよび黒液を製造すること、

40

有機物質供給原料および水と混ぜ合わせるために、少なくとも一部の黒液を熱化学変換システムに送ること、

方法は、前記一部の黒液を前記有機物質供給原料および水と混ぜ合わせて、反応混合物を生成すること、

前記反応混合物中の全てまたは一部の有機物質を、前記バイオ生成物および水溶液流を含む生成物混合物に変換するのに好適する反応温度および圧力で、前記反応混合物を処理すること、

および、前記生成物混合物を除圧すること、を含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

## 【0001】

本出願は、2014年10月15日に出願されたオーストラリア特許仮出願第2014904129号、および2015年5月4日に出願された米国特許仮出願第62/156,737号に対する優先権を主張する。前述の出願のそれぞれは、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

## 【0002】

## 発明の分野

本開示は、一般に、有機物質供給原料からのバイオ生成物の生成に関する。より具体的には、本開示は、リグノセルロース系および／または化石化有機供給原料のバイオ燃料（例えば、バイオオイル）および／または化学製品（例えば、プラットフォーム化学製品）への熱水／熱化学変換における蒸解廃液の使用に関する。本開示はさらに、熱化学変換プラントとクラフトパルプ工場の統合のための方法とシステムに関する。

## 【背景技術】

## 【0003】

## 関連技術の記載

クラフトパルプ工場は、木質マトリックスの木材抽出物（樹脂および脂肪酸）、ヘミセルロースおよびリグニン画分を選択的に溶解することにより、木材チップをセルロースリッチパルプ繊維に変換する。このプロセスでは、いくつかの有機廃棄物流が生成される。溶解した木材抽出物、セルロース断片および誘導された糖類、ヘミセルロースおよびリグニン画分有機物は、ひとまとめにして、黒液と呼ばれる。黒液は通常、15重量%から約70重量%の固形物にまで濃縮された後、回収炉中で灰化されて、熱および無機蒸解化学薬品が回収される。クラフトパルプ工場はまた、一次スラッジを生成し、これは、ほとんどが種々の下水道から収集された固形廃棄物パルプ繊維（セルロース）であり、この材料は通常、埋め立てに使われる。ストリッパー凝縮水は、さらに別の有機物に富んだ少量の廃水流であり、有用なメタノールおよびメルカプタンが豊富である。最後に、パルプ工場はまた、ホッグフューエル（例えば、樹皮およびその他の低品質木材）の燃焼によりオンサイト発電が可能となる。得られた灰分は、約50重量%の炭素を含む。クラフトパルプ工場からの有機物質廃水流を、単にそれらを燃焼させるまたは埋立に向けるのではなく、付加価値生成物に変換することは、いまだ難題である。

## 【0004】

一方、エネルギーの世界的需要は、上昇を続け、一方で従来の石油（例えば、石油、ガス、および液化天然ガス）の埋蔵量は減少している。このため、従来と異なった燃料資源（例えば、重油、オイルサンド、オイルシェール）その他の非化石エネルギー燃料源（例えば、リグノセルロース系材料）への注力と研究が増加してきた。

## 【0005】

「代替」エネルギー生産の分野での相当量の研究は、リグノセルロース系物質からのバイオ燃料の生成に焦点が置かれた。この技術は、炭化水素系原材料の埋蔵量の枯渇に代わりうる方法として、エネルギー生産のための豊富で再生可能な供給原料への転換に対する期待をもたらしている。これらの資源の相対的存在量を考慮すると、低エネルギー密度化石燃料（例えば、褐炭、泥炭およびオイルシェール）の高エネルギー燃料製品への濃縮もまた、魅力的な代替案である。

## 【0006】

特に、熱水反応をベースにしたバイオマスおよびその他の複雑な有機物質のバイオ燃料および化学薬品への熱化学変換は大きな将来性を示した。ガス化プロセスは通常、より高温（例えば、400℃～700℃）で実施され、メタンまたは水素ガスが高収率で生産できる。液化プロセスは通常、より低温（例えば、200℃～400℃）で行われ、この分野で「バイオオイル」または「バイオ原油」液体生成物が生産される。既存の化石燃料に対する実現性のある置換物または補充物を提供するために、これらのおよび関連技術から生成されるバイオオイルは、原油に近い特性（例えば、高エネルギー／収率、低酸素／含水量、低粘度）が必要である。さらに、経済的実現可能性の観点から、この種のプロセス

はコスト効率が高いことが極めて重要である。

【0007】

バイオオイル生産の熱化学プロセスを改善するための多くの修正方式が開発されている。例えば、従来のプラント材料からの穏やかな条件下でのヘミセルロースの除去は、リグノセルロース系供給原料からのバイオオイルの生産を改善することができる（国際公開第2010/037178号を参照）。また、供給原料スラリーを反応温度まで徐々に加熱するのではなく、スラリーを既に超臨界状態になっている溶媒に接触させることにより、バイオオイル生産において有利な効果を得ることができることも示された（国際公開第2012/000033を参照）。供給原料スラリー（これも同様に再生バイオオイル生成物である）中に石油を導入することにより、プロセス効率および生成物特性が改善されることが示された（国際公開第2012/092644号を参照）。熱化学変換プロセスで使われる有機物質供給原料中に固体基質を含めることにより、スケール生成を減らし、および／または処理中の圧力差の発生を減らすことが示された（国際出願第PCT/AU2014/00601号を参照）。これらの進展にもかかわらず、いまだに、プロセス効率を高め、コストを下げ、および／または生成物特性を向上させることができる熱化学プロセスに対する新しい改善が望まれている。

10

【0008】

バイオマスをバイオ燃料に熱化学変換を行う場合、ほとんどのプロセスではないにしても、多くのプロセスが触媒を利用して、プロセス効率を高め、および／または生成物特性を改善している。これらのプロセスでは、広範囲の触媒が使用されており（例えば、国際公開第2011/123897号参照）、適切な触媒の組み合わせおよび／または触媒の代替物原料の特定により、既存のバイオオイル製造方法を改善する好機が得られる。

20

【発明の概要】

【0009】

本開示は、蒸解廃液がバイオマスのバイオ燃料への効率的熱化学変換を促進する効果的な触媒源として使用できるという発見に関する。それらの有機含量（例えば、リグノセルロース系物質）を考慮すると、黒液はまた、バイオ生成物への変換が可能な追加の供給材料源を提供する。次に、このバイオ生成物が必要な供給原材料の量を減らすことにより、コスト上の利益をもたらすことができる。黒液を使うことの主要な利点は、バイオ原油生成物は、その他の既知のプロセスのように中間体リグニン固体の製造を必要としないため、運転費用が削減され、もろく、疎水性、爆発性および腐食性であるリグニン粉末の取り扱いおよび販売に関連する大きな技術的問題が回避されることである。この発見は、バイオマスのバイオ燃料への熱化学変換システムとクラフトパルプ工場の統合に関し、多くの好機を提供する。

30

【0010】

本開示は、黒液などの蒸解廃液がバイオマスのバイオ燃料への効率的熱化学変換を促進する効果的な触媒源として使用できるという予想外の発見に関する。その有機含量（例えば、セルロース系物質）を考慮して、蒸解廃液はまた、バイオ生成物への変換が可能な追加の供給材料源を提供する。このバイオ生成物が次に、必要な供給原材料の量を減らすことにより、コスト上の利益をもたらすことができる。

40

【0011】

本開示は、有機物質供給原料からバイオ生成物を製造する方法を提供し、該方法は、有機物質供給原料、溶媒、および蒸解廃液を含む反応混合物を用意すること、全てまたは一部の有機物質供給原料を、バイオ生成物を含む生成物混合物に変換するのに好適する反応温度および圧力で、反応器中の反応混合物を処理すること、および生成物混合物の除圧および冷却をすることを含み、反応混合物および生成物混合物が、前記処理中に反応器を通る連続流として移動する。

【0012】

種々の実施形態では、有機物質供給原料は、リグノセルロース系供給原料である。種々の実施形態では、有機物質供給原料は、石炭供給原料である（例えば、褐炭供給原料）。

50

種々の実施形態では、有機物質供給原料および蒸解廃液は、両方とも黒液である。種々の実施形態では、蒸解廃液は黒液であり、有機物質供給原料は蒸解廃液ではない。種々の実施形態では、有機物質供給原料および蒸解廃液は、両方ともパルプ黒色廃液（黒液）を含む、またはこれから構成される。種々の実施形態では、蒸解廃液は、黒液を含む、またはこれからなり、有機物質供給原料は蒸解廃液を含まない、または蒸解廃液から構成されない。

#### 【0013】

種々の実施形態では、蒸解廃液は黒液である。黒液は、化学パルプ化プロセス後にパルプから分離でき、このプロセスでは、木材供給原料は、熱および圧力下でパルプ化化学薬品により蒸解される。黒液は、乾燥黒液固形物（DBLS）を基準にして、約2.5～7.0重量%の水酸化ナトリウム（NaOH）、約0.06～3.0重量%の硫化ナトリウム（Na<sub>2</sub>S）、約4.5～約16.0重量%の炭酸ナトリウム（Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>）、約0.5g/l～約5g/lの亜硫酸ナトリウム（Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>）、約1.9～約16.6重量%の硫酸ナトリウム（Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）、約2.4～約7.5重量%のチオ硫酸ナトリウム（Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、および約50～約70重量%の有機固体を含んでよい。

10

#### 【0014】

黒液は、約1.0g/l～2.0g/lの水酸化ナトリウム（NaOH）、約3.5g/l～5.5g/lの硫化ナトリウム（Na<sub>2</sub>S）、約6.5g/l～約9.0g/lの炭酸ナトリウム（Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>）、約1.0g/l～約3.0g/lの亜硫酸ナトリウム（Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>）、約2.0g/l～約4g/lの硫酸ナトリウム（Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）、約2.0g/l～約4.5g/lのチオ硫酸ナトリウム（Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、および約20g/l～約50g/lの有機固体を含んでよい。

20

#### 【0015】

黒液は、約4重量%～10重量%の水酸化ナトリウム（NaOH）、約10重量%～30重量%の硫化ナトリウム（Na<sub>2</sub>S）、約25重量%～約50重量%の炭酸ナトリウム（Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>）、約5重量%～約15重量%の亜硫酸ナトリウム（Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>）、約8重量%～約20重量%の硫酸ナトリウム（Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）、約10重量%～約25重量%のチオ硫酸ナトリウム（Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、および約10重量%～約90重量%の有機固体または約30重量%～約70重量%の有機固体を含んでよい。

#### 【0016】

黒液は、約5重量%～9重量%の水酸化ナトリウム（NaOH）、約15重量%～25重量%の硫化ナトリウム（Na<sub>2</sub>S）、約25重量%～約45重量%の炭酸ナトリウム（Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>）、約5重量%～約15重量%の亜硫酸ナトリウム（Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>）、約10重量%～約15重量%の硫酸ナトリウム（Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）、約13重量%～約20重量%のチオ硫酸ナトリウム（Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、および約40重量%～約90重量%の有機固体または約50重量%～約80重量%の有機固体、または約60重量%～約75重量%の有機固体を含んでよい。

30

#### 【0017】

黒液は、無機成分、溶解木材物質、酢酸、ギ酸、糖類、カルボン酸、キシラン、およびメタノールの内のいずれか1種以上を含んでよい。

40

#### 【0018】

種々の実施形態では、蒸解廃液はパルプ緑色廃液（緑液）である。

緑液は、黒液の処理により得てもよい。緑液は、酸素欠乏環境中で黒液を燃焼させて、得られた材料の溶媒中（例えば、水）への溶解により得てもよい。酸素欠乏環境中で黒液を燃焼する前に、黒液中の有機固体の濃度を増加させて、緑液を得てもよい。黒液中の有機固体の濃度は、蒸発により達成してもよい。

#### 【0019】

緑液は、約9g/l～20g/lの水酸化ナトリウム（NaOH）、約25g/l～55g/lの硫化ナトリウム（Na<sub>2</sub>S）、約80g/l～約145g/lの炭酸ナトリウム（Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>）、約4.0g/l～約8.0g/lの亜硫酸ナトリウム（Na<sub>2</sub>SO

50

3)、約6.0 g/l～約15.0 g/lの硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、および約3.0 g/l～約9.0 g/lのチオ硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )を含んでよい。

【0020】

緑液は、約13 g/l～18 g/lの水酸化ナトリウム( $\text{NaOH}$ )、約30 g/l～45 g/lの硫化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}$ )、約95 g/l～約120 g/lの炭酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、約5.0 g/l～約7.0 g/lの亜硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )、約9.0 g/l～約13.0 g/lの硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、および約4.0 g/l～約7.0 g/lのチオ硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )を含んでよい。

【0021】

緑液は、約4重量%～12重量%の水酸化ナトリウム( $\text{NaOH}$ )、約15重量%～25重量%の硫化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}$ )、約50重量%～約70重量%の炭酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、約1重量%～約7重量%の亜硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )、約2重量%～約10重量%の硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、および約1重量%～約5重量%のチオ硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )を含んでよい。

【0022】

緑液は、約5重量%～10重量%の水酸化ナトリウム( $\text{NaOH}$ )、約17重量%～23重量%の硫化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}$ )、約55重量%～約65重量%の炭酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、約1重量%～約4重量%の亜硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )、約3重量%～約9重量%の硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、および約1重量%～約5重量%のチオ硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )を含んでよい。

【0023】

種々の実施形態では、蒸解廃液はパルプ白色廃液(白液)である。

白液は、緑液の処理により得てもよい。白液は、緑液を石灰またはその誘導体(例えば、酸化カルシウム( $\text{CaO}$ )、水酸化カルシウム( $\text{CaOH}$ ))と反応させることにより得てもよい。白液は、約70 g/l～110 g/lの水酸化ナトリウム( $\text{NaOH}$ )、約30 g/l～55 g/lの硫化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}$ )、約18 g/l～約40 g/lの炭酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、約3.0 g/l～約6.0 g/lの亜硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )、約6.0 g/l～約15.0 g/lの硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、および約3.0 g/l～約9.0 g/lのチオ硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )を含んでよい。白液は、約85 g/l～105 g/lの水酸化ナトリウム( $\text{NaOH}$ )、約32 g/l～43 g/lの硫化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}$ )、約20 g/l～約30 g/lの炭酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、約3.5 g/l～約5.5 g/lの亜硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )、約8.0 g/l～約10.0 g/lの硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、および約4.5 g/l～約7.5 g/lのチオ硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )を含んでよい。白液は、約40重量%～65重量%の水酸化ナトリウム( $\text{NaOH}$ )、約10重量%～30重量%の硫化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}$ )、約8重量%～約22重量%の炭酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、約1重量%～約6重量%の亜硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )、約2重量%～約10重量%の硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、および約1重量%～約5重量%のチオ硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )を含んでよい。白液は、約45重量%～60重量%の水酸化ナトリウム( $\text{NaOH}$ )、約15重量%～25重量%の硫化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}$ )、約10重量%～約20重量%の炭酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、約2重量%～約5重量%の亜硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )、約2重量%～約7重量%の硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、および約1.5重量%～約4重量%のチオ硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )を含んでよい。

【0024】

種々の実施形態では、処理は、反応混合物を250℃～450℃の温度、および100バール～300バールの圧力での処理を含む。処理は、スラリーの少なくとも約250℃、少なくとも約300℃、少なくとも約350℃、少なくとも約370℃、少なくとも約390℃、少なくとも約400℃、約200℃～約400℃、約200℃～約400℃、

10

20

30

40

50

約 300℃～約 400℃、約 350℃～約 400℃、および約 370℃～約 450℃からなる群より選択される温度への加熱を含んでよい。処理は、反応混合物の約 100 バール～約 400 バール、約 150 バール～約 400 バール、約 200 バール～約 400 バール、約 150 バール～約 350 バール、約 180 バール～約 350 バール、約 150 バール～約 300 バール、約 150 バール～約 280 バール、約 150 バール～約 270 バール、または約 200 バール～約 300 バールでの加圧を含んでよい。処理は、反応混合物の 310℃～360℃の温度、および 160 バール～250 バールの圧力での処理を含んでよい。処理は、反応混合物の 320℃～360℃の温度、および 220 バール～250 バールの圧力での処理を含んでよい。処理は、反応混合物の、(i) 200℃～450℃の温度、および 100 バール～300 バールの圧力、(ii) 250℃～350℃の温度、および 140 バール～240 バールの圧力、での処理を含んでよい。

#### 【0025】

種々の実施形態では、方法は、有機物質および蒸解廃液を含むスラリーを用意すること、スラリーとは独立して、亜臨界または超臨界蒸気を生成すること、および前記反応器の少なくとも 1 つの容器またはチャンバー中で、スラリーを亜臨界または超臨界蒸気に接触させること、を含む。スラリーは、リグノセルロース系供給原料、石炭（例えば、褐炭）、またはこれらの組み合わせを含んでよい。スラリーは、亜臨界または超臨界の蒸気に接触させる前には、周囲温度またはほぼ周囲温度であり、また、周囲気圧またはほぼ周囲気圧であってよい。処理することは、スラリーを、少なくとも約 100℃、少なくとも約 150℃、少なくとも約 200℃、少なくとも約 250℃、少なくとも約 300℃、少なくとも約 350℃、約 200℃～約 250℃、約 200℃～約 400℃、約 250℃～約 400℃、約 250℃～約 350℃、および約 250℃～約 350℃からなる群より選択される温度に加熱すること、スラリーとは独立して、亜臨界または超臨界蒸気を生成すること、および反応器の少なくとも 1 つの容器またはチャンバー中で、スラリーを亜臨界または超臨界蒸気と接触させること、を含んでよい。スラリーは、前記接触させることの前におよび／またはその後に加圧してもよい。

#### 【0026】

種々の実施形態では、方法は、有機物質を含むスラリーを調製すること、スラリーを少なくとも約 100℃、少なくとも約 150℃、少なくとも約 200℃、少なくとも約 250℃、少なくとも約 300℃、少なくとも約 350℃、約 200℃～約 250℃、約 200℃～約 400℃、約 250℃～約 400℃、約 250℃～約 350℃、および約 250℃～約 350℃の温度に加熱すること、スラリーを前記温度に加熱後に蒸解廃液と混合すること、および反応器の少なくとも 1 つの容器またはチャンバー中でリグノセルロース系供給原料および黒液を含むスラリーを亜臨界または超臨界蒸気と接触させることを含み、亜臨界または超臨界蒸気はスラリーとは独立して生成される。スラリーは、リグノセルロース系供給原料、石炭（例えば、褐炭）、またはこれらの組み合わせを含んでよい。

#### 【0027】

種々の実施形態では、前記方法は、第 1 の予備加熱段階および第 2 の段階を含み、第 1 の加熱段階で反応混合物が反応温度より低い温度まで加熱され、第 2 の加熱段階で反応混合物が反応温度まで加熱される。第 2 の段階は、反応混合物を亜臨界または超臨界蒸気と接触させることを含んでよい。種々の実施形態では、処理の前に、蒸解廃液が供給原料および／または溶媒と混合される。

#### 【0028】

種々の実施形態では、反応混合物が前記反応温度および圧力に到達後に、蒸解廃液が反応混合物に加えられる。

#### 【0029】

種々の実施形態では、反応混合物は、1 重量%～30 重量%、5 重量%～30 重量%、10 重量%～30 重量%、5 重量%～30 重量%、5 重量%～20 重量%、5 重量%～15 重量%、10 重量%～30 重量%、10 重量%～30 重量%、10 重量%～15 重量%、20 重量%未満、30 重量%未満、25 重量%未満、15 重量%未満、10 重量%未満

、または5重量%未満の蒸解廃液を含む。

【0030】

種々の実施形態では、反応混合物は、1重量%～100重量%、90重量%～100重量%、95重量%～100重量%、50重量%～100重量%、50重量%～90重量%、50重量%～95重量%、50重量%～95重量%、50重量%～80重量%、50重量%～70重量%、50重量%～60重量%、30重量%～90重量%、40重量%～90重量%、または20重量%～75重量%の蒸解廃液を含む。

【0031】

種々の実施形態では、反応混合物は、20重量%未満、30重量%未満、35重量%未満、40重量%未満、40重量%未満、70重量%未満、80重量%未満、90重量%未満、95重量%未満、10重量%～95重量%、30重量%～95重量%、50重量%～70重量%、または60重量%～80重量%の溶媒を含む。

10

【0032】

種々の実施形態では、溶媒は水性溶媒、油性溶媒、または水性溶媒および油性溶媒の混合物である。油性溶媒または水性溶媒および油性溶媒の混合物は、粗トル油、蒸留トル油、またはこれらの組み合わせを含んでよい。水性溶媒は、水、水のみ、または水およびアルコールを含んでよい。水性溶媒は、水およびアルコールを含んでよく、アルコールは、エタノール、メタノール、またはメタノールおよびエタノールの組み合わせから選択してよい。

【0033】

前記反応混合物は、3重量%を超える、5重量%を超える、10重量%を超える、15重量%を超える、20重量%を超える、25重量%を超える、30重量%を超える、30重量%未満の、25重量%未満の、20重量%未満の、15重量%未満の、10重量%未満の、5重量%未満の、または3重量%未満のアルコールを含んでよい。

20

【0034】

種々の実施形態では、リグノセルロース系供給原料は、少なくとも10%のリグニン、少なくとも35%のセルロース、および少なくとも20%のヘミセルロースを含むリグノセルロース系物質であってよい。リグノセルロース系供給原料は、約10%を超えるリグニン、セルロース、およびヘミセルロースのそれぞれを含んでよい。

【0035】

種々の実施形態では、反応混合物は、10重量%を超える、15重量%を超える、20重量%を超える、30重量%を超える、35重量%を超える、または40重量%を超える有機物質を含む。有機物質は、リグノセルロース系供給原料、石炭（例えば、褐炭）、またはこれらの組み合わせであってよい。

30

【0036】

種々の実施形態では、反応混合物は、10重量%未満、15重量%未満、20重量%未満、30重量%未満、35重量%未満、40重量%未満、50重量%未満、5重量%～40重量%、10重量%～35重量%、または15重量%～30重量%の有機物質を含む。有機物質は、リグノセルロース系供給原料、石炭（例えば、褐炭）、またはこれらの組み合わせであってよい。

40

【0037】

種々の実施形態では、有機物質は、一部または全部の溶媒を含むスラリーの形で供給される。有機物質は、リグノセルロース系供給原料、石炭（例えば、褐炭）、またはこれらの組み合わせであってよい。有機物質は、一部または全部の溶媒および／または一部または全部の蒸解廃液を含むスラリーの形で供給されてよい。

【0038】

処理は、0.01cm/秒を超える、0.05cm/秒を超える、0.5cm/秒を超える、0.1cm/秒を超える、1.5cm/秒を超える、または2.0cm/秒を超える流速を有するスラリーの形態での有機物質、溶媒、および蒸解廃液の処理を含んでよい。

50

## 【0039】

種々の実施形態では、反応混合物は、連続流条件下で、（a）目標温度および圧力への加熱および加圧、（b）目標温度（単一または複数）および圧力（単一または複数）で所定時間（すなわち、「保持時間」）の処理、および（c）冷却および除圧、に供される。

## 【0040】

種々の実施形態では、処理は、約20分間～約30分間の時間である。

## 【0041】

種々の実施形態では、方法は、処理前に、有機物質供給原料（例えば、リグノセルロース系供給原料、石炭（例えば、褐炭）、またはこれらの組み合わせ）および溶媒を約2分未満の時間内に該温度まで加熱するステップを含む。

10

## 【0042】

種々の実施形態では、方法は、処理前に、有機物質供給原料（例えば、リグノセルロース系供給原料、石炭（例えば、褐炭）、またはこれらの組み合わせ）および溶媒を約2分未満の時間内に該温度および圧力まで加熱および加圧するステップを含む。

## 【0043】

種々の実施形態では、方法は、（i）生成物混合物を前記処理後に、約30秒未満の時間内に約160℃～約200℃の温度に冷却するステップと、（ii）圧力降下装置を通して放出することにより、生成物混合物を周囲温度まで除圧および冷却するステップと、を含む。

## 【0044】

圧力降下装置は、周囲温度の水に覆われていてもよい。生成物混合物の除圧、冷却は同時に行ってよい。生成物混合物の除圧、冷却は別々に行ってよい。

20

## 【0045】

種々の実施形態では、リグノセルロース系供給原料は、木材である。

## 【0046】

種々の実施形態では、反応混合物は、固体基質をさらに含み、該固体基質は、反応温度および圧力で固体または実質的に固体であり、反応混合物または生成物混合物内で不溶化する有機および／または無機の物質を捕捉し、および／または反応器中の反応混合物および／または生成物混合物の1種または複数の流れ特性を変える。有機物質は、リグノセルロース系供給原料、石炭（例えば、褐炭）、またはこれらの組み合わせであってよい。固体基質は、反応器中でスケール生成を抑制し得る。固体基質は、有機物質供給原料のバイオ生成物への変換時の反応器中の圧力勾配の発生を抑制し得る。

30

## 【0047】

除圧は、反応器中の圧力降下装置により促進してよい。

## 【0048】

反応混合物は、処理の前にまたは処理中に最大圧力まで加圧してよい。

## 【0049】

圧力降下装置により促進される除圧の前に、生成物混合物は、最大圧の、98%未満、95%未満、90%未満、85%未満、80%未満、75%未満、70%未満、65%未満、60%未満、55%未満、または50%未満の圧力で加圧してよい。

40

## 【0050】

固体基質は、摩耗作用により反応器内で追加の金属表面積を生成し、それにより、追加の不均一系触媒を供給するための追加の金属表面積を反応混合物に付与してよい。

## 【0051】

固体基質は、反応温度および圧力で、不活性または実質的に不活性であってよい。

## 【0052】

固体基質は、反応温度および圧力で、化学的に不活性または実質的に化学的に不活性であってよい。

## 【0053】

固体基質は、少なくとも50重量%、少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、

50

少なくとも80重量%、または少なくとも90重量%の炭素を含む炭素質材料であってよい。

#### 【0054】

種々の実施形態では、固体基質は、石炭、無煙炭、メタ無煙炭、アンスラサイト、半無煙炭、瀝青炭、亜瀝青炭、褐炭（すなわち、褐炭（brown coal））、粘結炭、コールタール、コールタール誘導体、石炭チャー、コークス、高温コークス、鋳物用コークス、低および中温コークス、ピッチコークス、石油コークス、コークス炉コークス、粉コークス、ガスコークス、褐炭コークス、半成コークス、木炭、熱分解チャー、水熱チャー、カーボンブラック、黒鉛微粒子、非晶質炭素、カーボンナノチューブ、炭素ナノ繊維、気相成長炭素繊維、およびこれらの任意の組み合わせからなる群から選択されてよい。

10

#### 【0055】

種々の実施形態では、固体基質は、10%未満、5%未満、1%未満の炭素を含む、または炭素不含の非炭素質材料であってよい。

#### 【0056】

固体基質は、フライアッシュ、鉱物、炭酸カルシウム、方解石、ケイ酸塩、シリカ、石英、酸化物、金属酸化物、不溶性のまたは実質的に不溶性の金属塩、鉄鉱石、粘土鉱物、滑石、石膏、およびこれらの任意の組み合わせからなる群から選択されてよい。固体基質は、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムマグネシウム、方解石、石灰岩、苦灰石、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素マグネシウム、カオリナイト、ベントナイト、イライト、ゼオライト、リン酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、フィロシリケート、およびこれらの任意の組み合わせからなる群から選択されてよい。固体基質は、粉末または粉末を含むスラリーの形で供給されてもよい。固体基質は、反応混合物中に、0.5重量%を超える、1重量%を超える、3重量%を超える、5重量%を超える、10重量%を超える、25重量%を超える、または30重量%を超える濃度で存在してよい。固体基質は、反応混合物中に、0.5重量%未満、1重量%未満、3重量%未満、5重量%未満、10重量%未満、25重量%未満、または50重量%未満の濃度で存在してよい。有機および／または無機物質は、有機物質および／または無機物質を、固体基質の表面上に、または固体基質中に吸着することにより固体基質により捕捉されてよい。

20

#### 【0057】

種々の実施形態では、反応混合物は、有機物質供給原料（例えば、リグノセルロース系物質）と固体基質を、約1:1、約3:2、約2:1、約3:1、約4:1、約5:1、約6:1、約8:1、約10:1、約20:1、または約30:1の比率で含む。

30

#### 【0058】

種々の実施形態では、固体基質は、反応混合物中の固体基質および有機物質供給原料（例えば、リグノセルロース系物質）の全部を合わせた重量の少なくとも1重量%、少なくとも2重量%、少なくとも3重量%、少なくとも4重量%、少なくとも5重量%、少なくとも6重量%、少なくとも7重量%、少なくとも8重量%、少なくとも9重量%、少なくとも10重量%、少なくとも15重量%、少なくとも20重量%、少なくとも30重量%、少なくとも40重量%、少なくとも50重量%、1重量%~20重量%、1重量%~10重量%、1重量%~5重量%、5重量%~10重量%、5重量%~15重量%、5重量%~20重量%、20重量%~40重量%、20重量%~50重量%、20重量%~30重量%、30重量%~40重量%、または40重量%~50重量%を構成する。

40

#### 【0059】

種々の実施形態では、方法は、除圧および冷却後、生成物混合物から固体基質を分離し、有機物質供給原料を含む第2のスラリーまたは第2の反応混合物中に固体基質をリサイクルすることをさらに含む。

#### 【0060】

種々の実施形態では、固体基質は、バイオ生成物の蒸留または熱分解により得られる残留物から作製される。

50

## 【0061】

種々の実施形態では、反応混合物は、油性添加物をさらに含む。油性添加物は、処理の前に、供給原料および／または溶媒と混合してよい。反応混合物は、5重量%～60重量%、5重量%～50重量%、5重量%～40重量%、5重量%～30重量%、5重量%～20重量%、5重量%を超える、10重量%を超える、15重量%を超える、20重量%を超える、30重量%を超える、20重量%未満、15重量%未満、または10重量%未満の油性添加物を含んでよい。油性添加物は、パラフィン系油、ガス油、原油、合成油、石炭油、バイオオイル、シェール油、ケロゲン油、鉱物油、白色鉱油、芳香油、トール油、蒸留トール油、プラントまたは動物油、油脂ならびにそれらの酸性型およびエステル化型、ならびにこれらの任意の組み合わせからなる群から選択されてよい。

10

## 【0062】

種々の実施形態では、溶媒は、水性溶媒成分および油性溶媒成分を含む混合溶媒であり、2つの成分は、周囲温度で実質的に不混和性または部分混和性である。油性成分は、粗トール油、蒸留トール油またはこれらの組み合わせであってよい。

## 【0063】

種々の実施形態では、溶媒は、質量比約1：1、質量比約1：2、質量比約2：1、質量比約3：1、質量比約1：3、質量比約1：4、質量比約4：1、質量比約1：5、質量比約5：1、質量比約1：6、質量比約6：1、質量比約1：7、質量比約7：1、質量比約1：8、質量比約8：1、質量比約1：9、質量比約9：1、質量比約1：10、または質量比約10：1の水および油を含む。

20

## 【0064】

種々の実施形態では、方法は、生成物から油を分離すること、および油を、有機物質供給原料を含む第2のスラリーまたは第2の反応混合物中にリサイクルすることをさらに含む。

## 【0065】

種々の実施形態では、方法は、生成物から固体基質および油を分離すること、ならびに固体基質および油を、有機物質供給原料を含む第2のスラリーまたは第2の反応混合物中にリサイクルすることをさらに含む。

## 【0066】

種々の実施形態では、油性溶媒は、該方法に従って作製されたバイオ生成物からリサイクルされる。

30

## 【0067】

種々の実施形態では、固体基質は、該方法に従って作製されたバイオ生成物からリサイクルされる。

## 【0068】

種々の実施形態では、油性溶媒および固体基質は、該方法に従って作製されたバイオ生成物からの混合物中でリサイクルされ、リサイクルされる油およびリサイクルされる基質の混合物は、周囲温度で固体である。

## 【0069】

種々の実施形態では、バイオ生成物は、ワックス、アルデヒド、カルボン酸、炭水化物、フェノール、フルフラール、アルコール、ケトン、樹脂、樹脂酸、樹脂酸に構造的に関連する化合物、アルカン、アルケン、脂肪酸、脂肪酸エステル、ステロール、ステロール関連化合物、フランオリゴマー、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、アルキルおよびアルコキシシクロペンタノン、アルキルおよびアルコキシシクロヘキサノン、シクロペンテノン、アルキルおよびアルコキシシクロペンテノン、芳香族化合物、ナフタレン、アルキルおよびアルコキシ置換ナフタレン、クレゾール、アルキルおよびアルコキシフェノール、アルキルおよびアルコキシカテコール、アルキルおよびアルコキシジヒドロキシベンゼン、アルキルおよびアルコキシヒドロキノン、インデン、インデン誘導体、およびこれらの任意の組み合わせからなる群より選択される化合物を含む。

40

## 【0070】

50

種々の実施形態では、バイオ生成物は、少なくとも  $30 \text{ MJ/kg}$ 、少なくとも  $32 \text{ MJ/kg}$ 、少なくとも  $35 \text{ MJ/kg}$ 、または少なくとも  $36 \text{ MJ/kg}$  の総発熱量を有する油性成分を含む。

#### 【0071】

種々の実施形態では、バイオ生成物は、少なくとも  $30 \text{ MJ/kg}$ 、少なくとも  $32 \text{ MJ/kg}$ 、少なくとも  $35 \text{ MJ/kg}$ 、または少なくとも  $36 \text{ MJ/kg}$  の総発熱量を有する油性成分、および少なくとも  $26 \text{ MJ/kg}$ 、少なくとも  $28 \text{ MJ/kg}$ 、少なくとも  $30 \text{ MJ/kg}$ 、少なくとも  $32 \text{ MJ/kg}$ 、または少なくとも  $33 \text{ MJ/kg}$  の総発熱量を有する基質および油性成分混合物を含む。

#### 【0072】

第2の態様では、本発明は、第1の態様の方法により得られるバイオ生成物を提供する。

#### 【0073】

バイオ生成物はバイオオイルであってよい。

#### 【0074】

本明細書でさらに開示されるのは、統合されたクラフトパルプ工場および熱化学変換システムである。システムは、リグノセルロース系材料を白液で蒸解して、パルプおよび黒液を製造するための蒸解装置を含むクラフトパルプ工場を含む。システムは、熱化学変換サブシステムさらに含み、該サブシステムは、パルプ工場から受け取った蒸解廃液を有機物質供給原料および水と混ぜ合わせて反応混合物を生成する少なくとも1つの混合タンク；混合タンクから受け取った反応混合物を、反応混合物中の全てまたは一部の有機物質の、バイオ生成物ならびに有機および無機化合物の両方を含む水溶液流を含む生成物混合物への変換に好適する反応温度および圧力で処理するための反応器；ならびに反応器から受け取った生成物混合物を除圧するための減圧装置を含む。システムはまたさらに、蒸解廃液をパルプ工場から混合タンクに送る1つまたは複数のコンベヤーを含む。

#### 【0075】

パルプ工場は、蒸解装置から受け取った希黒液を濃縮して濃黒液および凝縮水を生成する蒸発器を含んでもよい。凝縮水は、有機物富化凝縮水であってよい。有機物富化凝縮水は、メタノール、エタノール、有機および/または還元硫黄種、またはこれらの任意の組み合わせを含んでよい。有機または還元硫黄種には、メチルメルカプタン、硫化水素、ジメチルメルカプタン、ジメチルジスルフィド、またはこれらの組み合わせを含んでよい。

#### 【0076】

1つまたは複数のコンベヤーは、希液を混合タンクに送るための希液コンベヤー、濃黒液を蒸発器から混合タンクに送るための濃黒液コンベヤー、重黒液を濃縮機から混合タンクに送る重黒液コンベヤー、またはこれらの組み合わせを含んでよい。

#### 【0077】

一部の黒液は、希黒液の表面に集まったトール油石鹸と一緒に運ばれる場合がある。したがって、システムはまた、希黒液の表面からすくい取られたトール油石鹸を混合タンクに運ぶトール油石鹸コンベヤーを含んでよい。

#### 【0078】

システムは、パルプ工場の少なくとも1つの水源から混合タンクに水を運ぶ少なくとも1つの水コンベヤーを含んでよい。パルプ工場中の少なくとも1つの水源には、工場水；褐色紙料洗浄由来の希薄濾液；漂白廃水；清浄凝縮水；不浄凝縮水；汚染凝縮水；混合凝縮水；ストリップー凝縮水；蒸解装置凝縮水；蒸発器凝縮水；これらの任意の組み合わせを含んでよい。

#### 【0079】

システムは、パルプ工場に付随する少なくとも1つの蒸気源から反応器に蒸気を運ぶ少なくとも1つの蒸気コンベヤーをさらに含んでよい。パルプ工場に付随する少なくとも1つの蒸気源からの蒸気は、少なくとも1つの熱交換器を経由して、反応器または供給原料スラリーに間接的に送られ得る。少なくとも1つの蒸気源は、ホッグフューエルボイラー

10

20

30

40

50

；回収ボイラー；パッケージボイラー；ブロータンク；タービン；復水タービン；反応器からの熱水混合蒸気；またはこれらの任意の組み合わせであってよい。

【0080】

熱化学変換サブシステムは、反応生成物をバイオ生成物および分離水に分離するための分離装置を含んでよい。したがって、システムは、分離水をパルプ工場またはパルプ工場に付随する廃水処理システムに送るための少なくとも1つの分離水コンベヤーをさらに含んでよい。少なくとも1つの分離水コンベヤーは、有機物除去用空気または蒸気ストリッパー、有機物除去用蒸留塔、褐色紙料洗浄、漂白プラント、再苛性化装置、廃水処理システム、これらの任意の組み合わせに分離水を送るためのものであってもよい。

【0081】

システムは、減圧装置からパルプ工場に蒸気を送るための蒸気コンベヤーをさらに含んでよい。

【0082】

システムは、パルプ工場中の少なくとも1つの有機物質源から混合タンクに有機物質を送り、少なくとも一部の反応混合物を形成するための少なくとも1つの有機物質コンベヤーをさらに含んでよい。少なくとも1つの有機物質源は、希黒液；濃黒液；凝縮水；トール油石鹼；トール油；天然硫酸テレピン油；ノット；スクリーンかす；黒液繊維廃棄物；廃水処理システムからの一次スラッジ；廃水処理プラントからの二次スラッジ；ホッグフューエル；木材チップ；オガクズ；碎木粉；または任意のこれらの組合せであってよい。

【0083】

混合タンクが黒液、有機物質、凝縮水、またはこれらの任意の組み合わせを、パルプ工場から受け取る速度を検出する1つまたは複数の検出器をさらに含む、請求項1～16のいずれか1項に記載のシステム。

【0084】

システムは、混合タンクでの黒液、有機物質、凝縮水またはこれらの任意の組み合わせの、パルプ工場からの検出した受け取り速度の変化に応じて、有機材料が混合タンクおよび反応器に加えられる速度を調節するための調節器を含んでよい。

【0085】

システムは、水溶液流を熱化学変換サブシステムからパルプ工場に送るための少なくとも1つの水溶液流コンベヤーを含んでよい。

【0086】

システムは、灰分をパルプ工場の少なくとも1つの灰分源から混合タンクへ送るための少なくとも1つの灰分コンベヤーを含んでよく、少なくとも1つの灰分源は、ホッグフューエルボイラー灰分、フライアッシュ、またはその両方である。

【0087】

システムは、バイオ生成物反応器中の固形物堆積を減らすために、緑液清澄器から混合タンクへ滓を運ぶための滓コンベヤーを含んでよい。

【0088】

システムは、NCG中の硫黄の回収または分解のために、減圧装置から、回収ボイラー、石灰キルン、ホッグフューエルボイラー、NCG焼却炉、またはこれらの任意の組み合わせに、NCGを送る非凝縮性ガス（NCG）コンベヤーを含んでもよい。

【0089】

システムは、蒸解および／または漂白用の苛性物および塩素の供給のために、ならびに熱化学変換システム中の水素化処理装置に送ることができる水素を供給するために、塩素アルカリプラントを含んでよい。あるいは、システムは、二酸化塩素のパルプ工場の漂白プラントへの供給、および水素の熱化学変換システムの水素化処理装置への供給のための塩素酸ナトリウムプラントを含んでもよい。あるいは、システムは、熱化学変換システムの水素化処理装置へ水素を供給するための過酸化水素プラントを含んでもよい。あるいは、システムは、これらの任意の組み合わせを含んでもよい。

【0090】

10

20

30

40

50

また同様に、本明細書で開示されるのは、バイオ生成物を製造する方法である。方法は、リグノセルロース系材料を白液で蒸解して、パルプおよび黒液を製造することを含む。方法は、有機物質供給原料および水と混ぜ合わせるために、少なくとも一部の黒液を熱化学変換システムに送ることをさらに含む。方法は、一部の黒液を有機物質供給原料および水と混ぜ合わせて、反応混合物を生成することをさらに含む。方法は、反応混合物中の全てまたは一部の有機物質を、バイオ生成物および水溶液流を含む生成物混合物に変換するのに好適する反応温度および圧力で、反応混合物を処理することを含む。方法は、生成物混合物を除圧することを含んでよい。

#### 【0091】

当業者なら、添付図面と併せて、次の本発明の具体的実施形態の説明を考察することにより、本発明の他の態様および特徴が明らかとなろう。

10

図面では、本発明の実施形態が例示される。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0092】

【図1】本発明の方法による、ラジータマツ＋水酸化ナトリウム（丸）から、ならびにホッグフューエルおよび黒液供給原材料（三角形）から生成されたバイオ原油中の酸素含量と、総発熱量（GCV）の関係を示す図である。

【図2A】本発明の実施形態による統合されたパルプ工場および熱化学変換システムの概略図である。

【図2B】図2Aに示したシステムの熱化学変換サブシステムを示す概略図である。

20

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0093】

##### 定義

本出願で使用される場合、単数形（「a」、「an」および「the」）は、文脈がそうでないことを明確に示さない限り、複数の参照対象を包含する。

#### 【0094】

本明細書で使用する場合、「含む（comprising）」という用語は、「含む（including）」を意味する。したがって、例えば、水を「含む」反応混合物は、溶解した有機物質などの追加の成分を含む凝縮水を含んでよい。

#### 【0095】

本明細書で 사용되는場合、「コンベヤー」は、物質を、能動的にまたは受動的に、輸送する、運ぶ、または乗せる任意の構造体を広く意味する。

30

#### 【0096】

本明細書で 사용되는場合、「有機物質」および「有機材料」という用語は、同じ意味を有し、化石化および非化石化材料の両方を含む炭素を含む任意の材料を包含する。有機物質の非限定的例には、バイオマスの再生可能な資源（例えば、リグノセルロース系物質）、ならびに再生不可能であってよい炭化水素含有材料（例えば、褐炭、オイルシェールおよび泥炭）を含む。

#### 【0097】

本明細書で 사용되는場合、「バイオ生成物」という用語は、本開示の方法に従って有機物質の処理により得ることができる任意の生成物を包含する。バイオ生成物の非限定的例には、バイオ燃料（例えば、バイオオイル、チャー生成物、ガス状生成物）および化学製品（例えば、プラットフォーム化学製品、有機酸、フラニクス、フルフラール、ヒドロキシメチルフルフラール、レボグルコサン、ソルビトール、シリトール（cyclitol）、アラビニトール、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド）が挙げられる。

40

#### 【0098】

本明細書で 사용되는場合、「バイオ燃料」という用語は、本明細書で開示される方法に従って有機物質の処理から誘導されるエネルギー含有材料を意味する。バイオ燃料の非限定的例には、バイオオイル、チャー生成物（例えば、直接噴射式石炭エンジン（DICE）用の改良型微粉炭噴射（PCI）等価生成物および燃料）、およびガス状生成物（メ

50

タン、水素、一酸化炭素および／または二酸化炭素を含むガス状生成物）が挙げられる。

【0099】

本明細書で使用される場合、「バイオオイル」という用語は、本明細書で開示される方法に従って有機物質の処理から得られる複雑な化合物の混合物を意味する。バイオオイルは、限定されないが、アルカン、アルケン、アルデヒド、カルボン酸、炭水化物、フェノール、フルフラール、アルコール、およびケトンの中のいずれか1種または複数などの化合物を含んでよい。バイオオイルは、限定されないが、炭水化物、アルデヒド、カルボン酸、炭水化物、フェノール、フルフラール、アルコールおよびケトン、樹脂および樹脂酸、および樹脂酸に構造的に関連する化合物、アルカンおよびアルケン、脂肪酸および脂肪酸エステル、ステロールおよびステロール関連化合物、フランオリゴマー、シクロペンタノン、およびシクロヘキサノン、アルキルおよびアルコキシシクロペンタノン、およびシクロヘキサノン、シクロペンテノン、アルキルおよびアルコキシシクロペンテノン、ナフタレンならびにアルキルおよびアルコキシ置換ナフタレン、クレゾール、アルキルおよびアルコキシフェノール、アルキルおよびアルコキシカテコール、アルキルおよびアルコキシジヒドロキシベンゼン、アルキルおよびアルコキシヒドロキノン、インデンおよびインデン誘導体を含む芳香族化合物、の中のいずれか1種または複数を含んでよい水溶性水性相；および限定されないが、ワックス、アルデヒド、カルボン酸、炭水化物、フェノール、フルフラール、アルコール、およびケトン、ならびに樹脂および樹脂酸および樹脂酸に構造的に関連する化合物、アルカンおよびアルケン、脂肪酸および脂肪酸エステル、ステロールおよびステロール関連化合物、フランオリゴマー、シクロペンタノン、およびシクロヘキサノン、アルキルおよびアルコキシシクロペンタノン、およびシクロヘキサノン、シクロペンテノン、アルキルおよびアルコキシシクロペンテノン、ナフタレン、ならびにアルキルおよびアルコキシ置換ナフタレン、クレゾール、アルキルおよびアルコキシフェノール、アルキルおよびアルコキシカテコール、アルキルおよびアルコキシジヒドロキシベンゼン、アルキルおよびアルコキシヒドロキノン、インデンおよびインデン誘導体を含む芳香族化合物の中のいずれか1種または複数の化合物を含んでよい非水溶性相、を含む多層を含んでよいが、これらに限定されない。

【0100】

本明細書で使用される場合、「リグノセルロース系」という用語は、リグニン、セルロース、およびヘミセルロースを含む任意の物質を包含する。

【0101】

本明細書で使用される場合、「化石化有機物質」という用語は、水および濃縮炭素を有意水準まで除去するのに十分な期間にわたり、地熱圧および地熱温度にさらされる任意の有機材料を包含する。

【0102】

本明細書で使用される場合、「蒸解廃液」という用語は、「黒液」、「緑液」、「白液」、およびこれらの任意の組み合わせを包含することが理解されよう。

【0103】

本明細書で使用される場合、「黒液」という用語は、木材からセルロース繊維を遊離させる作用をするパルプ化化学薬品（例えば、ソーダおよび／または硫酸塩のアルカリ溶液）を使ったリグノセルロース系物質（例えば、パルプ材）の紙パルプへの処理から生じたアルカリ性水溶液を意味する。黒液は、溶解した有機物（例えば、リグニン残留物、ヘミセルロース）、無機化学薬品、および水の混合物を含む。黒液は、従来技術を使用して生成パルプから分離でき、必要に応じて水を除去して濃縮してよい。「希黒液」は通常、12重量%～20重量%の固形物であってよい。本明細書に記載の多効蒸発器から得られる「濃黒液」は通常、46～57重量%の固形物であってよい。本明細書に記載の濃縮機から得られる「重黒液」は、63～80重量%の固形物であってよい。黒液の正確な化学的構成は、パルプ化プロセスに供されるリグノセルロース系材料の種類、白液中のパルプ化化学薬品の濃度／構成、などに依存する。非限定的例として示すと、希黒液は、12%～20%の固形物（50%～70%の有機物、20%～40%の無機物）、5～10%のN

aOH、15%～30%の $\text{Na}_2\text{S}$ 、30%～40%の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、5%～15%の $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、8%～18%の $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、および／または10%～20%の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を含んでよい。4種の代表的クラフトパルプ工場から採取した希黒液の組成を表42にまとめている。4種の代表的クラフトパルプ工場から採取した重黒液の組成を表43にまとめている。

#### 【0104】

本明細書で使用される場合、「緑液」という用語は、炭酸ナトリウムを含む黒液スメルトの水溶液を意味する。黒液スメルトは、水の蒸発により濃縮された黒液（例えば、60%を超える固形物含有量）の焼却により生じ得る。正確な物理的な緑液の構成は、緑液の由来する黒液材料の化学的構成およびその固形物含有量の程度、黒液スメルトを作製する焼却プロセスの詳細などの因子に依存するであろう。非限定的例であるが、緑液は、 $\text{NaOH}$ （5%～10%）、 $\text{Na}_2\text{S}$ （15%～25%）、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ （55%～65%）、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ （1%～6%）、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ （3%～9%）、および $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ （1%～6%）を含んでよい。4種の代表的クラフトパルプ工場から採取した未清澄化緑液の組成を表44にまとめている。4種の代表的クラフトパルプ工場から採取した清澄化緑液の組成を表45にまとめている。

10

#### 【0105】

本明細書で使用される場合、「白液」という用語は、水酸化ナトリウムおよび硫化ナトリウム、およびその他の硫酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ）および炭酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ）などのナトリウム塩および少量の亜硫酸塩および塩化物を含むアルカリ性水溶液を意味する。白液は、緑液の石灰（ $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）による処理により発生してよい。緑液は、石灰による処理の前に、必要に応じて清澄化して不溶性物質（例えば、カルシウム化合物、未燃焼炭素）を除去してよい。正確な白液の化学的構成は、緑液からの調製に使われる具体的反応条件、および白液が誘導される緑液の性質などの要因に依存する。非限定的例として示すと、白液は、約48重量%～58重量%の水酸化ナトリウム（ $\text{NaOH}$ ）、約15重量%～25重量%の硫化ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{S}$ ）、約10重量%～約20重量%の炭酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ）、約1重量%～約5重量%の亜硫酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ）、約2重量%～約7重量%の硫酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ）、および約1.5重量%～約4重量%のチオ硫酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ）を含んでよい。4種の代表的クラフトパルプ工場から採取した白液の組成を表46にまとめている。

20

30

#### 【0106】

本明細書で使用される場合、「溶媒」という用語は、水性溶媒または「油性溶媒」を含む。

#### 【0107】

本明細書で使用される場合、「水性溶媒」という用語は、溶媒の総重量を基準にして、少なくとも1パーセントの水を含む溶媒を意味する。したがって、「水性溶媒」という用語は、溶媒の総重量を基準にして、1パーセントの水～100パーセントの水を含んでよい。「水性溶媒」はまた、その範囲内に「水性アルコール」、「水性エタノール」、および「水性メタノール」を含むことも理解されよう。本明細書で使用される場合、「水性アルコール」という用語は、溶媒の総重量を基準にして、少なくとも1パーセントのアルコールを含む溶媒を意味する。本明細書で使用される場合、「水性エタノール」という用語は、溶媒の総重量を基準にして、少なくとも1パーセントのエタノールを含む溶媒を意味する。本明細書で使用される場合、「水性メタノール」という用語は、溶媒の総重量を基準にして、少なくとも1パーセントのメタノールを含む溶媒を意味する。

40

#### 【0108】

本明細書で使用される場合、「油性溶媒」という用語は、非限定的例として、パラフィン系油、ガス油、原油、合成油、石炭油、バイオオイル、シェール油／ケロゲン油、芳香油（すなわち、単環または多環成分またはこれらの混合物）、トール油、トリグリセリド油、脂肪酸、エーテル抽出物、ヘキサン抽出物、および前に記載のいずれかの成分の任意の混合物が含まれる任意の好適な油を含む溶媒を意味し、油は、総溶媒重量を基準にして

50

、少なくとも溶媒の1パーセントを構成する。

【0109】

本明細書で使用される場合、「油性添加物」という用語は、本発明による供給原料、溶媒および／または反応混合物中に含めるのに好適する任意の油性成分を意味し、これらの非限定的例には、パラフィン系油、ガス油、原油、合成油、石炭油、バイオオイル、シェール油／ケロゲン油、芳香油（すなわち、単環または多環成分またはこれらの混合物）、トール油、トリグリセリド油、脂肪酸、エーテル抽出物、ヘキサン抽出物、および前に記載のいずれかの成分の任意の混合物が含まれる。油性添加物は、供給原料、溶媒および／または反応混合物の総重量を基準にして、それが添加される供給原料、溶媒および／または反応混合物の少なくとも1パーセントの部分を構成する。

10

【0110】

本明細書で使用される場合、「超臨界」物質（例えば、超臨界溶媒）は、その臨界温度を超えて加熱され、その臨界圧力を超えて加圧される物質（すなわち、その臨界点を超えた温度および圧力での物質）を意味する。

【0111】

本明細書で使用される場合、「亜臨界」物質（例えば、亜臨界溶媒）は、物質の臨界点未満の温度および／または圧力での物質を意味する。したがって、物質は、その臨界点未満の温度およびその臨界点を超える圧力で、その臨界点を超える温度およびその臨界点未満の圧力で、またはその臨界点未満の温度および圧力で「亜臨界」であり得る。

【0112】

本明細書で使用される場合、「固体基質」は、本発明の方法により使用される反応温度および圧力で固体または実質的に固体の構成要素である。固体基質は、反応混合物および／または生成物混合物内で反応混合物から不溶化する有機および／または無機物質を捕捉することが可能であってよい。追加でまたは代わりに、固体基質は、反応器中で反応混合物のまたは生成物混合物の流れ特性を変えることができてもよい。

20

【0113】

固体基質は、炭素質および非炭素質材料の両方を包含し、それらの非限定的例には、石炭、無煙炭、メタ無煙炭、アンスラサイト、半無煙炭、瀝青炭、亜瀝青炭、褐炭（すなわち、褐炭（brown coal））、粘結炭、コールタール、コールタール誘導体、石炭チャー、コークス、高温コークス、鋳物用コークス、低および中温コークス、ピッチコークス、石油コークス、コークス炉コークス、粉コークス、ガスコークス、褐炭コークス、半成コークス、木炭、熱分解チャー、水熱チャー、カーボンブラック、黒鉛微粒子、非晶質炭素、カーボンナノチューブ、炭素ナノ繊維、気相成長炭素繊維、フライアッシュ、鉱物、炭酸カルシウム、方解石、ケイ酸塩、シリカ、石英、酸化物、金属酸化物、不溶性または実質的に不溶性の金属塩、鉄鉱石、粘土鉱物、滑石、石膏、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムマグネシウム、方解石、石灰岩、苦灰石、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素マグネシウム、カオリナイト、ベントナイト、イライト、ゼオライト、リン酸カルシウム、ハイドロキシアパタイト、フィロシリケート、およびこれらの任意の組み合わせが挙げられる。

30

【0114】

本明細書で使用される場合、「連続流」という用語は、リグノセルロース系供給原料および溶媒、固体基質、蒸解廃液、および／または油性添加物の内のいずれか1種または複数を含むスラリーが、

（a）目標温度および圧力への加熱および加圧、

（b）目標温度（単一または複数）および圧力（単一または複数）で所定の時間（すなわち、「保持時間」）の処理、および

（c）冷却および除圧、に供されるプロセスを意味し、

その間、スラリーは、反応器の所定の表面の長さ（または部分長さ）に沿った連続移動流中に維持される。本明細書で意図されている「連続流」条件は、開始点の加熱および加圧

50

(すなわち、上記の (a)) および終点の冷却および除圧 (すなわち、上記 (c)) により規定されることは理解されよう。本明細書で意図されている連続流条件は、スラリーが連続移動流中で維持される限りにおいて、スラリーの流速に関し、何ら特段の制限を意味しない。

#### 【0115】

本明細書で使用される場合、「反応器 (reactor)」、「反応装置」、および「反応器 (reactor vessel)」という用語は、同義に使用され、同じ意味を有する。それぞれの用語は、本発明の方法を実施するのに好適な任意の装置、例えば、連続流通反応器および回分反応器を包含する。

#### 【0116】

本明細書で使用される場合、「実質的に固体」基質という用語は、指定した反応温度および／または圧力で、少なくとも 50 %、少なくとも 60 %、少なくとも 70 %、少なくとも 80 %、少なくとも 90 %、好ましくは少なくとも 95 %、およびより好ましくは少なくとも 98 % の基質が固形であるという点で大部分が固体である基質を意味する。

#### 【0117】

本明細書で使用される場合、「実質的に不溶性」物質という用語は、指定した反応温度および／または圧力で、少なくとも 90 %、好ましくは少なくとも 95 %、およびより好ましくは少なくとも 98 % の基質が可溶化されないという点で大部分が不溶性である物質である。

#### 【0118】

本明細書で使用される場合、「不活性な」または「化学的に不活性な」固体基質は、指定した反応温度および圧力または一連の反応温度および圧力下で、反応混合物中の他の成分と化学反応しないまたは反応混合物中の成分間の反応を触媒しない基質である。

#### 【0119】

本明細書で使用される場合、「実質的に不活性な」または「実質的に化学的に不活性な」固体基質は、指定した反応温度および圧力または一連の反応温度および圧力下で、反応混合物中の他の成分と大きくは化学反応しないまたは反応混合物中の成分間の反応を大きくは触媒しない基質である。「実質的に不活性な」または「実質的に化学的に不活性な」固体基質は、5 % 未満、4 % 未満、3 % 未満、2 % 未満、または 1 % 未満の構成成分 (単一または複数) との相互作用イベントに基づいて、所定の反応混合物中の任意のその他の構成要素と反応する、または反応混合物中の任意の所定の成分間の反応を触媒することが理解されよう。「約 (about)」という用語の使用は、記載数値 (例えば、温度または圧力) が、記載数値 (単一または複数) プラスまたはマイナス記載値の 10 % を含むことが理解されよう。

#### 【0120】

本明細書における、「間 (between)」という用語の使用は、数値の範囲に言及する場合、範囲の各終点の数値を包含することが理解されよう。例えば、10 °C と 15 °C との間の温度範囲は、10 °C の温度および 15 °C の温度を含む。

#### 【0121】

##### 詳細な説明

黒液は、リグノセルロース系物質 (例えば、パルプ材) がパルプ化化学薬品を使って熱と圧力下で溶解されるクラフトパルプ化プロセスの廃棄物である。このような木材の処理は、パルプ、および反応したパルプ化化学薬品／無機成分、および酢酸、ギ酸、カルボン酸、糖類、キシラン、および／またはメタノールを含む溶解した木材物質の多様な混合物である黒液を含む、混合物を生成する。黒液およびその誘導体の複雑な化学的構成にもかかわらず、本発明者らは、それが、リグノセルロース系物質のバイオオイルおよび関連バイオ生成物への熱化学処理に使われる従来の触媒に代わる好適な代替品であることを明らかにした。さらに、黒液は、熱化学プロセスを介してバイオ生成物に変換できる相当量のセルロース繊維を含む。したがって、本開示は、有機物質供給原料からバイオ生成物を製造する熱化学プロセスの費用対効果を高める手段を提供する。

## 【0122】

本開示は、蒸解廃液の存在下、有機物質供給原料を種々の溶媒を使って、高い温度と圧力で処理することにより、バイオ生成物を製造する方法に関する。本開示はさらに、本明細書記載の方法により生成したバイオ生成物に関する。

## 【0123】

本開示は、有機物質供給原料をバイオ生成物（例えば、バイオオイルを含むバイオ燃料；化学製品、など）に変換する方法を提供する。

## 【0124】

本明細書で開示される方法に使用される有機物質供給原料の特定の種類に関する制限はないが、化石化型の有機物質に比べて、非化石化型の有機物質（例えば、リグノセルロース系物質）の変換における、本発明の方法による固体基質の使用がより有益であることが意図されている。好ましい実施態様では、本発明の方法で用いられる有機物質は、リグノセルロース系物質であるか、またはそれを含む。本明細書で意図されるリグノセルロース系物質は、リグニン、セルロース、およびヘミセルロースを含む任意の物質を意味する。

## 【0125】

本明細書に記載される方法で使用される有機材料は、上記で提供した具体例の任意の組み合わせを含む、2種以上の異なる種類のリグノセルロース系物質の混合物を含んでよい。所与の試料中のリグニン、ヘミセルロースおよびセルロースの相対的比率は、リグノセルロース系物質の具体的な性質に依存するであろう。

## 【0126】

例示のみの目的であるが、本発明の方法で使用される木質または繊維質植物中のヘミセルロースの比率は、約15%～約40%であってよく、セルロースの比率は、約30%～約60%であってよく、リグニンの比率は、約5%～約40%であってよい。好ましくは、木質または繊維質植物中のヘミセルロースの比率は、約23%～約32%であってよく、セルロースの比率は、約38%～約50%であってよく、リグニンの比率は、約15%～約25%であってよい。

## 【0127】

いくつかの実施形態では、本発明の方法で使用されるリグノセルロース系物質は、約2%～約35%のリグニン、約15%～約45%のセルロース、および約10%～約35%のヘミセルロースを含んでよい。

## 【0128】

他の実施形態では、本発明の方法で使用されるリグノセルロース系物質は、約20%～約35%のリグニン、約20%～約45%のセルロース、および約20%～約35%のヘミセルロースを含んでよい。

## 【0129】

いくつかの実施形態では、リグノセルロース系物質は、約5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、または50%を超えるリグニンを含んでよい。

## 【0130】

いくつかの実施形態では、リグノセルロース系物質は、約5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、または50%を超えるセルロースを含んでよい。

## 【0131】

いくつかの実施形態では、リグノセルロース系物質は、約5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、または50%を超えるヘミセルロースを含んでよい。

## 【0132】

当業者なら、本明細書記載の方法は、所与のリグノセルロース系物質原材料中のリグニン、ヘミセルロースおよびセルロースの相対的比率により制限されないことを理解するであろう。

10

20

30

40

50

## 【0133】

本発明の特定の実施形態では、褐炭 (brown coal) およびリグノセルロース系物質を含む有機材料の混合物を本発明の方法の有機物質供給原料として使用してよい。混合物のリグノセルロース系物質は、例えば、木質植物材料および／または繊維質植物材料を含んでよい。混合物中の褐炭の比率は、約20%、40%、60%、または80%より大きくてよい。あるいは、混合物中のリグノセルロース系物質の比率は、約20%、40%、60%、または80%より大きくてよい。

## 【0134】

好ましい実施態様では、本発明の方法で用いられる有機物質は、炭素含有ポリマー材料を含み、この材料の非限定的例には、ゴム (例えば、タイヤ)、プラスチックおよびポリ

10

## 【0135】

好適なゴムの非限定的例には、ポリウレタン、スチレンゴム、ネオプレン、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ブチルゴム、シリコーンゴム、栽培ゴム、アクリレートゴム、チオコール、およびニトリルゴムなどの天然および合成ゴムが挙げられる。

## 【0136】

好適なプラスチックの非限定的例には、PVC、ポリエチレン、ポリスチレン、テレフタレート、ポリエチレンおよびポリプロピレンが挙げられる。

## 【0137】

本発明の方法で使われる有機物質供給原料には、下水、堆肥、または家庭または産業廃棄物材料などの炭素含有廃棄物を含めてよい。

20

## 【0138】

## 有機物質の前処理

本発明の方法で使われる有機物質は、バイオ生成物 (単一または複数) に変換する前に、必要に応じて前処理してよい。本明細書記載の方法を使用する場合に、前処理ステップを実施するための厳密な要件は存在しない。例えば、液体または粒子状形態で得られる場合には、有機物質の前処理は必要とされない場合がある。しかし、多くの場合に、有機物質の前処理が、本明細書記載の方法の成果を高める点で有利な場合があることが考えられる。

## 【0139】

一般に、前処理を使って、有機物質の物理的および／または化学的構造を破壊し、本発明の方法で使われる種々の試薬 (例えば、油性溶媒、触媒、など)、および／またはその他の反応パラメータ (例えば、熱および圧力) によりアクセスしやすくすることが可能になる。特定の実施形態では、有機物質の前処理は、糖成分 (例えば、セルロース) の溶解度を高める、気孔率を高めるおよび／または結晶化度を下げる目的で実施し得る。有機物質の前処理は、例えば、押出成形機、加圧容器、または回分反応器などの装置を使って実施できる。

30

## 【0140】

有機物質の前処理には、物理的方法が含まれ、この方法の非限定的例には、粉碎、剥離、破碎、ミリング (例えば、振動ボールミリング)、圧縮／膨張、攪拌、および／または

40

## 【0141】

追加でまたは代わりに、有機物質の前処理は、物理化学方法を含めてよく、この方法の非限定的例には、熱分解、蒸気爆発、アンモニア繊維爆砕法 (AFEX)、アンモニア循環浸出 (ARP)、および／または二酸化炭素爆発が挙げられる。蒸気爆発を使った前処理は、有機物質の攪拌をさらに含んでよい。

## 【0142】

追加でまたは代わりに、有機物質の前処理は、化学的方法を含んでよく、この方法の非限定的例には、オゾン分解、酸加水分解 (例えば、 $H_2SO_4$  および／または  $HCl$  を使った希酸加水分解)、アルカリ加水分解 (例えば、ナトリウム、カリウム、カルシウムお

50

よび／または水酸化アンモニウムを使った希アルカリ加水分解）酸化的脱リグニン（すなわち、 $H_2O_2$ の存在下、酵素ペルオキシダーゼにより触媒されるリグニン生分解）、および／または有機溶媒和法（すなわち、リグニン－ヘミセルロース結合を破断するために $H_2SO_4$ および／または $HCl$ などの無機酸触媒と共に有機溶媒混合液の使用）が挙げられる。

#### 【0143】

追加でまたは代わりに、有機物質の前処理は、生物学的方法を含めてよく、この方法の非限定的例には、有機物質の種々の構成成分（単一または複数）を劣化／分解できる微生物（例えば、褐色腐朽菌）の添加が挙げられる。

#### 【0144】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載される方法で使用される有機物質は、ヘミセルロースが抽出される任意の前処理ステップに供してよいリグノセルロース系物質である。したがって、大部分のヘミセルロース（または、実際に全てのヘミセルロース）がリグノセルロース系物質から抽出され、残りの材料（大部分のセルロースおよびリグニンを含む）を使用して、本発明の方法によりバイオ燃料を製造し得る。しかし、この前処理は任意であり、本発明の方法を実施する場合に、リグノセルロース系物質からヘミセルロースを分離することが必須要件ではないことは理解されよう。リグノセルロース系物質からヘミセルロースを分離する好適な方法は、例えば、国際公開第2010/034055号に記載されている。この公開の全内容は、参照により本明細書に組み込まれる。

#### 【0145】

例えば、ヘミセルロースは、リグノセルロース系物質を含むスラリー（例えば、5%～15% w/vの固体濃度）を、約100℃～約250℃の温度、約2～約50気圧下、弱酸性水溶液（例えば、pH 6.5～6.9）で約5分～約20分間処理することにより、リグノセルロース系物質から抽出してよい。可溶化ヘミセルロース成分は、任意の好適な手段（例えば、適切なサイズのフィルターを使用して）を使って残りの固体物質（主にセルロースおよびリグニンを含む）から分離し得る。残りの固体物質は、本発明の方法に直接使用してもよく、あるいは、本発明の方法で使用するために、1種または複数の他の形態の有機物質（例えば、褐炭）と混合してもよい。

#### 【0146】

スラリー特性

本発明の方法により使用される有機物質供給原料は、スラリーの形態で処理されるのが好ましい。したがって、反応混合物は、スラリーの形態であってよい。

#### 【0147】

スラリーは、溶媒（例えば、水性溶媒、水性アルコール溶媒、水性のエタノール溶媒、水性メタノール溶媒）と組み合わせて、必要に応じて蒸解廃液、固体基質、触媒添加物、および／または油性添加物と組み合わせて、有機物質を含んでよい。例えば、スラリーは、粒子状の有機物質を生成して（例えば、上記で言及したものなどの物理的方法によって、および／またはその他の手段によって）、溶媒と混合することにより生成してもよい。

#### 【0148】

スラリー中の溶媒、供給原料、油性添加物および／または固体基質の相対的比率に関して、特段の制限は存在しない。これらの種々の成分の可能な量の非限定的例は、以下のセクションに記載される。

#### 【0149】

有機物質供給原料成分

本明細書記載の方法で使用されるスラリーは通常、有機物質供給原料を含む。

#### 【0150】

本発明の特定の実施形態では、スラリー中の有機物質の濃度は、約85重量%未満、約75重量%未満、または約50重量%未満であってよい。あるいは、有機物質の濃度は、約10重量%超、約20重量%超、約30重量%超、約40重量%超、約50重量%超、または約60重量%超であってよい。

## 【0151】

いくつかの実施形態では、スラリーは、油性添加物の約35重量%～約45重量%を含んでよい。いくつかの実施形態では、スラリーは、約40重量%の油または39.5重量%の油性添加物を含んでよい。

## 【0152】

有機物質供給原料の固体成分の最適粒径およびスラリー中のそれらの固形物の最適濃度は、例えば、使われる有機物質の熱伝達能力（すなわち、熱が個々の粒子中に、および個々の粒子を通して伝達され得る速度）、所望のスラリーの流動学的性質および／または本発明の方法を実施することができる所与の装置の構成要素（単一または複数）（例えば、反応器配管）とスラリーの適合性などの要因に依存し得る。本発明の方法で使われるスラリー中の有機物質成分中の固体成分の最適粒径および／または濃度は、標準的な技術を使って当業者により容易に決定できる。例えば、一連のスラリーを生成することが可能で、その系列中のそれぞれの試料は、その他の試料に比べて、異なる粒径および／または異なる濃度の固体有機物質成分を含んでよい。その後、それぞれのスラリーは、保存された一連の反応条件下で本発明の方法に従って処理することができる。その後、固体有機物質成分の最適粒径および／または濃度は、当該技術分野の標準的な技術を使って、それぞれのスラリーから生成された生成物の分析および比較により、決定できる。

## 【0153】

本発明の特定の実施形態では、スラリー中の固体有機物質成分の粒径は、約10ミクロン～約10,000ミクロンであってよい。例えば、粒径は、約50、100、500、750、1000、2000、3000、4000、5000、6000、7000、8000または9000ミクロン超であってよい。あるいは、粒径は、約50、100、500、750、1000、2000、3000、4000、5000、6000、7000、8000または9000ミクロン未満であってよい。いくつかの実施形態では、粒径は、約10ミクロン～約50ミクロン、約10ミクロン～約100ミクロン、約10ミクロン～約200ミクロン、約10ミクロン～約500ミクロン、約10ミクロン～約750ミクロン、または約10ミクロン～約1000ミクロンである。他の実施形態では、粒径は、約100ミクロン～約1000ミクロン、約100ミクロン～約750ミクロン、約100ミクロン～約500ミクロン、または約100ミクロン～約250ミクロンである。

## 【0154】

## 蒸解廃液成分

本発明の方法により使用されるスラリーは通常、蒸解廃液成分を含む。蒸解廃液は、スラリーを目標反応条件に加熱および／または加圧する前に、スラリー中に加えてよい。追加でまたは代わりに、蒸解廃液をスラリー中に加えると同時に、スラリーを目標反応条件に加熱および／または加圧してよい。追加でまたは代わりに、蒸解廃液は、スラリーを目標反応条件に加熱および／または加圧した後で、スラリー中に加えてよい。

## 【0155】

いくつかの実施形態では、スラリーは蒸解廃液（黒液、緑液、白液、またはこれらの任意の組み合わせ）を含んでよい。

## 【0156】

例えば、スラリーは、約1重量%～約100重量%、約90重量%～約100重量%、約95重量%～約100重量%、約50重量%～約100重量%、約50重量%～約90重量%、約50重量%～約95重量%、約50重量%～約95重量%、約50重量%～約80重量%、約50重量%～約70重量%、約50重量%～約60重量%、約30重量%～約90重量%、約40重量%～約90重量%、または約20重量%～約75重量%の蒸解廃液を含んでよい。

## 【0157】

例えば、スラリーは、約60重量%～約100重量%の蒸解廃液、約5重量%～約60重量%、約1重量%～約50重量%、約1重量%～約40重量%、約1重量%～約30重

量%、約1重量%～約20重量%、約1重量%～約15重量%、約1重量%～約10重量%、約1重量%～約5重量%、約2重量%～約20重量%、約2重量%～約10重量%、約3%～約20重量%、約3重量%～約10重量%、約0.5重量%～約5重量%、約2重量%～約8重量%、約3重量%～約5重量%、または約5重量%～約15重量%の蒸解廃液を含んでよい。

【0158】

いくつかの実施形態では、蒸解廃液（黒液、緑液、白液、またはこれらの任意の組み合わせ）は、溶媒に対して、約0.1%～約10%w/vの蒸解廃液、約0.1%～約7.5%w/vの蒸解廃液、約0.1%～約5%w/vの蒸解廃液、約0.1%～約2.5%w/vの蒸解廃液、約0.1%～約1%w/vの蒸解廃液、または約0.1%～約0.5%w/vの蒸解廃液の量で使用してよい。

10

【0159】

溶媒成分

本明細書記載の方法で使用されるスラリーは通常、溶媒成分を含む。溶媒は、水性溶媒、油性溶媒、またはこれらの組み合わせであってよい。

【0160】

溶媒は水を含んでいても、または水から構成されていてもよい。

【0161】

特定の実施形態では、スラリー中の水の濃度は、約80重量%超、約85重量%超、または約90重量%超であってよい。したがって、水の濃度は、約75重量%超、約70重量%超、約60重量%超、約50重量%超、約40重量%超、または約30重量%超であってよい。いくつかの実施形態では、水の濃度は、約90重量%～約95重量%である。

20

【0162】

いくつかの実施形態では、スラリーは、約10重量%～約30重量%の水を含む。他の好ましい実施形態では、スラリーは、約20重量%の油または約15重量%の水を含む。

【0163】

いくつかの実施形態では、水はプロセスの生成物からリサイクルされる。例えば、反応の完了後に存在する部分水を、側流として取り出し、スラリー中へリサイクルしてよい。

【0164】

溶媒は1種または複数の水性アルコールを含んでいても、または1種または複数の水性アルコールから構成されていてもよい。例えば、本方法で使用されるリグノセルロース系供給原料が相当量のリグノセルロース系材料および／またはゴムおよびプラスチックなどのその他の材料から構成されるまたはこれらを含む場合、これらのタイプのリグノセルロース系供給原料のより強力な化学結合に起因して、水性アルコールを溶媒として使用するのが好適するまたは好ましいことがある。好適なアルコールは、1～約10個の炭素原子を含んでよい。好適なアルコールの非限定的例には、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキサノールおよびイソヘキサノールが挙げられる。

30

【0165】

スラリーは、約5重量%、10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、45重量%または50重量%を超えるアルコール水性アルコールを含んでよい。

40

【0166】

特定の実施形態では、溶媒は、2種以上の水性アルコールの混合物を含む。アルコールは、エタノール、メタノールまたはこれらの混合物であるのが好ましい。

【0167】

固体基質成分

本明細書記載の方法で使用されるスラリーは、本明細書に記載の固体基質成分を含んでよい。

【0168】

50

固体基質の好ましい特性には、次記のいずれか 1 種または複数を含めてよい：使用反応温度および圧力で不活性または実質的に不活性のままであるもの；プロセスの完了時に不変または実質的に不変のままであるもの；使用反応温度および圧力で固体としてまたは実質的に固体として残るもの；反応器（例えば、連続流反応器）中で実質的摩耗または摩耗腐食を生じさせないように、低い硬度または中程度の硬度であるもの；変換プロセス中に大量のバイオ生成物および／またはその他の沈殿物を吸着および／または吸収できるように、高い内または外比表面積を有するもの。

#### 【0169】

固体基質は、炭素質材料であってよい。非限定的例のみの目的で示すと、固体基質は、少なくとも 50 重量%、少なくとも 60 重量%、少なくとも 70 重量%、少なくとも 80 重量%、少なくとも 90 重量%、または少なくとも 95 重量%の炭素を含む炭素質材料であってよい。

10

#### 【0170】

固体基質としての使用に好適する炭素質材料の非限定的例には、石炭（例えば、メタ無煙炭、アンスラサイトおよび半無煙炭などの無煙炭；瀝青炭、亜瀝青炭、褐炭（すなわち、褐炭（brown coal））、粘結炭、コールタール、コールタール誘導体、石炭チャー）；コークス（例えば、高温コークス、鋳物用コークス、低および中温コークス、ピッチコークス、石油コークス、コークス炉コークス、粉コークス、ガスコークス、褐炭コークス、半成コークス）；木炭；熱分解チャー；水熱チャー；カーボンブラック；黒鉛微粒子；非晶質カーボン；カーボンナノチューブ；炭素ナノ繊維；気相成長炭素繊維；およびこれらの任意の組み合わせが挙げられる。

20

#### 【0171】

本明細書で記載のいくつかの好ましい実施態様では、固体基質は、本発明による有機物質の前の処理から作製され、続けて、実質的に酸素非存在下での熱処理により揮発性材料が除去された（例えば、200℃～800℃の範囲の温度での熱分解または減圧蒸溜により）炭素に富む木炭であってよい。

#### 【0172】

固体基質は、非炭素質材料であってもよい。非限定的例のみの目的で示すと、固体基質は、20 重量%未満、10 重量%未満、5 重量%未満、3 重量%未満、2 重量%未満、または 1 重量%未満の炭素を含むか、または炭素を含まない非炭素質材料であってよい。

30

#### 【0173】

固体基質としての使用に好適する非炭素質材料の非限定的例には、灰分（例えば、フライアッシュ）；鉱物（例えば、炭酸カルシウム、方解石、ケイ酸塩、シリカ、石英；鉄鉱石、粘土鉱物、滑石、石膏などの酸化物）；不溶性のまたは実質的に不溶性の金属塩、およびこれらの任意の組み合わせが挙げられる。

#### 【0174】

固体基質としての使用に好適する材料のさらなる非限定的例には、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムマグネシウム、方解石、石灰岩、苦灰石、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素マグネシウム、カオリナイト、ベントナイト、イライト、ゼオライト、リン酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、フィロシリケート、およびこれらの任意の組み合わせが挙げられる。

40

#### 【0175】

本発明の特定の実施形態では、スラリー中の固体基質の濃度は、約 20 重量%未満、約 15 重量%未満、または約 10 重量%未満であってよい。あるいは、固体基質の濃度は、約 0.5 重量%超、約 1 重量%超、約 3 重量%超、約 5 重量%超、約 50.8 重量%超、または約 10 重量%超であってよい。

#### 【0176】

固体基質の最適粒径および最適濃度は、例えば、使われる有機物質の熱伝達能力（すなわち、熱が個々の粒子中に、および個々の粒子を通して伝達され得る速度）、所望のスラ

50

リーの流動学的性質および／または本発明の方法を実施することができる所与の装置の構成要素（単一または複数）（例えば、反応器配管）とスラリーの適合性などの要因に依存し得る。本発明の方法で使われるスラリー中の固体基質成分の最適粒径および／または濃度は、標準的な技術を使って当業者により容易に決定できる。例えば、一連のスラリーを生成することが可能で、その系列中のそれぞれの試料は、その他の試料に比べて、異なるサイズおよび／または異なる濃度の特定の固体基質を含んでよい。その後、それぞれのスラリーは、保存された一連の反応条件下で本発明の方法に従って処理することができる。次に、最適固体基質サイズおよび／または濃度を、当該技術分野の標準的な技術を使って、それぞれのスラリーから生成された生成物の分析および比較に基づいて決定できる。

#### 【0177】

本発明の特定の実施形態では、スラリー中の固体基質成分のサイズは、約10ミクロン～約10,000ミクロンであってよい。例えば、サイズは、約50、100、500、750、1000、2000、3000、4000、5000、6000、7000、8000または9000ミクロン超であってよい。あるいは、サイズは、約50、100、500、750、1000、2000、3000、4000、5000、6000、7000、8000または9000ミクロン未満であってよい。いくつかの実施形態では、サイズは、約10ミクロン～約50ミクロン、約10ミクロン～約100ミクロン、約10ミクロン～約200ミクロン、約10ミクロン～約500ミクロン、約10ミクロン～約750ミクロン、または約10ミクロン～約1000ミクロンである。他の実施形態では、サイズは、約100ミクロン～約1000ミクロン、約100ミクロン～約750ミクロン、約100ミクロン～約500ミクロン、または約100ミクロン～約250ミクロンである。

#### 【0178】

本発明のいくつかの実施形態では、スラリーの有機物質成分および／またはスラリーの固体基質成分の粒度分布および粒子表面電荷特性は、例えば、混合時に、所与の固形物含有量に対し最小粘度を得るための望ましいスラリー特性を与えるように最適化されてよい。使用される所与のスラリー中の固体成分の最適粒径および／または粒子表面電荷は、標準的な技術を使って当業者により容易に決定できる。例えば、一連のスラリーを生成することが可能で、その系列中のそれぞれの試料は、その他の試料に比べて、異なる粒径および／または異なる濃度の固体成分を含んでよい。その後、それぞれのスラリーは、保存された一連の反応条件下で本発明の方法に従って処理することができる。その後、固体有機物質成分の最適粒径および／または粒子表面電荷は、当該技術分野の標準的な技術を使って、それぞれのスラリーから生成された生成物の分析および比較に基づいて決定できる。

#### 【0179】

##### 触媒

本発明は、本明細書記載の方法を使った有機物質のバイオ生成物への変換用に適した触媒源として、蒸解廃液の使用を意図しているが、所望であれば、固有の触媒および／または追加の触媒を用いてもよい。

#### 【0180】

「固有の触媒」は、例えば、有機物質供給原料、水性溶媒、および／または反応器装置の容器壁のいずれか1つまたは複数などの所定の反応構成成分中に生来存在する触媒、または、処理プロセス中にインサイツで形成される触媒である。

#### 【0181】

本明細書で使用される場合、「追加の触媒」は、供給原料スラリー中に含まれる蒸解廃液中に存在する触媒化合物を補うための、および本発明の方法に従って処理される有機物質供給原料中に固有に存在する触媒化合物、本発明の方法に従って使用されるいずれかの溶媒中に固有に存在する触媒化合物、本発明の方法を実施するために使用される固体基質中に固有に存在する触媒化合物および／または本発明の方法を実施するために使用される反応器装置の壁に固有に存在する触媒化合物を補うための、供給原料スラリーおよび／または反応混合物中に組み込まれる触媒である。

## 【0182】

追加の触媒添加物（単一または複数）（すなわち、固有の触媒中のものを超える）の使用は、特定の状況では有利な場合があるが、当業者なら、本発明の方法はそれらを使わなくても実施可能であることを理解するであろう。

## 【0183】

本明細書で意図された触媒添加物は、本発明の方法を使って、有機物質（例えば、リグノセルロース系供給原料および／または褐炭などの石炭）からのバイオ燃料の形成を高める任意の触媒であってよい。この触媒添加物の非限定的例には、塩基触媒、酸触媒、アルカリ金属水酸化物触媒、遷移金属水酸化物触媒、アルカリ金属ホルメート触媒、遷移金属ホルメート触媒、反応性カルボン酸触媒、遷移金属触媒、スルフィド触媒、貴金属触媒、水性ガス転化触媒、およびこれらの組み合わせが挙げられる。好適な触媒は、例えば、「Methods for biofuel production」という名称の米国特許出願公開第2012/0311658A1号に記載されている。この出願公開の全内容は、参照により本明細書に組み込まれる。

10

## 【0184】

特定の実施形態では、追加の触媒または追加の触媒の組み合わせは、溶媒に対して、約0.1%～約10%w/vの触媒、約0.1%～約7.5%w/vの触媒、約0.1%～約5%w/vの触媒、約0.1%～約2.5%w/vの触媒、約0.1%～約1%w/vの触媒、または約0.1%～約0.5%w/vの触媒の量で使用してよい。

## 【0185】

下表1は、本発明の方法で用いてよい代表的な種々の追加の触媒およびそれらが触媒し得る対応する反応をまとめたものである。

20

【表 1 - 1】

表 1 : 触媒および対応する反応の一覧

| 反応の種類   | 触媒ファミリー  | 触媒ファミリーメンバー                                     | 具体例                                                                                                                                             | 好ましい触媒／注釈                                                                                                                |
|---------|----------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 加水分解    | 塩基触媒     | 亜臨界／超臨界水                                        | 亜臨界／超臨界水中の水酸化物イオン                                                                                                                               |                                                                                                                          |
|         |          | 全アルカリおよび遷移金属塩、陽イオンおよびアニオンの両方が寄与できる。全共通無機アニオンを含む | M=任意のアルカリまたは遷移金属<br><br>A=アニオン、次を含む：<br>アルミネート、サルフェート、スルフィット、スルフィド、ホスフェート、ホスフィット、ニトレート、ニトリット、シリケート、水酸化物、アルコキシド、カーボネート、酸化物、<br><br>アンモニア、ピリジン、など | M = Na, K, Fe, Ca, Ba<br><br>A = アルミネート、ホスフェート、シリケート、水酸化物、メトキシド、エトキシド、カーボネート、サルフェート、スルフィド、スルフィド (FeS <sub>2</sub> )、酸化物、 |
|         |          | 任意の有機塩基                                         |                                                                                                                                                 |                                                                                                                          |
| 加水分解    | 酸触媒 (遅い) | 亜臨界／超臨界水                                        | 亜臨界／超臨界水中のヒドロニウムイオン                                                                                                                             |                                                                                                                          |
|         |          | 任意の液体鉱物または有機酸                                   | HA、式中、<br><br>A=アニオン、次を含む：<br>アルミネート、サルフェート、スルフィット、スルフィド、ホスフェート、ホスフィット、ニトレート、ニトリット、シリケート、水酸化物、アルコキシド、カーボネート、カルボキシ基、                             | 酸は、カルボン酸、フェノール樹脂類および鉱物の存在からインサイツ形成により形成されてよい。                                                                            |
| 脱水 (脱離) | 酸触媒      | 亜臨界／超臨界水                                        | 亜臨界／超臨界水中のヒドロニウムイオン                                                                                                                             |                                                                                                                          |
|         |          | 任意の液体鉱物または有機酸                                   | HA、式中、<br><br>A=アニオン、次を含む：<br>アルミネート、サルフェート、スルフィット、                                                                                             | 酸は、カルボン酸、フェノール樹脂類および鉱物の存在からインサイツ形成により形成されてよい。<br><br>一般的に、ゼオライ                                                           |

10

20

30

40

【表 1 - 2】

|                                |               |                                                  |                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|--------------------------------|---------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                |               |                                                  | スルフィド、ホスフェート、ホスフィット、ニトレート、ニトリット、シリケート、水酸化物、アルコキシド、カーボネート、カルボキシ基、 | トまたはアルミノシリケートを添加してよい。                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| 移動水素化またはインサイツH <sub>2</sub> 生成 | 移動水素化触媒       | 全てアルカリおよび遷移金属水酸化物およびホルメート。全て反応性カルボン酸             | M=任意のアルカリまたは遷移金属<br>A=水酸化物、ホルメート、                                | M = Na, K<br>A = 水酸化物、ホルメート、ギ酸、酢酸<br>M = Fe, Pd, Pd, Ni Ru Rh                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| 脱炭酸                            | 主に熱的          | 全て遷移金属および貴金属<br>酸および遷移(貴)金属触媒がプロセスを支援すると報告されている。 | 全て遷移金属および貴金属                                                     | Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub><br>Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub><br>Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>                                                                                                                                                               |
| 脱カルボニル                         | 主に熱的          | 脱炭酸用として                                          | 脱炭酸用として                                                          | 脱炭酸用として                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| インサイツガス化                       | 主に熱的          | 遷移金属                                             | 担持された遷移金属<br>スルフィド                                               | Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub><br>Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub><br>Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub><br>Fe<br>Fe <sub>x</sub> S <sub>y</sub><br>FeS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>FeS/SiO <sub>2</sub><br>FeS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> |
| 水性ガス転化                         | WGS触媒         | 標準的WGS触媒                                         | 文献による                                                            | 文献による                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| H <sub>2</sub> による直接水素化        | 遷移金属          | ゼロ価金属<br>スルフィド                                   |                                                                  | ゼロ価としての Fe, Pt, P, Ni<br>FeS, Fe <sub>x</sub> S <sub>y</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| 水素化脱酸素                         | 酸および水素化触媒の組合せ | 遷移金属および固体酸                                       | M=遷移金属<br>A=酸性固体                                                 | Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub><br>Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub><br>Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub><br>NiO/MoO <sub>3</sub><br>CoO/MoO <sub>3</sub><br>NiO/WO <sub>2</sub><br>貴金属担持ゼオライト、例えば、ZSM-5, B, ITQ-2                                                      |

## 【0186】

本発明の方法で使用するための追加の触媒は、当該技術分野において既知の化学的方法を使って作製および／または市販品入手源から購入してよい。

## 【0187】

本発明の方法を実施する際の、追加の触媒を適用してよいタイミングに関して、特段の制限は存在しない。例えば、触媒添加物(単一または複数)は、目標反応温度および圧力に加熱／加圧する前に、目標反応温度および圧力に加熱／加圧中に、および／または反応温度および圧力に到達後に、有機物質、溶媒、蒸解廃液、固体基質、油性添加物、または1種または複数のこれらの成分の混合物(例えば、スラリー)に加えてよい。追加の触媒が適用されるタイミングは、使用される供給原料の反応性に依存し得る。例えば、高い反

応性の供給原料は、目標反応温度および圧力の近くまたはその温度および圧力で追加の触媒を適用することにより恩恵を受けることがあり、一方、反応性の低い供給原料は、追加の触媒を適用するためのより広いプロセスウィンドウを有し得る（すなわち、触媒は、目標反応温度および圧力への到達前に添加してよい）。

#### 【0188】

追加の触媒は、反応混合物を加熱および／または加圧する前に、反応混合物の加熱および／または加圧中に、および／または反応混合物が所望の反応温度および／または反応圧力に到達後に、本発明による処理に使用される反応混合物に加えてよい。

#### 【0189】

##### 油性成分

いくつかの好ましい本明細書で記載の実施形態では、スラリー、反応混合物、またはその両方は、油性添加物と混合した有機物質を含む。油性添加物は、反応において油性溶媒として機能し得る。油は任意の好適な油であってよく、この油の非限定的例には、パラフィン系油、ガス油、原油、合成油、石炭油、バイオオイル、シェール油／ケロゲン油、芳香油（すなわち、単環または多環成分またはこれらの混合物）、トール油、トリグリセリド油、脂肪酸、エーテル抽出物、ヘキサン抽出物、および前に記載のいずれかの成分の任意の混合物が挙げられる。油は、目標反応温度および／または圧力に到達前の、いずれの時点でスラリー混合物中に組み込まれてもよい。例えば、油は、スラリー混合タンク中でスラリーに添加してよい。追加でまたは代わりに、油は、反応器への途中でスラリーに、および／またはスラリーの加熱／加圧中に添加してもよい。

#### 【0190】

特に好ましい実施形態では、油は、プロセスからリサイクルされたバイオオイル生成物である。例えば、生成されたバイオオイルの一部を側流として取り出し、スラリー、反応混合物、またはその両方へリサイクルしてよい。

#### 【0191】

いくつかの好ましい実施形態では、バイオオイルは、固体基質と組み合わせてリサイクルされ、それぞれがバイオ生成物の成分となる。例えば、固体基質と混合した生成されたバイオオイルの一部を、側流として取り出し、スラリー、反応混合物、またはその両方へリサイクルしてよい。

#### 【0192】

本発明の方法により処理された有機物質を含むスラリー中の油性添加物の比率に関して、特段の制限は存在しない。例えば、スラリーは、約2重量%超の油、約5重量%超の油、約10重量%超の油、または約20、30、40、50、60または70重量%超の油を含んでよい。あるいは、スラリーは、約98重量%未満の油、約95重量%未満の油、約90重量%未満の油、または約80、70、60、50、40または30重量%未満の油を含んでよい。

#### 【0193】

いくつかの好ましい実施形態では、スラリーは、約10重量%～約30重量%の有機物質、約2重量%～約15重量%の固体基質、および約50重量%～約90重量%の溶媒を含み、溶媒は油および水性相の任意の比率の混合物である。

#### 【0194】

いくつかの実施形態では、スラリーは、約40重量%～約50重量%の油を含む。他の好ましい実施形態では、スラリーは、約45重量%の油を含む。

#### 【0195】

他の好ましい実施形態では、スラリーは、0.5～1.2の比率の供給原料／油を含む。油は、パラフィン系油であってよい。

#### 【0196】

##### 反応条件

本発明の方法では、有機物質供給原料（例えば、リグノセルロース系物質および／または褐炭などの石炭）は、本明細書に記載の蒸解廃液の存在下で、および必要に応じて油性

10

20

30

40

50

添加物、固体基質、および／または添加触媒の存在下で、高められた温度および圧力の条件下、溶媒で処理して、バイオ生成物を生成してよい。

【0197】

本発明の方法を実施する際に使われる温度および圧力の具体的条件は、例えば、使用溶媒の種類、処理している有機物質供給原料の種類、処理している有機物質供給原料の物理的形態、反応混合物中の成分の相対的比率（例えば、溶媒、蒸解廃液、有機物質供給原料、および必要に応じて添加物油、触媒添加物、および／または任意の他の追加の成分（単一または複数））、使用される添加触媒（単一または複数）の種類（存在する場合）、保持時間、および／またはこの方法を実施する装置の種類を含む多くの異なる要因に依存し得る。これらおよびその他の要因は、所定の一連の状態を最適化するために、収率を最大化し、および／または処理時間を減らすように変更してよい。好ましい実施態様では、全てまたはほぼ全ての供給原料として使用される有機材料は、バイオ生成物（単一または複数）に変換される。

10

【0198】

所望の反応条件は、例えば、高められた温度および高められた圧力を維持できる好適な装置（例えば、亜臨界／超臨界反応器装置）中で実施することにより実現し得る。

【0199】

温度および圧力

本発明の方法では、反応混合物は目標温度および圧力で一定の時間（「保持時間」）供給され、処理され、有機物質供給原料（例えば、リグノセルロース系物質および／または褐炭などの石炭）のバイオ生成物（単一または複数）への変換を容易にする。本発明の方法を使って、有機供給原料のバイオ燃料への変換を促進するのに必要な温度および／または圧力は、処理している有機物質の種類および反応中の成分の相対比率（例えば、溶媒、蒸解廃液、有機物質供給原料、および必要に応じて添加油、触媒添加物、および／またはその他の任意の追加の成分（単一または複数））、使われる蒸解廃液の種類および量、保持時間、および／またはこの方法が実施される装置の種類を含む多くの要因に依存するであろう。本明細書で提供される本発明の記述に基づいて、当業者なら、所与の反応混合物に対する適切な反応温度および圧力を容易に決定できるであろう。例えば、所与の供給原料スラリーに対する最適反応温度および／または圧力は、使用される温度および／または圧力のみが異なる一連の反応を準備し、実行し、生成された目標バイオ生成物（単一または複数）の収率および／または品質を分析することにより、当業者により容易に決定され得る。反応混合物中の相対的成分の比率を変えることができ、同じ試験を同じまたは異なる温度および／または圧力で再度行うことができる。

20

30

【0200】

また、当業者なら、使用圧力がスラリー成分およびスラリーにより誘導される圧力低下の関数であり、いずれかの特定の反応器設計（例えば、管直径および／または長さ、など）に強く依存することを理解するであろう。

【0201】

特定の実施形態では、本発明の方法を使った有機物質供給原料のバイオ生成物を生成する処理は、約150℃～約550℃の温度および約10バール～約400バールの圧力で実施してよい。反応混合物は、約150℃～約500℃の温度（単一または複数）および約80バール～約350バールの圧力（単一または複数）で維持されるのが好ましい。反応混合物は、約180℃～約400℃の温度（単一または複数）および約100バール～約330バールの圧力（単一または複数）で維持されるのがより好ましい。反応混合物は、約200℃～約380℃の温度（単一または複数）および約120バール～約250バールの圧力（単一または複数）で維持されるのがさらにより好ましい。

40

【0202】

他の好ましい実施形態では、反応混合物は、約200℃～約400℃の温度（単一または複数）および約100バール～約300バールの圧力（単一または複数）で維持される。

50

## 【0203】

他の好ましい実施形態では、反応混合物は、約250℃～約380℃の温度（単一または複数）および約50バール～約300バールの圧力（単一または複数）で維持される。

## 【0204】

他の好ましい実施形態では、反応混合物は、約320℃～約360℃の温度（単一または複数）および約150バール～約250バールの圧力（単一または複数）で維持される。他の好ましい実施形態では、反応混合物は、約330℃～約350℃の温度（単一または複数）および約230バール～約250バールの圧力（単一または複数）で維持される。他の好ましい実施形態では、反応混合物は、約340℃の温度および約240バールの圧力で維持される。

10

## 【0205】

他の好ましい実施形態では、反応混合物は、約320℃～約360℃の温度（単一または複数）および約220バール～約250バールの圧力（単一または複数）で維持される。

## 【0206】

特定の実施形態では、反応混合物は、約180℃を超える温度（単一または複数）および約150バールを超える圧力（単一または複数）で維持される。他の実施形態では、反応混合物は、約200℃を超える温度（単一または複数）および約180バールを超える圧力（単一または複数）で維持される。さらなる実施形態では、反応混合物は、約250℃を超える温度（単一または複数）および約200バールを超える圧力（単一または複数）で維持される。他の実施形態では、反応混合物は、約300℃を超える温度（単一または複数）および約250バールを超える圧力（単一または複数）で維持される。他の実施形態では、反応混合物は、約350℃を超える温度（単一または複数）および約300バールを超える圧力（単一または複数）で維持される。

20

## 【0207】

特定の実施形態では、本発明の方法で使用される溶媒は、その臨界温度を超えておよび／またはその臨界圧力を超えて（すなわち、溶媒の「臨界点」を超えて）加熱または加圧され得ることは理解されよう。したがって、溶媒の「臨界点」を超えて加熱または加圧される場合、溶媒は、「超臨界」溶媒となり得る。

## 【0208】

特定の実施形態では、本発明の方法で使用される溶媒は、その臨界温度および圧力未満（すなわち、溶媒の「臨界点」未満）のレベルに加熱または加圧され得る。したがって、溶媒の最大温度および／または最大圧がその「臨界点」の温度・圧力未満の場合は、溶媒は、「亜臨界」溶媒となり得る。好ましくは、「亜臨界」溶媒は、溶媒の「臨界点」に近いレベル（単一または複数）（例えば、臨界温度より約10℃～約50℃低い温度および／またはその臨界圧力より約10気圧～約50気圧低い圧力）に加熱および／または加圧される。

30

## 【0209】

いくつかの実施形態では、本発明の方法で使用される溶媒は、その臨界温度および圧力超および未満の両方のレベルに加熱および加圧（すなわち、異なる時点で、溶媒の「臨界点」超および未満に加熱および／または加圧）され得る。したがって、本方法を実施する際に、溶媒は、「亜臨界」と「超臨界の」状態の間で変動してよい。

40

## 【0210】

## 保持時間

目標温度および圧力に到達しているときに、有機物質供給原料（例えば、リグノセロース系物質および／または褐炭など石炭）の変換が達成され得る具体的時間（すなわち、「保持時間」）は、例えば、処理している有機物質の種類および反応中の成分の相対的比率（例えば、溶媒、蒸解廃液、有機物質供給原料、および必要に応じて添加物油、触媒添加物、および／または任意の他の追加の成分（単一または複数））、および／またはこの方法を実施する装置の種類を含む多くの異なる要因に依存し得る。これらおよびその他の

50

要因は、所定の方法を最適化するために、収率を最大化し、および／または処理時間を減らすように変更してよい。保持時間は、全てまたはほぼ全ての供給原料として使用される有機材料が、バイオ生成物（単一または複数）に変換されるのに十分であるのが好ましい。

#### 【0211】

特定の実施形態では、保持時間は、約60分未満、45分、30分、25分、20分、15分、10分または約5分未満である。特定の実施形態では、保持時間は、約60分超、45分、30分、25分、20分、15分、10分または約5分超である。他の実施形態では、保持時間は、約1分～約60分である。さらなる実施形態では、保持時間は、約5分～約45分、約5分～約35分、約10分～約35分、または約15分～約30分である。さらなる実施形態では、保持時間は、約20分～約30分である。

10

#### 【0212】

本明細書に記載の所与の一連の反応条件に対する最適保持時間は、保持時間のみが異なる一連の反応を準備し、実行し、生成されたバイオ生成物（単一または複数）の収率および／または品質を分析することにより、当業者により容易に決定され得る。

#### 【0213】

加熱／冷却、加圧／除圧

有機物質供給原料（例えば、リグノセルロース系物質および／または褐炭などの石炭）、溶媒、蒸解廃液、および必要に応じて、本明細書中で定義されている1種または複数の触媒添加物を含む反応混合物（例えば、スラリーの形態の）を、所与の時間にわたり目標温度および圧力にし得る（すなわち、温度／圧力が「保持時間」中維持される）。

20

#### 【0214】

大きな比率の油性添加物を含まない反応混合物は、ある程度の溶媒をインサイツで生成するために、非常に高速な初期変換を必要とする場合がある。しかし、本明細書に記載のように油を反応混合物中に混合することにより、油が追加の溶媒として機能することが可能となり、それにより、迅速な加熱／加圧の要件が緩和される。

#### 【0215】

いくつかの実施形態では、反応混合物は、反応温度に到達する前に、別の予備加熱段階に供せられる。予備加熱段階は、完全反応混合物が形成される前に、供給原料スラリーに対し実施し得る。あるいは、予備加熱段階は、全ての反応混合物成分を含むスラリーに対し実施してもよい。いくつかの実施形態では、予備加熱段階は、供給原料スラリーまたは反応混合物の温度を約120℃、130℃、140℃、150℃、160℃、170℃、180℃、190℃、または200℃の最大温度に上げる。他の実施形態では、温度は、約120℃、130℃、140℃、150℃、160℃、170℃、180℃、190℃、または200℃未満まで上げられる。さらにその他の実施形態では、温度は、約100℃～約200℃、約100℃～約180℃、約100℃～約160℃、約120℃～約180℃、または約120℃～約160℃に上げられる。

30

#### 【0216】

連続フローシステムでは、圧力は通常、ポンプを通過する時間中に（すなわち、ほぼ瞬間的に）大気圧から目標圧力まで変化し、一方、バッチシステムでは、その時間は、混合物を加熱するのに要する時間を反映することになる。

40

#### 【0217】

いくつかの実施形態では、反応混合物は、約30秒～約30分の時間で目標温度および／または圧力になり得る。

#### 【0218】

いくつかの実施形態では、反応混合物は、約15分未満、約10分未満、約5分未満、または約2分未満の時間で目標温度および／または圧力になり得る。

#### 【0219】

特定の実施形態では、反応混合物はほぼ瞬間的に目標圧力になり得、および約20分未満、約10分未満、または約5分未満で目標温度なり得る。他の実施形態では、反応混合

50

物はほぼ瞬間的に目標圧力になり得、および約 2 分未満で目標温度なり得る。他の実施形態では、反応混合物はほぼ瞬間的に目標圧力になり得、および約 1 分～約 2 分で目標温度なり得る。

#### 【0220】

追加でまたは代わりに、保持時間の完了後、生成された生成物混合物は、約 10 分未満、好ましくは約 7 分未満、より好ましくは約 6 分未満、好ましくは約 4 分～約 6 分、より好ましくは約 5 分の時間で、約 150℃～約 200℃、約 160℃～約 200℃、好ましくは約 170℃～約 190℃、およびより好ましくは約 180℃に冷却され得る。初期の冷却期間後、温度は、冷却水性媒体（例えば、冷却水）中への急速放出により、同時除圧を伴いながら、周囲温度にまで下げられ得る。

10

#### 【0221】

加熱／加圧および冷却／除圧のプロセスは、本発明の方法を連続フローシステム（下記の「連続流」の標題のセクション参照）で実施することにより促進し得る。

#### 【0222】

##### 連続流

本発明の方法を使った有機物質供給原料（例えば、リグノセルロース系物質および／または褐炭などの石炭）からのバイオ生成物生成は、連続流の条件下でこの方法を実施することにより、支援され得る。

#### 【0223】

本方法は、連続流の条件下で行うことが必要ではないが、そうすることにより、多くの有利な効果が得られる可能性がある。例えば、連続流は加速実施および／またはスラリーに加えられた熱および／または圧力の加速除去を促進し得る。これは、所望の速度の物質および熱移動、加熱／冷却および／または加圧／除圧の達成を支援し得る。連続流はまた、保持時間を厳密にコントロール可能にし得る。特定の作用モードに限定するものではないが、保持時間を厳密に調節する能力と共に、連続流条件下により促進された加熱／冷却および／または加圧／除圧の速度の増加が、スラリー加熱／加圧および／または冷却／除圧に伴う望ましくない副反応（例えば、重合）の発生の防止を支援することが想定される。連続流はまた、供給原料の反応表面からの油の輸送および「貯蔵」に關与する重要な機構であり得る乳化を助けると考えられる混合および剪断力を生成し、加えて、いわゆる「on-water 触媒」のための界面表面積を提供するという理由から、有機物質のバイオ燃料への変換に係わる反応を高めると考えられる。

20

30

#### 【0224】

したがって、好ましい実施態様では、本発明の方法は、連続流の条件下で実施される。本明細書で使用される場合、「連続流」という用語は、溶媒および蒸解廃液とスラリーの形態に混合された有機物質供給原料（固体基質、油性添加物および／または触媒添加物に内のいずれか 1 種または複数をさらに含んでよい）が、

（a）目標温度および圧力への加熱および加圧、

（b）目標温度（単一または複数）および圧力（単一または複数）で所定時間（すなわち、「保持時間」）の処理、および

（c）冷却および除圧、に供されるプロセスを意味し、

40

スラリーが、所定表面の長さ（または部分長さ）に沿った連続移動流中に維持される。本明細書で意図されている「連続流」条件は、開始点の加熱および加圧（すなわち、上記の（a））および終点の冷却および除圧（すなわち、上記（c））により規定されることは理解されよう。

#### 【0225】

本明細書で意図されている連続流条件は、スラリーが連続移動流中で維持される限りにおいて、スラリーの流速に関し、何ら特段の制限を意味しない。

#### 【0226】

所定の表面に沿ったスラリーの最小（体積非依存的）流速が、スラリー内の固体物質の沈降速度（すなわち、周囲溶液より大きい密度を有する懸濁粒子がスラリー流の底部に向

50

かって（重力により）移動する終端速度）を超えるのが好ましい。

【0227】

例えば、スラリーの最小流速は、約0.01cm/秒超、約0.05cm/秒超、好ましくは約0.5cm/秒超およびより好ましくは約1.5cm/秒超であってよい。より高い流速は、体積流量および／または保持時間などの要因により影響を受け得る。これが次に、連続流の条件を維持するために使用される特定の反応器装置の構成要素により影響を受け得る。

【0228】

連続流条件は、例えば、好適な反応器装置で本発明の方法を実施することにより促進され得る。好適する反応器装置は通常、加熱／冷却、加圧／除圧およびスラリーの連続流が維持される反応構成要素を含む。

10

【0229】

好適な流速の使用（連続流条件下）は、スラリーが移動する特定の表面（例えば、反応器装置の容器壁）の長さに沿ったスケール形成を防ぐ点および／またはスラリー中および内への効率的熱伝達のための効果的な混合方式を生成する点で有利であり得る。

【0230】

バイオ生成物

本明細書で開示の方法を使って、有機物質供給原料（例えば、リグノセルロース系物質および／または褐炭などの石炭）からのバイオ生成物（単一または複数）を製造し得る。バイオ生成物（単一または複数）の性質は、例えば、処理した有機物質供給原料、および／またはこの方法で使用した反応条件／試薬を含む種々の異なる要因に依存し得る。

20

【0231】

特定の実施形態では、バイオ生成物（単一または複数）は、1種または複数のバイオ燃料（例えば、バイオオイル、チャー生成物、ガス状生成物）および化学製品（例えば、プラットフォーム化学製品、有機酸、フラニクス、フルフラール、ヒドロキシメチルフルフラール、レボグルコサン、ソルビトール、シリトール（cylitol）、アラビニトール、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド）を含んでよい。

【0232】

通常、本発明の方法により製造されるバイオ生成物（単一または複数）は、バイオオイルを含むまたはそれから構成される。バイオオイルは、限定されないが、アルカン、アルケン、アルデヒド、カルボン酸、炭水化物、フェノール、フルフラール、アルコール、およびケトンの中のいずれか1種または複数などの化合物を含んでよい。バイオオイルは、限定されないが、アルデヒド、カルボン酸、炭水化物、フェノール、フルフラール、アルコール、およびケトン、ならびに樹脂および樹脂酸および樹脂酸に構造的に関連する化合物、アルカンおよびアルケン、脂肪酸および脂肪酸エステル、ステロールおよびステロール関連化合物、フランオリゴマー、シクロペンタノン、およびシクロヘキサノン、アルキルおよびアルコキシシクロペンタノン、およびシクロヘキサノン、シクロペンテノン、アルキルおよびアルコキシシクロペンテノン、ナフタレン、ならびにアルキルおよびアルコキシ置換ナフタレン、クレゾール、アルキルおよびアルコキシフェノール、アルキルおよびアルコキシカテコール、アルキルおよびアルコキシジヒドロキシベンゼン、アルキルおよびアルコキシヒドロキノン、インデンおよびインデン誘導体を含む芳香族化合物などの化合物を含んでよい。

30

40

【0233】

バイオオイルは、限定されないが、炭水化物、アルデヒド、カルボン酸、炭水化物、フェノール、フルフラール、アルコールおよびケトン、樹脂および樹脂酸、および樹脂酸に構造的に関連する化合物、アルカンおよびアルケン、脂肪酸および脂肪酸エステル、ステロールおよびステロール関連化合物、フランオリゴマー、シクロペンタノン、およびシクロヘキサノン、アルキルおよびアルコキシシクロペンタノン、およびシクロヘキサノン、シクロペンテノン、アルキルおよびアルコキシシクロペンテノン、ナフタレンならびにアルキルおよびアルコキシ置換ナフタレン、クレゾール、アルキルおよびアルコキシフェノール

50

ール、アルキルおよびアルコキシカテコール、アルキルおよびアルコキシジヒドロキシベンゼン、アルキルおよびアルコキシヒドロキノン、インデンおよびインデン誘導体を含む芳香族化合物、の内のいずれか1種または複数を含んでよい水溶性水性相；および限定されないが、ワックス、アルデヒド、カルボン酸、炭水化物、フェノール、フルフラール、アルコール、およびケトン、ならびに樹脂および樹脂酸および樹脂酸に構造的に関連する化合物、アルカンおよびアルケン、脂肪酸および脂肪酸エステル、ステロールおよびステロール関連化合物、フランオリゴマー、シクロペンタノン、およびシクロヘキサノン、アルキルおよびアルコキシシクロペンタノン、およびシクロヘキサノン、シクロペンテノン、アルキルおよびアルコキシシクロペンテノン、ナフタレン、ならびにアルキルおよびアルコキシ置換ナフタレン、クレゾール、アルキルおよびアルコキシフェノール、アルキルおよびアルコキシカテコール、アルキルおよびアルコキシジヒドロキシベンゼン、アルキルおよびアルコキシヒドロキノン、インデンおよびインデン誘導体を含む芳香族化合物の内のいずれか1種または複数を含む化合物を含んでよい非水溶性相を含む多層を含んでもよいが、これらに限定されない。

10

#### 【0234】

バイオ生成物の他の非限定的例には、油性木炭（例えば、結合油を含む炭素木炭）、木炭、およびガス状生成物（例えば、メタン、水素、一酸化炭素および／または二酸化炭素、エタン、エテン、プロペン、プロパン）が挙げられる。

#### 【0235】

いくつかの実施形態では、バイオ燃料は、リグノセルロース系物質を含む有機物質から製造されてよい。バイオ燃料は、バイオオイルを含む液相を含んでよい。

20

#### 【0236】

本発明の方法により製造されたバイオ燃料（例えば、バイオオイル）は、多くの有利な特徴を含み得る。これらの特徴の非限定的例には、酸素含量の低減、水素含量の増加、エネルギー含量の増加および安定性の向上が挙げられる。さらに、本発明の方法により製造されたバイオオイルは、液化生成物を含む単一油相を含み得る。生成物は、例えば、大量の水を蒸発させる必要性を解消する遠心分離を使って油相から分離し得る。

#### 【0237】

本発明の方法により製造されたバイオオイルバイオ生成物は、約25 MJ/kg超、約30 MJ/kg超、より好ましくは約32 MJ/kg超、より好ましくは約35 MJ/kg超、さらにより好ましくは37 MJ/kg、38 MJ/kgまたは39 MJ/kg超、および最も好ましくは約41 MJ/kg超のエネルギー含量を含んでよい。バイオオイル生成物は、約20%未満の酸素、好ましくは約15重量%db未満の酸素、より好ましくは約10重量%db未満の酸素、さらにより好ましくは約8重量%db未満の酸素、さらにより好ましくは約7重量%db未満の酸素、および最も好ましくは約5重量%db未満の酸素を含んでよい。バイオオイル生成物は、約6重量%db超の水素、好ましくは約7重量%db超の水素、より好ましくは約8重量%db超の水素、およびさらにより好ましくは約9重量%db超の水素を含んでよい。本発明のバイオオイルの水素：炭素モル比は、約1.5未満、約1.4未満、約1.3未満、約1.2未満、または約1.0であってよい。

30

40

#### 【0238】

本発明の方法により製造されるバイオオイルは、例えば、次の種類の化合物の内のいずれか1種または複数を含んでよい：フェノール、芳香族および脂肪族酸、ケトン、アルデヒド、炭化水素、アルコール、エステル、エーテル、フラン、フルフラール、テルペン類、多環式化合物、それぞれの上述の種類のオリゴマーおよびポリマー、植物ステロール、変性植物ステロール、アスファルテン、プレアスファルテン、およびワックス。

#### 【0239】

本発明の方法により製造された木炭または油性木炭バイオ生成物は、約20 MJ/kg超、好ましくは約25 MJ/kg超、より好ましくは約30 MJ/kg超、さらにより好ましくは約31 MJ/kg、32 MJ/kg、33 MJ/kgまたは34 MJ/kg超の

50

エネルギー含量を含んでよい。木炭または油性木炭生成物は、約 20 重量% d b 未満の酸素、好ましくは約 15 重量% d b 未満の酸素、より好ましくは約 10 重量% d b 未満の酸素、およびさらにより好ましくは約 9 重量% d b 未満の酸素を含んでよい。木炭または油性木炭生成物は、約 2 重量% d b 超の水素、好ましくは約 3 重量% d b 超の水素、より好ましくは約 4 重量% d b 超の水素、およびさらにより好ましくは約 5 重量% d b 超の水素を含んでよい。本発明の木炭または油性木炭生成物の水素：炭素モル比は、約 1.0 未満、約 0.9 未満、約 0.8 未満、約 0.7 未満、または約 0.6 未満であってよい。

#### 【0240】

本発明の方法により製造される油性木炭バイオ生成物は、例えば、次の種類の化合物の内のいずれか 1 種または複数を含んでよい：フェノール、芳香族および脂肪族酸、ケトン、アルデヒド、炭化水素、アルコール、エステル、エーテル、フラン、フルフラール、テルペン類、多環式化合物、それぞれの上述の種類のオリゴマーおよびポリマー、アスファルテン、プレアスファルテン、およびワックス。

10

#### 【0241】

本発明の方法により製造された木炭バイオ生成物（改良型 P C I 等価石炭）は、例えば、表面カルボキシおよびアルコキシ基ならびにカルボニルおよびエステルをもたらず部分的に酸素化された末端基を有する非晶質およびグラファイト炭素の混合物を含んでよい。

#### 【0242】

本発明の方法により製造されたバイオ生成物は、1 種または複数のバイオ燃料（例えば、バイオオイル、チャー生成物、ガス状生成物）および化学製品（例えば、プラットフォーム化学製品、有機酸、フラニクス、フルフラール、ヒドロキシメチルフルフラール、レボグルコサン、ソルビトール、シリトール（c y l i t o l）、アラビニトール、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド）を含んでよい。

20

#### 【0243】

本発明の方法により製造されるバイオ生成物は、洗浄し、および／または当該技術分野において既知の標準的な技術を使って個々の成分に分離してよい。

#### 【0244】

例えば、バイオ燃料生成物（例えば、石炭の変換由来の）の固相および液相は、固体および液体分離の第 1 の段階で、圧力フィルタープレス、またはロータリーバキュームフィルターを通して濾過し得る。得られた固体生成物は、結合油を含む高炭素木炭を含み得る。特定の実施形態では、油は、例えば、熱蒸留により、または溶媒抽出により、木炭から分離してよい。得られた液体生成物は、低パーセンテージの軽油を含んでよく、これは、蒸発器により濃縮および回収してよい。

30

#### 【0245】

本発明の方法により製造されるバイオ生成物は、いくつかの用途に使用し得る。例えば、バイオ燃料を、例えば、エタノール、ディーゼル燃料などを含むその他の燃料とブレンドしてよい。追加でまたは代わりに、バイオ燃料をより高級な燃料製品に改良してもよい。追加でまたは代わりに、バイオ燃料を、例えば、石油製品などとして直接に使用してよい。

#### 【0246】

図 2 A を参照すると、本発明の一実施形態による統合されたパルプ工場および熱化学変換システムがシステム 1 で一般に示されている。システム 1 は、木材取り扱いサブシステム、蒸解装置サブシステム、漂白プラントサブシステム、化学薬品回収サブシステム、熱化学変換サブシステム、および廃水処理サブシステムを含むいくつかのサブシステムの組合せであると見なしてよい。

40

#### 【0247】

蒸解装置サブシステムは、加圧および過熱下で、苛性白液によるリグノセルロース系材料の化学的蒸解を担い、ほぼ純粋なセルロース繊維からなる木材パルプを生成する。蒸解後のあわせた液体は、黒液として知られ、リグニン断片、セルロースおよびヘミセルロースの分解由来の炭水化物、加水分解レジンおよび脂肪酸を含む抽出物、硫酸ナトリウムお

50

よびその他の無機材料を含む。本開示においては、その後の洗浄ステップおよびその設備は、蒸解装置サブシステムの一部を形成すると見なされる。

#### 【0248】

蒸解装置サブシステムで生成されたパルプは、漂白プラントサブシステムに送られ、そこで、二酸化塩素、水酸化ナトリウムおよび過酸化物を使ってパルプに対しさらなる化学処理が行われて、残留リグニンおよび発色団が除去され、その白色度が向上する。漂白プラントからの流出物は廃水処理サブシステムに送られてもよい。漂白プラント流出物は、有機物質源であるので、以降でさらに記載のように、漂白プラント流出物を熱化学変換サブシステムに送るのが望ましい場合がある。しかし、漂白プラント流出物中の腐食性の塩化物の存在により、これが好ましいことではなくなっている。

10

#### 【0249】

蒸解装置サブシステムからの黒液は、化学薬品回収サブシステムに送られ、そこで凝縮水が黒液から回収され、黒液が燃焼されて、工場中の他の場所で使用するための高圧蒸気が生成され、また、さらなるパルプ化のために蒸解装置に再導入される白液が生成される。

#### 【0250】

蒸解装置サブシステムまたは化学薬品回収サブシステムからの蒸解廃液はまた、バイオ生成物の製造に使用するために熱化学変換サブシステムに送ることができる。熱化学変換システムはまた、漂白プラントサブシステムからの流出物を受け取ってもよい。熱化学変換システムにより生成された凝縮水および蒸気はまた、上述のサブシステムのいずれかに再送出することができる。

20

#### 【0251】

##### 蒸解装置サブシステム

図2を再度参照すると、リグノセルロース系材料が、例えば、木材3として、システム1に導入される。木材3は、皮剥ぎ機4に送られ、そこで皮が剥ぎ取られる。皮を剥がれた木材6は木材チップパー8に送られ、一方、樹皮10はホッグフューエルボイラー12に送られる。一部の樹皮10はまた、熱化学変換サブシステムの混合タンク76に送られてもよい。木材チップパー8により生成された木材チップ18は、チップ貯蔵容器20に送られ、一方、チップ化微細繊維19はホッグフューエルボイラー12に送られる。ホッグフューエルボイラー12は、高圧蒸気28を生成し、これは、タービン、例えば、タービン16に供給され、工場内の他の場所および／または熱化学変換サブシステムで使うために蒸気圧力を下げ、また、工場内の他の場所および／または熱化学変換サブシステムで使用するために発電に使われる。例えば、この、蒸気は、必要に応じ加熱するために、蒸解装置、蒸発器および濃縮機、パルプ乾燥機ならびに抄紙機乾燥機部、および／または熱化学変換サブシステムに向けられてもよい。

30

#### 【0252】

チップ貯蔵容器20から、木材チップ18はクラフト蒸解装置24に送られ得、そこで苛性白液26と混合され、高温でおよび高圧で（例えば、タービン16で生成された蒸気を使って）蒸解され、脱リグニnPルプおよび黒液を生成する。加熱、加圧された黒液33は、蒸解装置24から取り出され、フラッシュタンク34に送られる。他方、蒸解パルプはブロータンク50に送られ、そこで圧力が大気圧に下げられ、蒸気および揮発物が放出される。ブロータンク50からの揮発物51は凝縮され、テレピン油デカンター38に送られる。

40

#### 【0253】

除圧された黒液33の混合物はフラッシュタンク34内で大気圧まで急速に気化され、蒸気、同伴全還元硫黄化合物（TRS）、メタノール、およびテレピン油を放出する。揮発物は凝縮器を通った後、テレピン油デカンター38に送られ、そこで、テレピン油46が越流として、汚染凝縮水47が底流として回収され得る。テレピン油46は、敷地外へ輸送されるか、またはパルプ工場内で燃料として使用されてよい。あるいは、テレピン油46は、混合タンク76へ送られ、バイオ生成物への熱化学変換用の有機物質供給原料と

50

して使用されてよい。

【0254】

汚染凝縮水47は、ストリッパーに送られてTRSを除去され、TRSは通常、工場内で焼却される。得られた水溶液流は通常、メタノールなどの有機物を含み、そのため、水および有機物質源として、ストリッパーから混合タンク76に向けられてもよい。あるいは、一部の汚染凝縮水47はそれ自体、水および有機物質源として、混合タンク76に送られる場合もあり得る。汚染凝縮水それ自体を熱化学変換サブシステムで使用するものの1つの利点は、パルプ工場内で生成され、処理に必要なTRSの量を減らし、その結果として、熱化学変換サブシステムで生成されるかなりの量のTRSを処理する余分のスペースを減らし得る点である。

10

【0255】

希黒液40は、フラッシュタンク34から回収され、希黒液貯蔵タンク42に送られる。あるいは、希黒液40は混合タンク76に送られてもよい。少なくとも一部の希黒液を、蒸発器ではなく、熱化学変換サブシステムに直接送ることにより、パルプ工場の化学薬品回収サブシステムの負荷を減らし、それにより、蒸解装置24にパルプ化できる木材チップ18の量を増やし得る。化学薬品回収サブシステムから別の方向に流す黒液固形物の1%毎に、1日当たり、1トンもの追加の完全漂泊パルプを製造し得る。希黒液貯蔵タンク42中では、トール油石鹼48が希黒液40からすくい取られ、トール油に処理され、および／または混合タンク76に送られ得る。あるいは、トール油石鹼48は、希黒液貯蔵物からすくい取られ、混合タンク76に送られてもよい。すくい取られたトール油石鹼を希黒液貯蔵物から直接混合タンク76送ることにより、輸送のためにトール油石鹼をトール油に処理するコストを削減することになろう。

20

【0256】

蒸解装置から回収された蒸解パルプは、褐色紙料パルプとも呼ばれ、ブロータンク50からノッター52に送られ、そこで、未蒸解ノット53が褐色紙料パルプから分別され、ホッグフューエルボイラー12に送られる。あるいは、ノット53は、有機物質供給原料として使用するために、熱化学変換サブシステムの混合タンク76に送られてもよい。

【0257】

ノット除去褐色紙料パルプは、ノッター52から褐色紙料洗浄機54に送られ、ここで残留黒液が、水で洗浄されることによりセルロース繊維から分離される。当業者なら、パルプ工場は通常、直列に配置され、パルプが洗浄機を移動する方向に対し洗浄水が向流として移動する、いくつかの褐色紙料洗浄機を有することを理解するであろう。褐色紙料パルプから取りだされた洗浄水および黒液の混合物を含む、一部の褐色紙料洗浄機濾液32は通常、蒸解液と混合され、パルプを洗浄し、高温および高圧で黒液を除去するために、褐色紙料洗浄機54から蒸解装置24に送られる。あるいは、その他の部分または全ての褐色紙料洗浄機濾液32は、希黒液貯蔵タンク42に、および／または熱化学変換サブシステム（例えば、混合タンク76）に向けられてもよい。

30

【0258】

褐色紙料洗浄機54から、褐色紙料パルプがスクリーンルーム58に送られ、そこで、結束繊維、微細繊維、ごみおよびその他の破砕物（ひとまとめにして、「微細繊維」59）が除去され得、ホッグフューエルボイラー12または混合タンク76に送られる。分別された褐色紙料パルプはその後、酸素脱リグニン60に送られ、残留リグニンが除去される。次に、酸素脱リグニンパルプは、さらなる洗浄のために、酸素脱リグニン後洗浄機62に送られる。当業者なら、複数の酸素脱リグニン後洗浄機が直列に配置され、パルプが洗浄機を移動する方向に対し洗浄水が向流として移動することも理解するであろう。洗浄水64は通常、酸素脱リグニン後洗浄機62で蒸解装置サブシステムに導入される。褐色紙料洗浄水56は、酸素脱リグニン後洗浄機62から褐色紙料洗浄機54に送られる。一部の褐色紙料洗浄水56はまた、褐色紙料洗浄機54に向け直す前に、スクリーンルーム58に送ってもよい。あるいは、褐色紙料洗浄水56は、熱化学変換サブシステムの混合タンク76に送られてもよい。

40

50

## 【0259】

## 漂白プラントサブシステム

スクリーンルーム58または酸素脱リグニン後洗浄機62から、分別された褐色紙料または酸素脱リグニンパルプ65は、さらなる脱リグニンおよび増白のために、漂白プラント66に送られる。褐色紙料または酸素脱リグニンパルプ65の漂泊のために、二酸化塩素、オゾン、過氧化物およびさらに苛性物を含む漂白剤が漂白プラント66に供給される。例えば、二酸化塩素68は、塩素酸ナトリウムプラント70により製造され、漂白プラント66に送られ得る。塩素酸ナトリウム製造プロセスの副産物として製造された水素69は、バイオ生成物のクラッキングに使用するために、塩素酸ナトリウムプラント70から熱化学変換サブシステムの水素化処理装置87に送られる。

10

## 【0260】

パルプは、漂白された市場パルプ72として漂白プラントから出ていく。苛性物、有機分子、およびクロリドを含む、漂白プラント流出物74は、廃水処理サブシステムに送られてよい。

## 【0261】

## 化学薬品回収サブシステム

希黒液貯蔵タンク42から、希黒液44は、触媒および／または有機物質源として使用するために、熱化学変換サブシステム（例えば、混合タンク76）に送られてよい。それ以外は、希黒液44は、多効蒸発器90に送られ、そこで濃縮される。この濃縮プロセス中、部分的に濃縮された黒液（25～40%の固形物濃度）は、蒸発器スキムタンクに向けられ、そこで、トール油石鹸91が液の表面に上昇し、そこですくい取られた後に、トール油へと処理される、および／または混合タンク76に送られる。この場合も、すくい取られたトール油石鹸が、蒸発器90から混合タンク76に直接送られることにより、輸送のためにトール油石鹸をトール油へと処理するコストを削減することになる。一部の部分的に濃縮され、すくい取られた黒液は、触媒および有機物質として使用するために、混合タンク76に送られてもよい。

20

## 【0262】

蒸発器90から、濃黒液98は濃縮機100に送られ、そこで、黒液は、重黒液102に濃縮され、回収ボイラー104に送られる。一部の濃黒液98は、触媒および有機物質源として使用するために、混合タンク76に送られてもよい。同様に、一部の重黒液102は、混合タンク76に送られてもよい。

30

## 【0263】

多効蒸発器90はまた、清浄凝縮水92、汚染凝縮水94および混合凝縮水96を含むいくつかの凝縮水流を生成する。清浄凝縮水92は通常、ポリッシャーもしくは酸素脱リグニン後洗浄機62に送られるか、またはその他の流れを冷却するために（およびそれにより加熱されるために）送られる。混合凝縮水96は、酸素脱リグニン後洗浄機62に送られてもよい。汚染凝縮水94は、再使用および／または下水に流す前にストリッパーに送ってもよい。しかし、凝縮水流92、94および96のいずれかは、混合タンク76に送られてよい。

## 【0264】

多効蒸発器の代表的システムでは、希黒液（例えば、91℃で19重量%の固形物）は、1, 215 kg 固形物／分の速度で蒸発器に受け取られてよい。加熱用として、蒸気（例えば、156℃で550 kPa）が75, 100 kg／時間の速度で蒸発器により受け取られ得る。ストリッパー蒸気（例えば、156℃で55 p kPa）が4, 100 kg／時間の速度で蒸発器により受け取られ得る。凝縮器用の冷却水（例えば、15℃）が27, 000 kg／分の速度で蒸発器により受け取られ得る。全体で、蒸発器は、1750トン（3.85百万ポンド）／日の黒液固形物を処理し得る。出力として、蒸発器は、1, 215 kg 固形物／分の速度で濃黒液（例えば、91℃で19重量%の固形物）を製造し得る。清浄凝縮水（例えば、143℃）が、例えば、ポリシングに輸送するために、約1, 250 kg／分で製造され得る。汚染凝縮水（例えば、79℃）が、例えば、ポリシン

40

50

グに輸送するために、約 1, 875 kg/分で製造され得る。混合凝縮水（例えば、83℃）が、褐色紙料洗浄機（例えば、2, 120 kg/分）または下水道（例えば、520 kg/分）に輸送するために、約 2, 670 kg/分で製造され得る。凝縮器からの温水（例えば、37℃）が約 27, 000 kg/分で製造され、温水タンクに輸送され得る。

#### 【0265】

回収ボイラー104に送られた重黒液102の一部が焼成され、パルプ化プロセスで再使用するための無機化学薬品が回収される。重黒液102中のより高濃度の固形物（約65重量%～80重量%）は、回収サイクルのエネルギー効率および化学薬品効率を高める。回収ボイラー中で生成されたスメルト108は、溶解タンク112に送られ、そこで「希洗浄水」として知られるプロセス水中に溶解され、「緑液」を生成する。回収ボイラー104はまた、高圧蒸気を生成し、これはタービン16に供給され得る。フライアッシュ110は、沈殿槽106から回収ボイラー104に戻され、ナトリウムおよび硫黄回収を増やしてもよい。あるいは、フライアッシュは、濃黒液98と混合するために、濃縮機100に、および/または有機物質源として使用するために、熱化学変換サブシステムに送られてもよい。

10

#### 【0266】

緑液114は、溶解タンク112から緑液清澄器116に送られる。清澄化緑液118は通常、苛性化槽120に送られ、そこで酸化カルシウム（すなわち、石灰）と混合されて、白液を生成する。その後、白液123は白液清澄器122に送られる。清澄化白液26aは、パルプ化に使用されるために蒸解装置24に送られる。あるいは、白液26aは、触媒源として使用するために、混合タンク76に送られてもよい。

20

#### 【0267】

残留石灰泥124は、白液清澄器122から石灰泥洗浄機126に送られる。この石灰泥洗浄機126は通常、清澄器であってよい。洗浄石灰泥は、石灰泥プレコート（LMPC）フィルター128に送られ、一方、希洗浄水125は、スメルト108と混合するために、石灰泥洗浄機126から溶解タンク112に送られる。その後、石灰泥ケーキは、LMPCフィルター128から石灰キルン130に送られ、一方、希洗浄水127は、LMPCフィルター128から溶解タンク112に送られる。石灰泥は、石灰キルン130中で焼成されて、再焼成石灰134が生成され、これは、緑液118を白液26aに再苛性化するために苛性化槽120に送られる。

30

#### 【0268】

##### 熱化学変換サブシステム

熱化学変換サブシステムを参照すると、有機物質供給原料が混合タンク76中の水および触媒源により受け取られ、反応混合物が生成される。

#### 【0269】

有機物質供給原料は、希黒液44、濃黒液98、重黒液102、トール油石鹼91、汚染凝縮水92、清浄凝縮水96、混合凝縮水94、漂白プラント流出物74、褐色紙料洗浄機濾液32、樹皮10、ノット53、微細繊維59、木材チップ18、ホッグフェューエル19、オガクズ、および碎木粉の内の1種または複数を含んでよい。ノット、木材チップ、樹皮、ホッグフェューエル、微細繊維およびその他のスクリーンかすなどのより大きなリグノセルロース系材料は、混合タンク76に導入される前に粉砕する必要がある。一般ガイドラインは、現状では、6mm直径までの粒子は、商業上のCaterpillar用途に最適な最大サイズを提供し得るというものである。しかし、反応混合物がスラリーとして圧送可能である限りにおいて、より大きな寸法（例えば、典型的な木材チップのサイズまで）を使用してよい。低温（穏やかな）熱水前処理などのさらなる有機物質前処理ステップは、スラリーとして圧送可能な固形物の量を増やすことができる。

40

#### 【0270】

触媒は、希黒液44、白液26a、緑液118、濃黒液98、重黒液102、トール油石鹼91、トール油、パルプ工場中の蒸解廃液、褐色紙料洗浄濾液32、洗浄水56、および購入苛性ソーダの内の1種または複数の供給源から供給してよい。

50

## 【0271】

水は、工場水、希黒液44、白液26a、緑液118、濃黒液98、重黒液102、トール油石鹼91、トール油、汚染凝縮水92、清浄凝縮水96、混合凝縮水94、褐色紙料洗浄濾液32、ストリッパー凝縮水、および蒸解装置凝縮水の内の1種または複数から供給してよい。漂白プラント流出物74はまた、塩素およびクロリド含量によっては利用可能な水源である。

## 【0272】

反応混合物の成分は、従来のバルク固形物取り扱い技術（例えば、バイオマス含有バルカーバッグの質量をモニターするロードセル）により、混合タンク76中でバッチとして処理してもよい。圧送可能な反応混合物の粘稠度を得るために加えられる溶媒または水の量を評価するために、リグノセルロース（例えば、ホッグフューエル、チップ、ノット、および微細繊維）の含水量を定期的オフラインサンプリングまたは可能な限りオンライン手段により測定することができる。

## 【0273】

あるいは、図2Bを参照して、蒸解廃液以外の反応混合物成分を予混合タンク162中で予混合し、必要に応じて混合タンク76に送り、蒸解廃液と混合してもよい。

## 【0274】

反応混合物77は、反応器78に送られ、そこで、予熱後に、全てまたは一部の有機物質の、バイオ生成物および水を含む生成物混合物への変換に好適する反応温度および圧力で処理される。図2Bを参照すると、反応混合物77は、反応器78それ自体に送られる前に、供給タンク164に送られてよい。供給タンク164で、反応混合物に熱化学変換プロセスで生成された分離水および凝縮バイオオイルが補充されて、供給タンク164にリサイクルされてよい。

## 【0275】

さらに図2Bを参照すると、反応器78に導入された反応混合物77は、最初は加圧モジュール78a中で、約150～約300バール、あるいは、約150～300バールまたは約180～約250バールの圧力に加圧され得る。加圧反応混合物はその後、予熱器50bに送られ、そこで約150～約250℃の温度に予熱される。

## 【0276】

次に、反応混合物は、ホッグフューエルボイラー12、回収ボイラー104、またはタービン16からの蒸気30から直接送られた蒸気で稼働し、それにより、約250～約400℃、または約280～約350℃、または約300～約350℃、または約280～約320℃の最終反応温度に加熱される熱交換器50cを通して送られる。あるいは、超臨界蒸気を、反応器の直前で、反応混合物中に直接注入して、反応混合物を最終の反応温度にしてもよい。これには、反応混合物より高い圧力である超臨界蒸気が必要となるはずであり、超臨界ボイラーユニットが必要となり得る。

## 【0277】

図2Aでは、混合タンク76中で黒液が反応混合物に添加される。しかし、均一系触媒（これに対し、クラフト液の無機成分が部分的にまたは全体的に置換する）は、反応混合物が反応温度および圧力まで上げられた後に添加されるのが好ましい。超臨界蒸気が反応混合物に加えられた後で、注入ポンプを使って、苛性溶液を注入してよい。したがって、図2Bを参照して述べれば、蒸解廃液（希黒液44、白液26a、緑液118、濃黒液98、重黒液102、トール油石鹼91、褐色紙料洗浄濾液32、褐色紙料洗浄水56、および購入苛性ソーダ、またはこれらの任意の組み合わせで、まとめて蒸解廃液170とされるものを含む）は、反応器78dに入る直前に、例えば、注入ポンプ172を使って注入することにより反応混合物中に送ることが可能であろう。これにより、混合タンクが腐食性の苛性液に接触する必要が無く、より安価な材料から作製できるという利点が得られるであろう。新しい苛性物を二次タンク供給源から加えることにより、供給原料流が一定に保持され、液流の変動が補償され得る。あるいは、反応混合物流を、液流の変動を補償するために変えてもよい。

## 【0278】

反応混合物および他の液体中の有機物質流は、この産業界で既知のマスフロー流量センサー／制御装置（例えば、バイオマススラリー用の Coriolis 流量センサー）によって測定でき、これらは、スラリーの有効密度を与え、それから、固形物装入量を予測することができる。

## 【0279】

反応器 78 d 中の保持期間後、例えば、約 20～約 30 分後、反応器 78 中で製造された生成物混合物 79 は減圧装置 80 に送られる。減圧装置 80 からの汚染蒸気 81 は、熱反応器 78 に送られてよく、例えば、反応器中に受け入れられた反応混合物 77 の予備加熱に使用するために、予熱器 50 b に送られてよい。汚染蒸気 81 は、約 5～約 50 パール、好ましくは約 15～約 35 パールの圧力であってよい。特定の実施形態では、蒸気 81 は、約 212℃で約 20 パールである。汚染蒸気 81 はまた、非凝縮性ガスを含む。軽油およびその他の化学薬品、水、および非凝縮性ガス 99 は、分離装置 166 に送られてよい。分離装置 166 からの軽油 99 a は、水素化処理装置 87 に送られてよく、一方、非凝縮性ガス 99 b およびその他の蒸気は、回収ボイラー 104、ホッグフューエルボイラー 12、または追加の焼却炉中で燃焼するために、パルプ工場に戻されてよい。

10

## 【0280】

バイオ生成物および凝縮水混合物 83 は、減圧装置 80 から分離装置 82 に送られる。水および凝縮水 85 は、バイオ生成物から分離され、水源として混合タンク 76 に送り返されてよく、一方、合わせたバイオ生成物 83 a および 83 b は、蒸発器 84 に送られた後、蒸留器 86 に送られてよい。合わせたバイオ生成物 83 b の一部は、図 2 B に示すように、反応混合物に混ぜ合わせるために、混合タンク 76、または供給タンク 164 に戻してもよい。蒸留器 86 に受け取られた、合わせたバイオ生成物 83 b は、蒸留により重バイオオイル留分 83 c に分離され、蒸留バイオオイル 83 d は留分 83 d に分離される。蒸留器 86 は、熱交換器 78 c からの廃棄物蒸気 30 c により加熱されてもよい。重バイオオイル留分 83 c は、コーカー 88 に送られる。

20

## 【0281】

水および凝縮水 85 は、その他の成分の中でも、アルキルフェノールおよびアルキルカテコール、ケトン、アルコール、特にメタノールおよびエタノール、ならびに有機硫黄化合物などの溶解有機物を含む。この水、ならびに汚染凝縮水 81 にはまた、無機化合物、主に、明らかでない酸化状態を有する硫黄含有陰イオンのナトリウム一次塩、および炭酸、ギ酸、メチルコハク酸、酢酸、グリコール酸、および乳酸のカルボン酸塩が含まれる。無機成分が蓄積し、触媒活性が低下するので、水は熱化学変換サブシステム内で無限にリサイクルできない。また、流入バイオマスは水を含み、したがって、正味の水の流入が存在する。したがって、水は、熱化学変換サブシステムから排出する必要がある。

30

## 【0282】

水は、パルプ化プロセス用に無機成分を回収するために、熱化学変換サブシステムからパルプ工場に送られてよく、加えて、回収ボイラー中で熱を生成するために有機物を有してよい。事前の有機物の生物学的処理、有機物の吸着およびバイオ原油生成物流に付加するための回収、または有機物の吸着に続く反応器中での吸着質（例えば、セルロースカートリッジフィルター）の処理の後で、水がパルプ工場に送られてもよい。

40

## 【0283】

必要となる水処理を最小限にするために、反応器中で熱水反応が起こるのを可能とする最小量のみの水を有するのが望ましい。1つの選択肢は、追加の反応混合物成分媒体として油を使うことである。油は、リサイクルされた油とすることができ、可能な油再循環経路を図 2 B に示すが、トール油、あるいは植物油などの他の供給源からの油であってもよい。

## 【0284】

再度図 2 A および 2 B を参照すると、蒸留バイオオイル留分 83 d は、クラッキングにより炭化水素液体 83 f を製造するために、蒸留器 86 から水素化処理装置 87 へ送られ

50

る。蒸留バイオオイル留分 83d の一部は、図 2B に示すように、反応混合物に混ぜ合わせるために、混合タンク 76、または供給タンク 164 に戻してもよい。重バイオオイル留分 83c は、蒸留器 86 からコーカー 88 に送られてよい。コーカー 88 からのバイオ生成物 83e は、水素化処理装置 87 に送られてよく、一方、コーカー 88 からのバイオコークス 89 は、ホッグフューエルボイラー 12 または回収ボイラー 104 に送られてもよい。バイオ生成物 83e の一部は、図 2B に示すように、反応混合物に混ぜ合わせるために、混合タンク 76、または供給タンク 164 に戻してもよい。

#### 【0285】

##### 実施例

本発明について、以降で具体的な実施例を参照して説明するが、これは、多少なりとも限定するものであると解釈されるべきではない。

下記の実施例において、使用した熱化学変換プロセスは、「C a t - H T R」とも呼ばれる。

#### 【0286】

##### 実施例 1：材料および方法

オーストラリアラジアータマツを黒液と共に実験し、黒液の触媒作用および好適な操作温度を確定した。同様に、水酸化ナトリウムを使い、その後、黒液を使って、ホッグフューエル試験を別に行った。最後に、ホッグフューエル、SPF 木材チップ、および製紙スラッジを含む混合供給原料を黒液で処理した。

#### 【0287】

供給原料に対し前処理試験を行い、小パイロットプラント（SPP）の仕様に合わせて準備した。小パイロットプラント中で供給原料の乾式粉碎、続けて、C a t - H T R 処理を行い、供給原料からの、特に、ホッグフューエル、SPF 木材チップ、スラッジおよび黒液の混合物からのバイオ原油（バイオオイル）の製造に成功した。

#### 【0288】

得られたバイオ原油は、無水無灰基準の総発熱量（G C V）が 33～36 M J / k g の範囲であった。比較してみると、ディーゼル燃料の G C V（またはエネルギー含量）は 45 M J / k g、未処理乾燥木材では約 18～21 M J / k g である。L i c e l l a は、この範囲の初期エネルギー含量を有するラジアータマツ木粉から蒸留して得たバイオ原油の水素化処理に成功し、完成燃料への進んだ処理段階での精製所の流れと適合する炭化水素を得ることができることを示した。黒液のアルカリ無機成分は、L i c e l l a で通常高エネルギー密度バイオ原油を製造するために使われているアルカリ触媒を置換可能であることがこの試験で確認された。すなわち、液相バイオマスを反応器に供給するのに加えて、黒液は、C a t - H T R プロセスで追加のアルカリ触媒を加える必要性をなくすることができる。試験で使用した最高比率の黒液は、0.65 部の黒液に対し、約 1 部の乾燥木材供給原料であった（分析は表 4 の通り）。この場合には、使用した最高レベルの黒液は、SPP の作製材料と適合する硫黄のレベルおよびプラントの安全操作に適合する発生炉ガス中の硫化水素の予測レベルにより決定した。

#### 【0289】

##### 供給原料試験のまとめ

##### 供給原料調製

使用した供給原料は下記とした。SPF 木材チップ（エゾマツ・モミ・マツ木材チップ）；ホッグフューエル（木材チップ、樹皮、などを含む木材残渣）；製紙スラッジ；および黒液。

#### 【0290】

乾燥量基準で約 100 k g のそれぞれの固体供給原料を得た。ほとんどの種類の供給原料で、処理の前にある程度の前処理が必要であった。固体材料は水または他の溶媒中のスラリーとして処理され、固体材料の粒径は、高圧で圧送可能なスラリーを生成するのに好適な大きさである。小パイロットプラント（SPP）は、その小さいポンプバルブオリフィスのために、市販設備より強力な供給原料の粉碎が必要である。SPP のために、特に

、最大粒径を約 150 ミクロン直径まで小さくするのが好ましい。湿式および乾式粉碎の両方を使用した、SPPに必要なより小さい粒径のために、通常は、乾式粉碎を採用した。

#### 【0291】

##### 固体供給原料調製

湿式粉碎作業後に、木材チップ、ホッグフューエルおよびスラッジ供給原料の乾式粉碎を、改良型圧縮空気ジェットミルを使って、契約会社のAximillで行った（照会先：<http://www.aximill.com>）。供給原料は、約10%の水分で供給した（しかし、この報告内の供給原料質量は、乾燥量基準で示す）。粒径は130ミクロン以下に小さくなり、典型的な粒度分布データは要求があれば利用可能である（しかし、この供給原料は、SPP特有であり、その後の大規模試験の興味の対象になりそうもない）。試験した供給原料分析を以下に示し、本明細書の供給原料分析セクションでの、近似分析、元素分析、および灰成分分析を含む。

10

#### 【0292】

##### Cat-HTR用の黒液調製

受入時のままの黒液（表4の通り）を水で100体積%に希釈した。小パイロットプラントのポンプの仕様に適合するように、希釈した混合物を250ミクロンのふるいを通して濾過し、プラスチックおよび木材チップなどの大きすぎる粒子および混入物を除去した。除去した材料の量は、全体試料の無視できる比率であった。その後、濾過、希釈した黒液を、種々のレベルでCat-HTR用の他の供給原料に添加するためのストック液として使用した。このストック液は、「ストック黒液」と呼ばれる。

20

#### 【0293】

##### 実験のまとめ

個々の実験の詳細説明は、実施例2に示す。下表3は、この調査の過程で実施した全実験を結果に関係なくまとめたものである。

#### 【表2】

表2：ストック黒液の性質

| このストック黒液の性質 |       |                      |
|-------------|-------|----------------------|
|             | 1.14  | ストック黒液（希釈混合物）のSGkg/L |
| 1kgストック黒液は、 | 0.439 | Lの黒液を含む（表4の通り）       |
| 1kgストック黒液は、 | 0.561 | kgの黒液を含む（表4の通り）      |

30

【表 3】

表 3：実験条件のまとめ

| 実験 I D   | 供給原料                                    | 液体触媒                           | 概要                             | 結果 |
|----------|-----------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----|
| 20140521 | 8% L i c e l l a ラジアータマツ *注 1           | 乾燥 k g 木材当たり 1 k g のストック黒液     | 乾式粉碎ラジアータマツおよび黒液による試験で成功       | 成功 |
| 20140523 | 8% L i c e l l a ラジアータマツ *注 1           | 乾燥 k g 木材当たり 1. 3 k g のストック黒液  | 乾式粉碎ラジアータマツおよびより高濃度の黒液による試験で成功 | 成功 |
| 20140716 | 7.8% ホッグフューエル                           | 12% 水酸化ナトリウム                   | 乾式粉碎ホッグフューエルスラリーによる試験で成功       | 成功 |
| 20140724 | 8% ホッグフューエル                             | 乾燥 k g 木材当たり 1. 3 k g のストック黒液  | 乾式粉碎ホッグフューエルスラリーによる試験で成功       | 成功 |
| 20140731 | 6.4% ホッグフューエル、<br>1.44%木材、<br>0.16%スラッジ | 乾燥 k g 混合物当たり 1. 3 k g のストック黒液 | 乾式粉碎混合成分スラリーによる試験で成功           | 成功 |
| 20140814 | 6.4% ホッグフューエル、<br>1.44%木材、<br>0.16%スラッジ | 乾燥 k g 混合物当たり 1. 3 k g のストック黒液 | 乾式粉碎混合成分スラリーによる試験で成功           | 成功 |

## 【 0 2 9 4 】

## 化学分析

ーバイオ原油および供給原料の近似分析方法。

試料を秤量し、るつぼ中 9 0 0 °C で加熱、A S 2 4 3 4. 2 に従って揮発性物質および固定炭素を測定。揮発性物質および固定炭素は供給原料に対してのみ示される。

## 【 0 2 9 5 】

固体供給原料および油性生成物灰分収率は、H R L m e t h o d 1. 6 に従って実施される。試料は蓋なし坩堝中、重量変化が無くなるまで、8 1 5 °C で保持される。

## 【 0 2 9 6 】

近似分析の結果は、灰分、揮発性物質および固定炭素で、これらは、試料質量の乾燥量基準パーセンテージとして測定される。結果から、供給原料の「反応性」、および予測「固形物」の量の推定が可能となる。

## 【 0 2 9 7 】

## ー元素分析

元素分析は、H R L m e t h o d 1. 4 s a m p l e i n a C H N a n a l y s e r、により行われる。

元素分析は、試料の最も重要な元素ー炭素、水素、窒素、硫黄および酸素の分析である。酸素含量は、それが試料のエネルギー含量と逆相関するので、重要な指標である。C a t - H T R プロセスは、操作条件に従って、酸素を保持または除去するように稼働できる。バイオ原油の目標化学的比率または目的に応じて、残りの酸素を水素化により精製所段階で減らして、最高エネルギー密度を得てもよく；または酸素は、フェノールを含む酸素

化された化学供給原料として、バイオ原油内に保持される（樹脂および可塑剤ならびに医薬品の化学前駆物質用として）。水素および炭素は、バイオ原油のエネルギー含量に対する主要寄与元素である。硫黄は、C a t - H T R プラントの材料選択のために着目すべき対象であり、硫黄は、C a t - H T R プラントの資本コストに影響を与える1つの因子である。バイオ原油中の硫黄は、酸素や窒素と一緒に、精製所の水素化処理ユニット中でまたは専用水素化処理装置中で除去できる。硫黄は、H R L m e t h o d 1.14により、炉内に取り付けられたI C Pまたは硫黄アナライザーで測定される。油性生成物中の硫黄レベルは、U S E P A m e t h o d 5050により測定される。総発熱量は組成物の直接的な結果である。それは、試料の燃焼により利用できるエネルギーを表す。高レベルの塩素またはクロリドはプラント鋼材を腐食する可能性があるので、塩素が測定される。

10

#### 【0298】

灰分組成物は、一般供給原料および生成物品質評価のための、試料中に存在する無機成分の尺度である。黒液を含むリグノセルロース系材料は、無機化合物を含み、一部の不溶性の無機物は、バイオ原油生成物に持ち込まれると予測される。一部の灰成分が水素化処理で使われる触媒に悪影響を与える可能性があるので、例えば、水素化処理によりさらに精製する前に、灰分を除去する必要がある。蒸留はこれを行うのに最もよく使われる方法であり、C a t - H T R 由来のバイオ原油と、例えば、高速熱分解由来の熱分解バイオオイルとの間の重要な差異は、バイオ原油は蒸留することができるが、熱分解油はそれができないことである。これが、熱分解油が高酸素含量を有し、安定性が低いことの理由である。バイオ原油の灰分は、精製所の前端部の蒸留プロセスにより除去し得る。灰分は、乾燥量基準パーセンテージとして報告され、本明細書で報告される灰分組成は、無機物が酸化物型で存在することが仮定されている。この仮定は、灰分組成の合計が100%を超える場合があり、一部の他の無機物が考慮されない可能性があることを意味する。

20

#### 【0299】

##### ー溶媒抽出

溶媒抽出は、水相生成物の測定量に基づいて、ジエチルエーテルを使って、水相から回収可能油を溶解および分離することにより実施される。エーテル抽出は、エーテル抽出可能な化学薬品およびエーテル抽出残留物の両方の定量結果をもたらす。

#### 【0300】

エーテル抽出可能な化学薬品は、アルコール、ケトン、フェノールおよび短鎖炭化水素を含む、より軽質留分の油である。フェノールの多くは、香料およびエッセンス産業で使われる。溶媒抽出は、これらの有機成分を定量化する迅速な方法として使用される。これらの有機成分は、場合によっては商業プラントで回収可能であり、その場合には、全油収率に加算され、精密化学産業にとって興味のある追加の生成物流となる可能性がある。

30

#### 【0301】

抽出残留物には、供給原料、触媒および水溶性（エーテル不溶性）有機物由来の可溶性灰分を含む。後者の群には、グリコール酸および乳酸が含まれる。これらは、それぞれ、化粧品および生体高分子産業で使われる。触媒は再生可能であるが、しかし、安価であるため、触媒の再生と、生成ブラインの処理および廃棄との間の選択は、サイト特異的因子により影響を受ける。カリウムベース触媒を使うこともでき、その場合には、触媒残渣＋バイオマス由来の追加のカリウムは、肥料製品として応用されてよい。

40

#### 【0302】

##### ーエーテル抽出法

- ・100gの使用を秤量する。
- ・硫酸を使って、pHを約5に酸性化する。
- ・100～150mlのエーテルを加える。
- ・攪拌しないで震盪する。
- ・10分間沈降させ、密度による分離を待つ。
- ・水を底から抜き取る。

50

- ・ エーテルを蒸発フラスコ中に注ぎ込み、エーテル抽出物の収集前後に秤量する。
- ・ 同じ水に対し、毎回新しいエーテルを使ってエーテル抽出サイクルを3回行う。

**【0303】**

空气中、110℃で乾燥することにより水から残留物を取り出し、固形物を収集し、秤量する。

**【0304】**

木材由来のいくつかの水溶性化合物、例えば、低分子量アルコールおよびケトン、例えば、メタノール、エタノール、およびアセトンがあり、これらは前述の方法では評価されない。これらの化合物類は、ラジータマツが処理される場合、<sup>1</sup>H NMRおよびGC分析から、かなりの量でCaterHTR液中に存在することが知られている。ラジータマツに関する前に記載の調査由来の定量化に基づいて、供給原料中に存在する6%の有機材料のマスバランスに対する寄与は、本報告のマスバランスに含まれている。

10

**【0305】****－水分析**

上記の溶媒抽出による重量分析に加えて、水試料の一連の水質パラメータについてEnviroLab Servicesで分析した。

**【0306】**

実施例2：結果

【表 4 - 1】

表 4 : 供給原料分析結果

|                   |                                           | ラジャー<br>タマツ | エンゾマツ<br>マツ<br>モミ | ホッグフ<br>ューエル | 黒液    |
|-------------------|-------------------------------------------|-------------|-------------------|--------------|-------|
| 近似分析              | 水分<br>(重量%ar)                             | 5.7         | 43.8              | 60.0         | 53.9  |
|                   | 灰分<br>(重量%db)                             | 0.6         | 0.6               | 2.2          | 47.1  |
|                   | 揮発性物質<br>(重量%db)                          | 79.8        | 79.5              | 79.4         |       |
|                   | 固定炭素<br>(重量%db)                           | 19.7        | 19.9              | 23.5         |       |
| 元素分析              | GCV<br>(MJ/kg db)                         | 20.8        | 18.6              |              |       |
|                   | GCV<br>(MJ/kg daf)                        | 21.0        | 18.7              |              |       |
|                   | 炭素<br>(重量%db)                             | 52.3        | 52.1              | 52.9         | 37.5  |
|                   | 水素<br>(重量%db)                             | 6.2         | 6.3               | 6.0          | 1.7   |
|                   | 窒素<br>(重量%db)                             | 0.06        | 0.21              | 0.25         | <0.01 |
|                   | 硫黄<br>(重量%db)                             | 0.01        | 0.01              | 0.02         | 4.77  |
|                   | 酸素<br>(重量%db)                             | 40.8        | 40.8              | 38.7         | 3.2   |
|                   | 塩素 (%)                                    |             |                   |              | 0.21  |
|                   | H/C モル比                                   | 1.4         |                   |              | 0.04  |
|                   |                                           |             |                   |              |       |
| 灰成分 (灰分<br>中酸化物%) | SiO <sub>2</sub><br>(重量%db)               |             | 2.3               | 1.1          |       |
|                   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(重量%db) |             | 1.1               | 0.62         |       |
|                   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(重量%db) |             | 0.69              | 0.28         |       |

10

20

30

【表 4 - 2】

|  |                                           |      |      |    |
|--|-------------------------------------------|------|------|----|
|  | TiO <sub>2</sub><br>(重量%db)               | 0.04 | 0.02 | 10 |
|  | K <sub>2</sub> O<br>(重量%db)               | 16.3 | 7.6  |    |
|  | MgO<br>(重量%db)                            | 7.9  | 3.2  |    |
|  | Na <sub>2</sub> O<br>(重量%db)              | 0.42 | 0.3  |    |
|  | CaO<br>(重量%db)                            | 33.9 | 46.7 |    |
|  | SO <sub>3</sub><br>(重量%db)                | 1.2  | 1    |    |
|  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(重量%db)  | 2.2  | 2.5  |    |
|  | Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub><br>(重量%db) | 2.3  | 1.5  |    |
|  | SrO<br>(重量%db)                            | 0.12 | 0.24 |    |
|  | BaO<br>(重量%db)                            | 0.3  | 0.6  |    |
|  | ZnO<br>(重量%db)                            | 0.28 | 0.42 |    |
|  | CuO<br>(重量%db)                            | 0.2  | 0.06 |    |
|  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(重量%db) | 0.04 | 0    |    |
|  | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub><br>(重量%db) | 0    | 0    |    |
|  | NiO<br>(重量%db)                            | 0.02 | 0    |    |
|  | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(重量%db)  | 0    | 0    |    |
|  |                                           |      |      | 20 |
|  |                                           |      |      | 30 |

## 【0307】

## 供給原料の比較

ラジアータマツ木粉をバイオマスC a t - H T R用の基準供給原料として使用した。S P F木材チップは、近似分析および元素分析の観点から、予想通りラジアータマツに極めて類似している。ホッグフューエルは、前述の供給原料のいずれより高い灰分を有し、これはより高レベルの樹皮、針葉およびその他の混入物に起因すると思われる。灰分は、カルシウムが支配的であり、大抵の条件下で塩基性であり、C a t - H T Rで触媒作用を有する可能性がある。スラッジは、高灰分で、灰分はカルシウムが支配的であり、この場合にも、C a t - H T Rで触媒作用を有する可能性がある。表3に記載の前2回の実験で使用された配合供給原料は、大部分が供給原料からなるホッグフューエルおよび黒液残留物が支配的であると予測できる。

## 【0308】

水酸化ナトリウムを触媒として用いた実験と、黒液を触媒として用いた実験との1つのわずかであるが、有意になる可能性のある差異は、その触媒がプロセス中に添加される時点である。S P Pでは、水酸化ナトリウム触媒は通常、供給原料スラリーの予備加熱および反応温度まで加熱するためのスラリーの蒸気との混合が起こった後に、高圧で注入される。対照的に、黒液試験は、大気圧スラリー混合タンク中で、黒液をスラリー内へ予混合する。スラリーおよび黒液混合物は、主スラリー高圧ポンプ、予備ヒーターを通り、蒸気注入位置へと通過する。そこで、反応器中に入るための最終温度を取得する。異なる処理

手法の結果は、C a t－H T Rプロセス中で、黒液含有スラリーが、さらに後の時点で触媒が添加される場合より早期に反応を開始することが予測できるということである。

【0309】

試験結果

表5および6は、マスバランスデータおよび非凝縮性ガス組成物の概要を示す。

【0310】

マスバランス計算は、一定の定常状態運転期間の間にC a t－H T R反応器に入る供給原料の質量の79～107%が、捕捉されたタンクから収集された生成物（T4として知られる）中で、または排気されたガス流中で特定されているという程度までで終了される。例外は、24／07／14（ホッグフェューエル＋黒液）の実験で、これは非常に不十分な状態で終了した。通常、ラジータマツ木粉実験では、我々は、マスバランスが85～100%近傍で終了することを予測している。複雑な全ての成分を定量化することはできないという理由から、マスバランスは近似に過ぎず、多くの単純化と近似計算に基づくことに留意されたい。

【0311】

供給原料に伴うマスバランスの終了の程度の大きい変動は、おそらく、黒液の無機成分の大きな複雑さおよび水相組成物において生ずる不確実性に最も関係しているのであろう。

【表 5 - 1】

表 5 : 実験液体マスバランスの概要

| 実験 I D         | 20140521                            | 20140523                                | 20140716              | 20140724                                | 20140731                                    | 20140814                                    |
|----------------|-------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 供給原料           | 8% Lic<br>ellaラ<br>ジアータマ<br>ツ       | 8% Lic<br>ellaラ<br>ジアータマ<br>ツ           | 7.8% ホッ<br>グフューエ<br>ル | 8% ホッグ<br>フューエル                         | 6.4% ホッグフ<br>ューエル、<br>1.44%木材、<br>0.16%スラッジ | 6.4% ホッグフ<br>ューエル、<br>1.44%木材、<br>0.16%スラッジ |
| 液体触媒           | 乾燥 k g 木<br>材当たり 1<br>k g の希釈<br>黒液 | 乾燥 k g 木<br>材当たり 1<br>. 3 k g の<br>希釈黒液 | 12% 水酸<br>化ナトリウ<br>ム  | 乾燥 k g 木<br>材当たり 1<br>. 3 k g の<br>希釈黒液 | 乾燥 k g 木材<br>混合物当たり<br>1. 3 k g の<br>希釈黒液   | 乾燥 k g 木材<br>混合物当たり<br>1. 3 k g の<br>希釈黒液   |
| T4 注入時間<br>(分) | 67                                  | 71                                      | 68                    | 92                                      | 83                                          | 61                                          |

|                     |       |        |       |       |       |       |
|---------------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| 供給原料中の固<br>形物 %     | 9.96% | 10.49% | 7.8%  | 10.5% | 9.9%  | 9.7%  |
| 反応器中の固形<br>物 %      | 4.0%  | 4.2%   | 2.9%  | 4.3%  | 4.0%  | 3.5%  |
| 供給原料中の固<br>形物 (kg)  | 4.1   | 4.5    | 2.8   | 6.2   | 5.0   | 3.0   |
| 回収固体生成物<br>(wet kg) | 1.085 | 1.118  | 0.763 | 1.258 | 1.134 | 0.521 |
| 油中含水量 (%)           | 12.4% | 18.5%  | 14.7% | 16.7% | 12.9% | 20.1% |
| 回収バイオ原油<br>(dry kg) | 0.951 | 0.912  | 0.651 | 1.048 | 0.988 | 0.416 |
| バイオ原油収率<br>(dry)    | 23.0% | 20.4%  | 23.3% | 17.0% | 19.6% | 13.7% |

|                      |       |       |       |       |       |       |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| NCG ガス測定<br>(m3/hr)  | 0.43  | 0.43  | 0.34  | 0.43  | 0.47  | 0.42  |
| NCG 密度<br>(kg/m3)    | 1.59  | 1.55  | 1.23  | 1.60  | 1.60  | 1.52  |
| NCG (kg/hr)          | 0.830 | 0.809 | 0.515 | 0.835 | 0.914 | 0.784 |
| 供給原料中固形<br>物 (kg/hr) | 3.709 | 3.767 | 2.434 | 4.018 | 3.635 | 2.990 |
| NCG 収率               | 22.4% | 21.5% | 21.2% | 20.8% | 25.1% | 26.2% |

|                           |       |       |        |        |        |        |
|---------------------------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| T4・NCG に対する合計供給原料<br>(kg) | 103.7 | 104.4 | 93.6   | 141.5  | 124.4  | 85.5   |
| 液中エーテル抽出物 (%)             | 0.48% | 0.56% | 0.394% | 0.402% | 1.440% | 0.574% |
| 液中エーテル抽出物 (kg)            | 0.49  | 0.59  | 0.37   | 0.57   | 1.79   | 0.49   |
| エーテル抽出物収率                 | 11.9% | 13.2% | 13.2%  | 9.2%   | 35.6%  | 16.1%  |
| 液中固体残留物 (%)               | 0.64% | 1.05% | 1.40%  | 0.81%  | 0.88%  | 0.66%  |
| 液中固体残留物 (kg)              | 0.66  | 1.09  | 1.31   | 1.15   | 1.10   | 0.56   |
| 触媒由来固体残留物 (kg)            | 0     | 0     | 0.34   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| 液中固体残留物収率                 | 16.0% | 24.5% | 34.9%  | 18.7%  | 21.8%  | 18.4%  |

【表 5 - 2】

|                         |        |        |        |        |         |        |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|
| 供給原料中黒液固形物 %            | 25.6%  | 30.9%  | 0.0%   | 31.0%  | 30.9%   | 30.9%  |
| 供給原料中無機材料 %             | 12.1%  | 14.5%  | 0.0%   | 14.6%  | 15.9%   | 15.9%  |
| 供給原料中有機材料 (kg)          | 3.64   | 3.81   | 2.79   | 5.26   | 4.23    | 4.23   |
| メタノール、エタノール&アセトン収率 (kg) | 0.22   | 0.23   | 0.17   | 0.32   | 0.25    | 0.25   |
| メタノール、エタノール&アセトン収率 (%)  | 5.28%  | 5.13%  | 6.00%  | 5.13%  | 5.04%   | 5.04%  |
| 収率まとめ                   |        |        |        |        |         |        |
| 固体油収率 (dry)             | 23.0%  | 20.4%  | 23.3%  | 17.0%  | 19.6%   | 13.7%  |
| NCG 収率                  | 22.4%  | 21.5%  | 21.2%  | 20.8%  | 25.1%   | 26.2%  |
| エーテル抽出物収率               | 11.9%  | 13.2%  | 13.2%  | 9.2%   | 35.6%   | 16.1%  |
| 液中固体残留物収率               | 16.0%  | 24.5%  | 34.9%  | 18.7%  | 21.8%   | 18.4%  |
| メタノール、エタノール&アセトン収率 (%)  | 5.3%   | 5.1%   | 6.0%   | 5.1%   | 5.0%    | 5.0%   |
| 合計                      | 78.54% | 84.76% | 98.58% | 70.87% | 107.24% | 79.54% |
| クーラー入口温度                | 335    | 335    | 315    | 315    | 310     | 335    |
| 推定混合 (反応器入口) 温度         | 355    | 355    | 335    | 335    | 330     | 355    |
| 液体 pH                   | 5.59   | 7.17   | 8.18   | 7.15   | 7.09    | 7.07   |

【表 6】

表 6 : C a t - H T R 試験非凝縮性ガスの概要

|               | 実験 ID    | メタン   | 一酸化炭素 | 水素     | エチレン  | エタン   | プロピレン | プロパン  | 二酸化炭素  | H <sub>2</sub> S (ppm) | HHV (MJ/kg) | NCG 収率 |
|---------------|----------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|------------------------|-------------|--------|
| R マツ+I-1 黒液   | 20140521 | 4.51% | 0.11% | 10.11% | 0.43% | 0.69% | 1.84% | 0.37% | 81.68% | 2537                   | 3.50        | 22.37% |
| R マツ+I-1.3 黒液 | 20140523 | 5.34% | 0.05% | 12.00% | 0.37% | 0.83% | 1.60% | 0.38% | 79.21% | 2173                   | 3.84        | 21.48% |
| ホッグフューエル+触媒   | 20140716 | 3.69% | 0.01% | 31.24% | 0.36% | 0.58% | 1.04% | 0.38% | 62.71% | <150                   | 5.61        | 21.16% |
| ホッグフューエル+BL   | 20140724 | 5.00% | 0.05% | 9.56%  | 0.29% | 0.71% | 1.59% | 0.38% | 82.23% | 1779                   | 3.40        | 20.79% |
| 全混合           | 20140731 | 4.79% | 0.04% | 9.74%  | 0.28% | 0.77% | 1.46% | 0.41% | 82.32% | 1749                   | 3.33        | 25.15% |
| 全混合より高温       | 20140814 | 5.12% | 0.04% | 13.75% | 0.36% | 0.86% | 1.36% | 0.38% | 77.93% | 2582                   | 3.88        | 26.24% |

## 【0312】

バイオ原油収率

小パイロットプラントにおけるラジアータマツ木粉供給原料からの典型的なバイオ原油収率は、乾燥木材供給原料ベースで、20代の中間ないしそれより低いレベルの%値である。これらの収率は、L i c e l l a のより大きなパイロットプラントで得られる収率（通常、30%代の中位くらいの値またはそれ以上である）より低い。

## 【0313】

この差異の主な理由は、S P P で圧送できる、より低い最大スラリー濃度、およびスラリーを反応温度にまで加熱するために使用される蒸気量にあり、この蒸気量は、L P P の場合 S P P より遥かに大きい。一般に、C a t - H T R 反応器中のより高濃度のバイオマス（およびより希薄水）は、水相に溶解する有機材料の比率を犠牲にすることにより、バイオ原油のより高収率化に有利になる。

## 【0314】

見かけ上は、約 1 / 3 の供給原料バイオマスのバイオ原油への変換は、極めて低収率のようであるが、しかし、そのステップでは、酸素の除去によりかなりのエネルギーの濃縮が起こっている。ヘミセルロースおよびセルロースを含む糖ポリマーの質量の半分超が酸素である。酸素は、主として二酸化炭素ガスとして除去されるが、水相に溶解する酢酸ナトリウムなどの少量のカルボン酸の塩としても除去される。C a t - H T R 中の木質バイオマスの末路に関する経験則では、その質量の 1 / 3 がバイオ原油に、1 / 3 がガス、主に C O<sub>2</sub> に、および 1 / 3 が水溶性化学薬品に変換される。供給原料からのバイオ原油収率は通常、S P P による予測と一致するが、1 4 / 0 8 / 1 4 の実験は例外で、回収バイオ原油の量は少ない。この理由は不明であるが、おそらく、一部のバイオ原油が装置中にトラップされ、回収されないのであろう。

10

### 【0315】

#### ガス収率および組成

一般に、非凝縮性ガス（N C G）収率は、全ての実験で、ラジータマツ木粉の、1 2 % の触媒添加、2 4 0 バールの圧力および 3 4 0 °C の温度下での典型値（3 0 %）よりわずかに低い。ラジータマツ＋黒液実験の場合には、この理由は、ラジータマツ木粉に比べて、黒液由来の触媒のわずかに低いガス化作用およびセルロースの低い比率（黒液は有機構成成分として、主にリグニンおよびヘミセルロースを含む）に起因すると思われる。ホッグフューエルが多い実験の場合には、より低い N C G の生成はまた、選択したより低い反応温度に関連すると思われる。水酸化ナトリウム触媒実験と、黒液触媒実験とのガス組成の主な差異は、後者の系で、水素の生成が少なく、硫化水素の生成が多いという点である。ラジータマツ供給原料を使った場合の水酸化ナトリウム触媒系の H<sub>2</sub>S 生成は、ほぼ無視できる。ガス中の H<sub>2</sub>S の比率は、表 5 と 6 の最初の 2 つの記載からわかるように、黒液濃度の単純な関数ではない。これはおそらく水性相の p H の関数であろう。L i c e l l a による典型的な木材＋水酸化ナトリウム触媒生成物は、非凝縮性ガス生成物中の約 2 0 体積% の H<sub>2</sub> を生成する。ホッグフューエル＋水酸化ナトリウム実験は、より大きな比率の H<sub>2</sub> を生成したが、これはおそらく、ガス化時にホッグフューエル中の灰成分が触媒活性を有することを示しているのであろう。

20

### 【0316】

#### 水相成分

水溶性成分は、特に、黒液を使った実験の場合に、最大の不確実性を有する。ラジータマツ＋水酸化ナトリウム触媒の場合では、主要な水溶性成分は酢酸塩、炭酸水素塩、フェノール、ケトン、カテコール、エタノールおよびメタノール、ならびにフミン物質（褐色水溶性化合物、ジエチルエーテルに不溶）である。触媒として黒液を使う場合は、水溶性化学薬品は、さらに複雑になるであろう。

30

### 【0317】

バイオ原油生成物の元素分析および近似分析を以下で表にし、全ての成功した C a t - H T R 試験の直接比較を示す。個々の実験は、表 7 に示す。

【表 7 - 1】

表 7 : バイオ原油生成物実験の概要

| 説明           |                                           | ラジアータ<br>マツBL<br>20140521 | ラジアータ<br>マツ BL<br>20140523 | ホッグフュ<br>ーエル+触<br>媒<br>20140716 | ホッグフュ<br>ーエル+BL<br>20140724 | 混合供給原<br>料+BL<br>20140731 | 混合供給原<br>料+BL<br>20140814 | 典型ラジ<br>アータマ<br>ツ |
|--------------|-------------------------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------|
| 近似分析         | 水分<br>(重量%ar)                             | 8                         | 1.6                        |                                 | 6                           | 7.5                       | 4                         |                   |
|              | 灰分<br>(重量%db)                             | 0.5                       | 0.4                        | 6.6                             | 2.8                         | 2.6                       | 2.0                       |                   |
|              | 揮発性物質<br>(重量%db)                          |                           |                            |                                 |                             |                           |                           | 0.79              |
|              | 固定炭素<br>(重量%db)                           |                           |                            |                                 |                             |                           |                           |                   |
| 元素分析         | GCV<br>(MJ/kg db)                         | 34.8                      | 34.2                       | 33.9                            | 32.6                        | 33.0                      | 33.0                      |                   |
|              | GCV<br>(MJ/kg daf)                        | 34.97                     | 34.34                      | 36.29                           | 33.50                       | 33.89                     | 33.66                     | 33.50             |
|              | 炭素<br>(重量%db)                             | 73.4                      | 80.3                       | 76.7                            | 75.1                        | 79.2                      | 77.6                      | 33.8              |
|              | 水素<br>(重量%db)                             | 6.5                       | 7.2                        | 7.2                             | 6.6                         | 6.4                       | 6.9                       |                   |
|              | 窒素<br>(重量%db)                             | 0.1                       | 0.2                        | 0.3                             | 0.3                         | 0.4                       | 0.3                       |                   |
|              | 硫黄<br>(重量%db)                             | 0.6                       | 0.7                        | 0.1                             | 1.1                         | 0.6                       | 0.6                       |                   |
|              | 酸素<br>(重量%db)                             | 18.9                      | 13.0                       | 9.6                             | 12.7                        | 10.2                      | 12.4                      |                   |
|              | 塩素<br>(%)                                 |                           |                            |                                 |                             |                           |                           |                   |
|              | H/C モル比                                   |                           |                            |                                 |                             |                           |                           |                   |
|              |                                           |                           |                            |                                 |                             |                           |                           |                   |
| 灰成分 (灰中酸化物%) | SiO <sub>2</sub><br>(重量%db)               | 3.6                       | 5.4                        | 0.8                             | 3                           | 3.3                       | 3.3                       |                   |
|              | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(重量%db) | 4.4                       | 3.9                        | 1.7                             | 3.7                         | 4.9                       | 5                         |                   |
|              | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(重量%db) | 5.6                       | 2.5                        | 1.4                             | 9.9                         | 6.6                       | 5.1                       |                   |
|              | TiO <sub>2</sub><br>(重量%db)               | 0.08                      | 0.07                       | 0.05                            | 0.13                        | 0.15                      | 0.21                      |                   |
|              | K <sub>2</sub> O<br>(重量%db)               | 1.4                       | 3.7                        | 0.34                            | 0.44                        | 0.72                      | 0.81                      |                   |
|              | MgO<br>(重量%db)                            | 1.7                       | 2                          | 3.7                             | 3.7                         | 4.8                       | 4.8                       |                   |
|              | Na <sub>2</sub> O<br>(重量%db)              | 13.1                      | 27.9                       | 7.2                             | 3.6                         | 5.5                       | 6.7                       |                   |
|              | CaO<br>(重量%db)                            | 3.2                       | 3.7                        | 46.6                            | 36.2                        | 42.1                      | 42.4                      |                   |

【表 7 - 2】

|                                            |       |       |      |      |      |      |
|--------------------------------------------|-------|-------|------|------|------|------|
| SO <sub>3</sub><br>(重量%db)                 | 19.1  | 38    | 1.1  | 24.3 | 20.6 | 19.9 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(重量%db)   | 0.6   | 0.51  | 2.5  | 3.6  | 3.5  | 3.5  |
| Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub><br>(重量%db)  | 0.24  | 0.32  | 1.17 | 1.39 | 0.3  | 0.3  |
| SrO<br>(重量%db)                             | <0.01 | <0.01 | 0.17 | 0.17 | 0.6  | 0.5  |
| BaO<br>(重量%db)                             | 0.04  | 0.04  | 0.4  | 0.5  | <0.1 | 0.1  |
| ZnO<br>(重量%db)                             | 0.2   | 0.16  | 0.31 | 0.56 | <0.1 | <0.1 |
| CuO<br>(重量%db)                             | 0.36  | 0.32  | 0.11 | 0.17 | 0.2  | 0.2  |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(重量%db)  | 0.16  | 0.07  | 0.02 | 0.02 | 1.7  | 2.3  |
| Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (重量<br>%db) | 0     | 0     | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| NiO(重量<br>%db)                             | 0.04  | 0.05  | 0.02 | 0.02 | <0.1 | <0.1 |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(重量%db)   | 0.52  | 0.09  | 0    | 0    | 0.5  | 0.6  |

10

20

## 【0 3 1 8】

黒液 2 0 1 4 0 5 2 1 含有ラジアータマツ木粉

ー操作条件（黒液含有木粉 2 0 1 4 0 5 2 1）

下表 8 は、ラジアータマツ木粉のマスバランス実験の操作条件を示す。この実験では、次のセクションで提供されるバイオ原油、合成ガスおよび水の試料を作製した。

【表 8】

30

表 8 : C a t - H T R 操作条件、ラジアータ木粉 2 0 1 4 0 5 2 1

|         |             |
|---------|-------------|
| 反応器温度   | 355℃        |
| 反応器圧力   | 220～249 バール |
| 反応器滞留時間 | 25 分        |

## 【0 3 1 9】

ーマスバランス（黒液含有木粉 2 0 1 4 0 5 2 1）

40

生成物マスバランス試験の概要を下表 9 に示す。4. 1 k g のストック黒液をこの供給原料スラリーで使用した（1 : 1 質量 d b 比）。

## 【表 9】

表 9 : 木粉黒液マスバランス 20140521

|             |                          |
|-------------|--------------------------|
| 日付          | 20140521                 |
| 供給原料        | 8% Licella ラジアータマツ       |
| 液体触媒        | 乾燥 kg 木材当たり 1 kg のストック黒液 |
| T4 注入時間 (分) | 67                       |

|                  |       |
|------------------|-------|
| 供給原料中の固形物%       | 9.96% |
| 反応器中の固形物%        | 4.0%  |
| 供給原料中の固形物 (kg)   | 4.1   |
| 回収生成物 (wet kg)   | 1.085 |
| 油中含水量 (%)        | 12.4% |
| 回収バイオ原油 (dry kg) | 0.951 |
| バイオ原油収率 (dry)    | 23.0% |

|                                |       |
|--------------------------------|-------|
| 測定 NCG ガス (m <sup>3</sup> /hr) | 0.43  |
| NCG 密度 (kg/m <sup>3</sup> )    | 1.59  |
| NCG (kg/hr)                    | 0.330 |
| 供給原料中固形物 (kg/hr)               | 3.709 |
| NCG 収率                         | 22.4% |

|                        |       |
|------------------------|-------|
| T4・NCG に対する合計供給原料 (kg) | 103.7 |
| 液中エーテル抽出物 (%)          | 0.48% |
| 液中エーテル抽出物 (kg)         | 0.49  |
| エーテル抽出物収率              | 11.9% |
| 液中固体残留物 (%)            | 0.64% |
| 液中固体残留物 (kg)           | 0.66  |
| 触媒由来固体残留物 (kg)         | 0     |
| 液中固体残留物収率              | 16.0% |

|                         |       |
|-------------------------|-------|
| 供給原料中黒液固形物 %            | 25.6% |
| 供給原料中無機材料 %             | 12.1% |
| 供給原料中有機材料 (kg)          | 3.64  |
| メタノール、エタノール&アセトン収率 (kg) | 0.22  |
| メタノール、エタノール&アセトン収率 (%)  | 5.28% |

|                        |        |
|------------------------|--------|
| 収率まとめ                  |        |
| バイオ原油収率 (dry)          | 23.0%  |
| NCG 収率                 | 22.4%  |
| エーテル抽出物収率              | 11.9%  |
| 液中固体残留物収率              | 16.0%  |
| メタノール、エタノール&アセトン収率 (%) | 5.3%   |
| 合計                     | 78.54% |

|                 |     |
|-----------------|-----|
| クーラー入口温度        | 335 |
| 推定混合 (反応器入口) 温度 | 355 |

注：全てのマスバランスデータは、乾燥量基準供給原料質量を基準にしている。

## 【0320】

ーガス分析 (黒液含有木粉 20140521)

## 【表 1 0】

表 1 0 : ラジアータ木粉 2 0 1 4 0 5 2 1 由来非凝縮性ガス分析

| メタン  | CO    | 水素     | エチレン  | エタン   | プロピレン | プロパン  | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> S |
|------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-----------------|------------------|
| 4.51 | 0.11% | 10.11% | 0.43% | 0.43% | 1.84% | 0.37% | 81.7%           | 0.25%            |

## 【 0 3 2 1】

ー 木材チップ 2 0 1 4 0 5 2 1 のバイオ原油分析

【表 1 1】

表 1 1 : バイオ原油の分析 (黒液含有木粉 2 0 1 4 0 5 2 1)

| 説明   |                  | マツ BL<br>20140521 |
|------|------------------|-------------------|
| 近似分析 | 水分<br>(重量%ar)    | 8                 |
|      | 灰分<br>(重量%db)    | 0.5               |
|      | 揮発性物質<br>(重量%db) |                   |
|      | 固定炭素<br>(重量%db)  |                   |
| 元素分析 | GCV<br>(MJ/kg)   | 34.8              |
|      | 炭素<br>(重量%db)    | 73.4              |
|      | 水素<br>(重量%db)    | 6.5               |
|      | 窒素<br>(重量%db)    | 0.11              |
|      | 硫黄<br>(重量%db)    | 0.56              |
|      | 酸素<br>(重量%db)    |                   |
|      | 塩素<br>(%)        |                   |
|      | H/C モル比          |                   |

|               |                                           |       |
|---------------|-------------------------------------------|-------|
| 灰成分 (灰分中酸化物%) | SiO <sub>2</sub><br>(重量%db)               | 3.6   |
|               | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(重量%db) | 4.4   |
|               | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(重量%db) | 5.6   |
|               | TiO <sub>2</sub><br>(重量%db)               | 0.08  |
|               | K <sub>2</sub> O<br>(重量%db)               | 1.4   |
|               | MgO<br>(重量%db)                            | 1.7   |
|               | Na <sub>2</sub> O<br>(重量%db)              | 13.1  |
|               | CaO<br>(重量%db)                            | 3.2   |
|               | SO <sub>3</sub><br>(重量%db)                | 19.1  |
|               | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(重量%db)  | 0.6   |
|               | Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub><br>(重量%db) | 0.24  |
|               | SrO<br>(重量%db)                            | <0.01 |
|               | BaO<br>(重量%db)                            | 0.04  |
|               | ZnO<br>(重量%db)                            | 0.2   |
|               | CuO<br>(重量%db)                            | 0.36  |
|               | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(重量%db) | 0.16  |
|               | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub><br>(重量%db) | 0     |
|               | NiO<br>(重量%db)                            | 0.04  |
|               | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(重量%db)  | 0.52  |

バイオ原油は、35 MJ/kg の総発熱量を有する。

## 【0322】

ーバイオ原油の溶媒抽出

木材チッププロセス水からの溶媒ジエチルエーテルを用いた油の抽出により、供給原料の画分として11.9% (乾燥量基準) の抽出物を得た。回収可能合計油 (バイオ原油+エーテル抽出物) は、供給原料質量の34.9%であった。

## 【0323】

黒液含有ラジアータマツ木粉 2 0 1 4 0 5 2 3

ー操作条件（黒液含有木粉 2 0 1 4 0 5 2 3）

下表 1 2 は、黒液含有木粉を使ったマスバランス実験の操作条件を示す。

【表 1 2】

表 1 2：黒液含有ラジアータマツ木粉の操作条件 2 0 1 4 0 5 2 3

|         |             |
|---------|-------------|
| 反応器温度   | 355℃        |
| 反応器圧力   | 224～241 パール |
| 反応器滞留時間 | 25 分        |

10

【0 3 2 4】

マスバランス（黒液含有木粉 2 0 1 4 0 5 2 3）

この試験は、1 5 0 Lのスラリーに対する 7. 7 5 k g のストック黒液の比率で黒液を使用して実施した。スラリーは、8 % d b ラジアータマツ木粉を含んでいた。木材に対するストック黒液の比率は、1 : 1. 3 d b である。

【表 1 3】

表 1 3 : マスバランス (黒液含有木粉 2 0 1 4 0 5 2 3)

|             |                                |
|-------------|--------------------------------|
| 日付          | 20140523                       |
| 供給原料        | 8% L i c e l l a ラジアータマツ       |
| 液体触媒        | 乾燥 k g 木材当たり 1 . 3 k g のストック黒液 |
| T4 注入時間 (分) | 71                             |

|                  |        |
|------------------|--------|
| 供給原料中の固形物 %      | 10.49% |
| 反応器中の固形物 %       | 4.2%   |
| 供給原料中の固形物 (kg)   | 4.5    |
| 回収固体生成物 (wet kg) | 1.118  |
| 油中含水量 (%)        | 18.5%  |
| 回収バイオ原油 (dry kg) | 0.912  |
| バイオ原油収率 (dry)    | 20.4%  |

|                  |       |
|------------------|-------|
| NCG ガス測定 (m3/hr) | 0.43  |
| NCG 密度 (kg/m3)   | 1.55  |
| NCG (kg/hr)      | 0.809 |
| 供給原料中固形物 (kg/hr) | 3.767 |
| NCG 収率           | 21.5% |

|                          |       |
|--------------------------|-------|
| T4 - NCG に対する合計供給原料 (kg) | 104.4 |
| 液中エーテル抽出物 (%)            | 0.56% |
| 液中エーテル抽出物 (kg)           | 0.59  |
| エーテル抽出物収率                | 13.2% |
| 液中固体残留物 (%)              | 1.05% |
| 液中固体残留物 (kg)             | 1.09  |
| 触媒由来固体残留物 (kg)           | 0     |
| 液中固体残留物収率                | 24.5% |

|                         |       |
|-------------------------|-------|
| 供給原料中黒液固形物 %            | 30.9% |
| 供給原料中無機材料 %             | 14.5% |
| 供給原料中有機材料 (kg)          | 3.81  |
| メタノール、エタノール&アセトン収率 (kg) | 0.23  |
| メタノール、エタノール&アセトン収率 (%)  | 5.13% |

|                        |        |
|------------------------|--------|
| 収率まとめ                  |        |
| バイオ原油収率 (dry)          | 20.4%  |
| NCG 収率                 | 21.5%  |
| エーテル抽出物収率              | 13%    |
| 液中固体残留物収率              | 25%    |
| メタノール、エタノール&アセトン収率 (%) | 5%     |
| 合計                     | 84.76% |

|                 |     |
|-----------------|-----|
| クーラー入口温度        | 335 |
| 推定混合 (反応器入口) 温度 | 355 |

【 0 3 2 5】

ガス分析 (黒液含有木粉 2 0 1 4 0 5 2 3)

## 【表 1 4】

表 1 4 : 黒液含有ラジアータマツ木粉 2 0 1 4 0 5 2 3 の非凝縮性ガス分析

| メタン   | CO    | 水素     | エチレン  | エタン   | プロピレン | プロパン  | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> S |
|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-----------------|------------------|
| 5.34% | 0.05% | 12.00% | 0.37% | 0.83% | 1.60% | 0.38% | 79.2%           | 0.22%            |

## 【 0 3 2 6 】

バイオ原油分析（黒液含有木粉 2 0 1 4 0 5 2 3）

【表 15】

表 15 : バイオ原油の分析

| 説明   |                  | マツ BL<br>20140523 |
|------|------------------|-------------------|
| 近似分析 | 水分(重量%ar)        | 1.6               |
|      | 灰分<br>(重量%db)    | 0.4               |
|      | 揮発性物質<br>(重量%db) |                   |
|      | 固定炭素<br>(重量%db)  |                   |
| 元素分析 | GCV<br>(MJ/kg)   | 34.2              |
|      | 炭素<br>(重量%db)    | 80.3              |
|      | 水素<br>(重量%db)    | 7.2               |
|      | 窒素<br>(重量%db)    | 0.18              |
|      | 硫黄<br>(重量%db)    | 0.68              |
|      | 酸素<br>(重量%db)    | 13.0              |
|      | 塩素<br>(%)        |                   |
|      | H/C モル比          |                   |

|               |                                           |       |
|---------------|-------------------------------------------|-------|
| 灰成分 (灰分中酸化物%) | SiO <sub>2</sub><br>(重量%db)               | 5.4   |
|               | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(重量%db) | 3.9   |
|               | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(重量%db) | 2.5   |
|               | TiO <sub>2</sub><br>(重量%db)               | 0.07  |
|               | K <sub>2</sub> O<br>(重量%db)               | 3.7   |
|               | MgO<br>(重量%db)                            | 2     |
|               | Na <sub>2</sub> O<br>(重量%db)              | 27.9  |
|               | CaO<br>(重量%db)                            | 3.7   |
|               | SO <sub>3</sub><br>(重量%db)                | 38    |
|               | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(重量%db)  | 0.51  |
|               | Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub><br>(重量%db) | 0.32  |
|               | SrO<br>(重量%db)                            | <0.01 |
|               | BaO<br>(重量%db)                            | 0.04  |
|               | ZnO<br>(重量%db)                            | 0.16  |
|               | CuO<br>(重量%db)                            | 0.32  |
|               | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(重量%db) | 0.07  |
|               | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub><br>(重量%db) | 0     |
|               | NiO<br>(重量%db)                            | 0.05  |
|               | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(重量%db)  | 0.09  |

## 【0327】

Cat-HTR処理温度(355℃~335℃)は、この場合も正常なバイオマス処理温度範囲内にあった。バイオ原油の灰分は約0.4%であった。バイオ原油は、34.3 MJ/kgの総発熱量を有する。

## 【0328】

ーバイオ原油(黒液含有木粉20140523)の溶媒抽出

木材チッププロセス水からの溶媒ジエチルエーテルによる油の抽出により、供給原料の

10

20

30

40

50

画分として13.2%（乾燥量基準）の抽出物を得た。回収可能合計油（バイオ原油＋エーテル抽出物）は、供給原料質量の33.6%であった。

【0329】

水酸化ナトリウム含有ホッグフューエル20140716

ー操作条件（水酸化ナトリウム含有ホッグフューエル20140716）

下表16は、2014年7月16日に実施したCanforホッグフューエルおよび水酸化ナトリウムに対するマスバランス実験の操作条件を示す。この実験では、次のセクションで提供されるバイオ原油、合成ガスおよび水の試料を作製した。

【表16】

表16：操作条件（水酸化ナトリウム含有ホッグフューエル20140716）

|         |          |
|---------|----------|
| 反応器温度   | 335～315℃ |
| 反応器圧力   | 227 バール  |
| 反応器滞留時間 | 25 分     |

10

【0330】

ーマスバランス（水酸化ナトリウム含有ホッグフューエル20140716）

この試験は、供給原料に対する11.2重量%dbの比率（目標比率は12%であり、触媒注入VSDは100%、ポンプストロークは、実験中調節可能ではなかった）の水酸化ナトリウムを使って実施した。スラリーは、7.8%dbのホッグフューエルを含んでいた。

20

【表 1 7】

表 1 7 : マスバランス (水酸化ナトリウム含有ホッグフューエル 2 0 1 4 0 7 1 6)

|             |               |
|-------------|---------------|
| 日付          | 20140716      |
| 供給原料        | 7.8% ホッグフューエル |
| 液体触媒        | 12% 水酸化ナトリウム  |
| T4 注入時間 (分) | 68            |

|                  |       |
|------------------|-------|
| 供給原料中の固形物%       | 7.8%  |
| 反応器中の固形物%        | 2.9%  |
| 供給原料中の固形物 (kg)   | 2.8   |
| 回収固体生成物 (wet kg) | 0.763 |
| 油中含水量 (%)        | 14.7% |
| 回収バイオ原油 (dry kg) | 0.651 |
| バイオ原油収率 (dry)    | 23.3% |

|                  |       |
|------------------|-------|
| NCG ガス測定 (m3/hr) | 0.34  |
| NCG 密度 (kg/m3)   | 1.23  |
| NCG (kg/hr)      | 0.515 |
| 供給原料中固形物 (kg/hr) | 2.434 |
| NCG 収率           | 21.2% |

|                        |        |
|------------------------|--------|
| T4・NCG に対する合計供給原料 (kg) | 93.6   |
| 液中エーテル抽出物 (%)          | 0.394% |
| 液中エーテル抽出物 (kg)         | 0.37   |
| エーテル抽出物収率              | 13.2%  |
| 液中固体残留物 (%)            | 1.40%  |
| 液中固体残留物 (kg)           | 1.31   |
| 触媒由来固体残留物 (kg)         | 0.34   |
| 液中固体残留物収率              | 34.9%  |

|                         |       |
|-------------------------|-------|
| 供給原料中黒液固形物 %            | 0.0%  |
| 供給原料中無機材料 %             | 0.0%  |
| 供給原料中有機材料 (kg)          | 2.79  |
| メタノール、エタノール&アセトン収率 (kg) | 16.8% |
| メタノール、エタノール&アセトン収率 (%)  | 6.00% |

|                        |        |
|------------------------|--------|
| 収率まとめ                  |        |
| バイオ原油収率 (dry)          | 23.3%  |
| NCG 収率                 | 21.2%  |
| エーテル抽出物収率              | 13.2%  |
| 液中固体残留物収率              | 34.9%  |
| メタノール、エタノール&アセトン収率 (%) | 6.0%   |
| 合計                     | 98.58% |

|                 |     |
|-----------------|-----|
| クーラー入口温度        | 315 |
| 推定混合 (反応器入口) 温度 | 335 |

【 0 3 3 1】

ーガス分析 (水酸化ナトリウム含有ホッグフューエル 2 0 1 4 0 7 1 6)

## 【表 18】

表 18：非凝縮性ガス分析（水酸化ナトリウム含有ホッグフューエル 20140716）

| メタン   | CO    | 水素     | エチレン  | エタン   | プロピレン | プロパン  | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> S |
|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-----------------|------------------|
| 3.69% | 0.01% | 31.24% | 0.36% | 0.58% | 1.04% | 0.38% | 62.7%           | 0.00%            |

## 【0332】

ー バイオ原油分析（水酸化ナトリウム含有ホッグフューエル 20140716）

下表 19 に示すデータは、マスバランス実験由来のものである。

【表 19】

表 19：バイオ原油の分析（水酸化ナトリウム含有ホッグフューエル 20140716）

| 説明            |                                           | ホッグフューエル<br>+触媒<br>20140716 |
|---------------|-------------------------------------------|-----------------------------|
| 近似分析          | 水分<br>(重量%ar)                             |                             |
|               | 灰分<br>(重量%db)                             | 6.6                         |
|               | 揮発性物質<br>(重量%db)                          |                             |
|               | 固定炭素<br>(重量%db)                           |                             |
| 元素分析          | GCV<br>(MJ/kg)                            | 33.9                        |
|               | 炭素<br>(重量%db)                             | 76.7                        |
|               | 水素<br>(重量%db)                             | 7.2                         |
|               | 窒素<br>(重量%db)                             | 0.3                         |
|               | 硫黄<br>(重量%db)                             | 0.1                         |
|               | 酸素<br>(重量%db)                             | 9.6                         |
|               | 塩素<br>(%)                                 |                             |
|               | H/C<br>モル比                                |                             |
| 灰成分 (灰分中酸化物%) |                                           |                             |
|               | SiO <sub>2</sub><br>(重量%db)               | 0.8                         |
|               | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(重量%db) | 1.7                         |
|               | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(重量%db) | 1.4                         |
|               | TiO <sub>2</sub><br>(重量%db)               | 0.05                        |
|               | K <sub>2</sub> O<br>(重量%db)               | 0.34                        |
|               | MgO<br>(重量%db)                            | 3.7                         |
|               | Na <sub>2</sub> O<br>(重量%db)              | 7.2                         |
|               | CaO<br>(重量%db)                            | 46.6                        |
|               | SO <sub>3</sub><br>(重量%db)                | 1.1                         |
|               | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(重量%db)  | 2.46                        |
|               | Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub><br>(重量%db) | 1.17                        |
|               | SrO<br>(重量%db)                            | 0.17                        |
|               | BaO<br>(重量%db)                            | 0.4                         |
|               | ZnO<br>(重量%db)                            | 0.31                        |
|               | CuO<br>(重量%db)                            | 0.11                        |
|               | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(重量%db) | 0.02                        |
|               | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub><br>(重量%db) |                             |
|               | NiO<br>(重量%db)                            | 0.02                        |
|               | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(重量%db)  |                             |

## 【0333】

ホッグフューエル水酸化ナトリウム用の Cat-HTR 処理温度は、ほとんどの部分が 335℃（326℃～337℃で変動）の反応器入口温度で安定であり、圧力は、ほとんどの部分が 271 バール（最低値 230 バールまで変動）で安定であった。

## 【0334】

バイオ原油の灰分は約 6.6% であった。

## 【0335】

バイオ原油は、36.3 MJ/kg の総発熱量を有し、比較のために示すと、ディーゼ

10

20

30

40

50

ル燃料は約 45 MJ/kg である。

【0336】

バイオ原油（水酸化ナトリウム含有ホッグフューエル 20140716）の溶媒抽出  
ホッグフューエル Cat-HTR 水からの溶媒ジエチルエーテルによる油の抽出により  
、供給原料の画分として 13.2%（乾燥量基準）の抽出物を得た。回収可能合計油（バ  
イオ原油＋エーテル抽出物）は、供給原料質量の 36.5%であった。

【0337】

黒液含有ホッグフューエル（20140724）

ー操作条件（黒液含有ホッグフューエル 20140724）

下表 20 は、黒液含有 Canfor ホッグフューエルを使ったマスバランス実験の操作  
条件を示す。

10

【表 20】

表 20：操作条件（黒液含有ホッグフューエル 20140724）

|         |             |
|---------|-------------|
| 反応器温度   | 335～315℃    |
| 反応器圧力   | 226～244 バール |
| 反応器滞留時間 | 25 分        |

20

【0338】

ーマスバランス（黒液含有ホッグフューエル 20140724）

この試験は、7.44 kg のホッグフューエルに対する 9.7 kg のストック黒液の d  
b 比率で黒液を使用して実施した。スラリーは、8.6% db のホッグフューエルを含ん  
でいた。ホッグフューエルに対するストック黒液の比率は、1：1.3 db である。

## 【表 2 1】

表 2 1 : マスバランス (黒液含有ホッグフューエル 2 0 1 4 0 7 2 4)

|                          |                               |
|--------------------------|-------------------------------|
| 日付                       | 20140724                      |
| 供給原料                     | 8% ホッグフューエル                   |
| 液体触媒                     | 乾燥 k g 木材当たり 1. 3 k g のストック黒液 |
| T4 注入時間 (分)              | 92                            |
| 供給原料中の固形物 %              | 10.5%                         |
| 反応器中の固形物 %               | 4.3%                          |
| 供給原料中の固形物 (kg)           | 6.2                           |
| 回収生成物 (wet kg)           | 1.258                         |
| 油中含水量 (%)                | 16.7%                         |
| 回収バイオ原油 (dry kg)         | 1.048                         |
| バイオ原油収率 (dry)            | 17.0%                         |
| 測定 NCG ガス (m3/hr)        | 0.43                          |
| NCG 密度 (kg/m3)           | 1.60                          |
| NCG (kg/hr)              | 0.835                         |
| 供給原料中固形物 (kg/hr)         | 4.013                         |
| NCG 収率                   | 20.8%                         |
| T4 - NCG に対する合計供給原料 (kg) | 141.5                         |
| 液中エーテル抽出物 (%)            | 0.402%                        |
| 液中エーテル抽出物 (kg)           | 0.57                          |
| エーテル抽出物収率                | 9.2%                          |
| 液中固体残留物 (%)              | 0.81%                         |
| 液中固体残留物 (kg)             | 1.15                          |
| 触媒由来固体残留物 (kg)           | 0.00                          |
| 液中固体残留物収率                | 18.7%                         |
| 供給原料中黒液固形物 %             | 31.0%                         |
| 供給原料中無機材料 %              | 14.6%                         |
| 供給原料中有機材料 (kg)           | 526.2%                        |
| メタノール、エタノール&アセトン収率 (kg)  | 31.6%                         |
| メタノール、エタノール&アセトン収率 (%)   | 5.13%                         |
| 収率まとめ                    |                               |
| バイオ原油収率 (dry)            | 17.0%                         |
| NCG 収率                   | 20.3%                         |
| エーテル抽出物収率                | 9.2%                          |
| 液中固体残留物収率                | 18.7%                         |
| メタノール、エタノール&アセトン収率 (%)   | 5.1%                          |
| 合計                       | 70.87%                        |
| クーラー入口温度                 | 315                           |
| 推定混合 (反応器入口) 温度          | 335                           |

## 【 0 3 3 9】

ーガス分析 (黒液含有ホッグフューエル 2 0 1 4 0 7 2 4)

## 【表 2 2】

表 2 2 : 非凝縮性ガス分析 (黒液含有ホッグフェューエル 2 0 1 4 0 7 2 4)

| メタン   | CO    | 水素    | エチレン  | エタン   | プロピレン | プロパン  | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> S |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|------------------|
| 5.00% | 0.05% | 9.56% | 0.29% | 0.71% | 1.59% | 0.38% | 82.2%           | 0.18%            |

## 【 0 3 4 0 】

ー バイオ原油分析 (黒液含有ホッグフェューエル 2 0 1 4 0 7 2 4)

下表 2 3 に示すデータは、マスバランス実験由来のものである。

【表 2 3】

表 2 3 : バイオ原油分析 (黒液含有ホッグフューエル 2 0 1 4 0 7 2 4)

| 説明   |                  | ホッグフューエル+BL<br>20140724 | 灰成分（灰分中酸化物％） | SiO2<br>（重量％db）  | 3    |
|------|------------------|-------------------------|--------------|------------------|------|
| 近似分析 | 水分(重量％ar)        | 6                       |              | Al2O3<br>（重量％db） | 3.7  |
|      | 灰分<br>（重量％db）    | 2.8                     |              | Fe2O3<br>（重量％db） | 9.9  |
|      | 揮発性物質<br>（重量％db） |                         |              | TiO2<br>（重量％db）  | 0.13 |
|      | 固定炭素<br>（重量％db）  |                         |              | K2O<br>（重量％db）   | 0.44 |
| 元素分析 | GCV<br>（MJ/kg    | 32.6                    |              | MgO<br>（重量％db）   | 3.7  |
|      | 炭素<br>（重量％db）    | 75.1                    |              | Na2O<br>（重量％db）  | 3.6  |
|      | 水素<br>（重量％db）    | 6.6                     |              | CaO<br>（重量％db）   | 36.2 |
|      | 窒素<br>（重量％db）    | 0.3                     |              | SO3<br>（重量％db）   | 24.3 |
|      | 硫黄<br>（重量％db）    | 1.1                     |              | P2O5<br>（重量％db）  | 3.55 |
|      | 酸素<br>（重量％db）    | 12.7                    |              | Mn3O4<br>（重量％db） | 1.39 |
|      | 塩素<br>（％）        |                         |              | SrO<br>（重量％db）   | 0.17 |
|      | H/C<br>モル比       |                         |              | BaO<br>（重量％db）   | 0.5  |
|      |                  | ZnO<br>（重量％db）          |              | 0.56             |      |
|      |                  | CuO<br>（重量％db）          |              | 0.17             |      |
|      |                  | Cr2O3<br>（重量％db）        |              | 0.02             |      |
|      |                  | Co3O4<br>（重量％db）        |              | <0.1             |      |
|      |                  | NiO<br>（重量％db）          |              | 0.02             |      |
|      |                  | V2O5<br>（重量％db）         |              | 0                |      |

## 【0 3 4 1】

黒液含有ホッグフューエルに対する処理温度は、約 3 3 0 ℃の反応器入口温度で実質的に安定であった。圧力は 2 2 6 ~ 2 4 4 バールで変動した。バイオ原油の灰分は約 2 . 8 %であった。バイオ原油は、3 2 . 6 M J / k g の総発熱量を有し、比較のために示すと、ディーゼル燃料は約 4 5 M J / k g である。

## 【0 3 4 2】

ーバイオ原油の溶媒抽出 (黒液含有ホッグフューエル 2 0 1 4 0 7 2 4)

黒液含有ホッグフューエルのプロセス水からの溶媒ジエチルエーテルによる油の抽出に

より、供給原料の画分として9.2%（乾燥量基準）の抽出物を得た。油収率を26.3%として。

【0343】

中間温度試験混合クラフト供給原料20140731

ー操作条件（混合クラフト供給原料20140731）

下表24は、混合クラフト供給原料を使ったマスバランス実験の操作条件を示す。この試験は、中間温度の321℃で実施した。

【表24】

表24：操作条件（混合クラフト供給原料20140731）

|         |          |
|---------|----------|
| 反応器温度   | 335～315℃ |
| 反応器圧力   | 250 バール  |
| 反応器滞留時間 | 25 分     |

10

【0344】

ーCanfor混合供給原料Cat-HTR20140724のマスバランス混合クラフト供給原料混合物は、下記の固形物から構成される。

20

【表25】

表25：マスバランス（混合クラフト供給原料20140731）

混合クラフト供給原料混合物は、下記の固形物から構成される。

|          | タンクへの供給kg | 乾燥供給原料の% |
|----------|-----------|----------|
| ホッグフューエル | 8.0       | 55.3%    |
| マツ       | 1.8       | 12.4%    |
| スラッジ     | 0.2       | 1.4%     |
| 黒液固形物    | 4.5       | 30.9%    |
| 黒液水      | 8.5       |          |
| 水        | 123.5     |          |

30

スラリータンク含有物

|           |       |
|-----------|-------|
| 合計固形物     | 14.5  |
| 合計水       | 132.0 |
| タンクへの供給合計 | 146.5 |
| %固形物      | 9.88% |

40

【0345】

混合クラフト供給原料混合物は、下記の固形物から構成される。

この試験は、10kg dbの混合木質供給原料に対して13kgのストック黒液の比率で黒液を使用して実施した。スラリーは、水に対し8.1% dbの混合供給原料を含んでいた。混合乾燥供給原料に対するストック黒液の比率は、1.3：1 dbである。

【表 2 6】

表 2 6 : マスバランス (混合クラフト供給原料 2 0 1 4 0 7 3 1)

|             |                                 |
|-------------|---------------------------------|
| 日付          | 20140731                        |
| 供給原料        | 6.4% ホッグフューエル、1.44%木材、0.16%スラッジ |
| 液体触媒        | 乾燥 k g 混合物当たり 1. 3 k g のストック黒液  |
| T4 注入時間 (分) | 83                              |

|                  |       |
|------------------|-------|
| 供給原料中の固形物%       | 9.9%  |
| 反応器中の固形物%        | 4.0%  |
| 供給原料中の固形物 (kg)   | 5.0   |
| 回収固体生成物 (wet kg) | 1.134 |
| 油中含水量 (%)        | 12.9% |
| 回収バイオ原油 (dry kg) | 0.988 |
| バイオ原油収率 (dry)    | 19.6% |

|                  |       |
|------------------|-------|
| NCG ガス測定 (m3/hr) | 0.47  |
| NCG 密度 (kg/m3)   | 1.60  |
| NCG (kg/hr)      | 0.914 |
| 供給原料中固形物 (kg/hr) | 3.635 |
| NCG 収率           | 25.1% |

|                        |        |
|------------------------|--------|
| T4・NCG に対する合計供給原料 (kg) | 124.4  |
| 液中エーテル抽出物 (%)          | 1.440% |
| 液中エーテル抽出物 (kg)         | 1.79   |
| エーテル抽出物収率              | 35.6%  |
| 液中固体残留物 (%)            | 0.88%  |
| 液中固体残留物 (kg)           | 1.10   |
| 触媒由来固体残留物 (kg)         | 0.00   |
| 液中固体残留物収率              | 21.8%  |

|                         |        |
|-------------------------|--------|
| 供給原料中黒液固形物 %            | 30.9%  |
| 供給原料中無機材料 %             | 15.9%  |
| 供給原料中有機材料 (kg)          | 422.8% |
| メタノール、エタノール&アセトン収率 (kg) | 25.4%  |
| メタノール、エタノール&アセトン収率 (%)  | 5.04%  |

|                        |         |
|------------------------|---------|
| 収率まとめ                  |         |
| バイオ原油収率 (dry)          | 19.6%   |
| NCG 収率                 | 25.1%   |
| エーテル抽出物収率              | 35.6%   |
| 液中固体残留物収率              | 21.8%   |
| メタノール、エタノール&アセトン収率 (%) | 5.0%    |
| 合計                     | 107.24% |

|                 |     |
|-----------------|-----|
| クーラー入口温度        | 310 |
| 推定混合 (反応器入口) 温度 | 330 |

【 0 3 4 6】

ーガス分析 (混合クラフト供給原料 2 0 1 4 0 7 3 1)

## 【表 2 7】

表 2 7 : 非凝縮性ガス分析 (混合クラフト供給原料 2 0 1 4 0 7 3 1)

| メタン   | CO    | 水素    | エチレン  | エタン   | プロピレン | プロパン  | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> S |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|------------------|
| 4.79% | 0.04% | 9.74% | 0.28% | 0.77% | 1.46% | 0.41% | 82.3%           | 0.17%            |

## 【 0 3 4 7】

ー バイオ原油分析 (混合クラフト供給原料 2 0 1 4 0 7 3 1)

下表 2 8 に示すデータは、マスバランス実験由来のものである。

【表 28】

表 28 : バイオ原油分析 (混合クラフト供給原料 20140731)

| 説明            |                                           | 混合<br>供給原料+BL<br>20140731 |
|---------------|-------------------------------------------|---------------------------|
| 近似分析          | 水分<br>(重量%ar)                             | 7.5                       |
|               | 灰分<br>(重量%db)                             | 2.6                       |
|               | 揮発性物質<br>(重量%db)                          | 0.0                       |
|               | 固定酸素<br>(重量%db)                           | 0.0                       |
|               | GCV<br>(MJ/kg)                            | 33.0                      |
| 元素分析          | 炭素<br>(重量%db)                             | 79.2                      |
|               | 水素<br>(重量%db)                             | 6.36                      |
|               | 窒素<br>(重量%db)                             | 0.38                      |
|               | 硫黄<br>(重量%db)                             | 0.58                      |
|               | 酸素<br>(重量%db)                             | 10.18                     |
|               | 塩素<br>(%)                                 |                           |
|               | H/C モル比                                   |                           |
| 灰成分 (灰分中酸化物%) | SiO <sub>2</sub><br>(重量%db)               | 3.3                       |
|               | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(重量%db) | 4.9                       |
|               | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(重量%db) | 6.6                       |
|               | TiO <sub>2</sub><br>(重量%db)               | 0.15                      |
|               | K <sub>2</sub> O<br>(重量%db)               | 0.72                      |
|               | MgO<br>(重量%db)                            | 4.8                       |
|               | Na <sub>2</sub> O<br>(重量%db)              | 5.5                       |
|               | CaO<br>(重量%db)                            | 42.1                      |
|               | SO <sub>3</sub><br>(重量%db)                | 20.6                      |
|               | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(重量%db)  | 3.5                       |
|               | Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub><br>(重量%db) | 0.3                       |
|               | SrO<br>(重量%db)                            | 0.6                       |
|               | BaO<br>(重量%db)                            | <0.1                      |
|               | ZnO<br>(重量%db)                            | <0.1                      |
|               | CuO<br>(重量%db)                            | 0.2                       |
|               | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(重量%db) | 1.7                       |
|               | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub><br>(重量%db) | <0.1                      |
|               | NiO<br>(重量%db)                            | <0.1                      |
|               | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(重量%db)  | 0.5                       |

## 【0348】

混合クラフト供給原料の処理温度は、331～336℃内で安定に保持された。バイオ原油の灰分含量は約2.6%であった。

## 【0349】

バイオ原油は、33MJ/kgの総発熱量を有し、比較のために示すと、ディーゼル燃料は約45MJ/kgである。

10

20

30

40

50

## 【0350】

ー バイオ原油の溶媒抽出（混合クラフト供給原料 20140731）

C a n f o r 混合供給原料プロセス水からの溶媒ジエチルエーテルを用いた油の抽出により、供給原料の画分として 35.6%（乾燥量基準）の抽出物を得た。回収可能合計油（バイオ原油＋エーテル抽出物）は、供給原料質量の 54.2%であった。

## 【0351】

高温試験混合クラフト供給原料 201407814

ー 操作条件（混合クラフト供給原料 20140814）

下表 29 は、混合クラフト供給原料に対するマスバランス実験の操作条件を示す。

## 【表 29】

10

表 29：操作条件（混合クラフト供給原料 20140814）

|         |             |
|---------|-------------|
| 反応器温度   | 355～335℃    |
| 反応器圧力   | 238～250 パール |
| 反応器滞留時間 | 25 分        |

## 【0352】

ー マスバランス（混合クラフト供給原料 20140814）

混合クラフト供給原料混合物は、下記の固形物から構成される。

## 【表 30】

20

表 30：含量（混合クラフト供給原料 20140814）

|               | タンクへの<br>供給 k g | 乾燥供給原料の% |
|---------------|-----------------|----------|
| ホッグフュー<br>エル  | 8.0             | 55.3%    |
| マツ            | 1.8             | 12.4%    |
| スラッジ          | 0.2             | 1.4%     |
| 黒液固形物         | 4.5             | 30.9%    |
| 黒液水           | 8.5             |          |
| 水             | 127             |          |
| 合計固形物         | 14.5            |          |
| 合計水           | 135.5           |          |
| タンクへの供<br>給合計 | 150.0           |          |
| %固形物          | 9.65%           |          |

30

40

## 【表 3 1】

表 3 1 : マスバランス (混合クラフト供給原料 2 0 1 4 0 8 1 4)

|             |                                     |
|-------------|-------------------------------------|
| 日付          | 20140814                            |
| 供給原料        | 6.4% ホッグフューエル、1.44%木材、<br>0.16%スラッジ |
| 液体触媒        | 乾燥 k g 混合物当たり 1 . 3 k g のス<br>トック黒液 |
| T4 注入時間 (分) | 61                                  |

|                  |       |
|------------------|-------|
| 供給原料中の固形物 %      | 9.7%  |
| 反応器中の固形物 %       | 3.5%  |
| 供給原料中の固形物 (kg)   | 3.0   |
| 回収固体生成物 (wet kg) | 0.521 |
| 油中含水量 (%)        | 20.1% |
| 回収バイオ原油 (dry kg) | 0.416 |
| バイオ原油収率 (dry)    | 13.7% |

|                  |       |
|------------------|-------|
| NCG ガス測定 (m3/hr) | 0.42  |
| NCG 密度 (kg/m3)   | 1.52  |
| NCG (kg/hr)      | 0.784 |
| 供給原料中固形物 (kg/hr) | 2.990 |
| NCG 収率           | 26.2% |

|                          |        |
|--------------------------|--------|
| T4 - NCG に対する合計供給原料 (kg) | 85.5   |
| 液中エーテル抽出物 (%)            | 0.574% |
| 液中エーテル抽出物 (kg)           | 0.49   |
| エーテル抽出物収率                | 16.1%  |
| 液中固体残留物 (%)              | 0.66%  |
| 液中固体残留物 (kg)             | 0.56   |
| 触媒由来固体残留物 (kg)           | 0.00   |
| 液中固体残留物収率                | 18.4%  |

|                         |        |
|-------------------------|--------|
| 供給原料中黒液固形物 %            | 30.9%  |
| 供給原料中無機材料 %             | 15.9%  |
| 供給原料中有機材料 (kg)          | 422.8% |
| メタノール、エタノール&アセトン収率 (kg) | 25.4%  |
| メタノール、エタノール&アセトン収率 (%)  | 5.04%  |

|                        |        |
|------------------------|--------|
| 収率まとめ                  |        |
| バイオ原油収率 (dry)          | 13.7%  |
| NCG 収率                 | 26.2%  |
| エーテル抽出物収率              | 16.1%  |
| 液中固体残留物収率              | 18.4%  |
| メタノール、エタノール&アセトン収率 (%) | 5.0%   |
| 合計                     | 79.54% |

|                 |     |
|-----------------|-----|
| クーラー入口温度        | 335 |
| 推定混合 (反応器入口) 温度 | 355 |

## 【 0 3 5 3】

混合クラフト供給原料試験に対する C a t - H T R 反応器全域のマスバランスに著しいマスミッシングがある。この挙動は、反応器および冷却器の内部パイプ内に保持された材料により説明される可能性がある。

## 【 0 3 5 4】

ーガス分析（混合クラフト供給原料 20140814）  
【表 3 2】

表 3 2：非凝縮性ガス分析（混合クラフト供給原料 20140814）

| メタン   | CO    | 水素     | エチレン  | エタン   | プロピレン | プロパン  | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> S |
|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-----------------|------------------|
| 5.12% | 0.04% | 13.75% | 0.36% | 0.86% | 1.36% | 0.38% | 77.9%           | 0.26%            |

【 0 3 5 5 】

ーバイオ原油分析（混合クラフト供給原料 20140814）  
下表 3 3 に示すデータは、マスバランス実験由来のものである。

【表 3 3】

表 3 3 : バイオ原油分析 (混合クラフト供給原料 2 0 1 4 0 8 1 4)

| 説明            |                                           | 混合<br>供給原料+BL<br>20140814 |
|---------------|-------------------------------------------|---------------------------|
| 近似分析          | 水分<br>(重量%ar)                             | 4                         |
|               | 灰分<br>(重量%db)                             | 2.04                      |
|               | 揮発性物質<br>(重量%db)                          |                           |
|               | 固定炭素<br>(重量%db)                           |                           |
| 元素分析          | GCV<br>(MJ/kg)                            | 33.0                      |
|               | 炭素<br>(重量%db)                             | 77.6                      |
|               | 水素<br>(重量%db)                             | 6.85                      |
|               | 窒素<br>(重量%db)                             | 0.32                      |
|               | 硫黄<br>(重量%db)                             | 0.57                      |
|               | 酸素<br>(重量%db)                             | 12.4                      |
|               | 塩素<br>(%)                                 |                           |
|               | H/C モル比                                   |                           |
|               |                                           |                           |
|               |                                           |                           |
| 灰成分 (灰分中酸化物%) |                                           |                           |
|               | SiO <sub>2</sub><br>(重量%db)               | 3.3                       |
|               | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(重量%db) | 5                         |
|               | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(重量%db) | 5.1                       |
|               | TiO <sub>2</sub><br>(重量%db)               | 0.21                      |
|               | K <sub>2</sub> O<br>(重量%db)               | 0.81                      |
|               | MgO<br>(重量%db)                            | 4.8                       |
|               | Na <sub>2</sub> O<br>(重量%db)              | 6.7                       |
|               | CaO<br>(重量%db)                            | 42.4                      |
|               | SO <sub>3</sub><br>(重量%db)                | 19.9                      |
|               | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(重量%db)  | 3.5                       |
|               | Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub><br>(重量%db) | 0.3                       |
|               | SrO<br>(重量%db)                            | 0.5                       |
|               | BaO<br>(重量%db)                            | 0.1                       |
|               | ZnO<br>(重量%db)                            | <0.1                      |
|               | CuO<br>(重量%db)                            | 0.2                       |
|               | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(重量%db) | 2.3                       |
|               | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub><br>(重量%db) | <0.1                      |
|               | NiO<br>(重量%db)                            | <0.1                      |
|               | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(重量%db)  | 0.6                       |

## 【0 3 5 6】

バイオ原油の灰分は約 2 %であった。

バイオ原油は、33.7 MJ/kg の乾燥量基準総発熱量を有する。

## 【0 3 5 7】

ーバイオ原油の溶媒抽出 (混合クラフト供給原料 2 0 1 4 0 8 1 4)

Canfor 混合供給原料プロセス水からの溶媒ジエチルエーテルを用いた油の抽出により、供給原料の画分として 16.1 % (乾燥量基準) の抽出物を得た。油収率 (バイオ原油+エーテル抽出物) を 29.8 %として算出。

## 【0 3 5 8】

10

20

30

40

50

## 実施例 3 : 考察

## バイオ原油品質

バイオ原油品質は、第一に、その総発熱量 (G C V) によって最も容易に評価される。これは、材料中に含まれる総エネルギーであり、バイオ原油の酸素および水素含量と密接に関連している。S P P 上での水酸化ナトリウム触媒含有ラジータマツ木粉に対しては、典型的なバイオ原油の G C V は、34 ~ 36 乾燥量基準 M J / k g の範囲である。

## 【0359】

ラジータマツ木粉バイオ原油は、低い灰分であり、そのため、乾燥量基準値は無水無灰基準 (d a f) 値と類似している。ホッグフューエルおよび黒液供給原料由来のバイオ原油は、著しく高い灰分値を有するので、これらを d a f 基準で比較するのがより適切である。

10

## 【0360】

図 1 では、d a f 基準の G C V が、このプロジェクトで作製されたバイオ原油および過去の一連のラジータマツ由来 L i c e l l a バイオ原油 (乾燥量基準) の酸素含量に対してプロットされている。酸素含量は、 $[100 - \%C - \%H - \%S - \%N]$  としての元素分析との差により決定される。従って、系統誤差および偶発誤差の蓄積を受け、その結果、これらの値に関連する誤差は、 $\pm 1 \sim 2 \%$  と推定される。

## 【0361】

本調査由来のバイオ原油の発熱量は、34 ~ 36 M J / k g の目標帯の範囲内にあるか、またはそれに極めて近い範囲内にある。蒸留時には、バイオ原油留出物は、11 % に近い酸素含量を有することが予測できる。この目標の意味は、油の水素化脱酸素 (H D O) 用として、約 11 % の酸素に対する商用水素処理技術が存在することにある。L i c e l l a の評価は、バイオ原油中の残りの酸素が、従来の精製所プロセスの水素処理により、その他のプロセスより効率的に除去されるという点である。これらの値は、黒液中の触媒成分が、C a t - H T R 用途において、塩基性触媒水酸化ナトリウムを効果的に置換することができることを示している。バイオ原油中に存在するその他の主要なヘテロ原子は、窒素と硫黄である。これらの元素の両方は、ホッグフューエルおよび黒液由来のバイオ原油中の方がラジータマツ木粉由来のバイオ原油中の場合より多い。硫黄は、油精製プロセスが脱硫を完遂するように設計されるので、今後の改善に向けた問題となりそうにない。バイオ原油中の窒素含有量の分布および性質を、蒸留後に調査して、下流処理に与える影響の可能性を評価する必要があると思われる。脱窒ステップは、油精製プロセスで十分に確立されている。

20

30

## 【0362】

## 芳香族化合物含量

13C NMR 分光法によると、ラジータマツ木粉由来のバイオ原油は、芳香族環境中にそれらの炭素原子の約 50 % が存在する。これは、水素化脱酸素バイオ原油が 50 % の芳香族化合物を含むことを意味するのではないが、例えば、触媒改質により、芳香族化学薬品を生成する高い潜在力を示している。高比率の黒液をベースにしたバイオ原油は、さらに高い芳香族含量を有すると予測し得るが、しかし、これは試験により確認する必要がある。

40

## 【0363】

このシナリオは、芳香族化学薬品の生成に使用される留分が比較的少ない、米国のシェール油の影響が高まっているために、商業的に関心を持たれている。

## 【0364】

## バイオ原油収率

セクション 9.0 で考察したように、バイオ原油収率は通常、S P P を使って処理された他の供給原料と一致する。S P P は、比較的大量の超臨界蒸気を使って、バイオマススラリーを反応温度まで加熱し、その結果の希釈により、バイオ原油の水相中への溶解が生じやすい。これは、例えば、他の研究者により報告されている現象である。

## 【0365】

50

実施例 4：廃水試料分析  
【表 3 4 - 1】

表 3 4：混合クラフト供給原料試験（20140814）水試料分析

| 水中VOC<br>当方参照番号<br>貴方参照番号<br>試料の種類 | 単位   | 114714-1<br>1<br>水 |
|------------------------------------|------|--------------------|
| 抽出日付                               | -    | 19/08/2014         |
| 分析日付                               | -    | 22/08/2014         |
| ジクロロジフルオロメタン                       | µg/L | <1,000             |
| クロロメタン                             | µg/L | <1,000             |
| 塩化ビニル                              | µg/L | <1,000             |
| ブロモメタン                             | µg/L | <1,000             |
| クロロエタン                             | µg/L | <1,000             |
| トリクロロフルオロメタン                       | µg/L | <1,000             |
| 1,1-ジクロロエテン                        | µg/L | <100               |
| トランス-1,2-ジクロロエテン                   | µg/L | <100               |
| 1,1-ジクロロエテン                        | µg/L | <100               |
| シス-1,2-ジクロロエテン                     | µg/L | <100               |
| ブロモクロロメタン                          | µg/L | <100               |
| クロロホルム                             | µg/L | <100               |
| 2,2-ジクロロプロパン                       | µg/L | <100               |
| 1,2-ジクロロエタン                        | µg/L | <100               |
| 1,1,1-トリクロロエタン                     | µg/L | <100               |
| 1,1-ジクロロプロペン                       | µg/L | <100               |
| シクロヘキサン                            | µg/L | <100               |
| 四塩化炭素                              | µg/L | <100               |
| ベンゼン                               | µg/L | 180                |
| ジブロモメタン                            | µg/L | <100               |
| 1,2-ジクロロプロパン                       | µg/L | <100               |
| トリクロロエテン                           | µg/L | <100               |
| ブロモジクロロメタン                         | µg/L | <100               |
| トランス-1,3-ジクロロプロペン                  | µg/L | <100               |
| シス-1,3-ジクロロプロペン                    | µg/L | <100               |
| 1,1,2-トリクロロエタン                     | µg/L | <100               |
| トルエン                               | µg/L | 370                |
| 1,3-ジクロロプロパン                       | µg/L | <100               |
| ジブロモクロロメタン                         | µg/L | <100               |
| 1,2-ジブロモエタン                        | µg/L | <100               |
| テトラクロロエテン                          | µg/L | <100               |
| 1,1,1,2-テトラクロロエタン                  | µg/L | <100               |
| クロロベンゼン                            | µg/L | <100               |
| エチルベンゼン                            | µg/L | <100               |
| ブロモホルム                             | µg/L | <100               |
| m+p-キシレン                           | µg/L | <200               |
| スチレン                               | µg/L | <100               |
| 1,1,2,2-テトラクロロエタン                  | µg/L | <100               |
| o-キシレン                             | µg/L | <100               |
| 1,2,3-トリクロロプロパン                    | µg/L | <100               |
| イソプロピルベンゼン                         | µg/L | <100               |

| 水中 VOC<br>当方参照番号<br>貴方参照番号<br>試料の種類 | 単位   | 114714-1<br>1<br>水 |
|-------------------------------------|------|--------------------|
| ブロモベンゼン                             | µg/L | <100               |
| n-プロピルベンゼン                          | µg/L | <100               |
| 2-クロロトルエン                           | µg/L | <100               |
| 4-クロロトルエン                           | µg/L | <100               |
| 1,3,5-トリメチルベンゼン                     | µg/L | <100               |
| Tert-ブチルベンゼン                        | µg/L | <100               |
| 1,2,4-トリメチルベンゼン                     | µg/L | <100               |
| 1,3-ジクロロベンゼン                        | µg/L | <100               |
| Sec-ブチルベンゼン                         | µg/L | <100               |
| 1,4-ジクロロベンゼン                        | µg/L | <100               |
| 4-イソプロピルトルエン                        | µg/L | <100               |
| 1,2-ジクロロベンゼン                        | µg/L | <100               |
| n-ブチルベンゼン                           | µg/L | <100               |
| 1,2-ジブロモ-3-クロロプロパン                  | µg/L | <100               |
| 1,2,4-トリクロロベンゼン                     | µg/L | <100               |
| ヘキサクロロブタジエン                         | µg/L | <100               |
| 1,2,3-トリクロロベンゼン                     | µg/L | <100               |
| サロゲート物質ジブロモフルオ<br>ロメタン              | %    | 100                |
| サロゲート物質トルエン-d8                      | %    | 101                |
| サロゲート物質 4-BFB                       | %    | 106                |

10

20

30

40

【表 3 4 - 2】

|                                                       |                      |                    |
|-------------------------------------------------------|----------------------|--------------------|
| 水中<br>vTRH(C6-C10)/BTEXN<br>当方参照番号<br>貴方参照番号<br>試料の種類 | 単位<br>-----<br>----- | 114714-1<br>1<br>水 |
| 抽出日付                                                  | -                    | 19/08/2014         |
| 分析日付                                                  | -                    | 22/08/2014         |
| TRHC <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>                     | µg/L                 | 31,000             |
| TRHC <sub>6</sub> -C <sub>10</sub>                    | µg/L                 | 34,000             |
| TRHC <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> 低 BTEX (F1)        | µg/L                 | 33,000             |
| ベンゼン                                                  | µg/L                 | 180                |
| トルエン                                                  | µg/L                 | 370                |
| エチルベンゼン                                               | µg/L                 | <100               |
| m+p-キシレン                                              | µg/L                 | <200               |
| o-キシレン                                                | µg/L                 | <100               |
| ナフタレン                                                 | µg/L                 | <100               |
| サロゲート物質ジブロモフ<br>ルオロメタン                                | %                    | 100                |
| サロゲート物質トルエン<br>-d8                                    | %                    | 101<br>1           |
| サロゲート物質 4-BFB                                         | %                    | 06                 |

|                                      |                      |                    |
|--------------------------------------|----------------------|--------------------|
| 水中HM-合計<br>当方参照番号<br>貴方参照番号<br>試料の種類 | 単位<br>-----<br>----- | 114714-1<br>1<br>水 |
| 調製日付                                 | -                    | 18/08/2014         |
| 分析日付                                 | -                    | 18/08/2014         |
| ヒ素-合計                                | µg/L                 | 45                 |
| カドミウム-合計                             | µg/L                 | <0.1               |
| クロム-合計                               | µg/L                 | 1                  |
| 銅-合計                                 | µg/L                 | <1                 |
| 鉛-合計                                 | µg/L                 | <1                 |
| 水銀-合計                                | µg/L                 | 0.30               |
| ニッケル-合計                              | µg/L                 | <1                 |
| 亜鉛-合計                                | µg/L                 | 44                 |

|                                     |                      |                    |
|-------------------------------------|----------------------|--------------------|
| 種々の無機物<br>当方参照番号<br>貴方参照番号<br>試料の種類 | 単位<br>-----<br>----- | 114714-1<br>1<br>水 |
| 調製日付                                | -                    | 15/08/2014         |
| 分析日付                                | -                    | 15/08/2014         |
| pH                                  | pH単位                 | 7.0                |
| 合計溶解固体 (grav)                       | mg/L                 | 15,000             |
| BOD                                 | mg/L                 | 600                |
| COD                                 | mgO <sub>2</sub> /L  | 19,000             |
| 合計有機炭素                              | mg/L                 | 5,900              |

|                                                        |                      |                    |
|--------------------------------------------------------|----------------------|--------------------|
| 水中svTRH(C10-C40)<br>当方参照番号<br>貴方参照番号<br>試料の種類          | 単位<br>-----<br>----- | 114714-1<br>1<br>水 |
| 抽出日付                                                   | -                    | 18/08/2014         |
| 分析日付                                                   | -                    | 18/08/2014         |
| TRHC <sub>10</sub> -C <sub>14</sub>                    | µg/L                 | 650,000            |
| TRHC <sub>15</sub> -C <sub>28</sub>                    | µg/L                 | 490,000            |
| TRHC <sub>29</sub> -C <sub>36</sub>                    | µg/L                 | 14,000             |
| TRHC <sub>10</sub> -C <sub>16</sub>                    | µg/L                 | 800,000            |
| TRH >C <sub>10</sub> -C <sub>16</sub> 低 ナ<br>フタレン (F2) | µg/L                 | 800,000            |
| TRH >C <sub>16</sub> -C <sub>34</sub>                  | µg/L                 | 180,000            |
| TRH >C <sub>34</sub> -C <sub>40</sub>                  | µg/L                 | 1,800              |
| サロゲート物質 o-テ<br>ルフェニル                                   | %                    | #                  |

|                                        |             |                    |
|----------------------------------------|-------------|--------------------|
| 水中金属・酸抽出物<br>当方参照番号<br>貴方参照番号<br>試料の種類 | 単位<br>----- | 114714-1<br>1<br>水 |
| 調製日付                                   | -           | 18/08/2014         |
| 分析日付                                   | -           | 18/08/2014         |
| 硫黄合計                                   | mg/L        | 840                |

|                                        |             |                    |
|----------------------------------------|-------------|--------------------|
| 水中陽イオン-合計<br>当方参照番号<br>貴方参照番号<br>試料の種類 | 単位<br>----- | 114714-1<br>1<br>水 |
| 蒸解日付                                   | -           |                    |
| 分析日付                                   | -           |                    |
| ナトリウム-合計                               | mg/L        | 2,300              |
| カリウム-合計                                | mg/L        | 190                |
| カルシウム-合計                               | mg/L        | 16                 |
| マグネシウム-合計                              | mg/L        | 3.4                |

10

20

30

40

【表 3 4 - 3】

| 方法 ID              | 方法の概要                                                                                                                                                  |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Org-013            | 水試料は、パージ・トラップGC-MSで直接分析される。                                                                                                                            |
| Org-016            | 土壌試料をメタノールで抽出し、水中に添加後、パージ・トラップGC-MSで分析する。水試料は、パージ・トラップGC-MSで直接分析される。土壌・地下水の調査レベルに関するNEPM B1ガイドラインに従って、F1 = (C6-C10) - BTEX。                            |
| Org-003            | 土壌試料をジクロロメタン/アセトンで、および水をジクロロメタンで抽出し、GC-FDで分析する。<br>土壌・地下水の調査レベルに関するNEPM B1ガイドライン(HLS表1A(3、4))に従って、F2 = (>C10-C16) - ナフタレン。ナフタレンはVOC分析から決定されることに留意されたい。 |
| Metals-022 ICP-MS  | ICP-MSによる種々の金属の測定。                                                                                                                                     |
| Metals-021 CV-AAS  | 低温蒸気AASによる水銀の測定。                                                                                                                                       |
| Metals-020 ICP-AES | ICP-AESによる種々の金属の測定。                                                                                                                                    |
| Inorg-001          | pH-APHA 22nd ED. 4500-H <sup>+</sup> に従って、pHメーターおよび電極を使って測定。APHAの貯蔵時間から外れた分析なので、水分析の結果は、傾向を示すのみであることに注意されたい。                                           |
| Inorg-018          | 合計溶解固体-重量測定法で測定。固形物は180±5℃で乾燥される。                                                                                                                      |
| Inorg-091          | BOD-APHA 22nd ED 5210Dに従った分析および社内INORG-091による分析。                                                                                                       |
| Inorg-067          | APHA 22nd ED 5310Bに従って、試料を既知の過剰量の重クロム酸カリウムを使って酸中で蒸解し、アンモニウム硫酸第一鉄に対して滴定する。                                                                              |
| Inorg-079          | TOC-燃焼法によりTOCアナライザーを使って測定。DOCが測定前に濾過される。APHA 22nd ED 5310Bを使った分析。                                                                                      |

10

20

30

40

【表 3 4 - 4】

| 品質管理              | 単位   | POL | 方法      | ブランク         | 反復実験<br>SnW | 反復実験結果<br>ベース  反復  %RPD | 添加<br>SnW | 添加%<br>回収  |
|-------------------|------|-----|---------|--------------|-------------|-------------------------|-----------|------------|
| 水中VOC             |      |     |         |              |             |                         |           |            |
| 抽出日付              |      |     |         | 19082<br>014 |             |                         | LCS-W1    | 19/08/2014 |
| 分析日付              |      |     |         | 22/08/2014   |             |                         | LCS-W1    | 22/08/2014 |
| ジクロロフルオロメタン       | µg/L | 10  | Org-013 | <10          | [NT]        | [NT]                    | [NR]      | [NR]       |
| クロロメタン            | µg/L | 10  | Org-013 | <10          | [NT]        | [NT]                    | [NR]      | [NR]       |
| 塩化ビニル             | µg/L | 10  | Org-013 | <10          | [NT]        | [NT]                    | [NR]      | [NR]       |
| ブロモメタン            | µg/L | 10  | Org-013 | <10          | [NT]        | [NT]                    | [NR]      | [NR]       |
| クロロエタン            | µg/L | 10  | Org-013 | <10          | [NT]        | [NT]                    | [NR]      | [NR]       |
| トリクロロフルオロメタン      | µg/L | 10  | Org-013 | <10          | [NT]        | [NT]                    | [NR]      | [NR]       |
| 1,1-ジクロロエタン       | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | [NR]      | [NR]       |
| トランス-1,2-ジクロロエタン  | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | [NR]      | [NR]       |
| 1,1-ジクロロエタン       | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | LCS-W1    | 99%        |
| シス-1,2-ジクロロエタン    | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | [NR]      | [NR]       |
| ブロモクロロメタン         | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | [NR]      | [NR]       |
| クロホルム             | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | LCS-W1    | 95%        |
| 2,2-ジクロロプロパン      | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | [NR]      | [NR]       |
| 1,2-ジクロロエタン       | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | LCS-W1    | 94%        |
| 1,1,1-トリクロロエタン    | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | LCS-W1    | 96%        |
| 1,1-ジクロロプロペン      | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | [NR]      | [NR]       |
| シクロヘキサン           | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | [NR]      | [NR]       |
| 四塩化炭素             | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | [NR]      | [NR]       |
| ベンゼン              | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | [NR]      | [NR]       |
| ジブロモメタン           | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | [NR]      | [NR]       |
| 1,2-ジクロロプロパン      | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | [NR]      | [NR]       |
| トリクロロエタン          | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | LCS-W1    | 92%        |
| ブロモジクロロメタン        | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | LCS-W1    | 96%        |
| トランス-1,3-ジクロロプロペン | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | [NR]      | [NR]       |
| シス-1,3-ジクロロプロペン   | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | [NR]      | [NR]       |
| 1,1,2-トリクロロエタン    | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | [NR]      | [NR]       |
| トルエン              | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | [NR]      | [NR]       |
| 1,3-ジクロロプロパン      | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | [NR]      | [NR]       |
| ジブロモクロロメタン        | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | LCS-W1    | 95%        |
| 1,2-ジブロモエタン       | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | [NR]      | [NR]       |
| テトラクロロエタン         | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | LCS-W1    | 101%       |
| 1,1,1,2-テトラクロロエタン | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | [NR]      | [NR]       |
| クロロベンゼン           | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | [NR]      | [NR]       |
| エチルベンゼン           | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | [NR]      | [NR]       |
| ブロモホルム            | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | [NR]      | [NR]       |
| m+p-キシレン          | µg/L | 2   | Org-013 | <2           | [NT]        | [NT]                    | [NR]      | [NR]       |
| スチレン              | µg/L | 1   | Org-013 | <1           | [NT]        | [NT]                    | [NR]      | [NR]       |

10

20

30

40

【表 3 4 - 5】

|                          |      |   |         |     |      |      |        |      |
|--------------------------|------|---|---------|-----|------|------|--------|------|
| 1,1,2,2-テトラクロロエタン        | µg/L | 1 | Org-013 | <1  | [NT] | [NT] | [NR]   | [NR] |
| o-キシレン                   | µg/L | 1 | Org-013 | <1  | [NT] | [NT] | [NR]   | [NR] |
| 1,2,3-トリクロロプロパン          | µg/L | 1 | Org-013 | <1  | [NT] | [NT] | [NR]   | [NR] |
| イソプロピルベンゼン               | µg/L | 1 | Org-013 | <1  | [NT] | [NT] | [NR]   | [NR] |
| ブロモベンゼン                  | µg/L | 1 | Org-013 | <1  | [NT] | [NT] | [NR]   | [NR] |
| n-プロピルベンゼン               | µg/L | 1 | Org-013 | <1  | [NT] | [NT] | [NR]   | [NR] |
| 2-クロロトルエン                | µg/L | 1 | Org-013 | <1  | [NT] | [NT] | [NR]   | [NR] |
| 4-クロロトルエン                | µg/L | 1 | Org-013 | <1  | [NT] | [NT] | [NR]   | [NR] |
| 1,3,5-トリメチルベンゼン          | µg/L | 1 | Org-013 | <1  | [NT] | [NT] | [NR]   | [NR] |
| Tert-ブチルベンゼン             | µg/L | 1 | Org-013 | <1  | [NT] | [NT] | [NR]   | [NR] |
| 1,2,4-トリメチルベンゼン          | µg/L | 1 | Org-013 | <1  | [NT] | [NT] | [NR]   | [NR] |
| 1,3-ジクロロベンゼン             | µg/L | 1 | Org-013 | <1  | [NT] | [NT] | [NR]   | [NR] |
| Sec-ブチルベンゼン              | µg/L | 1 | Org-013 | <1  | [NT] | [NT] | [NR]   | [NR] |
| 1,4-ジクロロベンゼン             | µg/L | 1 | Org-013 | <1  | [NT] | [NT] | [NR]   | [NR] |
| 4-イソプロピルトルエン             | µg/L | 1 | Org-013 | <1  | [NT] | [NT] | [NR]   | [NR] |
| 1,2-ジクロロベンゼン             | µg/L | 1 | Org-013 | <1  | [NT] | [NT] | [NR]   | [NR] |
| n-ブチルベンゼン                | µg/L | 1 | Org-013 | <1  | [NT] | [NT] | [NR]   | [NR] |
| 1,2-ジブromo-3-クロロプロパン     | µg/L | 1 | Org-013 | <1  | [NT] | [NT] | [NR]   | [NR] |
| 1,2,4-トリクロロベンゼン          | µg/L | 1 | Org-013 | <1  | [NT] | [NT] | [NR]   | [NR] |
| ヘキサクロブタジエン               | µg/L | 1 | Org-013 | <1  | [NT] | [NT] | [NR]   | [NR] |
| 1,2,3-トリクロロベンゼン          | µg/L | 1 | Org-013 | <1  | [NT] | [NT] | [NR]   | [NR] |
| サロゲート物質ジブromoフルオ<br>ロメタン | %    |   | Org-013 | 100 | [NT] | [NT] | LCS-W1 | 99%  |
| サロゲート物質トルエン-d8           | %    |   | Org-013 | 99  | [NT] | [NT] | LCS-W1 | 98%  |
| サロゲート物質 4-BFB            | %    |   | Org-013 | 104 | [NT] | [NT] | LCS-W1 | 101% |

10

20

【表 3 4 - 6】

| 品質管理                                  | 単位   | POL | 方法      | ブランク       | 反復実験<br>SnW | 反復実験結<br>果        | 添加 SnW | 添加%<br>回収  |
|---------------------------------------|------|-----|---------|------------|-------------|-------------------|--------|------------|
| 水中<br>vTRH(C6-C10)/BTEXN              |      |     |         |            |             | ベース  反<br>復  %RPD |        |            |
| 抽出日付                                  | -    |     |         | 19/08/2014 | [NT]        | [NT]              | LCS-W1 | 18/08/2014 |
| 分析日付                                  | -    |     |         | 22/08/2014 | [NT]        | [NT]              | LCS-W1 | 22/08/2014 |
| TRHC <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>     | µg/L | 10  | Org-016 | <10        | [NT]        | [NT]              | LCS-W1 | 107%       |
| TRHC <sub>6</sub> -C <sub>10</sub>    | µg/L | 10  | Org-016 | <10        | [NT]        | [NT]              | LCS-W1 | 107%       |
| ベンゼン                                  | µg/L | 1   | Org-016 | <1         | [NT]        | [NT]              | LCS-W1 | 104%       |
| トルエン                                  | µg/L | 1   | Org-016 | <1         | [NT]        | [NT]              | LCS-W1 | 107%       |
| エチルベンゼン                               | µg/L | 1   | Org-016 | <1         | [NT]        | [NT]              | LCS-W1 | 107%       |
| m+p-キシレン                              | µg/L | 2   | Org-016 | <2         | [NT]        | [NT]              | LCS-W1 | 109%       |
| o-キシレン                                | µg/L | 1   | Org-016 | <1         | [NT]        | [NT]              | LCS-W1 | 110%       |
| ナフタレン                                 | µg/L | 1   | Org-013 | <1         | [NT]        | [NT]              | [NR]   | [NR]       |
| サロゲート物質ジプロモ<br>フルオロメタン                | %    |     | Org-016 | 100        | [NT]        | [NT]              | LCS-W1 | 99%        |
| サロゲート物質トルエン<br>-d8                    | %    |     | Org-016 | 99         | [NT]        | [NT]              | LCS-W1 | 99%        |
| サロゲート物質 4-BFB                         | %    |     | Org-016 | 104        | [NT]        | [NT]              | LCS-W1 | 100%       |
| 品質管理                                  | 単位   | POL | 方法      | ブランク       | 反復実験<br>SnW | 反復実験結<br>果        | 添加 SnW | 添加% 回<br>収 |
| 水中<br>svTRH(C6-C40)/BTEXN             |      |     |         |            |             | ベース  反<br>復  %RPD |        |            |
| 抽出日付                                  | -    |     |         | 18/08/2014 | [NT]        | [NT]              | LCS-W2 | 18/08/2014 |
| 分析日付                                  | -    |     |         | 18/08/2014 | [NT]        | [NT]              | LCS-W2 | 18/08/2014 |
| TRHC <sub>10</sub> -C <sub>14</sub>   | µg/L | 50  | Org-003 | <50        | [NT]        | [NT]              | LCS-W2 | 88%        |
| TRHC <sub>15</sub> -C <sub>28</sub>   | µg/L | 100 | Org-003 | <100       | [NT]        | [NT]              | LCS-W2 | 85%        |
| TRHC <sub>29</sub> -C <sub>36</sub>   | µg/L | 100 | Org-003 | <100       | [NT]        | [NT]              | LCS-W2 | 84%        |
| TRH >C <sub>10</sub> -C <sub>16</sub> | µg/L | 50  | Org-003 | <50        | [NT]        | [NT]              | LCS-W2 | 83%        |
| TRH >C <sub>16</sub> -C <sub>34</sub> | µg/L | 100 | Org-003 | <100       | [NT]        | [NT]              | LCS-W2 | 86%        |
| TRH >C <sub>34</sub> -C <sub>40</sub> | µg/L | 100 | Org-003 | <100       | [NT]        | [NT]              | LCS-W2 | 84%        |
| サロゲート物質 o-テルフ<br>エニル                  | %    |     | Org-003 | 90         | [NT]        | [NT]              | LCS-W2 | 71%        |

10

20

30

【表 3 4 - 7】

| 品質管理      | 単位   | POL  | 方法                    | ブランク       | 反復実験<br>SnW | 反復実験結<br>果<br>ベース  反<br>復  %RPD | 添加 SnW | 添加%<br>回収  |
|-----------|------|------|-----------------------|------------|-------------|---------------------------------|--------|------------|
| 水中HM-合計   |      |      |                       |            |             |                                 |        |            |
| 調製日付      | -    |      |                       | 18/08/2014 | [NT]        | [NT]                            | LCS-W2 | 18/08/2014 |
| 分析日付      | -    |      |                       | 18/08/2014 | [NT]        | [NT]                            | LCS-W2 | 18/08/2014 |
| ヒ素-合計     | µg/L | 1    | Metals-022<br>ICP-MS  | <1         | [NT]        | [NT]                            | LCS-W2 | 106%       |
| カドミウム-合計  | µg/L | 0.1  | Metals-022<br>ICP-MS  | <0.1       | [NT]        | [NT]                            | LCS-W2 | 119%       |
| クロム-合計    | µg/L | 1    | Metals-022<br>ICP-MS  | <1         | [NT]        | [NT]                            | LCS-W2 | 110%       |
| 銅-合計      | µg/L | 1    | Metals-022<br>ICP-MS  | <1         | [NT]        | [NT]                            | LCS-W2 | 91%        |
| 鉛-合計      | µg/L | 1    | Metals-022<br>ICP-MS  | <1         | [NT]        | [NT]                            | LCS-W2 | 117%       |
| 水銀-合計     | µg/L | 0.05 | Metals-021<br>CV-AAS  | <0.05      | [NT]        | [NT]                            | LCS-W2 | 96%        |
| ニッケル-合計   | µg/L | 1    | Metals-022<br>ICP-MS  | <1         | [NT]        | [NT]                            | LCS-W2 | 103%       |
| 亜鉛-合計     | µg/L | 1    | Metals-022<br>ICP-MS  | <1         | [NT]        | [NT]                            | LCS-W2 | 109%       |
| 品質管理      | 単位   | POL  | 方法                    | ブランク       | 反復実験<br>SnW | 反復実験結<br>果<br>ベース  反<br>復  %RPD | 添加 SnW | 添加% 回収     |
| 水中金属・酸抽出物 |      |      |                       |            |             |                                 |        |            |
| 調製日付      | -    |      |                       | 18/08/2014 | [NT]        | [NT]                            | LCS-W1 | 18/08/2014 |
| 分析日付      | -    |      |                       | 18/08/2014 | [NT]        | [NT]                            | LCS-W1 | 19/08/2014 |
| 硫黄-合計     | mg/L | 0.5  | Metals-020<br>ICP-AES | 93         | [NT]        | [NT]                            | LCS-W1 | 93%        |
| 品質管理      | 単位   | POL  | 方法                    | ブランク       | 反復実験<br>SnW | 反復実験結<br>果<br>ベース  反<br>復  %RPD | 添加 SnW | 添加% 回収     |
| 種々の無機物    |      |      |                       |            |             |                                 |        |            |
| 調製日付      | -    |      |                       | 15/08/2014 | 114714-1    | 15/08/2014<br>                  | LCS-W1 | 15/08/2014 |
| 分析日付      | -    |      |                       | 15/08/2014 | 114714-1    | 15/08/2014                      | LCS-W1 | 15/08/2014 |

10

20

30

40

【表 3 4 - 8】

|                |        |     |                       |                          |             |                                                                             |        |            |
|----------------|--------|-----|-----------------------|--------------------------|-------------|-----------------------------------------------------------------------------|--------|------------|
| pH             | p H 単位 |     | Inorg-001             | [NT]                     | 114714-1    | 15/08/2014<br>  <br>15/08/2014                                              | LCS-W1 | 101%       |
| 合計溶解固形物 (grav) | mg/L   | 5   | Inorg-018             | <5                       | 114714-1    | 7.0    [NT]<br>15000                                                        | LCS-W1 | 95%        |
| BOD            | mg/L   | 5   | Inorg-091             | <5                       | 114714-1    | [NT]                                                                        | LCS-W1 | 84%        |
| COD            | mgO2/L | 50  | Inorg-067             | <50                      | 114714-1    |                                                                             | LCS-W1 | 84%        |
| 合計有機炭素         | mg/L   | 1   | Inorg-079             | <1                       | 114714-1    | 600    [NT]<br>19000   <br>19000   <br>RPD:0<br>5900   <br>5800   <br>RPD:2 | LCS-W1 | 104%       |
| 品質管理           | 単位     | POL | 方法                    | ブランク                     | 反復実験<br>SnW | 反復実験結果<br>ベース    反復    %RPD                                                 | 添加 SnW | 添加% 回収     |
| 水中陽イオン-合計      |        |     |                       |                          |             |                                                                             |        |            |
| 蒸解日付           | -      |     |                       | 18/08/2014<br>18/08/2014 | [NT]        | [NT]                                                                        | LCS-W1 | 18/08/2014 |
| 分析日付           | -      |     |                       | <0.5                     | [NT]        | [NT]                                                                        | LCS-W1 | 18/08/2014 |
| ナトリウム-合計       | mg/L   | 0.5 | Metals-020<br>ICP-AES | <0.5                     | [NT]        | [NT]                                                                        | LCS-W1 | 102%       |
| カリウム-合計        | mg/L   | 0.5 | Metals-020<br>ICP-AES | <0.5                     | [NT]        | [NT]                                                                        | LCS-W1 | 97%        |
| カルシウム-合計       | mg/L   | 0.5 | Metals-020<br>ICP-AES | <0.5                     | [NT]        | [NT]                                                                        | LCS-W1 | 104%       |
| マグネシウム-合計      | mg/L   | 0.5 | Metals-020<br>ICP-AES | <0.5                     | [NT]        | [NT]                                                                        | LCS-W1 | 108%       |

10

20

30

【表 3 5 - 1】

表 3 5 : 水分析 (黒液含有ラジアータマツ木粉 2 0 1 4 0 5 2 3)

水試料 C a t - H T R 試験、別の E n v i r o l a b S e r v i c e s 報告書由来データ

|                       |      | 混合供給原料<br>20140814 | ホッグフュー<br>エル<br>ナトリウム<br>水酸化物、<br>20140716 | 熱分解<br>製紙<br>スラッジ黒液<br>2014052g | ラジアータ<br>黒液<br>20140523 |
|-----------------------|------|--------------------|--------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| 水中VOC                 |      |                    |                                            |                                 |                         |
| 当方参照番号:               |      | 114714-1           | 113424-1                                   | 110678-1                        | 110463-1                |
| 貴方参照番号                |      | 20140814           | 20140716                                   | 20140528                        | 20140523                |
| 試料の種類                 |      | 水                  | 水                                          | 水                               | 水                       |
| 抽出日付                  |      | 19/08/2014         | 23/07/2014                                 | 29/05/2014                      | 28/05/2014              |
| 分析日付                  | 単位   | 22/08/2014         | 23/07/2014                                 | 30/05/2014                      | 29/05/2014              |
| ジクロロジフルオロメタン          | μg/L | <1,000             | <1,000                                     | <5,000                          | <1,000                  |
| クロロメタン                | μg/L | <1,000             | <1,000                                     | <5,000                          | <1,000                  |
| 塩化ビニル                 | μg/L | <1,000             | <1,000                                     | <5,000                          | <1,000                  |
| ブロモメタン                | μg/L | <1,000             | <1,000                                     | <5,000                          | <1,000                  |
| クロロエタン                | μg/L | <1,000             | <1,000                                     | <5,000                          | <1,000                  |
| トリクロロフルオロメタン          | μg/L | <1000              | <1,000                                     | <5,000                          | <1,000                  |
| 1,1-ジクロロエテン           | μg/L | <100               | <100                                       | <500                            | <100                    |
| トランス-1,2-ジクロロエテ<br>ン  | μg/L | <100               | <100                                       | <500                            | <100                    |
| 1,1-ジクロロエテン           | μg/L | <100               | <100                                       | <500                            | <100                    |
| シス-1,2-ジクロロエテン        | μg/L | <100               | <100                                       | <500                            | <100                    |
| ブロモクロロメタン             | μg/L | <100               | <100                                       | <500                            | <100                    |
| クロロホルム                | μg/L | <100               | <100                                       | <500                            | <100                    |
| 2,2-ジクロロプロパン          | μg/L | <100               | <100                                       | <500                            | <100                    |
| 1,2-ジクロロエタン           | μg/L | <100               | <100                                       | <500                            | <100                    |
| 1,1,1-トリクロロエタン        | μg/L | <100               | <100                                       | <500                            | <100                    |
| 1,1-ジクロロプロペン          | μg/L | <100               | <100                                       | <500                            | <100                    |
| シクロヘキサン               | μg/L | <100               | <100                                       | <500                            | <100                    |
| 四塩化炭素                 | μg/L | <100               | <100                                       | <500                            | <100                    |
| ベンゼン                  | μg/L | <180               | 340                                        | <500                            | 340                     |
| ジブロモメタン               | μg/L | <100               | <100                                       | <500                            | <100                    |
| 1,2-ジクロロプロパン          | μg/L | <100               | <100                                       | <500                            | <100                    |
| トリクロロエテン              | μg/L | <MO                | <100                                       | <500                            | <100                    |
| ブロモジクロロメタン            | μg/L | <100               | <100                                       | <500                            | <100                    |
| トランス-1,3-ジクロロプロ<br>ペン | μg/L | <100               | <100                                       | <500                            | <100                    |
| シス-1,3-ジクロロプロペン       | μg/L | <100               | <100                                       | <500                            | <100                    |
| 1,1,2-トリクロロエタン        | μg/L | <100               | <100                                       | <500                            | <100                    |
| トルエン                  | μg/L | 370                | 890                                        | 810                             | 680                     |
| 1,3-ジクロロプロパン          | μg/L | <100               | <100                                       | <500                            | <100                    |
| ジブロモクロロメタン            | μg/L | <100               | <100                                       | <500                            | <100                    |
| 1,2-ジブロモエタン           | μg/L | <100               | <100                                       | <500                            | <100                    |
| テトラクロロエテン             | μg/L | <100               | <100                                       | <500                            | <100                    |
| 1,1,1,2-テトラクロロエタン     | μg/L | <100               | <100                                       | <500                            | <100                    |
| クロロベンゼン               | μg/L | <100               | <100                                       | <500                            | <100                    |
| エチルベンゼン               | μg/L | <100               | <120                                       | <500                            | <130                    |
| ブロモホルム                | μg/L | <100               | <100                                       | <500                            | <100                    |
| m+p-キシレン              | μg/L | 200                | <200                                       | <1000                           | <200                    |
| スチレン                  | μg/L | <100               | <100                                       | <500                            | <100                    |
| 1,1,2,2-テトラクロロエタン     | μg/L | <100               | <100                                       | <500                            | <100                    |
| o-キシレン                | μg/L | <100               | <120                                       | <500                            | <100                    |
| 1,2,3-トリクロロプロパン       | μg/L | <100               | <100                                       | <500                            | <100                    |
| イソプロピルベンゼン            | μg/L | <100               | <100                                       | <500                            | <100                    |

10

20

30

40

【表 3 5 - 2】

| 水中VOC<br>当方参照番号:<br>貴方参照番号<br>試料の種類 |      | 114714-1<br>20148014<br>水 | 113424-1<br>20140716<br>水 | 110678-1<br>20140528<br>水 | 110463-1<br>20140523<br>水 |
|-------------------------------------|------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| ブロモベンゼン                             | μg/L | <100                      | <100                      | <500                      | <100                      |
| n-プロピルベンゼン                          | μg/L | <100                      | <100                      | <500                      | <100                      |
| 2-クロロトルエン                           | μg/L | <100                      | <100                      | <500                      | <100                      |
| 4-クロロトルエン                           | μg/L | <100                      | <100                      | <500                      | <100                      |
| 1,3,5-トリメチルベンゼン                     | μg/L | <100                      | <100                      | <500                      | <100                      |
| Tert-ブチルベンゼン                        | μg/L | <100                      | <100                      | <500                      | <100                      |
| 1,2,4-トリメチルベンゼン                     | μg/L | <100                      | <100                      | <500                      | <100                      |
| 1,3-ジクロロベンゼン                        | μg/L | <100                      | <100                      | <500                      | <100                      |
| Sec-ブチルベンゼン                         | μg/L | <100                      | <100                      | <500                      | <100                      |
| 1,4-ジクロロベンゼン                        | μg/L | <100                      | <100                      | <500                      | <100                      |
| 4-イソプロピルトルエン                        | μg/L | <100                      | <100                      | <500                      | <100                      |
| 1,2-ジクロロベンゼン                        | μg/L | <100                      | <100                      | <500                      | <100                      |
| n-ブチルベンゼン                           | μg/L | <100                      | <100                      | <500                      | <100                      |
| 1,2-ジブromo-3-クロロプロ<br>パン            | μg/L | <100                      | <100                      | <500                      | <100                      |
| 1,2,4-トリクロロベンゼン                     | μg/L | <100                      | <100                      | <500                      | <100                      |
| ヘキサクロロブタジエン                         | μg/L | <100                      | <100                      | <500                      | <100                      |
| 1,2,3-トリクロロベンゼン                     | μg/L | <100                      | <100                      | <500                      | <100                      |
| サロゲート物質ジブromoフ<br>ルオロメタン            | μg/L | 100%                      | 106%                      | 112%                      | 105%                      |
| サロゲート物質トルエン<br>-d8                  | μg/L | 101%                      | 105%                      | 100%                      | 100%                      |
| サロゲート物質 4-BFB                       | μg/L | 106%                      | 95%                       | 100%                      | 99%                       |

10

20

30

【表 3 5 - 3】

|                         |      | 混合供給原料<br>20140814 | ホッグフューエル水酸化ナトリウム<br>20140716 | 熱分解製紙スラッジ黒液<br>20140528 | ラジータ黒液<br>20140523 |
|-------------------------|------|--------------------|------------------------------|-------------------------|--------------------|
| 水中vTRH(C6-C10)/BTEXN    |      |                    |                              |                         |                    |
| 当方参照番号:                 | 単位   | 114714-1           | 113424-1                     | 110678-1                | 110463-1           |
| 貴方参照番号                  |      | 20140814           | 20140716                     | 20140528                | 20140523           |
| 試料の種類                   |      | 水                  | 水                            | 水                       | 水                  |
| 抽出日付                    |      | 19/08/2014         | 23/07/2014                   | 29/05/2014              | 28/05/2014         |
| 分析日付                    |      | 22/08/2014         | 23/07/2014                   | 30/05/2014              | 29/05/2014         |
| TRH C6 - C9             | μg/L | 31,000             | 42,000                       | 26,000                  | 33,000             |
| TRH C6 - C10            | μg/L | 34,000             | 50,000                       | 27,000                  | 36,000             |
| TRHC6 - C10 低 BTEX (F1) | μg/L | 33,000             | 49,000                       | 26,000                  | 35,000             |
| ベンゼン                    | μg/L | 180                | 430                          | <500                    | 340                |
| トルエン                    | μg/L | 370                | 890                          | 810                     | 680                |
| エチルベンゼン                 | μg/L | <100               | 120                          | <500                    | 130                |
| m+p-キシレン                | μg/L | <200               | <200                         | <1000                   | <200               |
| o-キシレン                  | μg/L | <100               | 120                          | <500                    | <100               |
| ナフタレン                   | μg/L | <100               | <100                         | <501                    | <100               |
| サロゲート物質ジブロモフルオロメタン      | μg/L | 100%               | 106%                         | 112%                    | 105%               |
| サロゲート物質トルエン-d8          | μg/L | 101%               | 105%                         | 100%                    | 100%               |
| サロゲート物質 4-BFB           | μg/L | 106%               | 95%                          | 100%                    | 99%                |

|                           |      |            |            |               |            |
|---------------------------|------|------------|------------|---------------|------------|
| 水中svTRH (C10-C40)当方参照番号:  |      | 114714-1   | 113424-1   | 水<br>110678-1 | 110463-1   |
| 貴方参照番号                    |      | 20140814   | 20140716   | 20140528      | 20140523   |
| 試料の種類                     |      | 水          | 水          | 水             | 水          |
| 抽出日付                      |      | 18/08/2014 | 24/07/2014 | 30/05/2014    | 28/05/2014 |
| 分析日付                      |      | 19/08/2014 | 24/07/2014 | 31/05/2014    | 29/05/2014 |
| TRH C10 - C14             | μg/L | 650,000    | 430,000    | 25,000        | 860,000    |
| TRH C15 - C26             | μg/L | 490,000    | 190,000    | 160,000       | 510,000    |
| TRH C29 - C36             | μg/L | 14,000     | 6,600      | 16,000        | 18,000     |
| TRH >C10 - C16            | μg/L | 800,000    | 450,000    | 260,000       | 860,000    |
| TRH>C10 - C16 低ナフタレン (F2) |      | 800,000    | 450,000    | 260,000       | 860,000    |

|                 |      |         |        |         |         |
|-----------------|------|---------|--------|---------|---------|
| TRH >C16 - C34  | μg/L | 180,000 | 91,000 | 120,000 | 260,000 |
| TRH >C34 - C40  | μg/L | 1,800   | <1,000 | 4,800   | 5,300   |
| サロゲート物質 o-テルフェニ | %    | #       | #      | #       | #       |

【表 3 5 - 4】

|          |      |            |            |            |            |
|----------|------|------------|------------|------------|------------|
| 水中HM-合計  |      |            |            |            |            |
| 当方参照番号:  |      | 114714-1   | 113424-1   | 110678-1   | 110463-1   |
| 貴方参照番号   |      | 20140814   | 20140716   | 20140528   | 20140523   |
| 試料の種類    |      | 水          | 水          | 水          | 水          |
| 調製日付     |      | 18/08/2014 | 23/07/2014 | 30/05/2014 | 27/05/2014 |
| 分析日付     |      | 18/08/2014 | 23/07/2014 | 30/05/2014 | 27/05/2014 |
| ヒ素-合計    | μg/L | 45         | 2          | 29         | 27         |
| カドミウム-合計 | μg/L | 0.1        | <0.1       | 5.7        | <0.1       |
| クロム-合計   | μg/L | 1          | 1          | 110        | <1         |
| 銅-合計     | μg/L | 1          | <1         | 180        | 1          |
| 鉛-合計     | μg/L | 1          | <1         | 40         | <1         |
| 水銀-合計    | μg/L | 0.3        | 0.06       | 1          | 0.58       |
| ニッケル-合計  | μg/L | 1          | <1         | 97         | <1         |
| 亜鉛-合計    | μg/L | 44         | 8          | 1,100      | 14         |

10

|           |      |            |            |            |            |
|-----------|------|------------|------------|------------|------------|
| 水中金属・酸抽出物 |      |            |            |            |            |
| 当方参照番号:   |      | 114714-1   | 113424-1   | 110678-1   | 110463-1   |
| 貴方参照番号    |      | 20140814   | 20140715   | 20140528   | 20140523   |
| 試料の種類     |      | 水          | 水          | 水          | 水          |
| 調製日付      |      | 18/08/2014 | 23/07/2014 | 30/05/2014 | 27/05/2014 |
| 分析日付      |      | 18/08/2014 | 23/07/2014 | 30/05/2014 | 27/05/2014 |
| 硫黄-合計     | mg/L | 840        | 6.3        | 26         | 150        |

20

|                   |         |            |            |            |            |
|-------------------|---------|------------|------------|------------|------------|
| 種々の無機物            |         |            |            |            |            |
| 当方参照番号:           |         | 114114-1   | 113424-1   | 110678-1   | 110463-1   |
| 貴方参照番号            |         | 20140214   | 20140716   | 20140522   | 20140523   |
| 試料の種類             |         | 水          | 水          | 水          | 水          |
| 調製日付              |         | 15/03/2014 | 22/07/2014 | 29/05/2014 | 26/05/2014 |
| 分析日付              |         | 15/03/2014 | 22/07/2014 | 29/05/2014 | 26/05/2014 |
| pH                | p H単位   | 7          | 7.8        | 9.7        | 6.3        |
| BOD               |         | 15,00      | 630        | 26,000     | 9,800      |
| 合計溶解固体 (計算による) mg | mg/L    | 600        | 7,200      | 6,900      | 11,000     |
| COO               | mg O2/L | 19,000     | 18,000     | 50,000     | 24,000     |
| 合計有機炭素            | mg/L    | 5,900      | 6,500      | 17,000     | 6,600      |

30

|           |      |            |            |            |            |
|-----------|------|------------|------------|------------|------------|
| 水中陽イオン-合計 |      |            |            |            |            |
| 当方参照番号:   |      | 114714-1   | 113424-1   | 110678-1   | 110463-1   |
| 貴方参照番号    |      | 20140814   | 20140716   | 20140528   | 20140523   |
| 試料の種類     |      | 18/08/2014 | 水          | 水          | 水          |
| 蒸解日付      |      | 18/08/2014 | 23/07/2014 | 30/05/2014 | 27/05/2014 |
| 分析日付      |      | 18/08/2015 | 23/07/2014 | 30/05/2014 | 27/05/2014 |
| ナトリウム-合計  | mg/L | 2,300      | 5,200      | 5,500      | 2,100      |
| カリウム-合計   | mg/L | 190        | 54         | 16         | 150        |
| カルシウム-合計  | mg/L | 16         | <0.5       | 680        | 3.8        |
| マグネシウム-合計 | mg/L | 3.4        | 1.6        | 270        | 2.5        |

40

【表 3 6 - 1】

表 3 6 : 水分析 (黒液含有ラジアータマツ木粉 2 0 1 4 0 5 2 3)

水試料 Cat-HTR 試験、別の EnviroLab Services 報告書由来データ

|                       |      | 混合供給原料<br>20140814 | ホッグフュー<br>エル<br>水酸化ナトリ<br>ウム<br>20140716 | 熱分解<br>製紙スラッジ黒<br>液<br>20140528 | ラジアータ<br>黒液<br>20140523 |
|-----------------------|------|--------------------|------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| 水中VOC                 |      |                    |                                          |                                 |                         |
| 当方参照番号:               |      | 114714-1           | 113424-1                                 | 110678-1                        | 110463-1                |
| 貴方参照番号                |      | 20140814           | 20140716                                 | 20140528                        | 20140523                |
| 試料の種類                 |      | 水                  | 水                                        | 水                               | 水                       |
| 抽出日付                  |      | 19/08/2014         | 23/07/2014                               | 29/05/2014                      | 28/05/2014              |
| 分析日付                  | 単位   | 22/08/2014         | 23/07/2014                               | 30/05/2014                      | 29/05/2014              |
| ジクロロジフルオロメタン          | µg/L | <1,000             | <1,000                                   | <5,000                          | <1,000                  |
| クロロメタン                | µg/L | <1,000             | <1,000                                   | <5,000                          | <1,000                  |
| 塩化ビニル                 | µg/L | <1,000             | <1,000                                   | <5,000                          | <1,000                  |
| ブロモメタン                | µg/L | <1,000             | <1,000                                   | <5,000                          | <1,000                  |
| クロロエタン                | µg/L | <1,000             | <1,000                                   | <5,000                          | <1,000                  |
| トリクロロフルオロメタン          | µg/L | <1000              | <1,000                                   | <5,000                          | <1,000                  |
| 1,1-ジクロロエタン           | µg/L | <100               | <100                                     | <500                            | <100                    |
| トランス-1,2-ジクロロエテ<br>ン  | µg/L | <100               | <100                                     | <500                            | <100                    |
| 1,1-ジクロロエタン           | µg/L | <100               | <100                                     | <500                            | <100                    |
| シス-1,2-ジクロロエテン        | µg/L | <100               | <100                                     | <500                            | <100                    |
| ブロモクロロメタン             | µg/L | <100               | <100                                     | <500                            | <100                    |
| クロロホルム                | µg/L | <100               | <100                                     | <500                            | <100                    |
| 2,2-ジクロロプロパン          | µg/L | <100               | <100                                     | <500                            | <100                    |
| 1,2-ジクロロエタン           | µg/L | <100               | <100                                     | <500                            | <100                    |
| 1,1,1-トリクロロエタン        | µg/L | <100               | <100                                     | <500                            | <100                    |
| 1,1-ジクロロプロペン          | µg/L | <100               | <100                                     | <500                            | <100                    |
| シクロヘキサン               | µg/L | <100               | <100                                     | <500                            | <100                    |
| 四塩化炭素                 | µg/L | <100               | <100                                     | <500                            | <100                    |
| ベンゼン                  | µg/L | <180               | 340                                      | <500                            | 340                     |
| ジブロモメタン               | µg/L | <100               | <100                                     | <500                            | <100                    |
| 1,2-ジクロロプロパン          | µg/L | <100               | <100                                     | <500                            | <100                    |
| トリクロロエテン              | µg/L | <100               | <100                                     | <500                            | <100                    |
| ブロモジクロロメタン            | µg/L | <100               | <100                                     | <500                            | <100                    |
| トランス-1,3-ジクロロプロ<br>ペン | µg/L | <100               | <100                                     | <500                            | <100                    |
| シス-1,3-ジクロロプロペン       | µg/L | <100               | <100                                     | <500                            | <100                    |
| 1,1,2-トリクロロエタン        | µg/L | <100               | <100                                     | <500                            | <100                    |
| トルエン                  | µg/L | 370                | 890                                      | 810                             | 680                     |
| 1,3-ジクロロプロパン          | µg/L | <100               | <100                                     | <500                            | <100                    |
| ジブロモクロロメタン            | µg/L | <100               | <100                                     | <500                            | <100                    |
| 1,2-ジブロモエタン           | µg/L | <100               | <100                                     | <500                            | <100                    |
| テトラクロロエテン             | µg/L | <100               | <100                                     | <500                            | <100                    |
| 1,1,1,2-テトラクロロエタ<br>ン | µg/L | <100               | <100                                     | <500                            | <100                    |

10

20

30

40

【表 3 6 - 2】

|                   |      |      |      |       |      |
|-------------------|------|------|------|-------|------|
| クロロベンゼン           | μg/L | <100 | <100 | <500  | <100 |
| エチルベンゼン           | μg/L | <100 | <120 | <500  | <130 |
| ブromoホルム          | μg/L | <100 | <100 | <500  | <100 |
| m+p-キシレン          | μg/L | 200  | <200 | <1000 | <200 |
| スチレン              | μg/L | <100 | <100 | <500  | <100 |
| 1,1,2,2-テトラクロロエタン | μg/L | <100 | <100 | <500  | <100 |
| o-キシレン            | μg/L | <100 | <120 | <500  | <100 |
| 1,2,3-トリクロロプロパン   | μg/L | <100 | <100 | <500  | <100 |
| イソプロピルベンゼン        | μg/L | <100 | <100 | <500  | <100 |

10

|                      |      |          |          |          |          |
|----------------------|------|----------|----------|----------|----------|
| 水中VOC                |      |          |          |          |          |
| 当方参照番号:              |      | 114714-1 | 113424-1 | 110678-1 | 110463-1 |
| 貴方参照番号               |      | 20148014 | 20140716 | 20140528 | 20140523 |
| 試料の種類                |      | 水        | 水        | 水        | 水        |
| ブromoベンゼン            | μg/L | <100     | <100     | <500     | <100     |
| n-プロピルベンゼン           | μg/L | <100     | <100     | <500     | <100     |
| 2-クロロトルエン            | μg/L | <100     | <100     | <500     | <100     |
| 4-クロロトルエン            | μg/L | <100     | <100     | <500     | <100     |
| 1,3,5-トリメチルベンゼン      | μg/L | <100     | <100     | <500     | <100     |
| Tert-ブチルベンゼン         | μg/L | <100     | <100     | <500     | <100     |
| 1,2,4-トリメチルベンゼン      | μg/L | <100     | <100     | <500     | <100     |
| 1,3-ジクロロベンゼン         | μg/L | <100     | <100     | <500     | <100     |
| Sec-ブチルベンゼン          | μg/L | <100     | <100     | <500     | <100     |
| 1,4-ジクロロベンゼン         | μg/L | <100     | <100     | <500     | <100     |
| 4-イソプロピルトルエン         | μg/L | <100     | <100     | <500     | <100     |
| 1,2-ジクロロベンゼン         | μg/L | <100     | <100     | <500     | <100     |
| n-ブチルベンゼン            | μg/L | <100     | <100     | <500     | <100     |
| 1,2-ジブromo-3-クロロプロパン | μg/L | <100     | <100     | <500     | <100     |
| 1,2,4-トリクロロベンゼン      | μg/L | <100     | <100     | <500     | <100     |
| ヘキサクロロブタジエン          | μg/L | <100     | <100     | <500     | <100     |
| 1,2,3-トリクロロベンゼン      | μg/L | <100     | <100     | <500     | <100     |
| サロゲート物質ジブromoフルオロメタン | μg/L | 100%     | 106%     | 112%     | 105%     |
| サロゲート物質トルエン-d8       | μg/L | 101%     | 105%     | 100%     | 100%     |
| サロゲート物質 4-BFB        | μg/L | 106%     | 95%      | 100%     | 99%      |

20

30

40

【表 3 6 - 3】

|                         |      | 混合供給原料<br>20140814 | ホッグフュー<br>ーエル水酸<br>化ナトリウ<br>ム20140716 | 熱分解製紙ス<br>ラッジ黒液<br>20140528 | ラジアータ<br>黒液<br>20140523 |
|-------------------------|------|--------------------|---------------------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| 水中vTRH(C6-C10)/BTEXN    |      |                    |                                       |                             |                         |
| 当方参照番号:                 | 単位   | 114714-1           | 113424-1                              | 110678-1                    | 110463-1                |
| 貴方参照番号                  |      | 20140814           | 20140716                              | 20140528                    | 20140523                |
| 試料の種類                   |      | 水                  | 水                                     | 水                           | 水                       |
| 抽出日付                    |      | 19/08/2014         | 23/07/2014                            | 29/05/2014                  | 28/05/2014              |
| 分析日付                    |      | 22/08/2014         | 23/07/2014                            | 30/05/2014                  | 29/05/2014              |
| TRH C6 - C9             | μg/L | 31,000             | 42,000                                | 26,000                      | 33,000                  |
| TRH C6 - C10            | μg/L | 34,000             | 50,000                                | 27,000                      | 36,000                  |
| TRHC6 - C10 低 BTEX (F1) | μg/L | 33,000             | 49,000                                | 26,000                      | 35,000                  |
| ベンゼン                    | μg/L | 180                | 430                                   | <500                        | 340                     |
| トルエン                    | μg/L | 370                | 890                                   | 810                         | 680                     |
| エチルベンゼン                 | μg/L | <100               | 120                                   | <500                        | 130                     |
| m+p-キシレン                | μg/L | <200               | <200                                  | <1000                       | <200                    |
| o-キシレン                  | μg/L | <100               | 120                                   | <500                        | <100                    |
| ナフタレン                   | μg/L | <100               | <100                                  | <501                        | <100                    |
| サロゲート物質ジブロモフルオロメ<br>タン  | μg/L | 100%               | 106%                                  | 112%                        | 105%                    |
| サロゲート物質トルエン-d8          | μg/L | 101%               | 105%                                  | 100%                        | 100%                    |
| サロゲート物質 4-BFB           | μg/L | 106%               | 95%                                   | 100%                        | 99%                     |

|                            |      |            |            |            |            |
|----------------------------|------|------------|------------|------------|------------|
| 水中svTRH (C10-C40)          |      |            |            |            |            |
| 当方参照番号:                    |      | 114714-1   | 113424-1   | 110678-1   | 110463-1   |
| 貴方参照番号                     |      | 20140814   | 20140716   | 20140528   | 20140523   |
| 試料の種類                      |      | 水          | 水          | 水          | 水          |
| 抽出日付                       |      | 18/08/2014 | 24/07/2014 | 30/05/2014 | 28/05/2014 |
| 分析日付                       |      | 19/08/2014 | 24/07/2014 | 31/05/2014 | 29/05/2014 |
| TRH C10 - C14              | μg/L | 650,000    | 430,000    | 25,000     | 860,000    |
| TRH C15 - C26              | μg/L | 490,000    | 190,000    | 160,000    | 510,000    |
| TRH C29 - C36              | μg/L | 14,000     | 6,600      | 16,000     | 18,000     |
| TRH >C10 - C16             | μg/L | 800,000    | 450,000    | 260,000    | 860,000    |
| TRH >C10 - C16 低ナフタレン (F2) |      | 800,000    | 450,000    | 260,000    | 860,000    |

|                  |      |         |        |         |         |
|------------------|------|---------|--------|---------|---------|
| TRH >C16 - C34   | μg/L | 180,000 | 91,000 | 120,000 | 260,000 |
| TRH >C34 - C40   | μg/L | 1,800   | <1,000 | 4,800   | 5,300   |
| サロゲート物質 o-テルフェニル | %    | #       | #      | #       | #       |

【表 3 6 - 4】

|          |      |            |            |            |            |
|----------|------|------------|------------|------------|------------|
| 水中HM-合計  |      |            |            |            |            |
| 当方参照番号:  |      | 114714-1   | 113424-1   | 110678-1   | 110463-1   |
| 貴方参照番号   |      | 20140814   | 20140716   | 20140528   | 20140523   |
| 試料の種類    |      | 水          | 水          | 水          | 水          |
| 調製日付     |      | 18/08/2014 | 23/07/2014 | 30/05/2014 | 27/05/2014 |
| 分析日付     |      | 18/08/2014 | 23/07/2014 | 30/05/2014 | 27/05/2014 |
| ヒ素-合計    | μg/L | 45         | 2          | 29         | 27         |
| カドミウム-合計 | μg/L | 0.1        | <01        | 5.7        | <0.1       |
| クロム-合計   | μg/L | 1          | 1          | 110        | <1         |
| 銅-合計     | μg/L | 1          | <1         | 180        | 1          |
| 鉛-合計     | μg/L | 1          | <1         | 40         | <1         |
| 水銀-合計    | μg/L | 0.3        | 0.06       | 1          | 0.58       |
| ニッケル-合計  | μg/L | 1          | <1         | 97         | <1         |
| 亜鉛-合計    | μg/L | 44         | 8          | 1,100      | 14         |

10

|           |      |            |            |            |            |
|-----------|------|------------|------------|------------|------------|
| 水中金属-酸抽出物 |      |            |            |            |            |
| 当方参照番号:   |      | 114714-1   | 113424-1   | 110678-1   | 110463-1   |
| 貴方参照番号    |      | 20140814   | 20140716   | 20140528   | 20140523   |
| 試料の種類     |      | 水          | 水          | 水          | 水          |
| 調製日付      |      | 18/08/2014 | 23/07/2014 | 30/05/2014 | 27/05/2014 |
| 分析日付      |      | 18/08/2014 | 23/07/2014 | 30/05/2014 | 27/05/2014 |
| 硫黄-合計     | mg/L | 840        | 6.3        | 26         | 150        |

20

|                   |         |            |            |            |            |
|-------------------|---------|------------|------------|------------|------------|
| 種々の無機物            |         |            |            |            |            |
| 当方参照番号:           |         | 144714-1   | 113424-1   | 110678-1   | 110463-1   |
| 貴方参照番号            |         | 20140814   | 20140716   | 20140528   | 20140523   |
| 試料の種類             |         | 水          | 水          | 水          | 水          |
| 調製日付              |         | 15/08/2014 | 22/07/2014 | 29/05/2014 | 26/05/2014 |
| 分析日付              |         | 15/08/2014 | 22/07/2014 | 29/05/2014 | 26/05/2014 |
| pH                | p H単位   | 7          | 7.8        | 9.7        | 6.3        |
| BOD               |         | 15,00      | 630        | 26,000     | 9,800      |
| 合計溶解固体 (計算による) mg | mg/L    | 600        | 7,200      | 6,900      | 11,000     |
| COD               | mg O2/L | 19,000     | 18,000     | 50,000     | 24,000     |
| 合計有機炭素            | mg/L    | 5,900      | 6,500      | 17,000     | 6,600      |

30

|           |      |            |            |            |            |
|-----------|------|------------|------------|------------|------------|
| 水中陽イオン-合計 |      |            |            |            |            |
| 当方参照番号:   |      | 114714-1   | 113424-1   | 110678-1   | 110463-1   |
| 貴方参照番号    |      | 20140814   | 20140716   | 20140528   | 20140523   |
| 試料の種類     |      | 18/08/2014 | 水          | 水          | 水          |
| 蒸解日付      |      | 18/08/2014 | 23/07/2014 | 30/05/2014 | 27/05/2014 |
| 分析日付      |      | 18/08/2015 | 23/07/2014 | 30/05/2014 | 27/05/2014 |
| ナトリウム-合計  | mg/L | 2,300      | 5,200      | 5,500      | 2,100      |
| カリウム-合計   | mg/L | 190        | 54         | 16         | 150        |
| カルシウム-合計  | mg/L | 16         | <0.5       | 680        | 3.8        |
| マグネシウム-合計 | mg/L | 3.4        | 1.6        | 270        | 2.5        |

40

【表 3 7】

表 3 7 : 供給原料比較

| 実験<br># | 説明                | 近似分析              |                   |                          | 元素分析                |                      |                   |                   |                   |                   |                   |           |            |
|---------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------------|---------------------|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------|------------|
|         |                   | 水分<br>(重量<br>%ar) | 灰分<br>(重量<br>%db) | 揮発性<br>物質<br>(重量<br>%db) | 固定酸<br>素(重<br>量%db) | GCV<br>(MJ/kg<br>db) | 炭素<br>(重量<br>%db) | 水素<br>(重量<br>%db) | 窒素<br>(重量<br>%db) | 硫黄<br>(重量<br>%db) | 酸素<br>(重量<br>%db) | 塩素<br>(%) | H/C<br>モル比 |
|         | ラジエーターマツ<br>150um | 9                 | 0.50              | 79.30                    | 20.20               | 21.30                | 52.50             | 6.10              | <0.01             | 0.02              | 40.88             | n/a       | 1.38       |
| 1       | SPF 木材            | 43.8              | 0.6               | 79.5                     | 19.9                | 18.6                 | 52.1              | 6.3               | 0.21              |                   | 40.8              |           | 1.45       |
|         | ホググフューエル          | 60.0              | 2.2               | 74.4                     | 23.5                | 22.8                 | 52.9              | 6.0               | 0.25              |                   | 38.7              |           | 1.36       |
| 2.3     | 黒液                | 53.9              | 47.07             |                          |                     |                      | 37.53             | 1.67              | <0.01             | 4.77              | 3.23              | 0.21      | 0.53       |
|         | スラッジ、<br>到着基準     | 6.4               | 9.7               | 80.4                     | 10.0                | 13.82                | 42.8              | 5.7               | 0.23              |                   | 41.57             |           | 1.60       |

10

20

30

40

【表 3 8】

表 3 8 : ラジアータマツ木材に関する追加情報

| 生化学的組成           |                    |                 |                |
|------------------|--------------------|-----------------|----------------|
| セルロース<br>(重量%db) | ヘミセルロース<br>(重量%db) | リグニン<br>(重量%db) | 抽出物<br>(重量%db) |
| 47.03            | 10.39              | 35.96           | 6.47           |

【表 3 9】

表 3 9 : 供給原料比較

| 実験 # | 説明               | 灰成分                         |                                           |                                           |                              |                              |                 |                                          |                 |       |  |
|------|------------------|-----------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|------------------------------------------|-----------------|-------|--|
|      |                  | SiO <sub>2</sub><br>(重量%db) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(重量%db) | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(重量%db) | TiO <sub>2</sub><br>(%wt db) | K <sub>2</sub> O<br>(%wt db) | MgO<br>(%wt db) | Na <sub>2</sub> O<br>(%wt db)            | CaO<br>(%wt db) |       |  |
|      | ラジアータマツ<br>150um | 16.10                       | 3.10                                      | 1.60                                      | 0.14                         | 13.30                        | 9.80            | 1.60                                     | 25.70           |       |  |
| 1    | SPF 木材           | 2.3                         | 1.1                                       | 0.69                                      | 0.04                         | 16.3                         | 7.9             | 0.42                                     | 33.9            |       |  |
|      | ホッグフューエル         | 1.1                         | 0.62                                      | 0.28                                      | 0.02                         | 7.6                          | 3.2             | 0.30                                     | 46.7            |       |  |
|      | スラッジ、到着基準        | 9.8                         | 1.1                                       | 1.2                                       | 0.08                         | 0.30                         | 11.8            | 2.8                                      | 40.4            |       |  |
| 4    | 熱分解スラッジ          |                             |                                           |                                           |                              |                              |                 |                                          |                 |       |  |
|      |                  |                             |                                           |                                           |                              |                              |                 |                                          |                 |       |  |
|      |                  |                             |                                           |                                           |                              |                              |                 |                                          |                 |       |  |
|      |                  |                             |                                           |                                           |                              |                              |                 |                                          |                 |       |  |
| 実験 # | 説明               | 灰成分                         |                                           |                                           |                              |                              |                 |                                          |                 |       |  |
|      |                  | SO <sub>3</sub><br>(重量%db)  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(重量%db)  | Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub><br>(重量%db) | SrO<br>(重量%db)               | BaO<br>(重量%db)               | ZnO<br>(重量%db)  | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(重量%db) |                 |       |  |
|      | ラジアータマツ<br>150um | 13.10                       | 6.60                                      | 1.40                                      | 0.11                         | 0.07                         | 0.20            | <0.01                                    |                 |       |  |
| 1    | SPF 木材           | 1.2                         | 2.2                                       | 2.3                                       | 0.12                         | 0.30                         | 0.28            | 0.00                                     |                 |       |  |
|      | ホッグフューエル         | 1.0                         | 2.5                                       | 1.5                                       | 0.24                         | 0.60                         | 0.42            | 0.00                                     |                 |       |  |
|      | スラッジ、到着基準        | 2.4                         | 0.41                                      | 0.38                                      | 0.05                         | 0.06                         | 0.05            | 0.00                                     |                 |       |  |
| 4    | 熱分解スラッジ          |                             |                                           |                                           |                              |                              |                 |                                          |                 |       |  |
|      |                  |                             |                                           |                                           |                              |                              |                 |                                          |                 |       |  |
|      |                  |                             |                                           |                                           |                              |                              |                 |                                          |                 |       |  |
|      |                  |                             |                                           |                                           |                              |                              |                 |                                          |                 |       |  |
|      |                  | mg/kg 到着基準                  |                                           |                                           |                              |                              |                 |                                          |                 |       |  |
|      |                  | Na                          | K                                         | Fe                                        | Ca                           | Mg                           | V               | Si                                       | P               | S     |  |
| 3    | 黒液               | 61900                       | 5310                                      | 8                                         | 35                           | 35                           | <1              | 100                                      | 15              | 22400 |  |
|      |                  |                             |                                           |                                           |                              |                              |                 |                                          |                 |       |  |
|      |                  |                             |                                           |                                           |                              |                              |                 |                                          |                 |       |  |
|      |                  | mg/kg 到着基準                  |                                           |                                           |                              |                              |                 |                                          |                 |       |  |
|      |                  | Ni                          | Mn                                        | Cr                                        | Cu                           | Se                           | Zn              | Ba                                       | As              | Al    |  |
| 3    | 黒液               | <1                          | 26                                        | 1                                         | <1                           | <1                           | 2               | 1                                        | <1              | 8     |  |

10

20

30

40

【表 4 0】

表 4 0 : バイオ原油比較

| 説明                | 重量%、乾燥量基準 |      |     |     |      |      | GCV 乾燥<br>量基準<br>MJ/kg | 重量%、無水無灰基準 |     |     |      |      | GCV daf 基準 |  |
|-------------------|-----------|------|-----|-----|------|------|------------------------|------------|-----|-----|------|------|------------|--|
|                   | 灰分        | C    | H   | N   | S    | O    |                        | C          | H   | N   | S    | O    | MJ/kg      |  |
| ホッグフューエル + 触媒     | 6.2       | 76.7 | 7.2 | 0.3 | 0.1  | 9.5  | 33.9                   | 81.8       | 7.7 | 0.3 | 0.1  | 10.2 | 36.1       |  |
| ホッグフューエル + 黒液     | 2.8       | 70.6 | 7.3 | 0.3 | 0.7  | 18.3 | 32.6                   | 72.6       | 7.5 | 0.3 | 0.7  | 18.9 | 33.5       |  |
| 混合供給原料 + 黒液1      | 2.4       | 73.3 | 7.2 | 0.4 | 0.7  | 16.1 | 33.0                   | 75.1       | 7.4 | 0.4 | 0.7  | 16.5 | 33.8       |  |
| 混合供給原料 + 黒液2      | 2.0       | 74.5 | 7.3 | 0.3 | 0.7  | 15.3 | 33.0                   | 76.0       | 7.4 | 0.3 | 0.7  | 15.6 | 33.7       |  |
| ラジアータマツバイオ原油・典型   | 0.8       | 78.3 | 7.0 | 0.1 | 0.02 | 13.8 | 34.0                   | 78.9       | 7.1 | 0.1 | 0.02 | 13.9 | 34.3       |  |
| ラジアータマツ + 黒液バイオ原油 | 0.4       | 79.0 | 7.3 | 0.2 | 0.7  | 13.0 | 34.3                   | 79.3       | 7.3 | 0.2 | 0.7  | 12.5 | 34.4       |  |

10

20

30

40

【表 4 1】

表 4 1 : バイオ原油比較 - 灰分

| 実験 # | 試料説明          | 灰分中酸化物 % |       |       |      |       |      |       |       |      |       |  |
|------|---------------|----------|-------|-------|------|-------|------|-------|-------|------|-------|--|
|      |               | SiO2     | Al2O3 | Fe2O3 | TiO2 | K2O   | MgO  | Na2O  | CaO   | SO3  | P2O5  |  |
| 1    | SPF 木材バイオ原油   | -        | -     | -     | -    | -     | -    | -     | -     | -    | -     |  |
| 2    | 黒液バイオ原油 # 1   | 3.6      | 4.4   | 5.6   | 0.08 | 1.4   | 1.7  | 13.1  | 3.2   | 19.1 | 0.60  |  |
| 3    | 黒液バイオ原油 # 2   | 5.4      | 3.9   | 2.5   | 0.07 | 3.7   | 2.0  | 27.9  | 3.7   | 38.0 | 0.51  |  |
| 4    | 製紙スラッジ油性生成物   | 10.4     | 0.82  | 1.8   | 0.14 | 0.06  | 8.6  | 3.0   | 73.5  | 0.48 | 0.34  |  |
| 5    | ホググフューエル + 触媒 | 0.8      | 1.7   | 1.4   | 0.05 | 0.34  | 3.7  | 7.2   | 46.6  | 1.1  | 2.459 |  |
| 6    | ホググフューエル + 黒液 | 3        | 3.7   | 9.9   | 0.13 | 0.44  | 3.7  | 3.6   | 36.2  | 24.3 | 3.55  |  |
| 7    | 混合供給原料 + 黒液 1 |          |       |       |      |       |      |       |       |      |       |  |
| 8    | 混合供給原料 + 黒液 2 |          |       |       |      |       |      |       |       |      |       |  |
|      | ラジアーターマツバイオ原油 | 36.10    | 13.10 | 11.60 | 0.80 | 1.30  | 3.60 | 7.90  | 11.70 | 1.60 | 1.70  |  |
|      |               |          |       |       |      |       |      |       |       |      |       |  |
| 実験 # | 試料説明          | 灰分中酸化物 % |       |       |      |       |      |       |       |      |       |  |
|      |               | BaO      | SrO   | CuO   | MnO  | Cr2O3 | ZnO  | V2O5  | Co3O4 | NiO  |       |  |
| 1    | SPF 木材バイオ原油   | -        | -     | -     | -    | -     | -    | -     | -     | -    |       |  |
| 2    | 黒液バイオ原油 # 1   | 0.04     | <0.01 | 0.36  | 0.24 | 0.16  | 0.20 | 0.52  | 0.00  | 0.04 |       |  |
| 3    | 黒液バイオ原油 # 2   | 0.04     | 0.00  | 0.32  | 0.32 | 0.07  | 0.16 | 0.09  | 0.00  | 0.05 |       |  |
| 4    | 製紙スラッジ油性生成物   | 0.07     | 0.07  | 0.03  | 0.38 | 0.03  | 0.04 | <0.01 | <0.01 | 0.01 |       |  |
| 5    | ホググフューエル + 触媒 | 1.17     | 0.17  | 0.4   | 0.31 | 0.11  | 0.02 | 0     | 0.02  | 0    |       |  |
| 6    | ホググフューエル + 黒液 | 1.39     | 0.17  | 0.5   | 0.56 | 0.17  | 0.02 | 0     | 0.02  | 0    |       |  |
| 7    | 混合供給原料 + 黒液 1 |          |       |       |      |       |      |       |       |      |       |  |
| 8    | 混合供給原料 + 黒液 2 |          |       |       |      |       |      |       |       |      |       |  |
|      | ラジアーターマツバイオ原油 | 0.21     | 0.05  |       | 0.42 |       | 0.18 | 0.07  |       |      |       |  |

10

20

30

40

【表 4 2】

| 表 4 2 希黒液の分析             |               |               |               |               |
|--------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|                          | 工場 A          | 工場 B          | 工場 C          | 工場 D          |
| 合計固形物, %                 | 15.4          | 14.7          | 14.4          | 15.5          |
| 密度, g/ml                 | 1.08          | 1.09          | 1.08          | NM            |
| 水酸化物 (OH)                | 1090(7080)    | 2510(17100)   | 2240(15600)   | 470(3020)     |
| 炭酸塩(CO)                  | 5930(38500)   | 7910(53800)   | 6450(44800)   | 8750(56500)   |
| 硫酸塩(SO <sub>4</sub> )    | 4720(30600)   | 3290(22400)   | 3730(25900)   | 5020(32400)   |
| 合計硫黄 (S)                 | 7500(48700)   | 6220(42300)   | 7070(49100)   | 6830(44100)   |
| クロリド(Cl)                 | 1270(8230)    | 8340(56800)   | 700(4850)     | 3590(23200)   |
| アルミニウム(Al)               | 5.5(36)       | 5.0(34)       | 1.9(13)       | 11(70)        |
| カルシウム(Ca)                | 30(200)       | 49(330)       | 72(500)       | 58(370)       |
| クロム(Cr)                  | 0.5(3.0)      | 0.2(1.5)      | ND            | 0.2(1.5)      |
| 鉄(Fe)                    | 16(100)       | 9.3(63)       | 3.5(24)       | 7.3(47)       |
| 鉛 (Pb)                   | 0.04(0.3)     | 0.4(2.5)      | 1.4(9.7)      | 3.6(23)       |
| マグネシウム (Mg)              | 11(69)        | 19(130)       | 33(230)       | 24(160)       |
| マンガン(Mn)                 | 7.7(50)       | 12(79)        | 0.8(5.6)      | 6.4(41)       |
| リン(P04-P)                | NM            | 11(73)        | 8.7(60)       | 13(85)        |
| カリウム(K)                  | 1630(10600)   | 2430(16500)   | 5520(38300)   | 1990(12800)   |
| 合計シリカ (Si)               | 37(240)       | 30(200)       | 88(610)       | 94(610)       |
| ナトリウム(Na)                | 24600(160000) | 34100(232000) | 26800(186000) | 30500(197000) |
| 亜鉛(Zn)                   | 16(100)       | 1.2(8.2)      | 3.2(22)       | 1.0(6.3)      |
| ( ) = 乾燥固形分の濃度 m g / k g |               |               |               |               |

10

20

30

【表 4 3】

表 4 3 : 重黒液の分析

|                          | 工場 A           | 工場 B           | 工場 C           | 工場 D           |
|--------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 合計固形物, %                 | 15.4           | 66.1           | 70.2           | 70             |
| 密度, g/m <sup>3</sup> 20℃ | 1.38           | 1.4            | 1.076          | NM             |
| 水酸化物 (OH)                | 3210(5270)     | 5750(8690)     | 14900(21200)   | 5980(8540)     |
| 炭酸塩 (CO <sub>3</sub> )   | 25500(41800)   | 35100(53100)   | 30900(44000)   | 38800(55400)   |
| 硫酸塩 (SO <sub>4</sub> )   | 32300(53100)   | 26700(40300)   | 19700(28000)   | 41400(59100)   |
| 合計硫黄 (S)                 | 32700(53800)   | 32800(49600)   | 34900(49700)   | 34000(48500)   |
| クロリド (Cl)                | 6160(10100)    | 20800(31500)   | 3540(5040)     | 20400(29200)   |
| アルミニウム (Al)              | 20(32)         | 80(120)        | 14(20)         | 56(79)         |
| カルシウム (Ca)               | 110(180)       | 120(190)       | 340(480)       | 260(370)       |
| クロム (Cr)                 | 1.9(3.2)       | 1.0(1.5)       | ND             | 1.1(1.5)       |
| 鉄 (Fe)                   | 65(110)        | 48(73)         | 20(28)         | 36(51)         |
| 鉛 (Pb)                   | 0.1(0.2)       | 1.7(2.5)       | 6.8(9.7)       | 16(23)         |
| マグネシウム (Mg)              | 44(72)         | 110(160)       | 170(250)       | 96(140)        |
| マンガン (Mn)                | 33(54)         | 46(69)         | 4.4(6.3)       | 30(43)         |
| リン (P04-P)               | NM             | 29(44)         | 59(84)         | 39(55)         |
| カリウム (K)                 | 7520(12300)    | 12300(18500)   | 23500(33500)   | 9950(14200)    |
| 合計シリカ (Si)               | 150(250)       | 110(170)       | 690(990)       | 430(620)       |
| ナトリウム (Na)               | 107000(176000) | 156000(236000) | 131000(186000) | 128000(183000) |
| 亜鉛 (Zn)                  | 62(100)        | 7.2(11)        | 16(23)         | 7.2(10)        |

( ) = 乾燥固形物の濃度 m g / k g

10

20

30

40

【表 4 4】

表 4 4 : 生の未清澄化緑液の分析

|                                        | 工場A   | 工場B   | 工場C   | 工場D   |
|----------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 密度, g/ml                               | 1.17  | 1.25  | 1.17  | NM    |
| 懸濁固形物, ppm                             | NM    | NM    | 830   | 1080  |
| 亜硫酸塩 (SO <sub>3</sub> )                | NM    | NM    | 12500 | NM    |
| チオ硫酸塩 (S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 2300  | 2810  | 3430  | NM    |
| 硫酸塩 (SO <sub>4</sub> )                 | 4950  | 11800 | 8300  | 5390  |
| 合計硫黄 (S)                               | 19200 | 18200 | 18600 | 15700 |
| クロリド (Cl)                              | 3150  | 21100 | 1850  | 8290  |
| アルミニウム (Al)                            | 7.3   | 22    | 3.8   | 28    |
| カルシウム (Ca)                             | 68    | 100   | 140   | 100   |
| クロム (Cr)                               | 0.9   | 0.8   | 0.9   | 0.5   |
| 鉄 (Fe)                                 | 22    | 58    | 11    | 43    |
| 鉛 (Pb)                                 | 0.4   | 0.2   | 2.1   | 5.9   |
| マグネシウム (Mg)                            | 12    | 69    | 130   | 42    |
| マンガン (Mn)                              | 8.2   | 28    | 2.1   | 13    |
| リン (P04-P)                             | NM    | 19    | 7.4   | 0.3   |
| カリウム (K)                               | 4390  | 6930  | 14300 | 4000  |
| 合計シリカ (Si)                             | 77    | 63    | 180   | 210   |
| ナトリウム (Na)                             | 63500 | 94700 | 68300 | 78100 |
| 亜鉛 (Zn)                                | 24    | 2.1   | 7     | 1.7   |

10

20

【表 4 5】

表 4 5 : 清澄化緑液の分析

|                                        | 工場A   | 工場B   | 工場C   | 工場D   |
|----------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 活性アルカリ、Na <sub>2</sub> Oとしてのg/L        | 45    | 46    | 39    | 41    |
| 有効アルカリ、Na <sub>2</sub> Oとしてのg/L        | 26    | 270   | 24    | 27    |
| 合計滴定可能アルカリ、Na <sub>2</sub> Oとしてのg/L    | 111   | 120   | 111   | 111   |
| 密度, g/ml                               | 1.17  | 1.25  | 1.17  | NM    |
| 懸濁固形物, ppm                             | 19    | NM    | 110   | 320   |
| 亜硫酸塩 (SO <sub>3</sub> )                | NM    | NM    | 440   | NM    |
| チオ硫酸塩 (S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | NM    | NM    | 3320  | NM    |
| 硫酸塩(SO <sub>4</sub> )                  | 6040  | 8990  | 4180  | 5330  |
| 合計硫黄 (S)                               | 19200 | 18100 | 15300 | 16000 |
| クロリド(Cl)                               | 3380  | 21000 | 1820  | 8530  |
| アルミニウム(Al)                             | 7.7   | 8.4   | 1.3   | 18    |
| カルシウム(Ca)                              | 23    | 6.7   | 7.2   | 28    |
| クロム(Cr)                                | 0.6   | 0.1   | 0.6   | 0.4   |
| 鉄(Fe)                                  | 11    | 6.5   | 4.9   | 7     |
| 鉛 (Pb)                                 | 0.2   | 0.1   | 1.6   | 6.2   |
| マグネシウム (Mg)                            | 2.5   | 4     | 7.7   | 16    |
| マンガン(Mn)                               | 2.8   | 2.4   | 0.3   | 5.5   |
| リン(P04-P)                              | NM    | 19    | 5.6   | 0.3   |
| カリウム(K)                                | 4640  | 6900  | 12400 | 4260  |
| 合計シリカ (Si)                             | 64    | 63    | 100   | 230   |
| ナトリウム(Na)                              | 76800 | 90400 | 61000 | 31400 |
| 亜鉛(Zn)                                 | 1.4   | 1.2   | 2.6   | 1     |

10

20

30

【表 4 6】

表 4 6 : 白液の分析

|                                        | 工場A   | 工場B   | 工場C   | 工場D   |
|----------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 活性アルカリ、Na <sub>2</sub> Oとしてのg/L        | 93    | 83    | 102   | 95    |
| 有効アルカリ、Na <sub>2</sub> Oとしてのg/L        | 75    | 70    | 87    | 81    |
| 合計滴定可能アルカリ、Na <sub>2</sub> Oとしてのg/L    | 107   | 98    | 116   | 116   |
| 密度, g/ml                               | 1.15  | 1.23  | 1.16  | NM    |
| 懸濁固形物, ppm                             | 500   | NM    | 23    | NM    |
| 亜硫酸塩 (SO <sub>3</sub> )                | 370   | 130   | 320   | 230   |
| チオ硫酸塩 (S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 4170  | 5230  | 3890  | 3620  |
| 硫酸塩(SO <sub>4</sub> )                  | 6240  | 7680  | 5440  | 6600  |
| 合計硫黄 (S)                               | 20100 | 19100 | 16000 | 16600 |
| クロリド(Cl)                               | 4090  | 22100 | 1910  | 8860  |
| アルミニウム(Al)                             | 12    | 10    | 4.3   | 15    |
| カルシウム(Ca)                              | 13    | 10    | 3.2   | 5.5   |
| クロム(Cr)                                | 0.4   | 0.4   | 0.7   | 0.3   |
| 鉄(Fe)                                  | 13    | 16    | 7.3   | 5.8   |
| 鉛 (Pb)                                 | 0.1   | 0.6   | 1.8   | 4.5   |
| マグネシウム (Mg)                            | 1.1   | 2.8   | 0.8   | 0.4   |
| マンガン(Mn)                               | 2.7   | 5.4   | 0.3   | 4.5   |
| リン(P04-P)                              | NM    | 9.6   | 11    | 10    |
| カリウム(K)                                | 4700  | 6430  | 8600  | 4730  |
| 合計シリカ (Si)                             | 87    | 100   | 120   | 170   |
| ナトリウム(Na)                              | 76200 | 97800 | 58000 | 72500 |
| 亜鉛(Zn)                                 | 1.4   | 8.2   | 1.4   | 1.2   |

10

20

30

## 【0366】

実施例 5 : 統合されたクラフトパルプ工場および熱化学変換プラント

本明細書に記載の 571 トン/日 (t p d) の乾燥有機物質供給原料を消費する熱化学変換サブシステムが 1, 000 t p d クラフトパルプ工場と統合される。

## 【0367】

1, 000 t p d クラフトパルプ工場の回収ボイラーは、約 1, 750 t p d の黒液固形物を焼却することになり、この内、約 60%~66% (すなわち、約 1050 t p d ~ 1150 t p d) が有機物質である。したがって、571 t p d の有機物質供給原料を消費する熱化学変換サブシステムは、回収ボイラー中で焼却される黒液固形物の量を 50%~57% ほど減らすことができる。

40

## 【0368】

特定の実施形態では、571 t p d の有機物質供給原料を消費する熱化学変換サブシステムで、1 kg のバイオマス当たり 0.30 kg の乾燥黒液固形物 (171 t p d の乾燥黒液固形物) が使用される。熱化学変換サブシステムに供給される有機物質供給原料として、78 kg のホッグフューエルに対する比率で、20 kg の木材チップ、2 kg のスラッジ、30 kg の乾燥黒液固形物 (この黒液固形物の内の約 20 kg が有機物質である)、が供給される。このような実施形態によると、約 17%、すなわち、約 95~103 t p d の有機物質供給原料が黒液固形物により供給される。したがって、このような実施形態では、1, 000 t p d クラフト工場の回収ボイラー中で焼却される黒液固形物の量を 8.3%~9.5% ほど減らすことができる。

50

## 【0369】

1, 000 t p d クラフト工場はまた、チップ完成紙料の原材料に応じて、約 65 t p d ～約 132 t p d のトール油石鹼を回収し得るが、この内の約 60 % ～ 65 % が乾燥有機物質である（すなわち、約 39 t p d ～約 86 t p d）。したがって、約 7 % ～ 15 % の有機物質供給原料がトール油石鹼の形態で供給可能であり、これにより、トール油石鹼からトール油への処理コストが大きく低減される。

## 【0370】

1, 000 t p d クラフト工場はまた、6 ～ 12 t p d もの多くのメタノールを凝縮水の形態で生成し、これにより、熱化学変換サブシステムに必要な有機物質の約 1 ～ 2 % を供給できる。凝縮水流はまた、多くのその他の有機物（エタノール、メチルエチルケトン、T R S、などを含む）を含み、これらにより、必要な有機物質の内の 0.5 ～ 2 % をさらに供給可能であろう。

10

## 【0371】

熱化学変換サブシステムの反応混合物は、約 9 ～ 20 % になり得、従って、熱化学変換システムは、約 6334.4 t p d の水を使用し得る。この水は、1, 000 t p d の工場に対しは、1 トンのパルプ当たり 6.3 トンまたは  $m^3$  になる。熱化学変換サブシステムで使われるプロセス水の一部は、サブシステム内でリサイクルして、加熱要求を減らし得る。しかし、このプロセス水の一部はパルプ工場中の所定の場所（通常、凝縮水が利用される）に戻すことができ、それにより、パルプ工場から熱化学変換サブシステムに向けられる凝縮水を置換することができる。例えば、典型的なクラフト工場は、漂白プラントで 1 トン当たり 30  $m^3$  を超える水、褐色紙料洗浄で 1 トン当たり 10  $m^3$  の水、および再苛性化で 1 トン当たり 2 ～ 4  $m^3$  の淡水を使用する。

20

## 【0372】

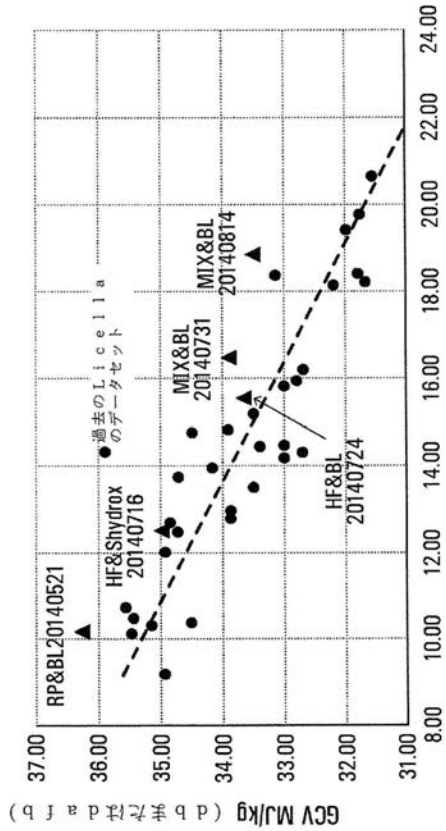
## 作用

本発明の具体的実施形態が記載され、例示されてきたが、このような実施形態は本発明を単に例示するものと見なされるべきであり、添付請求項の発明に従って解釈される本発明を限定するものと解釈されるべきではない。

【図 1】

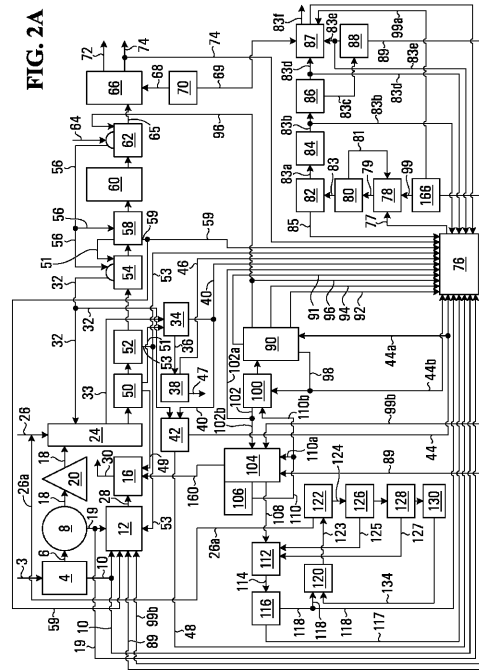
図 1

パイオ原油—総発熱量対酸素含量

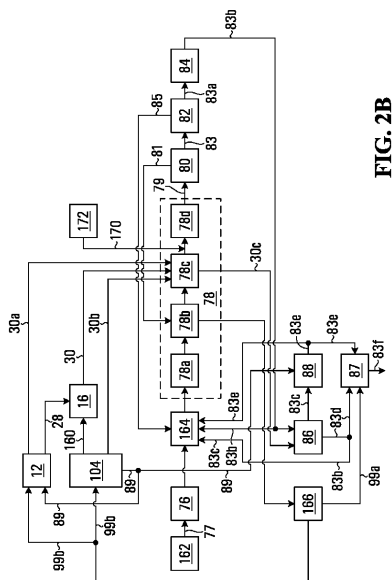


【図 2 A】

FIG. 2A



【図 2 B】



## 【国際調査報告】

| <b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | International application No.<br><b>PCT/CA2015/051037</b>                           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC: <b>D21C 11/00</b> (2006.01), <b>D21C 7/00</b> (2006.01), <b>D21C 9/00</b> (2006.01)<br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                     |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                     |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC: <b>D21C</b> (2006.01)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                     |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                     |
| Electronic database(s) consulted during the international search (name of database(s) and, where practicable, search terms used)<br>Questel-Orbit, Canadian Patent Database; EBSCOHost                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                     |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                     |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Relevant to claim No.                                                               |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | WO 2012/175796 (KUKKONEN et al) 27 December 2012 (27-12-2012)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                     |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | US 4,347,220 (NELSON et al) 31 August 1982 (31-08-1982)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                     |
| <input 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:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |                                                                                     |
| Date of the actual completion of the international search<br>4 December 2015 (04-12-2005)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Date of mailing of the international search report<br>15 December 2015 (15-12-2015) |
| Name and mailing address of the ISA/CA<br>Canadian Intellectual Property Office<br>Place du Portage I, C114 - 1st Floor, Box PCT<br>50 Victoria Street<br>Gatineau, Quebec K1A 0C9<br>Facsimile No.: 001-819-953-2476                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Authorized officer<br><br>Chris Bowen (819) 994-3555                                |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/CA2015/051037**

| Patent Document<br>Cited in Search Report | Publication<br>Date           | Patent Family<br>Member(s)             | Publication<br>Date                                                                          |
|-------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| WO2012175798A1                            | 27 December 2012 (27-12-2012) | None                                   |                                                                                              |
| US4347220A                                | 31 August 1982 (31-08-1982)   | US4347220A<br>CA1160805A<br>US4363698A | 31 August 1982 (31-08-1982)<br>24 January 1984 (24-01-1984)<br>14 December 1982 (14-12-1982) |

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 100087413

弁理士 古賀 哲次

(74)代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100093665

弁理士 蛸谷 厚志

(72)発明者 ウィリアム ニール ローランズ

オーストラリア国, ニューサウスウェールズ 2015, アレクサンドリア, ガーデン ストリート 91

(72)発明者 レナード ジェイムズ ハンフリーズ

オーストラリア国, ニューサウスウェールズ 2069, ローズビル チェイス, アラード アベニュー 22

(72)発明者 ロバート ウィリアム クレイトン シュー

カナダ国, ブリティッシュコロンビア ブイ2ケー 4ビー9, プリンス ジョージ, パノラマ クレセント 2458

(72)発明者 ジェイムズ アラン スパンキー

カナダ国, ブリティッシュコロンビア ブイ2ケー 4ビー5, プリンス ジョージ, カーライル ウェイ 2641

(72)発明者 ビクター チャールズ ウロス

カナダ国, ブリティッシュコロンビア ブイ2エヌ 5ワイ6, プリンス ジョージ, ナイスミス クレセント 3940

(72)発明者 ポール アンドリュー ワトソン

ニュージーランド国, 3159, クック ビーチ, リゾリユーション ライズ 60

(72)発明者 マーティン ウィリアム パドラス

カナダ国, ブリティッシュコロンビア ブイ2ケー 4エイチ9, プリンス ジョージ, カーライル ウェイ 2626

Fターム(参考) 4L055 AA02 AG16 BA20 BC03