

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6162811号
(P6162811)

(45) 発行日 平成29年7月12日(2017.7.12)

(24) 登録日 平成29年6月23日(2017.6.23)

(51) Int.Cl.		F I		
C 1 O G 3/00	(2006.01)	C 1 O G 3/00		Z
C 1 O G 31/08	(2006.01)	C 1 O G 31/08		

請求項の数 31 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2015-537030 (P2015-537030)	(73) 特許権者	515097432
(86) (22) 出願日	平成25年12月4日 (2013.12.4)		シェブロン ラムマス グローバル, リミ テッド ライアビリティ カンパニー
(65) 公表番号	特表2015-531430 (P2015-531430A)		アメリカ合衆国, ニュージャージー 07 003-3096, ブルームフィールド, ブロード ストリート 1515
(43) 公表日	平成27年11月2日 (2015.11.2)	(73) 特許権者	515097476
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/073132		アプライド リサーチ アソシエイツ, イン コーポレイテッド
(87) 国際公開番号	W02014/093098		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 ブー ルバード 4300, ノース イースト, スイート エー-220
(87) 国際公開日	平成26年6月19日 (2014.6.19)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成27年4月9日 (2015.4.9)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	13/711, 111		
(32) 優先日	平成24年12月11日 (2012.12.11)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トリアシルグリセリドを含有する油の炭化水素への変換

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

トリアシルグリセリド含有油を原油前駆体および/または留出炭化水素燃料に変換する方法であって、前記方法が

トリアシルグリセリド含有油を水および二原子水素と混合してトリアシルグリセリド含有油と水と二原子水素の混合物を形成する操作；

前記トリアシルグリセリド含有油と水と二原子水素の混合物を約250 ~ 約560 の範囲の温度かつ約75バール超の圧力で反応させて前記トリアシルグリセリドの少なくとも一部を変換し、水と、イソオレフィン、イソパラフィン、シクロオレフィン、シクロパラフィン、および芳香族のうちの1種類以上とを含む反応流出液を回収する操作；および

前記反応流出液を水素処理して水素処理された流出液を形成する操作を含み、

前記反応が不均一系触媒または可溶性金属触媒の添加なしで実施される、方法。

【請求項2】

トリアシルグリセリド含有油を水と混合してトリアシルグリセリド含有油と水の混合物を形成する操作と、前記トリアシルグリセリド含有油と水の混合物を二原子水素と混合して前記トリアシルグリセリド含有油と水と二原子水素の混合物を形成する操作を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

10

20

前記トリアシルグリセリド含有油と水と二原子水素の混合物の水とトリアシルグリセリドの質量比が約0.001：1～約1：1の範囲である、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記トリアシルグリセリド含有油と水と二原子水素の混合物の二原子水素とトリアシルグリセリドの質量比が約0.005：1～約0.5：1の範囲である、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

水素処理された前記流出液から二原子水素と水の少なくとも一方を分離する操作をさらに含む、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

分離された前記二原子水素と分離された前記水の少なくとも一方を前記反応させる操作ステップにリサイクルする操作をさらに含む、請求項5に記載の方法。

10

【請求項7】

前記水素処理ステップにおいて、再生不能な炭化水素供給原料を前記反応流出液と同時に処理する操作をさらに含む、請求項1に記載の方法。

【請求項8】

前記トリアシルグリセリド含有油が、カメリナ、カリナタ、ワタ、ヤトロファ、カラシ、モリンガ、ヤシ、ヒマ、トウモロコシ、亜麻仁、ピーナツ、ダイズ、ヒマワリ、桐、パパスヤシのうちの少なくとも1種類からの再生可能な油を含むか、カノラ、シアバター、トール油、獣脂、廃棄植物油、藻類の油、およびポンガミアのうちの少なくとも1種類からの少なくとも1種類のトリアシルグリセリド含有油を含む、請求項1に記載の方法。

20

【請求項9】

水素処理された前記流出液を分留し、ナフサ、ディーゼル、ジェットいずれかの範囲で沸騰する1種類以上の炭化水素留分を回収する操作をさらに含む、請求項1に記載の方法。

【請求項10】

請求項1に記載の方法であって、熱水分解反応装置の中で前記反応させる操作を実施し、前記方法が、水を前記熱水分解反応装置の中に注入して前記熱水分解反応装置の内部の温度または温度プロファイルを維持する操作をさらに含む方法。

【請求項11】

前記ジェット留分の全酸数が、1g当たりのKOHのmg数で表わして0.1未満である、請求項9に記載の方法。

30

【請求項12】

前記ジェット留分が、約5体積%未満のオレフィンと、約25体積%未満の芳香族を含む、請求項9に記載の方法。

【請求項13】

前記ジェット留分をブレンドせずにジェット燃料として直接使用できる；または前記ディーゼル留分をブレンドせずにディーゼル燃料として直接使用できる、請求項9に記載の方法。

【請求項14】

トリアシルグリセリド含有油を原油前駆体および/または留出炭化水素燃料に変換する方法であって、前記方法が

40

トリアシルグリセリド含有油を水と混合してトリアシルグリセリド含有油と水の混合物を形成する操作；

二原子水素を前記トリアシルグリセリド含有油と水の混合物と混合して混合された供給物を形成する操作；

前記混合された供給物を、熱水分解反応ゾーンにおいて、前記トリアシルグリセリドの少なくとも一部を熱水分解によって変換するのに十分な反応条件下で反応させて、イソオレフィン、イソパラフィン、シクロオレフィン、シクロパラフィン、および芳香族のうちの1種類以上を含む炭化水素化合物を生成させる操作；

前記熱水分解反応ゾーンから流出液を回収する操作；

前記熱水分解反応ゾーンからの流出液を途中で分離することなく触媒式水素処理ゾーン

50

に供給して熱水分解流出液を水素処理する操作；および
水素処理された流出液を回収する操作
を含み、

前記反応が不均一系触媒または可溶性金属触媒の添加なしで実施される、
方法。

【請求項 15】

前記熱水分解反応条件が、約250 ~ 約560 の範囲の温度を含む、請求項14に記載の方法。

【請求項 16】

前記反応条件が、水の臨界圧力よりも大きい圧力と、水の臨界温度よりも高い温度を含む、請求項14に記載の方法。

10

【請求項 17】

前記トリアシルグリセリド含有油と水の混合物の水とトリアシルグリセリドの質量比が約0.001：1～約1：1の範囲である、請求項14に記載の方法。

【請求項 18】

前記混合された供給物の二原子水素とトリアシルグリセリドの質量比が約0.005：1～約0.5：1の範囲である、請求項14に記載の方法。

【請求項 19】

水素処理された前記流出液から水と二原子水素を分離する操作をさらに含む、請求項14に記載の方法。

20

【請求項 20】

分離された前記二原子水素と分離された前記水の少なくとも一方を前記反応させる操作ステップにリサイクルする操作をさらに含む、請求項19に記載の方法。

【請求項 21】

前記トリアシルグリセリド含有油が、カメリナ、カリナタ、ヤトロファ、カランジャ、モリンガ、ヤシ、ヒマ、トウモロコシ、亜麻仁、ピーナツ、ダイズ、ヒマワリ、桐、パパスヤシ、獣脂、廃棄植物油、藻類の油、およびカノラのうちの少なくとも1種類からの再生可能な油を含む、請求項14に記載の方法。

【請求項 22】

水素処理された前記流出液を分留し、ナフサ、ディーゼル、ジェットいずれかの範囲で沸騰する1種類以上の炭化水素留分を回収する操作をさらに含む、請求項14に記載の方法。

30

【請求項 23】

前記熱水分解流出液が有機酸をさらに含み、前記触媒式水素処理ゾーンが、前記熱水分解流出液をさらに水素化脱酸素および/または脱カルボキシル化する、請求項14に記載の方法。

【請求項 24】

トリアシルグリセリド含有油を原油前駆体および/または留出炭化水素燃料に変換するためのシステムであって、

トリアシルグリセリド含有油供給物を水および二原子水素と混合して油と水と二原子水素の供給混合物を形成するための少なくとも1つの混合装置と；

40

前記供給混合物を不均一系触媒の添加なしで250 ~ 約560 の範囲の温度かつ約75バール超の圧力で反応させて反応流出液を生成させるための熱水分解反応装置と；

前記反応流出液を水素処理するための水素処理装置と；

水素処理された前記流出液に含まれる炭化水素から水と二原子水素を分離するための分離装置とを備えるシステム。

【請求項 25】

二原子水素を混合するための前記混合装置に圧縮された二原子水素をリサイクルする1つ以上の流路をさらに備える、請求項24に記載のシステム。

【請求項 26】

50

水素処理された前記流出液に含まれる炭化水素を分留し、ナフサ、ジェット、ディーゼルいずれかの範囲で沸騰する1種類以上の炭化水素留分を形成するための分留装置をさらに備える、請求項24に記載のシステム。

【請求項27】

前記水素処理装置が少なくとも2つの触媒床を備えていて、
第1の触媒床は、水素化活性を有する触媒を含み；
第2の触媒床は、水素化分解活性を有する触媒を含む、請求項24に記載のシステム。

【請求項28】

前記水素処理装置の入口の近傍にある前記触媒床が、
脱カルボキシル化；
不飽和遊離脂肪酸の水素化脱酸素によるC5～C24パラフィンの生成；
前記遊離脂肪酸のアルキル骨格中のモノ-オレフィン、ジ-オレフィン、およびトリ-オレフィンの飽和；
痕跡量の有機窒素化合物の水素化脱窒素；および
炭化水素性供給物とともに流入する水に対する触媒耐性
のうちの少なくとも1つにとって有用な触媒を含む、請求項27に記載のシステム。

10

【請求項29】

水素化分解活性を有する前記触媒が、酸度が低いゼオライトに担持された1種類以上の貴金属から構成され、前記ゼオライトの酸度は各触媒粒子全体に広く分布している、請求項28に記載のシステム。

20

【請求項30】

前記水素処理装置の中で再生不能な炭化水素供給原料を前記反応流出液と同時に処理するための1つ以上の流路をさらに備える、請求項24に記載のシステム。

【請求項31】

前記熱水分解反応装置が、約400～約560の範囲の温度にある前記熱水分解反応装置の出口の近傍において前記熱水分解反応装置流出液をある温度に維持する構成にされた炉の中に1つ以上のチューブ状通路を備える、請求項24に記載のシステム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

ここに開示する実施態様は、全体として、トリアシルグリセリドを含む植物脂肪含有油または動物脂肪含有油から留出燃料などの有用な炭化水素を生成させることに関する。

30

【背景技術】

【0002】

作物、動物の脂肪、植物由来の廃棄油、動物由来の廃棄油などに由来するトリアシルグリセリド含有油の熱水分解には、多くのタイプの化学反応が関与する。一例として、いくつかの従来法は、触媒を用いてトリアシルグリセリド含有油を水素処理することで、トリアシルグリセリド含有油に含まれる不飽和脂肪族鎖を直鎖パラフィンに変換すると同時に、酸基とグリセリル基の脱酸素/脱カルボキシル化により水、二酸化炭素、およびプロパンを形成している。その後、2つの下流プロセスが必要とされる。それは、(a) n-パラフィンの骨格を異性体化してイソパラフィンにし、仕様グレードのディーゼル燃料を生成させるプロセスと、(b) ディーゼル範囲のn-パラフィンとイソパラフィンを水素化分解して炭化水素にし、仕様グレードのジェット燃料を生成させるプロセスである。

40

【0003】

例えばアメリカ合衆国特許第7,691,159号には、超臨界水条件において圧縮された熱水の存在下でトリアシルグリセリドをより小さな有機酸に変換する熱水分解法が開示されている。この方法を実施している間にトリアシルグリセリドの骨格の再配置反応が起こる。

【発明の概要】

【0004】

1つの特徴では、ここに開示した実施態様は、トリアシルグリセリド含有油を原油前駆

50

体および/または留出炭化水素燃料に変換する1つの方法に関する。この方法は、トリアシルグリセリド含有油と水と水素の混合物を約250 ~ 約560 の範囲の温度かつ約75バール超の圧力で反応させてトリアシルグリセリドの少なくとも一部を変換し、水と、イソオレフィン、イソパラフィン、シクロオレフィン、シクロパラフィン、および芳香族のうちの1種類以上とを含む反応流出液を回収する操作；およびその反応流出液を水素処理して水素処理された流出液を形成する操作を含むことができる。

【0005】

別の1つの特徴では、ここに開示した実施態様は、トリアシルグリセリド含有油を原油前駆体および/または留出炭化水素燃料に変換する1つの方法に関する。この方法は、トリアシルグリセリド含有油を水と混合してトリアシルグリセリド含有油と水の混合物（以下「トリアシルグリセリドと水の混合物」とも言う）を形成する操作；水素をトリアシルグリセリドと水のその混合物と混合して混合された供給物を形成する操作；その混合された供給物を、熱水分解反応ゾーンにおいて、トリアシルグリセリドの少なくとも一部を熱水分解によって変換するのに十分な反応条件下で反応させて、イソオレフィン、イソパラフィン、シクロオレフィン、シクロパラフィン、および芳香族のうちの1種類以上を含む炭化水素化合物を生成させる操作；その熱水分解反応ゾーンから流出液を回収する操作；その熱水分解反応ゾーンからの流出液を途中で分離することなく触媒式水素処理ゾーンに供給して熱水分解流出液を水素処理する操作；および水素処理された流出液を回収する操作を含むことができる。

【0006】

別の1つの特徴では、ここに開示した実施態様は、トリアシルグリセリド含有油を原油前駆体および/または留出炭化水素燃料に変換する1つのシステムに関する。このシステムは、トリアシルグリセリド含有油供給物を水と混合して油と水の混合物を形成するための混合装置と；油と水のその混合物を水素と混合して供給混合物を形成する混合装置と；その供給混合物を250 ~ 約560 の範囲の温度かつ約75バール超の圧力で反応させて反応流出液を生成させるための熱水分解反応装置と；その反応流出液を水素処理するための水素処理装置と；水素処理されたその流出液に含まれる炭化水素から水と水素を分離するための分離装置とを備えることができる。

【0007】

他の特徴と利点は、以下の説明と添付の請求項に現われるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】この明細書の実施態様による1つの方法を簡略化した流れ図である。

【図2】この明細書の実施態様による1つの方法を簡略化した流れ図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

1つの特徴では、ここに開示した実施態様は、全体として、トリアシルグリセリド含有油（例えば再生可能な供給原料）から有用な炭化水素（例えばパラフィン）を生成させることに関する。別の1つの特徴では、ここに開示した実施態様は、トリアシルグリセリド含有油を原油前駆体および/または留出炭化水素燃料に変換する方法とシステムに関する。

【0010】

トリアシルグリセリド含有油を含む再生可能な供給原料でここに開示した実施態様において有用なものには、脂肪酸、飽和トリアシルグリセリド、および1つ以上のオレフィン結合を有するトリアシルグリセリドが含まれている可能性がある。トリアシルグリセリド含有油は、例えば、カメリナ、カリナタ、レスクエレラ、フィサリア、ヤトロファ、カランジャ、モリンガ、ヤシ、ヒマ、ワタ、トウモロコシ、亜麻仁、ピーナツ、ダイズ、ヒマワリ、桐、ババサヤシ、およびカノラのうち少なくとも1種類からの油を含むか、シアバター、トール油、獣脂、廃棄植物油、藻類の油、およびポンガミアのうち少なくとも1種類からの少なくとも1種類のトリアシルグリセリド含有油を含んでいる可能性がある。

【0011】

トリアシルグリセリド含有油と、水と、二原子水素 H_2 として供給される水素との混合物は、約250 ~ 約560 の範囲の温度かつ約75バール超の圧力で反応させてトリアシルグリセリドの少なくとも一部を変換し、1種類の炭化水素にするか、イソオレフィン、イソパラフィン、シクロオレフィン、シクロパラフィン、および芳香族のうち1種類以上を含む炭化水素の混合物にすることができる。いくつかの実施態様では、反応条件は、温度が水の超臨界温度よりも高く、圧力が水の超臨界圧力よりも高いというものである。その後、得られた反応流出液をさらに処理し、分離し、炭化水素生成物を回収することができる。

【0012】

トリアシルグリセリドと水と水素の混合物を形成するには、トリアシルグリセリド含有油を水および二原子水素と任意の順番で混合してもよいし、トリアシルグリセリド含有油を水と二原子水素の混合物と混合してもよい。

【0013】

超臨界水の熱水分解反応条件においてプロトン性水素をその場で生成させることができる。例えばアメリカ合衆国特許第7,691,159号では、ダイズ油1モルにつき1.5モルの H_2 を水から取り出し、得られた炭化水素に添加することが仮定されている。このことを、同等な二原子水素を単位として表してはいるものの、その場で得られるプロトン性水素原子は素早く反応し、トリアシルグリセリドに由来するカルボキシレート分子に組み込まれると考えられる。ここに開示した実施態様で用いる二原子水素供給物が、熱水分解反応装置の中で水またはそれ以外の諸成分からその場で生成させることのできるあらゆる単原子水素に加わることで、追加の運転経費がかかるものの、熱水分解反応装置の中での反応性を大きくするとともに、得られる生成物のH/C比を大きくするという利点を提供することができる。外部から供給される二原子水素は、プロセスの性能を制御する独立な手段も提供する。この制御は、その場で単原子水素を生成させるだけでは実現できない。なぜならこの制御は、熱水分解反応条件と、トリアシルグリセリド含有供給原料の組成に依存しているからである。結局、二原子水素を超臨界水および再生可能な油供給物とともに触媒式熱水分解反応装置に外部から供給することで、その場での単原子水素生成だけの場合と比べて異なる方法、異なる反応メカニズム、およびよりよい性能が提供される。

【0014】

触媒式熱水分解反応装置に外部から二原子水素を同時に供給することの別の利点は、触媒式熱水分解反応の間に形成されるあらゆる遊離ラジカルを安定化させることにより、そうしない場合にこれら遊離ラジカルが凝縮する結果として形成される可能性のあるオリゴマー材料および/またはポリマー材料(コークスまたはコークス前駆体またはコークス堆積物と呼ばれることがしばしばある)の形成が回避されるという水素キャッピング効果である。したがって二原子水素を外部から同時に供給すると、二原子水素ガスを同時に供給しない方法と比べて流れ作業の操作性が改善される。

【0015】

いくつかの実施態様では、トリアシルグリセリド含有油と水と二原子水素の混合物(以下「トリアシルグリセリドと水と二原子水素の混合物」とも言う)を形成するため、トリアシルグリセリド含有油を最初に水と混合してトリアシルグリセリドと水の混合物を形成する。次に、得られたトリアシルグリセリドと水の混合物を二原子水素と混合し、トリアシルグリセリドと水と二原子水素の混合物を形成する。

【0016】

トリアシルグリセリドと水と二原子水素の混合物は、水とトリアシルグリセリドの質量比を、いくつかの実施態様では約0.001:1~約1:1の範囲にすること、別の実施態様では約0.01:1~約1:1の範囲にすること、さらに別の実施態様では約0.1:1~約1:1の範囲にすることができる。

【0017】

トリアシルグリセリドと水と二原子水素の混合物は、二原子水素とトリアシルグリセリ

10

20

30

40

50

ドの質量比を、いくつかの実施態様では約0.001：1～約1：1の範囲にすること、別の実施態様では約0.005：1～約0.5：1または1：1の範囲にすること、別の実施態様では約0.01：1～約0.5：1の範囲にすること、さらに別の実施態様では約0.1：1～約0.5：1の範囲にすることができる。いくつかの実施態様では、二原子水素とトリアシルグリセリドの質量比は、約0.1：1～約0.2：1の範囲にすることができる。いくつかの実施態様では、供給する全二原子水素の割合は、熱水分解においてと、密にカップルした下流プロセスのあらゆるステップ（例えば水素処理）において必要な水素の一部または全部が供給されるのに十分であるようにすることができる。

【0018】

次に、反応流出液を、水、未反応の二原子水素、または他の軽いガス副生成物を途中で分離することなく、直接に触媒を用いて水素処理し、追加の留出範囲炭化水素を形成する、および/または反応流出液に含まれる前駆体を留出範囲炭化水素に変換することができる。均一系触媒を用いた熱水分解により、原油が生成する。この原油は、不均一系触媒を用いた水素処理により、インフラストラクチャーに適合した有用な留出燃料に変換する必要がある。触媒を用いた水素処理法は、ヘテロ原子の除去と二重結合飽和反応の両方に対する活性を有する担持触媒を用いて高圧（例えば500から2000 psigまたはそれを超える）で実施することができる。化学量論的条件を超える二原子水素ガスの過剰な流れも必要とされ、触媒を用いた熱水分解に由来する原油の供給原料の場合には、1バレルにつき1000～2000 scfの範囲にすることができる。後者の値は、再生可能な供給原料のタイプと、触媒を用いた熱水分解反応の条件に依存する。過剰な二原子水素ガスが必要なのは、a) 望む水素処理反応を大きな変換率で実行するためと；b) 管理できない発熱を制御するための熱シンクを提供するためである（熱シンクがないと、水素処理反応の大きな熱から管理できない発熱が生じる可能性がある）。断熱温度上昇、すなわち水素処理触媒床を横断して生成物流出液流に入る反応物質流からの温度上昇は、消費される1000標準立方フィートの水素につき約180～200 °Fの大きさに達する可能性がある。二原子水素を熱水分解反応装置に外部から同時に供給することの1つの利点は、触媒式熱水分解反応装置からの流出ガス流に含まれる二原子水素が、下流の触媒式水素処理反応装置に必要な二原子水素ガスの供給量の一部またはすべてを提供できることと、上述のように触媒式熱水分解反応装置そのものの中での反応を促進させうることである。

【0019】

いくつかの実施態様では、上記のトリアシルグリセリド含有油は、熱水分解の後、水素処理ゾーンにおいて、他の炭化水素供給原料（例えば常圧軽油（AGO）、減圧軽油（VGO））や、石油、シェール油、タール・サンド、石炭由来の油、有機廃棄油などに由来する他の供給物と同時に処理することができる。

【0020】

水素処理の後、水素処理した流出液を処理してその流出液から水、未反応の二原子水素、および軽いガスを分離し、炭化水素を分留して1種類以上の炭化水素留分（例えばナフサ、ディーゼル、またはジェットの範囲に沸点がある留分）を得ることができる。次に、上述のように水と二原子水素をリサイクルしてトリアシルグリセリド含有油と混合することができる。

【0021】

炭化水素を生成させるためのトリアシルグリセリドの主な反応として、水を触媒とした1種類以上の熱水分解反応が可能であり、約250～約560の範囲、いくつかの実施態様では約350～約550の範囲、別の実施態様では約425～約525の範囲の反応温度で実施することができる。反応条件には、75バール超、いくつかの実施態様では150バール超、別の実施態様では200バール超、いくつかの実施態様では約75バール～約300バール、別の実施態様では約150バール～約250バールの圧力も含めることができる。温度および/または圧力の条件は、水の臨界温度よりも高い温度、および/または臨界圧力よりも大きい圧力になるよう選択することができる。すべての実施態様において、熱水分解反応は、触媒（例えば無機不均一系触媒または可溶性金属触媒）を添加せずに実施することができる

10

20

30

40

50

【0022】

ここで図1を参照すると、この明細書の実施態様に従ってトリアシルグリセリド含有油を原油前駆体および/または留出炭化水素燃料に変換する1つの方法を簡略化した流れ図が示されている。トリアシルグリセリド含有油は流線2を通じてこのシステムに供給することができ、必要に応じてフィルタ4で濾過された後に供給物タンク6に保管される。その後、トリアシルグリセリド含有油はポンプ8によって送られ、流線10を通じて供給される水と混合することができる。トリアシルグリセリド含有油と水の混合は、混合装置（例えば混合ティール、攪拌容器、イン-ライン・ミキサー、または当業者に知られている他の混合装置）の中で実施することができる。

10

【0023】

次に、トリアシルグリセリドと水の混合物12は、流線14を通じて供給される二原子水素と組み合わせられて、トリアシルグリセリドと水と二原子水素の混合物16を形成することができる。次に、混合物16は熱水分解反応装置18に供給されて、トリアシルグリセリドの少なくとも一部を留出炭化水素またはその前駆体に変換するのに十分な時間にわたって反応条件に維持されることができる。反応条件として、約250 ~ 約525 の範囲の温度かつ少なくとも75バールの圧力を挙げることができる。トリアシルグリセリドを変換するために反応装置18の中に滞留させる必要のある時間は、反応条件と、使用する具体的なトリアシルグリセリド含有油によって異なる可能性がある。いくつかの実施態様では、反応装置18の中での滞留時間として、約3~約6分間の範囲が可能である。供給物の温度を反応条件まで上昇させるため、特に、供給物-流出液交換器20と、トリアシルグリセリドと水の混合物12を加熱するための間接的熱交換器22と、トリアシルグリセリドと水と二原子水素の混合物16を加熱するための間接的熱交換器24のうち1つ以上を通じて熱を供給物に供給することができる。熱水分解反応には、いくつかの発熱反応も含むことができる。それらの発熱反応によって追加の熱を供給することで、必要な反応温度条件を維持することと、外部からの熱入力必要性を減らすことができる。いくつかの実施態様では、1つ以上の水供給ライン26を設けることにより、熱水分解反応装置18の中の発熱と温度または温度プロファイルを制御することができる。

20

【0024】

熱水分解反応装置18の中でトリアシルグリセリドを反応させた後、反応流出液28は、供給物-流出液交換器20の中で供給物をあらかじめ加熱するのに用いることと、さらに処理して留出炭化水素を回収することができる。例えば、熱水分解流出液28はその後、その熱水分解流出液から水を分離せずに水素処理システム29に供給してさらに処理することができる。水素処理システム29は、熱水分解流出液の少なくとも一部を留出炭化水素に変換するため、水素変換触媒を含む1つ以上の反応装置（水素処理装置）（図示せず）を備えることができる。必要な場合には、流線27を通じて追加の二原子水素を水素処理システム29に添加できる。さらに、上に指摘したように、追加の炭化水素供給原料を熱水分解流出液28と同時に処理し、流線25を通じて水素処理システム29に供給することができる。再生不能な炭化水素供給原料には、例えば、石油留分；シェール油留分；タール・サンド由来の留分；石炭ガス化副生成油；石炭熱分解油などのうちの1種類以上が含まれている可能性がある。必要な場合には、流線31を通じていくらかのイオウ含有化合物（例えば適切な炭化水素溶媒に溶かした二硫化ジメチル）を水素処理システム29に供給し、触媒を最も活性な状態に維持することができる。

30

40

【0025】

熱水分解反応装置と水素処理システムは“密にカップルさせること”ができ、熱水分解反応ステップからの流出液は相分離することなく（水、油、および二原子水素が分離されない）水素処理システム29に送られる。いくつかの実施態様では、熱水分解反応ステップからの流出液は、自生圧のもとで、すなわち通常の流れによって配管と供給物-流出液熱交換器において誘導される圧力低下によって起こり得る以外は熱水分解と水素処理の間にいかなる圧力低下もなしに、水素処理システム29に送ることができる。いくつかの実施態

50

様では、熱水分解反応ステップからの流出液は、水素処理システムのより低い圧力レベルまで圧力を低下させて水素処理システムに送ることができる。それに加え、熱水分解反応装置に二原子水素が供給されるという理由で、水素処理には追加の二原子水素がほとんど必要ないか、まったく必要ないため、水素の圧縮または再圧縮の必要性が最少になるか不要になる。適した反応条件（圧力と、二原子水素とトリアシルグリセリドの比）と空間速度が理由で、二原子水素は反応システム全体を通過することができる。そのためシステムの性能が向上する（コーキングの割合の抑制、およびより大きな熱効率、およびより少ないコスト）。

【 0 0 2 6 】

次に、水素処理流出液34を流出液処理システム30に供給して反応生成物の分離と回収を行なうことができる。流出液処理システム30は、例えば、炭化水素から水32と二原子水素36を分離することができる。得られた炭化水素を分留し、2種類以上の留分にすることもできる。それらの留分には、図示したように、ナフサ38、ディーゼル41、またはジェット40の範囲で沸騰する留出炭化水素と、減圧軽油（VGO）42が含まれている可能性がある。 オフガス44もいくらか生成する可能性がある。

【 0 0 2 7 】

上に指摘したように、熱水分解反応ステップからの流出液を密にカップルさせ、自生圧のもとで、すなわち通常の流れによって配管と供給物-流出液熱交換器において誘導される圧力低下によって起こり得る以外は熱水分解と水素処理の間にいかなる圧力低下もなしに、水素処理システム29に送ることができる。そのような実施態様では、水素処理システム29と分離システム30の間に圧力低下弁35を設けることにより、1つ以上の圧力低下ステップで自生圧（例えば水の超臨界圧以上の圧力）から水の超臨界圧よりも低い圧力（例えば大気圧）まで圧力を低下させることができる。この圧力低下システムは、軽いガス（二原子水素を含む）、水、および炭化水素の最初の相分離を提供することもできる。

【 0 0 2 8 】

水留分32の一部を必要に応じて流線33からパーズすることで、有機酸またはそれ以外の反応副生成物が蓄積するのを回避できる。次に、上に説明したように、水留分32と二原子水素留分36をリサイクルし、必要に応じてそれぞれ補給水46および補給二原子水素48と組み合わせることにより、トリアシルグリセリド含有油との混合物にすることができる。圧縮機52を用いてリサイクルされた二原子水素を加圧することができる。いくつかの実施態様では、重い炭化水素リサイクル留分43も回収して熱水分解反応システム18に、または水素処理システム29に、またはその両者にリサイクルすることができる。

【 0 0 2 9 】

ここで図2を参照すると、この明細書の実施態様に従ってトリアシルグリセリド含有油を原油前駆体および/または留出炭化水素燃料に変換する1つの方法を簡略化した流れ図が示されている。なお図1と同様の参照番号は同様の部分を表わす。この実施態様では、水素処理システム29は、熱水分解流出液28に含まれる原油前駆体および/または留出炭化水素燃料をさらに変換するための水素処理装置82を備えることができる。二原子水素と水を含む熱水分解流出液28、62を水素処理装置82に供給して適切な触媒と接触させ、望む最終生成物（例えばジェット、ナフサ、およびディーゼルの沸点範囲の炭化水素）を生成させることができる。必要な場合には、流線86を通じて追加の二原子水素を熱水分解流出液に添加した後水素処理を行なうことができる。

【 0 0 3 0 】

水素処理の後、水素処理された流出液84を流出液処理システム30に供給することができる。図2に示してあるように、流出液処理システム30は、冷却された流出液62に含まれるガス成分を液体成分から分離するためのドラム60を備えることができる。二原子水素とおそらくはいくらかの軽い反応副生成物を含むガス成分は、ドラム60から流線64を通じて回収することができる。液体成分はドラム60の底部に沈殿して二相系を形成する可能性がある。水は流線32を通じて回収し、炭化水素は流線68を通じて回収することができる。その後、ドラム60から回収された水留分32は、上に記載したようにしてパーズすることおよ

10

20

30

40

50

び/または回収することができる。

【0031】

ドラム 60での分離の後、流線64の中のガス生成物をガス分離装置70によって分離し、上述のようにリサイクルされる二原子水素留分36とオフガス留分44aにすることができる。次に、液体炭化水素生成物を分留装置80に供給して炭化水素を1種類以上の沸騰範囲留分（例えばナフサ38、ジェット40、ディーゼル41、および減圧軽油（VGO）42）に分離することができる。分留装置80での分離によって追加のオフガス留分44bと水留分32bも生成する可能性がある。

【0032】

追加の留出範囲燃料（例えば熱水分解反応装置18で生成するC20+炭化水素）を生成させるため、VGO留分42のいくらかを例えば流線43を通じてリサイクルして熱水分解反応装置18に戻し、さらに処理することができる。

10

【0033】

図1と図2の実施態様に関して説明したように、水素処理の前に熱水分解流出液が相分離することはない。熱水分解ステップと、熱水分解流出液全体の供給は、密にカップルしたシステムの中で実行され、そのシステムでは途中での分離はなされない。当業者は、担持触媒中の活性な金属は可溶化または加熱分解されるという予想のもとに、このように密にカップルしたシステムは技術的に実現できないと考える可能性がある。しかし、パイロット・プラントでの数百時間を超える運転において、高濃度の水と高濃度の有機酸（すなわち典型的な石油供給原料で通常遭遇するよりもはるかに高レベルの酸素化物質）の存在下でさえ、触媒活性を維持できることが見いだされた。したがって、水、炭化水素、遊離脂肪酸、アルコール、および未変換のトリアシルグリセリドを水素処理ゾーンに直接注入すると、望む留出燃料を生成させるのに必要な操作および処理ステップをユニット内で有意に減らすことができる。

20

【0034】

水素処理装置82において有用な触媒として、炭化水素供給原料の水素処理または水素化分解に使用できる触媒を挙げることができる。いくつかの実施態様では、水素処理触媒は、水素処理装置への供給物に含まれる酸素結合の水素化脱酸素および/または脱カルボキシル化をうまく実現して流出液28中の有機酸の濃度を低下させること、またはゼロにすることができる。いくつかの実施態様では、有機酸の99%超、99.9%超、または99.99%超を水素処理触媒で変換することができる。

30

【0035】

有用な可能性がある水素処理触媒として、水素化活性の触媒となることが知られている元素から選択した触媒が挙げられる。8族~10族の元素および/または6族の元素から選択した少なくとも1種類の金属成分が一般に選択される。6族の元素には、クロム、モリブデン、およびタングステンが含まれてよい。8族~10族の元素には、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、および白金が含まれてよい。触媒に含まれる水素化成分の量は、全触媒の重量100部当たりの金属酸化物として計算すると、8族~10族の金属成分では約0.5重量%~約10重量%の範囲、6族の金属成分では約5重量%~約25重量%の範囲が適切である。なお重量%は、硫化前の触媒の重量に基づく。触媒中の水素化成分は、酸化物および/または硫化物の形態で存在することができる。少なくとも6族の金属成分と8族の金属成分の組み合わせが（混合された）酸化物として存在している場合には、それを硫化処理した後に水素化分解での使用に適した状態になる。いくつかの実施態様では、触媒は、ニッケルとコバルトのうちの1種類以上の成分、およびモリブデンとタングステンのうちの1種類以上の成分、または白金とパラジウムのうちの1種類以上の成分を含んでいる。ニッケルとモリブデン、および/またはニッケルとタングステン、および/または白金、および/またはパラジウムを含む触媒が有用である。

40

【0036】

いくつかの実施態様では、水素処理装置82は、2つ以上の触媒床または触媒層を備える

50

ことができ、第1の層として水素化分解触媒、第2の層として水素処理触媒が含まれる。

【0037】

いくつかの実施態様では、層状触媒系は、あらゆる減圧軽油（VGO）範囲の熱水分解生成物の水素化分解、またはディーゼル範囲の炭化水素またはより軽い炭化水素への添加供給物の水素化分解に適した水素化分解触媒の床を含む下方触媒層を含むことができる。使用する水素化分解触媒として、熱水分解反応装置の中で形成されるアルキル芳香族の脱芳香化を最少にするか減らすように選択することもできる。この明細書の実施態様で使用できるVGO水素化分解触媒として、酸度の低いゼオライトに担持された1種類以上の貴金属が挙げられる。なおゼオライトの酸度は、各触媒粒子全体に広く分布している。例えばアメリカ合衆国特許第4,990,243号、第5,069,890号、第5,071,805号、第5,073,530号、第5,141,909号、第5,277,793号、第5,366,615号、第5,439,860号、第5,593,570号、第6,860,986号、第6,902,664号、および第6,872,685号に記載されている1種類以上の触媒をこの明細書の実施態様で使用することができる。なおそれぞれの特許の内容は、この明細書に記載した水素化分解触媒に関し、参照によりこの明細書に組み込まれている。いくつかの実施態様では、VGO水素化分解を含めることで重い炭化水素の水素化分解をなくすことができるため、最終的な炭化水素生成物だけが、ディーゼル範囲の炭化水素とより軽い炭化水素を含んでいる。

10

【0038】

当業者であれば、さまざまな触媒層は、その層にとって最適なレベルの金属と脱酸素を実現するには、単一の触媒だけで構成することはできず、異なる触媒の混合物で構成される可能性があることがわかるであろう。ゾーンの下部ではオレフィン結合水素化がいくらか起こるであろうが、酸素、窒素、およびイオウの除去が主に上方の層で起こる可能性がある。明らかに、追加の金属除去も起こるであろう。各層のために選択される具体的な触媒または触媒混合物、ゾーン内の層の数、各層の床における比例体積、および選択する具体的な水素処理条件は、ユニットによって処理される供給原料、回収する望みの生成物、市場条件（例えば触媒のコスト）に依存するであろう。これらパラメータはすべて、石油処理産業に従事する当業者の能力範囲であるため、ここでこれ以上説明する必要はなからう。

20

【0039】

上記のシステムは単一の熱水分解反応装置18と単一の水素処理装置82の場合に説明したが、反応ゾーンには、直列または並列に配置した2つ以上の反応装置を設けることができる。同様に、バックアップ用の圧縮機、フィルタ、ポンプなども使用できる。さらに、圧縮機は、一段圧縮機または多段圧縮機が可能である。その圧縮機は、いくつかの実施態様では、プラントの構成に応じ、一連の段において単一のガス流を圧縮するのに使用すること、または別々のガス流を圧縮するのに使用することができる。

30

【0040】

図2に関して上に説明したように、分留装置80を用いてさまざまな炭化水素留分を回収することができる。水素処理装置82が水素化分解触媒からなる床または層を含んでいる場合、重い炭化水素の生成を減らすことまたはなくすことができる。重い炭化水素がないそのような実施態様では、分留装置80を用いてディーゼル留分をカラムから底部成分として回収することができ、重い炭化水素（例えばVGO）のリサイクルは不要である可能性がある。VGOが生成する場合には、上述のようにそれをリサイクルすること、または低イオウ燃料油生成物として回収することができる。

40

【0041】

上に説明したように、ここに開示した方法は、トリアシルグリセリド含有油を原油前駆体および/または留出炭化水素燃料に変換するためのシステムまたは装置で実施することができる。そのシステムは、トリアシルグリセリド含有油供給物を水および二原子水素と混合するための1つ以上の混合装置を備えることができる。このシステムは、例えば、トリアシルグリセリド含有油供給物を水と混合して油と水の混合物を形成するための第1の混合装置と、油と水のその混合物を二原子水素と混合して供給混合物を形成する第2の混

50

合装置を備えることができる。

【0042】

次に、得られた混合物を流路によって熱水分解反応装置に供給し、250 ~ 約560 の範囲の温度かつ約75バール超の圧力でその供給混合物を反応させ、反応流出液を生成させることができる。熱水分解反応装置は、例えば、反応条件（例えば約400 ~ 約560 の範囲の温度、または水の臨界温度よりも高い温度かつ水の臨界圧力よりも大きい圧力）にある熱水分解反応装置の出口の近傍で熱水分解反応装置の流出液をある温度に維持する構成にされた炉の中に1つ以上のチューブ状通路を備えることができる。炉として、例えば、電熱炉、または燃料ガス（例えば天然ガス、合成ガス、または軽い炭化水素ガス（その中には熱水分解反応装置で生成されてその熱水分解反応装置から回収されるガスが含まれる））で加熱される炉が可能である。反応条件は、1つ以上のポンプ、圧縮機、および熱交換器を用いて実現できる。別の実施態様では、熱水分解反応装置として断熱反応装置が可能である。次に、分離装置を用い、反応流出液に含まれる炭化水素から水と水素を分離することができる。

10

【0043】

このシステムは、分離装置から回収した二原子水素を圧縮するための圧縮機と、圧縮された二原子水素および/または回収された水を、二原子水素を混合するための混合装置または水を混合するための混合装置にリサイクルする1つ以上の流路も備えることができる。このシステムは、熱水分解反応流出液の少なくとも一部を水素処理するための水素処理装置も備える。

20

【0044】

このシステムは、水素処理装置流出液に含まれる炭化水素を分留して、ナフサ、ジェット、またはディーゼルいずれかの範囲で沸騰する1種類以上の炭化水素留分を形成するための分留装置も備えることができる。

【0045】

このシステムは、熱水分解反応装置の中の反応温度と発熱を制御するため、水を熱水分解反応装置の中に注入するための1つ以上の流路を備えることができる。

【0046】

上に説明したように、ここに開示した実施態様は、再生可能な供給原料をインフラストラクチャーに適合した留出燃料に変換する方法を提供する。例えばいくつかの実施態様では、回収されたジェット留分は、全酸数が、いくつかの実施態様では、1g当たりのKOHのmg数で表わして0.1未満であり；別の実施態様では、1g当たりのKOHのmg数で表わして0.015未満であり；別の実施態様では、1g当たりのKOHのmg数で表わして0.010未満であってよい。ジェット留分は、いくつかの実施態様では、オレフィン含有量が約5体積%未満であり、芳香族の含有量が約25体積%未満であってよい。特にこれらの特性により、この明細書の実施態様で生成されるジェット留分および/またはディーゼル留分をブレンドせずに燃料として直接用いることが可能になる。いくつかの実施態様では、水素処理反応ゾーンから回収された炭化水素液体生成物の全体を用い、軍事、ASTM、EN、ISOや、それと同等な燃料仕様に合致した留出燃料を生成させることができる。

30

【0047】

この方法は、経済的に実現可能なやり方で商業規模にて実施することができる。この明細書の実施態様では、触媒の汚損に関連した運転の問題に妨げられることなく、トリアシルグリセリド含有油を変換する熱効率を経済的に魅力的なやり方で最大にすることができる。熱水分解プロセスの間に水（例えば約5%の供給水）が加水分解反応で消費される可能性がある。水素処理装置では、生成したグリセリン副生成物の多くをさらに水素化してプロパンに変換することができる。二原子水素は水素処理ステップの間に消費されるため、生成物の比重の平均値を例えば約0.91から約0.81に低下させることができる。脱カルボキシル化反応によってCOxが形成され、その炭素損失によって液体生成物の質量収率が低下し、それと同等な体積収率がより低くなる可能性がある。実際の粗収率は、熱水分解法をどのようにして実施するかに応じて約75% ~ 約90%の範囲（例えば約80% ~ 84%の範囲

40

50

)になるう。

【0048】

ナフサ燃料、ジェット燃料、およびディーゼル燃料は、ここに開示した方法で生成させることができる。沸点がより高い軽油材料も生成させることができ、この軽油材料は、C17~C24の沸点範囲にあつて高品質で水素含有量が多いパラフィンを含んでいる可能性がある。これらのより重い炭化水素を熱水分解反応装置にリサイクルしてさらに処理し、ナフサ、ジェット、およびディーゼルの範囲の生成物を生成させることができる。燃料ガス(オフガス)も生成させることができる。それは、いくつかの実施態様では、プロセスの加熱に用いたり、水素の生成に用いたり、個別の生成物(LPG、エチレン、プロピレン、n-ブタン、イソ-ブタンなど)として回収したりすることができる。

10

【0049】

ここに開示した実施態様によって生成した燃料は、シクロパラフィンと芳香族を含む可能性；および/または大きな密度を示す可能性；および/または大きなエネルギー密度を示す可能性；および/または優れた低温特性(凝固点、曇り点、流動点、および粘度)を示す可能性；および/または自然な潤滑性を示す可能性；および/または広い範囲の炭化水素のタイプと石油に近い分子量を示す可能性；および/または優れた熱安定性を持つ可能性がある。したがってこれらの燃料は、対応する石油の真の“気軽に使える”類似体であることができ、現在の石油の仕様に合わせるためにブレンドする必要はない。

【0050】

熱水分解反応と水素処理をカップリングさせることが独自であり、その結果としてプロセス上の利点と経済的利点が多く生じる可能性がある。利点として、例えば、熱水分解生成物の冷却と、ガス成分、油成分、および水成分の分離が不要であること；および/または酸性水の生成と処理が不要であること；および/または水素処理装置供給物のための追加の液体ポンピングと、ガス圧縮と、熱交換操作が不要であること；および/または熱損失が減少すること；および/または電力消費が減少することを挙げることができる。

20

【実施例】

【0051】

二原子水素を外部から同時に供給することの効果調べるため、触媒を用いた熱水分解(CH)反応を2回実施した。反応は、同じ反応系の中で、以下の条件下でほぼ同じ動作圧力と動作温度にて実施した。

30

【0052】

【表1】

試行	H ₂ /カリナタ油の供給比(標準リットル/油のg数)	1回ごとのTAG変換率(重量%)	1回ごとの芳香族の収率(重量%)	CH反応装置の圧力(psig)	CH反応装置の温度(°C)
1回目	0	68.4	32.6	3250	468
2回目	0.26	79.7	37.6	3250	470

40

【0053】

供給するカリナタ油1gにつき丁度0.26リットルの二原子水素を同時に供給することにより、トリアシルグリセリド(TAG)供給物に関するTAG変換率は11%超増大した。これは、変換性能が相対的に16%超増加したことと同等である。また、TAG供給物に関して全芳香族収率は約5%増加した。これは、芳香族の生成性能が相対的に15%超増加したことと同等である。芳香族、特にジェット燃料留分に含まれる芳香族は、典型的には、石油由来の燃料の中に存在し、ジェット留分中に最大で25液体体積%まで存在している。したがって二原子水素を外部から同時に供給することの別の利点は、特にジェット燃料留分に含まれる芳香族の生成率が增大することである。表に示した全芳香族の収率は、熱水分解した原油全体に対する%として表わしてあり、これらの値は、同等なジェット燃料の組成で補

50

正しても、ジェット燃料留分の中に相変わらず最大で25液体体積%以内である。2回の反応で反応温度がわずかに異なっていたが、温度だけで変換率と芳香族の収率の大きな変化を説明することはできない。これは、水素の同時供給に大きな利点がある可能性があることを示している。

【0054】

開示内容には限られた数の実施態様しか含まれていないが、この開示内容の恩恵を受ける当業者であれば、本発明の範囲を逸脱することなく他の実施態様を導出できることがわかるであろう。したがって本発明の範囲は、添付の請求項によってのみ制限されるべきである。

本発明の実施態様の一部を以下の項目1 - 35に列記する。

10

[1]

トリアシルグリセリド含有油を原油前駆体および/または留出炭化水素燃料に変換する方法であって、

トリアシルグリセリド含有油と水と二原子水素の混合物を約250 ~ 約560 の範囲の温度かつ約75バール超の圧力で反応させて前記トリアシルグリセリドの少なくとも一部を変換し、水と、イソオレフィン、イソパラフィン、シクロオレフィン、シクロパラフィン、および芳香族のうちの1種類以上とを含む反応流出液を回収する操作；および

前記反応流出液を水素処理して水素処理された流出液を形成する操作を含む方法。

[2]

トリアシルグリセリド含有油を水および二原子水素と混合してトリアシルグリセリドと水と二原子水素の前記混合物を形成する操作をさらに含む、項目1に記載の方法。

20

[3]

トリアシルグリセリド含有油を水と混合してトリアシルグリセリドと水の混合物を形成する操作をさらに含む、項目1に記載の方法。

[4]

トリアシルグリセリドと水の前記混合物を水素と混合してトリアシルグリセリドと水と二原子水素の前記混合物を形成する操作をさらに含む、項目3に記載の方法。

[5]

トリアシルグリセリドと水と二原子水素の前記混合物の水とトリアシルグリセリドの質量比が約0.001 : 1 ~ 約1 : 1 の範囲である、項目1に記載の方法。

30

[6]

トリアシルグリセリドと水と二原子水素の前記混合物の二原子水素とトリアシルグリセリドの質量比が約0.005 : 1 ~ 約0.5 : 1 の範囲である、項目1に記載の方法。

[7]

水素処理された前記流出液から二原子水素と水の少なくとも一方を分離する操作をさらに含む、項目1に記載の方法。

[8]

分離された前記二原子水素と分離された前記水の少なくとも一方を前記反応させる操作ステップにリサイクルする操作をさらに含む、項目7に記載の方法。

[9]

前記水素処理ステップにおいて、再生不能な炭化水素供給原料を前記反応流出液と同時に処理する操作をさらに含む、項目1に記載の方法。

40

[10]

前記トリアシルグリセリド含有油が、カメリナ、カリナタ、ワタ、ヤトロファ、カラシ、モリンガ、ヤシ、ヒマ、トウモロコシ、亜麻仁、ピーナツ、ダイズ、ヒマワリ、桐、ババヤシのうちの少なくとも1種類からの再生可能な油を含むか、カノラ、シアバター、トール油、獣脂、廃棄植物油、藻類の油、およびポンガミアのうちの少なくとも1種類からの少なくとも1種類のトリアシルグリセリド含有油を含む、項目1に記載の方法。

[11]

水素処理された前記流出液を分留し、ナフサ、ディーゼル、ジェットいずれかの範囲で

50

沸騰する1種類以上の炭化水素留分を回収する操作をさらに含む、項目1に記載の方法。

[1 2]

不均一系触媒または可溶性金属触媒の添加なしで前記反応させる操作を実施する、項目1に記載の方法。

[1 3]

項目1に記載の方法であって、熱水分解反応装置の中で前記反応させる操作を実施し、前記方法が、水を前記熱水分解反応装置の中に注入して前記熱水分解反応装置の内部の温度または温度プロファイルを維持する操作をさらに含む方法。

[1 4]

前記ジェット留分の全酸数が、1g当たりのKOHのmg数で表わして0.1未満である、項目11に記載の方法。

10

[1 5]

前記ジェット留分が、約5体積%未満のオレフィンと、約25体積%未満の芳香族を含む、項目11に記載の方法。

[1 6]

前記ジェット留分をブレンドせずにジェット燃料として直接使用できる；または前記ディーゼル留分をブレンドせずにディーゼル燃料として直接使用できる、項目11に記載の方法。

[1 7]

トリアシルグリセリド含有油を原油前駆体および/または留出炭化水素燃料に変換する方法であって、

20

トリアシルグリセリド含有油を水と混合してトリアシルグリセリドと水の混合物を形成する操作；

二原子水素をトリアシルグリセリドと水の前記混合物と混合して混合された供給物を形成する操作；

前記混合された供給物を、熱水分解反応ゾーンにおいて、前記トリアシルグリセリドの少なくとも一部を熱水分解によって変換するのに十分な反応条件下で反応させて、イソオレフィン、イソパラフィン、シクロオレフィン、シクロパラフィン、および芳香族のうちの1種類以上を含む炭化水素化合物を生成させる操作；

前記熱水分解反応ゾーンから流出液を回収する操作；

30

前記熱水分解反応ゾーンからの流出液を途中で分離することなく触媒式水素処理ゾーンに供給して熱水分解流出液を水素処理する操作；および

水素処理された流出液を回収する操作を含む方法。

[1 8]

前記熱水分解反応条件が、約250 ~ 約560 の範囲の温度を含む、項目17に記載の方法。

[1 9]

前記反応条件が、水の臨界圧力よりも大きい圧力と、水の臨界温度よりも高い温度を含む、項目17に記載の方法。

[2 0]

トリアシルグリセリドと水の前記混合物の水とトリアシルグリセリドの質量比が約0.001 : 1 ~ 約1 : 1 の範囲である、項目17に記載の方法。

40

[2 1]

前記混合された供給物の二原子水素とトリアシルグリセリドの質量比が約0.005 : 1 ~ 約0.5 : 1 の範囲である、項目17に記載の方法。

[2 2]

水素処理された前記流出液から水と二原子水素を分離する操作をさらに含む、項目17に記載の方法。

[2 3]

分離された前記二原子水素と分離された前記水の少なくとも一方を前記反応させる操作

50

ステップにリサイクルする操作をさらに含む、項目22に記載の方法。

[2 4]

前記トリアシルグリセリド含有油が、カメリナ、カリナタ、ヤトロファ、カランジャ、モリンガ、ヤシ、ヒマ、トウモロコシ、亜麻仁、ピーナツ、ダイズ、ヒマワリ、桐、パパスヤシ、獣脂、廃棄植物油、藻類の油、およびカノラのうちの少なくとも1種類からの再生可能な油を含む、項目17に記載の方法。

[2 5]

水素処理された前記流出液を分留し、ナフサ、ディーゼル、ジェットいずれかの範囲で沸騰する1種類以上の炭化水素留分を回収する操作をさらに含む、項目17に記載の方法。

[2 6]

無機不均一系触媒を添加せずに前記熱水分解を実施する、項目17に記載の方法。

[2 7]

前記熱水分解流出液が有機酸をさらに含み、前記触媒式水素処理ゾーンが、前記熱水分解流出液をさらに水素化脱酸素および/または脱カルボキシル化する、項目17に記載の方法。

[2 8]

トリアシルグリセリド含有油を原油前駆体および/または留出炭化水素燃料に変換するためのシステムであって、

トリアシルグリセリド含有油供給物を水および二原子水素と混合して油と水と二原子水素の供給混合物を形成するための少なくとも1つの混合装置と；

前記供給混合物を250 ~ 約560 の範囲の温度かつ約75バール超の圧力で反応させて反応流出液を生成させるための熱水分解反応装置と；

前記反応流出液を水素処理するための水素処理装置と；

水素処理された前記流出液に含まれる炭化水素から水と二原子水素を分離するための分離装置とを備えるシステム。

[2 9]

二原子水素を混合するための前記混合装置に圧縮された二原子水素をリサイクルする1つ以上の流路をさらに備える、項目28に記載のシステム。

[3 0]

水素処理された前記流出液に含まれる炭化水素を分留し、ナフサ、ジェット、ディーゼルいずれかの範囲で沸騰する1種類以上の炭化水素留分を形成するための分留装置をさらに備える、項目28に記載のシステム。

[3 1]

前記水素処理装置が少なくとも2つの触媒床を備えていて、

第1の触媒床は、水素化活性を有する触媒を含み；

第2の触媒床は、水素化分解活性を有する触媒を含む、項目28に記載のシステム。

[3 2]

前記水素処理装置の入口の近傍にある前記触媒床が、

脱カルボキシル化；

不飽和遊離脂肪酸の水素化脱酸素によるC5~C24パラフィンの生成；

前記遊離脂肪酸のアルキル骨格中のモノ-オレフィン、ジ-オレフィン、およびトリ-オレフィンの飽和；

痕跡量の有機窒素化合物の水素化脱窒素；および

炭化水素性供給物とともに流入する水に対する触媒耐性

のうちの少なくとも1つにとって有用な触媒を含む、項目31に記載のシステム。

[3 3]

水素化分解活性を有する前記触媒が、酸度が低いゼオライトに担持された1種類以上の貴金属から構成され、前記ゼオライトの酸度は各触媒粒子全体に広く分布している、項目32に記載のシステム。

[3 4]

10

20

30

40

50

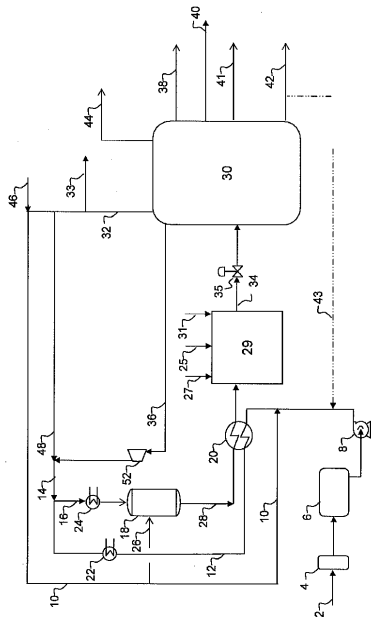
前記水素処理装置の中で再生不能な炭化水素供給原料を前記反応流出液と同時に処理するための1つ以上の流路をさらに備える、項目28に記載のシステム。

[3 5]

前記熱水分解反応装置が、約400 ~ 約560 の範囲の温度にある前記熱水分解反応装置の出口の近傍において前記熱水分解反応装置流出液をある温度に維持する構成にされた炉の中に1つ以上のチューブ状通路を備える、項目28に記載のシステム。

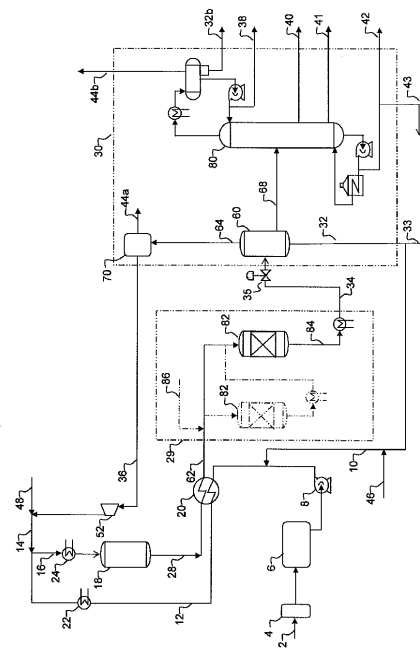
【 図 1 】

Figure 1



【 図 2 】

Figure 2



フロントページの続き

- (74)代理人 100077517
弁理士 石田 敬
- (74)代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次
- (74)代理人 100128495
弁理士 出野 知
- (74)代理人 100146466
弁理士 高橋 正俊
- (74)代理人 100186370
弁理士 小久保 菜里
- (72)発明者 ウッジャル ケー・ムケルジー
アメリカ合衆国, ニュージャージー 07042, モントクレア, グローブ テラス 6
- (72)発明者 アルン アローラ
アメリカ合衆国, ニュージャージー 07003-3096, ブルームフィールド, ブロード ス
トリート 1515
- (72)発明者 マービン アイ・グリーン
アメリカ合衆国, ニュージャージー 07013, クリフトン, ウィックハン テラス 2310
- (72)発明者 エドワード コッポラ
アメリカ合衆国, ニュージャージー 07003-3096, ブルームフィールド, ブロード ス
トリート 1515
- (72)発明者 チャールズ レッド ジュニア
アメリカ合衆国, ニュージャージー 07003-3096, ブルームフィールド, ブロード ス
トリート 1515
- (72)発明者 ジェイ・スティーブン バックスレイ
アメリカ合衆国, ニュージャージー 07003-3096, ブルームフィールド, ブロード ス
トリート 1515
- (72)発明者 サンジェイ ナナ
アメリカ合衆国, ニュージャージー 07003-3096, ブルームフィールド, ブロード ス
トリート 1515
- (72)発明者 ジェフリー ライン
アメリカ合衆国, ニュージャージー 07003-3096, ブルームフィールド, ブロード ス
トリート 1515

審査官 森 健一

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2012/0094879(US, A1)
米国特許出願公開第2008/0071125(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10G 1/00-99/00