(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7142143号
(P7142143)

(45)発行日　令和4年9月26日(2022.9.26)

(24)登録日　令和4年9月14日(2022.9.14)

(51)国際特許分類

Ｃ１０Ｇ　3/00　(2006.01)	Ｃ１０Ｇ	3/00	Ｚ
Ｃ１１Ｂ　13/00　(2006.01)	Ｃ１１Ｂ	13/00	

請求項の数　42　（全17頁）

(21)出願番号　特願2021-502426(P2021-502426)
(86)(22)出願日　令和1年7月19日(2019.7.19)
(65)公表番号　特表2021-535234(P2021-535234A)
(43)公表日　令和3年12月16日(2021.12.16)
(86)国際出願番号　PCT/EP2019/069503
(87)国際公開番号　WO2020/016410
(87)国際公開日　令和2年1月23日(2020.1.23)
審査請求日　令和3年3月15日(2021.3.15)
(31)優先権主張番号　20185654
(32)優先日　平成30年7月20日(2018.7.20)
(33)優先権主張国・地域又は機関
フィンランド(FI)

(73)特許権者　505081261
ネステ オサケ ユキチュア ユルキネン
フィンランド共和国、エフイー－０２１５０ エスポー、ケイララン タ ２１
(74)代理人　110001896弁理士法人朝日奈特許事務所
(72)発明者　トウコニーットュ、ブランカ
フィンランド共和国、０６１０１ ポルボー、ペーオー ボックス ３１０、ケア・オブ ネステ オサケ ユキチュア ユルキネン／アイペーアール
(72)発明者　パーシカッリオ、ビッレ
フィンランド共和国、０６１０１ ポルボー、ペーオー ボックス ３１０、ケア・オブ ネステ オサケ ユキチュア ユルキネン／アイペーアール

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　リサイクルされたおよび再生可能な有機材料の精製

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

リサイクルされたまたは再生可能な有機材料（１０）を精製するための方法であって、前記リサイクルされたまたは再生可能な有機材料（１０）は、シリコン化合物として１ｐｐｍより多いシリコンおよび／またはリン化合物として１０ｐｐｍより多いリンを含み、前記方法は、以下の工程（ａ）で提供されるリサイクルされたまたは再生可能な有機材料の当初のシリコン含有量の２０％未満、好ましくは１０％未満、より好ましくは５％未満、および／または、以下の工程（ａ）において提供されるリサイクルされたまたは再生可能な有機材料の当初のリン含有量の３０％未満を含む、精製された、水素化されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料（６１）を得るために、

（ａ）リサイクルされたまたは再生可能な有機材料（１０）を提供する工程であって、前記リサイクルされたまたは再生可能な有機材料が、植物ベースの脂肪およびオイル、動物ベースの脂肪およびオイル、化石廃棄物ベースのオイル、廃棄物オイル、海藻オイル、および微生物オイルからなる群より選択される工程、

（ｃ）１８０～３２５℃の温度で、吸着剤の存在下、前記リサイクルされたまたは再生可能な有機材料を加熱処理（４０）し、および、前記加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料をろ過（５０）する工程であって、前記吸着剤が少なくともシリカゲルを含む工程、および

（ｆ）前記加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料を水素化処理触媒の存在下、水素化処理（６０）する工程

を含む方法。
【請求項２】
さらに、
（ｂ）前加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料を生成するために、前記リサイクルされたまたは再生可能な有機材料（１０）を１８０～３２５℃で前加熱処理（２０）する工程
を含む請求項１記載の方法。
【請求項３】
前記前加熱処理（２０）プロセスの前または後に、酸を添加する工程をさらに含む請求項２記載の方法。
【請求項４】
前記前加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料をろ過する工程をさらに含む請求項２または３記載の方法。
【請求項５】
前記加熱処理（４０）プロセスの前または後に、酸を添加する工程をさらに含む請求項１～４のいずれか１項に記載の方法。
【請求項６】
さらに、
（ｄ）前記加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料を炭化水素または液体ベースのストリームと混合する工程
を含む請求項１～５のいずれか１項に記載の方法。
【請求項７】
さらに、
（ｅ）前記加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料から揮発性のシリコン化合物を蒸発（３０）させる工程
を含む請求項１～６のいずれか１項に記載の方法。
【請求項８】
前記リサイクルされたまたは再生可能な有機材料（１０）が、加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料を形成するために、（ｂ）１８０～３２５℃の温度で前加熱処理（２０）される請求項２～７のいずれか１項に記載の方法。
【請求項９】
前記工程（ｂ）における前記前加熱処理（２０）が、２００～３００℃の温度で、好ましくは２４０～２８０℃の温度で行われる請求項８記載の方法。
【請求項１０】
前記工程（ｂ）の前記前加熱処理（２０）における滞留時間が、１～３００分、好ましくは５～９０分、より好ましくは２０～４０分である請求項８または９記載の方法。
【請求項１１】
前記工程（ｅ）における蒸発（３０）が、１５０～２２５℃、好ましくは１６０～２００℃、より好ましくは１６０～１８０℃で行われる請求項７～１０のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１２】
前記工程（ｅ）の蒸発（３０）における圧力が、０．１～５ｋＰａ、好ましくは０．１～３ｋＰａである請求項７～１１のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１３】
前記工程（ｅ）の蒸発（３０）において、前記加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料の１～１０ｗｔ％、好ましくは１～８ｗｔ％、より好ましくは１～５ｗｔ％、さらにより好ましくは１～３ｗｔ％が蒸発される請求項７～１２のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１４】
水が前記加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料へと添加され、した

がって、前記蒸発工程（ｅ）の前の前記加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料の水含有量が、１～５ｗｔ％、好ましくは１．５～４ｗｔ％、より好ましくは２～３ｗｔ％である請求項７～１３のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１５】

前記工程（ｃ）における温度が、２００～３００℃で、好ましくは２４０～２８０℃である請求項１～１４のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１６】

前記工程（ｃ）における滞留時間が、１～３００分、好ましくは５～２４０分、より好ましくは３０～９０分である請求項１～１５のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１７】

前記工程（ｃ）における圧力が、５００～５０００ｋＰａ、好ましくは８００～２０００ｋＰａである請求項１～１６のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１８】

前記吸着剤が、ケイ酸アルミニウムをさらに含む請求項１～１７のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１９】

前記吸着剤の量が、処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料の総重量の、０．１～１０．０ｗｔ％、好ましくは０．５～２．０ｗｔ％である請求項１～１８のいずれか１項に記載の方法。

【請求項２０】

前記工程（ｃ）における前記加熱処理（４０）の前または後で、酸が添加される請求項１～１９のいずれか１項に記載の方法。

【請求項２１】

前記水素化処理工程（ｆ）が、持続的な水素流の下で行われる請求項１～２０のいずれか１項に記載の方法。

【請求項２２】

前記工程（ｆ）における前記持続的な水素流が、５００～２０００ｎ－Ｌ／Ｌである、好ましくは８００～１４００ｎ－Ｌ／ＬであるＨ２／フィード比を有する請求項２１記載の方法。

【請求項２３】

前記工程（ｆ）が、２７０～３８０℃の温度で、好ましくは２７５～３６０℃で、より好ましくは３００～３５０℃で行われる請求項１～２２のいずれか１項に記載の方法。

【請求項２４】

前記工程（ｆ）が、４～２０ＭＰａの圧力下で行われる請求項１～２３のいずれか１項に記載の方法。

【請求項２５】

前記工程（ｆ）における前記水素化処理触媒が、周期表においてＩＵＰＡＣの第６、８または１０族から選択される少なくとも一つの成分を含む請求項１～２４のいずれか１項に記載の方法。

【請求項２６】

前記工程（ｆ）における前記水素化処理触媒が、担持されたＰｄ、Ｐｔ、Ｎｉ、ＮｉＷ、ＮｉＭｏまたはＣｏＭｏ触媒であり、そして、担体は、ゼオライト、ゼオライト－アルミナ、アルミナおよび／またはシリカであり、好ましくは、前記水素化処理触媒が、ＮｉＷ／Al_2O_3、ＮｉＭｏ／Al_2O_3またはＣｏＭｏ／Al_2O_3である請求項１～２５のいずれか１項に記載の方法。

【請求項２７】

前記工程（ｆ）が、前記加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料留分を水素化脱酸素（ＨＤＯ）する工程（ｆ１）によって達成される請求項１～２６のいずれか１項に記載の方法。

【請求項２８】

前記工程（ｆ）が、前記工程（ａ）で提供される前記リサイクルされたまたは再生可能な有機材料の当初のシリコン含有量の２０％未満、好ましくは１０％未満、より好ましくは５％未満を含む、精製されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料を得るために、前記加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料留分を、ＨＤＯ触媒の存在下、２９０～３５０℃の温度で、４～２０ＭＰａの圧力下、持続的な水素流の下で水素化脱酸素（ＨＤＯ）する工程（ｆ１）によって達成される請求項２７記載の方法。

【請求項２９】

前記工程（ｆ１）において、前記ＨＤＯ触媒が、硫化ＮｉＷ、硫化ＮｉＭｏまたは硫化ＣｏＭｏ触媒である請求項２８記載の方法。

【請求項３０】

前記工程（ｆ１）において、前記持続的な水素流が、５００～２０００ｎ－Ｌ／Ｌ、好ましくは８００～１４００ｎ－Ｌ／ＬであるＨ２／フィード比を有する請求項２８または２９記載の方法。

【請求項３１】

水素化処理された生成物（６１）の一部が、前記工程（ｆ）にリサイクルされる請求項１～３０のいずれか１項に記載の方法。

【請求項３２】

新鮮なフィードの、前記水素化処理された生成物（６１）に対する比が、２：１～２０：１である請求項３１記載の方法。

【請求項３３】

前記工程（ｄ）において、前記炭化水素または液体ベースのストリームが、減圧軽油（ＶＧＯ）または動物性脂肪である請求項６～３２のいずれか１項に記載の方法。

【請求項３４】

リサイクルされたまたは再生可能な炭化水素を製造するためのプロセスであって、

（ｘ）請求項１～３３のいずれか１項に記載の方法によりリサイクルされたまたは再生可能な有機材料を精製する工程、および

（ｙ）精製されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料を精油変換プロセスへと付す工程であって、前記精油変換プロセスが、少なくとも一つのリサイクルされたまたは再生可能な炭化水素を得るために、フィードの分子量を変化させること、前記フィードからのヘテロ原子の除去、前記フィードの飽和度を変化させること、前記フィードの分子構造を組み替えること、または、それらの任意の組み合わせを含む工程

を含むプロセス。

【請求項３５】

前記工程（ｙ）が、水素化分解である請求項３４記載のプロセス。

【請求項３６】

前記工程（ｙ）が、軽度水素化分解（ＭＨＣ）精製所ユニット内で行われる請求項３５記載のプロセス。

【請求項３７】

前記工程（ｙ）が、水素化分解触媒の存在下で行われる請求項３５または３６記載のプロセス。

【請求項３８】

前記工程（ｙ）が、水蒸気分解である請求項３４記載のプロセス。

【請求項３９】

前記工程（ｙ）が、異性化である請求項３４記載のプロセス。

【請求項４０】

前記工程（ｙ）が、水素化処理である請求項３４記載のプロセス。

【請求項４１】

前記工程（ｙ）が、熱触媒分解である請求項３４記載のプロセス。

【請求項４２】

前記工程（ｙ）が、流動接触分解である請求項３４記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、リサイクルされたまたは再生可能な有機材料、特には、シリコン化合物として１ｐｐｍのシリコンおよび／またはリン化合物として１０ｐｐｍより多いリンを含むリサイクルされたまたは再生可能な有機材料を精製するための方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
リサイクルされたまたは再生可能な有機材料は、シリコン化合物として多量のシリコン（Ｓｉ）および例えばリン脂質などのリン化合物として多量のリンを含む場合がある。リサイクルされたまたは再生可能な有機材料の触媒的処理の前に、これらの不純物は、材料から除去される必要があり、これは、これらの化合物が触媒毒であり、そしてしたがって水素化処理装置のサイクル寿命および利益を最大のものとするために水素化処理の前に除去されるべきであるためである。
【０００３】
とりわけ、トール油ピッチ（ＴＯＰ）は、上流処理において使用される汚染防止剤におそらく由来するシリコンおよびリン不純物を含む。汚染防止剤は、例えばポリジメチルシロキサン（ＰＤＭＳ）などを含み、これらは、オイルに可溶であり、そしてそれゆえオイルから除去することが困難である。また、いくつかの不純物は、木材収集のあいだの砂またはほこりに起因する。水素化処理の前のシリコン不純物の除去は、ユニット内の触媒の寿命の低下を避けるために必要とされる。例えばろ過またはブリーチなどの従来の精製方法は、シリコン不純物を効果的に除去するためには適していない。
【発明の概要】
【０００４】
本発明の目的は、したがって、上記の課題を克服することのできる方法を提供することである。本発明の目的は、独立クレームに記載されている事項によって特徴付けられる方法によって達成される。本発明の好ましい実施態様は、従属クレームに記載されている。
【０００５】
本発明は、リサイクルされたまたは再生可能な有機材料が、１８０～３２５℃で吸着剤の存在下、脂質材料のフィードを加熱処理する工程、および、材料をろ過する工程、および、２７０～３８０℃の温度で、４～２０Ｍｐａの圧力下、および持続的な水素流の下、水素化処理触媒の存在下で脂質材料を水素化処理する工程へと付されて、リサイクルされたまたは再生可能な有機材料からのリンおよびシリコン化合物の除去を導く方法によって、多量のリンおよびシリコン化合物を含むリサイクルされたまたは再生可能な有機材料が精製され得るという驚くべき発見に基づく。
【０００６】
方法は、低品質のリサイクルされたまたは再生可能な有機材料のフィードの、水素化処理における、例えば高品質な再生可能な燃料および／または化学品を製造するためのプロセスなどにおける、フィードストックとしての使用を可能にする。
【０００７】
以下において、本発明は、添付の図面を参照して好ましい実施態様によってよい詳細に記載されるであろう。
【図面の簡単な説明】
【０００８】
【図１】図１は、本発明の方法の第１の例示的なプロセスフローを示す図である。
【図２】図２は、粗ＴＯＰサンプルからのＳｉおよびＰ除去における酸処理の影響を示す図である。
【図３】図３は、粗ＴＯＰサンプルからのＳｉおよびＰ除去における加熱処理の影響を示す図である。
【発明を実施するための形態】

【０００９】
本発明は、リサイクルされたまたは再生可能な有機材料を精製する方法を提供する。
【００１０】
用語「リサイクルされたまたは再生可能な有機材料（recycled or renewable organic material）」は、有機材料、すなわち、炭素を含む材料であって、１）その使用および消費によって引き起こされる供給源の枯渇を補充する天然源から、または２）廃棄物から回収される再利用のための原材料または加工済み材料から、得られる有機材料を意味する。リサイクルされたまたは再生可能な有機材料は、特徴的には、４～３０の炭素原子、好ましくは１２～２２の炭素原子の炭素鎖を有する脂肪族化合物を含む。このような脂肪族化合物の典型的な例としては、脂肪酸またはそれらのエステル、特には脂肪酸が４～３０の炭素原子、より特には１２～２２の炭素原子の脂肪族鎖を有する例が挙げられる。
【００１１】
リサイクルされたまたは再生可能な有機材料は典型的には、リサイクルされたまたは再生可能な有機材料の総重量の少なくとも５０ｗｔ％の脂肪族化合物を含む。
【００１２】
典型的には、リサイクルされたまたは再生可能な有機材料は、植物、微生物、海藻および／または動物起源の脂肪および／またはオイルを意味する。それはまた、そのようなオイルおよび／または脂肪の処理からもたらされる任意の廃棄物流を意味する。リサイクルされたまたは再生可能な有機材料は、未処理の形状（例えば動物性脂肪）または加工済みの形状（使用済み料理油）であり得る。
【００１３】
植物ベースの脂肪およびオイルは、直接的に植物に由来し得、または、例えば農業もしくは林業などの様々な産業部門からの副生成物であり得る。例えば、バイオオイルおよびバイオクルードは、バイオマス、リグノセルロース系バイオマスとしても知られているバイオマスから、例えば急速熱分解または水熱液化法などの様々な液化法を用いて製造される。急速熱分解は、酸素の非存在下での急速な加熱を通じたバイオマスの熱化学的分解である。水熱液化法（ＨＴＬ）は、適温および高圧下で、湿潤バイオマスを、クルード様オイルへと変換するために使用される熱解重合プロセスである。リグノセルロース系バイオマス、例えば森林収穫残材のような材料または製材所の副生成物など、から製造されるバイオオイルおよびバイオクルードの例としては、例えば、急速熱分解を介して製造されるリグノセルロース熱分解液（ＬＰＬ）、および、水熱液化法を介して製造されるＨＴＬ－バイオクルードなどが挙げられる。植物ベースのオイルのさらなる例は、木材パルプ製造のクラフト法の副生成物として粗トール油（ＣＴＯ）として得られるトール油、ならびにその誘導体、例えばトール油ピッチ（ＴＯＰ）、粗脂肪酸（ＣＦＡ）、トール油脂肪酸（ＴＯＦＡ）および蒸留トール油（ＤＴＯ）などが挙げられる。トール油は、樹脂酸、脂肪酸および不けん化物を含む。樹脂酸は、テルペンの酸化および重合反応から得られる有機酸の混合物である。トール油中の主な樹脂酸は、アビエチン酸であるが、アビエチン酸誘導体および他の酸、例えばピマール酸なども見られる。脂肪酸は、長鎖モノカルボン酸であり、そして、硬材および軟材中に見られる。トール油中の主な脂肪酸は、オレイン酸、リノール酸、パルミチン酸である。不けん化物は、中性化合物であり塩を形成するために水酸化ナトリウムと反応しないため、石鹸に変換され得ない。それらとしては、ステロール、より高級なアルコール、および炭化水素が挙げられる。ステロールは、水酸基も含むステロイド誘導体である。
【００１４】
用語「トール油ピッチ（tall oil pitch）（ＴＯＰ）」は、トール油蒸留プロセスからの残渣塔底留分を意味する。トール油ピッチは典型的には、トール油ピッチの総重量に対して、３４～５１ｗｔ％の遊離酸、２３～３７ｗｔ％のエステル化された酸、および２５～３４ｗｔ％のけん化できない中性化合物を含む。遊離酸は、典型的には、デヒドロアビエチン酸、アビエチンおよび他の樹脂酸からなる群より選択される。エステル化された酸は、典型的には、オレイン酸およびリノール酸からなる群より選択される。けん化できない

中性化合物は、典型的には、ジテルペンステロール、脂肪アルコール、ステロール、およびステロール脱水物からなる群より選択される。

【００１５】

用語「粗脂肪酸（crude fatty acid）（ＣＦＡ）」は、ＣＴＯの精製（例えば、減圧下での蒸留、抽出、および／または結晶化など）によって得られ得る脂肪酸含有材料を意味する。

【００１６】

用語「トール油脂肪酸（tall oil fatty acid）（ＴＯＦＡ）」は、粗トール油（ＣＴＯ）蒸留プロセスの脂肪酸に富んだ留分を意味する。ＴＯＦＡは、典型的には、脂肪酸を主に、典型的には、ＴＯＦＡの総重量に対して少なくとも８０ｗｔ％で、含む。典型的には、ＴＯＦＡは、１０ｗｔ％より少ないロジン酸を含む。

【００１７】

用語「蒸留トール油（distilled tall oil）（ＤＴＯ）」は、粗トール油（ＣＴＯ）蒸留プロセスの樹脂酸に富んだ留分を意味する。ＤＴＯは、典型的には、脂肪酸を主に、典型的には、ＤＴＰの総重量に対して５５～９０ｗｔ％で、および、ロジン酸を、典型的にはＤＴＰの総重量に対して１０～４０ｗｔ％のロジン酸を含む。典型的には、ＤＴＯは、蒸留トール油の総重量に対して１０ｗｔ％より少ないけん化できない中性化合物を含む。

【００１８】

用語「微生物油（microbial oils）」は、微生物によって産生されるトリグリセリド（脂質）を意味する。用語「海藻オイル（algal oils）」は、海藻に直接的に由来するオイルを意味する。用語「動物性脂肪およびオイル（animal fats and oils）」は、動物由来の脂質材料を意味する。

【００１９】

本発明のリサイクルされたまたは再生可能な有機材料の例としては、例えば、これらに限定される訳ではないが、動物ベースのオイルおよび脂肪、例えばスラッジパーム油、使用済み料理油、微生物オイル、海藻オイルなどの野菜または植物ベースのオイルおよび脂肪、遊離脂肪酸、リンおよび／または金属を含む任意の脂質、酵母またはかび産生物から由来するオイル、バイオマスに由来するオイル、菜種油（rapeseed oil）、キャノーラ油、菜種油（colza oil）、ひまわり油、大豆油、麻実油、オリーブオイル、亜麻仁油、綿実油、マスタードオイル、パーム油、落花生油、ひまし油、ココナッツオイル、例えばスエット、獣脂、脂身などの動物性脂肪、リサイクルされた食事性脂肪、遺伝子工学によって製造された出発物質、および、例えば海藻およびバクテリアなどの微生物によって産生された生物学的出発物質、トール油、トール油脂肪酸（ＴＯＦＡ）、粗脂肪酸（ＣＦＡ）、トール油ピッチ（ＴＯＰ）、ならびに、該フィードストックの任意の混合物が挙げられる。

【００２０】

特には、リサイクルされたまたは再生可能な有機材料は、粗トール油（ＣＴＯ）またはトール油ピッチ（ＴＯＰ）である。

【００２１】

本発明の方法によって処理されるリサイクルされたまたは再生可能な有機材料は、多量のシリコン化合物を含む。本発明のリサイクルされたまたは再生可能な有機材料は、１ｐｐｍより多いシリコン化合物を含む。特には、本発明のリサイクルされたまたは再生可能な有機材料は、１０ｐｐｍより多いシリコン化合物を含み、より特には、本発明のリサイクルされたまたは再生可能な有機材料は、１５ｐｐｍより多いシリコン化合物を含み、および、さらにより特には、本発明のリサイクルされたまたは再生可能な有機材料は、２０ｐｐｍより多いシリコン化合物を含む。

【００２２】

本発明の方法によって処理されるリサイクルされたまたは再生可能な有機材料は、さらに、多量のリン化合物を含む。バイオマスベースの液体材料中に存在するリン化合物は、典型定には、リン脂質である。バイオマスベースの液体材料中に存在するリン脂質は、特には、一または複数のホスファチジルエタノールアミン、ホスファチジルコリン、ホスフ

ァチジルイノシトール、ホスファチジン酸、およびホスファチジルエタノールアミンである。

【００２３】

特には、本発明のリサイクルされたまたは再生可能な有機材料は、１０ｐｐｍより多い、特には２０ｐｍより多い、特には５０ｐｐｍより多いリンを含む。

【００２４】

本発明の方法によって処理されるリサイクルされたまたは再生可能な有機材料はまた、さらなる不純物、例えばリンおよび／または金属をリン脂質、石鹸および／または塩の形状で含む不純物などを含み得る。不純物は例えば、リン酸塩または硫酸塩、鉄塩または有機塩、石けんまたはリン脂質の形状であってもよい。バイオマスベースの脂質材料中に存在し得る金属不純物は、例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属、例えばナトリウムもしくはカリウム塩、またはマグネシウムもしくはカルシウム塩、または該金属の任意の化合物である。

【００２５】

したがって、本明細書においてリサイクルされたまたは再生可能な有機材料を精製するための方法が提供され、ここで、リサイクルされたまたは再生可能な有機材料は、シリコン化合物として１ｐｐｍより多いシリコンおよび／またはリン化合物として１０ｐｐｍより多いリンを含み、該方法は、以下の工程（ａ）において提供されるリサイクルされたまたは再生可能な有機材料の当初のシリコン含有量の２０％未満、好ましくは１０％未満、より好ましくは５％未満、および／または、以下の工程（ａ）において提供されるリサイクルされたまたは再生可能な有機材料の当初のリン含有量の３０％未満を含む、精製された、水素化処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料を得るために、

（ａ）リサイクルされたまたは再生可能な有機材料のフィードを提供する工程、

（ｂ）任意には、リサイクルされたまたは再生可能な有機材料を１８０～３２５℃で前加熱し、および、任意には、加熱処理プロセスの前または後に酸を添加し、および、任意には、前加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料をろ過する工程、

（ｃ）１８０～３２５℃の温度で、吸着剤の存在下、リサイクルされたまたは再生可能な有機材料を加熱処理し、および、加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料をろ過し、および任意には、加熱処理プロセスの前または後に酸を添加する工程、

（ｄ）任意には、加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料を炭化水素または液体ベース流と混合する工程、

（ｅ）任意には、加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料から揮発性のシリコン化合物を蒸発させる工程、および

（ｆ）加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料を水素化処理触媒の存在下、水素化処理する工程

を含む。

【００２６】

工程（ｃ）において、リサイクルされたまたは再生可能な有機材料は、１８０～３２５℃のあいだの任意の温度で加熱される。理想的な結果を達成するために、工程（ｃ）は、２００～３００℃で、好ましくは２４０～２８０℃で行われる。

【００２７】

リサイクルされたまたは再生可能な有機材料が加熱され、および、所望の温度で維持される時間、すなわち滞留時間は、工程（ｃ）において、典型的には、１～３００分、好ましくは、５～２４０分、より好ましくは、３０～９０分である。

【００２８】

工程（ｃ）における圧力は、典型的には、５００～５０００ｋＰａ、好ましくは８００～２０００ｋＰａである。

【００２９】

工程（ｃ）において、リサイクルされたまたは再生可能な有機材料は、リサイクルされたまたは再生可能な有機材料中に含まれている不純物含有化合物の構造を分裂させる熱反

応を引き起こすように加熱され、その結果加熱工程（ｃ）において存在している吸着剤中へと吸着される材料、または、固体の沈殿物を形成、そしてそれゆえリサイクルされたまたは再生可能な有機材料からその後除去され得る材料を形成する。

【００３０】

工程（ｃ）中に存在する吸着剤は、シリカベースの吸着剤から選択され得る。好ましくは、吸着剤は、ケイ酸アルミニウム、シリカゲルおよびそれらの混合物からなる群より選択される。工程（ｃ）において、吸着剤の量は、典型的には、処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料の総重量の、０．１～１０．０ｗｔ％、好ましくは０．５～２．０ｗｔ％である。

【００３１】

プロセスは、工程（ｃ）における加熱処理の前または後での酸添加によってさらに促進され得る。これは、残存する任意のナトリウム不純物を除去する。酸は、好ましくは、クエン酸およびリン酸から選択される。

【００３２】

加熱処理の後、望ましくない不純物を含む吸着剤は、除去される。したがって、工程（ｃ）において、リサイクルされたまたは再生可能な有機材料は、固体の吸着剤材料の除去に付される。固体材料の除去は、例えば、加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料からの固体材料の分離のために当業者にとって適切であることが理解される任意の分離方法によって達成され得る。適切な例としては例えば、これらに限定される訳ではないが、ろ過、遠心分離、および相分離が挙げられる。いくつかの分離方法、例えばろ過および遠心分離が組み合わせられ得ることが理解されるべきである。好ましくは、除去はろ過によって達成される。除去は、好ましくは、１００～１８０℃のあいだの任意の温度で行われる。

【００３３】

工程（ｃ）の前に、リサイクルされたまたは再生可能な有機材料は、吸着剤材料の非存在下で前加熱処理に付されてもよい。任意的な工程（ｂ）において、リサイクルされたまたは再生可能な有機材料は、リサイクルされたまたは再生可能な有機材料中に含まれているシリコン含有不純物を分裂させる熱反応を引き起こすように前加熱され、その結果リサイクルされたまたは再生可能な有機材料からその後除去され得る揮発性のシリコン化合物材を生成する。具体的には、汚染防止剤から生じるポリジメチルシロキサン（ＰＤＭＳ）は、処理条件下、揮発性のポリジメチルシクロシロキサン（ＰＤＭＣＳ）へと分解する。

【００３４】

工程（ｂ）の前加熱処理は、１８０～３２５℃の任意の温度で行われる。理想的な結果を達成するために、工程（ｂ）は、２００～３００℃で、好ましくは２４０～２８０℃で行われる。

【００３５】

リサイクルされたまたは再生可能な有機材料が加熱され、および、所望の温度で維持される時間、すなわち滞留時間は、工程（ｂ）において、典型的には、１～３００分、好ましくは、５～９０分、より好ましくは、２０～４０分である。

【００３６】

工程（ｂ）における前加熱処理での圧力は、典型的には、５００～５０００ｋＰａ、好ましくは８００～２０００ｐＫａである。

【００３７】

任意には、プロセスは、工程（ｂ）における前加熱処理の前または後での酸添加によってさらに促進され得る。これは、残存する任意のナトリウム不純物を除去する。酸は、好ましくは、クエン酸およびリン酸から選択される。

【００３８】

工程（ｂ）において、加熱処理に起因して生まれた固体材料は、除去されてもよい。固体材料の除去は、例えば、加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料からの固体材料の分離のために当業者にとって適切であることが理解され得る任意の分離方

法によって達成され得る。適切な例としては例えば、これらに限定される訳ではないが、ろ過、遠心分離、および相分離が挙げられる。いくつかの分離方法、例えばろ過および遠心分離が組み合わせられ得ることが理解されるべきである。好ましくは、除去はろ過によって達成される。除去は、好ましくは、１００～１８０℃のあいだの任意の温度で行われる。

【００３９】

固体／沈殿物の除去は、リサイクルされたまたは再生可能な有機材料の水素化処理における水素化処理触媒の不活性化を防止する。

【００４０】

工程（ｃ）の加熱処理の後、加熱処理に起因して生み出された、または加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料中に存在していた揮発物質が除去される。したがって、工程（ｅ）において、加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料は、任意には、一またはそれ以上の段階で加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料からの揮発性シリコン化合物の蒸発へと付される。工程（ｅ）において、蒸発は、１４５～２５０℃、特には１５０～２２５℃である任意の温度で達成される。理想的な結果を達成するために、工程（ｅ）は、１６０～２００℃、好ましくは１６０～１８０℃の温度で行われる。

【００４１】

工程（ｅ）での蒸発における減圧は、揮発性のＳｉ化合物の蒸発が達成されるようなものとされる。典型的には、圧力は、０．１～５ｋＰａ、好ましくは０．１～３ｋＰａである。

【００４２】

蒸発された重量は、優位には、加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料の１～１０ｗｔ％、好ましくは１～８ｗｔ％、より好ましくは１～５ｗｔ％、さらに好ましくは１～３ｗｔ％、の蒸発に調整されるべきである。

【００４３】

加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料が加熱され、および、所望の温度で蒸発される時間、すなわち滞留時間は、工程（ｅ）において、典型的には、１００～６００分、好ましくは、１８０～３００分である。

【００４４】

適用可能な工程（ｅ）は、（ｉ）揮発性のシリコン化合物である主要部分を含む蒸気留分、および（ii）工程（ａ）において提供されるリサイクルされたまたは再生可能な有機材料の当初のシリコン含有量の５０％未満、好ましくは３０％未満を含む加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料留分を提供する。

【００４５】

工程（ｅ）における蒸発は、加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料からの揮発物質の分離のために当業者によって適切であると考えられる任意の蒸発方法によって達成され得る。適切な例としては例えば、これらに限定される訳ではないが、例えば、流下薄膜型蒸発、ライジングフィルム蒸発、薄膜蒸発およびフラッシュ蒸発が挙げられる。蒸発は、一またはそれ以上の段階で達成され得る。いくつかの蒸発方法、例えば薄膜蒸発およびフラッシュ蒸発が組み合わせられ得ることも理解されるべきである。本発明の好ましい蒸発方法は、一段または多段フラッシュ蒸発である。フラッシュ室における高い圧力差に起因して、薄膜蒸発と比較してフラッシュ蒸発では、より少ない蒸発量がより良好な物質移動を提供するために必要とされる。例えば、加熱処理後、トール油ピッチ（ＴＯＰ）のための典型的な粗トール油（ＣＴＯ）の薄膜蒸発プロセスにおいてと同じ方法および機器を適用することは、フラッシュ蒸発と比較して熱消費を顕著に増大させる。

【００４６】

理想的な温度、圧力、蒸発される質量、およびいくつのフラッシュ段が使用されるかは、リサイクルされたまたは再生可能な有機材料の組成および質、ならびにまた、工程（ｃ）および任意的な工程（ｂ）および（ｅ）の加熱処理パラメーター（温度、圧力および滞

留時間）に依存する。

【００４７】

さらに、加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料の最初の混合物に水を加えることが好ましい。最初の加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料へわずかな割合の水の添加は、通常の蒸発と比較して同じレベルのＳｉ除去を達成しながら、より低い温度およびより高い真空圧の使用を可能にする。より重要なことには、揮発性脂肪酸のより少ない損失しかないことであり、これは、水無しでの蒸発と比較して脂肪酸の廃棄物の量を半分に低減する。

【００４８】

したがって、本発明の一実施形態において、水が加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料へと添加され、したがって、蒸発工程（ｅ）の前の水含有量は、加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料の総重量の１～５ｗｔ％、好ましくは１．５～４ｗｔ％、より好ましくは２～３ｗｔ％である。

【００４９】

精製された、リサイクルされたまたは再生可能な有機材料は、リサイクルされたまたは再生可能な有機材料からさらにシリコンを除去するために、水素化処理触媒の存在下、水素化処理工程（工程（ｆ））に付される。

【００５０】

加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料は、そうすることが望ましい場合、炭化水素または液体ベースのストリームと混合され得る（工程（ｄ））。炭化水素または液体ベースのストリームは、好ましくは、減圧軽油（vacuum gas oil）（ＶＧＯ）である。

【００５１】

用語「水素化処理（hydrotreating）」は、水素の反応が、特にはオイル精製の一部として、例えば酸素、硫黄、窒素、リン、シリコンおよび金属などの不純物を除去するために使用される化学工学プロセスを意味する。

【００５２】

水素化処理は、一またはそれ以上のリアクターユニットまたは触媒床での一またはいくつかの工程で行われ得る。

【００５３】

工程（ｆ）は、典型的には、持続的な水素流の下で達成される。理想的な結果を達成するために、工程（ｆ）における持続的な水素流は、５００～２０００ｎ－Ｌ／Ｌである、より好ましくは、８００～１４００ｎ－Ｌ／ＬであるＨ２／フィード比を有する。

【００５４】

工程（ｆ）において、水素化処理は、優位には、２７０～３８０℃の温度で、好ましくは２７５～３６０℃で、より好ましくは３００～３５０℃で行われる。典型的には、工程（ｆ）における圧力は、４～２０ＭＰａである。

【００５５】

工程（ｆ）における水素化処理触媒は、好ましくは、周期表においてＩＵＰＡＣの第６、８または１０族から選択される少なくとも一つの成分を含む。好ましくは、工程（ｆ）における水素化処理触媒は、担持されたＰｄ、Ｐｔ、Ｎｉ、ＮｉＷ、ＮｉＭｏまたはＣｏＭｏ触媒であり、そして、担体は、ゼオライト、ゼオライト－アルミナ、アルミナおよび／またはシリカであり、好ましくは、ＮｉＷ／Al_2O_3、ＮｉＭｏ／Al_2O_3またはＣｏＭｏ／Al_2O_3である。特には、水素化処理触媒は、硫化ＮｉＷ、ＮｉＭＯまたはＣｏＭｏ触媒である。

【００５６】

リサイクルされたまたは再生可能な有機材料が加熱され、および、所望の温度で維持される時間、すなわち滞留時間は、工程（ｄ）において、典型的には、１～３００分、好ましくは、５～２４０分、より好ましくは、３０～９０分である。

【００５７】

適用可能な水素化処理工程（ｆ）は、精製された、水素化処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料を提供する。精製された、水素化処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料は、優位には、工程（ａ）において提供されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料の当初のシリコン含有量の２０％より少ない、より好ましくは１０％より少ない、さらにより好ましくは５％より少ない量、および／または、工程（ａ）において提供されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料の当初のリン含有量の３０％より少ない量を含む。

【００５８】

理想的な結果を達成するために、水素化処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料の一部は、工程（ｆ）にリサイクルされてもよい。好ましくは、新鮮なフィード、すなわち工程（ｃ）で得られる精製されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料の、リサイクルされた水素化されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料に対する比は、２：１～２０：１である。

【００５９】

特定の実施形態において、工程（ｆ）は、加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料留分を水素化脱酸素（ＨＤＯ）する工程（ｆ１）によって達成される。これは、好ましくは、ＨＤＯ触媒の存在下、２９０～３５０℃の温度で、４～２０ＭＰａの圧力下、持続的な水素流の下で行われる。

【００６０】

用語「水素化脱酸素（hydrodeoxygenation）（ＨＤＯ）」は、（ＨＤＯ）触媒の影響下の、水素分子の働きによる酸素の水としての除去を意味している。

【００６１】

ＨＤＯ触媒は、例えば、ＮｉＭＯ－、ＣｏＭＯ－、ＮｉＷ－触媒およびそれらの任意の混合物からなる群より選択され得る。好ましくは、ＨＤＯ触媒は、硫化ＮｉＷ、硫化ＮｉＭｏまたは硫化ＣｏＭｏ触媒である。

【００６２】

優位には、持続的な水素流は、５００～２０００ｎ－Ｌ／Ｌ、好ましくは、８００～１４００ｎ－Ｌ／ＬであるＨ２／フィード比を有する。

【００６３】

好ましくは、工程（ｆ１）は、１ｗｔ％未満の酸素を含む精製されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料を得るために行われる。

【００６４】

別の実施形態において、工程（ｆ）は、（ｆ２）加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料留分を水素化脱流（ＨＳＤ）する工程によって達成される。用語「水素化脱流（hydrodesulfurisation）（ＨＤＳ）」は、（ＨＤＳ）触媒の影響下の、水素分子の働きによる硫黄の硫化水素としての除去を意味している。

【００６５】

別の実施形態において、工程（ｆ）は、（ｆ３）加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料留分を水素化メタライゼーション（ＨＤＭ）する工程によって達成される。用語「水素化脱金属反応（hydrodemetallization）（ＨＤＭ）」は、（ＨＤＭ）触媒を用いて金属をトラップすることによる金属の除去を意味している。

【００６６】

別の実施形態において、工程（ｆ）は、（ｆ４）加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料を水添脱窒素（ＨＤＮ）する工程によって達成される。用語「水添脱窒素（hydrodenitrification）（ＨＤＮ）は、（ＨＤＮ）触媒の影響下の、水素分子の働きによる窒素の除去を意味している。

【００６７】

別の実施形態において、工程（ｆ）は、（ｆ５）加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料を水素化脱芳香化（ＨＤＡ）する工程によって達成される。用語「水素化脱芳香化（hydrodearomatisation）（ＨＤＡ）」は、（ＨＤＡ）触媒の影響下の

、水素分子の働きによる芳香族化合物の飽和または開環を意味している。
【００６８】
図１は、本発明の方法の第１の例示的なプロセスフローを示している。
【００６９】
図１を参照して、リサイクルされたまたは再生可能な有機材料のフィード、具体的にはトール油ピッチ（ＴＯＰ）、１０が、工程（ｂ）として本明細書中において説明されるように、リサイクルされたまたは再生可能な有機材料を加熱処理２０する工程へと付される。加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料はその後、工程（ｅ）として本明細書中において説明されるように、蒸発３０され、そして、工程（ａ）において提供されるリサイクルされたまたは再生可能な有機材料の当初のシリコン含有量の５０％未満を含む加熱処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料留分３１を含む塔底、および揮発性のシリコン化合物である主要部分を含む蒸気留分３２が得られる。加熱処理されたリサイクルされた有機材料３１は、その後、工程（ｃ）として本明細書中において説明されるように、吸着剤に不純物を吸着させ、および混合物を分離可能にさせるための吸着剤の存在下で、リサイクルされたまたは再生可能な有機材料を加熱する工程４０へと付される。吸着剤は、その後、精製されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料５１と、不純物の主な部分を含む吸着剤５２とを得るために、工程（ｃ）で説明されているように、リサイクルされたまたは再生可能な有機材料の処理されたフィードから分離される５０。精製されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料はその後、精製された、水素化処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料６１を得るために、工程（ｆ）として本明細書で説明されるように、水素化処理６０され、ここで、精製された、水素化処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料は、工程（ａ）において提供されるリサイクルされたまたは再生可能な有機材料の当初のシリコン含有量の２０％未満、好ましくは１０％未満、より好ましくは５％未満、および／または、工程（ａ）において提供されるリサイクルされたまたは再生可能な有機材料の当初のリン含有量の３０％未満を含む。精製された、水素化処理されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料６１は、その後、触媒的アップグレーディング７０へと付され得る。
【００７０】
リサイクルされたまたは再生可能な有機材料が、本発明方法にしたがって精製された後、それはさらなる処理、例えば触媒的なアップグレーディングなどに付されてもよい。このような触媒的なアップグレーディングプロセスとしては例えば、これらに限定される訳ではないが、接触分解、接触水素化分解、熱接触分解、触媒水素化、流動接触分解、触媒的ケトン化、および触媒的エステル化などが挙げられる。このようなプロセスは、リサイクルされたまたは再生可能な有機材料が十分に純粋でかつ不純物を含んでいないことを必要とし、そうでない場合、触媒プロセスを妨げたり、プロセス中に存在する触媒を汚染する可能性がある。
【００７１】
したがって本発明はさらに、リサイクルされたまたは再生可能な炭化水素を製造するためのプロセスであって、（ｘ）本明細書中で説明されるようにリサイクルされたまたは再生可能な有機材料を精製する工程、および（ｙ）精製されたリサイクルされたまたは再生可能な有機材料を精油変換プロセスへと付す工程であって、該精油変換プロセスが、少なくとも一つのリサイクルされたまたは再生可能な炭化水素を得るために、例えば水素化分解、または水蒸気分解などのフィードの分子量を変化させること、例えば熱接触分解、流動接触分解または水素化処理、特には水素化脱酸素または水素化脱硫などのフィードからのヘテロ原子の除去、例えば水素化処理、熱接触分解、または流動接触分解などのフィードの飽和度を変化させること、例えば異性化などのフィードの分子構造を組み替えること、または、それらの任意の組み合わせを含む工程、を含むプロセスを提供する。
【００７２】
本発明のプロセスの典型的な一実施形態において、リサイクルされたまたは再生可能な炭化水素は、再生可能な交通燃料または燃料成分である。

【００７３】
本発明のプロセスの一実施形態において、工程（ｙ）は、水素化分解である。このような実施形態において、工程（ｙ）は、好ましくは、軽度水素化分解（ＭＨＣ）精製所ユニット内で、特には、水素化分解触媒の存在下で、行われる。
【００７４】
本発明のプロセスの別の一実施形態において、工程（ｙ）は、水蒸気分解である。このような実施形態において、工程（ｙ）は、好ましくは、水蒸気分解ユニット内で行われる。
【００７５】
本発明のプロセスのさらなる別の一実施形態において、工程（ｙ）は異性化である。このような実施形態において、工程（ｙ）は、好ましくは、異性化ユニット内で行われる。
【００７６】
本発明のプロセスのさらなる別の一実施形態において、工程（ｙ）は水素化処理である。このような実施形態において、工程（ｙ）は、好ましくは、水素化処理ユニット内で行われる。
【００７７】
本発明のプロセスのさらなる別の一実施形態において、工程（ｙ）は熱触媒分解（ＴＣ）である。このような実施形態において、工程（ｙ）は、好ましくは、熱触媒分解ユニット内で行われる。
【００７８】
本発明のプロセスのさらなる別の一実施形態において、工程（ｙ）は流動接触分解（ＦＣＣ）である。このような実施形態において、工程（ｙ）は、好ましくは、流動接触分解ユニット内で行われる。
【実施例】
【００７９】
実施例１
粗ＴＯＰが、２つの吸着剤、ケイ酸アルミニウム（Ｔｏｎｓｉｌ（登録商標）　９１９４ＦＦ）およびシリカゲル（Ｔｒｉｓｙｌ（登録商標））の存在下で処理された。それぞれの吸着剤の量は、１．５ｗｔ％であった。種々の製造元からの粗ＴＯＰサンプルが試験された。０．４ｗｔ％の水添加が高温吸着処理の前に行われた。
【００８０】
高温吸着処理のあいだ、サンプル材料は、２８０℃の温度まで６０分間加熱された。この処理の後、サンプル材料は、１００℃まで冷却され、そして、０．４５μｍのろ紙を用いてろ過された。
【００８１】
得られた結果から、Ｓｉおよび他の不純物が、高温で、ケイ酸アルミニウムおよびシリカゲルどちらの吸着剤の存在下でもフィードから非常に効率よく除去され得ることが理解され得る。しかしながら、より効率の良い精製が、シリカゲル吸着剤を用いた場合に得られた。結果は表１に示されている。表２ならびに図２および図３から明らかなように、効率的なＳｉおよびＰ除去は、単なる酸＋加熱処理や、酸＋吸着精製方法によっては達成され得ない。
【００８２】

【表１】

表1．種々のタイプの粗TOPサンプルからのSiおよびP除去における
加熱処理吸着の効果。1．5wt%の吸着剤の添加。

		14144865	14225369	14225368
		粗 TOP A	280°C, 1 時間	280°C, 1 時間
□	□			
□	□		1.5 wt.-% Tonsil 9194	1.5 wt.-% Trisyl
Al	mg/kg	7.1	3.7	<0.2
Fe	mg/kg	27	32	2.4
Na	mg/kg	580	150	150
Si	mg/kg	27	3	1.3
Ca	mg/kg	56	13	0.82
Mg	mg/kg	6.2	14	<0.3
P	mg/kg	50	14	<0.6

		14177357	14225371	14225370
		粗 TOP B	280°C, 1 時間	280°C
			1.5 wt.-% Tonsil 9194	1.5 wt.-% Trisyl
Al	mg/kg	10	4	<0,2
Fe	mg/kg	71	50	0.62
Na	mg/kg	740	180	170
Si	mg/kg	130	12	4.4
Ca	mg/kg	41	13	0.57
Mg	mg/kg	7.4	13	<0.3
P	mg/kg	137	21	1.3

【００８３】

【表２】

表2．粗TOPサンプルからのSiおよびP除去における酸処理
（クエン酸添加2000ppm）および吸着の効果。2．0wt%の吸着剤の添加。

		14151662	14151646
		粗 TOP C	120°C ブリーチ＋脱水ろ過
□	□		
□	□		2 wt.-% Tonsil 9194
Al	mg/kg	5	0.64
Fe	mg/kg	29	1.1
Na	mg/kg	490	6.9
Si	mg/kg	41	15
Ca	mg/kg	25	4.5
Mg	mg/kg	4.2	1.5
P	mg/kg	73	9.5

【００８４】

当該技術分野における当業者にとって、技術の進歩にともない、発明の概念は様々な方法によって実施され得ることは明らかであろう。本発明およびその実施形態は、前述された実施例に限定されることなく、請求項の範囲内において変更され得るであろう。

【図面】

【図１】

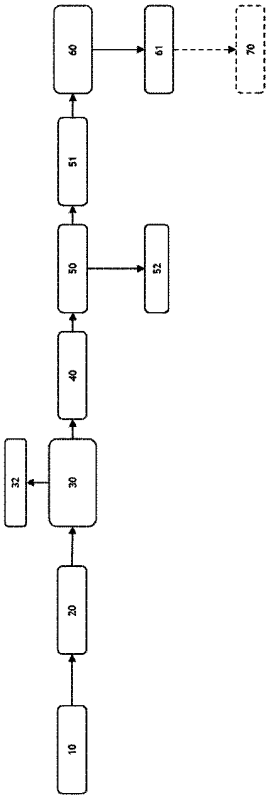
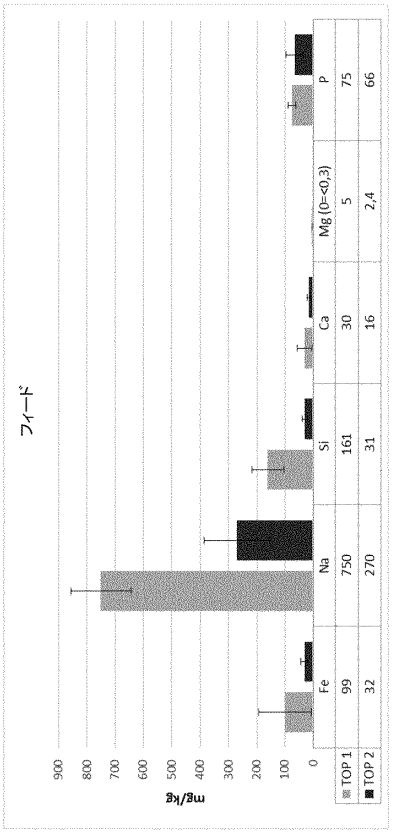
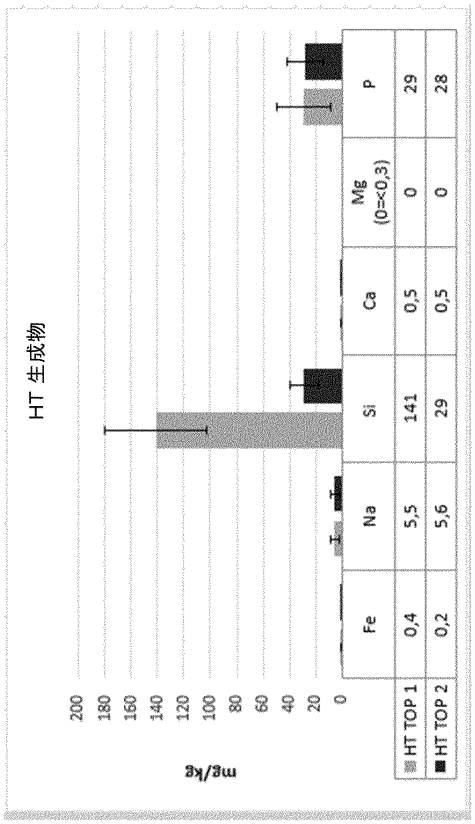


Figure 1

【図２】



【図３】



フロントページの続き

(72)発明者　パサネン、ユッカ－ペッカ
フィンランド共和国、０６１０１ ポルボー、ペーオー ボックス ３１０、ケア・オブ ネステ オサケ ユキチュア ユルキネン／アイペーアール
(72)発明者　トウロネン、ヨウニ
フィンランド共和国、０６１０１ ポルボー、ペーオー ボックス ３１０、ケア・オブ ネステ オサケ ユキチュア ユルキネン／アイペーアール
(72)発明者　ホビ、メリ
フィンランド共和国、０６１０１ ポルボー、ペーオー ボックス ３１０、ケア・オブ ネステ オサケ ユキチュア ユルキネン／アイペーアール
(72)発明者　パサネン、アンチ
フィンランド共和国、０６１０１ ポルボー、ペーオー ボックス ３１０、ケア・オブ ネステ オサケ ユキチュア ユルキネン／アイペーアール
(72)発明者　ヤーティネン、サッラ
フィンランド共和国、０６１０１ ポルボー、ペーオー ボックス ３１０、ケア・オブ ネステ オサケ ユキチュア ユルキネン／アイペーアール
(72)発明者　トッピネン、サミ
フィンランド共和国、０６１０１ ポルボー、ペーオー ボックス ３１０、ケア・オブ ネステ オサケ ユキチュア ユルキネン／アイペーアール
(72)発明者　アールト、ペッカ
フィンランド共和国、０６１０１ ポルボー、ペーオー ボックス ３１０、ケア・オブ ネステ オサケ ユキチュア ユルキネン／アイペーアール
(72)発明者　ヤンソン、カリ
フィンランド共和国、０６１０１ ポルボー、ペーオー ボックス ３１０、ケア・オブ ネステ オサケ ユキチュア ユルキネン／アイペーアール
(72)発明者　リンドブラッド、マリナ
フィンランド共和国、０６１０１ ポルボー、ペーオー ボックス ３１０、ケア・オブ ネステ オサケ ユキチュア ユルキネン／アイペーアール
(72)発明者　ケールドストレーム、マッツ
フィンランド共和国、０６１０１ ポルボー、ペーオー ボックス ３１０、ケア・オブ ネステ オサケ ユキチュア ユルキネン／アイペーアール
(72)発明者　ランミンパー、カイサ
フィンランド共和国、０６１０１ ポルボー、ペーオー ボックス ３１０、ケア・オブ ネステ オサケ ユキチュア ユルキネン／アイペーアール

審査官　森 健一

(56)参考文献　特開２０００－１６９８６２（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１６／０２５７８８８（ＵＳ，Ａ１）
米国特許出願公開第２０１５／０３６１３５６（ＵＳ，Ａ１）
中国特許出願公開第１０８２５１１５６（ＣＮ，Ａ）
国際公開第２０１８／０２４７２８（ＷＯ，Ａ１）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ１０Ｇ　３／００
Ｃ１１Ｂ　１３／００