(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2020-44530
(P2020-44530A)
(43)公開日　令和2年3月26日(2020.3.26)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
B01D	***3/00***	***(2006.01)***	B01D	3/00	A	4D076
B01D	***1/22***	***(2006.01)***	B01D	1/22	A	
			B01D	1/22	B	

審査請求 有　請求項の数 21　ＯＬ　外国語出願　（全 21 頁）

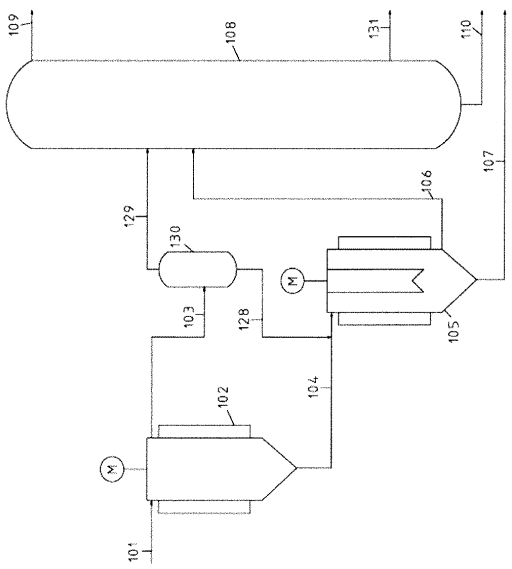
(21)出願番号　特願2019-128013 (P2019-128013)
(22)出願日　令和1年7月10日 (2019.7.10)
(31)優先権主張番号　20180083
(32)優先日　平成30年7月13日 (2018.7.13)
(33)優先権主張国・地域又は機関
フィンランド (FI)

(71)出願人　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
特許業務法人朝日奈特許事務所
(72)発明者　ビッレ　ネバンリンナ
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】バイオマスベースの材料の分画

(57)【要約】　（修正有）
【課題】バイオマスベースの材料を分画するためのプロセスの提供。
【解決手段】液状の脱ピッチ化された軽質留分（１０６）及びより重質のピッチ留分（１０７）が、ＳＰＥ（１０５）内でＴＦＥ残渣留分（１０４）を蒸発させることによって得られる工程とより軽質な有機酸及び中性の有機成分留分（１０９）、液状の第１のより重質な有機酸および中性の有機成分留分（１１０、１３１）、並びに、ガス状の第２のより重質な有機酸及び中性の有機成分留分（１３１）を製造するために、蒸留カラム（１０８）内で、ＴＦＥ塔頂蒸気留分（１０３）及び脱ピッチ化された軽質留分（１０６）を蒸発させる工程とを含むプロセス。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
バイオマスベースの材料を分画するためのプロセスであって、
液状の脱ピッチ化された軽質留分およびより重質のピッチ留分を製造するために、ショートパス蒸発器ＳＰＥ内のバイオマスベースの材料の気化可能な部分を蒸発させる工程
を含み、
前記プロセスが、
少なくとも有機酸および中性の有機成分ならびにＴＦＥ残渣留分（１０４）を含むＴＦＥ塔頂蒸気留分（１０３）を製造するために、バイオマスベースの材料（１０１）を薄膜蒸発器ＴＦＥ（１０２）内で蒸発させる工程であって、液状の前記脱ピッチ化された軽質留分（１０６）および前記より重質のピッチ留分（１０７）が、前記ＳＰＥ（１０５）内で前記ＴＦＥ残渣留分（１０４）を蒸発させることによって得られる工程、と
より軽質な有機酸および中性の有機成分留分（１０９）、液状の第１のより重質な有機酸および中性の有機成分留分（１１０、１３１）、ならびに、ガス状の第２のより重質な有機酸および中性の有機成分留分（１３１）を製造するために、蒸留カラム（１０８）内で、前記ＴＦＥ塔頂蒸気留分（１０３）および前記脱ピッチ化された軽質留分（１０６）を蒸発させる工程
とを含むプロセス。
【請求項２】
前記プロセスが、
前記より重質なピッチ留分（１０７）、前記より軽質な有機酸および中性有機成分留分（１０９）、前記第１のより重質な有機酸および中性の有機成分留分（１１０、１３１）、ならびに、前記第２のより重質な有機酸および中性の有機成分留分（１３１）を生成物として得る工程
を含んでいる請求項１記載のプロセス。
【請求項３】
液状の前記脱ピッチ化された軽質留分（１０６）が、液状の脱ピッチ化されたトール油留分を含み、および、前記より重質なピッチ留分（１０７）が、トール油ピッチ（ＴＯＰ）留分を含み、
前記プロセスが、
少なくともロジン酸および脂肪酸、ならびに、ＴＦＥ残渣を含む粗トール油（ＣＴＯ）留分（１０４）を含むＴＦＥ塔頂蒸気留分（１０３）を製造するために、粗トール油（１０１）を薄膜蒸発器ＴＦＥ（１０２）内で蒸発させる工程であって、前記脱ピッチ化された液状のトール油留分（１０６）、および、前記ＴＯＰ留分（１０７）が、前記ＣＴＯ留分（１０４）を前記ＳＰＥ（１０５）内で蒸発させることにより得られる工程、と
粗脂肪酸留分、ＣＦＡ（１０９）、トール油ロジン留分、液状のＴＯＲ（１１０、１３１）、およびガス状のトール油ロジン留分ＴＯＲ（１３１）を製造するために、蒸留カラム（１０８）内で、前記ＴＦＥ塔頂蒸気留分（１０３）および前記脱ピッチ化されたトール油留分（１０６）を蒸留する工程、と
前記ＴＯＰ留分（１０７）、前記ＣＦＡ留分（１０９）および前記ＴＯＲ留分（１１０、１３１）を生成物として得る工程
とを含む請求項１または２記載のプロセス。
【請求項４】
前記ＴＦＥ塔頂蒸気留分（１０３）が、前記ＴＦＥ塔頂蒸気留分（１０３）から液体を除去するために、前記蒸留カラム（１０８）内での蒸留の前に、相分離（１３０）に付される請求項２または３記載のプロセス。
【請求項５】
前記脱ピッチ化された軽質留分（１０６）および／または前記脱ピッチ化された液状のトール油留分（１０６）が、ＳＰＥ（１０５）内での蒸発の直後に前記蒸留カラム（１０８）内での蒸留に付される請求項２～４のいずれか１項に記載のプロセス。

【請求項６】
前記より軽質な有機酸および中性の有機成分留分（１０９）および／または前記ＣＦＡ留分（１０９）が、さらに、約３ｗｔ％～８ｗｔ％のロジン酸、好ましくは、約５％のロジン酸を含む請求項２～５のいずれか１項に記載のプロセス。
【請求項７】
前記より重質なピッチ留分（１０７）および／または前記ＴＯＰ留分（１０７）が、２４０℃～３２０℃、好ましくは２６０℃～３００℃、より好ましくは２７０℃～２９０℃のＳＰＥ塔底温度で回収される請求項２～６のいずれか１項に記載のプロセス。
【請求項８】
前記ＴＦＥ（１０２）が、薄膜蒸発器または流下薄膜型蒸発器である請求項２～７のいずれか１項に記載のプロセス。
【請求項９】
前記蒸留カラム（１０８）が、例えばランダム充填カラム、構造化パッキングカラムまたは段塔などの充填カラムである請求項２～８のいずれか１項に記載のプロセス。
【請求項１０】
前記ＳＰＥ１０５内での蒸発が、１４００Ｐａ以下、好ましくは、１００Ｐａ～１０００Ｐａ、より好ましくは２００Ｐａ～７００Ｐａ、さらにより好ましくは２５０Ｐａ～４００Ｐａの圧力で行われる請求項１～９のいずれか１項に記載のプロセス。
【請求項１１】
前記プロセスが、さらに、
脱水されたバイオマスベースの材料（１０１）を製造するための、水、軽質有機酸、軽質中性有機成分、および例えば軽質硫黄化合物（１２５）などの有機および無機の気化可能な不純物を除去するためのバイオマスベースの材料（１２１）の脱水（１２４）、および／または、脱水された粗トール油（１０１）を製造するための、テルペン油（１２５）および水（１２５）を除去するためのＣＴＯ（１２１）の脱水（１２４）を行う工程であって、前記脱水（１２４）が、５０～２４０℃の温度および３～１０ｋＰａの圧力で蒸発させることによって行われる工程
を含む請求項２～１０のいずれか１項に記載のプロセス。
【請求項１２】
前記プロセスが、さらに、
不純物（１２６）を除去するために、前記留分（１０７、１０９、１２１）の少なくとも一つの精製（１２２）による処理
を含む請求項２～１１のいずれか１項に記載のプロセス。
【請求項１３】
前記プロセスが、さらに、
さらに精製されたロジン留分（１１９）および塔底ロジン留分（１２０）を製造するために、再蒸留カラム（１１８）内で、前記第１のより重質の有機酸および中性の有機成分留分（１１０）、および／または、液状のＴＯＲ留分（１１０）を再蒸留する工程であって、再蒸留（１１８）が、脱ピッチ化温度よりも低い温度で、および、蒸留カラム（１０８）の圧力以下で行われる工程
を含む請求項２～１２のいずれか１項に記載のプロセス。
【請求項１４】
前記プロセスが、さらに、
ヘッドカラム蒸留物として軽質の塔頂留分（１１２）を、および、ヘッドカラム塔底留分としてさらなるＣＦＡ留分（１１４）および／またはさらなる軽質の有機酸および中性の有機成分留分（１１４）を製造するために、軽質ヘッドカラム（１１１）内で、前記ＣＦＡ留分（１０９）および／または前記より軽質な有機酸および中性の有機成分留分（１０９）のすくなくとも一部を蒸留する工程、と
脂肪酸カラム蒸留物として得られる脂肪酸留分（１１６）および脂肪酸カラム塔底留分として得られる塔底オイル（１１７）を製造するために、脂肪酸カラム（１１５）内で、前

記さらなる留分（１１４）を蒸留する工程、と
前記軽質ヘッド留分（１１２）、前記脂肪酸留分（１１６）、および前記塔底オイル（１１７）を回収する工程
とを含み、
前記軽質ヘッドカラム（１１１）の操作圧力が、前記蒸留カラム（１０８）の操作圧力および前記脂肪酸カラム（１１５）の操作圧力と近い請求項２～１３のいずれか１項に記載のプロセス。
【請求項１５】
脱水された粗トール油（１０１）を製造するための、テルペン油（１２５）および水（１２５）を除去するためのＣＴＯ（１２１）の脱水（１２４）工程、と
少なくともロジン酸および脂肪酸、ならびにＴＦＥ残渣を含むＣＴＯ留分（１０４）を含むＴＦＥ塔頂蒸気留分１０３を製造するために、薄膜蒸発器（ＴＦＥ、１０２）中で、前記脱水された粗トール油（１０１）を蒸発させる工程、と
液状の脱ピッチ化されたトール油、およびトール油ピッチＴＯＰ留分（１０７）を含む脱ピッチ化されたトール油留分（１０６）を製造するために、ショートパス蒸発器（ＳＰＥ、１０５）中で製造されたＣＴＯ留分（１０４）を蒸発させる工程、と
粗脂肪酸、液状のトール油ロジンＴＯＲ（１１０、１３１）を含む留分、およびガス状のトール油ロジンＴＯＲ（１３１）を含む留分を含む粗脂肪酸留分ＣＦＡ（１０９）を製造するために、製造された前記ＴＦＥ塔頂蒸気留分（１０３）および前記脱ピッチ化されたトール油留分（１０６）を蒸留カラム（１０８）内で蒸留する工程、と
前記ＴＯＰ留分（１０７）、前記ＣＦＡ留分（１０９）、および前記ＴＯＲ留分（１１０、１３１）を回収する工程、と
さらに精製されたＴＯＲ留分（１１９）および塔底ロジン留分（１２０）を製造するために、液状のトール油ロジン（ＴＯＲ）を含む前記ＴＯＲ留分（１１０）を再蒸留カラム（１１８）内で再蒸留する工程、と
ヘッドカラム蒸留物として軽質の塔頂留分（１１２）、および、ヘッドカラム塔底留分としてさらなる粗脂肪酸留分（１１４）を製造するために、軽質ヘッドカラム（１１１）内で、粗脂肪酸を含む前記ＣＦＡ留分（１０９）の少なくとも一部を蒸留する工程、と
脂肪酸カラム蒸留物として得られる脂肪酸留分（１１６）および脂肪酸カラム塔底留分として得られる塔底オイル（１１７）を製造するために、脂肪酸カラム（１１５）内で、前記さらなる粗脂肪酸留分（１１４）を蒸留する工程、と
前記軽質ヘッド留分１１２、トール油脂肪酸留分（１１６）、および前記塔底オイル（１１７）を回収する工程
とを含む請求項３記載のプロセス。
【請求項１６】
前記軽質ヘッドカラム（１１１）の操作圧力が、前記蒸留カラム（１０８）の操作圧力および前記脂肪酸カラム（１１５）の操作圧力に近く、
前記脱水（１２４）が、５０～２４０℃の温度および３～１０ｋＰａの圧力で蒸発させることによって行われ、および／または、
前記再蒸留が、脱ピッチ化の温度よりも低い温度で、および、前記蒸留カラム（１０８）の圧力以下の圧力で行われる請求項１５記載のプロセス。
【請求項１７】
前記プロセスが、さらに、
不純物（１２６）を除去するために、粗トール油（１２１）、前記ＴＯＰ留分（１０７）、および前記ＣＦＡ留分（１０９）の少なくとも一つの精製（１２２）による処理
を含む請求項１５または１６記載のプロセス。
【請求項１８】
前記プロセスが、さらに、
前記ＴＦＥ塔頂蒸気留分（１０３）から液体を除去するために、前記蒸留カラム（１０８）内での前記蒸留の前に、前記ＴＦＥ塔頂蒸気留分（１０３）を相分離１３０に付すこと

を含む請求項１５～１７のいずれか１項に記載のプロセス。
【請求項１９】
少なくともロジン酸および脂肪酸、ならびにＴＦＥ残渣留分（１０４）を含むＴＦＥ塔頂蒸気留分（１０３）を製造するために、バイオマスベースの材料を蒸発させるように構成されている薄膜蒸発器ＴＦＥ（１０２）、と
液状の脱ピッチ化された軽質留分（１０６）、およびより重質のピッチ留分（１０７）を製造するために、前記ＴＦＥ残渣留分（１０４）を蒸発させるように構成されているショートパス蒸発器ＳＰＥ（１０５）、と
粗脂肪酸留分（１０９）、液状の第１のロジン留分（１１０、１３１）、およびガス状の第２のロジン留分（１３１）を製造するために、製造された前記ＴＦＥ塔頂蒸気留分（１０３）および液状の脱ピッチ化された軽質留分（１０６）を含む前記脱ピッチ化された軽質留分（１０６）を蒸留するように構成されている蒸留カラム（１０８）、と
前記より重質のピッチ留分（１０７）、ＣＦＡ留分（１０９）、前記ロジン留分（１１０、１３１）を回収するための手段
とを備える分画装置。
【請求項２０】
前記ＴＦＥ（１０２）が、薄膜蒸発器または流下薄膜型蒸発器である請求項１９記載の分画装置。
【請求項２１】
前記蒸留カラムが、ランダム充填カラム、構造化パッキングカラムまたは段塔である請求項１９または２０記載の分画装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、粗トール油および／または他のバイオマスベースの材料の分画、およびより特には、粗トール油および／または他のバイオマスベースの材料の脱ピッチに関する。
【背景技術】
【０００２】
以下の背景技術の記載は、見識、発見、理解もしくは開示、または、本発明以前に関連技術に知られていない開示であるが、本開示によって提供される開示に伴う連想を含むかもしれない。本明細書中において開示されているそのような寄与のいくつかは、以下に具体的に指摘されているかもしれないが、本発明の開示によって包含される他のそのような寄与はその内容から明白であろう。
【０００３】
粗トール油（crude tall oil, CTO）の分画において、ピッチは、直列の薄膜蒸発器を用いることによって粗トール油から除去される。Ｋｒｅｍｓ－Ｃｈｅｍｉｅによる特許文献１は、脱水、脱ピッチ、および、充填された分画カラム中の沸騰のための熱交換のためのルーワ式薄膜蒸発器の使用を開示している。このアプローチは、トール油中の熱に感応性の化合物が上昇した温度に暴露された時間を最小とする。
【０００４】
粗トール油および粗トール油から得られる生成物は、熱に非常に感応性である。過剰な温度または長時間のあいだの高温への暴露は、生成物の分解およびそれに続く損失、または少なくとも生成物の変色を引き起こす。これは、蒸発カラムのための非常に高い真空度の使用および再沸騰器としての薄膜蒸発器の使用によって防止され得る。乾留の適用性は、ＣＴＯの組成によって影響されるだけでなく、例えば操作圧力および温度および生成物のデピッチャー内滞留時間などの条件にも強く依存している。揮発可能な生成物の気化および搾出、例えばＣＴＯ中の天然のピッチ化合物からのおよび加熱によって形成されたピッチからの脂肪酸およびロジン酸の分離などは、ロジン蒸留カラムまたは第一の分画カラムへの蒸気入り口において、低い圧力（８００～１３００Ｐａ）においてでさえも高温（２５０～３２０℃）を必要とする。

【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】米国特許第３，６４４，１７９号明細書
【発明の概要】
【０００６】
以下は、本発明のいくつかの例示的な態様の基本的な理解を提供するために本明細書中に開示される特徴の簡単なまとめを示している。このまとめは、本発明の広大な概要ではない。本発明の鍵となる／重要な要素を同定すること、または、本発明の範囲を描き出すことを意図するものではない。より詳細な記載への前置きとしての簡潔化された形で本明細書中に開示されるいくつかの概念を示すことだけが目的である。
【０００７】
一様態において、独立クレームの主題が提供される。実施態様は従属クレームにおいて規定される。
【０００８】
実施の一または複数の例が、添付の図面および以下の記載を参照してより詳細に規定される。他の特徴は、詳細な説明および部面から、ならびにクレームから明らかであろう。
【０００９】
本発明は、好ましい実施形態によって、添付の図面を参照して、より詳細に記載されるであろう。
【図面の簡単な説明】
【００１０】
【図１】図１は、例えばＣＴＯなどのバイオマスベースの材料の分画における例示的な脱ピッチ化および蒸留プロセスを示す図である。
【図２】図２は、例えばＣＴＯなどのバイオマスベースの材料の分画のための励磁的なプロセスを示す図である。
【発明を実施するための形態】
【００１１】
以下の態様は例示である。明細書中では、いくつかの場所において「一つ（an）」、「一つ（one）」、または、「いくつか（some）」の態様を参照しているかもしれないが、これは、そのような参照のそれぞれが同じ態様（複数の態様）を参照していること、または、特徴が単一の態様にのみ適用されることを意味しているわけではない。異なる態様の単一の特徴は、他の態様を提供するために組み合わされてもよい。さらに、用語「含む（comprising）」、「含む（containing）」および「含む（including）」は、記載されたそれらの特徴のみを構成するために記載された態様に限定するものであると理解されるべきではなく、そのような態様は、具体的に記載されていない特徴／構造をまた含んでいるかもしれない。一態様において、方法の工程または態様は、互いの組み合わせで行われてもよい。別の態様において、いくつかの方法の工程または態様のみが実行されてもよい。
【００１２】
トール油脱ピッチのあいだの熱分解という好ましくない効果を低減するために、改良されたプロセスおよび装置が開示され、ここで、一連の少なくとも一つの薄膜蒸発器（ＴＦＥ）および少なくとも一つのショートパス蒸発器（ＳＰＥ）が脱ピッチのために使用される。例示的なプロセスおよび装置は、脱ピッチにおけるフィードストックの高温への暴露をさらに減らすことができ、これは、従来の解法と比較した場合の、蒸留物のより高い収率および減少された脱ピッチ化蒸発器のサイズを可能にする。例示的なプロセスはまた、ロジン蒸留カラムの総容量が減少されるようにロジン蒸留カラムの直径にも影響を与える。脱ピッチ化蒸発器およびロジン蒸発カラムの減少されたサイズの実現は、粗トール油分画プラントへの投資コストの低下を可能にする。
【００１３】
脱ピッチに用いられる温度は、ＣＴＯ分画プロセス全体の中で最も高い。例示的なプロ

セスは、脱ピッチのために用いられる温度において顕著な低下を可能にし、脱ピッチ化温度は、２０℃以上さえ低下し得る。

【００１４】

例示的なプロセスはまた、部分的に液化されたフィードに起因するロジン蒸発カラムの頂部における圧力損失を低下させることができる。これは、ロジン蒸発カラムの圧力プロファイルの最適化のための追加のデザインパラメーターを与える。最後に、ロジン蒸留カラム中で下部の総圧力の低下が達成され得、したがって、ロジン蒸留カラム中の底部の温度を上昇させることなしにロジン生成物の高い収率を可能とする。

【００１５】

粗トール油は、水、テレピン油、軽質な中性物質（例えば、アルコール、軽質エステル、ケトンなどの不けん化物など）、脂肪酸、ロジン酸、重質の中性の物質（例えば、エステル、ダイマー、無水物、および／またはステロールなどのアルコールなど）、塩、および固体物質を含む。固体物質は、主に、リグニン由来の固体物質である。構成物は、軟材（例えば、パインなど）または硬材（例えば、カバノキなど）のパルプ化からの副産物である黒液由来である。テレピン油および／またはロジン酸などの構成成分は、また、樹脂を得るための方法である樹脂の抽出によって樹木から得られ得る。ＣＴＯ分画における副反応は速度論によって制限されており、そして、それらは温度および滞留時間を短くすることによって低下され得る。反応速度の低下に加えて、より低い圧力はまた、より重質の中性構成成分からのトール油ロジンの分離を促進する。粗トール油の組成は、その起源に依存し得、粗トール油の成分の量（ｗｔ％）は、粗トール油の起源に依存して変わり得る。

【００１６】

粗トール油の代わりに、またはそれに加えて、任意の他のバイオマスベースの液体材料または生物学的材料を起源とする液体材料、例えばスラッジパーム油（ＳＰＯ）、使用済みの料理油（ＵＣＯ）、および／または動物性脂肪（ＡＦ）などの例えば植物または動物起源の生物学的材料またはその廃棄物などがまた、分画および／または脱ピッチ化プロセスにおける原材料として使用され得る。基本的に、バイオマスベースの材料とは、微生物、植物および／または動物の成長によって産生される任意の材料を意味している。

【００１７】

一態様において、バイオマスベースの材料を分画するためのプロセスは、液状の脱ピッチ化された軽質留分およびより重質なピッチ留分を製造するために、バイオマスベースの材料の揮発可能な部分をショートパス蒸発器、ＳＰＥ、中で蒸発させることを含む。

【００１８】

一態様において、ＣＴＯは原材料として使用され、ここで、脱ピッチ化された軽質留分は、液状の脱ピッチ化されたトール油を含み得、そして、より重質のピッチ留分は、トール油ピッチ、ＴＯＰ、を含み得る。しかしながら、ＣＴＯに代えて、またはそれに加えて、他のバイオマスベースの材料および／または生物学的な材料、例えばスラッジパーム油（ＳＰＯ）、使用済み料理油（ＵＣＯ）、および／または動物性脂肪（ＡＦ）など、が原材料として使用され得る。

【００１９】

図１は、粗トール油の脱ピッチおよび蒸留のための例示的なプロセスを示している。粗トール油の分画において、脱ピッチは、脱水の下流で行われる。別の態様において、脱ピッチは、脱水された粗トール油１０１からピッチを除去するために、直列の薄膜蒸発器（ＴＦＥ）１０２およびショートパス蒸発器（ＳＰＥ）１０５を用いて行われる。脱ピッチにおいてＴＦＥ１０２から得られる塔頂の蒸気１０３は、主にロジン酸および脂肪酸から構成されるが、また非酸性の化合物からもなる。塔頂の蒸気１０３中の非酸性の化合物は、テレピン油などの残渣の非酸性化合物および脱水後にフィード１０１中に残存している水であり得る。塔頂の蒸気１０３はまた、ロジン蒸留カラム１０８からの脂肪酸蒸留物またはロジン酸生成物に対して色の問題を引き起こし得る取り込まれた液体の液滴を含む。相分離器１３０がそれゆえＴＦＥ１０２から得られたガス流１０３から液体を除去するた

めに設けられ得、そして、除去された液体１２８は脱ピッチ化相へと（すなわちＳＰＥ１０５またはＴＦＥ１０２へと）戻されるか、または、生成物として回収され得る。ＴＦＥ１０２から相分離された塔頂の蒸気１２９は、相分離１３０の後に、蒸留カラム１０８の低部から塔底留分１１０（液体）として、またはサイドドロー１３１（ガス状または液体）としてトール油ロジン（ＴＯＲ）を回収するためにロジン蒸留カラム１０８へと送り込まれる。

【００２０】

一態様において、相分離された塔頂の蒸気１２９のロジン蒸留カラム１０８へのフィード温度は、１８０℃～２４０℃、好ましくは約２２０℃～２３０℃であり、そして、単一のＴＦＥのみが塔頂の蒸気１０３を得るために、脱水されたＣＴＯ１０１の蒸発に使用される。ＴＦＥ残渣を含むＴＦＥ塔底留分１０４（すなわち、ＴＦＥ中での蒸発によってそこから塔頂の蒸気１０３が除去される脱水されたＣＴＯ留分）はＳＰＥ１０５へと送り込まれる。ＳＰＥ１０５はＴＦＥ１０２の圧力よりも低い圧力で作動される。ＴＦＥ塔頂蒸気１０３から相分離１３０によって除去された液体１２８もまたＳＰＥ１０５へと送り込まれる。ＳＰＥ１０５では、残存している脂肪酸およびロジン酸がＴＦＥ塔底留分１０４からおよび液体１２８から蒸発される。

【００２１】

ＳＰＥは、ＳＰＥ本体の内側に位置される凝縮器を備えているという点で、ＳＰＥは、ＴＦＥデザインと異なっている。ＳＰＥは、ＴＦＥと比較してより低い操作圧力（例えば３００Ｐａ～１０００Ｐａなど）で作動され得る。ＳＰＥのより低い操作圧力はまた、より低い操作温度を可能にする。ＳＰＥ蒸留物１０６が凝縮されおよび下流の機器（すなわちロジン蒸留カラム１０８）へとポンプで注入され得るために、ＳＰＥは異なる（すなわちより低い）圧力で作動され得る。ＳＰＥ蒸留物（すなわちＳＰＥ液体）１０６は、脱ピッチされたトール油を含んでいる。ロジン蒸留カラム１０８は２つのフィード：蒸留カラムフィードセクション圧力での相分離１３０から相分離された塔頂の蒸気１２９、および、プラントのレイアウトに依存してポンプを用いたまたは重力によるＳＰＥ１５０からのＳＰＥ液体フィード１０６、を有している。ＳＰＥ１５０からのＳＰＥ液体フィード１０６および／またはロジン蒸留カラム１０８への相分離された塔頂の蒸気１２９は、ロジン蒸留カラム１０８の一または複数の（異なる）高さに送り込まれ得る。これはデザイナーが、フィードをカラム１０８の組成プロファイルにより柔軟に合わせることを可能にする。これは、フィードセクションにおいて直面する混合損失を最小にする。次に、これは再沸騰の負荷を低下させることによってエネルギー消費を低下させる。ＳＰＥ１０５中での蒸発の結果として、トール油ピッチ（ＴＯＰ）１０７を含む留分が液体残渣として得られる。液体形状の脱ピッチ化されたトール油１０６は、ＳＥＰ液体蒸留物１０６として得られ得る。得られたトール油ピッチ１０７は、さらなる処理へと送られてもよい（図１には示されていない）。

【００２２】

既存の解法において、ＴＦＥは、粗トール油精製プロセス全体中で最も高い温度（３００℃より高い）を有する。一態様において、ＳＰＥはロジン蒸留カラム塔頂部圧力（典型的には４００Ｐａ、またはそれ以下）で操作され得、一方、ＴＦＥの操作圧力は、ロジン蒸留カラム圧力（典型的には４００Ｐａ、またはそれ以下、それに加えて、構造化パッキングカラムで、ロジン蒸留カラムセクション上方の圧力降下、典型的には１０００Ｐａ以下の圧力降下）である。したがって、ＴＦＥ操作圧力は約１４００Ｐａである。圧力低下は１５～３０℃の温度低下をもたらす。ＳＰＥ構造において、蒸発器表面と凝縮器とのあいだに蒸気ラインがないため、ＳＰＥは非常に低い操作圧力の使用を可能にする。ＳＰＥは、実際には、工業的スケールであるＣＴＯ分画システム中においても、１Ｐａまたはそれ以上の圧力で操作され得る。ＳＰＥは、１４００Ｐａ以下、好ましくは、１００Ｐａ～１０００Ｐａ、より好ましくは２００Ｐａ～７００Ｐａ、さらにより好ましくは２５０Ｐａ～４００Ｐａの圧力で操作され得る。一態様において、ＳＰＥは、蒸留カラム塔頂部圧力で、例えば１００Ｐａ～１０００Ｐａで、典型的には約４００Ｐａ以下で操作される。

例えば、ＣＴＯ分画プラントにおいて高い程度での望ましくない反応が起こることが予期されている場合などには、蒸留カラム塔頂部圧力以下での操作はＳＰＥのための別個の真空システムを必要とする。

【００２３】

したがって、２つの異なる種類の蒸発器ユニット１０２、１０５が存在しており、さらに、蒸発器１０２、１０５から蒸留カラム１０８へと送られる２つの異なる種類のストリーム（液体１０６および蒸気１２９（または、相分離１３０がない場合１０３））が存在する。ＴＦＥ残渣を含むＣＴＯ留分１０４は、ＴＦＥ１０２内での蒸発の直後にＳＰＥ１０５内での蒸発へと付され、そして、留分１０６は、ＳＰＥ１０５内での蒸発の直後に蒸留カラム１０８内での蒸留に付される。

【００２４】

ロジン蒸留は、蒸留カラム１０８内で行われる。蒸留カラム１０８内での分画の前に、ＴＦＥ１０２からの塔頂の蒸気１０３は、取り込まれている液体を除去するために相分離器１３０内での相分離に付され得る。蒸留カラム１０８は、例えばランダム充填カラム、構造化パッキングカラムまたは段塔などの充填カラムであり得る。ＴＦＥ１０２からの塔頂の蒸気１０３、１２９およびＳＰＥ１０５からの液体フィード（すなわち脱ピッチ化されたトール油）１０６は、トール油ロジン１１０、１３１を回収するために、ロジン生成物１１０、１３０の品質仕様およびＣＴＯ品質に依存して液相における塔底留分１１０としてまたは液相または蒸気相におけるサイドドロー１３１としてロジン蒸留カラム１０８へと送られる。蒸留物（蒸留カラム１０８の上部からのサイド流１０９）は、さらに約３ｗｔ％～８ｗｔ％のロジン酸、好ましくは約５ｗｔ％のロジン酸をさらに含み得る粗脂肪酸（ＣＦＡ）中間体留分１０９である。

【００２５】

低い脱ピッチ化温度および熱負荷に起因して、脱ピッチ器は顕著に小さな熱交換領域を必要とする。ロジン蒸留カラム１０８の再沸騰器の熱交換領域は増加し得る。蒸留カラム１０８へのフィードの品質がより飽和した液体を含むように変化されると、カラムの塔頂におけるより低いガスのロードが減少する。したがって、ロジン蒸留カラム１０８の整流セクションの直径およびロジン蒸留カラム１０８の総容積が減少する。これは、蒸留カラム１０８のためのより少ない充填およびより少ない材料コストを意味している。

【００２６】

なお、相分離１３０は任意であり、ＴＦＥ１０２からのＴＦＥ塔頂蒸気１０３を相分離なしにロジン蒸留カラム１０８へと送ることもまた可能である。

【００２７】

態様は、粗トール油分画プロセスの脱ピッチ器部分を改良する。直列のＴＦＥｓの代わりに、２つの異なる種類の蒸発器、直列のＴＦＥ１０２およびＳＰＥ１０５が脱ピッチ化において使用される。

【００２８】

したがって、一態様において、脱ピッチ器部分は、ＴＦＥ１０２と直列の少なくとも一つのＳＰＥ１０５が後に続いている少なくとも一つのＴＦＥ１０２を備える。

【００２９】

別の態様において、粗トール油分画プロセスの脱ピッチ器部分は、直列のおよび／または並列の２つまたはそれ以上のＴＦＥｓおよび／またはＳＰＥｓを備える。

【００３０】

図２は、粗トール油の分画のための例示的なプロセスを示している。粗トール油の分画のためのプロセスシークエンスは、以下の分画段階を備え得る：精製、脱水、脱ピッチ化、ロジン／脂肪酸分離（すなわち、ロジン蒸留）、ロジン再蒸留、塔頂分離、および／またはＴＯＦＡ分離。粗トール油を該段階に付すための装置が開示される。

【００３１】

一態様において、粗トール油（ＣＴＯ）１２１を精製工程１２２、および、脱水された粗トール油１０１を製造するための脱水１２４によるテルペン油および水１２５の分離に

付すためのプロセスおよび装置が提供される。

【００３２】

精製１２２において、ＣＴＯは、水と接触され、ここで、使用される水の量は、導入されるＣＴＯの重量の約５％より少ない。精製１２２のために使用される水は、添加物を含んでいてもよい。ＣＴＯと水とのあいだの接触は、ダイナミックミキサーまたはＣＴＯと水とのあいだの密接な接触を提供することのできる他の任意の機器内で混合する（例えば１５分間など）ことによって行われ得る。水はＣＴＯ不純物（無機塩および残渣の酸（H_2SO_4））１２６のいくつかを除去し、一方、水添加物は、例えば遷移金属およびアルカリ土類金属ならびに様々な石鹸などの他の不純物１２６を除去する。精製１２２は、粘性および塩の溶解度を向上させるために上昇された温度で行われてもよい。例えば、９０℃より高い温度、好ましくは、約９５℃が使用され得る。例えばシュウ酸、クエン酸、硫酸、リン酸および／またはエチレンジアミン四酢酸（ＥＤＴＡ）または他の有機弱酸などのキレート剤が水への添加物として使用され得る。混合物の遠心分離、沈降、および／またはデカンテーションが、不純物１２６を抽出するためにおよび精製された粗トール油１２３を製造するために工程１２２において行われ得る。精製された粗トール油１２３は、続いて、水および例えばテルペン油１２５などの揮発物を除去するために工程１２４において脱水に付される。脱水は、例えば、中程度の真空度（３～１０ｋＰａ）でおよび５０～２４０℃の温度で例えば薄膜蒸発器によって行われ得る。

【００３３】

しかしながら、精製は任意の工程であって、省略されてもよいことに留意すべきである。さらに精製された生成物がプラントにおいて蒸留される場合、工程１２２に代えてまたはそれに加えて、より後の段階で、例えばプロセス流１０７（トール油ピッチ）に対しておよび／または粗脂肪酸１０９、安定化された粗脂肪酸１１４またはＴＯＦＡ１１６などに対して、精製または不純物の除去を行うこともまた可能である。

【００３４】

ストリーム１０１、１１０、１１７、１２０、１０９、１１２、１１６、１１９、１３１および１２７は、トール油蒸留プラント生成物およびフィードポートフォリオに依存して、上記のストリームまたは他のいくつかの組み合わせと共に精製されてもよい。精製が後の段階で、例えばプロセスストリーム１０７および／または１０９に対して行われる場合、より経済的な塩除去または精製が達成可能である。プロセスストリーム１０７、１０９は、プロセスストリーム１１２と比較してより小さく、したがって、より少量のストリーム量が精製を必要とし、脱塩の場合、精製または不純物の除去は、より後の工程で、例えば、プロセスストリーム１０１、１０７、１０９、１１０、１１２、１１７、１２０、１１２、１１６、１１９、１２７および１３１または上述のストリームの任意の組み合わせに対して行われる。これは、投資コスト、操作コスト、および不純物精製効率の観点から、最も効率的かつ経済的な方法でそれぞれのストリームを精製する可能性を付与する。

【００３５】

一態様において、ストリーム１０１、１０７、１０９、１１０、１１２、１１７、１２０、１３０またはそれらの任意の組み合わせは、ストリームの向上された質を達成するために精製され、それによりそれは、燃料、他の化学品のための中間体化学品、再生可能な燃料の製造または生化学的製造のためのフィードストックとして使用され得る。下流のプロセスまたはエンドユースのための要件は様々であり、そして、精製の方法は、ろ過（通常のおよび／またはろ過助剤を用いた深層ろ過）、遠心分離、デカンテーション、上述の工程の任意の組み合わせが続くまたはそれに先立つ、通常の水または例えばシュウ酸、クエン酸、硫酸、リン酸および／またはエチレンジアミン四酢酸（ＥＤＴＡ）または他の有機弱酸などの添加物を含む水との混合（水または添加物を含む水は処理されるストリームの０．０５ｗｔ％（５００ｐｐｍ）～２５ｗｔ％で添加され得る）、水を用いた処理、酸処理、脱ガムまたは漂白、モレキュラーシーブまたは吸収剤を含む触媒床での精製、防臭、再蒸留、抽出、脱ろう、脱ワックス、および／または、上述の精製工程の任意の組み合わせが後に続く水の添加を伴うまたは伴わない２００～３００℃での加熱処理、を備える

。

【００３６】

上記の精製方法またはそれらの組み合わせは、不純物が触媒毒として作用する、または、例えば、汚損、腐食などの他の方法で下流のプロセスの機能を妨げる、ストリームの有害な効果を防止するために使用される。精製された材料が使用され得るプロセスは、例えば、水素化処理、水素化分解、異性化、水素化脱酸素化、接触異性化、液体接触分解、熱触媒分解、接触脱水、接触ケトン化、または接触エステル化などである。他の使用としては、ボイラーまたは炉内でのエネルギー産生、バルク化学品の製造、アスファルト添加剤、シトステロール回収、ポリマー、溶媒、および／または乳化剤が挙げられ得る。

【００３７】

除去される不純物または汚染物質は、金属、塩、他の無機化合物、硫黄化合物、灰、またはリグニンを含む。

【００３８】

上記の精製方法の操作温度は、７０℃～３００℃であり得る。ＴＯＰを含むストリームまたは大部分がＴＯＰであるストリーム１０７の場合は、温度は好ましくは、少なくとも１００℃またはそれより高い。

【００３９】

同様の精製方法が、より多くの脂肪酸、ロジン酸、および軽質の中性成分を含むストリーム１０９、１１２、１１６および１２７の精製に使用され得る。これらのストリームは、より軽質であり、そして、重質の中性成分（ピッチ成分）を含むストリームよりも少ない不純物を含み、したがって、より低い温度（１００℃近辺）が典型的には十分である。これらのストリームのための不純物除去のための最も好ましい方法は、例えば水素化処理、水素化分解、異性化、水素化脱酸素化、接触異性化、液体接触分解、熱接触分解、接触脱水、接触ケトン化、または接触エステル化などの、下流プロセスに送り込む以前の、水を用いる処理、酸処理、脱ガム化、または漂白である。モレキュラーシーブまたは吸収剤を含む触媒床での精製もまた、好ましい方法であり得る。

【００４０】

テルペン油留分１２５は、テルペンなどの有機化合物を含み、そして、典型的には大気圧で１２０～１８０℃の範囲で沸騰する。製造された脱水化された粗トール油１０１は、図１に関連して上述されるように、続いて、薄膜蒸発器（ＴＦＥ）１０２中で処理され、その後にＴＦＥ塔頂蒸気１０３のための相分離１３０、そしてトール油ピッチ（ＴＯＰ）１０７の除去のための直列のＳＰＥ１０５が続く。図２に示されている項目／工程／プロセスストリーム１０１～１１０および１２８～１３１は、図１（脱ピッチ化＋ロジン蒸留）に関連して上に示されているものに対応し、そしてしたがって、ここで繰り返して説明する必要はない。

【００４１】

図１に関連して上述されるように蒸留カラム１０８から得られる蒸留物１０９は、回収され、そして、蒸留物として軽質塔頂部１１２を除去するために（少なくとも部分的に）ライトエンド蒸留カラム１１１へと送られる。ライトエンド蒸留カラム１１１から得られる軽質塔頂留分１１２、および任意にはロジン蒸留カラム１０８から蒸留物として得られる粗脂肪酸留分１０９の少なくとも一部は、再生可能な燃料を製造するためまたは生化学品を製造するために、バイオ材料留分１１３としてさらなる精製へと送られ得る。

【００４２】

さらに蒸留された／精製された粗脂肪酸留分１１４は、ライトエンド蒸留カラム１１１の塔底留分として得られる。ライトエンド蒸留カラム１１１から得られる粗脂肪酸留分１１４は、続いて、分画のために脂肪酸蒸留カラム（すなわち、ＴＯＦＡカラム１１５）へと送られ、ここで、トール油脂肪酸（ＴＯＦＡ）１１６が蒸留物として得られ、そして、塔底オイル１１７がＴＯＦＡカラム１１５の塔底留分として得られる。

【００４３】

したがって、ロジン蒸留カラム１０８からの蒸留物１０９を含む脂肪酸の精製は、典型

的には、ヘッドカラム１１１およびＴＯＦＡカラム１１５内で精製される。操作圧力は、ロジン蒸留カラム１０８と比較して、ヘッドカラム１１１内およびＴＯＦＡカラム１１５内において同一かまたは少し高くなり得るが、これは、カラム１１１および１１５の塔底留分がカラム１０８の塔底よりもより少ない重質中性成分を含んでいるからである。

【００４４】

ロジン蒸留カラム１０８から得られる塔底留分１１０の少なくとも一部は、トール油ロジン１１０の再蒸留／精製を行うため、任意にはロジン再蒸留カラム１１８へと送られてもよく、ここで、精製されたトール油ロジン（ＴＯＲ）１１９を含む蒸留物が得られる。塔底ロジン１２０は、ロジン再蒸留カラム１１８からの塔底留分１２０として得られる。再蒸留カラム１１８は、トール油ロジン（ＴＯＲ）酸の質を向上させ得る。９５～９６％の遊離トール油ロジン（ＴＯＲ）酸をもつＴＯＲカット（すなわちトール油ロジン１１９）の製造が可能になる。再蒸留カラム１１８における操作圧力は、ロジン蒸留カラム１０８の圧力に近いものであり得る。再蒸留カラム１１８において必要とされる操作圧力は、ＣＴＯの脱ピッチ化から運ばれる重質の中性成分の量およびロジン再蒸留カラム１１８内で必要とされる分離段階の数に依存して、ロジン蒸留カラム１０８内よりも１００Ｐａ～３００Ｐａも低くされ得る。ロジン再蒸留の塔底温度は、脱ピッチ化の温度とロジン蒸留カラムの塔底温度とのあいだである。分画／蒸留カラム１０８、１１１、１１５、１１８はカラムの塔頂端付近にリフラックスアレンジメントを備えていてもよく、そこでは、適切なリフラックス割合が選択され得る。

【００４５】

所望の成分を含む回収されたストリームは、分画／蒸留カラム１０８、１１１、１１５、１１８の塔頂の充填剤の下に導入された「ドロートレー（draw tray）」から、または中間の充填剤の下に導入された「ドロートレー」から、排出され得る。

【００４６】

態様は、重要な位置においてＣＴＯ分画プラントの最高操作温度の低下を可能にする。これは、ＣＴＯ分画プラントにおける蒸発および再沸騰のためのエネルギーを提供する加熱システムの総計のコストを低減させる可能性を提供する。

【００４７】

態様は、高い温度での効率的な熱回収を可能にし、ここで、脱水１２４工程は、残余の熱によって加熱され得る。

【００４８】

熱は放出器システムのためのストリームを製造するためにポンプアラウンドおよびＳＰＥから回収され得る。放出器システムは、ＣＴＯ分画プラントにおいて真空を作り出す最も典型的な方法である。態様は、蒸留カラムの塔頂セクション内での直接接触凝縮を利用し得る。効率的な熱回収は、ＣＴＯ分画プラント内で必要とされるストリームに関して、システムを自給式にする。熱回収はまた、高い温度レベルの加熱用溶媒（ホットオイルまたは高圧ストリーム）の必要性を低下させる。

【００４９】

一態様において、ロジン蒸留カラム１０８および／または再蒸留カラム１１８は、成分分離をより高めるために、トータルドローオフトレー（total draw off tray）、フィード分配器、収集器重力分配器、および／または、再収集器、を備える。

【００５０】

一態様において、ストリッピングストリームが、蒸発を促進し、および、トール油脱ピッチ化における温度を低下させるためにＳＰＥ１０５内で利用される。

【００５１】

一態様において、ＳＰＥ液体１０６は、ガス状のフィード１０３、１２９の高さとは異なるカラム高さで蒸留カラム１０８へと送りこまれる。ＳＰＥ液体は、ガス状のフィード１０３、１２９よりも重質である。したがって、ＳＰＥ液体１０６は、ガス状のフィード１０３、１２９と比較して蒸留カラム１０８へ、より低い高さ（より低い部分）で送りこまれ得る。

【００５２】
一態様において、少なくとも一つの留分１０３、１０６、および１２９が蒸留カラム１０８の一または複数の異なる高さで蒸留カラム１０８へと送り出され得る。
【００５３】
一態様において、粗トール油分画装置は、少なくともロジン酸および脂肪酸ならびにＴＦＥ残渣留分１０４を含むＴＦＥ塔頂蒸気留分１０３を製造するために、脱水された粗トール油、ＣＴＯ１０１を蒸発させるための薄膜蒸発器、ＴＦＥ１０２、ならびに、液状の脱ピッチ化されたトール油を含む脱ピッチトール油留分１０６およびトール油ピッチ、ＴＯＰを含むトール油ピッチ留分１０７を製造するために、ＴＦＥ残渣留分１０４を蒸発させるためのショートパス蒸発器、ＳＰＥ１０５を備える。装置はさらに、粗脂肪酸、トール油ロジン、ＴＯＲを含む液状のトール油ロジン留分１１０、１３１、およびトール油ロジン、ＴＯＲを含むガス状のトール油ロジン留分１３１を含む粗脂肪酸留分１０９を製造するために、相分離された塔頂蒸気留分１２９および脱ピッチ化されたトール油留分１０６を蒸留するための蒸留カラム１０８を備える。装置はさらに、該ＴＯＰ留分１０７、ＣＦＡ留分１０９、およびＴＯＲ留分１１０、１３１を回収するための手段を備える。
【００５４】
別の態様において、粗トール油分画のためのプロセスは、液状の脱ピッチ化されたトール油留分およびトール油ピッチ留分を製造するために、ＳＰＥ内でＣＴＯ留分の蒸発を行うことを含むが、ここで、上述の他のプロセス工程は任意であり、省略されてもよい。
【００５５】
一態様において、図１に示されているプロセスは、バイオマスベースの材料の脱ピッチ化および蒸留のために使用され得る。一態様において、図２に示されているプロセスは、バイオマスベースの材料の分画のために利用され得る。したがって、ＵＣＯ、ＳＰＯ、ＡＦ、ＣＴＯおよび／または、他の任意のバイオマスベースの材料が、図１および／または図２の原材料／フィードストックとして使用され得る。
【００５６】
したがって、一態様において、プロセスは、液状の脱ピッチ化された軽質留分１０６およびより重質なピッチ留分を製造するために、バイオマスベースの材料の揮発可能な部分をショートパス蒸発器、ＳＰＥ、１０５内で蒸発させることを含んでいる。
【００５７】
一態様において、プロセスは、少なくとも有機酸および中性の有機成分ならびにＴＦＥ残渣留分１０４を含むＴＦＥ塔頂蒸気留分１０３を製造するために、脱水されたバイオマスベースの材料を薄膜蒸発器、ＴＦＥ、１０２内で蒸発させることを含み、ここで、液状の該脱ピッチ化された軽質留分１０６および該より重質のピッチ留分１０７が、該ＴＦＥ残渣留分１０４を該ＳＰＥ１０５内で蒸発させることによって得られる。ＴＦＥ塔頂蒸気留分１０３および脱ピッチ化された軽質留分１０６は、より軽質な有機酸および中性の有機成分留分１０９、液状の第１のより重質な有機酸および中性の有機成分留分１１０、１３１、ならびに、ガス状の第２のより重質な有機酸および中性の有機成分留分１３１を製造するために、蒸留カラム１０８内で蒸留され、そして、プロセスは、該より重質なピッチ留分１０７、より軽質な有機酸および中性有機成分留分１０９、第１のより重質な有機酸および中性の有機成分留分１１０、１３１、ならびに、第２のより重質な有機酸および中性の有機成分留分１３１を生成物として得ることを含んでいる。
【００５８】
一態様において、液状の脱ピッチ化された軽質留分１０６は、液状の脱ピッチ化されたトール油留分を含み、そして、より重質なピッチ留分１０７は、トール油ピッチ、ＴＯＰ、留分を含み、そしてプロセスは、少なくともロジン酸および脂肪酸、ならびに、ＴＦＥ残渣を含む粗トール油、ＣＴＯ、留分１０４を含むＴＦＥ塔頂蒸気留分１０３を製造するために、脱水された粗トール油１０１を薄膜蒸発器、ＴＦＥ１０２内で蒸発させることを含み、ここで、上記の脱ピッチ化された液状のトール油留分１０６、および、上記のＴＯＰ留分１０７が、上記ＣＴＯ留分１０４を上記ＳＰＥ１０５内で蒸発させることにより得

られる。ＴＦＥ塔頂蒸気留分１０３および脱ピッチ化されたトール油留分１０６は、粗脂肪酸留分、ＣＦＡ１０９、液状のトール油ロジン留分、ＴＯＲ１１０、１３１、およびガス状のトール油ロジン留分、ＴＯＲ１３１を製造するために、蒸留カラム１０８内で蒸留され、そして、プロセスは、該ＴＯＰ留分１０７、ＣＦＡ留分１０９およびＴＯＲ留分１１０、１３１を生成物として得ることを含む。

【００５９】

一態様において、ＴＦＥ塔頂蒸気留分１０３は、ＴＦＥ塔頂蒸気留分１０３から液体を除去するために、蒸留カラム１０８内での蒸留の前に、相分離１３０に付される。

【００６０】

一態様において、脱ピッチ化された軽質留分１０６は、ＳＰＥ１０５内での蒸発の直後に蒸留カラム１０８内での蒸留に付される。

【００６１】

一態様において、より軽質な有機酸および中性の有機成分留分１０９（例えばＣＦＡなどを含み得る）はさらに、約３ｗｔ％～８ｗｔ％のロジン酸、好ましくは、約５％のロジン酸を含む。

【００６２】

一態様において、より重質なピッチ留分１０７（例えばＴＯＰなどを含み得る）は、２４０℃～３２０℃、好ましくは２６０℃～３００℃、より好ましくは２７０℃～２９０℃のＳＰＥ塔底温度で回収される。

【００６３】

一態様において、蒸留カラム１０８は、例えばランダム充填カラム、構造化パッキングカラムまたは段塔などの充填カラムである。

【００６４】

一態様において、ＳＰＥ１０５内での蒸発は、１４００Ｐａ以下、好ましくは、１００Ｐａ～１０００Ｐａ、より好ましくは２００Ｐａ～７００Ｐａ、さらにより好ましくは２５０Ｐａ～４００Ｐａの圧力で行われる。

【００６５】

一態様において、プロセスはさらに、脱水されたバイオマスベースの材料１０１を製造するための、水、軽質有機酸、軽質中性有機成分、および例えば軽質硫黄化合物１２５などの有機および無機の気化可能な不純物を除去するためのバイオマスベースの材料１２１の脱水１２４、および／または、脱水された粗トール油１０１を製造するための、テルペン油１２５および水１２５を除去するためのＣＴＯ１２１の脱水１２４を含み、ここで、脱水１２４は、５０～２４０℃の温度および３～１０ｋＰａの圧力で蒸発させることによって行われる。

【００６６】

一態様において、プロセスはさらに、さらに精製された留分１１９および塔底ロジン留分１２０を製造するために、再蒸留カラム内で、第一のより重質の有機酸および中性の有機成分留分、および／または、液状のＴＯＲ留分を再蒸留することを含み、ここで、再蒸留１１８は、脱ピッチ化温度よりも低い温度で、および、ロジン蒸留カラム１０８の圧力以下で行われる。

【００６７】

一態様において、プロセスはさらに、ヘッドカラム蒸留物として軽質の塔頂留分１１２、および、ヘッドカラム塔底留分としてさらなるＣＦＡ留分１１４および／またはさらなる軽質の有機酸および中性の有機成分留分１１４を製造するために、軽質ヘッドカラム１１１内で、ＣＦＡ留分１０９および／またはより軽質な有機酸および中性の有機成分留分１０９のすくなくとも一部を蒸留すること、脂肪酸カラム蒸留物として得られる脂肪酸留分１１６および脂肪酸カラム塔底留分として得られる塔底オイル１１７を製造するために、脂肪酸カラム１１５内で、該さらなる留分１１４を蒸留すること、ならびに、軽質ヘッド留分１１２、脂肪酸留分１１６、および塔底オイル１１７を回収することを含み、ここで、軽質ヘッドカラム１１１の操作圧力は、蒸留カラム１０８の操作圧力および脂肪酸カ

ラム１１５の操作圧力と近い。

【００６８】

一態様において、分画装置は、少なくともロジン酸および脂肪酸、ならびにＴＦＥ残渣留分１０４を含むＴＦＥ塔頂蒸気留分１０３を製造するために、例えば脱水された粗トール油１０１などのバイオマスベースの材料を蒸発させるように構成されている薄膜蒸発器、ＴＦＥ１０２、液状の脱ピッチ化された軽質留分１０６、およびより重質のピッチ留分１０７を製造するために、ＴＦＥ残渣留分１０４を蒸発させるように構成されているショートパス蒸発器、ＳＰＥ１０５、粗脂肪酸留分１０９、液状の第１のロジン留分１１０、１３１、およびガス状の第２のロジン留分１３１を製造するために、製造されたＴＦＥ塔頂蒸気留分１０３および脱ピッチ化された軽質留分１０６を蒸留するように構成されている蒸留カラム１０８、ならびに、該留分１０７、１０９、１１０、１３１を回収するための手段を備える。

【００６９】

一態様において、ＴＦＥ１０２は、薄膜蒸発器（wiped film evaporator）または流下薄膜型蒸発器（falling film evaporator）である。

【００７０】

一態様において、少なくとも一つのショートパス蒸発器、ＳＰＥ、１０５が、例えば脱水された粗トール油１０１などのバイオマスベースの材料を脱ピッチ化するための少なくとも一つの薄膜蒸発器、ＴＦＥ、１０２と直列にまたは並列に使用され、ここで、ＳＰＥ１０５はＴＦＥ１０２の後に位置している。

【００７１】

一態様において、プロセスは、脱水されたバイオマスベースの材料１０１を製造するための、水、軽質有機酸、軽質の中性有機成分、および例えば軽質硫黄化合物１２５などの有機および無機の気化可能な不純物を除去するためのバイオマスベースの材料１２１の脱水１２４、および／または、脱水された粗トール油１０１を製造するための、テルペン油１２５および水１２５を除去するためのＣＴＯ１２１の脱水１２４、少なくともロジン酸および脂肪酸、ならびにＴＦＥ残渣を含むＣＴＯ留分１０４を含むＴＦＥ塔頂蒸気留分１０３を製造するために、薄膜蒸発器、ＴＦＥ、１０２中で、脱水された粗トール油１０１を蒸発させること、液状の脱ピッチ化されたトール油、およびトール油ピッチ、ＴＯＰ、留分１０７を含む脱ピッチ化されたトール油留分１０６を製造するために、ショートパス蒸発器、ＳＰＥ、１０５中で製造されたＣＴＯ留分１０４を蒸発させこと、粗脂肪酸、液状のトール油ロジン、ＴＯＲ、１１０、１３１を含む留分、およびガス状のトール油ロジン、ＴＯＲ、１３１を含む留分を含む粗脂肪酸留分、ＣＦＡ、１０９を製造するために、製造されたＴＦＥ塔頂蒸気留分１０３および脱ピッチ化されたトール油留分１０６を蒸留カラム１０８内で蒸留すること、該ＴＯＰ留分１０７、ＣＦＡ留分１０９、およびＴＯＲ留分１１０、１３１を回収すること、さらに精製されたＴＯＲ留分１１９および塔底ロジン留分１２０を製造するために、液状のトール油ロジン、ＴＯＲ、を含むＴＯＲ留分１１０を再蒸留カラム１１８内で再蒸留すること、ヘッドカラム蒸留物として軽質の塔頂留分１１２、および、ヘッドカラム塔底留分としてさらなる粗脂肪酸留分１１４を製造するために、軽質ヘッドカラム１１１内で、粗脂肪酸を含むＣＦＡ留分１０９の少なくとも一部を蒸留すること、脂肪酸カラム蒸留物として得られる脂肪酸留分１１６および脂肪酸カラム塔底留分として得られる塔底オイル１１７を製造するために、脂肪酸カラム１１５内で、さらなる粗脂肪酸留分１１４を蒸留すること、ならびに、軽質ヘッド留分１１２、トール油脂肪酸留分１１６、および塔底オイル１１７を回収することを含む。

【００７２】

一態様において、軽質ヘッドカラム１１１の操作圧力は、蒸留カラム１０８の操作圧力および脂肪酸カラム１１５の操作圧力に近く、脱水１２４は、５０～２４０℃の温度および３～１０ｋＰａの圧力で蒸発させることによって行われ、および／または、再蒸留は、脱ピッチ化の温度よりも低い温度で、ロジン蒸留カラム１０８の圧力以下の圧力で行われる。

【００７３】
一態様において、プロセスはさらに、不純物１２６を除去するために、精製１２２による、バイオマスベースの材料１２１、粗トール油１２１、ＴＯＰ留分１０７、より軽質な有機酸および中性の有機成分留分１０９、より重質のピッチ留分１０７、およびＣＦＡ留分１０９の少なくとも一つの処理を含む。
【００７４】
一態様において、プロセスはさらに、ＴＦＥ塔頂蒸気留分１０３から液体を除去するために、蒸留カラム１０８内での蒸留の前に、ＴＦＥ塔頂蒸気留分１０３を相分離１３０に付すことを含む。
【００７５】
態様は、バイオマスベースの材料および／またはＣＴＯの分画において製造される、より重質のピッチ留分／ＴＯＰの量を最小にすることができ、および、有用な化学品および再生可能な燃料の製造に対する原材料の高い収率を得ることを可能にする。
【００７６】
例示的な態様は、水を用いた処理に関するより少ない排水が製造され、ろ過助剤を用いるろ過に関してより少ない固体廃棄物が製造され、より少ない加熱および冷却施設が必要とされ、ストリームのより簡単なろ過が達成され得、およびストリームのより低い不純物レベルが達成され得るプロセスを可能にする。
【００７７】
例示的なプロセスは、トール油樹脂のより良好な収率を達成可能にしつつ、ＣＴＯ分画プラントのより低い投資コストを可能にする。より穏やかな操作条件は、反応転換率を低下させることによって、およびより好ましい蒸気－液体平衡によって、トール油ロジン（ＴＯＲ）の収率において２％の増加（ＣＴＯフィード１ｔ当たり４．５ユーロのマージン増加）をもたらす。
【００７８】
粗トール油（ＣＴＯ）分画において、ピッチは、直列のＴＦＥ（ｓ）およびＳＰＥ（ｓ）を使用して脱水された粗トール油から除去され、ここで、ＣＴＯは典型的には、２０～４０ｗｔ％のロジン酸、３５～６０ｗｔ％の脂肪酸、および５～３０ｗｔ％の例えば不けん化物、テレピン油および水などの中性化合物を含む。
【００７９】
実施例１：薄膜蒸発器脱ピッチ化、対、ショートパス蒸発器脱ピッチ化。ロジンおよび脂肪酸のピッチへの損失
実施例１は、直列の２つのＴＦＥｓを用いたＣＴＯ脱ピッチ化と図１に示される態様との違いに焦点を当てるものである。試験はこれらの二つの脱ピッチ化において行われた。薄膜蒸発器は、フラッシュステージとしてモデル化された。ショートパス蒸発器モデルにおいて、凝縮ステージがフラッシュステージの後に加えられた。
【００８０】
脱ピッチ化へのフィードは、３１ｗｔ％の遊離ロジン酸、４５ｗｔ％の遊離脂肪酸、および２４ｗｔ％の不けん化物、酸化ロジンおよびエステルなどの中性成分を有する脱水された粗トール油からなる。
【００８１】
２つのＴＦＥｓを直列で用いた場合（すなわち、２番目の脱ピッチ化エバポレーターがＴＦＥである）、最後のＴＦＥの最終的な温度が制限因子であり、これは典型的には、２５０～３２０℃である。一般的な懸念事項は、高すぎる温度が反応の分解を増加させ、例えば、ロジン生成物を黒ずませるなど最終生成物の品質に影響を与えることである。本試験では、温度は３００℃に設定された。脱ピッチ化エバポレーターにおける圧力は、ロジン蒸留カラム内での圧力低下および脱ピッチ化からロジン蒸留カラムへのフィードラインに依存する。
【００８２】
図２にしたがって２番目のＴＦＥをＳＰＥに代えることによって、顕著により低い圧力

が使用され得たが、これは、凝縮セクションが、例えばロジン蒸留カラムの塔頂部分へまたは別個の真空システムへと導かれるガス流を最小化したためである。本実施例において、ＳＰＥは３ｍｂａｒ（３００Ｐａ）の圧力で操作された。

【００８３】

表１は、ＳＰＥとＴＦＥの脱ピッチの違いを示している。ＴＦＥ＋ＴＦＥにおいて、２８０℃および３００℃の２つの操作ポイントが試験された。ＴＦＥ＋ＳＰＥの方では（すなわち、２番目の脱ピッチ化エバポレーターがＳＰＥである）、２８０℃で試験された。表１から理解され得るように、２番目の脱ピッチ化エバポレーターとしてのＳＰＥの使用は、塔底アウトレットにおいて２０℃の差があるにも関わらず、トール油ロジンおよび脂肪酸のトール油ピッチからの顕著に良好な回収をもたらした。実際には、これは、脂肪酸およびロジン酸に関するよりよい収率へと変換される。また、加熱負荷が、向上された蒸気－液体平衡に起因して低下される。凝縮負荷は、例えば低圧ストリームの生成などに使用され得る。

【００８４】

２つの選択肢が同じ温度で操作された場合、ロジン酸のピッチへの損失が非経済的になるであろうことが結論付けられ得る。したがって、最後の脱ピッチ化機器としてのＳＰＥが２番目の脱ピッチ化エバポレーターとしてＴＦＥを用いている典型的な解決法と比較して有益であることは明らかである。

【００８５】

【表１】

表1．2番目の脱ピッチ化エバポレーターとしての薄膜蒸発器とショートパス蒸発器との比較

	2番目の脱ピッチ化エバポレーター		
比較されたユニット	薄膜蒸発器	薄膜蒸発器	ショートパス蒸発器
熱負荷 (kW)	869	762	696
凝縮負荷 (kW)	-	-	999
ピッチ排出温度 (℃)	300	280	280
圧力 (mbar)	15	15	3
ピッチ中の遊離ロジン酸 wt-%	8,3 %	17,7 %	3,2 %
ピッチ中の遊離脂肪酸 wt-%	2,0 %	4,3 %	0,8 %
ピッチ中の中性成分 wt-%	89,7 %	78,0 %	96,1 %

【００８６】

実施例２：薄膜蒸発器脱ピッチ化、対、ショートパス蒸発器脱ピッチ化。分解反応

トール油脂肪酸およびロジン酸は、蒸留中に分解することが知られている。分解反応は、温度－時間依存性である。当該産業における常識として、分解の速さを見積もる単純な原則がある：２６０℃より高い温度では、分解の程度は温度が５℃上昇するごとに二倍になる。

【００８７】

実施例２において、脂肪酸およびステロールのあいだのエステル化反応が、２番目の脱ピッチ化エバポレーター中でより詳細に調べられた。しかしながら、その目的は反応の詳細な速度論モデルを示すことでは決してなく、むしろ、２番目の脱ピッチ化エバポレーター中のより低い脱ピッチ温度の可能性を示すことである。考慮された塔底温度はＴＦＥにおいて３００℃であり、そして、ＳＰＥにおいて２８０℃である。

【００８８】

リノール酸のステロールとのエステル化のための速度データが、全ての脂肪酸のあいだのエステル化反応を概算するために使用された（Tolvanen, P. et al., 2014, Esterification of Fatty Acids and Short-Chain Carboxylic Acids with Stearyl Alcohol and Sterols, ACS Sustainable Chemical Engineering, Volume 2, pp. 537-545）。エステル化の見積りからの結果が表２に示されている。表２から理解されるように、２番目の脱ピ

ッチ化エバポレーターとしてのＳＰＥは、可能な反応を効果的に軽減した。脂肪酸とステロールとのあいだのエステル化がトール油精製において直面する唯一の分解反応ではないことがまた留意されるべきである。他の反応、例えば脱炭酸反応、二量化、およびロジン酸のエステル化などもまた上昇された温度において起こる。表２に示されているように、より低い割合のエステル化された脂肪酸は、より低い反応速度係数ｋ１に対応しており、より多くの量の分画生成物が得られた（すなわち、フィード材料のより低い割合が例えばエステル化によって分解されている）。

【００８９】

【表２】

表2. 異なる2番目の脱ピッチ化エバポレーターにおける反応の見積り

比較されたユニット	TFE		SPE	
2番目の脱ピッチ化段階でエステル化された脂肪酸（蒸留場所への初めてのフィードと比較）	0,41 %		0,11 %	
蒸留器のセクション	塔頂部	塔底部	塔頂部	塔底部
反応速度係数 k1 (mol/minL)	0,49	3,36	0,03	1,62
脂肪酸濃度 (mol/L)	0,86	0,06	0,86	0,02
ステロール濃度 (mol/L)	0,19	0,37	0,19	0,34

【００９０】

実施例３　ショートパス脱ピッチ効果がロジンカラムデザインへ影響を与える

脱ピッチ化においてＳＰＥを使用することによって、ロジンカラムへのフィードは、部分的に液化される。これに対して、ＴＦＥのみの脱ピッチ化では、フィードは別個の凝縮器を使用しない限り、完全に蒸気相中にある。完全に気化されているフィードを用いた場合、ロジンカラムの塔頂部分により大量の蒸気ロードが存在する。したがって、整流するためのセクションがストリップのためのセクションよりも顕著に広くなっているロジンカラムデザインが必要とされる。発明者らの経験によれば、塔頂セクションは典型的にロジンカラム内での圧力低下の大部分を引き起こし、これはロジンカラムの塔底サンプ温度を上昇させる。換言すると、整流セクションは典型的には狭すぎる。

【００９１】

ＳＰＥの脱ピッチ化を用いれば、整流セクションにおける蒸気ロードが低下する。一方、蒸気ロードは、わずかに増大される再沸騰負荷に起因してストリップセクションにおいて増加する。全体のカラムデザインは、結果としてはるかにより均等に分布されたカラムとなり、これはまた、その製造を容易にする。これは特に、整流セクションの直径が４ｍを超えるであろう大きなロジンカラムに対して歓迎すべきことである。懸念されるべき点は、構造化された充填またはランダム充填された幅広のカラムが、不均等分布のリスクを増加させ、したがって、カラム中の理論段数の数を低下させるということである。これは、ロバストな液体分配デザインにとってより多くのストレスを与える。

【００９２】

表３は、脱ピッチ化ユニットへの等量のフィードを用いた場合の上記の２つの選択肢のあいだの比較を示している。より均等な大きさとされたロジンカラムに加えて、全体のカラムおよび充填容積もまた減少した。これは容器および充填コストにおける節約に直接的に変換される。

【００９３】

【表３】

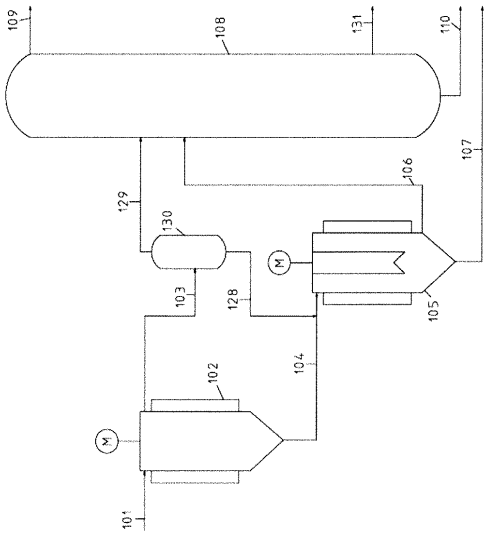
表3. 異なる2番目の脱ピッチ化エバポレーターを有するロジンカラムデザインの比較

ロジンカラムデザイン		
比較されたユニット	薄膜蒸発器を用いた脱ピッチ化	ショートパスを用いた脱ピッチ化
カラム直径 (m)	整流セクション：2,4 ストリップセクション：1,2	整流セクション：2,2 ストリップセクション：1,6
カラム体積 (m^3)	82.4	75.6

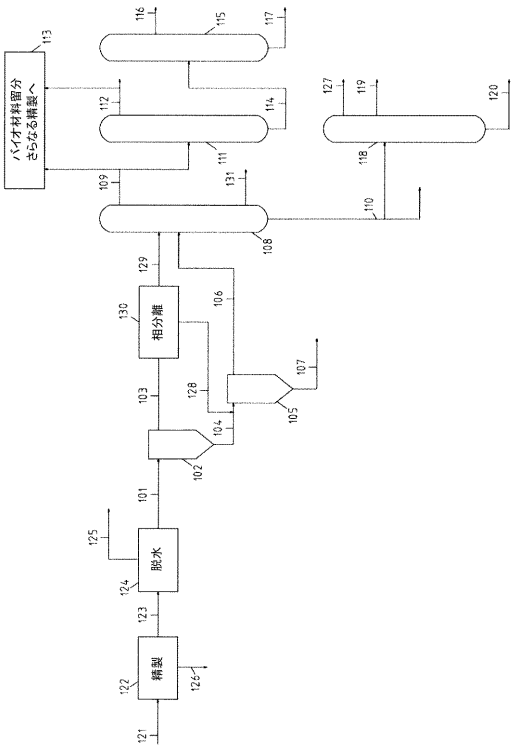
【００９４】

当該技術分野における当業者にとって、技術の進歩とともに、発明の概念が様々な方法で実行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上記に記載された例に限定されるものではなく、請求の範囲内で変更され得る。

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(72)発明者　キム　ビクマン
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

Ｆターム(参考) 4D076 AA16 AA22 AA23 AA24 BA11 BA12 BB04 BB13 BB16 BB18
BB23 FA31 HA20 JA03

【外国語明細書】
2020044530000001.pdf
2020044530000002.pdf
2020044530000003.pdf
2020044530000004.pdf