(19) Евразийское патентное ведомство

(21) 202392463 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.11.28

(22) Дата подачи заявки
2022.04.06

(51) Int. Cl. ***C11B 3/00*** (2006.01)
C11C 1/08 (2006.01)
A23L 5/20 (2016.01)
C11B 3/04 (2006.01)
C11B 3/16 (2006.01)

(54) ПРОЦЕСС ДЛЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ ИЛИ ЖИВОТНЫХ ЖИРОВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ТРАНСФОРМАЦИИ В БИОТОПЛИВА

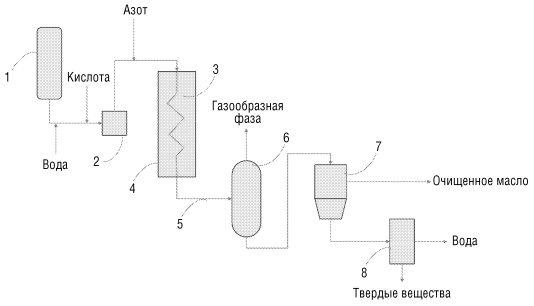
(31) **102021000008957**
(32) **2021.04.09**
(33) **IT**
(86) **PCT/IB2022/053209**
(87) **WO 2022/214993 2022.10.13**

(71) Заявитель:
ЭНИ С.П.А. (IT)

(72) Изобретатель:
Пазини Томас, Бальдираги Франко (IT)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Описывается способ для предварительной очистки и очищения запасов неочищенного биосырья, предназначенных для процессов трансформации в биотоплива, причем упомянутый способ отличается тем, что упомянутые запасы неочищенного биосырья подвергаются, в форме водной эмульсии, тепловой очистке посредством их прохождения через трубчатую змеевидную печь установки висбрекинга при температуре, большей 100°C, и давлении, большем 3 бар манометрического давления, возможно в инертной атмосфере, в течение предварительно установленного времени контакта/пребывания, причем жидкие отходы, выходящие из упомянутого реактора, в дальнейшем подвергаются, по меньшей мере, неабсорбирующей физической сепарации для того, чтобы сепарировать упомянутые запасы биосырья от металлических загрязнителей и фосфора.



202392463 A1

202392463 A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-579301EA/032

ПРОЦЕСС ДЛЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ ИЛИ ЖИВОТНЫХ ЖИРОВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ТРАНСФОРМАЦИИ В БИОТОПЛИВА

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение относится к процессу для рафинирования запасов неочищенного биосырья, таких как, например, растительные масла животные жиры, их производные, включающие в себя отработанное масло для приготовления пищи (UCO), и/или побочные продукты/отходы, полученные из обработки упомянутых запасов биосырья, например, масло шелухи, предназначенное для производства биотоплив посредством технологии гидродеоксигенации и изомеризации (например, процесса экорафинирования®) и/или предназначенное для процессов облагораживания, таких как совместная подача сырья в дизельных блоках десульфуризации, гидрокрекинг, флюид-каталитический крекинг (FCC).

Более конкретно, настоящее изобретение относится к упрощенному промышленному процессу для предварительной очистки и очищения съедобных или несъедобных неочищенных растительных и/или животных масел, предназначенных для производства биотоплив, при котором запасы биосырья, которые должны очищаться, подвергаются, в форме водной эмульсии, нетермокаталитической очистке и последующей физической сепарации металлических загрязнителей в съедобном или несъедобном неочищенном сырье посредством фильтрации и/или центрифугирования.

В данный момент предусмотрено несколько промышленных процессов для предварительной очистки и очищения неочищенных растительных масел, предназначенных для производства биотоплив, с тем чтобы обеспечивать то, что они являются подходящими для процессов трансформации в биотоплива.

Предварительная очистка и очищение запасов биосырья необходимы для того, чтобы удалять металлические загрязняющие вещества и фосфор, которые присутствуют в маслах в форме фосфолипидов, чтобы сохранять каталитическую активность катализаторов процессов облагораживания и/или трансформации на основе экорафинирования® и минимизировать проблемы, связанные с коррозией металлургического оборудования и управлением облагораживающей установкой.

Например, в процессах экорафинирования®, в общем, требуется, в качестве границы установки, то, что общее содержание металлических загрязняющих веществ (например, Ca, K, Fe, Mg) и фосфора в загрузке должно составлять меньше 10 ч./млн., тогда как в запасах необработанного биосырья, общее содержание упомянутых загрязняющих веществ составляет приблизительно 100-200 ч./млн., и содержание фосфора составляет приблизительно 20-30 ч./млн.

Технологии предварительной очистки отличаются и зависят главным образом от типа запасов исходного неочищенного биосырья, например, растительного масла.

В общих чертах, основные технологии для предварительной очистки и очищения растительных масел для того, чтобы обеспечивать очищенные растительные масла, которые должны подвергаться процессу экорафинирования® и/или облагораживания, могут обобщаться следующим образом:

- Удаление камеди (и нейтрализация с помощью каустических веществ)
- Отбеливание
- Дезодорирование
- Каталитическая гидрогенизация (цель которой заключается только в том, чтобы удалять загрязнители, включающие в себя металлы, и возможно проводить мягкую гидрогенизацию двойных связей).

Чтобы обеспечивать соответствие неочищенного растительного масла спецификации для его облагораживания (но означенное также применяется к отработанным маслам и животным жирам), вышеуказанные процессы, в общем, используются последовательно, поскольку каждая из вышеуказанных технологий является конкретной для удаления определенных примесей в маслах.

Типично, процессы удаления камеди и отбеливания используются последовательно, поскольку они обеспечивают возможность удаления фосфора и щелочи, щелочноземельных металлов и тяжелых металлов, что позволяет достигать содержания фосфора, меньшего или равного 3 ч./млн.

В частности, процесс удаления камеди позволяет понижать содержание фосфора, связанное с присутствием фосфолипидов, и содержание Ca, Mg, которые отвечают за старение и деактивацию облагораживающих катализаторов, но не содержание других типов загрязнителей, например, железа, K. В этом типе предварительной очистки, растительные масла, отработанные масла и животные жиры промываются под воздействием тепла (75-100°C), при атмосферном давлении, с помощью водного кислотного раствора (различной природы, при том, что концентрация кислоты является такой, что он имеет pH приблизительно в 5), и подвергаются сильному механическому перемешиванию, чтобы гидратировать негидратирующиеся фосфолипиды, и далее эти масла нейтрализуются с помощью NaOH для того, чтобы нейтрализовать избыточную кислоту. Образованная камедь затем сепарируется от масляной фазы посредством различных технологий, включающих в себя фильтрацию и ионообменные смолы. Полученный продукт называется "подвергнутым удалению камеди маслом", и отходные продукты представляют собой камедь и лецитины. Используемые основные кислоты представляют собой лимонную кислоту, щавелевую кислоту, амидосульфоновую кислоту, поликарбоновые кислоты (этилендиаминтетрауксусную кислоту EDTA) и фосфорную кислоту. Пример такого процесса может представлять собой процесс, описанный в WO2012/004810. В некоторых случаях, ферментативное удаление камеди выполняется с использованием ферментов вместо кислот для того, чтобы гидратировать негидратирующиеся фосфолипиды. См., например, процесс, описанный в US7494676.

Процесс отбеливания представляет собой процесс для физического удаления

примесей (продуктов окисления), металлов, не удаленных посредством удаления камеди, таких как щелочные металлы, например, K, переходные металлы, например, Fe, красителей (например, каротиноидов и хлорофиллов) и фосфора посредством адсорбции на материалах, называемых "отбеливающими землями" (такими как бентониты) или "глиной", работающий при температурах приблизительно в 75-100°C и давлениях ниже 3 бар манометрического давления.

Типично, такие адсорбционные материалы активируются посредством разбавленного раствора кислоты (например, лимонной $C_6H_8O_7$ или фосфорной кислоты) для гидратации негидратирующихся фосфолипидов. Типично, масла, которые подвергаются предварительной очистке в форме отбеливания, представляют собой масла с уменьшенными количествами фосфора, такие как, например, подвергнутые удалению камеди масла или другие примеси. Полученный продукт называется "отбеленным продуктом", и отходные продукты представляют собой израсходованные земли, содержащие фосфолипиды и адсорбированные металлы. См., например, процесс, описанный в US6027755.

Процесс дезодорирования представляет собой процесс, который ограничен понижением количества свободных жирных кислот (FFA), присутствующих или сформированных, посредством отгонки с помощью перегретого пара, в вакуумной колонне (<5 мбар), при температурах приблизительно в 230-275°C: он выполняется для того, чтобы предотвращать вызывание коррозии металлургического оборудования облагораживающей установки вследствие высокого содержания этих кислот. См., например, процесс, описанный в US4072482.

Процесс гидроочистки представляет собой процесс для насыщения двойных связей растительного масла, которые возникают в силу использования катализаторов на основе никеля: высокое содержание двойных связей фактически должно приводить к значительному увеличению экзотермы реакции в последующих процессах деоксигенации с водородом. См., например, то, что описывается в US2007/0010682.

В настоящее время, предусмотрен ряд широко используемых альтернативных промышленных процессов, в которых вышеуказанные процессы предварительной очистки выполняются на идентичной установке в различных комбинациях друг с другом, в зависимости от содержания и типа загрязняющих веществ, которые могут идентифицироваться в следующих процессах:

- Очистка пальмового масла (POT)

- Блок очистки биомассы (BTU)

- Процесс расщепления: гидролиз (для высоких загрузок загрязняющих веществ порядка нескольких % по весу)

- Непрерывная стандартная предварительная очистка масел и жиров

- Непрерывная предварительная очистка запасов сырья в виде высокожирных кислот

- Двухпроходное отбеливание

- Система предварительной очистки для биодизеля

Процесс "очистки пальмового масла (POT)" представляет собой технологию, которая заключает в себе предварительную очистку и очищение загрузок растительного сырья (или запасов неочищенного биосырья, в общем) из загрязняющих веществ, таких как металлы, фосфолипиды и свободные жирные кислоты (FFA), и заключает в себе использование секции удаления камеди, секции отбеливания и секции дезодорирования.

Процесс, называемый "блоком очистки биомассы (BTU)", предоставляет возможность предварительной очистки и очищения отработанного масла для приготовления пищи (UCO) и животных жиров, которые имеют содержание загрязняющих веществ, в общем, не превышающее 500 ч./млн., и использует установку с функциями, почти идентичными функциям POT, но с некоторыми отличиями в конфигурации по сравнению с POT. Фактически, предусмотрено две параллельных секции удаления камеди вместо одной: один выделена для кислотной предварительной очистки UCO, а другая - для сала (животных жиров). Секция отбеливания является аналогичной секции отбеливания POT-процесса, но она снабжается подвергнутым удалению камеди продуктом и смесью из пальмового масла и PFAD (дистиллята пальмовых жирных кислот).

Процесс для "расщепления" растительных масел, который представляет собой процесс гидролиза триглицеридов, позволяет получать жирные кислоты, свободные от примесей, простым способом. Запасы неочищенного биосырья, состоящие из масел, жиров или их смеси, вводятся, при температуре неочищенного сырья в 80-120°C, в реакционноспособный расщепитель с заполнителями, вместе с водой при 40-60°C и паром высокого давления (70 бар), который также предоставляет тепло для загрузки. Гидролизная реакция триглицеридов осуществляется при высокой температуре и высоком давлении, в 250-260°C и 60 бар, соответственно. Продукт реакции, состоящий по существу из отогнанных жирных кислот, извлекается из шлема отгоночной колонны. Полученные жирные кислоты являются полностью свободными от примесей и составляют запасы биосырья, готовые к подверганию процессам облагораживания. Тем не менее, смешанная фаза из воды, глицерина и загрязнителей, присутствующих в загрузке исходного неочищенного сырья, выходит из нижней части колонны. Отдача процесса с точки зрения жирных кислот составляет приблизительно 72%.

Этот процесс расщепления обеспечивает возможность почти полного удаления загрязняющих веществ (металлы и фосфор исключаются), которые составляют поступающую загрузку, но он изменяет химическую природу продукта (смеси свободных жирных кислот) по сравнению с поступающим маслом, с производством в качестве побочного продукта приблизительно 9%-го глицерина, который может валоризироваться и продаваться на целевых рынках. Недостаток этого процесса заключается в высоких инвестиционных затратах по сравнению с затратами по POT/BTU для идентичного обработанного расхода. Кроме того, поскольку полученный продукт представляет собой смесь свободных жирных кислот (а не масло), это требует дополнительной обработки

установок с высококислотостойким металлургическим оборудованием.

Система предварительной очистки, называемая "непрерывной стандартной предварительной очисткой масел и жиров", является подходящей для предварительной очистки загрузок с высоким содержанием фосфора (в общем, приблизительно в 0,5% по весу фосфора или меньше) и с низким содержанием свободных жирных кислот (FFA) (менее 5% по весу). Аналогично РОТ, процесс с высокими загрузками фосфора и низкими FFA-загрузками предоставляет две секции: секцию удаления камеди и нейтрализации (с помощью каустических веществ) и секцию отбеливания с помощью диоксида кремния. Нейтрализация обеспечивает возможность удаления большей части фосфора и жирных кислот посредством их переработки в камедь и мыло, и после нейтрализации, эти остатки удаляются посредством адсорбции с помощью диоксида кремния (отбеливания).

Процесс "непрерывной предварительной очистки запасов сырья в виде высокожирных кислот", который является подходящим для очистки загрузок с высоким FFA-содержанием (>5% по весу) и высоким содержанием фосфора, предоставляет три ступени: секцию удаления камеди/нейтрализации (которая направлен на нейтрализацию кислотности, введенной посредством кислоты, используемой для удаления камеди), секцию отбеливания и секцию дезодорирования. Удаление жирных кислот осуществляется в секции дезодорирования посредством высокотемпературной вакуумной отгонки с помощью пара.

Процесс "двухпроходного отбеливания" уже по существу состоит из предварительной очистки с помощью диоксида кремния подвергнутых удалению камеди/нейтрализованных запасов биосырья, которые смешиваются с диоксидом кремния, чтобы абсорбировать камедь, которая по существу состоит из мыла и фосфолипидов. В системе двухпроходного отбеливания, обработанные запасы биосырья, вместе с диоксидом кремния, сначала высушиваются, а затем фильтруются через подстилающий слой отбеливающих земель, который уже использован после того, как он находится в одном из трех фильтров, с тем чтобы использовать его остаточную активность. Таким образом, диоксид кремния, который содержит различные примеси, включающие в себя камедь и мыло, осаждается на фильтре вместе с израсходованными землями.

В этот момент, запасы биосырья, которые уже подвергнуты операции адсорбции с помощью диоксида кремния и фильтрации, подвергаются второй ступени отбеливания. Запасы биосырья затем смешиваются с отбеливающими землями в отбеливателе, внутри которого адсорбируются примеси. В завершение, запасы биосырья еще раз фильтруются в другом фильтре, и жидкие отходы собираются и охлаждаются перед прохождением в промежуточное хранилище.

"Система предварительной очистки для биодизеля" представляет собой процесс, включающий в себя последовательность ступеней и оборудования следующим образом:

- Кислотное удаление камеди;

- Центрифуга, работающая на высокой скорости для сепарации посредством выпадения в осадок камеди;

- Отбеливание с помощью отбеливающих земель и/или активированных древесных углей.

Если запасы биосырья представляют собой сильно обогащенные загрязнители (приблизительно в 0,5% по весу или меньше), процесс включает в себя более сложную технологию очистки, которая заключает в себе следующие четыре или пять этапов:

- Удаление камеди (не только кислотой, но и с помощью воды или ферментативное);

- Химическая нейтрализация с помощью соды;

- Отбеливание с помощью отбеливающих земель и/или активированных древесных углей;

- Депарафинизация для этих запасов биосырья, содержащих парафины;

- Дезодорирование (через добавление соды или отгоночную колонну).

Как видно из того, что описывается выше, технологии для предварительной очистки растительных масел и животных жиров, которые разработаны за эти годы для того, чтобы удалять примеси, главным образом представленные посредством фосфора, Ca, Mg и посредством щелочного металла (например, K) и переходных металлов (например, Fe), представляют собой результат комбинации химических процессов с использованием значительных количеств химикатов, таких как кислоты, основания и абсорбирующие материалы всех видов.

Технические решения, доступные в настоящий момент и коммерчески применимые для предварительной очистки и очищения растительных масел, также состоят из нескольких процессов последовательно, чтобы достигать содержания фосфора и металлических примесей, требуемого посредством последующих процессов трансформации, с вытекающей из этого сложностью процесса и увеличением инвестиционных и эксплуатационных затрат этих установок.

Помимо этого, использование значительных количеств химикатов приводит к производству больших количеств промышленных побочных продуктов, таких как израсходованные отбеливающие земли, которыми следует распоряжаться как отходами и утилизировать их, что повышает затраты на работу установок, а также приводит к экологической небезопасности этих установок.

Заявка на патент US 2020/0040278 раскрывает процесс для очищения запасов биосырья, извлекаемых из растительных масел или животных жиров, при этом этап термической очистки запасов неочищенного/необработанного сырья предоставляется при высокой температуре при отсутствии вообще воды или растворителей в сосуде с мешалкой, а также предоставляется дополнительный этап промывки водой запасов термически очищенного сырья.

Следовательно, цель настоящего изобретения заключается в том, чтобы предоставлять упрощенный промышленный процесс для предварительной очистки и очищения запасов неочищенного биосырья, например, растительных масел, который позволяет преодолевать недостатки, от которых страдает предшествующий уровень

техники, и который позволяет снижать общее содержание примесей, таких как металлические загрязняющие вещества (например, Ca, K, Fe, Mg) и фосфор, в частности, уменьшать их общее содержание ниже 10 ч./млн. (по весу), с меньшей сложностью с точки зрения процессов и установки.

Дополнительная цель настоящего изобретения состоит в том, чтобы предоставлять такой процесс или способ для предварительной очистки и очищения запасов неочищенного биосырья (растительных масел, но также и животных жиров, их производных, включающих в себя отработанное масло для приготовления пищи, и побочных продуктов/отходов, полученных из их обработки, например, масла шелухи), которые используют меньше химикатов, таких как кислоты, основания и абсорбирующие материалы, и в низких количествах.

Другая цель настоящего изобретения состоит в том, чтобы предоставлять такой способ для предварительной очистки и очищения вышеуказанных запасов неочищенного биосырья, который показывает существенное снижение промышленных побочных продуктов, которые должны утилизироваться в качестве отходов, с тем чтобы обеспечивать большую экологическую безопасность процесса и установки.

Еще одна другая цель настоящего изобретения состоит в том, чтобы предоставлять такой способ для предварительной очистки и очищения этих запасов неочищенного биосырья, который имеет большую простоту использования и более низкие эксплуатационные затраты.

Дополнительная цель настоящего изобретения состоит в том, чтобы иметь возможность очищать запасы биосырья с высокими количествами металлических загрязнителей, т.е. выше 100 ч./млн. вплоть до значений порядка в несколько % по весу, без трансформации масла в продукт другой химической природы.

В соответствии с этими целями, настоящее изобретение относится к упрощенному промышленному процессу для предварительной очистки и очищения неочищенных съедобных или несъедобных запасов биосырья, таких как растительные масла, животные жиры, их производные, включающие в себя отработанное масло для приготовления пищи, и побочные продукты/брак, полученные из их обработки и т.п., например, масло шелухи, предназначенное для процессов трансформации в биотоплива, как задано в пункте 1 прилагаемой формулы изобретения.

Предпочтительные аспекты и признаки изобретения задаются в зависимых пунктах формулы изобретения.

Заявитель фактически неожиданно обнаружил, что за счет подвергания неочищенного/необработанного растительного масла (или других запасов неочищенного/необработанного сырья, как указано выше) в форме водной эмульсии некаталитической тепловой очистке посредством прохождения упомянутой эмульсии в нагретую, высокотемпературную, трубчатую змеевидную печь/реактор (или трубы) под давлением, можно получать, на одной ступени, эффектное уменьшение содержания всех загрязнителей, таких как тяжелые и/или переходные металлы, фосфор, щелочноземельные

и щелочноземельные металлы, приводя к запасам очищенного биосырья с общим содержанием упомянутых металлических загрязнителей, меньшим 10 ч./млн. в сумме, и/или с общим содержанием фосфора, меньшим 3 ч./млн., в зависимости от того, какое значение является достижимым в предшествующем уровне техники посредством процесса удаления камеди с последующим процессом отбеливания.

Следовательно, первая цель настоящего изобретения заключается в том, чтобы предоставлять способ для предварительной очистки съедобных или несъедобных запасов неочищенного биосырья, таких как, например, растительные масла, животные жиры, их производные, включающие в себя отработанное масло для приготовления пищи, и побочные продукты/отходы, полученные из их обработки и т.п., например, масло шелухи, предназначенное для процессов трансформации в биотоплива, чтобы удалять металлические загрязнители и фосфор, извлекаемый из фосфолипидов, при этом упомянутый способ содержит следующие этапы:

- размещение упомянутых запасов неочищенного биосырья в контакте с водой, чтобы формировать водную эмульсию, которая составляет жидкую фазу,

- подвергание упомянутой водной эмульсии тепловой очистке при высокой температуре, большей 100°C, посредством ее прохождения в трубчатый змеевик или, по меньшей мере, в одной трубе, нагретой внешне по отношению к реактору, предпочтительно в трубчатом змеевике, работающем при давлении, большем 3 бар манометрического давления (0,3 МПа манометрического давления), необязательно также в присутствии инертной атмосферы, с тем чтобы получать жидкие отходы в выпускном отверстии упомянутой трубы или трубчатого змеевика;

- подвергание упомянутых жидких отходов, по меньшей мере, одной неабсорбирующей физической сепарации для того, чтобы сепарировать упомянутые запасы биосырья от упомянутых металлических загрязнителей, включающих в себя фосфор.

Жидкие отходы в выпускном отверстии трубчатого змеевика или, по меньшей мере, одной трубы реактора содержат металлические загрязнители и загрязнители, включающие в себя фосфор в форме твердых остатков.

На практике, жидкие отходы в выпускном отверстии трубчатого змеевика или, по меньшей мере, одной трубы реактора содержат жидкую и твердую фазу (воду+запасы биосырья+остатки, извлекаемые из примесей) и возможно также газовую и/или паровую фазу.

Следовательно, металлические загрязнители и загрязнители, включающие в себя фосфор, первоначально присутствующие в запасах необработанного/неочищенного биосырья, присутствуют в упомянутых жидких отходах в качестве твердых остатков, сепарируемых от упомянутых запасов биосырья посредством простой неадсорбирующей сепарации, например, центрифугирования, как подробно пояснено ниже.

Упомянутый трубчатый змеевик или упомянутая, по меньшей мере, одна труба преимущественно внешне нагревается, гомогенно и равномерно, по всей длине, например,

посредством контакта внешней поверхности упомянутого трубчатого змеевика или трубы с горячим маслом или другим нагревательным средством, например, через электрический нагрев, что дает в результате изотермическую трубу или трубчатый змеевик.

Упомянутый трубчатый змеевик или труба имеет непрерывную стенку без полостей на ней, с тем чтобы обеспечивать возможность теплообмена между смесью в трубе/трубчатом змеевике и нагревательным средством или нагревающей текучей средой, которая протекает наружу из упомянутой стенки и контактирует с внешней средой относительно упомянутой стенки.

Следует понимать, что реактор может включать в себя не только одну трубу, но также и множество нагретых труб, без отступления от объема настоящего изобретения.

Например, в одном варианте осуществления изобретения, можно предоставлять два трубчатых змеевика, размещенные параллельно в идентичном реакторе.

В одном варианте осуществления изобретения, упомянутый трубчатый змеевик (трубчатый реактор, разработанный как винтовая спираль) погружается в нагревающую текучую среду, например, в горячее масло, имеющее данную температуру, содержащуюся в баке, который имеет инертную атмосферу азота при низком давлении.

В дальнейшем в этом документе, любая ссылка на "трубу" должна пониматься как расширенная и также применимая также к "трубам", без отступления от объема настоящего изобретения.

В настоящем изобретении, термин "запасы необработанного/неочищенного биосырья" имеет намерение идентифицировать запасы биосырья, которые вообще не подвергнуты очистке или предварительной очистке (загрузке неочищенного/необработанного сырья) перед смешиванием с водой согласно процессу настоящего изобретения, т.е. запасы сырья, которые вообще не подвергнуты промывке водой и последующему центрифугированию до отправки в термическую очистку, как описано выше.

Вышеуказанная тепловая очистка выполняется преимущественно в течение времени контакта/пребывания, достаточного для того, чтобы получать в выпускном отверстии трубчатого змеевика (или труба/трубы) жидкие отходы, масляная фаза которых, представленная посредством запасов биосырья, имеет общее содержание загрязнителей, меньшее 10 ч./млн., и/или содержание фосфора, меньшее 3 ч./млн.

Подразумевается, что в процессе согласно настоящему изобретению также можно работать в течение такого времени контакта/пребывания, чтобы получать жидкие отходы (в выпускном отверстии трубчатого змеевика), масляная фаза которых, представленная посредством запасов очищенного сырья, имеет общее содержание металлических загрязнителей немного выше 10 ч./млн., например, равное или меньшее 50 ч./млн., в силу этого без отступления от объема настоящего изобретения.

"Время контакта" в данном документе означает соотношение между объемом трубчатого змеевика или трубы, выражаемым в $м^3$, и объемным расходом жидкости запасов биосырья (неочищенного масла) или водной эмульсии запасов биосырья,

выражаемым в $м^3$/ч.

Следовательно, после того как объем трубчатого змеевика задан, и идентифицировано достаточное время для того, чтобы достигать требуемого снижения содержания металлических загрязняющих веществ и фосфора в запасах биосырья, расход запасов биосырья или эмульсии, подаваемой в трубчатый змеевик (либо в трубу(ы)), может вычисляться.

Вышеуказанная тепловая очистка, которая влечет за собой удаление металлических загрязнителей и фосфора (извлекаемых из фосфолипидов) из запасов биосырья, в силу этого осуществляется на одной ступени, предпочтительно в непрерывном режиме, с небольшими временами контакта, без использования средств подачи пара в прямом контакте с запасами необработанного/неочищенного сырья и при умеренном давлении, в общем, меньшем 60 бар манометрического давления, как подробнее описано ниже.

Если не ограничиваться рамками теории, считается, что процесс предварительной очистки и очищения согласно настоящему изобретению основан на тепловом эффекте вследствие гомогенного внешнего нагрева эмульсии и возможного присутствия пара (воды, частично трансформированной в пар) внутри трубчатого змеевика или труб, в равновесии с водной фазой, из которой он сформирован при рабочих условиях, заданных ниже.

В настоящем процессе очистки, гидролиз триглицеридов (т.е. образование свободных жирных кислот) отмечается как выполняемый в пренебрежимо малом количестве, в силу этого не изменяя химическую природу запасов очищенного биосырья по сравнению с запасами биосырья, которые должны очищаться.

Процесс в соответствии с настоящим изобретением в силу этого позволяет эффективно и просто удалять, на одной ступени, все металлические загрязняющие вещества, такие как щелочь, щелочноземельные металлы и тяжелые металлы (например, Ca, K, Fe, Mg), включающие в себя фосфор, извлекаемый из фосфолипидов, присутствующих в исходном масле (или в других запасах биосырья), без использования оснований и/или абсорбирующих материалов, что позволяет успешно достигать содержания фосфора, меньшего 3 ч./млн., предпочтительно даже меньшего 1 ч./млн., и полного содержания примесей с точки зрения металлических загрязняющих веществ, таких как, например, Ca, K, Fe, Mg, P, Na, Al, Sn, Zn, меньшего или равного 10 ч./млн. (по весу).

Процесс предварительной очистки и очищения в соответствии с изобретением является подходящим для применения к любым запасам биосырья, которые могут использоваться для того, чтобы получать биотоплива, таким как растительные масла, животные жиры, а также и к их производным, включающим в себя, например, отработанное масло для приготовления пищи и побочные продукты/отходы, полученные из их обработки, которые также содержат смеси свободных жирных кислот.

Примеры растительных масел или жиров могут представлять собой подсолнечные масла, рапсовое масло, каноловое масло, пальмовое масло, соевое масло, конопляное

масло, оливковое масло, льняное масло, арахисовое масло, касторовое масло, горчичное масло, кокосовое масло или жирные масла, содержащиеся в сосновом лесе ("талловое масло") или их смеси.

Примеры животных масел или жиров представляют собой лярд, сало, молочные жиры и их смеси.

Также могут использоваться повторно используемые масла и жиры из пищевой промышленности, как животного, так и растительного происхождения. Растительные масла и жиры также могут извлекаться из выбранных установок, посредством генной инженерии.

Также можно применять текущий процесс к липидным загрузкам (запасам биосырья), состоящим из масла шелухи (и т.п.), которое имеет общее содержание металлических загрязнителей, в общем, приблизительно в 3400 ч./млн., гораздо более высокое, чем содержание металлических загрязнителей, содержащихся в животном жире (которое составляет приблизительно 400 ч./млн.) и в растительных маслах.

В настоящем изобретении, под термином "масло шелухи" подразумевается идентификация продукта, полученного посредством экстрагирования растворителем из бракованных остатков обработки пальмового масла.

Сверхпреимущественным является применение процесса согласно настоящему изобретению к табачному маслу и пальмовому маслу, отработанному маслу для приготовления пищи (UCO), неочищенному соевому маслу, животным жирам категории 1, 2 и 3, кислотным маслам, маслу шелухи, жидким отходам при производстве неочищенного пальмового масла и к любым побочным продуктам означенного.

Ниже изобретение описывается подробнее, также со ссылкой на прилагаемые чертежи, на которых:

Фиг. 1 схематично показывает блоки обработки (блок-схему) способа согласно изобретению.

В дальнейшем в этом документе, любая ссылка на "масло" должна пониматься как означающая и также применимая к любым запасам биосырья, таким как запасы биосырья, указываемые выше, а также к запасам сырья, имеющим консистенцию (при температуре окружающей среды) выше консистенции масла, в силу этого без отступления от объема настоящего изобретения.

Кроме того, любая ссылка на "трубчатый змеевик" должна пониматься как также означающая и применимая к "трубе" и "трубам", в силу этого без отступления от объема настоящего изобретения.

Ссылаясь на фиг. 1, запасы необработанного биосырья, которые должны предварительно очищаться, например, неочищенное растительное масло, содержатся в нагретом баке 1, например, посредством внутреннего трубчатого змеевика (без полостей), в котором пар внутренне протекает таким образом, что он нагревает запасы биосырья, содержащиеся в баке 1 и предпочтительно постоянно перемешиваемые.

Температура масла (или запасов биосырья, если обобщать) в нагретом баке 1, в

общем, может составлять между 30 и 90°C, предпочтительно между 40 и 80°C, более предпочтительно между 40 и 50°C.

Упомянутые необработанные нагретые запасы биосырья отправляются посредством насоса (не показан на чертеже) в смеситель 2, что необязательно подвергает загрузку дополнительному предыдущему нагреву, например, приблизительно при 165°C.

В упомянутом смесителе 2, запасы биосырья размещаются в непосредственном контакте с водой, предпочтительно с горячей водой, более предпочтительно с деминерализованной горячей водой, например, имеющей температуру, составляющую между 80 и 100°C или еще более высокую температуру, например, примерно 157°C, поступающей из выделенного бака.

В смесителе 2, смешивание осуществляется, предпочтительно под воздействием тепла, между запасами биосырья и водой, с тем чтобы формировать эмульсию воды в масле.

Количество воды, которое должно использоваться для того, чтобы формировать эмульсию, в общем, составляет, по меньшей мере, 5% по весу относительно веса запасов неочищенного биосырья, которые должны очищаться.

В одном варианте осуществления, это количество воды составляет между 5-50% по весу, предпочтительно между 5-35% по весу, более предпочтительно между 8-20% по весу относительно веса запасов неочищенного биосырья, которые должны очищаться.

В процессе настоящего изобретения, также можно использовать количества воды выше 50% по весу относительно веса запасов необработанного биосырья, которые должны очищаться, в силу этого без отступления от объема настоящего изобретения.

Вода, которая должна использоваться в водомасляной эмульсии, необязательно может быть кислотной в том, что она, возможно, предварительно смешивается с кислотными веществами, такими как лимонная кислота или другие кислоты, такие как кислоты, используемые в процессе удаления камеди, к примеру, щавелевая кислота или амидосульфоновая кислота, поликарбоновые кислоты, этилендиаминтетрауксусная кислота, фосфорная кислота, в таких количествах, что она имеет концентрацию кислоты, составляющую между 0,5-7%, предпочтительно между 1-5% по весу относительно веса воды.

Упомянутое смешивание воды с кислотой может преимущественно осуществляться в технологической линии, даже несмотря на то, что эта процедура не может рассматриваться как ограничение объема настоящего изобретения.

Преимущество использования кислотной воды состоит в том, чтобы стимулировать удаление фосфолипидов, за счет уменьшения количества воды, которое должно использоваться в водомасляной эмульсии. Помимо этого, использование кислотной воды обеспечивает возможность получать практически идентичный результат удаления, но при более низких температурах, чем использование чистой воды с идентичным количеством и типом запасов биосырья, которые должны очищаться.

Например, при применении POME в качестве исходного неочищенного масла,

использование кислотной воды обеспечивает возможность выполнения реакции при 250°C, тогда как без использования кислоты, реакция очистки должна осуществляться при T>320°C.

Помимо этого, использование кислоты может быть преимущественным, если содержание металлических загрязняющих веществ, таких как Ca и Mg, гораздо больше содержания фосфолипидов (с точки зрения фосфора), например, когда молярное отношение (Mg+Ca)/P в масле, которое должно очищаться, составляет более 2-2,5, поскольку высокое содержание Mg+Ca имеет тенденцию стабилизировать фосфолипиды.

В одном варианте осуществления, кислота может подаваться отдельно в линию, подающую воду в смеситель 2.

В другом варианте осуществления, кислота предварительно смешивается с водой в баке для воды, и затем результирующая кислотная вода отправляется в смеситель 2.

В смесителе 2, запасы биосырья и вода, возможно содержащая кислоту, подвергаются смешиванию, например, посредством непрерывного перемешивания, так что образование гомогенной эмульсии стимулируется.

Смеситель 2 может представлять собой статический смеситель или механический смеситель с мешалкой.

Цель перемешивания состоит в том, чтобы стимулировать гомогенное смешивание количества воды в запасах биосырья, которые должны очищаться, так что оно может быть мягким и сильным без отступления от объема настоящего изобретения.

В предпочтительном варианте осуществления, смеситель 2 представляет собой статический смеситель.

Водомасляная эмульсия, сформированная в смесителе 2, затем подается в трубчатый змеевик 3, содержащийся в нагревателе/реакторе 4 (например, в трубчатой змеевидной печи или реакторе для висбрекинга с одной или более внешне нагретых труб, предпочтительно в трубчатой змеевидной печи для висбрекинга), необязательно работающем в инертной атмосфере (например, в газообразном азоте или в другом инертном газе, таком как, например, Ar, He), чтобы предотвращать явления термического разложения и/или полимеризации триглицеридовых структур подаваемых масел.

Реакция тепловой очистки может в силу этого выполняться согласно двум схемам:

Случай 1): в присутствии инертного газа и любого пара, сформированного при рабочих условиях посредством части воды в эмульсии;

Случай 2): в присутствии любого пара, сформированного при рабочих условиях посредством части воды в эмульсии (при отсутствии инертного газа).

Случай 1) в инертной атмосфере (посредством подачи азота или другого инертного газа, такого как Ar, He, вместе с водной эмульсией запасов биосырья):

- инертный газ, предпочтительно азот, может непрерывно подаваться в смеситель 2 во время смешивания масла и воды либо в линию подачи эмульсии во впускном отверстии в трубчатый змеевик 3, либо в обеих точках, без отступления от объема настоящего изобретения.

В одном варианте осуществления, инертный газ (например, инертный газ) подается в линию, подающую эмульсию в трубчатый змеевик 3 реактора 4, с тем чтобы увеличивать давление эмульсии во впускном отверстии в трубчатый змеевик 3 вплоть до предварительно определенного рабочего давления. Поток инертного газа, предпочтительно азота, может варьироваться от 245 до 1600 нл/л масла (запасов биосырья), которое должно очищаться.

Случай 2) в присутствии только пара: в этом случае, только водомасляная эмульсия подается в трубчатый змеевик 3.

В случае 1 и 2, трубчатый змеевик 3 реактора 4 работает под давлением, в общем, меньшим 60 бар манометрического давления, и предпочтительно при давлении, при котором система подачи масла/воды является практически монофазной с точки зрения физического состояния (практически жидкого).

В одном варианте осуществления, давление в трубчатом змеевике составляет между 5 и 50 бар манометрического давления, предпочтительно между 8 и 45 бар манометрического давления, более предпочтительно между 8 и 20 бар манометрического давления, еще более предпочтительно составляет между 8 и 15 бар манометрического давления.

В другом варианте осуществления, давление в трубчатом змеевике составляет между 5 и 50 бар манометрического давления, предпочтительно между 10-50 бар манометрического давления, более предпочтительно между 20-50 бар манометрического давления, еще более предпочтительно между 40-50 бар манометрического давления.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения, термическая очистка осуществляется при давлении в трубчатом змеевике выше 11 бар манометрического давления (1,1 МПа манометрического давления).

В другом варианте осуществления, давление в трубчатом змеевике варьируется от 11 до 55 бар манометрического давления, предпочтительно от 13 до 50 бар манометрического давления.

Температура тепловой очистки выше температуры предыдущего смешивания воды и запасов неочищенного биосырья. Температура термической очистки, в общем, составляет между 100-450°C, предпочтительно составляет между 180-200°C и 400°C, более предпочтительно составляет между 200°C и 300°C, еще более предпочтительно между 230°C и 250°C.

В одном варианте осуществления изобретения, температура термической очистки выше 180°C, предпочтительно выше 210°C.

В одном варианте осуществления, время контакта может варьироваться между 1 и 30 минутами, предпочтительно между 1 и 15 минутами, например, между 10 и 15 минутами.

В другом варианте осуществления, время контакта может варьироваться от 1 до 5 минуты.

В предпочтительном варианте осуществления, температура тепловой очистки

составляет между 200-210°C и 300°C, и давление в трубчатом змеевике составляет между 8 и 15 бар манометрического давления либо составляет между 40 и 50 бар манометрического давления.

В другом варианте осуществления, температура тепловой очистки составляет между 200-210°C и 300°C, давление в трубчатом змеевике составляет между 40 и 50 бар манометрического давления, и время контакта составляет 1-15 минут, предпочтительно 10-15 минут.

В одном варианте осуществления изобретения, температура термической очистки составляет между 220-230°C и 300°C, давление в трубчатом змеевике варьируется от 35 бар манометрического давления до 55 бар манометрического давления, и время контакта составляет 1-15 минут, предпочтительно 10-15 минут.

В случае если масляная фаза жидких отходов, т.е. запасов биосырья, которые более не являются неочищенными/необработанными, не удовлетворяет требованиям с точки зрения содержания загрязнителей, можно подавать снова жидкие отходы в головную часть трубчатого змеевика 3 для второго прохода в нагретом трубчатом змеевике 3.

Жидкие отходы 5, выходящие из трубчатого змеевика 3 реактора 4, необязательно дополненные дезэмульгирующей добавкой (например, DMO86596, продаваемой компанией Baker Hughes) и/или противовспенивающей добавкой, традиционно используемым в данной области техники, затем отправляются в систему неадсорбирующей физической сепарации.

В одном варианте осуществления, система неадсорбирующей физической сепарации содержит сепаратор 6 высокого давления для того, чтобы сепарировать жидкие отходы 5, по меньшей мере, на два потока, представленные посредством жидкой и твердой фазы (воды+масла (липидной фазы) + остатков, извлекаемых из примесей) и паровой фазы (водяного пара) и/или газообразной фазы (причем последняя содержит продукты реакции, такие как следы углеводородов C1-C5, смесь CO/CO2 и возможно инертный газ).

В этом случае, жидкая и твердая фаза, выходящие из упомянутого двухфазного сепаратора 6, затем должны отправляться на этап физической сепарации, например, в центрифугирование в центрифуге 7 для того, чтобы сепарировать водную фазу, содержащую суспендированные и/или растворенные твердые остатки (например, камедь, растворенные загрязняющие вещества (например, загрязняющие металлы)), от масляной фазы, представленной посредством очищенного масла либо, если обобщать, посредством запасов очищенного биосырья.

В одном варианте осуществления изобретения, выше упомянутой первой центрифуги, может предоставляться этап уменьшения давления жидких отходов и этап гомогенизации и охлаждения запасов очищенного биосырья/очищенных жидких отходов, чтобы обеспечивать возможность снижения их температуры, поскольку центрифуги, в общем, работают при давлениях и температурах ниже давлений и температур в трубчатом змеевике.

Очищенное масло, выходящее из центрифуги 7, в силу этого уже, согласно спецификации, не имеет остатков, поскольку оно содержит полное количество металлических загрязняющих веществ, включающих в себя фосфор, меньше 10 ч./млн.

Упомянутое очищенное масло, выходящее из центрифуги 7, необязательно может подвергаться необязательной фильтрации, чтобы исключать любые диспергированные твердые вещества, если они по-прежнему присутствуют, в силу этого без отступления от объема настоящего изобретения.

Водная фаза, которая сепарирована от масляной фазы посредством центрифуги 7, содержит твердые остатки, включающие в себя металлические загрязнители и необязательно небольшую фракцию масла, которая остается эмульгированной с водой: упомянутая водная фаза в таком случае должна преимущественно подвергаться дополнительной фазе сепарации, например, центрифугированию, чтобы удалять из воды твердую часть (например, камедь, твердые вещества, которые могут содержать загрязняющие металлы) и любые другие остатки, такие как необязательная фракция масла, подвергая в дальнейшем упомянутую сепарированную воду этапу очистки, подходящему для того, чтобы обеспечивать возможность надлежащего избавления от упомянутой водной фазы.

Упомянутая твердая часть, сепарированная от водной фазы, в силу этого содержит металлы, такие как Fe, Sn, Na, Ca, K и фосфор, и упомянутая твердая часть также может иметь форму шлама в случае, если остаточная вода содержится в ней, в силу этого без отступления от объема настоящего изобретения.

Сепаратор 6 высокого давления может представлять собой любой двухфазный газожидкостный сепаратор, известный в данной области техники, в частности, известный в нефтегазовой отрасли.

В другом альтернативном варианте осуществления (не проиллюстрирован на чертеже), жидкие отходы 5, выходящие из трубчатого змеевика 3 реактора 4, отправляются в сепараторную систему, содержащую трехфазный сепаратор 6 для того, чтобы получать три отличающихся потока, представленные посредством масляной фазы, водной фазы с вышеуказанными диспергированными остатками/твердыми веществами и газообразной фазой.

Также в этом случае, масляная фаза, полученная из трехфазного сепаратора 6, может отправляться в другой физический сепаратор, включающий в себя, по меньшей мере, один фильтр, чтобы удалять любые твердые остатки, если они по-прежнему присутствуют, до отправки в ступень облагораживания в качестве запасов очищенного биосырья.

Трехфазный сепаратор 6 может представлять собой любой трехфазный сепаратор, известный в данной области техники, например, трехфазный сепаратор, используемый в нефтегазовой отрасли.

В предпочтительном варианте осуществления, сточная сепараторная система 5 содержит двухфазный сепаратор 6 и фильтр или центрифугу 7, предпочтительно

центрифугу 7.

Хотя в процессе предварительной очистки и очищения согласно настоящему изобретению удаление фосфолипидов и металлических загрязняющих веществ возникает при более высоких T и P, чем в традиционных процессах удаления камеди, преимущество процесса настоящего изобретения заключается в возможности очищать запасы неочищенного биосырья от металлических загрязнителей и фосфолипидов на одной ступени, также с использованием оборудования, уже присутствующего на традиционных топливных рафинировочных заводах, с тем чтобы способствовать обновлению существующих нефтерафинирующих установок и их большей универсальности.

В частности, посредством использования процесса настоящего изобретения можно очищать запасы необработанного/неочищенного биосырья от фосфолипидов и различных металлических загрязнителей на единственном этапе, без необходимости прибегать к последующему использованию отбеливающих земель, в общем, используемых для того, чтобы удалять щелочные металлы, например, K, переходные металлы, например, Fe и красители.

Дополнительное преимущество процесса настоящего изобретения состоит в том, что необязательно использовать кислоты для удаления примесей при работе при T, большей 250°C.

Кроме того, по сравнению с процессом расщепления, процесс настоящего изобретения показывает преимущество в виде работы при более низких давлениях (по сравнению с 60 бар) и отсутствия необходимости использования линий подачи пара высокого давления для того, чтобы успешно выполнять очищение запасов необработанного/неочищенного биосырья, за счет этого сокращая эксплуатационные затраты.

Дополнительное преимущество текущего процесса по сравнению процессом расщепления состоит в том, что он поддерживает природу масла, поскольку реакция трансформации триглицеридов в свободные жирные кислоты является очень ограниченной, за счет этого получая масло с пренебрежимо малым содержанием примесей и содержанием свободных жирных кислот (FFA), сформированных посредством этой предварительной очистки (% гидролиза), которое преимущественно меньше, чем содержание в известных процессах.

В частности, в текущем процессе, содержание FFA, сформированной посредством термической очистки, является таким, чтобы получать содержание FFA, типично ниже 40% по весу или даже приблизительно 40% приблизительно, и также можно достигать общего содержания FFA в запасах очищенного биосырья ниже 1-2% по весу, когда начальное значение FFA в запасах биосырья, которые должны очищаться, является низким, что обеспечивает возможность дальнейшего использования масла, очищенного в соответствии с этим процессом, в облагораживающих установках, имеющих металлургическое оборудование на основе недрагоценных металлов.

Процесс согласно настоящему изобретению в силу этого может выполняться на

установке, содержащей следующие секции:

- Маслопровод (например, запасы биосырья), который должен предварительно очищаться;

- Водопровод;

- Смешивание масла и воды;

- Тепловая очистка в реакторе/трубчатой змеевидной печи с изотермическим трубчатым змеевиком, нагретым гомогенно по всей длине (например, посредством нагрева с помощью блока управления подачей горячего масла);

- Сепарация водной фазы с остатками от масляной фазы в физическом сепараторе (например, бифазном);

- Центрифугирование;

- Сепарация воды/твердых веществ.

Дефекты предшествующего уровня техники в силу этого преодолеваются посредством способа в соответствии с изобретением, который позволяет достигать, в частности, следующих преимуществ:

- значительное уменьшение общего содержания металлических загрязняющих веществ (<10 ч./млн.), в частности, фосфолипидов (<3 ч./млн., предпочтительно меньше 1 ч./млн.), с уменьшенной сложностью процесса и установки;

- меньше химикатов используется в качестве оснований и абсорбирующих материалов и в низких количествах;

- фактически отсутствие промышленных побочных продуктов, которые должны утилизироваться в качестве отходов, за счет этого обеспечивая большую экологическую безопасность процесса и установки;

- большая простота использования и более низкие эксплуатационные затраты.

Способ согласно настоящему изобретению может осуществляться на установке, содержащей:

- реактор/печь 4 с нагретым трубчатым змеевиком 3 или имеющий, по меньшей мере, одну нагретую трубу, предпочтительно трубчатую змеевидную печь установки висбрекинга;

- блок неадсорбирующей физической сепарации, содержащий, по меньшей мере, фильтр и/или центрифугу 7, предпочтительно центрифугу 7, для сепарации запасов биосырья от упомянутых металлических загрязнителей, включающих в себя фосфор в форме твердых остатков, и возможно газожидкостный сепаратор 6, размещенный выше упомянутого фильтра или центрифуги для того, чтобы сепарировать газовую и/или паровую фазу от оставшейся жидкой и твердой фазы,

- при этом упомянутая секция сепарации размещается ниже упомянутого реактора 4.

Кроме того, выше упомянутого реактора 4, упомянутая установка также преимущественно предоставляет:

- секцию хранения запасов неочищенного биосырья, которые должны очищаться,

содержащих нагретый бак 1,

- секцию смешивания, размещаемую ниже упомянутой секции хранения и выше упомянутого реактора 4, содержащую смеситель 2,

- секцию водопровода,

- причем указанные секции поддерживают обмен текучей средой друг с другом посредством линий для текучей среды, таких как трубопровод.

Ниже приводятся некоторые иллюстративные, но не ограничивающие примеры настоящего изобретения.

Примеры

Характеризация и способ анализа

TAN (общее кислотное число)

Оно измеряется в соответствии с ASTM D664, и оно выражается в мгKOH/г

Элементарный анализ

Он выполнен посредством ICP-технологии, посредством использования измерительного прибора ICP Thermo ICAP 6500 DUO, предлагаемого для продажи компанией Thermo Fisher Scientific.

Композиционный анализ с помощью ^{1}H-NMR

Он выполняется посредством использования спектрометра ^{1}H-NMR Varian при 500 МГц.

Плотность @ 70°C

Измерение выполняется в соответствии со стандартом ASTM 4052, посредством использования измерительного прибора Stabinger SVM 3001.

Вязкость (сСт) @ 50°C

Измерение выполняется в соответствии со стандартом ASTM 7566 посредством использования измерительного прибора Stabinger SVM 3001.

FFA из TAN

Оно вычисляется посредством использования корреляции FFA=TAN/2

% кислорода (разность)

Он вычисляется посредством разности (% разности O) с использованием следующей корреляции O%=100-%C-%H-%S-%N с учетом того, что % N и S равны нулю при вычислении, поскольку их значения составляют порядка ч./млн., поскольку они являются пренебрежимо малыми (O%=100-%C-%H)

Пример 1

Табачное масло, имеющее следующие характеристики:

Плотность при 70°C: 0,889 кг/л

Вязкость при 50°C: 22 сСт

Кислотность (TAN): 7,7 мгKOH/г

FFA (свободная жирная кислота): 3,25-3,6% по весу (измерено посредством NMR)

FFA (вычислено из TAN)=3,85%,

и с содержанием металлических загрязнителей, приведенным ниже в таблице 1,

подвергнуто процессу предварительной очистки и очищения согласно изобретению при условиях, описанных ниже.

Табл. 1

		Табачное масло
Al	ч./млн.	0,6
Ca	ч./млн.	13,4
Fe	ч./млн.	1,4
K	ч./млн.	52,1
Mg	ч./млн.	12,9
Na	ч./млн.	<0,5
P	ч./млн.	20,6
Sn	ч./млн.	<0,5
Zn	ч./млн.	1,4
Total	ч./млн.	102,4
(Mg+Ca)/P моль		1,31

Загрязнители в табачном масле, которые должны удаляться, главным образом представляют собой Ca, Mg, K, и P, поскольку их содержание имеет наибольшее влияние на полное содержание примесей.

Поток масла, которое должно очищаться (60 мл/ч, равно 53,33 г/ч), предварительно нагретый до 80°C в питающем баке, отправляется через шприцевой насос в статический смеситель, в котором он смешивается с водой при комнатной температуре (15 мл/ч); эта эмульсия затем отправляется в трубчатый змеевидный реактор (объем трубчатого змеевика равен 15 мл) и перед входом в реактор (трубчатый змеевик), нагретый до температуры в 300°C посредством электрической печи, должна размещаться в контакте с азотом при комнатной температуре (49 нл/ч).

Давление в трубчатом змеевике составляет 10 бар манометрического давления.

Время контакта составляет 15 минут, вычисленные для объемного расхода жидкости в отношении масла.

Жидкие отходы, выходящие из трубчатого змеевика, далее входят в сепаратор высокого давления, в котором газообразная фаза (состоящая из более чем 95% азота и следов углеводородов C1-C5, смеси CO/CO2 и водяного пара) и жидкая фаза (очищенное масло и H_2O и твердые остатки, такие как, камедь и металлические загрязняющие вещества) сепарируются, причем газообразная фаза (за исключением носителя азота) составляет 0,2-1% относительно полной массы в подаваемой загрузке.

Жидкая фаза собирается в выделенном баке: физическая сепарация масляной фазы/водной фазы (масла/воды) затем выполняется с помощью центрифугирования и далее завершается фильтрацией центрифугированной масляной фазы, чтобы исключать

все диспергированные твердые вещества.

Определенное количество фильтрованной масляной фазы характеризуется посредством элементного анализа (посредством ICP-технологии, с использованием измерительного прибора ICP Thermo ICAP 6500 DUO от компании Thermo Fisher Scientific), чтобы количественно определять остаточные загрязнители.

Затем, дополнительное определенное количество фильтрованной масляной фазы подвергается композиционному анализу с помощью ^{1}H-NMR для того, чтобы оценивать любые химические изменения (например, полимеризации, деоксигенацию и гидролиз с образованием свободных жирных кислот).

Очищенное табачное масло, полученное с помощью процесса согласно изобретению, соответствует спецификации экорафинирования относительно общего содержания загрязнителей (<10 ч./млн.), как показано в таблице 2.

Табл. 2

Тест			Bio 146/42/K3
Температура	°C		300
Давление	бар		10
Давление	мл/ч		60
Расход масла	мл/ч		15
Концентрация лимонной кислоты	% в H_2O		0
Расход азота	нл/ч		49
		Загрузка	
Al	ч./млн.	0,6	0,0
Ca	ч./млн.	13,4	0,9
Fe	ч./млн.	1,4	0,0
K	ч./млн.	52,1	0,0
Mg	ч./млн.	12,9	0,0
Na	ч./млн.	0,0	0,0
P	ч./млн.	20,6	<1
Sn	ч./млн.	<0,5	0,0
Zn	ч./млн.	1,4	0,6
Итог	ч./млн.	102,3	1,5
% удаления			98,5

Как видно из общего содержания фосфора, меньшего 1 ч./млн. по сравнению с начальными 20,6 ч./млн., очевидно, что процесс изобретения позволяет очищать табачное масло от фосфолипидов на одном этапе реакции без прибегания к использованию

отбеливающих земель (отбеливания).

Пример 2

Процесс примера 1 повторен здесь, но с использованием масла POME (жидких отходов при производстве пальмового масла) в качестве исходного неочищенного масла со следующими характеристиками:

Плотность при 70°C: 0,877 кг/л

Вязкость при 50°C: 29,5 сСт

Кислотность (TAN): 4,9 мгKOH/г

FFA (свободные жирные кислоты): 2,45% по весу (вычислено из TAN),

и концентрации металлических загрязнителей которого приводятся в таблице 3, при этом два набора условий по температуре, давлению (манометрическому давлению) и потоку (различному расходу воды) указываются в таблице 4.

Табл. 3

		POME
Al	ч./млн.	8,1
Ca	ч./млн.	33,4
Fe	ч./млн.	45,1
K	ч./млн.	27,9
Mg	ч./млн.	5,16
Na	ч./млн.	7,2
P	ч./млн.	11,03
Sn	ч./млн.	0,61
Zn	ч./млн.	0,57
Всего	ч./млн.	139,07
(Mg+Ca)/P моль		2,95

Загрязнители, которые должны уменьшаться в POME-масле, главным образом представляют собой Ca, Mg, K, Fe и P, поскольку их содержание имеют наибольшее влияние на полное содержание примесей.

Поскольку POME имеет молярное отношение (Mg+Ca)/P больше 2,5, водный раствор лимонной кислоты (5%-я концентрация по весу лимонной кислоты в воде) использован для того, чтобы удалять все загрязняющие вещества.

Рабочие условия, при которых достигнуто содержание загрязнителей < 10 ч./млн., показаны ниже в таблице 4 (содержание металлов выражается в ч./млн.).

Табл. 4

Температура, °C	250	250
	50	50

Давление, бар	60	60
Расход масла, мл/ч	15	15
Расход H_2O, мл/ч	5	5
Концентрация лимонной кислоты в H_2O	49	49
	7	
Al	<0,5	<0,5
Ca	0,6	0,9
Fe	<0,5	0,6
K	<0,5	<0,5
Mg	<0,5	<0,5
Na	<0,5	<0,5
P	<1	<1
Sn	<0,5	<0,5
Zn	<0,5	<0,5
Общее количество металлов	0,6	1,5

где "Концентрация лимонной кислоты в H_2O" указывает концентрацию по весу % лимонной кислоты.

Масла, очищенные посредством этого термического процесса, в завершение подвергнуты каталитической гидрогенизации, чтобы моделировать первую ступень процесса гидрогенизации, такую как процесс экорафинирования (каталитической гидрогенизации с последующей изомеризации), с использованием коммерческого катализатора (BDO200, продаваемого компанией UOP LCC) на основе NiMo и работающего при следующих условиях (в комплектном режиме):

Температура: 270°C

Давление: 35 бар

LHSV (в пересчете на свежую загрузку): 0,2 ч-1

LHSV (в пересчете на свежую загрузку+повторное использование): 0,67.

Тесты показывают то, что термический процесс, которому подвергнуты неочищенные масла, используемые в примерах 1 и 2, не изменяет их реактивность и химическую природу: после гидрогенизации, предварительно очищенные масла деоксигенированы, и получены линейные парафиновые смеси в диапазоне C14-C20, аналогично тому, что происходит с идентичными маслами, очищенными с помощью традиционных систем (удаление камеди+отбеливание).

Пример 3 (без инертной атмосферы)

Индонезийское неочищенное пальмовое масло, имеющее химические и физические характеристики, приведенные в таблице 5, подвергнуто процессу предварительной

очистки согласно изобретению при условиях, описанных ниже.

Табл. 5

Температура	°C	200
Давление	бар	30
Расход масла	мл/ч	60
Скорость расхода воды	мл/ч	15
Концентрация лимонной кислоты	%	1%
Расход азота	нл/ч	---
C	%	76,8
H	%	12,1
O	% разности	11,1
S	ч./млн.	7
N	ч./млн.	10
Плотность при 70°C	г/мл	0,8765
Кислотность	мгKOH/г	12,46
FFA (TAN)	% веса	6,2
FFA (NMR)	% веса	5,5
Al	ч./млн.	<0,5
Ca	ч./млн.	16,3
Fe	ч./млн.	2,1
K	ч./млн.	3,2
Mg	ч./млн.	2,3
Na	ч./млн.	0,91
P	ч./млн.	12,3
Sn	ч./млн.	<0,5
Zn	ч./млн.	<0,5
Итог	ч./млн.	37

С другой стороны, загрязнители, которые должны удаляться из неочищенного пальмового масла, представляют собой фосфор и щелочь/щелочноземельные металлы.

Поток масла, которое должно очищаться (60 мл/ч, равно 51,6 г/), предварительно нагретый до 90°C в питающем баке, отправляется через шприцевой насос в смеситель, в котором он смешивается с водой, подкисленной с 1%-й лимонной кислотой (15 мл/ч, при комнатной температуре).

После этого он входит в нагретый до 200°C трубчатый змеевидный реактор

посредством электрической печи (объем трубчатого змеевика равен 15 мл).

Давление в трубчатом змеевике составляет 30 бар манометрического давления.

Время контакта составляет 15 минут, вычисленные для объемного расхода жидкости в отношении масла.

Жидкие отходы, выходящие из трубчатого змеевика, далее входят в сепаратор высокого давления, в котором очень небольшая газообразная фаза (состоящая из следов углеводородов и CO/CO_2) сепарируется: газообразная фаза составляет приблизительно 0,1% относительно полной массы подаваемой загрузки (масла). Жидкая фаза собирается в выделенном баке: физическая сепарация масла и воды выполняется посредством центрифугирования и далее завершается фильтрацией центрифугированной масляной фазы, чтобы исключать любые диспергированные твердые вещества.

Определенное количество фазы характеризуется посредством элементного анализа (посредством ICP-технологии, с использованием измерительного прибора ICP Thermo ICAP 6500 DUO от компании Thermo Fisher Scientific), чтобы количественно определять остаточные загрязнители.

Дополнительное определенное количество масляной фазы затем подвергается композиционному анализу с помощью ^{1}H-NMR для того, чтобы оценивать любые химические изменения, например, полимеризацию, гидролиз с образованием свободных жирных кислот, деоксигенацию.

Очищенное пальмовое масло соответствует спецификации экорафинирования относительно общего содержания металлических загрязнителей (<10 ч./млн.) и общего содержания фосфора (меньшего 1 ч./млн.), как видно из следующей нижеприведенной таблицы 6.

Табл. 6

Al	ч./млн.	<0,5
Ca	ч./млн.	1,23
Fe	ч./млн.	<0,5
K	ч./млн.	<0,5
Mg	ч./млн.	<0,5
Na	ч./млн.	0,6
P	ч./млн.	<1
Sn	ч./млн.	<0,5
Zn	ч./млн.	<0,5
Итог	ч./млн.	1,83

Следовательно, даже в отсутствие инертной атмосферы в трубчатом змеевике, можно удалять загрязнители вплоть до требуемых уровней.

Пример 4

В этом примере, образец животного жира (CAT 1/2) очищен посредством

использования процесса согласно настоящему изобретению. Характеристики животного жира приводятся в таблице 7.

Табл. 7

Необработанный животный жир		
Плотность @ 15°C	г/мл	0,9168
C	%	75,2
H	%	11,6
O	% разности	13,2
S	ч./млн.	149
N	ч./млн.	2190
N оснований	ч./млн.	250
Cl	ч./млн.	25
TAN	мгKOH/г	42,25
FFA (TAN)	%	21,125
FFA (^{1}H-NMR)*	%	23,4
P	ч./млн.	131
Al	ч./млн.	<0,5
Ca	ч./млн.	10,1
Fe	ч./млн.	147
K	ч./млн.	39,2
Mg	ч./млн.	0,9
Na	ч./млн.	41,6
Sn	ч./млн.	16
Zn	ч./млн.	0,9
Общее количество металлов	ч./млн.	255,7
Общее количество загрязнителей	ч./млн.	387

*=измерения, осуществляемые, чтобы проверять достоверность значения FFA, вычисленное из TAN.

Как можно наблюдать в таблице 7, эти запасы биосырья отличаются посредством высокого уровня загрязнителей, в частности, металлов, P и азота. По этой причине, тест выполнен при высоком давлении (45 бар), без использования инертного газа. Тест на очищение выполнен при рабочих условиях, приведенных ниже, согласно процедуре, описанной в примере 1 на идентичной установке:

Температура трубчатого змеевика: 250°C

Давление трубчатого змеевика: 45 бар манометрического давления

Расход масла: 60 мл/ч

Время контакта масла: 15 минут

Расход кислотной воды: 10 мл/ч

Лимонная кислота в воде: 1%

Отношение расхода масла/воды=6

Запасы необработанного сырья предварительно нагреваются при 90°C в питающем сосуде и затем отправляются в смеситель посредством насоса компании ISCO, чтобы смешивать их с кислотной водой.

Смесь затем подается в трубчатый змеевидный реактор, предварительно нагретый до 250°C.

Жидкие отходы из трубчатого змеевидного реактора затем переносятся в сепаратор высокого давления, в котором следы газа (главным образом CO, CO_2 и следы легких углеводородов) удаляются.

Жидкая фаза (вода и запасы очищенного биосырья), которая сепарирована от газовой фазы, собирается в выделенном баке.

Посредством центрифугирования, водная фаза сепарируется от очищенной масляной фазы. Качество очищенного животного жира приводится в таблице 8.

Табл. 8

Очищенный животный жир		
Плотность @ 15°C	г/мл	0,9172
C	%	75,3
H	%	11,9
O	% разности	12,8
S	ч./млн.	161
N	ч./млн.	1807
N оснований	ч./млн.	149
Cl	ч./млн.	2
TAN	мгKOH/г	107,61
FFA (TAN)	%	53,805
P	ч./млн.	1,6
Al	ч./млн.	<0,5
Ca	ч./млн.	1,6
Fe	ч./млн.	9,8
K	ч./млн.	2,9
Mg	ч./млн.	<0,5
Na	ч./млн.	3,1
Sn	ч./млн.	2,3

Zn	ч./млн.	<0,5
Общее количество металлов	ч./млн.	19,6
Общее количество загрязнителей	ч./млн.	21,2

Уменьшение общего количества металлов составляет более 92%, и остаточное содержание фосфора составляет менее 3 ч./млн. Интересно отметить, что посредством использования процесса согласно настоящему изобретению можно удалять также другие загрязнители:

Хлор: Удаление Cl: 92%

Азот: Удаление суммарного азота приблизительно в 20%, и удаление азота оснований приблизительно в 40%. Кроме того, гидролиз, который формирует дополнительную FFA, выполняется в ограниченной степени, и он составляет приблизительно порядка 40-41% при вычислении в качестве $(FFA_{out}-FFA_{in})/(100-FFA_{in})*100$. Подразумевается, что гидролиз может оцениваться в качестве FFA_{in}/FFA_{out}, $FFA_{out}-FFA_{in}$ или FFA_{out}/FFA_{in}, в силу этого без отступления от объема настоящего изобретения.

Пример 5

В этом примере, образец масла шелухи очищен посредством использования процесса в соответствии с настоящим изобретением. Масло шелухи представляет собой продукт, полученный посредством экстрагирования растворителем остатков обработки пальмового масла. Масло шелухи, используемое в настоящем примере, имеет характеристики, приведенные в таблице 9.

Табл. 9

Необработанное масло шелухи		
Плотность @ 15°C	г/мл	0,9348
C	%	74,8
H	%	11,3
O	% разности	13,9
S	ч./млн.	171
N	ч./млн.	1025
Cl	ч./млн.	188
TAN	мгKOH/г	14,2
FFA (TAN)	%	7,1
P	ч./млн.	1910
Al	ч./млн.	21
Ca	ч./млн.	307
Fe	ч./млн.	118
K	ч./млн.	602

Mg	ч./млн.	398
Na	ч./млн.	7
Sn	ч./млн.	<0,6
Zn	ч./млн.	8,8
Общее количество металлов	ч./млн.	1461,8
Общее количество загрязнителей	ч./млн.	3371,8

Как можно наблюдать в таблице 9, количество загрязнителей в запасах необработанного биосырья является очень большим (металлы - 1461 ч./млн., фосфор - 1910 ч./млн. и азот - 1025 ч./млн.).

Тест на очищение выполнен при следующих рабочих условиях:

Температура трубчатого змеевика: 250°C; давление трубчатого змеевика: 45 бар манометрического давления.

Расход запасов биосырья (масла): 410 мл/ч

Время контакта масла: 15 ми.

Расход кислотной воды: 600 мл/ч; Лимонная кислота в воде: 5%.

Отношение расхода масла/воды: 0,68.

Качество очищенного масла шелухи приводится в таблице 10.

Табл. 10

Очищенное масло шелухи		
Плотность @ 15°C	г/мл	
C	%	76,4
H	%	12
O	% разности	11,6
S	ч./млн.	37,2
N	ч./млн.	225
Cl	ч./млн.	5,9
TAN	мгKOH/г	35,2
FFA (TAN)	%	17,6
P	ч./млн.	2,6
Al	ч./млн.	<0,5
Ca	ч./млн.	0,5
Fe	ч./млн.	<0,5
K	ч./млн.	<0,5
Mg	ч./млн.	<0,5
Na	ч./млн.	1
Sn	ч./млн.	<0,5

Zn	ч./млн.	1
Общее количество металлов	ч./млн.	2,5
Общее количество загрязнителей	ч./млн.	5,1

Уменьшение содержания металлов составляет больше 99%. Фосфолипиды почти удаляются в количественном отношении (остаточный уровень P<3 ч./млн.).

Удаление хлора (Cl) составляет больше 95%.

Интересно отметить, что удаление N (>75%) также является очень высоким по сравнению с удалением N из животного жира в примере 4 (приблизительно 20%).

Это обусловлено тем фактом, что большая часть азота в масле шелухи находится в молекулах фосфолипида.

Кроме того, гидролиз, который формирует дополнительную FFA, выполняется в ограниченной степени, и он составляет приблизительно 14% при оценке в качестве $(FFA_{out}-FFA_{in})/(100-FFA_{in})*100$.

Кроме того, FFA увеличивается только в 2,5 раза (FFA_{out}/FFA_{in}).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ для предварительной очистки съедобных или несъедобных запасов неочищенного/необработанного сырья, предназначенных для процессов трансформации в биотоплива, чтобы удалять металлические загрязнители и фосфор, при этом упомянутый способ содержит следующие этапы, на которых:

- размещают упомянутые запасы неочищенного биосырья в контакте с водой, чтобы формировать, посредством смешивания, водную эмульсию, которая составляет жидкую фазу,

- подвергают упомянутую водную эмульсию тепловой очистке при температуре, большей 100°C и большей температуры предыдущего смешивания с водой, посредством ее прохождения в трубчатый змеевик (3) или, по меньшей мере, в одной трубе, нагретой внешне по отношению к реактору (4), предпочтительно в трубчатом змеевике, работающем при давлении, большем 3 бар манометрического давления (0,3 МПа манометрического давления), необязательно также в присутствии инертной атмосферы, с тем чтобы получать жидкие отходы в выпускном отверстии упомянутой трубы или трубчатого змеевика;

- подвергают упомянутые жидкие отходы, по меньшей мере, одной неабсорбирующей физической сепарации для того, чтобы сепарировать упомянутые запасы биосырья от упомянутых металлических загрязнителей и фосфора.

2. Способ по п. 1, в котором запасы неочищенного биосырья выбираются из растительных масел, животных жиров, их производных, включающих в себя отработанное масло для приготовления пищи, и побочных продуктов/брака, полученных из их обработки и т.п.

3. Способ по п. 2, в котором упомянутые запасы биосырья выбираются из табачного масла, пальмового масла, отработанного масла для приготовления пищи (UCO), неочищенного соевого масла, животных жиров категории 1, 2 и 3, кислотных масел, масла шелухи, жидких отходов при производстве неочищенного пальмового масла и их возможных побочных продуктов.

4. Способ по п. 3, в котором упомянутая неабсорбирующая физическая сепарация упомянутых жидких отходов содержит этапы, на которых:

- отправляют упомянутые жидкие отходы в сепаратор (6) высокого давления для того, чтобы сепарировать упомянутые жидкие отходы, по меньшей мере, на два потока, состоящие из газовой и/или паровой фазы и жидкой и твердой фазы, и

- отправляют упомянутую жидкую и твердую фазу в дополнительный этап физической сепарации, предпочтительно посредством центрифуги (7) для того, чтобы сепарировать упомянутые запасы очищенного биосырья от упомянутых загрязнителей в форме твердых остатков.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором количество воды, которое должно использоваться для того, чтобы формировать эмульсию, составляет между 5-50% по весу, предпочтительно между 5-35% по весу, более предпочтительно

между 8-20% по весу, относительно веса запасов неочищенного биосырья, которые должны очищаться.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором упомянутая вода, которая должна помещаться в контакт с запасами неочищенного биосырья, является кислотной.

7. Способ по п. 6, в котором упомянутая кислотная вода имеет содержание кислоты, составляющее между 0,5-7%, предпочтительно между 1-5% по весу, относительно веса воды.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором давление составляет больше 11 бар манометрического давления (1,1 МПа манометрического давления), предпочтительно составляет между 13 и 50 бар манометрического давления, более предпочтительно составляет между 20-50 бар манометрического давления, еще более предпочтительно между 40-50 бар манометрического давления.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором температура тепловой очистки составляет выше 180°С, предпочтительно составляет между 180-200°С и 400°С, более предпочтительно составляет между 200°С и 300°С, еще более предпочтительно между 230°С и 250°С.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором время контакта упомянутой эмульсии в упомянутой трубе или трубчатом змеевике варьируется от 1 до 30 минут, предпочтительно от 1 до 15 минут.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором упомянутая водная эмульсия упомянутых запасов неочищенного биосырья подготавливается посредством горячего смешивания упомянутых запасов биосырья с водой.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором температура тепловой очистки составляет между 200°С и 300°С, давление в трубчатом змеевике составляет между 40 и 50 бар манометрического давления (4-5 МПа манометрического давления), и время контакта составляет 1-15 минут.

13. Установка предварительной очистки и очищения запасов неочищенного биосырья, предназначенных для процессов трансформации в биотоплива, чтобы удалять фосфолипиды и металлические загрязнители из упомянутых запасов биосырья посредством способа по пп. 1-12, причем упомянутая установка содержит:

- реактор/печь (4), оснащенный нагретым трубчатым змеевиком (3) или имеющий, по меньшей мере, одну нагретую трубу, предпочтительно трубчатую змеевидную печь установки висбрекинга;

- блок неабсорбирующей физической сепарации, содержащий, по меньшей мере, один фильтр и/или центрифугу (7), предпочтительно центрифугу (7), для сепарации запасов биосырья от упомянутых металлических загрязнителей и фосфора и возможно, по меньшей мере, один газожидкостный сепаратор (6), размещенный выше упомянутого фильтра или центрифуги (7) для того, чтобы сепарировать газовую и/или паровую фазу от оставшейся жидкой и твердой фазы,

- причем упомянутая секция сепарации размещается ниже упомянутого реактора (4).

14. Установка по п. 13 дополнительно содержащая, выше упомянутого реактора (4):

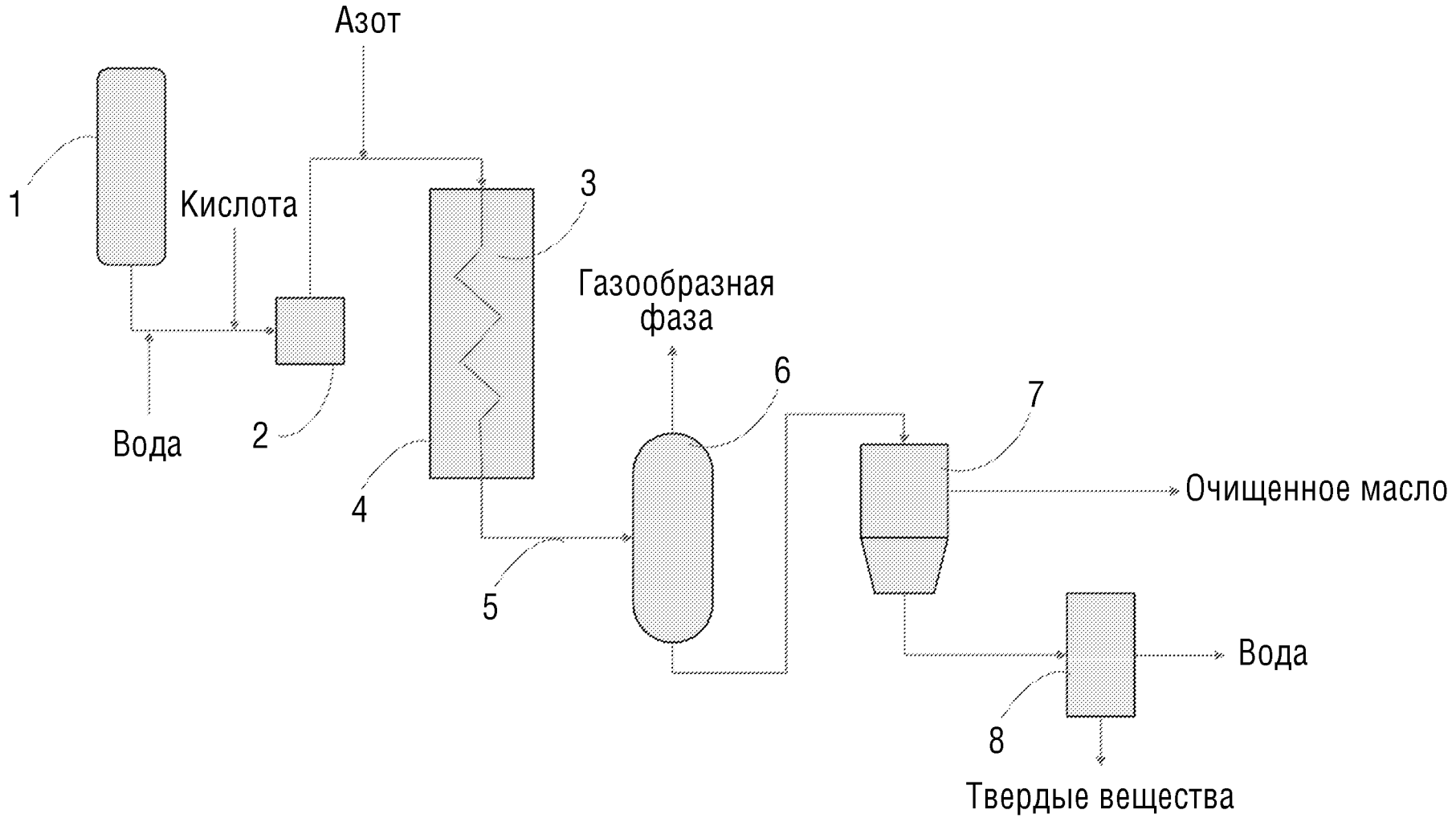
- секцию хранения запасов неочищенного биосырья, которые должны очищаться, содержащую нагретый бак (1);

- секцию смешивания, размещаемую ниже упомянутой секции хранения и выше упомянутого реактора (4), содержащую смеситель 2,

- секцию водопровода,

- причем указанные секции поддерживают обмен текучей средой друг с другом посредством линий для текучей среды (системы труб).

ФИГ.1


Азот
1
Кислота
3
Газообразная фаза
Вода
2
4
6
7
Очищенное масло
5
Вода
8
Твердые вещества

579301