

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2023-538541

(P2023-538541A)

(43)公表日 令和5年9月8日(2023.9.8)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 1 1 B 3/04 (2006.01)	C 1 1 B 3/04	4 H 0 5 9
C 1 1 B 1/10 (2006.01)	C 1 1 B 1/10	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全21頁)

(21)出願番号	特願2023-509686(P2023-509686)	(71)出願人	515010224 アプライド リサーチ アソシエーツ, インコーポレイテッド アメリカ合衆国 ニューメキシコ 871 10, アルバカーキ, サン マテオ ブルバード 4300, エヌ.イー., スイート エー - 220
(86)(22)出願日	令和3年8月11日(2021.8.11)	(74)代理人	100078282 弁理士 山本 秀策
(85)翻訳文提出日	令和5年4月6日(2023.4.6)	(74)代理人	100113413 弁理士 森下 夏樹
(86)国際出願番号	PCT/US2021/045522	(74)代理人	100181674 弁理士 飯田 貴敏
(87)国際公開番号	WO2022/035951	(74)代理人	100181641 弁理士 石川 大輔
(87)国際公開日	令和4年2月17日(2022.2.17)		
(31)優先権主張番号	63/064,234		
(32)優先日	令和2年8月11日(2020.8.11)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		
(31)優先権主張番号	17/398,082		
(32)優先日	令和3年8月10日(2021.8.10)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA)		

最終頁に続く

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ハイドロサーマル精製プロセス

(57)【要約】

汚染された原料内に含有される汚染物質を削減させるためのプロセスおよびシステムは、汚染された原料を水および金属捕捉剤または反応剤のうち少なくとも1つと混合して、原料 - 水 - 反応剤混合物を形成することと、混合物をハイドロサーマル精製反応器の中に圧力下で給送することであって、混合物は、熱、圧力、および乱流条件に曝され、無機汚染物質と金属捕捉剤または反応剤との急速な反応を引き起こし、水相に分かれる、無機塩を形成することと、混合物中の原料の有機部分が、変換反応を受けないように防止し、ハイドロサーマル反応器廃液を形成するために、事前に判定された空間時間にわたって、原料 - 水 - 反応剤混合物の温度、圧力、および乱流条件を維持することと、廃液を、無機汚染物質の塩を含有する、水相と、汚染された原料よりも低濃度の無機汚染物質を含有する、有機相とに分離することを含む。

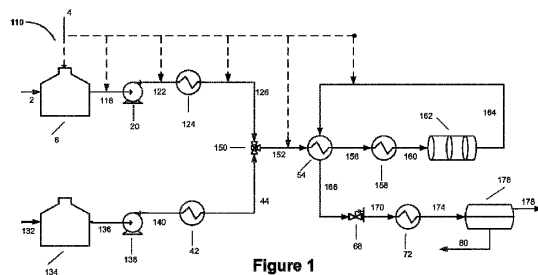


Figure 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

汚染された原料内に含有される汚染物質を削減させるためのプロセスであって、

前記汚染された原料を水および金属捕捉剤または反応剤のうちの少なくとも1つと混合することであって、前記金属捕捉剤または反応剤は、酸または塩溶液、または酸と塩溶液の組み合わせを備え、原料 - 水 - 反応剤混合物を形成する、ことと、

前記原料 - 水 - 反応剤混合物をハイドロサーマル精製反応器の中に圧力下で給送することであって、前記混合物は、熱、圧力、および乱流条件に曝される、ことと、

前記無機汚染物質と前記金属捕捉剤または反応剤のうちの少なくとも1つとの急速な反応を引き起こし、水相に分かれる、無機塩を形成する様式において、前記原料 - 水 - 反応剤混合物の温度、圧力、および乱流条件を維持すること、および、前記混合物中の原料の有機部分が、炭素 - 炭素結合の低分子量断片への熱分解を受けないように防止し、前記有機画分中の化合物が、重合しないように防止し、および/または前記有機画分中の化合物が、「シス」異性体から「トランス」異性体に異性化しないように防止し、ハイドロサーマル反応器廃液を形成する様式において、事前に判定された空間時間にわたって、前記原料 - 水 - 反応剤混合物の温度、圧力、および乱流条件を維持することと、

前記ハイドロサーマル反応器廃液を、無機汚染物質の塩を含有する、水相と、前記汚染された原料よりも低濃度の無機汚染物質を含有する、有機相とに分離することとを含む、プロセス。

10

【請求項 2】

前記金属捕捉剤または反応剤のうちの少なくとも1つは、前記原料との混合に先立って前記水と混合されるか、または前記ハイドロサーマル精製プロセス全体を通して、任意の時点で油水混合物に添加される、請求項 1 記載のプロセス。

20

【請求項 3】

前記汚染された原料は、バージン植物油、トリ、ジ、およびモノグリセリド、遊離脂肪酸、レシチン、ガム、およびリン脂質、石鹼原料および脂肪酸の石鹼、脱臭蒸留物、酸性油、使用済み食用油、イエローグリース、ブラウングリース、および獣脂を含む、廃油脂、油、およびグリース、蒸留コーン油、藻類油、微生物油、廃水処理からの脱脂油およびグリース、熱分解油、またはそれらの混合物もしくは水エマルジョンを含む、再生可能な油およびグリースから成る、請求項 1 記載のプロセス。

30

【請求項 4】

異なる原料は、原料の処理性、システム性能、および/またはプロセス経済性を改良させるであろう、割合で混成されてもよい、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記原料および前記金属捕捉剤または反応剤のうちの少なくとも1つは、原料 - 水 - 反応剤混合物を形成するために、前記混合物が乱流に維持されている間に、ティー接続、スタティックミキサ、ポンプ、または混合バルブを使用して、前記流れを組み合わせることによって混合される、請求項 1 記載のプロセス。

【請求項 6】

前記金属捕捉剤または反応剤のうちの少なくとも1つは、強酸、弱酸、有機酸、塩、およびそれらの混合物のうちの少なくとも1つを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

40

【請求項 7】

前記ハイドロサーマル精製反応器は、少なくとも 2,000 のレイノルズ数 (Re) に乱流状態を維持するように設計される、管状プラグフロー反応器 (PFR) を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 8】

前記原料 - 水 - 反応剤混合物は、150 ~ 350 の範囲内の反応温度に加熱される、請求項 1 記載のプロセス。

【請求項 9】

前記ハイドロサーマル精製反応器内の前記圧力は、100 psig ~ 2,500 psi

50

g の範囲内に維持され、液体ハイドロサーマル相に混合物を維持するように制御される、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記原料 - 水 - 反応剤混合物は、単相溶液として存在することができる、または 2 相原料 - 水混合物として存在することができる、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 11】

動作圧力が、100 psig ~ 2,500 psig の範囲内、および動作温度が、150 ~ 350 の範囲内である、前記ハイドロサーマル精製反応器内の前記原料 - 水 - 反応剤混合物の前記空間時間は、約 10 秒 ~ 15 分の範囲内である、請求項 1 に記載のプロセス。

10

【請求項 12】

前記ハイドロサーマル精製反応器は、等温反応器または断熱反応器として動作されてもよい、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 13】

前記原料 - 水 - 反応剤混合物の前記水濃度は、前記水相への無機塩汚染物質の溶解をもたらすように制御される、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 14】

前記反応器廃液を前記水性流および前記生成物流に分離することは、冷却するステップと、減圧するステップと、清浄油流および水流を生成するために分離するステップとを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

20

【請求項 15】

前記清浄油および水流の分離は、重力分離器、静電補助重力分離器、コアレッサ、ハイドロサイクロン、遠心分離機、解乳化剤または水清澄剤の添加、もしくはそれらの任意の組み合わせのうち少なくとも 1 つを使用することによって遂行される、請求項 14 に記載のプロセス。

【請求項 16】

再生可能な油を除染ためのハイドロサーマル浄化システムであって、脂質の炭素 - 炭素結合の分解または原料の異性を引き起こすことなく、無機汚染物質と原料 - 水 - 反応剤混合物中の酸および塩捕捉剤との急速な反応をもたらす、液体ハイドロサーマル相を維持するための、温度、圧力、および乱流条件を動作される、ハイドロサーマル浄化反応器システムと、

30

前記ハイドロサーマル精製反応器システムの廃液から、清浄油生成物流および無機汚染物質を含有する水流を除去するための分離システムとを備える、システム。

【請求項 17】

前記ハイドロサーマル精製反応器システムは、少なくとも 2,000 のレイノルズ数 (Re) を有する乱流で動作される、請求項 16 に記載のシステム。

【請求項 18】

前記ハイドロサーマル反応器システムは、100 psig ~ 2,500 psig の範囲内の圧力および 150 ~ 350 の範囲内の温度で動作され、前記油の浄化は、約 10 秒 ~ 15 分の範囲内の滞留時間で起こる、請求項 16 に記載のシステム。

40

【請求項 19】

再生可能な原料 / 水エマルション中の汚染物質を削減させ、エマルションを破壊するためのプロセスであって、

油 / 水エマルションを水および金属捕捉剤または反応剤のうち少なくとも 1 つと混合することであって、前記金属捕捉剤または反応剤は、酸または塩溶液、または酸と塩溶液の組み合わせを備え、原料 - 水 - エマルション混合物を形成する、ことと、

前記原料 - 水 - エマルション混合物をハイドロサーマル精製反応器の中に圧力下で給送することであって、前記混合物は、熱、圧力、および乱流条件に曝される、ことと、

前記無機汚染物質と前記金属捕捉剤または反応剤のうち少なくとも 1 つとの急速な反

50

応を引き起こし、水相に分かれる、無機塩を形成する様式において、前記原料 - 水 - エマルション混合物の温度、圧力、および乱流条件を維持することと、

前記混合物中の原料の有機部分が、炭素 - 炭素結合の低分子量断片への熱分解を受けないように防止し、前記有機画分中の化合物が、重合しないように防止し、および/または前記有機画分中の化合物が、「シス」異性体から「トランス」異性体に異性化しないように防止し、ハイドロサーマル反応器廃液を形成する様式において、事前に判定された空間時間にわたって、前記原料 - 水 - 反応剤混合物の温度、圧力、および乱流条件を維持することと、

前記ハイドロサーマル反応器廃液を、無機汚染物質の塩を含有する、水相に分離することと

を含む、方法。

10

【請求項 20】

前記ハイドロサーマル精製反応器内の前記原料 - 水 - エマルション混合物は、約 100 psig ~ 2,500 psig の範囲内の動作圧力に維持され、約 10 秒 ~ 15 分の範囲内の空間時間にわたって、150 ~ 350 の範囲内の動作温度に加熱される、請求項 19 に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

20

本願は、参照することによってその全体として本明細書に組み込まれる、2020年8月11日に提出された、米国仮特許出願第63/064,234号、および2021年8月10日に提出された、米国特許出願第17/398,082号の優先権の利益を主張する。

【0002】

(発明の分野)

本発明は、再生可能な油中の塩、鉱物、金属、およびコークス前駆体等の無機および有機汚染物質の削減のためのハイドロサーマル精製 (HTP) プロセスおよびシステムと組み合わせた再生可能な原料の急速金属削減を対象とする。本プロセスは、ハイドロサーマル精製反応器への原料の給送に先立って、またはその間に、原料を金属捕捉剤および/または反応剤のうち少なくとも1つと組み合わせるステップを含み、金属捕捉剤または反応剤は、塩または酸溶液を備える。反応器内の条件は、原料の有機部分が、重合または熱分解等の変換反応を受けないように防止する間、無機汚染物質と酸および/または塩捕捉剤との反応を引き起こすように維持される。本プロセスおよびシステムは、乱流下での非常に短い滞留時間と、ハイドロサーマル (飽和水) 条件を維持するように制御された温度および圧力とによって特徴付けられる。

30

【背景技術】

【0003】

(発明の背景)

再生可能な燃料および化学物質に関するますます増加している需要は、精製所を、代替炭化水素源およびこれらの源または原料をアップグレードして実行可能な生成物に変換する方法に注目せざるを得なくしている。特に、精製所は、植物油、藻類および微生物油、廃棄植物油、イエローおよびブラウングリース、獣脂、石鹼原料、およびセルロースからの熱分解油等の再生可能な原料を、高価値の軽および中間留分炭化水素生成物にアップグレードするプロセスを必要としている。再生可能な廃棄物および低コストの原料は、多くの場合、従来の精製プロセスによって清浄な炭化水素燃料または化学物質にアップグレードすることに先立って、集合的に除去されなければならない、汚染物質を含有する。

40

【0004】

再生可能な油脂油およびグリースは、典型的には、本明細書ではリン脂質と称される、リン脂質化合物または複合体を含有する。リン脂質中のリンは、従来の精製装置動作に関

50

する2つの主要な問題をもたらす。第1に、リンは、コークス形成のための核形成部位および触媒となる。リンを多く含む、再生可能原料は、焼成炉および熱交換器にコークス化を引き起こし、これは、コークス除去および他の保守動作のためのダウンタイムを大幅に増加させる。第2に、リンは、水素化処理、水素化分解、および水素化異性化において使用される触媒を不可逆的に汚染して、不活性化し、より頻繁であり、かつ高コストなダウンタイムおよび触媒の交換を導く。触媒は、低濃度の金属およびリン化合物を吸収することができる、アルミナまたは同様の高表面積材料を含有するガードベッドを使用して保護されてもよいが、本手法は、高レベルのリン脂質を含有する再生可能な油には、コスト的に法外である。

【0005】

リン脂質を含有する再生可能な油は、リンを排除するために化学的に脱ガム化され得る。リン脂質は、ジグリセリド（エステル結合を通してグリセリン分子に共有結合される、2つの脂肪酸鎖）、リン酸基（ PO_4^{3-} ）を含有し、典型的には、コリン（ $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NO}$ ）、エタノールアミン、セリン、イノシトール、および同等物等の種々の有機分子と錯体を形成している。従来の化学的脱ガム化は、リン脂質をホスハチジン酸として除去するために、リン酸またはクエン酸を使用する。ホスハチジン酸は、元のリン脂質から2つの脂肪酸およびグリセリン骨格を含む。したがって、リン脂質を多く含む、植物または藻類油の従来の化学的脱ガム化は、リン脂質ジグリセリド全体が処理後の油から除去されるため、重大な収量損失をもたらす。

【0006】

再生可能な油を再生可能な炭化水素燃料（脂肪酸メチルエステルまたはFAMEバイオディーゼルと対照的に）に変換するためのプロセスは、典型的には、グリセリン骨格の水素分解をもたらすトリグリセリド原料を水素化処理する。部分的に、プロパンを生産する、グリセリン骨格を水素化処理するために要求される、水素に起因して、本プロセスは、脂肪酸の脱酸素反応のみのために要求される水素よりも最大で100%も多くの水素を要求する。加水分解または「脂肪分解」プロセスは、再生可能な燃料または化学物質生成のために使用される、グリセリンおよび遊離脂肪酸を生産するために使用されてもよい。広く採用されている加水分解プロセスは、コルゲート・エメリープロセスである。

【0007】

コルゲート・エメリープロセスは、典型的には、250～260 および725 psigで動作する、連続流向流プロセスである。油が、分解塔の底部に給送され、脱塩水が、塔の上部に給送される。脂肪酸が、塔の上部から放出され、水-グリセリン溶液（スイートウォーター）が、塔の底部から除去される。処理時間は、2～3時間であり、これは、大型の商業的応用のために非常に大きな加熱圧力容器を要求する。いくつかの要因が、コルゲート・エメリープロセスの性能を限定する。1) 約290 である、グリセリン分解温度を下回って動作する必要性。2) 加水分解のための長い滞留時間を提供し、遊離脂肪酸およびグリセリン-水相の重力分離を可能にする必要性。3) エマルジョン形成を防止するための比較的清浄な脱ガム化原料を使用する必要性。4) 動作温度と、圧力と、滞留時間との間の経済的トレードオフ。より高い温度でのコルゲート・エメリープロセスの動作は、より高い圧力を要求し、290 付近の温度での長い滞留時間に起因して、グリセリン分解の危険がある。要求される大きな機器は、経済的実行可能性を達成するために処理されなければならない、大量の油に起因して、代替燃料生産のための本プロセスをコスト的に法外にする。スイートウォーター（グリセリンの希釈溶液）は、残留する遊離脂肪酸および部分的に加水分解されたトリグリセリドの存在に起因して、エマルジョンを形成し得る。希釈グリセリン生成物を回収するために、スイートウォーターは、典型的には、80～90 の解乳化剤を用いて最大で24時間にわたって落ち着かせなければならない。減圧蒸留もまた、長鎖および短鎖脂肪酸をさらに分離させるために、使用され得る。

【0008】

石鹼原料は、水酸化ナトリウムが、植物油から遊離脂肪酸を石鹼ナトリウムとして除去するために使用される、食用油の精製の中に形成される。石鹼原料は、石鹼ナトリウムな

10

20

30

40

50

らびにリン脂質を含有する。世界的に大量の石鹼原料が、生成される。清浄な遊離脂肪酸は、バイオ燃料生産および石鹼以外の用途のための原料として、はるかに高い価値があるため、硫酸等の強酸を使用する酸性化が、90 での反応を逆転させ、遊離脂肪酸およびナトリウム塩を回収するために、使用される。強酸の必要性および使用に加えて、プロセスは、リン脂質および他の化合物を含有する酸性の廃液の生産をもたらす。

【0009】

植物油、藻類および微生物油、廃棄植物油、イエローおよびブラウングリース、獣脂、および他の脂質は、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、鉄、および他の陽イオンの石鹼の形態の金属を含有する。これらの金属は、バイオ燃料生産プロセスでのコークス形成および触媒付着を防止するために、数 ppm 未満に削減されなければならない。廃油脂、油、グリース、リン脂質ガム、石鹼、およびそれらの混合物は、従来の前処理動作を妨げまたは防ぐ、混合物およびエマルジョンの形態になり得ることを理解されたい。

10

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0010】

(発明の要約)

本発明は、植物油、藻類および微生物油、廃棄植物油、ブラウングリース、イエローグリース、獣脂、鶏脂、蒸留器、コーン油、石鹼原料、トル油、およびセルロース系材料からのバイオ(熱分解)油等の再生可能な原料のハイドロサーマル浄化プロセスおよびシステムを対象とする。本発明は、化学的脱ガム化、脱塩プロセス、または他の化学的、抽出、濾過、または熱プロセス等の他の浄化プロセスに優る種々の利点を有する。利点は、限定ではないが、以下を含む。1) 従来の石油精製所と併設される、または廃棄油収集業者、もしくは油種子粉碎施設と併設されることができる、小さな設置面積を示す機器。2) グリセリン、脂肪酸、またはモノ、ジ、およびトリグリセリドを回収する能力。3) リン、金属、および塩素を 2 ppm 未満に削減。4) ポリエチレンの削減。5) シリコンの削減。6) リン脂質および金属石鹼からの脂肪酸の回収に起因して、固体廃棄物の排除および清浄な生成物収量の関連付けられる増加。本システムは、具体的には、藻類油および獣脂を含む、未精製または廃油脂、油、およびグリースを処理する際における使用のために望ましい。ハイドロサーマル精製の間採用される、乱流高レイノルズ数条件では、再生可能な油および水は、密接に混合されることになり、これは、急速な物質移動と、石鹼および他の汚染物質の、油-水分離の間に急速に水相に分かれる、塩への変換とをもたらす。ハイドロサーマル精製反応器への原料の給送に先立って、またはその間における、金属捕捉剤および/または反応剤の添加は、金属捕捉剤および反応剤が、水とともに、塩または酸溶液を備え、金属汚染物質の削減を非常に低い ppm レベルまで加速する。反応器内の条件は、原料の有機部分が、重合または熱分解等の変換反応を受けないように防止しながら、無機汚染物質と酸および/または塩捕捉剤との反応を引き起こすように維持される。

20

30

【0011】

金属石鹼を含有する、石鹼原料または脂質のため等の金属削減のために使用されるとき、本発明は、強い鉱酸を必要とせず、急速な酸性化を遂行する。リン脂質は、ハイドロサーマル精製の間、完全に加水分解されるため、清浄な脂質生成物が、回収される。リン脂質の加水分解によって生産されるジグリセリド残留物は、収量を改良するために、油相内に回収されるだけでなく、油および水相は、次いで、ラグ層の形成またはリン脂質の存在によって引き起こされる残留廃液発生がない状態で、容易に分離されることができる。

40

【0012】

本開示の1つの実施形態によると、再生可能な原料内に含有される汚染物質を削減させるためのプロセスは、金属捕捉剤または反応剤のうち少なくとも1つを提供することを含み、金属捕捉剤または反応剤は、酸または塩溶液、または酸および塩溶液の組み合わせを備える。本プロセスは、原料-水-反応物混合物を形成するように、金属捕捉剤または

50

反応剤を水および原料と混合することと、原料 - 水 - 反応物混合物をハイドロサーマル精製反応器の中に給送することとを含み、混合物は、熱、圧力、および乱流条件に曝される。本プロセスはさらに、無機汚染物質と金属捕捉剤または反応剤との急速な反応を引き起こし、水相に分かれる、無機塩を形成する様式において、ハイドロサーマル精製反応器の中の原料 - 水 - 反応剤混合物の温度、圧力、および乱流条件を維持することを含む。本プロセスはさらに、混合物中の原料の有機部分が、脂質の炭素 - 炭素結合の低分子量断片への熱分解を受けないように、および高分子量炭化水素に重合しないように、および/または不飽和化合物が、「シス」異性体から「トランス」異性体に異性化しないように防止するために、ハイドロサーマル精製反応器の中の原料 - 水 - 反応剤混合物の温度、圧力、および乱流条件を維持することを含む。次いで、ハイドロサーマル精製反応器廃液を、無機汚染物質の塩を含有する、水相と、汚染された原料よりも低濃度の無機汚染物質を含有する、有機相、または結果として生じる生成物流とに分離することを含む。

10

【 0 0 1 3 】

汚染された再生可能な油は、限定ではないが、バージン植物油、トリ、ジ、およびモノグリセリド、遊離脂肪酸、レシチン、ガム、およびリン脂質、脂肪酸の石鹼、脱臭蒸留物、酸性油、粗トール油およびその誘導体、使用済み食用油、イエローグリース、ブラウングリース、鶏脂、および獣脂を含む、廃油脂、油、およびグリース、蒸留コーン油、藻類油、微生物油、バイオ油、またはそれらの混合物もしくは水エマルションを含む、脂質タイプの油から成り得る。原料が、再生可能な脂質ベースの油を備えるとき、分離後の有機相は、金属含有量の低い脂質を備える。異なる原料が、処理性、性能、および経済性を改良させるであろう、割合で混成されてもよいことを理解されたい。

20

【 0 0 1 4 】

塩または酸溶液、またはそれらの混合物を備える、原料および金属捕捉剤または反応剤は、混合物が、原料 - 水 - 反応剤混合物を形成するために、乱流に維持されている間に、ティー接続、スタティックミキサ、ポンプ、および同等物を使用して、流れを組み合わせることによって混合されることができる。金属捕捉剤および/または反応剤は、原料と混合する前に水流に添加されることができる、またはハイドロサーマル精製反応器に進入する前に原料 - 水混合物に添加されることができる、もしくはハイドロサーマル精製反応器内の処理後の時点を含む、プロセスに沿った任意の地点で添加されることができる。

【 0 0 1 5 】

金属捕捉剤または反応剤は、強酸、炭酸を含む弱酸、有機酸、塩、およびそれらの混合物を含み得ることを理解されたい。

30

【 0 0 1 6 】

ハイドロサーマル精製反応器は、2,000のレイノルズ数に等しいまたはそれを上回る乱流条件を維持するために設計された管状プラグフロー反応器(PFR)を備えることができる。原料 - 水 - 反応剤混合物は、150 ~ 350 の範囲内の反応温度に加熱されることができる。ハイドロサーマル精製反応器内の圧力は、100 psig ~ 2,500 psig の範囲内に維持されることができ、混合物を液体ハイドロサーマル相内に維持するように制御される。これらの条件において、ハイドロサーマル反応器内の原料 - 水 - 反応剤混合物の空間時間は、約10秒 ~ 15分、10秒 ~ 10分、または10秒 ~ 5分に及ぶことができる。代替として、ハイドロサーマル反応器は、500 ~ 1,000 psig の範囲内の圧力、200 ~ 300 の範囲内の温度、および最大で2分またはそれ未満の空間時間(もしくは表面的滞留時間)において動作することができる。ハイドロサーマル精製反応器内において使用される圧力、温度、および滞留時間は、処理されている特定の原料、原料内の汚染物質のタイプ、ならびに水および原料と混合される、酸または塩溶液を備える、特定の金属捕捉剤または反応剤を含む、いくつかの変数に基づいて、判定されることができることを理解されたい。特定の圧力、温度、および滞留時間は、上記に列挙された変数および要求される汚染物質削減レベルに応じて、上記に概説されたパラメータ外であり得ることもまた理解されたい。空間時間は、「超臨界滞留時間」と同義であり、一般的には、反応、流体密度、または相が、反応器内で変化する、フロー反応器に関連

40

50

して使用されることを理解されたい。空間時間は、進入条件（標準温度および圧力）に基づいて、流体の1反応器量を処理するために必要な時間として定義される。ハイドロサーマル（液相）条件が維持されるため、200～300の動作温度における流体混合物の密度は、それぞれ、進入条件における密度の約87%～72%に減少する。これは、実際の滞留時間が、これらの動作温度における空間時間の約87%～72%であることを意味する。

【0017】

原料 - 水 - 反応剤混合物は、動作温度および動作温度における水の中の原料の溶解度に依りて、単相溶液として存在する、または2相の原料 - 水混合物として存在することができる。原料 - 水 - 反応剤混合物の水濃度は、無機塩汚染物質の水廃液への完全な溶解をもたらすように制御される。反応器廃液を水性流と有機生成物流とに分離するプロセスは、清浄な脂質流および水流を生産するための冷却、減圧、および分離のステップを含む。油相の水相からの分離は、重力分離器、静電またはコアレッサ要素を含む、重力分離器、ハイドロサイクロン、遠心分離機、および/またはそれらの任意の組み合わせのうち少なくとも1つを使用して実施されることができ、解乳化剤の使用によって加速され得る。分離は、冷却および圧力降下の前後に実施されることができ。

10

【0018】

本発明はまた、原料の炭素 - 炭素結合脂質の熱分解、重合、または異性化を引き起こすことなく、急速なリン脂質の加水分解をもたらす、液体ハイドロサーマル相を維持するための温度、圧力、および乱流条件で動作される、ハイドロサーマル精製反応器システムと、ハイドロサーマル精製反応器システムの廃液から無機汚染物質を含有する清浄な油生成物流および水流を除去するための分離システムとから成る、再生可能な油を除染するためのハイドロサーマル精製システムを含む。ハイドロサーマル精製反応器システムは、少なくとも2,000のレイノルズ数（ Re ）を有する、乱流で動作されることができ、ハイドロサーマル精製反応器システムは、100 psig～2,500 psigの範囲内の圧力および150～350の範囲内の温度で動作されることができ、油の浄化が、約10秒～15分、10秒～10分、または10秒～5分の空間時間（または表面的滞留時間）で起こる。代替として、ハイドロサーマル精製反応器は、500～1,000 psigの範囲内の圧力、200～300の範囲内の温度、および最大で2分またはそれ未満の空間時間で動作されることができ、ハイドロサーマル精製反応器システムの水と油の割合、圧力、温度、および滞留時間は、処理されている特定の原料、原料内の汚染物質のタイプ、加水分解度、および特定の金属捕捉剤および/または反応剤を含む、いくつかの変数に基づいて、判定されることができ、金属捕捉剤または反応剤は、水および原料と混合される、酸または塩溶液を備えることを理解されたい。特定の圧力、温度、および空間時間は、上記に列挙された変数および要求される汚染物質削減レベルに応じて、上記に概説されたパラメータ外であり得ることもまた理解されたい。

20

30

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】図1は、精製された再生可能な油の回収のために、プラグフロー反応器および油 - 水分離器を組み込む、再生可能な原料内に含有される汚染物質を削減させるための、本開示の実施形態による、酸性化を用いるハイドロサーマル精製（HTP）システムの概略図である。

40

【発明を実施するための形態】

【0020】

（発明の説明）

本明細書で使用されるように、別様に明示的に規定されない限り、値、範囲、量、またはパーセントを明示するもの等の全ての数は、たとえ用語が明示的に現れない場合でも、「約」という語によって前置されるように、読まれ得る。本明細書で述べられた任意の数値的範囲は、それらに属される全ての部分範囲を含むことが意図される。複数形は、単数形を包含し、その逆もまた然りである。範囲が与えられるとき、それらの範囲の任意の終

50

点および/またはそれらの範囲内の数は、本発明の領域と組み合わせられることができる。「～を含む」、「等」、「例えば」、および同等物の用語は、「限定ではないが、～を含む/～等である/例えば、～である」を意味する。

【0021】

以降の本明細書の説明のために、用語「上側」、「下側」、「右」、「左」、「垂直」、「水平」、「上部」、「底部」、「横方向」、「縦方向」、およびそれらの派生物は、図面図において配向されるように、本発明に関連するものとする。しかしながら、本発明は、反対のことが明示的に規定される場合を除き、種々の代替変形例を想定し得ることを理解されたい。添付された図面に図示され、以下の明細書に説明される、具体的デバイスは、本発明の単なる例示的实施形態であることもまた理解されたい。故に、本明細書に開示される実施形態に関連される具体的寸法および他の物理的特性は、限定的なものとして見なされるべきではない。同様の参照番号は、同様の要素を指す。

10

【0022】

本明細書で述べられた任意の数値的範囲は、それらに属される全ての部分範囲を含むことが意図されることが理解されるべきである。例えば、「1～10」の範囲は、述べられた最小値1ならびに述べられた最大値10ならびにその間のあらゆる部分範囲を含む、すなわち、1に等しいまたはそれを上回る最小値から始まり、10に等しいまたはそれ未満の最大値で終わる、全ての部分範囲、およびその間の全ての部分範囲、例えば、1～6、3、または5、5～10、または2、7～6、1を含むことが意図される。

【0023】

本発明は、植物油、藻類および微生物油、廃棄植物油、ブラウングリース、獣脂、トル油、酸性油、およびバイオ油等の再生可能な原料のハイドロサーマル精製のための連続流プロセスおよびシステムを対象とする。本発明のプロセスは、鉱物、金属、および塩等の望ましくない汚染物質を原料から分離し、清浄な精製された油を生産する。「清浄な」とは、生成物中の汚染物質が、99%を上回る等、95%を上回って削減された、多くの場合、原料と比較して、微量の汚染物質(典型的な分析方法の検出限界付近またはそれを下回る)をもたらすことを意味する。清浄な油中の汚染物質のレベルは、最小限にされ、下流変換機器における沈殿、重合、およびコークス化ならびに下流変換触媒の不活性化または付着を大きく削減させる。精製プロセスは、水廃液流中の汚染物質の加水分解、溶媒和、酸性化、および濃度によって遂行される。HTPプロセスは、原料変換を含まない。「変換」とは、脱炭酸、熱分解、異性化、環化、重合、水素化、または脱水素化において起こるような脂質またはFFAの分子再配列を意味する。これらの変換プロセスは、本発明のシステムの下流で実施され得、それによって、清浄な原料の変換から恩恵を受け、汚染された原料の変換に関連される問題を削減または排除させる。

20

30

【0024】

汚染された原料は、植物油等の再生可能な原料であり得る。本発明に従って処理するために好適な植物油は、カノーラ、カリナータ、ヒマシ、ジャトロファ、パーム、ポンガミア、大豆、タン、および/またはコーン(蒸留穀物から得られるような)油、石鹼原料、廃棄植物油、イエローグリース(食用油から)、ブラウングリース(グリーストラップおよび廃棄水処理から)、強酸性油(酸性油とも称される)、動物獣脂、藻類油、微生物油、テルペンおよびトル油からの他のマツ関連副生成物、または他の生合成油(熱分解、エステル化、オリゴマー化、または重合から得られるような)、およびそれらの混合物を含み得る。廃油脂、油、グリース、リン脂質ガム、石鹼、およびそれらの混合物は、従来の前処理動作を妨げまたは防ぐ、混合物およびエマルションの形態になり得ることを理解されたい。除去され得る汚染物質は、ハロゲン化物(例えば、Cl、Br、I)、リンおよびリン含有種、アルカリ金属およびメタロイド(例えば、B、Si、As)、他の金属(例えば、Na、K、Ca、Fe、Mg、Ni、V、Zn、Cr、Al、Sn、Pb等)等の無機要素、および有機化合物(タンパク質、ポリエチレン等のポリマー)を含む。プロセスおよびシステムは、リン、塩、鉱物、および金属含有量の95%を上回る(99%を上回る等)削減を達成することによって清浄な油をもたらす。HTPプロセス条件は、

40

50

トリグリセリドを含有する原料内にトリグリセリドを留保するであろう様式において、制御されることができる、またはプロセス条件は、トリグリセリドの遊離脂肪酸への急速加水分解を達成するために、調節されることができる。リン脂質を含有する原料内では、HTPプロセス条件は、従来の脱ガム化と関連付けられる100万分の2(ppm)未満まで、わずかな収量損失で、リン含有量を削減させる様式において、制御されることができる。本発明のシステムは、その間に他の動作または添加のない、高温、高圧、酸、塩、または金属捕捉剤の添加と共役される、ハイドロサーマル精製反応器システム、および清浄な油生成物の分離ならびに/もしくは回収のための構成要素を含む。統合される反応器および分離システムは、HTPプロセスに基づく。

【0025】

ここで図1を参照すると、これは、清浄な油および水生成物が、従来の油-水分離プロセスによって回収される、ブラウングリスならびにイエローグリス等の廃油脂、油、およびグリスを含む、再生可能な油の精製のための、本開示の実施形態による、概して110として示される、HTPプロセスおよびシステムの概略図を示す。本プロセスおよびシステムは、再生可能な汚染された原料132を提供することを含む。汚染された原料132は、均等化槽134内に給送され得る。概して、均等化槽は、原料の流動の均等化を可能にする、保持タンクとして作用する。均等化槽はまた、原料の温度が、望ましい流動特性を維持するために制御される、調整動作として作用することができる。汚染された原料は、136で均等化槽134に存在し、加圧給送流140を形成するために、ポンプ138に進入する。加圧給送流140は、加熱給送流144を形成するために、熱交換器142等の加熱デバイスによって予熱され得る。

【0026】

水給送流112は、均等化槽116に供給され、加圧水流122を形成するために、118でポンプ120に給送されることができる。加圧水流122は、加熱水流126を形成するように、熱交換器124等の加熱デバイスによって加熱され得る。流れ126および144は、任意の公知のプロセスまたはデバイスによって加熱されることができ、全体的なサーマル効率性を最適化するように、他のプロセス流からの熱回収も含まれることが理解されるべきである。反応剤および/または金属捕捉剤の塩もしくは溶液が、114で添加される。流れ114は、均等化槽116の中および/または流れ118、122、126に等、HTPプロセス全体を通して任意の場所で、添加されることができることを理解されたい。反応剤および/または金属捕捉剤は、これらの複数の場所で同時に添加されることができることもまた理解されたい。

【0027】

加熱有機給送流144および加熱水流126は、高圧混合流152を形成するように、混合デバイス150で混合される。十分な圧力が、原料汚染物質に基づいて、金属削減およびリン脂質加水分解を遂行するために必要な条件において、原料および水流を液相に維持するために要求される。再生可能な原料は、300の低温および1,250psigの低圧の水と混和状態になり得る。混合デバイス150は、ティー接続を介する2つ流れの組み合わせであり得る、または1つ以上の従来のスタティックミキサ、混合バルブ、もしくはポンプを含み得ることを理解されたい。混合デバイスのタイプおよび混合の程度は、原料、原料の流動性質、および原料の水との混和性に依存する。図1に示されるように、反応剤および/または金属捕捉剤の塩114はまた、流れ152に添加されることができる。高圧混合流152は、加熱流156を形成するように、給送-廃液熱交換器154内で加熱される。給送-廃液熱交換器154は、全体的なサーマル効率性を最大化するように、プロセス全体を通して構成される熱交換器の任意の組み合わせであることができることを理解されたい。流れ156は、ヒータ158に給送され、これは、任意のタイプのヒータまたは熱交換器であることができ、これは、ハイドロサーマル精製反応器162に進入する前に、流れ160で150~350の範囲内等の標的処理温度まで油-水混合物を加熱する。

【0028】

10

20

30

40

50

ハイドロサーマル精製反応器 162 は、乱流力学を作り出す、高レイノルズ数（少なくとも 2,000 またはそれを上回る）で動作し、急速混合、物質移動、および熱移動を達成する。これは、ハイドロサーマル精製反応器が、脱塩のための（100 ~ 150）またはコルゲート・エメリープロセスを介する脂肪分解のための（250 ~ 260）先行技術システムよりはるかに短い空間時間および高い動作温度で動作することを可能にする。これらの条件において、ハイドロサーマル精製反応器 162 は、先行技術システムと比較して大きく削減される反応器サイズを達成する。ハイドロサーマル精製反応器 162 の動作条件は、原料内の汚染物質および浄化要件に基づいて、選択されてもよい。ハイドロサーマル精製反応器 162 内の水と油の重量比率は、1 : 10 ~ 1 : 1 等、1 : 100 ~ 3 : 1 であってもよい。ハイドロサーマル精製反応器 162 は、250 ~ 3,000 p
 s i g または 500 ~ 1,500 p s i g の範囲内等の液相を維持するように、十分な圧力で動作される。ハイドロサーマル精製反応器 162 は、混合を最適化し、物質および熱移動を最大限にするような乱流条件を達成し、それで動作するように構成される。動作温度および圧力において、空間時間は、特定の原料および汚染物質削減要件に応じて、最大で 15 分または 10 秒未満に及ぶ。本明細書で使用されるように、空間時間は、反応器量および原料量に基づいて、標準条件（20 の温度および 1 気圧の圧力）で計算される。実際の水力学滞留時間は、動作条件（温度および圧力）ならびに水と油の重量比率に基づいて、計算されてもよい。ハイドロサーマル精製反応器 162 は、管状プラグフロー反応器（PFR）であることができる。ハイドロサーマル精製反応器は、非常に短い空間時間に起因して断熱反応器として、または等温反応器として、動作されることができると理解されたい。異なる反応器条件は、原料タイプおよび汚染物質削減要件に好適な混合、熱移動、空間時間、および生成物品質シナリオの範囲を提供する。一般に、PFR システムは、少なくとも 2,000、2,000 ~ 4,000 の範囲内、または 4,000 を上回る、レイノルズ数（Re）を示し、乱流、密接な混合、および高い熱ならびに物質移動割合を呈するであろう。1 つの実施形態によると、本発明は、ハイドロサーマル反応ゾーン全体を通して、最大で 15 分またはそれ未満の空間時間および 4,000 を上回るレイノルズ数（Re）の組み合わせを採用することができる。使用され得る、ハイドロサーマル精製反応器 162 の 1 つ実施例は、米国特許第 10,071,322 号（その開示は、その全体として本明細書に組み込まれる）で開示される高割合反応器である。

【0029】

したがって、ハイドロサーマル精製反応器は、変換反応が起こらず、かつ性能に影響するであろう、コークスが形成されない、条件において、動作される。代わりに、無機汚染物質は、ハイドロサーマル動作条件で遊離され、統合されたハイドロサーマル精製反応器および油 - 水分離システムによって除去される。

【0030】

ハイドロサーマル精製反応器 162 の廃液 164 は、給送 - 廃液熱交換器 154 内で冷却され、部分的に冷却された生成物 166 をもたらし、これは、次いで、システム圧力を維持する、圧力制御弁 168 を通過する。反応剤および / または金属捕捉剤の塩 114 はまた、ハイドロサーマル精製反応器 162 から退出した後に、流れ 164 に添加されることもできる。減圧された生成物流 170 はさらに、必要に応じて、冷却熱交換器 172 によって冷却される。冷却された生成物流 170 は、次いで、油 - 水分離器 176 に給送される。油相の水相からの分離は、重力分離器、静電またはコアレッサ要素を含む、重力分離器、ハイドロサイクロン、遠心分離機、および / またはそれらの任意の組み合わせのうち少なくとも 1 つを使用して実施されることができ、生成物の水分量を削減させるため解乳化剤の使用によって加速され得る。分離は、清浄な生成物油の後続の処理に応じて、圧力降下の前後に実施されることができると理解されたい。部分的な冷却の後、高圧分離器が、付加的ポンプ動作の必要性を排除するために、後続の処理のための加圧清浄生成物油を生産するように、採用されることができると理解されたい。清浄な生成物油 178 およびプロセス水流 180 は、分離器 176 から除去される。上記に説明されるように動作される、ハイドロサーマルシステム 110 は、プロセス水流 180 に分かれる、無機汚染物質（例え

ば、塩、鉱物、および/または金属)を急速に解離させ、95%を上回る(99%を上回る等)汚染物質が、汚染された原料132から排除される。

【0031】

清浄な油178はさらに、処理される原料のタイプおよび生成物の目的に応じて、化学物質または燃料に処理され得る(図示せず)。再生可能な原料は、高比率ハイドロサーマル反応器システムを介して、合成原油にハイドロサーマル分解され(上記に説明されるように)、次いで、輸送燃料または化学物質に水素処理され得る。代替として、清浄な再生可能油生成物178は、エステル化を介して、バイオディーゼルに変換されてもよい、または水素化処理、水素化異性化、および水素化分解もしくは他の従来の精製プロセスを介して、再生可能な燃料および化学物質に変換されてもよい。

10

【0032】

プロセス水流180は、処理され、再利用され、副生成物を回収するようにさらに処理され、土地に適用され、脱水され、動物飼料サプリメントとして使用される、または従来の廃水処理プロセス(図示せず)で処理され得る。プロセス水流180の運命は、少なくとも部分的に、原料の成分および水の回収ならびに再利用の目的に依存する。例えば、ハイドロサーマルシステム110が、原料を脱塩するために使用されるとき、プロセス水流180は、無機と微量有機汚染物質の両方を含有し得、直接廃水処理に送られ得る。

【0033】

図1に描写されたシステム110は、急速加水分解のために使用され得る。急速加水分解は、液体またはハイドロサーマル動作において最も効果的に遂行される。トリグリセリド油の急速加水分解の間、清浄な油178は、主に、FFAから成り、プロセス水流180は、水およびグリセリンを含む。純粋なグリセリンは、従来の蒸留プロセスによって、プロセス水流180から回収されることができる。

20

【0034】

代替として、システム110は、脱ガム化またはリン除去のために使用されてもよい。急速なリン除去は、温度および圧力が水を飽和相に維持するように制御される、液相において、最も効果的に遂行される。ハイドロサーマル精製反応器162内のリン脂質の急速加水分解は、リン脂質のグリセリン骨格からリン酸基を開裂すること、ならびにコリン、エタノールアミン、セリン、またはリン脂質のイノシトール成分等のリン脂質から脂肪酸および他の有機成分を含み得る基を開裂することによって達成される。リン酸は、反応混合物の水相内で除去される一方、典型的には、リン脂質の70重量%を上回って表れる、脂肪酸は、化学物質または燃料への後続の処理のために留保される。高リン脂質含有量の原料からの清浄な油178のリン含有量は、500ppmを上回るものから2ppm未満まで削減され得、総金属含有量は、10ppm未満に削減され得る。高リン脂質油からの低リン油の収量は、従来の脱ガム化プロセスと比較して、大きく増加される。例えば、6,000ppmのリンを含有する藻類油の場合、本発明のプロセスは、低リン油の収量を10%上回って増加させ得、それによって、清浄な油178は、低リン含有量を伴う、清浄なFFAを含む。プロセス水流180は、水およびリン酸イオン(PO_4^{3-})を含み、作物または藻類を成長させるための栄養源として回収され、再利用され得る。

30

【0035】

本発明のハイドロサーマル精製プロセスおよびシステムの利点は、システム110の物理的に小さな設置面積が、低い資本および運営コストを要求することである。ハイドロサーマルプロセスは、2分未満等非常に短い空間時間で動作することができる。これは、比較的小さな機器および低い資本コストをもたらす。脱ガム化のために使用されるとき、HTPのための運営コストは、脱ガム化酸が、要求されず、生成物および副生成物が、従来の油水分離技術を使用して、容易に分離され、回収され、高品質水が、付加的処理を伴わずに、回収され、再利用され得、グリセリン等の他の価値がある副生成物が、回収され得、他の液体または固体廃棄生成物が、発生されないため、従来の化学的脱ガム化より低い。本発明は、リン脂質が、ハイドロサーマル精製の間、加水分解されるため、リン脂質の存在によって引き起こされる、残留廃棄物流の形成を伴わずに、清浄な脂質生成物を取得

40

50

するために、強い鉱酸を必要とせず、急速な酸性化を遂行する。リン脂質の加水分解によって生産される、ジグリセリド残留物は、収量を改良するために、回収されるだけでなく、油および水相は、次いで、ラグ層の形成または残留廃液発生がない状態で、容易に分離されることができる。金属石鹼を含有する、石鹼原料または脂質のため等の急速な酸性化のために使用されるとき、硫酸等の強い鉱酸は、要求されず、クエン酸、酢酸、リン酸、および炭酸等のより弱い酸が、ラグ層の形成がない状態で、清浄な脂質生成物を取得するために、採用されることができる。より弱い酸の使用は、低コスト構設材料の使用を可能にし、これは、資本コストを削減させる。

【 0 0 3 6 】

最適な動作条件は、原料品質に依存し、動作条件は、要求される生成物品質を達成するように、変動されることが理解されるべきである。動作条件は、脱塩（例えば、廃棄植物油）を最大限にする、酸性化を最大限にする、リン脂質加水分解を最大限にする、またはグリセリド加水分解およびグリセリン回収を最大限にするように、変動されることができる。ハイドロサーマルプロセスは、ブラウングリース等の高度に汚染された原料中の金属を削減させ、清浄な脂質生成物および無機汚染物質を含有する廃液水を生産する様式において、動作され得ることもまた理解されたい。

10

【 0 0 3 7 】

以下の実施例は、HTPを使用して、原料中の汚染物質を削減させる一般的な原理を実証するために提示される。列挙される全ての量は、別様に表示されない限り、重量部で説明される。発明は、提示される具体的実施例に限定されることと見なされるべきでない。本発明の特定の実施形態が、例証の目的のために上記に説明されているが、本発明の詳細な種々の変形例は、添付の請求項に定義される発明から逸脱することなく成され得ることが当業者には明らかであろう。

20

【 0 0 3 8 】

（実施例）

実施例 1：蒸留コーン油および使用済食用油

蒸留コーン油（DCO）および使用済食用油（UCO）の50：50混成物が、図1に示されるように構成された、パイロットスケールのハイドロサーマル精製システムの原料とされた。管状プラグフロー反応器は、水および油およびの体積流率の組み合わせに基づいて、2分の空間時間を達成し、レイノルズ数 > 4,000 を維持するように設計された。動作条件は、図1に示される。圧力は、1,000 psig に制御され、これは、液相ハイドロサーマル条件が、維持されることを確実にした。少量のリン酸が、給送油1リットルあたり2.6 mmolのリン酸に等しい酸投与率を達成するように、給送水に添加された。油および水は、生成物分離器内において80 で重力分離された。

30

【表 1】

表1:実施例1の動作条件

パラメータ	値
水と油の割合, v/v	0.3
反応器温度, °C	250
反応器圧力, psig	1400
空間時間, 分	2
反応器レイノルズ数, Re	>4,000
酸投与率, 油の mmol/L	2.6

40

【 0 0 3 9 】

表 2 は、給送物および生成物性質を比較する。総金属は、1 ppm未満に削減され、リ

50

ンは、98%削減された。総酸数(TAN)は、25.6から34.5にわずかに増加し、少量の加水分解が、起こったことを示した。

【表2】

表2:実施例1の給送物および生成物性質

性質	給送物	生成物
TAN (mg KOH/ g 油)	25.6	34.5
P (ppm)	4.7	0.1
Ca (ppm)	0.3	0.3
Mg (ppm)	0.2	<0.1
Na (ppm)	4.5	<0.1
K (ppm)	2.7	0.5

10

【0040】

実施例2：ブラウングリース

ブラウングリースが、図1に表されるように構成された、パイロットスケールのハイドロサーマル精製システムの原料とされた。管状プラグフロー反応器は、水および油およびの体積流率の組み合わせに基づいて、2分の空間時間を達成し、レイノルズ数 $>4,000$ を維持するように設計された。動作条件は、表3に表される。圧力は、 $1,000\text{ psig}$ に制御され、これは、液相ハイドロサーマル条件が、維持されることを確実にした。クエン酸が、給送油1リットルあたり 30 mmol のクエン酸に等しい酸投与率を達成するように、給送水に添加された。油および水は、生成物分離器内において 80 で重力分離された。

20

【表3】

表3:実施例2の動作条件

パラメータ	値
水と油の割合, v/v	0.3
反応器温度, °C	200
反応器圧力, psig	1000
空間時間, 分	1.5
反応器レイノルズ数, Re	$>4,000$
酸投与率, 油の mmol/L	30

30

【0041】

表4は、給送物および生成物性質を比較する。リン含有量は、 23.5 から 2 ppm 未満に削減された。総金属含有量は、 96% を上回るものから 15 ppm 未満に削減された。ブラウングリース原料は、 18 増加された高TANを有し、いくつかの加水分解が、起こったことを示した。

40

50

【表 4】

表4:実施例2の給送物および生成物性質

性質	給送物	生成物
TAN (mg KOH/g 油)	142	160
P (ppm)	23.5	1.6
Ca (ppm)	148.5	3.1
Mg (ppm)	1.8	0.3
Na (ppm)	34.6	7.8
K (ppm)	9.9	0.8
Fe (ppm)	174.3	0.5

10

【0042】

実施例3：粗大豆油

粗大豆油が、典型的には、多段階プロセスを通して低リンおよび金属の生成物を達成するように、精製、漂白、および脱臭される。本実施例において使用された粗大豆油は、精製されておらず、500 ppmを超えるリンおよび260 ppmを超える他の金属を含有していた。粗大豆油は、図1に示されるように構成された、パイロットスケールのハイドロサーマル精製システムに給送された。管状プラグフロー反応器は、水および油およびの体積流率の組み合わせに基づいて、2分の空間時間を達成し、レイノルズ数 > 4,000を維持するように設計された。動作条件は、表5に示される。圧力は、1,000 psigに制御され、これは、液相ハイドロサーマル条件が、維持されることを確実にした。クエン酸が、給送油1リットルあたり11.4 mmolのクエン酸に等しい酸投与率を達成するように、給送水に添加された。油および水は、生成物分離器内において80 で重力分離された。

20

【表 5】

表5:実施例3の動作条件

パラメータ	値
水と油の割合, v/v	0.3
反応器温度, °C	275
反応器圧力, psig	1000
空間時間, 分	2
反応器レイノルズ数, Re	>4,000
酸投与率, 油の mmol/L	11.4

30

【0043】

表6は、給送物および生成物性質を比較する。リン含有量は、510から2.9 ppmに99.5%まで削減された。金属含有量は、1 ppm未満に削減された。TANは、ごくわずかのみ増加し、リン脂質のほぼ完全な加水分解が、トリグリセリドまたはリン脂質の有機骨格の加水分解を本質的に用いずに達成されたことを示した。

40

50

【表 6】

表6:実施例3の給送物および生成物性質

性質	給送物	生成物
TAN (mg KOH/ g 油)	1.0	5.6
P (ppm)	510	2.9
Ca (ppm)	55.2	<0.1
Mg (ppm)	41.4	<0.1
Na (ppm)	<0.1	<0.1
K (ppm)	172.7	<0.1
Fe (ppm)	0.5	<0.1

10

【0044】

実施例4：粗トール油

トール油は、主として針葉樹をパルプ化するとき、木材パルプ製造のクラフトプロセスの副生成物として取得される、粘性で黄黒色の有臭な液体である。それは、ロジン酸、脂肪酸、アルコール、ステロール、および他のアルキル炭化水素誘導体の混合物から成る。粗トール油は、図1に示されるように構成された、パイロットスケールのハイドロサーマル精製システムに給送された。管状プラグフロー反応器は、水および油およびの体積流率の組み合わせに基づいて、2分の空間時間を達成し、レイノルズ数 $>2,000$ を維持するように設計された。動作条件は、表7に示される。圧力は、 $2,000\text{ psig}$ に制御され、これは、液相ハイドロサーマル条件が、維持されることを確実にした。本実施例では、リン酸が、水給送流に添加された。油および水は、生成物分離器内において80で重力分離された。

20

【表 7】

表7:実施例4の動作条件

パラメータ	値
水と油の割合, v/v	0.3
反応器温度, °C	325
反応器圧力, psig	2000
空間時間, 分	2
反応器レイノルズ数, Re	$>2,000$
酸投与率, 油の mmol/L	9.0

30

【0045】

表8は、給送物および生成物性質を比較する。リンは、 13.4 から 1 ppm 未満に削減された。総金属は、 3 ppm 未満の 98% まで削減された。生成物油内の総酸数(TAN)は、変化せず、 169 のままであった。

【表 8】

表8:実施例4の給送物および生成物性質

性質	給送物	生成物
TAN (mg KOH/ g 油)	169	169
P (ppm)	13.4	0.4
Ca (ppm)	2.4	0.45
Mg (ppm)	0.55	0.07
Na (ppm)	118	2.43
K (ppm)	11.4	<0.1
Fe (ppm)	30.9	<0.1

40

50

【 0 0 4 6 】

本発明は、例証の目的のために現在最も実践的かつ好ましい実施形態と見なされるものに基づいて、詳細に説明されたが、そのような詳細は、単にその目的のためであり、本発明は、開示された実施形態に限定されず、対照的に、本説明の精神および範囲内にある、修正および均等物の配列を網羅することが意図されることを理解されたい。例えば、本発明は、可能な限り、任意の実施形態の1つ以上の特徴が、任意の他の実施形態の1つ以上の特徴と組み合わせられ得ることを予期することを理解されたい。

【 図 面 】

【 図 1 】

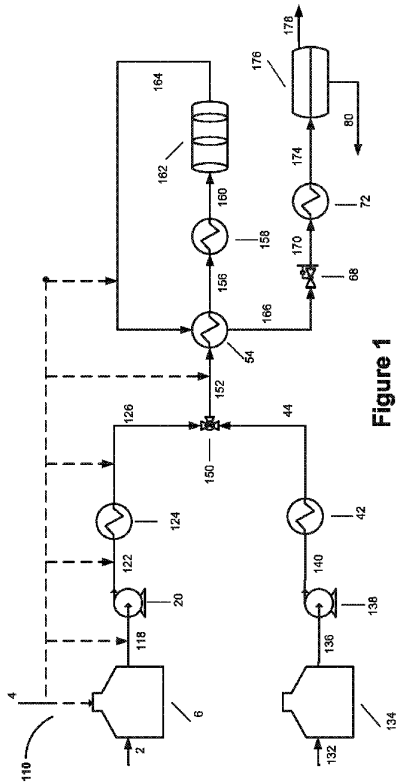


Figure 1

10

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2021/045522
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C10G29/20	C10G31/06	C10G31/08 C11B3/04 C11B3/00
A23L5/20	C11B3/16	C11B13/00
ADD.		
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) C10G C11B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2020/190426 A1 (BJÖRKLÖF THOMAS [FI] ET AL) 18 June 2020 (2020-06-18) claims 1,2,10,11,19; examples A, B, C; tables 1-5 -----	1-20
X	US 2019/203154 A1 (MALM ANNIKA [FI]) 4 July 2019 (2019-07-04) paragraphs [0085], [0095] - [0097]; claims 1,2,4,8,11; table 1 -----	1, 19
X	US 2017/204349 A1 (KOZYUK OLEG [US] ET AL) 20 July 2017 (2017-07-20) paragraphs [0045], [0046], [0051], [0054], [0063]; claims 1,2,10 -----	1, 16, 19
X	US 10 071 322 B2 (APPLIED RES ASSOCIATES INC [US]) 11 September 2018 (2018-09-11) cited in the application claim 19; figure 1 -----	16-18
<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 :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"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 13 December 2021	Date of mailing of the international search report 22/12/2021	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Galleiske, Anke	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

10

20

30

40

1

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2021/045522

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2020190426 A1	18-06-2020	CA 3065201 A1	14-06-2020
		EP 3666866 A1	17-06-2020
		FI 20186086 A1	15-06-2020
		US 2020190426 A1	18-06-2020
US 2019203154 A1	04-07-2019	AU 2017308005 A1	07-02-2019
		BR 112019002357 A2	16-07-2019
		CA 3031039 A1	08-02-2018
		CN 109563436 A	02-04-2019
		EP 3494201 A1	12-06-2019
		ES 2875540 T3	10-11-2021
		FI 128345 B	31-03-2020
		JP 6783376 B2	11-11-2020
		JP 2019531366 A	31-10-2019
		KR 20190022800 A	06-03-2019
		US 2019203154 A1	04-07-2019
		WO 2018024728 A1	08-02-2018
		US 2017204349 A1	20-07-2017
EP 3405556 A1	28-11-2018		
US 2017204349 A1	20-07-2017		
WO 2017127240 A1	27-07-2017		
US 10071322 B2	11-09-2018	AU 2016211580 A1	31-08-2017
		AU 2019203908 A1	20-06-2019
		BR 112017016156 A2	17-04-2018
		CA 2975021 A1	04-08-2016
		EP 3250660 A1	06-12-2017
		JP 6556243 B2	07-08-2019
		JP 2018507287 A	15-03-2018
		JP 2019070154 A	09-05-2019
		US 2016214028 A1	28-07-2016
		WO 2016123198 A1	04-08-2016
		ZA 201705048 B	29-05-2019

10

20

30

40

50

フロントページの続き

,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,D
 K,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),O
 A(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,B
 B,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD
 ,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,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,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,Z
 W

(74)代理人 230113332

弁護士 山本 健策

(72)発明者 コッポラ, エドワード エヌ.

アメリカ合衆国 フロリダ 32409, パナマ シティ, サマー クリーク ドライブ 9702

(72)発明者 レッド, チャールズ ジュニア

アメリカ合衆国 フロリダ 32466, ヤングスタウン, プフォード キング レーン 6400

(72)発明者 ナナ, サンジェイ

アメリカ合衆国 フロリダ 32405, パナマ シティ, ダブルユー 30ティーエイチ コー
 ト 3050

(72)発明者 グッドウィン, ジョスリン マリー

アメリカ合衆国 フロリダ 32409, パナマ シティ, エス. ディアー ヘブン ロード 7
 124

Fターム(参考) 4H059 BA26 BA33 BA83 BC03 BC13 BC32 CA11 CA72 CA73