(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2025-510922
(P2025-510922A)
(43)公表日　令和7年4月15日(2025.4.15)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
Ｃ１０Ｇ	*3/00 (2006.01)*	Ｃ１０Ｇ	3/00	Ｚ	４Ｈ１２９

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全22頁）

(21)出願番号　特願2024-557223(P2024-557223)
(86)(22)出願日　令和5年3月31日(2023.3.31)
(85)翻訳文提出日　令和6年9月25日(2024.9.25)
(86)国際出願番号　PCT/CA2023/050438
(87)国際公開番号　WO2023/184037
(87)国際公開日　令和5年10月5日(2023.10.5)
(31)優先権主張番号　3154055
(32)優先日　令和4年4月1日(2022.4.1)
(33)優先権主張国・地域又は機関
カナダ(CA)
(81)指定国・地域　AP(BW,CV,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
最終頁に続く

(71)出願人　524355358
シックスリング インコーポレイテッド
カナダ ティー２ビー ３エス１ アルバータ、カルガリー、フォーティーセブンス ストリート エスイー ５０５０
(74)代理人　110000855
弁理士法人浅村特許事務所
(72)発明者　レクスモン、テンジン
カナダ ティー３エル １エム７ アルバータ、カルガリー、シーニック コーブ サークル エヌダブリュー １８８
(72)発明者　ユセフ、エムヘメッド
カナダ ティー３エイチ ０エル２ アルバータ、カルガリー、１４ アベニュー エスダブリュー ９２８７
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　バイオ燃料の製造方法

(57)【要約】
リグニンに富む原料を使用してバイオ燃料を製造する方法であって、－リグニンに富む原料を提供することであって、当該リグニンに富む原料は、バイオマスの脱リグニンから得られた６０重量%を超えるリグニン系化合物を含み、当該リグニン系化合物は、リグニン由来モノマー、リグニン由来ダイマー、リグニン由来オリゴマー及びそれらの組合せからなる群から選択される、ことと、－当該リグニンに富む原料に対して水素化脱酸素反応を実施することであって、水素化脱酸素反応は、約１０～３５ｍｇＫＯＨ／ｇの全酸価（ＴＡＮ）及び４～３０ｃＰの粘度を有する改質油をもたらすのに十分な期間、ＨＤＯ反応に適合した触媒の存在下、１５～７５ｂａｒの範囲、より好ましくは３５ｂａｒのＨ２圧力下、３００℃～４００℃の範囲の温度で水素に富む供給源中で実施される、ことと、を含む、リグニンに富む原料を使用してバイオ燃料を製造する方法。

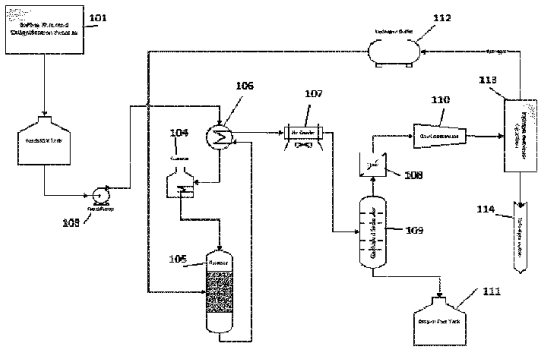


Figure 1a

【特許請求の範囲】
【請求項１】
リグニンに富む原料を使用してバイオ燃料を製造する方法であって、前記方法は、
－リグニンに富む原料を提供することであって、前記リグニンに富む原料は、バイオマスの脱リグニンから得られた６０重量％を超えるリグニン系化合物を含み、前記リグニン系化合物は、リグニン由来モノマー、リグニン由来ダイマー、リグニン由来オリゴマー及びそれらの組合せからなる群から選択される、ことと、
－前記リグニンに富む原料に対して水素化脱酸素反応を実施することであって、前記水素化脱酸素反応は、約１０～３５ｍｇＫＯＨ／ｇの全酸価（ＴＡＮ）及び４～３０ｃＰの粘度を有する改質油をもたらすのに十分な期間、ＨＤＯ反応に適合した触媒の存在下、１５～７５ｂａｒの範囲、より好ましくは３５ｂａｒのH_2圧力下、２５０℃～４００℃の範囲の温度で水素に富む供給源中で実施される、ことと、
を含む、方法。
【請求項２】
前記原料が、バイオマスの脱リグニンから得られた８０重量％を超えるリグニン系化合物を含む、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記原料が、バイオマスの脱リグニンから得られた８５重量％を超えるリグニン系化合物を含む、請求項１に記載の方法。
【請求項４】
前記原料が、バイオマスの脱リグニンから得られた９０重量％を超えるリグニン系化合物を含む、請求項１に記載の方法。
【請求項５】
前記原料が、バイオマスの脱リグニンから得られた９５重量％を超えるリグニン系化合物を含む、請求項１に記載の方法。
【請求項６】
前記原料が、バイオマスの脱リグニンから得られた９７．５重量％を超えるリグニン系化合物を含む、請求項１に記載の方法。
【請求項７】
前記原料が、前記リグニンに富む原料が生成された事前の脱リグニン反応から生じる溶解ヘミセルロースも含む、請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
前記方法が、粗製バイオオイル中に存在する硫酸を除去するためにアルカリ塩を使用する前処理手順を更に含む、請求項１～７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
前記アルカリ塩が、ＫＯＨ；Ｃａ（ＯＨ）$_2$；ＮａＯＨ等からなる群から選択される水酸化物塩である、請求項１～８のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１０】
前記アルカリ塩がＣａ（ＯＨ）$_2$である、請求項９に記載の方法。
【請求項１１】
前記期間が約２時間である、請求項１～１０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１２】
前記温度が約３５０℃である、請求項１～１１のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１３】
前記水素に富む供給源が、アルコール、例えばエタノール；ガス状水素等からなる群から選択される、請求項１～１１のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１４】
前記改質油が、１０重量％未満、より好ましくは５重量％未満の木炭含有量を有する、請求項１～１３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１５】

前記改質油が、２重量％未満の木炭含有量を有する、請求項１～１３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１６】
前記改質油が１重量％未満の木炭含有量を有する、請求項１～１３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１７】
前記改質油を回収する工程を更に含む、請求項１～１６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１８】
リグニンに富む原料を使用してバイオ燃料を製造する方法であって、前記方法は、
－リグニン及びヘミセルロースからセルロースを分離し、リグニン及びヘミセルロースを主にそのモノマー及びダイマーに解重合する脱リグニンプロセスから得られる液体のリグニンに富むＬＨＤＯ原料を提供することと、
－前記リグニンに富む原料に対して水素化脱酸素反応を実施することであって、前記水素化脱酸素反応は、約１０～３５ｍｇＫＯＨ／ｇのＴＡＮ及び４～３０ｃＰの粘度を有する改質油をもたらすのに十分な期間、ＨＤＯ反応に適合した触媒の存在下、１５～７５ｂａｒの範囲、より好ましくは３５ｂａｒのH_2圧力下、２５０℃～４００℃の範囲の温度で水素に富む供給源中で実施される、ことと、
を含む、方法。
【請求項１９】
前記ＬＨＤＯが最大２％のアルデヒド含有化合物を含有する、請求項１～１６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２０】
前記水素化脱酸素（ＨＤＯ）反応においてＬＨＤＯが改質されると、実質的に全てのカルボン酸が変換される、請求項１～１８のいずれか一項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、バイオ燃料を製造する新規な一段階プロセス方法、より具体的には、ヘミセルロース及びリグニンに富む流れを使用してドロップインバイオ燃料を生成する方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、化石燃料（例えば、天然ガス、石油、及び石炭）の枯渇した備蓄及び有害な環境に対する影響のために、化石燃料を部分的又は完全に置き換えるために、クリーン且つ再生可能なエネルギー供給源が緊急に必要とされている（Ｔ．Ｊ．Ｌｉｎｄｒｏｏｓ，Ｅ．Ｍａｋｉ，Ｋ．Ｋｏｐｏｎｅｎ，Ｉ．Ｈａｎｎｕｌａ，Ｊ．Ｋｉｖｉｌｕｏｍａ，ａｎｄ Ｊ．Ｒａｉｔｉｌａ，“Ｒｅｐｌａｃｉｎｇ ｆｏｓｓｉｌ ｆｕｅｌｓ ｗｉｔｈ ｂｉｏｅｎｅｒｇｙ ｉｎ ｄｉｓｔｒｉｃｔ ｈｅａｔｉｎｇ－Ｃｏｍｐａｒｉｓｏｎ ｏｆ ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ ｏｐｔｉｏｎｓ，” Ｅｎｅｒｇｙ，ｖｏｌ．２３１，２０２１，ｄｏｉ：１０．１０１６／ｊ．ｅｎｅｒｇｙ．２０２１．１２０７９９；及びＴ．Ｅ．Ａｍｉｄｏｎ ａｎｄ Ｓ．Ｌｉｕ，“Ｗａｔｅｒ－ｂａｓｅｄ ｗｏｏｄｙ ｂｉｏｒｅｆｉｎｅｒｙ，” Ｂｉｏｔｅｃｈｎｏｌ．Ａｄｖ．，ｖｏｌ．２７，ｎｏ．５，ｐｐ．５４２－５５０，２００９，ｄｏｉ：１０．１０１６／ｊ．ｂｉｏｔｅｃｈａｄｖ．２００９．０４．０１２．）。
【０００３】
再生可能資源から得られるバイオ燃料は、資源豊富性及び炭素中立性という固有の利点を有する。高速熱分解（不活性雰囲気中、＞５００℃で動作）は、バイオマス変換のための最も一般的な熱化学プロセスであり、間違いなく、１５～２０ＭＪ／ｋｇのより高い発熱量（ＨＨＶ）を有する液体燃料（バイオオイル又は熱分解オイルとして知られている）に乾燥バイオマスを変換するための工業的に実現された唯一のアプローチである［３］。

一方、２０ＭＰａまでの高圧下、２００～４００℃で動作する水熱液化（ＨＴＬ）は、湿潤バイオマス（微細藻類）又は有機廃棄物（生ごみ、排水汚泥等）を２５～３０ＭＪ／ｋｇのＨＨＶでバイオ粗製油（又はＨＴＬバイオオイル）に直接変換するためのより適切且つ有利なプロセスである［Ｌ．Ｐｌａｎｔｅｅｔａｌ．，“Ｂｉｏｅｎｅｒｇｙ ｆｒｏｍ ｂｉｏｆｕｅｌ ｒｅｓｉｄｕｅｓ ａｎｄ ｗａｓｔｅ，” Ｗａｔｅｒ Ｅｎｖｉｒｏｎ．Ｒｅｓ．，ｖｏｌ．９１，ｎｏ．１０，ｐｐ．１１９９－１２０４，２０１９，ｄｏｉ：１０．１００２／ｗｅｒ．１２１４．］。

【０００４】

バイオオイルの使用は、CO_2排出を削減することによって環境上の利益を提供するが、バイオオイルの品質の悪さ、例えば熱不安定性、高粘度及び酸性度、並びに低い発熱量により、ドロップイン燃料としての直接用途には適さなくする［Ｖ．Ｔ．Ｔ．Ｅｎｅｒｇｙ，“９９／００１５０ Ｃｈａｒａｃｔｅｒｉｚａｔｉｏｎ ｏｆ ｂｉｏｍａｓｓ－ｂａｓｅｄ ｆｌａｓｈ ｐｙｒｏｌｙｓｉｓ ｏｉｌｓ，” Ｆｕｅｌ Ｅｎｅｒｇｙ Ａｂｓｔｒ．，ｖｏｌ．４０，ｎｏ．１，ｐｐ．１５－１６，１９９９，ｄｏｉ：１０．１０１６／ｓ０１４０－６７０１（９９）９２４２３－２；Ｚ．Ｓｉ，Ｘ．Ｚｈａｎｇ，Ｃ．Ｗａｎｇ，Ｌ．Ｍａ，ａｎｄ Ｒ．Ｄｏｎｇ，“Ａｎ ｏｖｅｒｖｉｅｗ ｏｎ ｃａｔａｌｙｔｉｃ ｈｙｄｒｏｄｅｏｘｙｇｅｎａｔｉｏｎ ｏｆ ｐｙｒｏｌｙｓｉｓ ｏｉｌ ａｎｄ ｉｔｓ ｍｏｄｅｌ ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ，” Ｃａｔａｌｙｓｔｓ，ｖｏｌ．７，ｎｏ．６，ｐｐ．１－２２，２０１７，ｄｏｉ：１０．３３９０／ｃａｔａｌ７０６０１６９；ａｎｄ Ａ．Ｐａｗａｒ，Ｎ．Ｌ．Ｐａｎｗａｒ，ａｎｄ Ｂ．Ｌ．Ｓａｌｖｉ，“Ｃｏｍｐｒｅｈｅｎｓｉｖｅ ｒｅｖｉｅｗ ｏｎ ｐｙｒｏｌｙｔｉｃ ｏｉｌ ｐｒｏｄｕｃｔｉｏｎ，ｕｐｇｒａｄｉｎｇ ａｎｄ ｉｔｓ ｕｔｉｌｉｚａｔｉｏｎ，” Ｊ．Ｍａｔｅｒ．Ｃｙｃｌｅｓ Ｗａｓｔｅ Ｍａｎａｇ．，ｖｏｌ．２２，ｎｏ．６，ｐｐ．１７１２－１７２２，２０２０，ｄｏｉ：１０．１００７／ｓ１０１６３－０２０－０１０６３－ｗ］。例えば、熱分解バイオオイルの含水量（１５～３０重量％）は、石油粗製油の含水量（＜１重量％）よりもかなり多い。油中の高い含水量は、著しく低いエネルギー含有量は言うまでもなく、エンジン点火に問題を引き起こす可能性がある［Ｍ．Ｈ．Ｍａｒｚｂａｌｉ ｅｔ ａｌ．，“Ｗｅｔ ｏｒｇａｎｉｃ ｗａｓｔｅ ｔｒｅａｔｍｅｎｔ ｖｉａ ｈｙｄｒｏｔｈｅｒｍａｌ ｐｒｏｃｅｓｓｉｎｇ：Ａ ｃｒｉｔｉｃａｌ ｒｅｖｉｅｗ，” Ｃｈｅｍｏｓｐｈｅｒｅ，ｖｏｌ．２７９，ｐ．１３０５５７，２０２１，ｄｏｉ：１０．１０１６／ｊ．ｃｈｅｍｏｓｐｈｅｒｅ．２０２１．１３０５５７］。更に、高速熱分解からのバイオオイル中の酸素（O_2）含有量（３５～５０重量％）は、石油粗製油の酸素（O_2）含有量（＜１重量％）よりもはるかに多い。このような高いＯ含有量は、バイオオイルをアセトン及びメタノールのような極性溶媒に溶解可能にするが、化石燃料とはほとんど混合できない［Ｓ．Ｚｈａｎｇ ｅｔ ａｌ．，“Ｌｉｑｕｅｆａｃｔｉｏｎ ｏｆ ｂｉｏｍａｓｓ ａｎｄ ｕｐｇｒａｄｉｎｇ ｏｆ ｂｉｏ－ｏｉｌ：Ａ ｒｅｖｉｅｗ，” Ｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，ｖｏｌ．２４，ｎｏ．１２，ｐｐ．１－３０，２０１９，ｄｏｉ：１０．３３９０／ｍｏｌｅｃｕｌｅｓ２４１２２２５０］。更に、バイオオイル中に高いO_2含有量が存在すると、安定性が低く、酸性度／腐食性が強くなり、したがって油の貯蔵及び輸送にいくらかの悪影響を及ぼし、バイオオイルの下流の改質／処理反応器にいくつかの腐食問題が生じる［Ｍ．Ｚｈａｎｇ ｅｔ ａｌ．，“Ａ ｒｅｖｉｅｗ ｏｆ ｂｉｏ－ｏｉｌ ｕｐｇｒａｄｉｎｇ ｂｙ ｃａｔａｌｙｔｉｃ ｈｙｄｒｏｔｒｅａｔｍｅｎｔ：Ａｄｖａｎｃｅｓ，ｃｈａｌｌｅｎｇｅｓ，ａｎｄ ｐｒｏｓｐｅｃｔｓ，” Ｍｏｌ．Ｃａｔａｌ．，ｖｏｌ．５０４，ｎｏ．Ｓｅｐｔｅｍｂｅｒ ２０２０，ｐ．１１１４３８，２０２１，ｄｏｉ：１０．１０１６／ｊ．ｍｃａｔ．２０２１．１１１４３８］。

【０００５】

触媒水素化脱酸素（ＨＤＯ）は、バイオオイルを改質するための最も有望な方法の１つである。これは、高い油収率を維持しながら、高圧H_2を使用して熱分解バイオオイルの酸素含有量を効率的に減少させることができる［Ｃ．Ｇｕｏ，Ｋ．Ｔ．Ｖ．Ｒａｏ，Ｚ．

Ｙｕａｎ，Ｓ．（Ｑｕａｎ）Ｈｅ，Ｓ．Ｒｏｈａｎｉ，ａｎｄ Ｃ．（Ｃｈａｒｌｅｓ）Ｘｕ，“Ｈｙｄｒｏｄｅｏｘｙｇｅｎａｔｉｏｎ ｏｆ ｆａｓｔ ｐｙｒｏｌｙｓｉｓ ｏｉｌ ｗｉｔｈ ｎｏｖｅｌ ａｃｔｉｖａｔｅｄ ｃａｒｂｏｎ－ｓｕｐｐｏｒｔｅｄ ＮｉＰ ａｎｄ ＣｏＰ ｃａｔａｌｙｓｔｓ，” Ｃｈｅｍ．Ｅｎｇ．Ｓｃｉ．，ｖｏｌ．１７８，ｐｐ．２４８－２５９，２０１８，ｄｏｉ：１０．１０１６／ｊ．ｃｅｓ．２０１７．１２．０４８］。しかしながら、このプロセスは通常、高圧水素ガス下で動作し、安全上の懸念及びプロセスコストを高める［Ｗ．Ｊｉｎ，Ｌ．Ｐａｓｔｏｒ－Ｐｅｒｅｚ，Ｄ．Ｋ．Ｓｈｅｎ，Ａ．Ｓｅｐｕｌｖｅｄａ－Ｅｓｃｒｉｂａｎｏ，Ｓ．Ｇｕ，ａｎｄ Ｔ．Ｒａｍｉｒｅｚ Ｒｅｉｎａ，“Ｃａｔａｌｙｔｉｃ Ｕｐｇｒａｄｉｎｇ ｏｆ Ｂｉｏｍａｓｓ Ｍｏｄｅｌ Ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ：Ｎｏｖｅｌ Ａｐｐｒｏａｃｈｅｓ ａｎｄ Ｌｅｓｓｏｎｓ Ｌｅａｒｎｔ ｆｒｏｍ Ｔｒａｄｉｔｉｏｎａｌ Ｈｙｄｒｏｄｅｏｘｙｇｅｎａｔｉｏｎ－ａ Ｒｅｖｉｅｗ，” ＣｈｅｍＣａｔＣｈｅｍ，ｖｏｌ．１１，ｎｏ．３，ｐｐ．９２４－９６０，２０１９，ｄｏｉ：１０．１００２／ｃｃｔｃ．２０１８０１７２２］。

【０００６】

最新技術に照らして、バイオマスを価値のあるバイオオイルに効率的に変換する一方で、これらの欠点が原料からのものであるか又は原料から得られる油の改質プロセスからのものであるかにかかわらず、一般的に適用される方法から知られる欠点の１つ又は多くを克服するアプローチが依然として必要とされている。

【発明の概要】

【０００７】

本発明の一態様によれば、バイオマスをバイオ燃料に変換する方法が提供される。

【０００８】

本出願人は、特許係属中の脱リグニンプロセスにより、セルロース誘導体を実質的に含まないバイオオイル原料を製造し、したがって、その組成は、熱分解バイオオイルと比較して強化される。脱リグニンバイオマスの熱分解は、空気の不在下で脱リグニンバイオマスの液体部分を熱分解して、バイオマス粒子に高い熱伝達速度を適用することによって液体（バイオオイル）を生成する。本出願人の特許係属中の脱リグニンプロセスは、セルロースを他のバイオマス成分（リグニン及びヘミセルロース）から＋９９％の回収率で分離し、リグニン及びヘミセルロースをリグニン－ヘミセルロース－解重合－有機物（ＬＨＤＯ）と呼ばれる液体に富む有機液体に解重合する。本出願人のＬＨＤＯはアルデヒドを実質的に含有せず、水素化脱酸素（ＨＤＯ）を使用してＬＨＤＯを改質すると、カルボン酸の少なくとも７０％、好ましくは少なくとも８５％、より好ましくは少なくとも９５％が変換される。これにより、熱適用又は経時的な安定性からのバイオオイル安定性におけるバイオオイルアルデヒドの役割を排除する。熱分解バイオオイル中に存在するアルデヒドは、糖と反応して、重合及び縮合を介して高分子量樹脂及びオリゴマーを形成し、オリゴマー化反応は、バイオオイルにおいて非常に望ましくないコークス形成をもたらす。更に、本出願人のＬＨＤＯは、ＨＤＯプロセス中に最小且つほぼ無視できる程度の木炭／コークスを生成し、改質されたＬＨＤＯは、水素化分解プロセス中に発生した重合を排除するために、酸化によるバイオオイルの熱分解に使用される前処理工程、続いて穏やかな温度の水素化処理段階を必要とせずに、ジェット燃料、ディーゼル燃料、ＶＧＯ燃料及びガソリン燃料と完全に混和性である。

【０００９】

バイオマスの現在の熱分解は、一般に大量のバイオ木炭（最大３０～４０％）を生じることを指摘することは注目に値する。これは、バイオ木炭の価値が低く、高価値製品である燃料添加剤として残りのバイオオイルを使用する可能性が、バイオマスからバイオ木炭への大量の変換により大きく低下するため、非常に望ましくない。

【００１０】

本発明の一態様によれば、ヘミセルロース及びリグニンに富む原料を使用してバイオ燃料を製造する方法が提供され、当該方法は、

－リグニンに富む原料を提供することであって、当該リグニンに富む原料は、バイオマスの脱リグニンから得られた６０重量％を超えるリグニン系化合物を含み、当該リグニン系化合物は、リグニン由来モノマー、リグニン由来ダイマー、リグニン由来オリゴマー及びそれらの組合せからなる群から選択される、ことと、
－リグニンに富む原料に対して水素化脱酸素反応を実施することであって、水素化脱酸素反応は、約１０～３５ｍｇＫＯＨ／ｇのＴＡＮ及び４～３０ｃＰの粘度を有する改質油をもたらすのに十分な期間、ＨＤＯ反応に適合した触媒の存在下、１５～７５ｂａｒの範囲、より好ましくは３５ｂａｒのH_2圧力下、２５０℃～４００℃の範囲の温度で水素に富む供給源中で実施される、ことと、
を含む。

【００１１】
好ましくは、当該リグニンに富む原料は、バイオマスの脱リグニンから得られた８０重量％を超えるリグニン系化合物を含み、原料の残部は主にヘミセルロースで構成されている。より好ましくは、当該リグニンに富む原料は、バイオマスの脱リグニンから得られた８５重量％を超えるリグニン系化合物を含み、原料の残部は主にヘミセルロースで構成されている。更により好ましくは、当該リグニンに富む原料は、バイオマスの脱リグニンから得られた９０重量％を超えるリグニン系化合物を含む。なお更により好ましくは、当該リグニンに富む原料は、バイオマスの脱リグニンから得られた９５重量％を超えるリグニン系化合物を含む。本発明の方法の好ましい実施形態によれば、リグニンに富む原料は、バイオマスの脱リグニンから得られる９７．５重量％を超えるリグニン系化合物を含む。好ましくは、リグニンに富む原料は、セルロースを本質的に含まない。本発明の一実施形態によれば、リグニンに富む原料は、使用されるバイオマスの初期ヘミセルロース含有量の一部を含有する。例えば、そのような場合、リグニンに富む原料は、使用されるバイオマスの初期ヘミセルロース含有量の約１５～２０％を含有する。

【００１２】
本発明の方法の好ましい実施形態によれば、当該リグニンに富む原料はまた、当該リグニンに富む原料が生成された事前の脱リグニン反応から生じる溶解ヘミセルロースを含む。

【００１３】
本発明の方法の好ましい実施形態によれば、方法は、粗製バイオオイル中に存在する硫酸を除去するためにアルカリ塩を使用する前処理手順を更に含む。

【００１４】
本発明の方法の好ましい実施形態によれば、アルカリ塩は、ＫＯＨ；Ｃａ（ＯＨ）$_2$；ＮａＯＨ等からなる群から選択される水酸化物塩である。好ましくは、当該アルカリ塩はＣａ（ＯＨ）$_2$である。本発明の好ましい実施形態によれば、触媒はＲｕ／Ｃ触媒である。当業者は、水素化脱酸素反応で一般的に使用される触媒を本発明の好ましい実施形態による方法で使用することができ、触媒の解釈は添付の例で使用されるものに限定されるべきではないことを理解するであろう。

【００１５】
本発明の方法の好ましい実施形態によれば、当該期間は約２時間である。

【００１６】
本発明の方法の好ましい実施形態によれば、温度は約３５０℃である。

【００１７】
本発明の方法の好ましい実施形態によれば、当該水素に富む供給源は、アルコール、例えばエタノール；ガス状水素等からなる群から選択される。

【００１８】
本発明の方法の好ましい実施形態によれば、当該改質油は、１０重量％未満の木炭含有量を有する。好ましくは、改質油は、５重量％未満の木炭含有量を有する。好ましくは、当該改質油は、２重量％未満の木炭含有量を有する。より好ましくは、当該改質油は、１重量％未満の木炭含有量を有する。

【００１９】
本発明の方法の好ましい実施形態によれば、プロセスは、改質油を回収する工程を更に含む。
【００２０】
本発明の別の態様によれば、リグニンに富む原料を使用してバイオ燃料を製造する方法が提供され、当該方法は、
－リグニン及びヘミセルロースからセルロースを分離し、リグニン及びヘミセルロースを主にそのモノマー及びダイマーに解重合する脱リグニンプロセスから得られる液体リグニンに富むＬＨＤＯ原料を提供することと、
－リグニンに富む原料に対して水素化脱酸素反応を実施することであって、水素化脱酸素反応は、約１０～３５ｍｇＫＯＨ／ｇのＴＡＮ及び４～３０ｃＰの粘度を有する改質油をもたらすのに十分な期間、ＨＤＯ反応に適合した触媒の存在下、１５～７５ｂａｒの範囲、より好ましくは３５ｂａｒのH_2圧力下、３００℃～４００℃の範囲の温度で水素に富む供給源中で実施される、ことと、
を含む。
【００２１】
好ましくは、当該ＬＨＤＯはアルデヒドを実質的に含有しない。
【００２２】
本発明の方法の好ましい実施形態によれば、水素化脱酸素（ＨＤＯ）反応においてＬＨＤＯが改質されると、全ての酸が変換される。好ましくはまた、ＬＨＤＯは、水素化脱硫（ＨＤＳ）反応で改質することができる。好ましくはまた、ＬＨＤＯは、水素化脱窒素（ＨＤＮ）反応において改質することができる。
【００２３】
本出願の実施形態の特徴及び利点は、以下の詳細な説明及び添付の図面から明らかになるであろう。
【図面の簡単な説明】
【００２４】
【図１ａ】本発明の好ましい実施形態によるＬＨＤＯバイオオイル改質システムのプロセスフロー図を示す。
【図１ｂ】本発明の好ましい実施形態によるＬＨＤＯバイオオイル改質システムのプロセスフロー図を示す。
【図２】３５０℃でのＳＷＲ粗製油及び改質油のＦＴＩＲスペクトルである。
【図３】９８重量％のガソリン又はバージンガスオイル（ＶＧＯ）－（（ａ）ガソリンを含む３００℃改質油；（ｂ）ガソリンを含む３５０℃改質油；（ｃ）ＶＧＯを含む３００℃改質油；（ｄ）ＶＧＯを含む３５０℃改質油）とブレンドされた、本発明の好ましい実施形態により得られた２重量％の改質油の写真である。
【発明を実施するための形態】
【００２５】
以下の説明及びそこに記載される実施形態は、本発明の原理の特定の実施形態の（１つ又は複数の）例の例示として提供される。これらの例は、それらの原理及び本発明の限定ではなく説明の目的で提供される。
【００２６】
本発明の一態様によれば、バイオマスをバイオ燃料に変換する方法が提供される。好ましくは、脱リグニンは、従来のクラフトプロセス又は他の広く使用されている脱リグニンアプローチよりもはるかに穏やかな条件で行われる。好ましくはまた、この結果は、リグニン及びヘミセルロース解重合有機物（ＬＨＤＯ）の完全にセルロースを含まない流れである。
【００２７】
バイオマス由来バイオオイルをドロップイン燃料に触媒改質するための一段階反応
本発明の一態様によれば、本明細書に開示されるプロセスは、リグノセルロース系バイ

オマス（例えば、木材、樹木、わら、農業廃棄物、及び古紙に見られる）からのドロップイン燃料の完全な改質及び製造を提供する。

【００２８】

本発明の方法の好ましい実施形態によれば、プロセスは、出願人の特許の脱リグニンプロセスを使用して製造された粗製バイオオイルからの独自のヘミセルロース及びリグニンに富む油を利用する。上述の粗製バイオオイルは、バイオマスのセルロース部分なしで製造され、その特性を向上させ、ドロップイン燃料により適した容易な改質を可能にする。ヘミセルロース及びリグニンに富む油流は、リグノセルロース系バイオマスの脱リグニンから生じる油を指す。本発明の好ましい方法によれば、ヘミセルロース及びリグニンに富む油は、クラフトプロセス中に使用されるような従来の化学的脱リグニンよりも穏やかな条件（温度及び圧力）を使用して脱リグニンの副産物として得られる。

【００２９】

本発明の方法の好ましい実施形態によれば、バイオマスの脱リグニンは以下のように行った。１０Ｌのガラス反応器容器中で、３，３６８ｇのH_2SO_4（９３％）、３，７４６ｇのH_2O_2（２９％）、５７６ｇのH_2O及び３１０ｇの改質剤（例えば、タウリン関連化合物）を１０：１０：１０：１のモル比になるように混合した。この改質酸／過酸化物ブレンドは、リグノセルロース系バイオマスを脱リグニン化してセルロースを製造するために使用することができる。バイオマス（５％の質量負荷量の木材削りくず）をこの規模でこのブレンドに添加すると、反応は非常に発熱性であり、暴走する。セルロースの分解をもたらし、混合物を制御状態に保つ暴走反応を防止するために、混合物が特定の所定の温度：３５℃（１回目の水の添加）；３７℃（２回目の水の添加）；３９℃（１回目の水の添加）；及び４１℃（４回目の水の添加、反応器内の温度上昇が反応を進行させ続けるのに十分に小さいが、暴走しない）に達したら、少量の水（それぞれ５００ｇ）を反応器に添加する。水が多すぎる場合、反応が停止し、バイオマスは完全に脱リグニンされない。いずれの実験においても外部冷却を適用しなかった。したがって、木材削りくずの脱リグニンは、低温及び大気圧で行われた。別の好ましい実施形態では、外部冷却を適用できることは注目に値する。

【００３０】

上記の例示的なプロセスの得られた流れは、固体セルロース繊維を含むセルロースの流れ及びバイオマスから除去されたリグニンを含むリグニンに富む流れ並びに脱リグニン中に解重合され、リグニンに富む液相中に存在する溶解したヘミセルロースを含む。

【００３１】

本発明の方法の好ましい実施形態によれば、このアプローチの利点の１つは、バイオ燃料を生成するためにバイオマス全体を使用する他のアプローチと比較して、このアプローチがリグニンに富む流れ内に存在するＬＨＤＯに焦点を合わせていることである。その結果、芳香族炭素（リグニン及びリグニンモノマー、ダイマー及び脱リグニンから生じるオリゴマーに存在する）の部分は、バイオマス全体を使用するプロセス（セルロース、リグニン及びヘミセルロース）よりも実質的に高い。例えば、針葉樹では、セルロースの割合は４０～５０％の範囲であり、リグニンの割合は３０～４０％の範囲であり得、残部はヘミセルロースである。バイオ燃料を製造するための処理からリグノセルロース系バイオマス（セルロース）の主成分を除去することにより、芳香族炭素組成物が増加し、したがってバイオ燃料の価値が増加する。

【００３２】

本発明の別の態様によれば、バイオマスの制御された発熱性脱リグニンを実施するプロセスが提供され、当該プロセスは、

－容器を提供する工程と、

－リグニン、ヘミセルロース及びセルロース繊維を含むバイオマスを当該容器に提供する工程と、

－硫酸成分を含む水性酸性組成物を提供する工程と、

－過酸化物成分を提供する工程と、

－改質剤を提供する工程と、
－当該バイオマスを当該硫酸供給源及び過酸化物成分に曝露し、反応塊を生成する工程と、
－脱リグニン反応が起こり、当該バイオマスから９７重量％を超える当該リグニン及びヘミセルロースを除去するのに十分な期間、当該硫酸供給源及び過酸化物成分を当該バイオマスと接触させる工程と、
－当該リグニン及びヘミセルロースが、バイオオイルへの更なる加工のために、セルロースとは別に回収される、工程と、
を含む。

【００３３】

本発明の方法の好ましい実施形態によれば、ＬＨＤＯの流れは、改質（すなわち、ＨＤＯ反応）を受ける前にｐＨ調整にさらされる。

【００３４】

本発明の方法の好ましい実施形態によれば、ＬＨＤＯの流れは、セルロースを実質的に含まない（すなわち、５重量％未満のセルロース）。より好ましくは、ＬＨＤＯの流れは２重量％未満のセルロースを含有する。更により好ましくは、ＬＨＤＯの流れは１重量％未満のセルロースを含有する。更により好ましくは、ＬＨＤＯの流れは０．５重量％未満のセルロースを含有する。更により好ましくは、ＬＨＤＯの流れは０．１重量％未満のセルロースを含有する。

【００３５】

リグノセルロース系バイオマスを燃料に変換するためのほとんど全ての努力が、３つの主要なバイオマス成分間の望ましくない相互作用のために失敗したことは言及に値し、セルロースエタノールは、熱分解バイオオイルの望ましくない特性の他に、上記の明確な例を表す。

【００３６】

本発明の更に別の態様によれば、バイオマスを脱リグニンするプロセスが提供され、当該プロセスは、
－容器を提供する工程と、
－リグニン、ヘミセルロース及びセルロース繊維を含むバイオマスを当該容器に提供する工程と、
－硫酸成分を含む水性酸性組成物を提供する工程と、
－過酸化物成分を提供する工程と、
－当該バイオマスを当該硫酸供給源及び過酸化物成分に曝露し、反応塊を生成する工程と、
－脱リグニン反応が起こり、当該バイオマスから９５重量％を超える当該リグニン及びヘミセルロースを除去するのに十分な期間、当該硫酸供給源及び過酸化物成分を当該バイオマスと接触させる工程と、
－水を当該容器に添加することによって、脱リグニン反応の温度を制御する工程と、
を含む。

【００３７】

本発明の更に別の態様によれば、バイオマスを脱リグニンするプロセスが提供され、当該プロセスは、
－容器を提供する工程と、
－リグニン、ヘミセルロース及びセルロース繊維を含むバイオマスを当該容器に提供する工程と、
－硫酸成分を含む水性酸性組成物を提供する工程と、
－過酸化物成分を提供する工程と、
－当該バイオマスを当該硫酸供給源及び過酸化物成分に曝露し、反応塊を生成する工程と、
－脱リグニン反応が起こり、当該バイオマスから９５重量％を超える当該リグニン及び

ヘミセルロースを除去するのに十分な期間、当該硫酸供給源及び過酸化物成分を当該バイオマスと接触させる工程と、
－当該容器へのバイオマスの添加を制御することによって、脱リグニン反応の温度を制御する工程と、
を含む。
【００３８】
本発明の好ましい実施形態によれば、リグニン、ヘミセルロース及びセルロース繊維を含むバイオマスは、組成物Ａ；組成物Ｂ及び組成物Ｃからなる群から選択される改質カロ酸組成物に曝露され、
当該組成物Ａは、
－組成物の総重量の２０～７０重量％の範囲の量の硫酸；
－タウリン；タウリン誘導体；及びタウリン関連化合物からなる群から選択されるアミン部分及びスルホン酸部分を含む化合物；及び
過酸化物
を含み、
当該組成物Ｂは、
アルキルスルホン酸；及び
過酸化物
を含み、ここで、酸は、組成物の総重量の４０～８０重量％の範囲の量で存在し、過酸化物は、組成物の総重量の１０～４０重量％の範囲の量で存在し、
当該組成物Ｃは、
－硫酸；
アミン部分を含む化合物；
スルホン酸部分を含む化合物；及び
過酸化物
を含む。
【００３９】
本発明の好ましい実施形態によれば、リグニン、ヘミセルロース及びセルロース繊維を含むバイオマスは、脱リグニン反応が起こり、当該バイオマスから９５重量％を超える当該リグニン及びヘミセルロースを除去するのに十分な期間、改質カロ酸組成物に曝露される。好ましくは、ＬＨＤＯの流れ（リグニン及びヘミセルロースを含むが、セルロースを本質的に含まない）は、バイオ燃料への更なる処理のための脱リグニン反応の完了時に除去される。
【００４０】
本発明の好ましい実施形態によれば、リグニン、ヘミセルロース及びセルロース繊維を含むバイオマスは、ヘミセルロースの大部分を除去するために前処理される。このような処理は、好ましくは、脱リグニン後に、回収された液体中のより高いリグニン部分をもたらす。
【００４１】
好ましくは、アミン部分及びスルホン酸部分を含む当該化合物は、タウリン；タウリン誘導体；及びタウリン関連化合物からなる群から選択される。
【００４２】
好ましくは、当該タウリン誘導体又はタウリン関連化合物は、スルファミン酸；タウロリジン；タウロコール酸；タウロセレコール酸；タウロムスチン；５－タウリノメチルウリジン及び５－タウリノメチル－２－チオウリジン；ホモタウリン（トラミプロサート）；アカンプロサート；及びタウラート並びにアミノアルキルスルホン酸からなる群から選択され、ここで、アルキルは、C_1～C_5直鎖アルキル及びC_1～C_5分岐アルキルからなる群から選択される。好ましくは、当該直鎖アルキルアミノスルホン酸は、メチル；エチル（タウリン）；プロピル；及びブチルからなる群から選択される。好ましくは、当該分岐アミノアルキルスルホン酸は、イソプロピル；イソブチル；及びイソペンチルからな

る群から選択される。

【００４３】

本発明の好ましい実施形態によれば、アミン部分及びスルホン酸部分を含む当該化合物はタウリンである。

【００４４】

本発明の好ましい実施形態によれば、当該硫酸及びアミン部分とスルホン酸部分とを含む化合物は、３：１以上のモル比で存在する。

【００４５】

本発明の好ましい実施形態によれば、アミン部分を含む当該化合物は、モノエタノールアミン；ジエタノールアミン；トリエタノールアミン；及びそれらの組合せからなる群から選択されるアルカノールアミンである。

【００４６】

好ましくは、スルホン酸部分を含む当該化合物は、アルキルスルホン酸；アリールスルホン酸；及びそれらの組合せからなる群から選択される。好ましくは、当該アルキルスルホン酸は、アルキル基がC_1～C_6の範囲であり、直鎖又は分岐鎖であるアルキルスルホン酸；及びそれらの組合せからなる群から選択される。より好ましくは、当該アルキルスルホン酸は、メタンスルホン酸；エタンスルホン酸；プロパンスルホン酸；２－プロパンスルホン酸；イソブチルスルホン酸；ｔ－ブチルスルホン酸；ブタンスルホン酸；イソペンチルスルホン酸；ｔ－ペンチルスルホン酸；ペンタンスルホン酸；ｔ－ブチルヘキサンスルホン酸；及びそれらの組合せからなる群から選択される。本発明の好ましい実施形態によれば、当該アリールスルホン酸は、トルエンスルホン酸；ベンゼンスルホン酸；及びそれらの組合せからなる群から選択される。

【００４７】

本発明の好ましい実施形態によれば、反応塊の温度は、脱リグニン反応の期間中、５５℃未満に維持される。好ましくは、反応塊の温度は、脱リグニン反応の期間中５０℃未満に維持される。本発明の別の好ましい実施形態によれば、反応塊の温度は、脱リグニン反応の期間中、４５℃未満に維持される。本発明の好ましい実施形態によれば、反応塊の温度は、脱リグニン反応の期間中、４０℃未満に維持される。

【００４８】

本発明の好ましい実施形態によれば、反応塊の温度は、１℃／分未満～０．５℃／分未満まで毎分温度上昇の勾配を徐々に低下させるために、脱リグニン反応からその後の溶媒（水）の添加までを通して制御される。

【００４９】

本発明の別の好ましい実施形態によれば、反応塊の温度は、反応塊の１分当たりの温度上昇勾配を１℃／分未満に減少させるために、溶媒（水）の添加によって制御される。

【００５０】

本発明の更に別の好ましい実施形態によれば、混合物反応塊の温度は、反応塊の１分当たりの温度上昇勾配を０．７℃／分未満に減少させるために、溶媒（水）の第２の添加によって制御される。

【００５１】

好ましくは、反応塊の温度は、反応塊の１分当たりの温度上昇勾配を０．３℃／分未満に減少させるために溶媒（水）の３回目の添加によって制御される。

【００５２】

好ましくは、反応塊の温度は、反応塊の１分当たりの温度上昇勾配を０．１℃／分未満に減少させるために溶媒（水）の４回目の添加によって制御される。

【００５３】

本発明の好ましい実施形態によれば、得られるセルロースのカッパー価は４．２未満である。

【００５４】

本発明の好ましい実施形態によれば、

－硫酸；
－複素環式化合物；及び
－過酸化物
を含む水性酸性組成物を使用してバイオマスを脱リグニン化するプロセスが提供される。

【００５５】
本発明の別の好ましい実施形態によれば、
－硫酸；
－複素環式化合物
を含む水性酸性組成物を使用してバイオマスを脱リグニンするプロセスが提供され、
ここで、硫酸及び当該複素環式化合物は、１：１以上のモル比で存在する。

【００５６】
好ましくは、硫酸及び当該複素環式化合物は、２８：１～２：１の範囲のモル比で存在する。より好ましくは、硫酸及び複素環式化合物は、２４：１～３：１の範囲のモル比で存在する。好ましくは、硫酸及び複素環式化合物は、２０：１～４：１の範囲のモル比で存在する。より好ましくは、硫酸及び複素環式化合物は、１６：１～５：１の範囲のモル比で存在する。本発明の好ましい実施形態によれば、硫酸及び複素環式化合物は、１２：１～６：１の範囲のモル比で存在する。

【００５７】
また好ましくは、当該複素環式化合物は、３００ｇ／ｍｏｌ未満の分子量を有する。また好ましくは、当該複素環式化合物は、１５０ｇ／ｍｏｌ未満の分子量を有する。より好ましくは、当該複素環式化合物は第二級アミンである。本発明の好ましい実施形態によれば、当該複素環式化合物は、イミダゾール；トリアゾール；及びＮ－メチルイミダゾールからなる群から選択される。

【００５８】
本発明の一態様によれば、
－硫酸；
複素環式化合物；及び
過酸化物
を含む水性酸性組成物を使用して木材等のバイオマスを脱リグニンするプロセスが提供され、
ここで、硫酸及び複素環式化合物は、２：１～２８：１の範囲のモル比で存在する。

【００５９】
方法
バイオオイルＨＤＯ改質実験は、マグネチックスターラー、圧力計及び熱電対を備えた５００ｍＬのステンレス鋼Ｐａｒｒオートクレーブ反応器（Ｉｌｌｉｎｏｉｓ，ＵＳＡ）で行った。バイオオイルを超臨界エタノール中ＨＤＯ（臨界点は２４１℃及び６３バール）によって改質した。

【００６０】
超臨界エタノールは、触媒改質プロセス中の小規模実験で純粋な水素を利用するリスクを回避するための効果的な水素供与溶媒である。これは、その場の水素供与体として作用し、バイオ粗製油と反応してヒドロキシル及び水素ラジカルを生成することができる［［１２］　Ｊ．－Ｈ．Ｌｅｅ，Ｉ．－Ｇ．Ｌｅｅ，Ｊ．－Ｙ．Ｐａｒｋ，ａｎｄ　Ｋ．－Ｙ．Ｌｅｅ，“Ｅｆｆｉｃｉｅｎｔ　ｕｐｇｒａｄｉｎｇ　ｏｆ　ｐｙｒｏｌｙｓｉｓ　ｂｉｏ－ｏｉｌ　ｏｖｅｒ　Ｎｉ－ｂａｓｅｄ　ｃａｔａｌｙｓｔｓ　ｉｎ　ｓｕｐｅｒｃｒｉｔｉｃａｌ　ｅｔｈａｎｏｌ，”　Ｆｕｅｌ，ｖｏｌ．２４１，ｐｐ．２０７－２１７，２０１９，ｄｏｉ：１０．１０１６／ｊ．ｆｕｅｌ．２０１８．１２．０２５；及びＲ．Ｊｏｇｉ　ｅｔ　ａｌ．，“Ｂｉｏｃｒｕｄｅ　ｐｒｏｄｕｃｔｉｏｎ　ｔｈｒｏｕｇｈ　ｈｙｄｒｏ－ｌｉｑｕｅｆａｃｔｉｏｎ　ｏｆ　ｗｏｏｄ　ｂｉｏｍａｓｓ　ｉｎ　ｓｕｐｅｒｃｒｉｔｉｃａｌ　ｅｔｈａｎｏｌ　ｕｓｉｎｇ　ｉｒｏｎ　ｓｉｌｉｃａ　ａｎ

ｄ ｉｒｏｎ ｂｅｔａ ｚｅｏｌｉｔｅ ｃａｔａｌｙｓｔｓ，” Ｊ．Ｃｈｅｍ．Ｔｅｃｈｎｏｌ．Ｂｉｏｔｅｃｈｎｏｌ．，ｖｏｌ．９４，ｎｏ．１１，ｐｐ．３７３６－３７４４，２０１９，ｄｏｉ：１０．１００２／ｊｃｔｂ．６１８１］。

【００６１】

図１は、ＬＨＤＯバイオオイル改質システムのプロセスフロー図を示す。以下の番号は、本発明の好ましい実施形態による脱リグニンプラント及びバイオオイル改質器の構成要素を識別する。このプロセスは、特許係属中の脱リグニンプロセス（１０１）によるリグノセルロース系バイオマスの脱リグニンから始まり、ＬＨＤＯは原料タンク（１０２）に貯蔵され、供給ポンプ（１０３）はＬＨＤＯを炉（１０４）に圧送し、そこでＬＨＤＯは目標温度に加熱され、次いで水素化脱酸素反応のために反応器（１０５）に供給される。いくつかの実施形態では、反応器は水素化脱硫（ＨＤＳ）反応を行う。いくつかの実施形態では、反応器は水素化脱窒素（ＨＤＮ）反応を行う。続いて、改質されたバイオ燃料は、濾過の前に熱交換器（１０６）、空気冷却器（１０７）に送られ、濾過ユニット（１０８）及びガス／液体分離器（１０９）でガス／液体分離される。ガス圧縮器（１１０）は、ガス状部分を収集し、それを水素膜分離（１１３）に送り、そこで水素が回収され、水素貯蔵弾（１１２）に戻され、残りの炭化水素ガスが燃料ガスシステム（１１４）に送られる。フィルタから、回収された液体部分は、ドロップイン燃料タンク（１１１）に送ることができる。

【００６２】

図１ｂは、ＬＨＤＯバイオオイル改質システムのプロセスフロー図を示す。以下の番号は、本発明の好ましい実施形態による脱リグニンプラント及びバイオオイル改質器の構成要素を識別する。このプロセスは、特許係属中の脱リグニンプロセス（２０１）によるリグノセルロース系バイオマスの脱リグニンから始まり、ＬＨＤＯは原料タンク（２０２）に貯蔵され、供給ポンプ（２０３）はＬＨＤＯを炉（２０４）に圧送し、そこでＬＨＤＯは目標温度に加熱され、次いで水素化脱酸素反応のために反応器（２０５）に供給される。続いて、改質されたバイオ燃料は、濾過の前に熱交換器（２０６）、空気冷却器（２０７）に送られ、濾過ユニット（２０８）及びガス／液体分離器（２０９）でガス／液体分離される。ガス圧縮器（２１０）は、ガス状部分を収集し、それを水素膜分離（２１３）に送り、そこで水素が回収され、水素貯蔵弾（２１２）に戻され、残りの炭化水素ガスが燃料ガスシステム（２１４）に送られる。フィルタから、回収された液体部分は、ドロップイン燃料タンク（２１１）に送ることができる。この液体は、蒸留塔（２１５）に更に送ることができ、そこでＬＨＤＯは、持続可能な航空燃料、バイオディーゼル等の様々な炭化水素に分割され、次いで炭化水素貯蔵タンク（２１６）に送られる。

【００６３】

本発明の好ましい実施形態によれば、$Ca(OH)_2$を使用する前処理手順を開発して原料粗製バイオオイル中の硫酸を除去し、改質のために硫黄水除去（ＳＷＲ）粗製バイオオイルを得た。

【００６４】

本発明の好ましい実施形態により、５００ｍＬのＰａｒｒオートクレーブ反応器に、７０ｇの前処理されたバイオオイル及び７０ｇのエタノール－水混合溶媒（１：１ｗ／ｗ）、並びにＲｕ／Ｃ触媒（乾燥ベースで１０重量％のバイオオイル）を充填した。反応器を密閉し、圧縮窒素で防漏試験し、次いで、加圧窒素で３回パージ及び真空引きすることによって反応器内の残留空気を除去した。次いで、反応器を純水素を用いて３５ｂａｒに加圧し、一定撹拌（約３００ｒｐｍ）下で３００℃及び３５０℃に加熱し、この温度で２時間保持した。

【００６５】

各運転の最後に、反応器を水浴中でクエンチした。反応器を周囲温度（約２５℃）に冷却した後、ガス状生成物をガスバッグに収集し、ＧＣ－ＴＣＤを使用して分析してガス状生成物の組成及び収率を決定した。次いで、反応器を開け、反応混合物を５００ｍＬのビーカーに移した。反応器及び撹拌機をジクロロメタンで３回洗浄し、得られた洗液を反応

混合物と合わせた。その後、反応内容物及び洗液の混合物を真空下で濾過した。濾紙（ＶＷＲ（登録商標）グレード４１３濾紙）に保持された固体生成物を１０５℃で１２時間オーブン乾燥させて固体残留物（炭素／コークスが堆積した使用済み触媒）を回収し、一方、濾液をジクロロメタンで抽出して水を除去し、次いで減圧下で蒸発させて溶媒を除去して、更なる分析（ＣＨＮＳ元素組成、ＧＣ－ＭＳ、ＦＴＩＲ等）のために改質油を回収した。本発明の好ましい実施形態によれば、異なる市販の精製触媒及び水素化触媒を本発明の範囲内で考慮することができる。好ましくは、触媒は、活性炭上ルテニウムＲｕ／Ｃ；酸化第一鉄を含む活性炭上ルテニウムＲｕ／Ｃ－Ｆｅ２Ｏ３；ニッケル－モリブデン（ＮｉＭｏ）；コバルト－モリブデン（ＣｏＭｏ）；並びにゼオライトＹ及びＨＺＳＭ－５上白金及びパラジウムからなる群から選択される。本発明の好ましい実施形態によれば、上記の触媒の組合せが使用される。

【００６６】

全酸価（ＴＡＮ）は、粗製油精製の重要な品質試験である。それは、油中に存在する弱い有機酸及び強い無機酸の指標を提供し、損傷を事前に防止して設備を維持及び保護することが不可欠である。ドロップイン燃料の所望のＴＡＮ範囲は、ブレンドされる粗製油の同じ範囲内であり、ブレンドされたドロップイン燃料の全体のＴＡＮがその燃料の対応する規格ＡＳＴＭ　Ｄ８０４５を確実に満たす。

【００６７】

粘度は、燃料システムにおいて非常に重要な役割を有し、燃料システム構成要素を潤滑する燃料の能力、及び微粒化に影響を及ぼす。燃料の微粒化が不十分であると、燃焼が不十分になり、電力損失及び燃料経済性等の複数の問題につながる。目標粘度範囲は、通常、ドロップイン燃料目標に依存する。換言すれば、ドロップインブレンドが完了した後、粘度範囲は、上述の基準との適合性を確実にするためにＡＳＴＭ範囲内にあるものとする。これはまた、ドロップイン燃料値の割合によって支配され、通常、ブレンドされた燃料の測定された最終粘度数に反映される。

【００６８】

生成物の収率（改質バイオオイル、炭素／コークス、ガス生成物）を、ＬＨＤＯ粗製バイオオイル原料の乾燥質量に対する生成物の重量％によって計算した。

【００６９】

表１に示すように、ＬＨＤＯ粗製バイオオイルと比較して、本発明の好ましい実施形態による改質油は、特にＴＡＮ及び粘度がそれぞれ２．５ｍｇＫＯＨ／ｇ及び３．４ｃＰと低い３５０℃の改質油について、はるかに低いＴＡＮ及び粘度値を有する。３５０℃での改質は、改質油収率を３００℃での（１８．１％）から（２１．２％）の値に１７％増加させた。

【００７０】

ＧＣ－ＭＳ（Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ、５９７７Ａ　ＭＳＤ、ＨＰ－５ＭＳカラム付き）を使用して、３００℃及び３５０℃でのＬＨＯ粗製バイオオイル及び改質油の揮発性留分の化学組成を分析し、改質プロセス後の結果を表２に列挙した。明確に示されているように、ＬＨＤＯ粗製バイオオイル中に最初に存在していた全ての酸が除去され、消失した。これは、これらの酸がエステルに変換されたという仮説を支持する。ＨＤＯの改質はまた、改質油中の炭化水素及び芳香族の濃度を著しく増加させた。

【表１】

表１：ＳＷＲ粗製バイオオイルのＨＤＯ改質の結果

	SWRバイオオイル	300℃で改質後	350℃で改質後
改質油収率(重量%)	－	18．1±1．7	21．2±1．3
固形分収率(重量%)	－	11．2±0．6	15．3±0．9
ガス収率(重量%)	－	2±0．2	4．1±0．3
WSP＋水(重量%)2	－	68．7±2．5	59．4±2．5
TAN(mgKOH／g)	n．a．3	14．3±1．8	10．32±0．4
25℃における密度(g／cm3)	n．a．	／	0．91±0．1
50℃における粘度(cP)	n．a．	28．1±0．7	3．4±0．4
要素(重量%)			
C	14．08	63．15	72．89
H	4．21	8．06	10．06
O	20．12	0．9	0．24

【００７１】

更に、バイオオイル中に高い酸素含有量が存在すると、安定性が低く、酸性度／腐食性が強くなり、したがってオイルの貯蔵及び輸送にいくらかの悪影響を及ぼし、バイオオイルの下流の改質／処理反応器にいくつかの腐食問題が生じる。これは、カルボニル化合物等の様々な反応性官能基中の水及び多数の化学化合物のより高い存在による、より暗色の粘性液体である高速熱分解バイオオイルと比較され、バイオオイルを高度に酸素化された酸性（ｐＨ２．５）にし、経時的又は加熱による相分離及び重合を受ける。更に、高速熱分解（３５～５０重量%）からのバイオオイル中の酸素（Ｏ）含有量は、石油粗製油（＜１重量%）の酸素（Ｏ）含有量よりもはるかに多い。このような高い酸素含有量は、バイオオイルをアセトン及びメタノールのような極性溶媒に溶解可能にするが、化石燃料とほとんど混和しない。

【００７２】

水素化脱酸素試験を、リグニンに富む油ＬＨＤＯについて、市販の触媒のセットを使用して、３００℃及び３５０℃、３５バールのH_2圧力、２時間の反応時間で実施し、透明であり、ディーゼル油、ジェット燃料及び真空軽油（ＶＧＯ）等の炭化水素燃料と混和性の改質油を得た。改質油は、特に３５０℃で約１０～３５ｍｇＫＯＨ／ｇの全酸価（ＴＡＮ）及び４～３０ｃＰの粘度を有する改質油に対して、はるかにより低いＴＡＮ及び粘度値を有する。

【００７３】

改質プロセス後、粗製バイオオイル中の全ての酸が消失した。酸がエステルに変換されたと仮定される。水素化脱酸素（ＨＤＯ）の改質はまた、改質油中の炭化水素及び芳香族の濃度を著しく増加させた。表１及び表２は、原料及び改質バイオオイルについての同等の結果を示す。

【表２】

表２：３５ｂａｒの水素ガスを用いて３００℃及び３５０℃で２時間、ＨＤＯ改質からのＳＷＲ粗製バイオオイル及び改質バイオオイルの揮発性組成物（ＧＣ－ＭＳに基づく）

	原料粗製バイオオイル	改質油(300℃)	改質油(350℃)
フェノール	9.4	6.3	22.7
エステル	0.0	21.9	16.7
ケトン	36.5	47.1	27.4
芳香族	0.0	0.0	5.2
炭化水素	5.2	17.2	11.7
アルコール	1.3	2.1	5.2
その他	28.6	5.3	11.0
アルデヒド	0.0	0.0	0.0
酸	18.9	0.0	0.0

【００７４】

図２を参照すると、３５０℃のＳＷＲ粗製油及び改質油のＦＴＩＲスペクトルも実施された。改質プロセス後、２９７０～２８６０ｃｍ$^{-1}$と１４６０～１３７０ｃｍ$^{-1}$との間に新たなＩＲ吸収ピークが現れる。これらのピークは、それぞれＣ－Ｈ伸長及びＣ－Ｈ屈曲として帰することができ、ＧＣ－ＭＳ結果によって証明されるように、ＨＤＯ中のアルカンの形成を示唆すると仮定される。更に、ＧＣ－ＭＳ結果によって確認されたように、１６００ｃｍ$^{-1}$でのＣ＝Ｃ伸長及び７３０ｃｍ$^{-1}$でのＣ＝Ｃ屈曲は、改質油中の芳香族の存在を示した（表２）。更に、ＳＷＲ油３３００ｃｍ$^{-1}$（ＯＨ伸長）、１１４７ｃｍ$^{-1}$（Ｃ－Ｏ伸長）、及び１０２５ｃｍ$^{-1}$（Ｓ＝Ｏ伸長）のＩＲピークは、改質油ではほとんど全て消失し、ＨＤＯ改質中の効果的な水素化－脱酸素（ＨＤＯ）及び水素化－脱硫化（ＨＤＳ）を示唆している。上記は、元素分析によって得られた化学分析結果と非常によく一致している。

【００７５】

本発明の好ましい実施形態によれば、３５ｂａｒの水素ガス下、エタノール－水混合溶媒（５０／５０、重量）中３００℃及び３５０℃で２時間の原料油のＨＤＯ改質により、それぞれ収率１８．１重量％及び２１．２重量％の改質油が生成された。

【００７６】

本発明の好ましい実施形態によれば、改質されたバイオオイルは、原料の粗製バイオオイルと比較して、はるかに低いＴＡＮ及び粘度値、並びにエステル、炭化水素及びフェノールの濃度の増加を有し、並びにカルボン酸を含まない。

【００７７】

改質されたバイオオイルの元素、ＧＣ－ＭＳ及びＦＴＩＲの特性評価は、ＨＤＯ改質中の効果的な水素化脱酸素（ＨＤＯ）及び水素化脱硫化（ＨＤＳ）を示唆する。

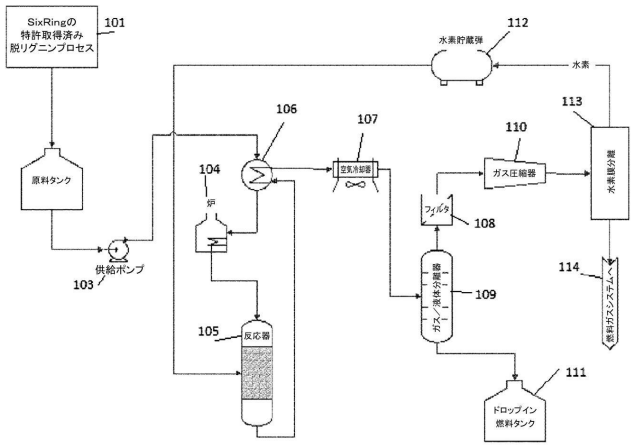
【００７８】

本発明の好ましい実施形態によれば、３５０℃で改質されたバイオオイルは、３００℃で得られた改質油よりもはるかに良好な品質、すなわちはるかに低いＴＡＮ（２．５ｍｇＫＯＨ／ｇ）、低い粘度（５０℃で３．４ｃＰ）、並びにガソリン及びＶＧＯへの完全な溶解度を有する。

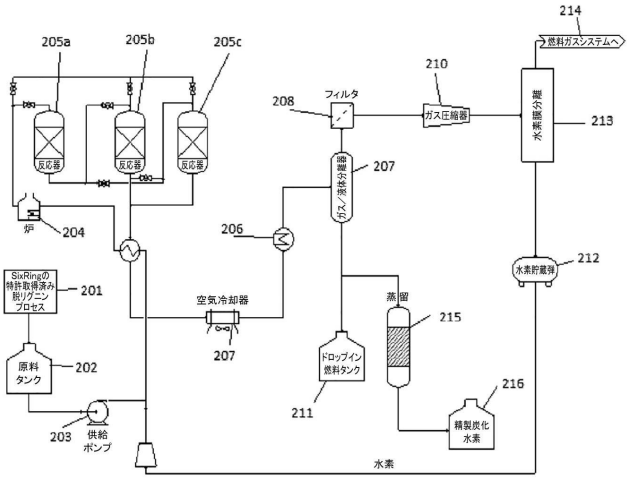
【００７９】

一実験では、３５０℃の原料粗製油からＨＤＯによって合計１０５グラムの改質油が得られた。

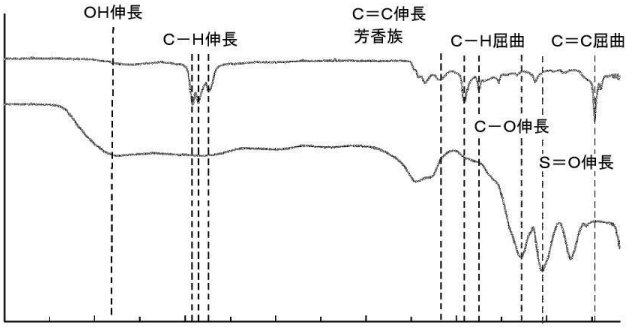
【００８０】
図３は、３０分間の超音波撹拌及び２時間の放置後の９８重量％のガソリン又はＶＧＯと混合された、本発明の好ましい実施形態により得られた２重量％の改質油の写真である。（（ａ）ガソリンを含む３００℃改質油；（ｂ）ガソリンを含む３５０℃改質油；（ｃ）ＶＧＯを含む３００℃改質油；（ｄ）ＶＧＯを含む３５０℃改質油）。
【００８１】
本発明の好ましい実施形態によれば、製造された改質バイオオイルは、炭化水素燃料、すなわちディーゼル燃料、ジェット燃料と共にドロップイン燃料として利用され、次いで上述の炭化水素燃料のＡＳＴＭ標準試験に供された。第三者ＡＳＴＭ試験結果は、改質油のドロップイン燃料としての適合性を確認し、認定された第三者機関によって実施された全てのＡＳＴＭ試験を満たした。
【００８２】
上記の発明は、明確さ及び理解のためにある程度詳細に記載されているが、当業者であれば、本開示に精通すると、添付の特許請求の範囲における本発明の真の範囲から逸脱することなく、形態及び詳細の様々な変更を行うことができることを理解するであろう。
【図面】
【図１ａ】



【図１ｂ】



【図２】



【図３】

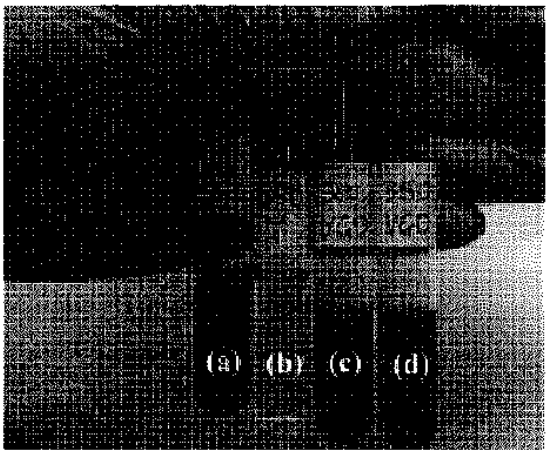


Figure 3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CA2023/050438

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC: ***C10G 1/06*** (2006.01)

CPC: **C10G 1/06** (2020.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC: C10G 1/06 (2006.01)
CPC: C10G 1/06 (2020.01)

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)
Questel Orbit FAMPAT, Scopus:
Lignin, hydrodeoxygenation, bio-oil, bio-fuel, depolymerization, hemicellulose, delignification, fuel, hydrocarbon

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2015/0099868 A1 (YANG et al.) 9 April 2015 (09-04-2015) *Abstract, [0003], [0014]-[0016], [0018], [0023]-[0025], [0076]-[0082], Examples 3, 5, 7,8, Table 13, claim 1, claim 12*	1-7, 11-20
A		8-10
X	US 2013/0060071 A1 (DELLEDONNE et al.) 7 March 2013 (07-03-2013) *Abstract, Fig. 3, [0043]-[0045], [0048], [0050]-[0054], [0111]-[0113], [0126], [0128]*	1-7, 11-20
A		8-10
Y	CN 108 774 542 A (XINGHUA et al.) 9 November 2018 (09-11-2018) *Whole document* Translated with Questel Orbit FAMPAT	1-7, 11-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

*	Special categories of cited documents:	"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
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"D"	document cited by the applicant in the international application	"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
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"&"	document member of the same patent family
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search 26 April 2023 (26-04-2023)	Date of mailing of the international search report 27 June 2023 (27-06-2023)
Name and mailing address of the ISA/CA Canadian Intellectual Property Office Place du Portage I, C114 - 1st Floor, Box PCT 50 Victoria Street Gatineau, Quebec K1A 0C9 Facsimile No.: 819-953-2476	Authorized officer Coralie Kayembe

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CA2023/050438

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CA 3 074 194 A1 (PURDY et al.) 28 August 2021 (28-08-2021) *Whole document*	1-7, 11-20
A		8-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CA2023/050438

Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
US2015099868A1	09 April 2015 (09-04-2015)	US9518076B2	13 December 2016 (13-12-2016)
		WO2014163652A1	09 October 2014 (09-10-2014)
US2013060071A1	07 March 2013 (07-03-2013)	US9334450B2	10 May 2016 (10-05-2016)
		BR112012023845A2	02 August 2016 (02-08-2016)
		EP2550344A2	30 January 2013 (30-01-2013)
		EP2550344B1	25 May 2016 (25-05-2016)
		ITMI20100489A1	25 September 2011 (25-09-2011)
		IT1399078B1	05 April 2013 (05-04-2013)
		WO2011117705A2	29 September 2011 (29-09-2011)
		WO2011117705A3	18 May 2012 (18-05-2012)
CN108774542A	09 November 2018 (09-11-2018)	None	
CA3074194A1	28 August 2021 (28-08-2021)	AR121447A1	08 June 2022 (08-06-2022)
		AU2021226137A1	18 August 2022 (18-08-2022)
		BR112022016311A2	04 October 2022 (04-10-2022)
		CA3110555A1	28 August 2021 (28-08-2021)
		CA3110555C	22 November 2022 (22-11-2022)
		CA3167044A1	28 August 2021 (28-08-2021)
		CL2022002302A1	03 March 2023 (03-03-2023)
		CN115176054A	11 October 2022 (11-10-2022)
		CO2022012838A2	20 September 2022 (20-09-2022)
		CZ2022406A3	02 November 2022 (02-11-2022)
		ECSP22075396A	30 November 2022 (30-11-2022)
		EP4110986A1	04 January 2023 (04-01-2023)
		GB202213621D0	02 November 2022 (02-11-2022)
		GB2608072A	21 December 2022 (21-12-2022)
		IL295813A	01 October 2022 (01-10-2022)
		JOP20220196A1	30 January 2023 (30-01-2023)
		JOP20220197A1	30 January 2023 (30-01-2023)
		JP2023515044A	12 April 2023 (12-04-2023)
		KR20220138012A	12 October 2022 (12-10-2022)
		MA57570A1	30 December 2022 (30-12-2022)
		RS20220802A1	31 October 2022 (31-10-2022)
		US2021269394A1	02 September 2021 (02-09-2021)
		UY39101A	31 August 2021 (31-08-2021)
		WO2021168537A1	02 September 2021 (02-09-2021)

フロントページの続き

,MC,ME,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,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MU,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(72)発明者　ワイゼンバーガー、マルクス
カナダ ティー２ゼット ０ジー７ アルバータ、カルガリー、コッパーストーン ブールバード エスイー １９

Ｆターム（参考）　4H129　AA01 BA03 BB05 BC15 BC16 KA08 KA14 KB03 KC01Y KC14Y KC16Y KD15Y KD20Y KD22Y KD24Y KD25Y KD26Y NA22 NA23