

公司 11713

(51) Int.Cl.

C10G 3/00 (2006.01)

C11B 3/10 (2006.01)

C11B 3/06 (2006.01)

C11B 3/04 (2006.01)

C10G 53/12 (2006.01)

C10G 53/10 (2006.01)

C10G 19/02 (2006.01)

C10G 31/10 (2006.01)

C10G 17/04 (2006.01)

C10G 25/06 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102575243 A, 2012.07.11

CN 105358666 A, 2016.02.24

审查员 徐国锋

权利要求书3页 说明书27页 附图1页

组合、或其任意两种或更多种的组合,其中该方法还包括离心混合物以产生第一处理过的组合物,其中第一处理过的组合物具有比组合物更少的总金属和更少的磷。

A block diagram of a multi-stage signal processing system. The system consists of five processing blocks labeled 10, 20, 30, 40, and 50, connected in series. The input signal enters block 10 via line 101. Block 10 also receives a feedback signal from line 102. The output of block 10 is line 103, which enters block 20. Block 20 outputs line 104 to block 30. Block 30 has a feedback path from line 105 to its input. Block 30 outputs line 106 to block 40. Block 40 has a feedback path from line 107 to its input. Block 40 outputs line 108 to block 50. Block 50 has a feedback path from line 109 to its input. The final output of block 50 is line 1.

在一个方面中,公开了一种方法,该方法包括使组合物与水溶液接触以产生混合物,其中组合物包含一种或多种动物脂肪、动物油、植物脂肪、植物油、蔬菜脂肪、蔬菜油、油脂和用过的食用油、约5wt.-%或更多的游离脂肪酸、约10wppm或更多的总金属、约8wppm或更多的磷、约20wppm或更多的氮,且水溶液包含 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 、 $(\text{NH}_4)_4\text{EDTA}$ 、二乙三胺五乙酸的一铵盐、二乙三胺五乙酸的二铵盐、二乙三胺五乙酸的三铵盐、二乙三胺五乙酸的四铵盐、 $(\text{NH}_4)_5\text{DTPA}$ 、柠檬酸和 Na_4EDTA 的组合、柠檬酸和 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 的组合、柠檬酸和二乙三胺五乙酸的一钠盐的组合、柠檬酸和二乙三胺五乙酸的二钠盐的组合、柠檬酸和二乙三胺五乙酸的三钠盐的组合、柠檬酸和二乙三胺五乙酸的四钠盐的组合、柠檬酸和 Na_5DTPA 的

1. 一种方法,所述方法包括
使组合物与水溶液接触以产生混合物,其中
所述组合物包含油脂,
5wt.-%或更多的游离脂肪酸,
10wppm或更多的总金属,
8wppm或更多的磷,
20wppm或更多的氮,并且

所述水溶液包含 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 、 $(\text{NH}_4)_4\text{EDTA}$ 、二乙三胺五乙酸的一铵盐、二乙三胺五乙酸的二铵盐、二乙三胺五乙酸的三铵盐、二乙三胺五乙酸的四铵盐、 $(\text{NH}_4)_5\text{DTPA}$ 、柠檬酸和 Na_4EDTA 的组合、柠檬酸和 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 的组合、柠檬酸和二乙三胺五乙酸的一钠盐的组合、柠檬酸和二乙三胺五乙酸的二钠盐的组合、柠檬酸和二乙三胺五乙酸的三钠盐的组合、柠檬酸和二乙三胺五乙酸的四钠盐的组合、柠檬酸和 Na_5DTPA 的组合、或其任意两种或更多种的组合;和

离心所述混合物以产生第一处理过的组合物,其中所述第一处理过的组合物具有比所述组合物更少的总金属和更少的磷。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述组合物包含动物油和植物油中的一种或更多种。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述组合物包含动物脂肪和植物脂肪中的一种或更多种。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述组合物包含蔬菜油。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述组合物包含蔬菜脂肪。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述组合物包含用过的食用油。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法,其中在离心之前,将苛性碱溶液添加至所述混合物中。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述苛性碱溶液包括氢氧化钾水溶液、氢氧化钠水溶液、或其任意两种或更多种的组合。

9. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法,其中在离心之前,将氢氧化氨水溶液添加至所述混合物中。

10. 根据权利要求1至6和8中任一项所述的方法,其中在离心之前,将水添加至所述混合物中。

11. 根据权利要求1至6和8中任一项所述的方法,其中所述方法还包括
将所述第一处理过的组合物与吸附介质组合以形成浆料,所述浆料包含所得的吸附介质和第二处理过的组合物;和

从所述浆料中分离所述第二处理过的组合物;

其中所述第二处理过的组合物的总金属量和磷的量是所述组合物中总金属量和磷的量的20%或更少。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述吸附介质包括二氧化硅和硅藻土中的一种或两种。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中所述吸附介质包括二氧化硅和硅藻土二者,且所

述吸附介质具有重量比为0.1:1至1.5:1的硅藻土与二氧化硅。

14. 根据权利要求1至6、8和12-13中任一项所述的方法,其中在接触期间,所述组合物与所述水溶液中的 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 的重量比为50:1至500:1。

15. 根据权利要求1至6、8和12-13中任一项所述的方法,其中在接触期间,所述组合物和 $(\text{NH}_4)_4\text{EDTA}$ 的重量比为50:1至500:1。

16. 根据权利要求1至6、8和12-13中任一项所述的方法,其中在接触期间,所述组合物和所述水溶液中的 Na_4EDTA 的重量比为50:1至500:1。

17. 根据权利要求1至6、8和12-13中任一项所述的方法,其中柠檬酸和 Na_4EDTA 的组合包括摩尔比为1:3至3:1的柠檬酸与 Na_4EDTA 。

18. 根据权利要求1至6、8和12-13中任一项所述的方法,其中柠檬酸和 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 的组合包括摩尔比为1:3至3:1的柠檬酸与 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 。

19. 根据权利要求1至6、8和12-13中任一项所述的方法,其中所述水溶液包含柠檬酸与 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 的组合。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中柠檬酸和 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 的组合包括摩尔比为1:3至3:1的柠檬酸与 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 。

21. 根据权利要求1至6、8、12-13和20中任一项所述的方法,其中所述水溶液包含柠檬酸与 $(\text{NH}_4)_4\text{EDTA}$ 的组合。

22. 根据权利要求21所述的方法,其中柠檬酸和 $(\text{NH}_4)_4\text{EDTA}$ 的组合包括摩尔比为1:3至3:1的柠檬酸与 $(\text{NH}_4)_4\text{EDTA}$ 。

23. 根据权利要求1至6、8、12-13、20和22中任一项所述的方法,其中在接触期间,所述组合物和所述水溶液中的 $(\text{NH}_4)_5\text{DTPA}$ 的重量比为50:1至500:1。

24. 根据权利要求1至6、8、12-13、20和22中任一项所述的方法,其中所述水溶液包含柠檬酸与 $(\text{NH}_4)_5\text{DTPA}$ 的组合。

25. 根据权利要求24所述的方法,其中柠檬酸和 $(\text{NH}_4)_5\text{DTPA}$ 的组合包括摩尔比为1:3至3:1的柠檬酸与 $(\text{NH}_4)_5\text{DTPA}$ 。

26. 根据权利要求1至6、8、12-13、20、22和25中任一项所述的方法,其中在接触期间,所述组合物和所述水溶液中的 Na_5DTPA 的重量比为50:1至500:1。

27. 根据权利要求1至6、8、12-13、20、22和25中任一项所述的方法,其中柠檬酸和 Na_5DTPA 的组合包括摩尔比为1:3至3:1的柠檬酸与 Na_5DTPA 。

28. 根据权利要求1至6、8、12-13、20、22和25中任一项所述的方法,其中所述组合物包含5wt.%至15wt.%的游离脂肪酸。

29. 根据权利要求1至6、8、12-13、20、22和25中任一项所述的方法,其中接触包括高剪切混合所述组合物和所述水溶液。

30. 根据权利要求1至6、8、12-13、20、22和25中任一项所述的方法,其中离心包括碟式离心机。

31. 根据权利要求1至6、8、12-13、20、22和25中任一项所述的方法,其中所述组合物的碱度值通过AOCs测试方法Cc 17-95测量为200mg/kg至6,000mg/kg。

32. 根据权利要求1至6、8、12-13、20、22和25中任一项所述的方法,其中所述水溶液的pH为4至6。

33. 根据权利要求1至6、8、12-13、20、22和25中任一项所述的方法,其中所述第一处理过的组合物包含1wppm或更少的脂肪酸钠。

34. 根据权利要求11所述的方法,其中所述第二处理过的组合物包含1wppm或更少的脂肪酸钠。

35. 根据权利要求1至6、8、12-13、20、22和25中任一项所述的方法,其中所述方法还包括对所述第一处理过的组合物进行临氢加工。

36. 根据权利要求11所述的方法,其中所述方法还包括对所述第二处理过的组合物进行临氢加工。

37. 根据权利要求1至6、8、12-13、20、22和25中任一项所述的方法,其中所述方法不包括使所述组合物与漂白粘土接触。

生物燃料原料的预处理方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2020年7月31日提交的美国临时申请号63/059,749的权益和优先权,为了任意和所有目的其全部内容通过引用并入本文。

[0003] 领域

[0004] 本技术一般涉及待临氢加工的可用作生物可再生原料的组合物的处理。更具体地,而非以限制的方式,本技术提供了一种用于升级低价值且废弃的脂肪、油和油脂组合物以生产具有减少的总金属和磷量的处理过的组合物的方法。

[0005] 概述

[0006] 在一个方面中,本技术提供一种方法,该方法包括使组合物与水溶液接触以产生混合物,其中组合物包含动物脂肪、动物油、植物脂肪、植物油、蔬菜脂肪、蔬菜油、油脂和用过的食用油中的一种或多种、约5wt.%或更多的游离脂肪酸、约10wppm或更多的总金属、约8wppm或更多的磷、约20wppm或更多的氮,且水溶液包含乙二胺四乙酸磷酸氢二铵(“(NH₄)₂H₂EDTA”;CAS#20824-56-0)、乙二胺四乙酸四铵(“(NH₄)₄EDTA”;CAS#22473-78-5)、二乙三胺五乙酸的一铵盐、二乙三胺五乙酸的二铵盐、二乙三胺五乙酸的三铵盐、二乙三胺五乙酸的四铵盐、二乙三胺五乙酸的五铵盐(“(NH₄)₅DTPA”)、柠檬酸和乙二胺四乙酸四钠(“(Na₄)EDTA”;CAS#13235-36-4)的组合、柠檬酸和乙二胺四乙酸二钠(“(Na₂)H₂EDTA”;CAS#139-33-3)的组合、柠檬酸和二乙三胺五乙酸的一钠盐的组合、柠檬酸和二乙三胺五乙酸的二钠盐的组合、柠檬酸和二乙三胺五乙酸的三钠盐的组合、柠檬酸和二乙三胺五乙酸的四钠盐的组合、柠檬酸和二乙三胺五乙酸五钠(“(Na₅)DTPA”;CAS#140-01-2)的组合、或其任意两种或更多种的组合。该方法还包括离心混合物以产生第一处理过的组合物,其中第一处理过的组合物具有比组合物更少的总金属和更少的磷。

[0007] 附图简要说明

[0008] 图1是本公开中所讨论的本技术的方法的说明性实施方式的示意图。

[0009] 详述

[0010] 下文将描述各种实施方案。应当注意,具体实施方案并非旨在作为穷尽性描述或作为对本文所讨论的更广泛方面的限制。结合特定实施方案描述的一个方面不一定局限于该实施方案,而可以与任何其他一个或多个实施方案一起实践。

[0011] 如本文所使用的,“约”将被本领域普通技术人员理解,并且将在一定程度上取决于其使用的上下文而变化。如果本领域普通技术人员不清楚该术语的用途,则考虑到其使用的上下文,“约”表示对特定术语加减至多10%-例如,“约10重量%”应理解为“9重量%至11重量%”。应理解,当“约”在术语之前时,该术语应解释为公开“约”该术语以及未经“约”修改的术语-例如,“约10wt.%”公开了“9wt.%至11wt.%”并公开了“10wt.%”。

[0012] 本公开中使用的短语“和/或”将被理解为单独地指所述成员中的任何一个或其任意两个或更多的组合-例如,“A、B和/或C”是指“A、B、C、A和B、A和C或B和C”。

[0013] 除非本文中另有指示或上下文中明显矛盾,如本文和所附权利要求中所使用的,在描述要素的上下文中(尤其是在以下权利要求的上下文中),单数冠词如“一个/种(a)”和

“一个/种(an)”以及“所述/该(the)”以及类似的指示词应被解释为涵盖单数和复数。除非本文中另有说明,本文中值的范围的描述仅旨在作为单独引用落在该范围内的每个单独值的简化方法,并且每个单独值被并入说明书中,如同其在本文中被单独描述一样。本文所述的所有方法都可以以任何合适的顺序执行,除非本文中另有指示或在其他方面与上下文明显矛盾。除非另有说明,本文提供的任何和所有实例或示例性语言(例如,“例如”)的使用仅旨在更好地说明实施方案,而不对权利要求的范围构成限制。说明书中的任何语言都不应被解释为将任何未要求保护的要素指示为必要的。

[0014] 本文所用的临氢加工描述了在氢气存在下发生的各种类型的催化反应,但不限于此。最常见的临氢加工反应的实例包括但不限于氢化、加氢脱硫(HDS)、加氢脱氮(HDN)、加氢处理(HT)、加氢裂化(HC)、芳香族饱和或加氢脱芳烃(HDA)、加氢脱氧(HDO)、脱羧(DCO)、加氢异构化(HI)、临氢脱蜡(hydrodewaxing, HDW)、加氢脱金属(HDM)、脱羰、甲烷化和重整(reforming)。根据催化剂类型、反应器配置、反应器条件和原料组成,可以发生从纯加热(即不需要催化剂)到催化的多种反应。在描述特定临氢加工单元(例如HDO反应系统)的主要功能的情况下,应理解HDO反应仅仅是正在发生的主要反应之一,其他反应也可能发生。

[0015] 热解被理解是指是指在热化学反应过程中几乎不存在双原子氧或双原子氢的含碳材料的热化学分解。催化剂在热解中的选择性使用通常被称为催化裂化,其被该术语涵盖为热解,且不与加氢裂化相混淆。

[0016] 加氢处理(HT)涉及从有机化合物中去除周期表第3、5、6和/或7族元素。加氢处理还可包括加氢脱金属(HDM)反应。因此,加氢处理包括通过临氢加工去除杂原子,如氧、氮、硫及其任意两种以上的组合。例如,加氢脱氧(HDO)被理解为通过催化临氢加工反应除去氧以产生水作为副产物;类似地,加氢脱硫(HDS)和加氢脱氮(HDN)描述了通过临氢加工分别去除所指示的元素。

[0017] 氢化包括向有机分子中加入氢,而不将分子分解成多个亚单位。将氢添加到碳-碳或碳-氧双键以产生单键是氢化的两个非限制性实例。部分氢化和选择性氢化是用于指导致不饱和原料被部分饱和的氢化反应的术语。例如,具有高百分比的多不饱和脂肪酸(例如,亚油酸)的蔬菜油可经历部分氢化以提供临氢处理的产物,其中多不饱和脂肪酸转化为单不饱和脂肪酸类(例如,油酸)而不增加不想要的饱和脂肪酸(例如,硬脂酸)的百分比。虽然氢化与加氢处理、加氢异构化和加氢裂化不同,但氢化可能发生在这些其他反应中。

[0018] 加氢裂化(HC)是指在氢的存在下,分子的碳-碳键断裂而形成至少两个分子。这样的反应通常对所得双键进行随后的氢化。

[0019] 加氢异构化(HI)定义为在氢的存在下碳-碳键的骨架重排,形成异构体。加氢裂化是大多数HI催化反应的竞争性反应,且应理解HC反应途径作为次要反应被包含使用术语HI时。加氢脱蜡(HDW)是一种特殊形式的加氢裂化和加氢异构化,旨在改善烃流体的低温特性。

[0020] 将理解,如果一种组合物包含“C_x-C_y烃”,如C₇-C₁₂正链烷烃,这意味着该组合物包含一种或多种碳数目在x至y范围内的链烷烃。

[0021] 关于组合物,短语“至少一部分”是指组合物的约1%至约100%。

[0022] “柴油燃料”通常指沸点在约150°C至约360°C范围(“柴油沸点范围”)内的燃料。

[0023] 一般而言,“汽油”是指沸点在约30°C至约200°C范围内的用于火花点火式发动机

的燃料。

[0024] 本文所用的“生物柴油”是指通过C1-C4烷基醇与游离脂肪酸和/或脂肪酸甘油酯之间的酯化和/或酯交换反应产生的脂肪酸C1-C4脂肪酯,如通过引用并入本文的美国专利公开号2016/0145536中所描述的。

[0025] 本文所用的“石油柴油”是指由原油生产的柴油燃料,例如在原油精炼设施中生产的,包括加氢处理的直馏柴油、加氢处理的流化催化裂化轻循环油、加氢裂化焦化轻汽油、加氢裂化FCC重循环油及其组合。类似地,“石油衍生”化合物或组合物是指直接由原油生产的化合物或组合物,或由最终由原油生产而非生物可再生原料的组分和/或原料生产的化合物或组合物。

[0026] 应理解的是,组合物中组分的“体积百分比”或“体积%”或组合物中不同组分的体积比是在60°F基于每个单独的组分的初始体积,而不是组合后组分的最终体积确定的。

[0027] 在整个本公开中,各种出版物、专利和公开的专利说明书通过标识出引用文献被参考。在本公开中还包括指示被参考的引用文献的阿拉伯数字,其完整的书目细节提供在权利要求之前。这些出版物、专利和公开的专利说明书的公开内容在此通过引用并入本公开。

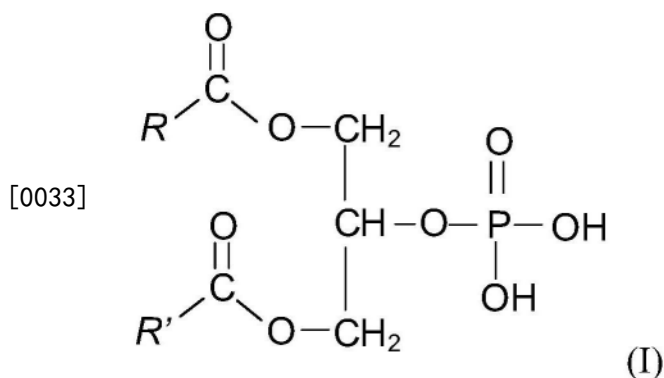
[0028] 本技术

[0029] 脂肪、油和油脂 (FOG) 的加氢脱氧 (HDO) 是可再生柴油生产过程中的关键步骤。具有商业利益的FOG原料包括炼油 (rendering) 和食品加工行业的副产品,如不可食用的牛油和使用过的食用油。FOG原料还包括棕榈油和生物乙醇工业的副产品,如棕榈渣油和蒸馏玉米油。这些进料的特点是游离脂肪酸 (FFA) 含量高,通常高于5wt. %,金属和磷含量相对较高(通常高于20wppm总量),碱度值高于200mg/kg。

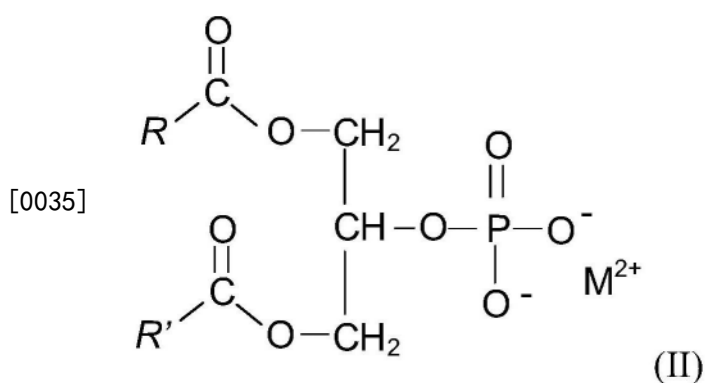
[0030] 这种副产品FOG进料也被认为更可持续。根据加州空气资源委员会采用的方法,来自使用过的食用油的再生柴油的生命周期温室气体排放量低于所提供的30克CO₂当量/兆焦耳燃烧能量 (gCO_{2e}/MJ)。相比之下,石油柴油为100gCO_{2e}/MJ,精炼油(如精炼、漂白和除臭蔬菜油)生产的再生柴油为50gCO_{2e}/MJ。生命周期温室气体排放值也称为碳强度或C.I.。

[0031] 目前用于生产再生柴油的FOG预处理方法努力争取达到污染物减低水平,以获得最佳HDO反应器性能。与进料污染物相关的典型性能问题包括反应器催化剂床被富含磷和金属的沉积物污染,以及催化剂因金属、磷和/或硅而失活。

[0032] 现有技术公开了用于从脂肪和油中去除磷化合物的各种“脱胶”工艺。这些磷化合物大多数作为磷脂存在。磷脂的一般结构是甘油三酯的结构,其中一个脂肪酸被磷酸酯物质取代,如下面的式(I)所示的磷脂酸所示。



[0034] 由于磷脂的表面活性剂性质,当磷脂与水接触时,该脂质会迁移至油/水界面。这种所谓的“水合”步骤是去除脂肪和油中大部分磷脂的有效手段。然而,一类被称为非水化磷脂(NHP)的磷脂在水合后仍可溶于油中。NHP通常为磷脂酸的二价金属盐的形式,并由下式II图示表示,其中 M^{2+} 是二价金属如钙或镁。



[0036] 现有技术教导有效去除磷和金属需要转化脂肪和油中存在的非水化磷脂(NHP)。现有技术还公开了磷酸或柠檬酸可以分裂NHP的二价金属和磷酸盐基团之间的离子键,从而将磷脂从油相释放至油/水界面。现有技术还教导柠檬酸和磷酸也可以作为螯合剂,其中二价金属可以与酸配位,以减轻磷酸盐基团和二价金属之间的进一步相互作用,并还增强螯合的二价金属向水相的迁移。现有技术还教导了使用碟式叠堆离心机从重相(水和油/水界面)连续分离酸脱胶油。

[0037] 现有技术进一步教导,乙二胺四乙酸(EDTA)是多价金属的有效螯合剂,与大多数其他常见螯合剂相比,其与所述金属离子形成水溶性络合物的能力更高。然而,EDTA在水中的溶解度差,通常需要作为金属盐(例如作为EDTA的钠盐)引入,以用于需要将金属转移至水相中的应用。如本公开的比较例所示,使用这些EDTA盐处理高FFA FOG进料导致皂形成(例如,油酸钠)且使金属阳离子随后保留在油相中。

[0038] 因此,对于利用更有效螯合剂的适用于高FFA FOG原料的进料预处理工艺的需求仍然未得到满足。本技术正是针对这一需要。

[0039] 本技术涉及例如一种用于生产基于生物质的柴油燃料和燃料混合料的FOG原料的处理方法。作为可再生柴油生产的预处理方法,本技术是特别有利的,其中通过该方法产生的非常低水平的金属和磷污染物为这样产生可再生柴油提供了最佳性能。

[0040] 因此,在一个方面中,本技术提供了一种方法,该方法包括使组合物与水溶液接触以产生混合物,其中组合物包含动物脂肪、动物油、植物脂肪、植物油、蔬菜脂肪、蔬菜油和

用过的食用油中的一种或多种、约5wt.%或更多的游离脂肪酸、约10wppm或更多的总金属、约8wppm或更多的磷、约20wppm或更多的氮,且水溶液包含乙二胺四乙酸磷酸氢二铵盐 (“ $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ ”;CAS#20824-56-0)、乙二胺四乙酸四铵 (“ $(\text{NH}_4)_4\text{EDTA}$ ”;CAS#22473-78-5)、二乙三胺五乙酸的一铵盐、二乙三胺五乙酸的二铵盐、二乙三胺五乙酸的三铵盐、二乙三胺五乙酸的四铵盐、二乙三胺五乙酸的五铵盐 (“ $(\text{NH}_4)_5\text{DTPA}$ ”)、柠檬酸和乙二胺四乙酸四钠 (“ Na_4EDTA ”;CAS#13235-36-4)的组合、柠檬酸和乙二胺四乙酸二钠 (“ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ ”;CAS#139-33-3)的组合、柠檬酸和二乙三胺五乙酸的一钠盐的组合、柠檬酸和二乙三胺五乙酸的二钠盐的组合、柠檬酸和二乙三胺五乙酸的三钠盐的组合、柠檬酸和二乙三胺五乙酸的四钠盐的组合、柠檬酸和二乙三胺五乙酸五钠 (“ Na_5DTPA ”;CAS#140-01-2)的组合、或其任意两种或更多种的组合。在本文公开的任何实施方案中,水溶液可具有的pH为约4至约6;因此,在本文公开的任何实施方案中,水溶液可具有的pH为约6.0、约5.5、约5.0、约4.5、约4.0,或包括和/或介于这些值中的任何两个之间的任何范围,或低于这些值中任何一个的任何范围。在本文公开的任何实施方案中,接触可包括组合物和水溶液的高剪切混合。

[0041] 该方法还包括离心混合物以产生第一处理过的组合物,其中第一处理过组合物具有比组合物更少的总金属和更少的磷。本文公开的任何实施方案的第一处理过的组合物的总金属量可为组合物中总金属量的约20%或更少(例如,当组合物具有20wppm的总金属时,第一处理过的组合物具有4wppm或更少的总金属)。本文公开的任何实施方案的第一处理过的组合物的磷量可为组合物中磷量的约20%或更少。在本文公开的任何实施方案中,离心可包括使用碟式离心机、沉降式离心机和/或三相离心机。可以包括用于分离离心混合物的其他方法、系统和设备。这些包括方法、系统和设备(例如沉淀池),并且是本领域普通技术人员已知的。

[0042] 在本文公开的实施方案中,接触期间组合物与水溶液的体积比可以为约10:1至约100:1。因此,在本文公开的任何实施方案中,组合物与水溶液的体积比可以为约10:1、约11:1、约12:1、约13:1、约14:1、约15:1、约16:1、约17:1、约18:1、约19:1、约20:1、约22:1、约24:1、约26:1、约28:1、约30:1、约35:1、约40:1、约45:1、约50:1、约55:1、约60:1、约65:1、约70:1、约75:1、约80:1、约85:1、约90:1、约95:1、约100:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。

[0043] 在本文公开的任何实施方案中,接触可以在约140°F至约300°F的温度发生。因此,在本文公开的任何实施方案中,接触可以在约140°F、约145°F、约150°F、约155°F、约160°F、约165°F、约170°F、约175°F、约180°F、约185°F、约190°F、约195°F、约200°F、约205°F、约210°F、约215°F、约220°F、约225°F、约230°F、约240°F、约245°F、约250°F、约255°F、约260°F、约265°F、约270°F、约275°F、约280°F、约285°F、约290°F、约295°F、约300°F,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围的温度发生。

[0044] 在本文公开的任何实施方案中,水溶液可包含约10wt.%至约60wt.%的 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 、 $(\text{NH}_4)_4\text{EDTA}$ 、 $(\text{NH}_4)_5\text{DTPA}$ 、 Na_4EDTA 、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 、 Na_5DTPA 或其任何两种或更多种的组合。因此,在本文的任何实施方案中,水溶液可包含 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 、 $(\text{NH}_4)_4\text{EDTA}$ 、 $(\text{NH}_4)_5\text{DTPA}$ 、 Na_4EDTA 、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 、 Na_5DTPA ,或其任何两种或更多种的组合,含量为约10wt.%、约11wt.%、约12wt.%、约13wt.%、约14wt.%、约15wt.%、约16wt.%、约17wt.%、约18wt.%、约19wt.%、约20wt.%、约21wt.%、约22wt.%、约23wt.%、约24wt.%、约

25wt. %、约30wt. %、约35wt. %、约40wt. %、约45wt. %、约50wt. %、约55wt. %、约60wt. %，或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。

[0045] 在本文公开的任何实施方案中，在接触期间组合物和 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ （即，接触前水溶液中的 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ ）的重量比可以为约50:1至约500:1；因此，组合物和水溶液中的 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 的重量比可以为约50:1、约55:1、约60:1、约65:1、约70:1、约75:1、约80:1、约85:1、约90:1、约95:1、约100:1、约120:1、约140:1、约160:1、约180:1、约200:1、约220:1、约240:1、约260:1、约280:1、约300:1、约320:1、约340:1、约360:1、约380:1、约400:1、约420:1、约440:1、约460:1、约480:1、约500:1，或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。在本文公开的任何实施方案中，水溶液可包含柠檬酸以及 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ ，且包含的柠檬酸与 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 的摩尔比可以为约1:3、约1:2、约1:1、约2:1、约3:1，或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。在本文公开的任何实施方案中，水溶液可包含磷酸以及 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ ，且包含的磷酸与 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 的摩尔比可以为约1:3、约1:2、约1:1、约2:1、约3:1，或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。

[0046] 在本文公开的任何实施方案中，在接触期间组合物和 $(\text{NH}_4)_4\text{EDTA}$ （即，接触前水溶液中的 $(\text{NH}_4)_4\text{EDTA}$ ）的重量比可以为约50:1至约500:1；因此，组合物和水溶液中的 $(\text{NH}_4)_4\text{EDTA}$ 的重量比可以为约50:1、约55:1、约60:1、约65:1、约70:1、约75:1、约80:1、约85:1、约90:1、约95:1、约100:1、约120:1、约140:1、约160:1、约180:1、约200:1、约220:1、约240:1、约260:1、约280:1、约300:1、约320:1、约340:1、约360:1、约380:1、约400:1、约420:1、约440:1、约460:1、约480:1、约500:1，或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。在本文公开的任何实施方案中，水溶液可包含柠檬酸以及 $(\text{NH}_4)_4\text{EDTA}$ ，且包含的柠檬酸与 $(\text{NH}_4)_4\text{EDTA}$ 的摩尔比可以为约1:3、约1:2、约1:1、约2:1、约3:1，或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。在本文公开的任何实施方案中，水溶液可包含磷酸以及 $(\text{NH}_4)_4\text{EDTA}$ ，且包含的磷酸与 $(\text{NH}_4)_4\text{EDTA}$ 的摩尔比可以为约1:3、约1:2、约1:1、约2:1、约3:1，或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。

[0047] 在本文公开的任何实施方案中，在接触期间，组合物和二乙三胺五乙酸的一铵盐（即，接触前水溶液中的二乙三胺五乙酸的一铵盐）的重量比可以为约50:1至约500:1；因此，组合物和水溶液中的二乙三胺五乙酸的一铵盐的重量比可以为约50:1、约55:1、约60:1、约65:1、约70:1、约75:1、约80:1、约85:1、约90:1、约95:1、约100:1、约120:1、约140:1、约160:1、约180:1、约200:1、约220:1、约240:1、约260:1、约280:1、约300:1、约320:1、约340:1、约360:1、约380:1、约400:1、约420:1、约440:1、约460:1、约480:1、约500:1，或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。在本文公开的任何实施方案中，水溶液可包含柠檬酸以及二乙三胺五乙酸的一铵盐，且包含的柠檬酸与 $(\text{NH}_4)_5\text{DTPA}$ 的摩尔比可以为约1:3、约1:2、约1:1、约2:1、约3:1，或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。在本文公开的任何实施方案中，水溶液可包含磷酸以及二乙三胺五乙酸的一铵盐，且包含的磷酸与二乙三胺五乙酸的一铵盐的摩尔比可以为约1:3、约1:2、约1:1、约2:1、约3:1，或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。

[0048] 在本文公开的任何实施方案中，在接触期间组合物和二乙三胺五乙酸的二铵盐（即，接触前水溶液中的二乙三胺五乙酸的二铵盐）的重量比可以为约50:1至约500:1；因此，组合物和水溶液中的二乙三胺五乙酸的二铵盐的重量比可以为约50:1、约55:1、约60:

1、约65:1、约70:1、约75:1、约80:1、约85:1、约90:1、约95:1、约100:1、约120:1、约140:1、约160:1、约180:1、约200:1、约220:1、约240:1、约260:1、约280:1、约300:1、约320:1、约340:1、约360:1、约380:1、约400:1、约420:1、约440:1、约460:1、约480:1、约500:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。在本文公开的任何实施方案中,水溶液可包含柠檬酸以及二乙三胺五乙酸的二铵盐,且包含的柠檬酸与二乙三胺五乙酸的二铵盐的摩尔比可以为约1:3、约1:2、约1:1、约2:1、约3:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。在本文公开的任何实施方案中,水溶液可包含磷酸以及二乙三胺五乙酸的二铵盐,且包含的磷酸与二乙三胺五乙酸的二铵盐的摩尔比可以为约1:3、约1:2、约1:1、约2:1、约3:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。

[0049] 在本文公开的任何实施方案中,在接触期间组合物和二乙三胺五乙酸的三铵盐(即,接触前水溶液中的二乙三胺五乙酸的三铵盐)的重量比可以为约50:1至约500:1;因此,组合物和水溶液中的二乙三胺五乙酸的三铵盐的重量比可以为约50:1、约55:1、约60:1、约65:1、约70:1、约75:1、约80:1、约85:1、约90:1、约95:1、约100:1、约120:1、约140:1、约160:1、约180:1、约200:1、约220:1、约240:1、约260:1、约280:1、约300:1、约320:1、约340:1、约360:1、约380:1、约400:1、约420:1、约440:1、约460:1、约480:1、约500:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。在本文公开的任何实施方案中,水溶液可包含柠檬酸以及二乙三胺五乙酸的三铵盐,且包含的柠檬酸与二乙三胺五乙酸的三铵盐的摩尔比可以为约1:3、约1:2、约1:1、约2:1、约3:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。在本文公开的任何实施方案中,水溶液可包含磷酸以及二乙三胺五乙酸的三铵盐,且包含的磷酸与二乙三胺五乙酸的三铵盐的摩尔比可以为约1:3、约1:2、约1:1、约2:1、约3:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。

[0050] 在本文公开的任何实施方案中,在接触期间组合物和二乙三胺五乙酸的四铵盐(即,接触前水溶液中的二乙三胺五乙酸的四铵盐)的重量比可以为约50:1至约500:1;因此,组合物和水溶液中的二乙三胺五乙酸的四铵盐的重量比可以为约50:1、约55:1、约60:1、约65:1、约70:1、约75:1、约80:1、约85:1、约90:1、约95:1、约100:1、约120:1、约140:1、约160:1、约180:1、约200:1、约220:1、约240:1、约260:1、约280:1、约300:1、约320:1、约340:1、约360:1、约380:1、约400:1、约420:1、约440:1、约460:1、约480:1、约500:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。在本文公开的任何实施方案中,水溶液可包含柠檬酸以及二乙三胺五乙酸的四铵盐,且包含的柠檬酸与二乙三胺五乙酸的四铵盐的摩尔比可以为约1:3、约1:2、约1:1、约2:1、约3:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。在本文公开的任何实施方案中,水溶液可包含磷酸以及二乙三胺五乙酸的四铵盐,且包含的磷酸与二乙三胺五乙酸的四铵盐的摩尔比可以为约1:3、约1:2、约1:1、约2:1、约3:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。

[0051] 在本文公开的任何实施方案中,在接触期间组合物和 $(\text{NH}_4)_5\text{DTPA}$ (即,接触前水溶液中的 $(\text{NH}_4)_5\text{DTPA}$)的重量比可以为约50:1至约500:1;因此,组合物和水溶液中的 $(\text{NH}_4)_5\text{DTPA}$ 的重量比可以为约50:1、约55:1、约60:1、约65:1、约70:1、约75:1、约80:1、约85:1、约90:1、约95:1、约100:1、约120:1、约140:1、约160:1、约180:1、约200:1、约220:1、约240:1、约260:1、约280:1、约300:1、约320:1、约340:1、约360:1、约380:1、约400:1、约420:1、约440:1、约460:1、约480:1、约500:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。

在本文公开的任何实施方案中,水溶液可包含柠檬酸以及 $(\text{NH}_4)_5\text{DTPA}$,且包含的柠檬酸与 $(\text{NH}_4)_5\text{DTPA}$ 的摩尔比可以为约1:3、约1:2、约1:1、约2:1、约3:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。在本文公开的任何实施方案中,水溶液可包含磷酸以及 $(\text{NH}_4)_5\text{DTPA}$,且包含的磷酸与 $(\text{NH}_4)_5\text{DTPA}$ 的摩尔比可以为约1:3、约1:2、约1:1、约2:1、约3:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。

[0052] 在本文公开的任何实施方案中,在接触期间组合物和 Na_4EDTA (即,接触前水溶液中的 Na_4EDTA) 的重量比可以为约50:1至约500:1;因此,组合物和水溶液中的 Na_4EDTA 的重量比可以为约50:1、约55:1、约60:1、约65:1、约70:1、约75:1、约80:1、约85:1、约90:1、约95:1、约100:1、约120:1、约140:1、约160:1、约180:1、约200:1、约220:1、约240:1、约260:1、约280:1、约300:1、约320:1、约340:1、约360:1、约380:1、约400:1、约420:1、约440:1、约460:1、约480:1、约500:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。在本文公开的任何实施方案中,水溶液包含的柠檬酸与 Na_4EDTA 的摩尔比可以为约1:3、约1:2、约1:1、约2:1、约3:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。在本文公开的任何实施方案中,水溶液可包含磷酸以及 Na_4EDTA ,且包含的磷酸与 Na_4EDTA 的摩尔比可以为约1:3、约1:2、约1:1、约2:1、约3:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。

[0053] 在本文公开的任何实施方案中,在接触期间组合物和 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ (即,接触前水溶液中的 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$) 的重量比为约50:1至约500:1;因此,组合物和水溶液中的 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 的重量比可以为约50:1、约55:1、约60:1、约65:1、约70:1、约75:1、约80:1、约85:1、约90:1、约95:1、约100:1、约120:1、约140:1、约160:1、约180:1、约200:1、约220:1、约240:1、约260:1、约280:1、约300:1、约320:1、约340:1、约360:1、约380:1、约400:1、约420:1、约440:1、约460:1、约480:1、约500:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。在本文公开的任何实施方案中,水溶液包含的柠檬酸与 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 的摩尔比可以为约1:3、约1:2、约1:1、约2:1、约3:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。在本文公开的任何实施方案中,水溶液可包含磷酸以及 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$,且包含的磷酸与 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 的摩尔比可以为约1:3、约1:2、约1:1、约2:1、约3:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。

[0054] 在本文公开的任何实施方案中,在接触期间组合物和二乙三胺五乙酸的一钠盐 (即,接触前水溶液中的二乙三胺五乙酸的一钠盐) 的重量比可以为约50:1至约500:1;因此,组合物和水溶液中的二乙三胺五乙酸的一钠盐的重量比可以为约50:1、约55:1、约60:1、约65:1、约70:1、约75:1、约80:1、约85:1、约90:1、约95:1、约100:1、约120:1、约140:1、约160:1、约180:1、约200:1、约220:1、约240:1、约260:1、约280:1、约300:1、约320:1、约340:1、约360:1、约380:1、约400:1、约420:1、约440:1、约460:1、约480:1、约500:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。在本文公开的任何实施方案中,水溶液包含的柠檬酸与二乙三胺五乙酸的一钠盐的摩尔比可以为约1:3、约1:2、约1:1、约2:1、约3:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。在本文公开的任何实施方案中,水溶液可包含磷酸以及二乙三胺五乙酸的一钠盐,且包含的磷酸与二乙三胺五乙酸的一钠盐的摩尔比可以为约1:3、约1:2、约1:1、约2:1、约3:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。

[0055] 在本文公开的任何实施方案中,在接触期间组合物和二乙三胺五乙酸的二钠盐 (即,接触前水溶液中的二乙三胺五乙酸的二钠盐) 的重量比可以为约50:1至约500:1;因

此,组合物和水溶液中的二乙三胺五乙酸的二钠盐的重量比可以为约50:1、约55:1、约60:1、约65:1、约70:1、约75:1、约80:1、约85:1、约90:1、约95:1、约100:1、约120:1、约140:1、约160:1、约180:1、约200:1、约220:1、约240:1、约260:1、约280:1、约300:1、约320:1、约340:1、约360:1、约380:1、约400:1、约420:1、约440:1、约460:1、约480:1、约500:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。在本文公开的任何实施方案中,水溶液包含的柠檬酸与二乙三胺五乙酸的二钠盐的摩尔比可以为约1:3、约1:2、约1:1、约2:1、约3:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。在本文公开的任何实施方案中,水溶液可包含磷酸以及二乙三胺五乙酸的二钠盐,且包含的磷酸与二乙三胺五乙酸的二钠盐的摩尔比可以为约1:3、约1:2、约1:1、约2:1、约3:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。

[0056] 在本文公开的任何实施方案中,在接触期间组合物和二乙三胺五乙酸的三钠盐(即,接触前水溶液中的二乙三胺五乙酸的三钠盐)的重量比可以为约50:1至约500:1;因此,组合物和水溶液中的二乙三胺五乙酸的三钠盐的重量比可以为约50:1、约55:1、约60:1、约65:1、约70:1、约75:1、约80:1、约85:1、约90:1、约95:1、约100:1、约120:1、约140:1、约160:1、约180:1、约200:1、约220:1、约240:1、约260:1、约280:1、约300:1、约320:1、约340:1、约360:1、约380:1、约400:1、约420:1、约440:1、约460:1、约480:1、约500:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。在本文公开的任何实施方案中,水溶液包含的柠檬酸与二乙三胺五乙酸的三钠盐的摩尔比可以为约1:3、约1:2、约1:1、约2:1、约3:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。在本文公开的任何实施方案中,水溶液可包含磷酸以及二乙三胺五乙酸的三钠盐,且包含的磷酸与二乙三胺五乙酸的三钠盐的摩尔比可以为约1:3、约1:2、约1:1、约2:1、约3:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。

[0057] 在本文公开的任何实施方案中,在接触期间组合物和二乙三胺五乙酸的三钠盐(即,接触前水溶液中的二乙三胺五乙酸的三钠盐)的重量比可以为约50:1至约500:1;因此,组合物和水溶液中的二乙三胺五乙酸的三钠盐的重量比可以为约50:1、约55:1、约60:1、约65:1、约70:1、约75:1、约80:1、约85:1、约90:1、约95:1、约100:1、约120:1、约140:1、约160:1、约180:1、约200:1、约220:1、约240:1、约260:1、约280:1、约300:1、约320:1、约340:1、约360:1、约380:1、约400:1、约420:1、约440:1、约460:1、约480:1、约500:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。在本文公开的任何实施方案中,水溶液包含的柠檬酸与二乙三胺五乙酸的三钠盐的摩尔比可以为约1:3、约1:2、约1:1、约2:1、约3:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。在本文公开的任何实施方案中,水溶液可包含磷酸以及二乙三胺五乙酸的三钠盐,且包含的磷酸与二乙三胺五乙酸的三钠盐的摩尔比可以为约1:3、约1:2、约1:1、约2:1、约3:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。

[0058] 在本文公开的任何实施方案中,在接触期间组合物和 Na_5DTPA (即,接触前水溶液中的 Na_5DTPA)的重量比可以为约50:1至约500:1;因此,组合物和水溶液中的 Na_5DTPA 的重量比可以为约50:1、约55:1、约60:1、约65:1、约70:1、约75:1、约80:1、约85:1、约90:1、约95:1、约100:1、约120:1、约140:1、约160:1、约180:1、约200:1、约220:1、约240:1、约260:1、约280:1、约300:1、约320:1、约340:1、约360:1、约380:1、约400:1、约420:1、约440:1、约460:

1、约480:1、约500:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。在本文公开的任何实施方案中,水溶液包含的柠檬酸与 Na_5DTPA 的摩尔比可以为约1:3、约1:2、约1:1、约2:1、约3:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。在本文公开的任何实施方案中,水溶液可包含磷酸以及 Na_5DTPA ,且包含的磷酸与 Na_5DTPA 的摩尔比可以为约1:3、约1:2、约1:1、约2:1、约3:1,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。

[0059] 在本文公开的任何实施方案中,在离心之前和接触之后可以将苛性碱溶液添加至混合物中。例如,在本文的任何实施方案中,苛性碱溶液可包括氢氧化物水溶液、碳酸氢盐水溶液、二硫化物水溶液、醇盐水溶液(例如甲醇盐水溶液)、溶解和/或悬浮在水溶液中的碱性树脂、甲醇盐溶液或其两种或更多种的组合。在本文的任何实施方案中,苛性碱溶液可包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、碳酸氢钠、碳酸氢钾、亚硫酸氢铵、甲醇钠、甲醇钾或其任意两种或更多种的组合。例如,在本文的任何实施方案中,苛性碱溶液可以是约10wt.%至约60wt.%的苛性碱溶液(例如,约10wt.%至约60wt.%的氢氧化物水溶液)。在本文的任何实施方案中,在离心之前,可以将水添加至混合物中(例如,在将苛性碱溶液添加至混合物中的情况下,可以在添加苛性碱溶液之前或在添加苛性碱溶液之后添加水)。

[0060] 在本文公开的任何实施方案中,除了产生第一处理过的组合物之外,离心混合物可包括产生水溶性废物。水溶性废物可具有低于约7.0的pH。水溶性废物具有的pH可为约6.5、约6.0、约5.5、约5.0、约4.5、约4.0、约3.5、约3.0、约2.5、约2.0,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围或低于这些值中的任一个的任何范围。例如,在本文的任何实施方案中,水溶性废物可具有的pH为约3.5至约6.0或约4.0至约5.0。可任选地处理水溶性废物;可对水溶性废物进行处理,以达到特定的处置许可要求,包括但不限于金属含量、生物需氧量(BOD)和/或化学需氧量(COD)。水溶性废物的这种处理可包括但不限于微生物降解(例如参见美国专利号9,120,686)、碳吸附(例如参见美国专利号6,315,906)和/或用强氧化剂如臭氧(例如参见美国专利号6,126,842)和/或二氧化氯(例如参见美国专利号8,663,473)的处理。

[0061] 在本文公开的任何实施方案中,该方法还包括将第一处理过的组合物与吸附介质组合以形成浆料,其中浆料包含所得的吸附介质和第二处理过的组合物,以及从浆料中分离第二处理过的组合物。吸附介质(本文中也称为“吸附剂介质”)可包括但不限于二氧化硅(例如,二氧化硅水凝胶、二氧化硅水凝胶颗粒)、硅藻土、活性炭、漂白粘土(bleaching clay)(也称为漂白土(bleaching earth))、珍珠岩、纤维素介质、矾土、二氧化硅铝酸盐(silica aluminate)、天然纤维、天然薄片、合成纤维,或其任意两种或更多种的组合。然而,在本文公开的任何实施方案中,本技术的方法可以包括或不包括使用漂白粘土。本文公开的任何实施方案的第二处理过的组合物的总金属量是组合物中的总金属量的约20%或更少(例如,组合物具有20wppm的总金属时,第二处理过的组合物具有4wppm或更少的总金属)。本文公开的任何实施方案的第二处理过的组合物的磷量可以是组合物中磷量的约20%或更少。

[0062] 在本文公开的任何实施方案中,吸附介质可包括二氧化硅和硅藻土二者。在本文公开的任何实施方案中,二氧化硅可以是二氧化硅颗粒,其中二氧化硅颗粒可具有通过激光衍射分析为约10微米(μm)至约50微米的平均粒径。因此,在本文公开的包括二氧化硅颗粒作为吸附介质的任何实施方案中,二氧化硅颗粒的通过激光衍射分析的平均粒径可以为

但不限于约10微米、约11微米、约12微米、约13微米、约14微米、约15微米、约16微米、约17微米、约18微米、约19微米、约20微米、约21微米、约22微米、约23微米、约24微米、约25微米、约26微米、约27微米、约28微米、约29微米、约30微米、约35微米、约40微米、约45微米、约50微米,和包括和/或介于这些值中的任两个之间且低于这些值中任何一个的任何范围。在本文公开的包括二氧化硅颗粒作为吸附介质的任何实施方案中,二氧化硅颗粒可以包括无定形二氧化硅颗粒,其中无定形二氧化硅颗粒可以是合成无定形二氧化硅、天然无定形二氧化硅或其组合。在其中吸附介质包括二氧化硅和硅藻土(“DE”)二者的本文公开的任何实施方案中,浆料中DE与二氧化硅的重量比(DE:二氧化硅)为约0.1:1至约1.5:1;因此,本文公开的任何实施方案的DE:二氧化硅的重量比可以为约0.1:1、约0.2:1、约0.3:1、约0.4:1、约0.5:1、约0.6:1、约0.7:1、约0.8:1、约0.9:1、约1:1、约1.1:1、约1.2:1、约1.3:1、约1.4:1、约1.5:1,和包括和/或介于这些比率中的任两个之间的任何范围。因此,在其中吸附介质包括二氧化硅颗粒和硅藻土二者的本文公开的任何实施方案中,浆料中硅藻土与二氧化硅颗粒(DE:二氧化硅)的重量比为约0.1:1、约0.2:1、约0.3:1、约0.4:1、约0.5:1、约0.6:1、约0.7:1、约0.8:1、约0.9:1、约1:1、约1.1:1、约1.2:1、约1.3:1、约1.4:1、约1.5:1,或包括和/或介于这些比率中的任两个之间的任何范围。

[0063] 在本文公开的包括二氧化硅颗粒作为吸附介质的任何实施方案中,二氧化硅颗粒的BET表面积可以为约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 。BET表面积可通过多种方法测定,包括ASTM-D3663-03(2008)中所述的方法,为了任一和所有目的其全文被通过引用并入本文。二氧化硅颗粒的BET表面积可包括但不限于约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $210\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $220\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $230\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $240\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $250\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $260\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $270\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $280\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $290\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $300\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $320\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $340\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $360\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $380\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $400\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $450\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $500\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $550\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $600\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $650\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $700\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $750\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $800\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $850\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $900\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $950\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $1000\text{m}^2/\text{g}$,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。

[0064] 在本文公开的包括二氧化硅颗粒作为吸附介质的任何实施方案中,当二氧化硅颗粒以15wt.%存在于水性分散体中时,其可具有pH约2.0至约6.0的水溶液。二氧化硅颗粒的合适水溶液pH值可包括但不限于约2.0、约2.5、约3.0、约3.5、约4.0、约4.5、约5.0、约5.5、约6.0,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。例如,在本文的任何实施方案中,二氧化硅颗粒可具有约2.0至约3.5、约2.0至约3.0、约2.5至约3.0的水性pH,和包括和/或介于这些值中的任两个之间且低于这些值的任一个的任何范围。根据标准堆积密度测量技术,例如ASTM D6393-08测试E,二氧化硅颗粒的压实堆积密度也可以为约100g/L至约1000g/L。二氧化硅颗粒的压实密度可包括但不限于约100g/L、约200g/L、约300g/L、约400g/L、约500g/L、约600g/L、约700g/L、约800g/L、约900g/L、约1000g/L,和包括和/或介于这些值的任两个之间且低于这些值的任一个的任何范围。例如,在本文的任何实施方案中,二氧化硅颗粒的压实堆积密度可以为约500g/L。

[0065] 在本文公开的包括二氧化硅颗粒作为吸附介质的任何实施方案中,二氧化硅颗粒可以以约0.1% (二氧化硅颗粒的重量比第一处理过的组合物的重量) 至约0.8%与第一处理过的组合物组合。二氧化硅颗粒的重量比第一处理过的组合物的重量可以为约0.1% (w/w)、约0.15% (w/w)、约0.2% (w/w)、约0.25% (w/w)、约0.3% (w/w)、约0.35% (w/w)、约0.4% (w/w)、约0.45% (w/w)、约0.5% (w/w)、约0.55% (w/w)、约0.6% (w/w)、约0.65% (w/w)

w)、约0.7% (w/w)、约0.75% (w/w)、约0.8% (w/w),或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。例如,在本文的任何实施方案中,二氧化硅颗粒的重量相对于第一处理过的组合物的重量可以为约0.1% (w/w)至约0.8% (w/w)、约0.2% (w/w)至约0.6% (w/w),和约0.3% (w/w)至约0.4% (w/w)。

[0066] 在本文公开的任何实施方案中,吸附介质可在约150°F至约200°F的温度与第一处理过的组合物组合。与吸附介质的组合可以在包括但不限于约150°F、约155°F、约160°F、约165°F、约170°F、约175°F、约180°F、约185°F、约190°F、约195°F、约200°F,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围的温度进行。例如,在本文的任何实施方案中,温度可以在约160°F至约190°F的范围;在本文的任何实施方案中,温度可以在约175°F至约185°F的范围。

[0067] 在本文公开的任何实施方案中,浆料可经受约100Torr至约500Torr的绝对压力以驱除水分。绝对压力可包括但不限于约100Torr、约150Torr、约200Torr、约250Torr、约300Torr、约350Torr、约400Torr、约450Torr、约500Torr,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。

[0068] 在本文公开的任何实施方案中,将第一处理过的组合物与吸附介质组合以产生浆料可包括约10分钟至约90分钟的停留时间。合适的停留时间可包括但不限于约10分钟、约11分钟、约12分钟、约13分钟、约14分钟、约15分钟、约16分钟、约17分钟、约18分钟、约19分钟、约20分钟、约25分钟、约30分钟、约35分钟、约40分钟、约45分钟、约50分钟、约55分钟、约60分钟、约65分钟、约70分钟、约75分钟、约80分钟、约85分钟、约90min,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。例如,在本文的任何实施方案中,停留时间可以为约20分钟至约50分钟。如本文任何实施方案中所述的第一处理过的组合物与吸附介质的组合可在连续流动操作罐中进行。

[0069] 一旦获得浆料,在本文公开的任何实施方案中,从浆料中分离第二处理过的组合物可包括从浆料中去除所得吸附介质以提供第二处理过的组合物。在本文公开的任何实施方案中,从浆料中去除吸附介质可包括用一个或多个过滤器过滤浆料。例如,在本文的任何实施方案中,一个或多个过滤器可包括压力过滤(例如垂直和/或水平叶式过滤器)、压滤器、筒式过滤器、压缩过滤器、膜板式压滤机(membrane plate press filter)、盘式过滤器、鼓式过滤器(drum filter)或其任意两个或更多个的组合。一个或多个过滤器可包括预涂有DE、纤维素、珍珠岩或其任意两种或更多种的组合的过滤器。例如,在本文的任何实施方案中,一个或多个过滤器可包括预涂有DE的加压叶状过滤器。

[0070] 如上文关于本技术的方法所公开的,组合物包含动物脂肪、动物油、植物脂肪、植物油、蔬菜脂肪、蔬菜油、油脂、用过的食用油或其任意两种或更多种的组合。植物油和/或蔬菜油可包括但不限于巴巴苏油(babassu oil)、蓖麻油、大豆油、不可食用的玉米油、芥花油(canola oil)、椰子油、菜籽油、妥尔油、妥尔油脂肪酸、棕榈油、棕榈油脂肪酸馏出物、棕榈渣油、麻疯果油(jatropha oil)、棕榈仁油、向日葵油、蓖麻油、山茶油、古细菌油(archaeal oil)及其任意两种或更多种的混合物。根据预处理水平以及残留磷和金属含量,这些物质可分为粗品级、脱胶级和RBD级(精炼、漂白和除臭)。然而,这些等级中的任何一种都可以用于本技术。上述使用的动物脂肪和/或油可包括但不限于不可食用的牛油、食用牛油、工业牛油、漂浮牛油(floatation tallow)、猪油、家禽脂肪(例如鸡脂肪)、家禽油、

鱼脂肪、鱼油及其混合物。油脂可包括但不限于黄色油脂、棕色油脂、用过的食用油、废蔬菜油、餐馆油脂、市区(如水处理设施)的捕集油脂和工业包装食品操作中的废油及其任意两种或更多种的混合物。例如,在本文的任何实施方案中,组合物可包含黄色油脂、棕色油脂、浮脂、家禽脂肪、不可食用玉米油、用过的食用油、不可食用牛油、浮油、棕榈渣油或其任意两种或更多种的混合物。

[0071] 组合物包含约8wppm或更多的总金属,如通过电感耦合等离子体(ICP)光谱法(如ICP-AES(原子发射光谱)和ICP-OES(光发射光谱))(如AOCS推荐操作规程Ca 17-01)测量的。此类金属可包括但不限于As、Ca、Cr、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Na、Pb、Sr、Zn,或其任意两种或更多种的组合。例如,在本文的任何实施方案中,总金属可包括Ca、Fe、K、Mg和Na。本文公开的任何实施方案的组合物中存在的总金属的量可包括约10wppm至约1000wppm的总金属。因此,本文公开的任何实施方案的组合物中的总金属的量可以为约10wppm、约15wppm、约20wppm、约25wppm、约30wppm、约35wppm、约40wppm、约45wppm、约50wppm、约55wppm、约60wppm、约65wppm、约70wppm、约75wppm、约80wppm、约85wppm、约90wppm、约95wppm、约100wppm、约105wppm、约110wppm、约115wppm、约120wppm、约125wppm、约130wppm、约135wppm、约140wppm、约145wppm、约150wppm、约155wppm、约160wppm、约165wppm、约170wppm、约175wppm、约180wppm、约185wppm、约190wppm、约195wppm、约200wppm、约225wppm、约250wppm、约275wppm、约300wppm、约325wppm、约350wppm、约375wppm、约400wppm、约425wppm、约450wppm、约475wppm、约500wppm、约550wppm、约600wppm、约650wppm、约700wppm、约750wppm、约800wppm、约850wppm、约900wppm、约1000wppm,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。例如,组合物中总金属的合适量可以为约10wppm至约1000wppm、10wppm至1000wppm、约10wppm至约800wppm、10wppm至800wppm、约10wppm至约600ppm、10wppm至600ppm、约10ppm至约400wppm、10ppm至400wppm、约10wppm至约200wppm、10wppm至200wppm、约10wppm至约100wppm、10wppm至100wppm、约10wppm至约50wppm,或0wppm至50wppm。

[0072] 组合物包含约8wppm或更多的以元素磷测量的磷。本文公开的任何实施方案的组合物中的磷量可以为约about 8wppm、约10wppm、约15wppm、约20wppm、约25wppm、约30wppm、约35wppm、约40wppm、约45wppm、约50wppm、约55wppm、约60wppm、约65wppm、约70wppm、约75wppm、约80wppm、约85wppm、约90wppm、约95wppm、约100wppm、约110wppm、约120wppm、约130wppm、约150wppm、约170wppm、约190wppm、约200wppm、约300wppm、约400wppm、约500wppm、约600wppm、约700wppm、约800wppm,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围或高于这些值中的任何一个的任何范围。

[0073] 在本文公开的任何实施方案中,组合物可包含约10wppm或更多的以元素氯(Cl原子)测量的氯。氯的量可以为约10wppm、约11wppm、约12wppm、约13wppm、约14wppm、约15wppm、约16wppm、约17wppm、约18wppm、约19wppm、约20wppm、约25wppm、约30wppm、约35wppm、约40wppm、约45wppm、约50wppm、约55wppm、约60wppm、约65wppm、约70wppm、约75wppm、约80wppm、约85wppm、约90wppm、约95wppm、约100wppm,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围高于这些值中的任何一个的任何范围。

[0074] 在本文公开的任何实施方案中,组合物可包含约10wppm或更多的以元素硫测量(例如通过AOAC法923.01)的硫。硫的量可包括但不限于至少约10wppm、约15wppm、约

20wppm、约25wppm、约30wppm、约35wppm、约40wppm、约45wppm、约50wppm、约55wppm、约60wppm、约65wppm、约70wppm、约75wppm、约80wppm、约85wppm、约90wppm、约95wppm、约100wppm、约110wppm、约120wppm、约130wppm、约150wppm、约170wppm、约190wppm、约200wppm,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围或超过这些值中的任一个的任何范围。

[0075] 组合物包含约10wppm或更多的以元素氮测量(例如,通过ASTM D4629-17)的氮。本文公开的任何实施方案的组合物中的氮量可以为但不限于约10wppm、约15wppm、约20wppm、约25wppm、约30wppm、约35wppm、约40wppm、约45wppm、约50wppm、约55wppm、约60wppm、约65wppm、约70wppm、约75wppm、约80wppm、约85wppm、约90wppm、约95wppm、约100wppm、约110wppm、约120wppm、约130wppm、约150wppm、约170wppm、约190wppm、约200wppm、约250wppm、约300wppm、约350wppm、约400wppm、约450wppm、约500wppm、约550wppm、约600wppm、约650wppm、约700wppm、约750wppm、约800wppm、约850wppm、约900wppm、约950wppm、约1000wppm、约1100wppm,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围或超过这些值中的任一个的任何范围。

[0076] 基于组合物的总重量,组合物包含约5wt.%或更多的游离脂肪酸(“FFA”),如通过标准分析技术如AOCS Ca 5a-40测量的。因此,在本文公开的任何实施方案中,组合物中的FFA的量可以为约5wt.%、约6wt.%、约7wt.%、约8wt.%、约9wt.%、约10wt.%、约11wt.%、约12wt.%、约13wt.%、约14wt.%、约15wt.%、约16wt.%、约17wt.%、约18wt.%、约19wt.%、约20wt.%、约21wt.%、约22wt.%、约23wt.%、约24wt.%、约25wt.%、约30wt.%、约35wt.%、约40wt.%、约45wt.%、约50wt.%、约55wt.%、约60wt.%、约70wt.%、约75wt.%,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。例如,在本文公开的任何实施方案中,组合物中的FFA的量可以为约5wt.%至约15wt.%.在本文公开的任何实施方案中,组合物中的FFA的量可以为约5wt.%至约10wt.%。

[0077] 本文公开的任何实施方案中的组合物可具有的酸值为约10mg KOH/g至约150mg KOH/g。合适的酸值量可包括但不限于约10mg KOH/g至约150mg KOH/g、约10mg KOH/g至约100mg KOH/g、约10mg KOH/g至约50mg KOH/g、约10mg KOH/g至约25mg KOH/g、约10mg KOH/g至约20mg KOH/g、约10mg KOH/g至约15mg KOH/g,和包括和/或介于这些值中的任两个之间且超过这些值中的任一个的任何范围。例如,在本文的任何实施方案中,组合物的酸值可以为约10mg KOH/g至约30mg KOH/g。在另外的实施方案中,组合物的酸值可以为约10mg KOH/g至约20mg KOH/g。

[0078] 组合物还可以包含聚合物。这样的聚合物可以是溶解的聚合物、溶解性聚合物、粒状聚合物,或其任意两种或更多种的混合物。粒状聚合物可具有的重均直径为约0.01 μ m至约1毫米(mm);因此,粒状聚合物可具有的重均直径为约0.01 μ m、约0.1 μ m、约1 μ m、约5 μ m、约10 μ m、约25 μ m、约50 μ m、约75 μ m、约80 μ m、约100 μ m、约200 μ m、约300 μ m、约500 μ m、约750 μ m、约1mm,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。粒状聚合物可具有的重均直径为小约0.01 μ m。聚合物可以是合成的或天然的。合成聚合物的部分列表见表1。

[0079] 表1.聚合物的实例

[0080]

缩写	名称	缩写	名称
ABS	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯橡胶	PIB	聚异丁烯
ACM	聚丙烯酸酯橡胶	PP	聚丙烯
AEM	乙烯-丙烯酸酯橡胶	PS	聚苯乙烯
AU	聚酯氨基甲酸酯 (Polyester Urethane)	PVC	聚氯乙烯
BIIR	溴异丁烯异戊二烯	PVDC	聚偏二氯乙烯
BR	聚丁二烯	PU	聚氨基甲酸酯
CIIR	氯异丁烯异戊二烯	SBR	苯乙烯-丁二烯
CR	聚氯丁烯	SEBS	苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物
CSM	氯磺化聚乙烯	SI	聚硅氧烷
ECO	表氯醇	VMQ	乙烯基甲基硅酮
EP	乙烯丙烯	XNBR	丙烯腈-丁二烯羧基单体
EPDM	乙烯丙烯二烯单体	XSBR	苯乙烯-丁二烯羧基单体
EU	聚醚聚氨酯	YBPO	热塑性聚醚-酯
FEPM	四氟乙烯/丙烯橡胶	YSBR	苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物
FFKM	全氟碳化物弹性体	YXSBR	苯乙烯-丁二烯羧基嵌段共聚物
FKM	氟弹性体	-	乳胶产品
FMQ	氟硅酮	-	合成橡胶
FPM	碳氟橡胶	-	天然橡胶
HDPE	高密度聚乙烯	-	氯丁橡胶
HNBR	氢化丁腈	-	氯丁二烯衍生物
IR	聚异戊二烯	-	氟化聚合物
IIR	异丁烯-异戊二烯橡胶	-	聚酯
LDPE	低密度聚乙烯	-	聚酰胺
NBR	丙烯腈-丁二烯	-	聚缩醛
PE	聚乙烯		

[0081] 在本文公开的任何实施方案中,合成聚合物可包括热塑性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、聚丙烯酸酯橡胶、乙烯-丙烯酸酯橡胶、聚酯氨基甲酸酯、溴-异丁烯-异戊二烯橡胶、聚丁二烯橡胶、氯-异丁烯异戊二烯橡胶、聚氯丁烯、氯磺化聚乙烯、表氯醇、乙烯-丙烯橡胶、乙烯-丙烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯单体、聚醚聚氨酯、四氟乙烯/丙烯橡胶、全氟碳化物弹性体、氟弹性体、氟硅酮、碳氟橡胶、高密度聚乙烯、氢化丁腈、聚异戊二烯、异丁烯-异戊二烯橡胶、低密度聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、乙烯-乙酸乙烯酯、丙烯腈丁二烯、聚乙烯、聚异丁烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氨基甲酸酯、苯乙烯-丁二烯、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物、聚硅氧烷、乙烯基甲基硅酮、丙烯腈-丁二烯羧基单体、苯乙烯-丁二烯羧基单体、热塑性聚醚-酯、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯羧基嵌段共聚物、聚酯、聚酰胺、聚缩醛、聚乳酸或其任意两种或更多种的混合物。例如,在本文的任何实施方案中,聚合物可包括但不限于聚乙烯、氯磺化聚乙烯、低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乳酸或其任意两种或更多种的组合。天然聚合物可能包括蛋白质、寡肽、多糖和木质素。

[0082] 在本文公开的任何实施方案中,组合物中的聚合物的量可以为约0.05wppm、约0.1wppm、约0.5wppm、约0.1wppm、约5wppm、约10wppm、约15wppm、约20wppm、约25wppm、约

30wppm、约35wppm、约40wppm、约45wppm、约50wppm、约55wppm、约60wppm、约65wppm、约70wppm、约75wppm、约80wppm、约85wppm、约90wppm、约95wppm、约100wppm、约105wppm、约110wppm、约115wppm、约120wppm、约125wppm、约130wppm、约135wppm、约140wppm、约145wppm、约150wppm、约155wppm、约160wppm、约165wppm、约170wppm、约175wppm、约180wppm、约185wppm、约190wppm、约195wppm、约200wppm、约225wppm、约250wppm、约275wppm、约300wppm、约325wppm、约350wppm、约375wppm、约400wppm、约425wppm、约450wppm、约475wppm、约500wppm、约550wppm、约600wppm、约650wppm、约700wppm、约750wppm、约800wppm、约850wppm、约900wppm、约1000wppm、约1500wppm、约2000wppm、约2500wppm、约3000wppm、约3500wppm、约4000wppm、约4500wppm、约5000wppm、约5000wppm、约5500wppm、约6000wppm、约6500wppm、约7000wppm、约7500wppm、约8000wppm、约8500wppm、约9000wppm、约9500wppm、约10,000wppm、约10,500wppm、约11,000wppm,和包括和/或介于这些值中的任两个之间且高于这些值中的任一个的任何范围。在本文的任何实施方案中,组合物可能不包含可检测的聚合物。本文中所用的“可检测”是指在本领域已知的商用检测仪器上进行检测。

[0083] 本文公开的任何实施方案中的组合物可包含每100mL组合物约15mg或更多的沉积物。沉积物的测定根据AOCS Ca 3d-02中所述的方法进行,但该方法应在65°C而不是20°C进行。

[0084] 在本文公开的任何实施方案中,组合物可具有通过AOCS测试方法Cc 17-95测量的约200mg/kg至约6000mg/kg的碱度值。因此,在本文公开的任何实施方案中,组合物可具有通过AOCS测试方法Cc 17-95测量的碱度值为约200mg/kg、约300mg/kg、约400mg/kg、约500mg/kg、约600mg/kg、约700mg/kg、约800mg/kg、约900mg/kg、约1,000mg/kg、约1,200mg/kg、约1,400mg/kg、约1,600mg/kg、约1,800mg/kg、约2,000mg/kg、约2,500mg/kg、约3,000mg/kg、约3,500mg/kg、约4,000mg/kg、约4,500mg/kg、约5,000mg/kg、约5,500mg/kg、约6,000mg/kg,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。

[0085] 在使组合物与水溶液接触之前,组合物可以进行或不进行预处理。此类预处理可包括但不限于FFA汽提、漂白、除臭、水洗、甘油分解、脱胶、碱度降低或其任意两种或更多种的组合。甘油解通常涉及通过组合物与甘油的反应来减少FFA的量,例如在美国专利号7,087,771中描述的,通过引用并入本文。该反应的产物可包括单甘油酯、二甘油酯、三甘油酯或其两种或更多种的混合物。例如,将FFA转化为单甘油酯的代表性反应可如下所示:



[0087] 因此,甘油解可将FFA含量降低至约15wt.%或更少,例如约5wt.%至约15wt.%的范围(约5wt.%、约6wt.%、约7wt.%、约8wt.%、约9wt.%、约10wt.%、约11wt.%、约12wt.%、约13wt.%、约14wt.%、约15wt.%,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围)。例如,在本技术的任何实施方案中,在使组合物与水溶液接触之前,通过预处理组合物(例如通过甘油解),组合物的FFA含量可降低至约10wt.%或更少;作为另一个实例,在本技术的任何实施方案中,在使组合物与水溶液接触之前,通过对组合物的甘油解预处理可以将FFA含量降低至约5wt.%至约10wt.%的范围内的值。

[0088] 一种类型的脱胶是酸脱胶,其包括在使组合物与水溶液接触之前使组合物与浓含

水酸接触。示例性酸脱胶工艺见述于美国专利号9,404,064中,其被通过引用并入本文。示例性酸可以包括磷酸、柠檬酸和马来酸。酸脱胶可以减少金属如钙和镁以及减少磷。类似地,碱度降低通常通过将酸(指任何酸,如柠檬酸)添加至具有高碱度的组合物中来进行。酸具有中和皂化物和/或螯合金属离子的作用。用于酸脱胶和/或碱度降低的工艺设备可包括高剪切混合器、循环混合器、沉降式离心机和/或碟式离心机。

[0089] 因此,在使组合物与水溶液接触之前,碱度降低可降低组合物中金属的浓度,特别是Fe、Ca、K和Na。在本文的任何实施方案中,碱度降低可包括使组合物与蒸汽接触以加热组合物以提供蒸汽加热的组合物、使蒸汽加热的组合物与酸(例如柠檬酸)组合以提供酸接触的组合物、使酸接触的组合物与水混合并随后搅拌以提供包括均匀分散的液滴的混合物、以及然后在三相离心机中分离淤渣相、水相和油相,其中油相是一种“预处理组合物”,其总金属含量降低,碱度降低(与组合物相比),其中“预处理的组合物”用于该方法中(例如,在本文的任何实施方案中,该方法可包括使“预处理组合物”与水溶液接触以产生混合物。蒸汽加热的组合物可处于约150°F至约200°F的温度。与蒸汽加热的组合物组合的酸(例如柠檬酸)的量可以为约0.2wt.%至约10.0wt.% (基于组合物质量)。与酸接触的组合物组合的水的量可以为约0.2wt.%至约10.0wt.% (基于组合物质量)。搅拌可包括使用搅拌器、再循环回路、任何其他混合方式或其任意两种或更多种的组合。搅拌的总时间(例如,总混合时间)可以为约2至90分钟。预处理组合物可包含基于碱度降低之前组合物中总金属量的减少量的金属。碱度降低可提供比这种碱度降低之前的组合物低约40%至约99%的总金属含量。

[0090] 在本文公开的任何实施方案中,本技术的方法可包括或可不包括用漂白粘土进行漂白。漂白通常涉及使脱胶组合物与吸附性粘土接触,并通过加压叶状过滤器过滤废粘土。众所周知,漂白粘土(如富勒土、TONSIL®)可有效去除含有氮化合物(如叶绿素)和其他极性物质的有色体。然而,在本技术的原始FOG组合物典型的相对较高的FFA浓度下,金属如Fe、Mg和Ca从粘土中浸出,并进一步污染组合物。

[0091] 如前所讨论,在本文公开的任何实施方案中,第一处理过的组合物和/或第二处理过的组合物可具有的总金属量为组合物中总金属量的约20%或更少(例如,当组合物具有20wppm的总金属时,第二处理过的组合物具有4wppm或更少的总金属)。因此,在本文公开的任何实施方案中,第一处理过的组合物和/或第二处理过的组合物可具有的总金属量为组合物的约20%、组合物的约15%、组合物的约10%、组合物的约5%、组合物的约1%、组合物的约0.1%、组合物的约0.01%,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围,或小于这些值中的任一个的任何范围。在本文公开的任何实施方案中,第一处理过的组合物和/或第二处理过的组合物可具有的磷量为组合物的约20%、组合物的约15%、组合物的约10%、组合物的约5%、组合物的约1%、组合物的约0.1%、组合物的约0.01%,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围,或小于这些值中的任一个的任何范围。

[0092] 本文公开的任何实施方案的第一处理过的组合物和/或第二处理过的组合物可包含减少量的磷、总金属、硫、氮和/或氯,同时包含与组合物中游离脂肪酸的量大致相同的量的游离脂肪酸。本文公开的任何实施方案的第一处理过的组合物和/或第二处理过的组合物可包含约5wt.%至约10wt.%的游离脂肪酸。本文公开的任何实施方案的第一处理过的组合物和/或第二处理过的组合物中游离脂肪酸的量可以为但不限于约5wt.%、约6wt.%、

约7wt.%、约8wt.%、约9wt.%、约10wt.%,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。

[0093] 本文公开的任何实施方案的第一处理过的组合物和/或第二处理过的组合物可具有的酸值为约10mg KOH/g至约150mg KOH/g。合适的酸值量可包括但不限于约10mg KOH/g至约150mg KOH/g、约10mg KOH/g至约100mg KOH/g、约10mg KOH/g至约50mg KOH/g、约10mg KOH/g至约25mg KOH/g、约10mg KOH/g至约20mg KOH/g、约10mg KOH/g至约15mg KOH/g,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。例如,在本文的任何实施方案中,第一处理过的组合物和/或第二处理过的组合物的酸值可以为约10mg KOH/g至约30mg KOH/g,且可以为约10mg KOH/g、约11mg KOH/g、约12mg KOH/g、约13mg KOH/g、约14mg KOH/g、约15mg KOH/g、约16mg KOH/g、约17mg KOH/g、约18mg KOH/g、约19mg KOH/g、约20mg KOH/g、约21mg KOH/g、约22mg KOH/g、约23mg KOH/g、约24mg KOH/g、约25mg KOH/g、约26mg KOH/g、约27mg KOH/g、约28mg KOH/g、约29mg KOH/g、约30mg KOH/g或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围。

[0094] 本文公开的任何实施方案的第一处理过的组合物和/或第二处理过的组合物可包含小于约10wppm的总金属。本文公开的任何实施方案的第一处理过的组合物和/或第二处理过的组合物中总金属的量可以为约9wppm、约8wppm、约7wppm、约6wppm、约5wppm、约4wppm、约3wppm、约2wppm、约1wppm、约0.9wppm、约0.8wppm、约0.7wppm、约0.6wppm、约0.5wppm、约0.4wppm、约0.3wppm、约0.2wppm、约0.1wppm,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围,或小于这些值中的任一个的任何范围。例如,在本文的任何实施方案中,第一处理过的组合物和/或第二处理过的组合物中总金属的量可以为小于约5wppm。

[0095] 本文公开的任何实施方案的第一处理过的组合物和/或第二处理过的组合物可包含小于约8wppm的磷;因此,本文公开的任何实施方案的第一处理过的组合物和/或第二处理过的组合物中磷的量可以为约7wppm、约6wppm、约5wppm、约4wppm、约3wppm、约2wppm、约1wppm、约0.9wppm、约0.8wppm、约0.7wppm、约0.6wppm、约0.5wppm、约0.4wppm、约0.3wppm、约0.2wppm、约0.1wppm,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围或小于这些值中的任一个的任何范围。

[0096] 本文公开的任何实施方案的第一处理过的组合物和/或第二处理过的组合物可包含小于约10wppm的氯;本文公开的任何实施方案的第一处理过的组合物和/或第二处理过的组合物中氯的量可以为约9wppm、约8wppm、约7wppm、约6wppm、约5wppm、约4wppm、约3wppm、约2wppm、约1wppm、约0.9wppm、约0.8wppm、约0.7wppm、约0.6wppm、约0.5wppm、约0.4wppm、约0.3wppm、约0.2wppm、约0.1wppm,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围或小于这些值中的任一个的任何范围。

[0097] 本文公开的任何实施方案的第一处理过的组合物和/或第二处理过的组合物可包含小于约5wppm的硫。本文公开的任何实施方案的第一处理过的组合物和/或第二处理过的组合物中硫的量可以为约4wppm、约3wppm、约2wppm、约1wppm、约0.9wppm、约0.8wppm、约0.7wppm、约0.6wppm、约0.5wppm、约0.4wppm、约0.3wppm、约0.2wppm、约0.1wppm,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围或小于这些值中的任一个的任何范围。

[0098] 本文公开的任何实施方案的第一处理过的组合物和/或第二处理过的组合物可包含小于约250wppm的氮。本文公开的任何实施方案的第一处理过的组合物和/或第二处理过

的组合物中氮的量可以为约240wppm、约230wppm、约220wppm、约210wppm、约200wppm、约190wppm、约180wppm、约170wppm、约160wppm、约150wppm、约140wppm、约130wppm、约120wppm、约110wppm、约100wppm、约95wppm、约90wppm、约85wppm、约80wppm、约75wppm、约70wppm、约65wppm、约60wppm、约50wppm、约45wppm、约40wppm、约35wppm、约30wppm、约25wppm、约20wppm、约15wppm、约10wppm、约5wppm、约1wppm,或包括和/或介于这些值中的任两个之间的任何范围或小于这些值中的任一个的任何范围。

[0099] 本文公开的任何实施方案的第一处理过的组合物和/或第二处理过的组合物可包含每100mL处理过的组合物小于约15mg的沉积物。因此,每100mL本文公开的任何实施方案的第一处理过的组合物和/或第二处理过的组合物的沉积物的量可以为约15mg、约14mg、约13mg、约12mg、约11mg、约10mg、约9mg、约8mg、约7mg、约6mg、约5mg、约4mg、约3mg、约2mg、约1mg、约0.1mg、约0.01mg,或包括和/或介于这些值中的任两个之间,或小于这些值中任一个的任何范围。

[0100] 本文公开的任何实施方案的第一处理过的组合物和/或第二处理过的组合物可包含约1wppm或更少的脂肪酸钠。

[0101] 本技术的方法还可包括使本文公开的任何实施方案的第一处理过的组合物和/或第二处理过的组合物经历临氢加工。本文所用的临氢加工描述了在氢气存在下发生的各种类型的催化反应,但不限于此。最常见的临氢加工反应的实例包括但不限于氢化、加氢脱硫(HDS)、加氢脱氮(HDN)、加氢处理(HT)、加氢裂化(HC)、芳香族饱和或加氢脱芳烃(HDA)、加氢脱氧(HDO)、脱羧(DCO)、加氢异构化(HI)、临氢脱蜡(HDW)、加氢脱金属(HDM)、脱羰、甲烷化和重整。根据催化剂类型、反应器配置、反应器条件和原料组成,可以发生从纯热(即不需要催化剂)到催化的多种反应。

[0102] 为了进一步帮助理解本技术,下面参考图1讨论本技术的方法的非限制性实例。在图1所示的方法中,在使包含单甘油酯、二甘油酯和甘油三酯以及至少5wt.% FFA的FOG进料101与水溶液102(包含 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 、 $(\text{NH}_4)_4\text{EDTA}$ 、柠檬酸和 Na_4EDTA 的组合、柠檬酸和 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 的组合或其任意两种或更多种的组合)混合器10中接触。

[0103] FOG进料101具有200至20,000mg/kg范围内的碱度、约10wppm的总金属和约10wppm或更高的磷含量。在本文公开的任何实施方案中,FOG进料101具有的磷与多价金属离子(例如,Fe、Ca、Mg和Cu)的摩尔比可为0.1:1至2:1、0.3:1至1.7:1、0.5:1至1.2:1、0.6:1至1.0:1、或0.7:1至0.9:1。

[0104] 对于碱度值高于1000mg/kg的FOG进料,优选pH值小于7的水溶液。本文公开的任何实施方案的水溶液可具有4至6的pH值。水溶液可根据FOG的碱度进行改性,一低碱度则pH较低,高碱度则pH较高,而200-6000mg/kg FOG碱度范围则保持在约4至9的pH范围内。

[0105] 再参考图1,FOG进料101与水溶液102的体积比可以为10:1至100:1,这取决于螯合剂的稀释水平以及FOG进料101中磷和金属的浓度。在优选的实施方案中,FOG进料101与水溶液102的体积比为20:1至80:1。

[0106] FOG进料101在接触水溶液102时的温度可以为140°F至300°F,优选180°F至260°F。图1的混合器10是连续的高剪切混合器。这种混合器是本领域技术人员已知的,其特征在于转子(旋转部件)和定子(固定部件),其中转子通过轴连接至电机,定子配置有孔或槽。因此,水溶液102在FOG内被剪切成细液滴,产生包含分散相和连续相的两相混合物103。两相

混合物103的液滴尺寸可以在1-1000微米范围内,其中至少80%在10-100微米尺寸范围内。本领域普通技术人员将理解,混合器10的所述目的可以通过其他设备来实现,包括静态混合器、孔板/阀、喷射器或搅拌罐。

[0107] 两相混合物103被引导至停留罐20以提供混合物104。停留罐20的目的是提供金属螯合、将非水化磷脂(NHP)转化为可水化磷脂、使可水化磷脂迁移至液滴油/水界面以及使细液滴凝聚成较大液滴(从而促进随后的油/水分离)所需的停留时间。在停留罐20中的停留时间为5分钟至100分钟,优选10分钟至60分钟。停留罐20可配备有混合装置,以提供罐循环同时避免剧烈搅拌。可将额外的水添加到停留罐20。

[0108] 将混合物104引导至第一离心机30,其中将包含水和螯合金属的第一重相105与第一轻相(即,包括经处理的FOG)分离。重相105可任选地根据本领域普通技术人员已知的水处理方法(例如,如本文中前面描述的)进一步处理,以去除水中的金属或其他化学污染物。

[0109] 第一离心机30是碟式离心机。碟式离心机可用于涉及低固体浓度和小颗粒和小液滴尺寸的分离任务,这是在构成所公开方法中使用的螯合产物组合物的液-液和液-固体组合物的类型中遇到的。碟式离心机通常使用非常高的离心力,在单个连续过程中将固体和一个或两个液相彼此分离。较致密的相(例如,包含水、溶解在其中的螯合金属和浓缩在油/水界面中的磷脂的重相)受到如此大的力,使得它们被迫向外抵靠旋转的鼓壁(bowl wall),而不太致密的液体(包含经处理的FOG的轻相)形成同心的内层。可以调整离心机以允许油/水界面的精确划分,以优化分离。离心机的“碟式”部分包括提供额外表面积的板,正在离心的进料的组分可根据密度沉降在该表面积上。正是这些板的特殊配置、形状和设计使离心机能够连续地从液体混合物中分离出大范围的固体。浓缩固体(如淤渣)可根据操作员的需要而被连续、间歇或手动去除。适于在根据本技术的方法中使用的碟式离心机可从,例如,Alfa Laval (Sweden)和GEA Westfalia Separator Group (Germany)购得。本领域普通技术人员将理解,离心机30的所述目的可以通过其他设备来实现,包括卧式离心机、三相离心机或转鼓式离心机(solid bowl centrifuge)。

[0110] 取决于FOG进料101的金属和磷污染物含量,第一轻相106具有的多价金属铁、钙、镁和铜的总浓度可为小于3wppm(例如,小于2.5wppm、小于2wppm、小于1.5wppm、小于1.0wppm、或小于0.5wppm),具有的多价金属Fe、Ca、Mg和Cu的总浓度可为0.1wppm至2.0wppm或0.2wppm至1.5wppm。第一轻相106可包含的一价金属Na和K为小于3wppm(例如,小于2.5wppm、小于2wppm、或小于1.5wppm)。第一轻相106可具有的磷含量为小于4wppm(例如,小于3.5wppm、小于3.0wppm、小于2.5wppm、小于2.0wppm、或小于1.5wppm)。

[0111] 第一轻相106可显示与FOG进料101相比,金属和磷的至少80%减少(即,总金属和磷的量为FOG进料101的20%)。Ca、Cu、Fe、Mg、Na、K、Li和P的减少可以为至少85%,且可以为至少90%。磷的减少可以为至少90%(例如,至少94%),铁的减少可以为至少95%(例如,至少96%)。因此,第一轻相106可适于例如在HD0反应器中转化为可再生柴油、可再生汽油或其他生物燃料。

[0112] 第一轻相106可以任选地在接触器40中与pH调节溶液107接触,以提供pH调节的第一轻相108。可进行该选项以当水性螯合剂pH高于7时使用酸降低pH;当水性螯合剂pH低于7时,使用碱提高pH。水溶液102可具有4至6的pH,并且pH调节溶液107可以是10wt. %至30wt. %的苛性碱溶液(例如,10wt. % - 30%的氢氧化钠水溶液)。水溶液102的pH为8至9

时,pH调节溶液107可以是20%至50%的柠檬酸溶液(即,20wt. %-50wt. %的柠檬酸水溶液)。pH调节溶液107也可以是20%至80%的磷酸溶液。

[0113] 接触器40是用于使第一轻相(油)和pH调节溶液(水性)紧密接触的装置。接触器40可以是静态混合器,或者可以是类似于本文前面描述的高剪切混合器的高剪切混合器。

[0114] 如图1所示,pH调节的轻相108通过第二离心机50处理,以将第二重相109与第二轻相110分离。离心机50在功能上可以与本文前面描述的离心机30相同。第二重相109的pH可用于控制pH调节溶液107的相对量。此外,可以将额外的水引入第一和/或第二离心机。优选地,所用的水是去离子水、软化水或蒸汽冷凝物。

[0115] 第二轻相110具有与第一轻相106相同或更少的总金属和磷。如上所述,第二轻相110可以与另外的水接触,并且可以经受离心机或倾析槽形式的另外的分离步骤(未示出)以产生第三轻相。第二轻相110可具有的磷含量小于约3wppm,总Ca、Cu、Fe、Mg、Na和K金属含量小于约3wppm,并且可以被引导至至少一个H₂O₂反应器。任选地,第一、第二和/或第三轻相可以用吸附剂介质(未示出)处理,以提供吸附剂处理过的原料以用于H₂O₂转化。吸附剂处理过的原料具有的磷和总Ca、Cu、Fe、Mg、Na和K金属含量低于第二轻相110。

[0116] 如本公开先前所讨论的,各种吸附剂介质是本领域技术人员已知的。这种介质通常为粉末形式,并在于加压叶状过滤器中分离之前在浆料罐中与轻相106或110接触。可能的是,至少一个H₂O₂反应器包括高孔隙率惰性介质作为本文所述的经处理的FOG(例如,第一轻相、第二轻相、第一轻相和/或经吸附剂处理的原料)在其与H₂O₂催化剂接触之前的最后的过滤层。

[0117] 通过参考以下实施例将更容易地理解如此概括性地描述的本技术,这些实施例是通过说明的方式提供的,并不旨在限制本技术。

实施例

[0118] 比较例1:单独的柠檬酸和单独的Na₄EDTA

[0119] 根据现有技术例如美国专利号6,407,271、美国专利公开号2010/0056833,用两种不同等级的EDTA四钠, **Trilon®B**和**Trilon®BX**(购自BASF)对脂肪、油和油脂(粗FOG)的混合物进行处理,该混合物包含商业来源的用过的食用油,脂肪酸含量为大于5wt. % (电位滴定表明FFA为约9.5wt. %)。这些被分别标记为“Na₄EDTA-1”和“Na₄EDTA-2”。该过程包括在约65°C的温度将约100克粗FOG与约0.68克50wt. %的Na₄EDTA水溶液在配备有高剪切混合器的烧杯中混合。高剪切混合器是Silverson型号LM5-A,以2000rpm的设置运行。60秒后,停止剪切混合器,向烧杯中加入约2.1克去离子水,并以2000rpm再次剪切约2秒以并入水。然后将烧杯置于搅拌板上,并使用PTFE搅拌棒在82°C混合约20分钟。经过20分钟后,将约0.1克50%氢氧化钠溶液和2.1克去离子水添加至烧杯中。使内容物在82°C的搅拌板上继续混合约另外5分钟。最后,将烧杯中的内容物分成两等份,分配到100mL玻璃离心管中,并使用实验室离心机在约82°C以1800rpm离心约10分钟。轻相随后移液到烧杯中,并使用高剪切混合器与约3.9克水在82°C混合10秒。在与第一次离心相同的条件下再次离心内容物,以获得经处理的FOG样品。用柠檬酸以与EDTA运行相同的摩尔添加速率重复处理。使用Spectro Arcos电感耦合等离子体光发射分光光度计分析粗FOG和处理后的FOG样品的元素污染物。这些实验的结果汇总在表I中。

[0120] 表I强调了现有技术使用更有效的螯合剂在改善对含相对高游离脂肪酸含量的FOG的处理方面的不足。尽管 Na_4EDTA 显著提高了磷和一些多价金属的去除,但由于钠与FOG中的FFA反应生成脂肪酸钠(如表II所示的碱度升高所证明的),使钠的量大大增加,抵消了这一改善。因此,净效应是处理后的FOG的污染物含量增加。

[0121] 表I.用不同螯合剂处理的实施例1的粗FOG的污染元素分布(wppm)

污染元素	粗 FOG	柠檬酸	Na_4EDTA -1	Na_4EDTA -2
多价金属				
Ca	7.3	0.1	<0.1	<0.1
Cu	0.6	0.2	0.1	0.1
Fe	14.0	0.4	0.2	0.2
Mg	1.3	<0.1	<0.1	<0.1
一价金属				
Na	17.9	1.9	>208.3	>177.5
K	13.5	<0.1	5.6	4.6
非金属				
P	22.8	4.6	1.4	1.4
Si	3.1	0.6	0.6	0.5

[0123] 表II.用不同螯合剂处理的实施例1的粗FOG的碱度分布(wppm,油酸钠)

污染物	柠檬酸	Na_4EDTA -1	Na_4EDTA -2
碱度	40	2200	2200

[0125] 比较例2.来自比较例1的经处理的FOG的吸附处理

[0126] 为了观察现有技术关于脂肪酸盐去除的教导是否解决了EDTA现有技术的不足,对来自比较例1的实验处理过的FOG样品进行吸附处理。参见例如,美国专利号5,298,639、美国专利号5,231,201。对于这组实验,使约100克的比较例1处理的每个FOG产品与约0.4克 **Trysil®**300二氧化硅水凝胶(Grace Materials Technologies的产品)和0.4克购自EP Minerals的Celatom FW40硅藻土(DE)接触。这在玻璃锥形烧瓶中在87°C以500rpm搅拌进行。35分钟后,浆料通过Whatman 5滤纸真空过滤,并如前所述通过ICP-AES进行分析。结果汇总在表III中。

[0127] 如在表III中观察到的,吸附介质不能去除由比较例1中的 Na_4EDTA 引入的高水平的钠。换言之,结合现有技术的螯合和现有技术的吸附并不能纠正将现有技术的螯合应用于游离脂肪酸含量相对较高的FOG原料所带来的缺陷。

[0128] 表III.比较例2处理的FOG(对应于比较例1的螯合剂)的污染元素分布(wppm)

[0129]

污染元素	柠檬酸	Na ₄ EDTA-1	Na ₄ EDTA-2
多价金属			
Ca	<0.1	<0.1	<0.1
Cu	0.2	0.1	0.1
Fe	0.2	0.2	0.1
Mg	<0.1	<0.1	<0.1
一价金属			
Na	1.4	>155.7	>130.0
K	<0.1	1.7	1.6
非金属			
P	1.8	0.9	0.8
Si	0.5	0.4	0.4

[0130] 实施例3. 本技术的方法的实例

[0131] 实施例1的粗FOG分别用根据实施例1和2的(1)螯合剂和(2)吸附介质进行两步处理,不同之处在于Na₄EDTA被本技术的螯合剂:Na₄EDTA与柠檬酸的组合、(NH₄)₂H₂EDTA和(NH₄)₄EDTA代替。作为唯一螯合剂的柠檬酸作为对照(现有技术)螯合剂重新运行。结果汇总在表IV中。

[0132] 如表IV中观察到的,通过本技术的方法解决了与对游离脂肪酸含量相对较高的FOG原料应用EDTA钠盐相关的高钠问题,同时还保留了EDTA与柠檬酸对照相比的磷降低优势。Na₄EDTA与柠檬酸组合所提供的钠的减少比通过比较比较例1和比较例2单独使用柠檬酸和单独使用Na₄EDTA的结果所表明的要大得多,表明柠檬酸和Na₄EDTA组合的协同优势。

[0133] 令人惊讶地,且与单独使用Na₄EDTA显著提高钠水平相反,(NH₄)₂H₂EDTA和(NH₄)₄EDTA各自均未提高粗FOG中的氮含量。实施例3的所有经处理的FOG样品中的氮在46至54ppm范围内,并且远低于63.1ppm的粗FOG的氮含量,表明氮化合物的净去除(不受理论限制)可能包括可能已形成的铵皂。

[0134] 表IV. 实施例3用不同螯合剂处理的粗FOG的污染元素分布(wppm)

[0135]

污染元素	粗 FOG	柠 檬 酸	Na ₄ EDTA/柠檬酸 (1:1 摩尔比)	(NH ₄) ₂ H ₂ EDTA	(NH ₄) ₄ EDTA
多价金属					
Ca	7.3	0.2	0.2	0.1	0.4
Cu	0.6	0.2	0.2	0.2	0.2
Fe	14.0	0.3	0.4	0.3	0.3
Mg	1.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
一价金属					
Na	17.9	0.9	2.9	0.6	1.7
K	13.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
非金属					
P	22.8	1.5	1.0	1.0	1.0
Si	3.1	0.7	0.6	0.6	0.5
N	63.1	46.4	44.6	49.4	54.0

[0136] 虽然已经示出和描述了某些实施方案,但是应当理解,在不背离如以下权利要求所定义的更广泛方面的技术的情况下,可以根据本领域的普通技术对其进行改变和修改。上面描述的每个方面和实施方案还可以包括或结合如关于任何或其他方面和实施方案所公开的此类变化或方面。

[0137] 就本文所描述的旨在作为本技术的各个方面和/或者实施方案的单个例示的特定方面和/或实施方案而言,本技术并不受其限制。在不脱离其精神和范围的情况下可以进行许多修改和变化,这对于本领域技术人员来说是明显的。除了本文列举的那些,根据上述描述,本公开范围内的功能等效方法和组合物对于本领域技术人员来说将是明显的。这种修改和变化旨在落入所附权利要求的范围内。本公开仅受所附权利要求的条款以及这些权利要求所享有的等同方案的全部范围的限制。应当理解,本公开不限于特定的方法、试剂、化合物、组合物或生物系统,其当然都可以变化。还应理解,本文中使用的术语仅用于描述特定实施方案的目的,而不旨在限制。

[0138] 本文中说明性描述的实施方案可以在不存在本文中未具体公开的任何个或多个要素、一个或多个限制的情况下适当地实施。因此,例如,术语“包括/含 (comprising)”、“包含 (including)”、“含有 (containing)”等应扩展地理解而不受限制。此外本文中使用的术语和表述已被用作描述而非限制的术语,并且在使用这些术语和表述时无意排除所示和描述的特征的任何等价物或其部分,而应认识到,在所要求保护的技术的范围内,各种修改是可能的。此外,短语“基本上由…组成”将被理解为包括特别列举的那些要素和那些实质上不会影响所要求保护的技術的基本和新颖特征的附加要素。

[0139] 另外,在以马库什组描述本公开的特征或方面的情况下,本领域技术人员将认识到,本公开也因此以马库什组的任何单个成员或成员的亚组来描述。

[0140] 如本领域技术人员将理解的,对于任何和所有目的,特别是在提供书面描述方面,本文公开的所有范围还包括任何和所有可能的子范围及其子范围的组合。任何列出的范围

都可以很容易地被认为是充分描述,并且能够将相同的范围分解为至少相等的一半、三分之一、四分之一、五分之一、十分之一等。作为非限制性实例,本文讨论的每个范围可以容易地分解为下三分之一、中三分之一和上三分之一等。如本领域技术人员还将理解的,所有语言,如“至多”、“至少”、“大于”、“小于”等,都包括所列举的数字,并指的是随后可被分解成如上所述的子范围的范围。最后,本领域技术人员将理解,范围包括每个单独的成员。

[0141] 本说明书中提及的所有出版物、专利申请、已发布的专利和其他文件均通过引用并入本文,如同每个单独的出版物、专利申请、已发布的专利或其他文件均明确且单独地指示通过引用并入其全体一样。包含在通过引用并入的文本中的定义在与本公开中的定义相矛盾的程度被排除。

[0142] 本技术可包括但不限于以下标字母的段落中所述的特征和特征的组合,应当理解,以下段落不应被解释为限制所附权利要求的范围或强制所有这些特征必须包括在这些权利要求中:

[0143] A. 一种方法,所述方法包括

[0144] 使组合物与水溶液接触以产生混合物,其中

[0145] 所述组合物包含

[0146] 动物脂肪、动物油、植物脂肪、植物油、蔬菜脂肪、蔬菜油、油脂和用过的食用油中的一种或多种,

[0147] 约5wt.-%或更多的游离脂肪酸,

[0148] 约10wppm或更多的总金属,

[0149] 约8wppm或更多的磷,

[0150] 约20wppm或更多的氮,且

[0151] 所述水溶液包含 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 、 $(\text{NH}_4)_4\text{EDTA}$ 、二乙三胺五乙酸的一铵盐、二乙三胺五乙酸的二铵盐、二乙三胺五乙酸的三铵盐、二乙三胺五乙酸的四铵盐、 $(\text{NH}_4)_5\text{DTPA}$ 、柠檬酸和 Na_4EDTA 的组合、柠檬酸和 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 的组合、柠檬酸和二乙三胺五乙酸的一钠盐的组合、柠檬酸和二乙三胺五乙酸的二钠盐的组合、柠檬酸和二乙三胺五乙酸的三钠盐的组合、柠檬酸和二乙三胺五乙酸的四钠盐的组合、柠檬酸和 Na_5DTPA 的组合、或其任何两种或更多种的组合;和

[0152] 离心所述混合物以产生第一处理过的组合物,其中所述第一处理过的组合物具有比所述组合物更少的总金属和更少的磷。

[0153] B. 段落A的方法,其中,在离心之前,将苛性碱溶液添加至所述混合物中

[0154] C. 段落B的方法,其中所述苛性碱溶液包含氢氧化铵水溶液、氢氧化钾水溶液、氢氧化钠水溶液、或其任何两种或更多种的组合。

[0155] D. 段落A至C中任一项的方法,其中,在离心之前,将水添加至所述混合物中。

[0156] E. 段落A至D中任一项的方法,其中所述方法还包括

[0157] 将所述第一处理过的组合物与吸附介质组合以形成浆料,所述浆料包含所得的吸附介质和第二处理过的组合物;和

[0158] 从所述浆料中分离所述第二处理过的组合物;

[0159] 其中所述第二处理过的组合物的总金属量和磷量是所述组合物中的总金属量和磷量的约20%或更少。

- [0160] F.段落E的方法,其中所述吸附介质包括二氧化硅和硅藻土中的一种或两种。
- [0161] G.段落F的方法,其中所述吸附介质包括二氧化硅和硅藻土二者,且所述吸附介质具有重量比为约0.1:1至约1.5:1的硅藻土与二氧化硅。
- [0162] H.段落A至G中任一项的方法,其中在接触期间,所述组合物和所述水溶液中的 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 的重量比为约50:1至约500:1。
- [0163] I.段落A至H中任一项的方法,其中在接触期间,所述组合物和 $(\text{NH}_4)_4\text{EDTA}$ 的重量比为约50:1至约500:1。
- [0164] J.段落A至I中任一项的方法,其中在接触期间,所述组合物和所述水溶液中的 Na_4EDTA 的重量比为约50:1至约500:1。
- [0165] K.段落A至J中任一项的方法,其中柠檬酸和 Na_4EDTA 的组合包括摩尔比为约1:3至约3:1的柠檬酸与 Na_4EDTA 。
- [0166] L.段落A至K中任一项的方法,其中柠檬酸和 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 的组合包括摩尔比为约1:3至约3:1的柠檬酸与 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 。
- [0167] M.段落A至L中任一项的方法,其中所述水溶液包含柠檬酸与 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 的组合。
- [0168] N.段落M的方法,其中柠檬酸和 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 的组合包括摩尔比为约1:3至约3:1的柠檬酸与 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 。
- [0169] O.段落A至N中任一项的方法,其中所述水溶液包含柠檬酸与 $(\text{NH}_4)_4\text{EDTA}$ 的组合。
- [0170] P.段落O的方法,其中柠檬酸和 $(\text{NH}_4)_4\text{EDTA}$ 的组合包括摩尔比为约1:3至约3:1的柠檬酸与 $(\text{NH}_4)_4\text{EDTA}$ 。
- [0171] Q.段落A至P中任一项的方法,其中在接触期间,所述组合物和所述水溶液中的 $(\text{NH}_4)_5\text{DTPA}$ 的重量比为约50:1至约500:1。
- [0172] R.段落A至Q中任一项的方法,其中所述水溶液包含柠檬酸与 $(\text{NH}_4)_5\text{EDTA}$ 的组合。
- [0173] S.段落R的方法,其中柠檬酸和 $(\text{NH}_4)_5\text{EDTA}$ 的组合包括摩尔比为约1:3至约3:1的柠檬酸与 $(\text{NH}_4)_5\text{EDTA}$ 。
- [0174] T.段落A至S中任一项的方法,其中在接触期间,所述组合物和所述水溶液中的 Na_5DTPA 的重量比为约50:1至约500:1。
- [0175] U.段落A至T中任一项的方法,其中柠檬酸和 Na_5DTPA 的组合包括摩尔比为约1:3至约3:1的柠檬酸与 Na_5DTPA 。
- [0176] V.段落A至U中任一项的方法,其中组合物包含约5wt.%至约15wt.%的游离脂肪酸。
- [0177] W.段落A至V中任一项的方法,其中所述接触包括高剪切混合所述组合物和所述水溶液。
- [0178] X.段落A至W中任一项的方法,其中离心包括碟式离心机。
- [0179] Y.段落A至X中任一项的方法,其中所述组合物的碱度值通过AOCS测试方法Cc 17-95测量为约200mg/kg至约6,000mg/kg。
- [0180] Z.段落A至Y中任一项的方法,其中所述水溶液的pH为约4至约6。
- [0181] AA.段落A至Z中任一项的方法,其中所述第一处理过的组合物包含约1wppm或更少的脂肪酸钠。
- [0182] AB.段落A至AA中任一项的方法,其中所述第二处理过的组合物包含约1wppm或更

少的脂肪酸钠。

[0183] AC.段落A至AB中任一项的方法,其中所述方法还包括对所述第一处理过的组合物进行临氢加工。

[0184] AD.段落E至AC中任一项的方法,其中所述方法还包括对所述第二处理过的组合物进行临氢加工。

[0185] AE.段落A至AD中任一项的方法,其中所述方法不包括使所述组合物与漂白粘土接触。

[0186] AF.段落A至AE中任一项的方法,其中所述方法包括离心所述混合物以产生所述第一处理过的组合物和水溶性废物。

[0187] AG.段落AF的方法,其中所述水溶性废物经处理以减少所述水溶性废物的金属含量、减少所述水溶性废物的生物需氧量和/或减少所述水溶性废物的化学需氧量。

[0188] AH.一种用于预处理用于生产生物燃料的原料的方法,所述方法包括

[0189] (a) 提供脂肪、油和油脂 (FOG) 进料,其包含单甘油酯、二甘油酯和甘油三酯与含量大于5wt.-%的游离脂肪酸;

[0190] (b) 提供包含乙二胺四乙酸 (EDTA) 的水性螯合剂;

[0191] (b) 使所述水性螯合剂与所述FOG进料接触以提供两相混合物,和

[0192] (c) 在离心机中将所述两相混合物分离成轻相和重相,

[0193] 其中

[0194] 所述FOG进料的多价金属总浓度为10至50wppm,一价金属钠、钾和锂的总浓度在相同范围内,磷含量大于10wppm,并且所述轻相的金属和磷与所述FOG进料相比显示减少了至少80%。

[0195] AI.段落AH的方法,其中所述水性螯合剂包括EDTA的铵盐。

[0196] AJ.段落AH或段落AI的方法,其中所述水性螯合剂和所述FOG进料在高剪切混合器中接触。

[0197] AK.段落AH至AJ中任一项的方法,其中所述离心机是碟式离心机。

[0198] AL.段落AH至AK中任一项的方法,其中所述轻相在第二离心机中进一步处理。

[0199] AM.段落AH至AJ中任一项的方法,其中所述轻相用吸附剂处理。

[0200] AN.段落AH至AM中任一项的方法,其中所述轻相被引导至加氢脱氧反应器。

[0201] A0.段落AH至AN中任一项的方法,其中所述FOG进料具有的碱度值为200至6,000mg/kg。

[0202] AP.段落AH至A0中任一项的方法,其中所述水性螯合剂具有的pH为4至6。

[0203] AQ.段落AH至AP中任一项的方法,其中所述轻相中脂肪酸钠的形成以钠计小于1wppm。

[0204] 在以下权利要求中阐述了其他实施方案。

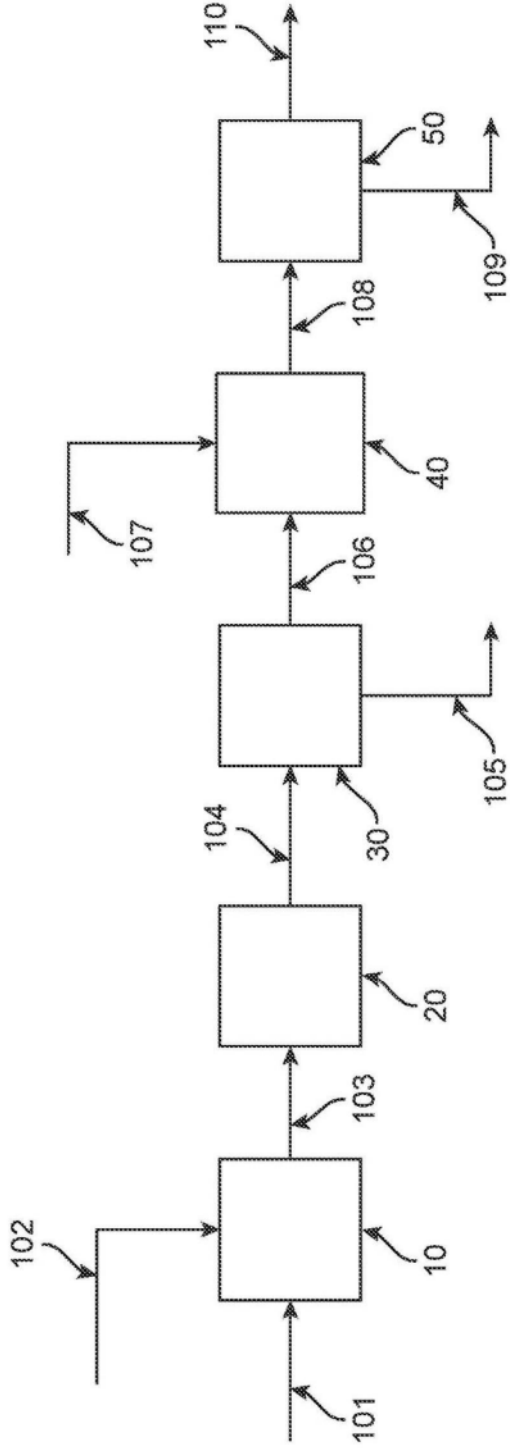


图1