

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0049025 (43) 공개일자 2014년04월24일
<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C10G 65/04</i> (2006.01) <i>C10G 3/00</i> (2006.01) <i>C10G 75/04</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2014-7004920</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2012년07월23일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2014년02월25일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2012/047789</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2013/016256 국제공개일자 2013년01월31일</p> <p>(30) 우선권주장 61/512,050 2011년07월27일 미국(US)</p>		<p>(71) 출원인 더루우브리졸코오포레이션 미합중국오하이오주44092-2298위클리프시레이크랜 드부라바아드29400</p> <p>(72) 발명자 창, 켄-유 미국 텍사스 77034-4028 휴스턴 쾨니히 로드 10429 로버츠, 썬., 데이비드 미국 오하이오 44092-2298 위클리프 레이크랜드 불러바아드 29400</p> <p>(74) 대리인 차윤근</p>

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **바이오재생가능 공급원료의 개량된 수소화공정**

(57) 요약

본 발명은 식물 오일 및 그리스(grease)와 같은 재생가능 공급원료로부터 디젤 비등점 범위의 연료 또는 연료 블렌딩 성분을 생산하기 위한 개량 공정을 제공한다. 이 개량은 공정의 예비반응 가열 단위로 유입되기 전, 재생가능 공급원료에 대한 유기 폴리설파이드의 첨가를 수반하여 예비반응 가열 단위에 부착물을 감소시켰다. 또한, 본 발명은 이러한 공정의 예비반응 가열 단위에서 부착물을 감소시키기 위해 수소화공정 장치에 사용되는 재생가능 공급원료 중의 상기 유기 폴리설파이드의 용도도 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

재생가능 공급원료로부터 연료로서 사용하기에 적합한 탄화수소 스트림을 생산하는 공정으로서, 합산소물 공급물 스트림(oxygenate feed stream)을 예비반응 가열 단위로 공급하되, 예비반응 가열 단위 중의 부착물을 줄이기 위해 예비반응 가열 단위로 유입되기 전인 합산소물 공급물 스트림에 유기 폴리설파이드를 첨가하는 단계를 포함하는 공정.

청구항 2

재생가능 공급원료로부터 연료로서 사용하기에 적합한 탄화수소 스트림을 생산하는 공정으로서,

- 합산소물 공급물 스트림을 예비반응 가열 단위로 공급하는 단계;
- 상기 공급물 스트림을 수소화처리 반응 구역으로 공급하는 단계;
- 수소화처리 반응 구역 내의 공급물 스트림을 수소화처리 조건 하에 수소 함유 기체와 접촉시키는 단계;
- 수소화처리된 산물 스트림을 제거하는 단계; 및
- 상기 수소화처리된 산물 스트림으로부터 연료로서 사용하기에 적합한 탄화수소 스트림을 분리하는 단계를 포함하고, 상기 예비반응 가열 단위 중의 부착물을 줄이기 위해 예비반응 가열 단위로 유입되기 전인 합산소물 공급물 스트림에 유기 폴리설파이드를 첨가하는 공정.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 합산소물 공급물 스트림이 식물 오일, 동물 오일 및 지방, 조류(algae) 오일, 폐 오일 또는 이의 혼합물에서 유래되는 공정.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 합산소물 공급물 스트림이 염기 촉매의 존재하에 알코올과 C_8 내지 C_{36} 카르복시 에스테르의 에스테르교환반응에 의해 수득되는 공정.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 합산소물 공급물 스트림이 지방산 메틸 에스테르를 함유하는 공정.

청구항 6

제2항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 e) 후에 회수된 탄화수소 스트림이 디젤 연료인 공정.

청구항 7

제2항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 추가로 합산소물 공급물 스트림과 함께 반응 구역에 석유 유래의 공급물 스트림을 공급하는 것을 포함하는 공정.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 합산소물 공급물 스트림이 카놀라 오일, 옥수수 오일, 콩 오일, 평지씨 오일, 대두 오일, 콜자 오일, 톨 오일, 해바라기씨 오일, 대마 오일, 올리브 오일, 아마 오일, 코코넛 오일, 피마자 오일, 땅콩 오일, 야자 오일, 겨자 오일, 면실 오일, 비식용 우지, 황색 및 갈색 그리스, 라드, 고래 기름, 유지방, 어유, 조류 오일, 폐수 슬러지, 라탄조이(ratanjoy) 오일, 야생 피마자 오일, 장글리(jangli) 오일, 에란디(erandi) 오일, 모후와(mohuwa) 오일, 카란지 혼제(karanji honge) 오일, 님(neem) 오일 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 적어도 하나의 성분을 함유하는 공정.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 합산소물 공급물 스트림이 추가로 소비된 모터 오일, 소비된 산업용 윤활유, 사용된 파라핀 왁스, 석탄의 기화 후 다운스트림 액화 단계에서 유래된 액체, 바이오매스의 기화 후 다

운스트림 액화 단계 유래의 액체, 천연 가스의 기화 후 다운스트림 액화 단계 유래의 액체, 폐 플라스틱의 탈중합 유래의 액체, 합성 오일 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 1종 이상의 공동공급물 성분을 포함하는 공정.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 폴리설파이드가 R이 탄소 원자 3 내지 15개의 분지형 알킬이고 x가 1 내지 8 사이의 정수인 화학식 $R-S_x-R$ 의 화합물을 포함하는, 공정.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 폴리설파이드가 R이 탄소 원자 3 내지 15개의 분지형 알킬이고 x가 3 내지 8 사이의 정수인 화학식 $R-S_x-R$ 의 화합물을 포함하는, 공정.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 폴리설파이드가 R이 탄소 원자 3 내지 15개의 분지형 알킬이고 x가 1 내지 8 사이의 정수인 화학식 $R-S_x-R$ 로 각각 표시되는 화합물의 혼합물을 포함하는 공정.

청구항 13

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, R이 탄소 원자 3 내지 10개를 함유하는 분지형 알킬 기인 공정.

청구항 14

제10항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 폴리설파이드의 R 기 중 적어도 50%가 tert-부틸 기인 공정.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 폴리설파이드가 함산소물 공급물 스트림의 중량을 기준으로 적어도 100ppm 또는 1000ppm의 양으로 첨가되는 공정.

청구항 16

함산소물 공급물 스트림을 연료로서 사용하기에 적합한 탄화수소 스트림으로 변환시키는 수소화공정 단위의 예비반응 가열 단위에서 부착물을 줄이기 위해 함산소물 공급물 스트림에 사용되는 유기 폴리설파이드의 용도.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 식물 오일 및 그리스(grease)와 같은 재생가능 공급원료로부터 디젤 비등점 범위의 연료 또는 연료 블렌딩 성분을 생산하기 위한 개량 공정을 제공한다. 이 개량은 공정의 예비반응 가열 단위로 유입되기 전, 재생가능 공급원료에 대한 유기 폴리설파이드의 첨가를 수반하여 예비반응 가열 단위에 부착물(fouling)을 감소시켰다. 또한, 본 발명은 이러한 공정의 예비반응 가열 단위에서 부착물을 감소시키기 위해 수소화공정 장치에 사용된 재생가능 공급원료 중의 상기 유기 폴리설파이드의 용도도 제공한다.

배경 기술

[0002] 에너지에 대한 전세계적으로 증가하는 요구와 환경 관심으로 인해 에너지 생산자는 바이오연료를 비롯한 재생가능 에너지원을 조사하게 되었다. 바이오연료(biofuel)는 고대 생물학적 물질에서 유래되는 화석 연료(광물 연료라고도 불림)와는 대조적으로 살아있는 또는 비교적 최근에는 죽은 생물학적 물질로부터 수득한다. 유럽에서처럼 주로 광물 연료와 블렌딩하여 차량용 바이오연료의 사용 증가를 요구하는, 규제 요건이 도입되었거나 도입될 것인 곳에서는 바이오연료가 특히 관심 대상이다.

[0003] 바이오연료는 바이오공급물(biofeed)이라고도 종종 불리는 씨앗과 같은 기본 공급원료로부터 종래의 기술을 사용하여 당, 전분, 식물 오일 또는 동물 지방으로부터 제조되는 것이 일반적이다. 예를 들어, 밀은 바이오에탄올로 발효되는 전분을 제공할 수 있는 한편, 해바라기씨와 같은 오일 함유 씨앗은 바이오디젤에 사용될 수 있는

식물 오일을 제공한다.

- [0004] 식물 오일 또는 다른 지방산 유도체를 디젤 비등점 범위의 액체 연료로 변환시키기 위한 종래의 시도는 촉매, 보통 수산화나트륨과 같은 염기 촉매의 존재하에, 알코올, 일반적으로 메탄올과 에스테르교환 반응시키는 것이다. 수득된 산물은 일반적으로 지방산 알킬 에스테르이고, 가장 일반적으로는 지방산 메틸 에스테르(FAME라 알려짐)이다. FAME는 많은 바람직한 특성, 예컨대 고 세탄 및 이의 인지된 환경 이점이 있지만, 직쇄 탄화수소로 인해 광물 디젤에 비해 저온 유동성이 불량하다. 또한, 에스테르 모이머티와 불포화 탄소-탄소 결합의 존재로 인해 안정성도 낮다.
- [0005] 수소화 방법은 또한 식물 오일 또는 다른 지방산 유도체를 디젤 비등점 범위의 탄화수소 액체로 변환시키는 것으로 알려져 있다. 이 방법은 수소첨가탈산소화(hydrodeoxygenation)에 의해 불필요한 산소를 제거하여 물을 생산하거나, 수소첨가탈카르보닐화(hydrodecarbonylation)에 의해 CO를 생산하거나, 또는 수소첨가탈카르복시화(hydrodecarboxylation)에 의해 CO₂를 생산한다. 수소첨가탈산소화에서, 공급물 분자에 존재하는 불포화 탄소-탄소 결합은 탈산소화 전에 포화된다(수소화된다). 에스테르교환반응과 비교했을 때, 이러한 방식의 수소화처리 는 기존 인프라구조를 이용하는 정제소에서 수행될 수 있다는 실질적인 장점이 있다. 이는 투자비 필요성을 줄 이고 더 경제적인 것 같은 규모에서의 작동 가능성을 제공한다.
- [0006] UOP(EcoFining) 및 Neste에 의해 개발된 방법은 식물 오일에서 발견되는 것과 같은 트리글리세라이드를 독립 방 식으로 처리하는 방법이다. 예를 들어, PCT 공개번호 WO 2008/020048은 단일 반응기 또는 복수의 반응기에서 중 질 감압 오일로 트리글리세라이드를 공동처리하는 공정을 기술하며, 글리세롤과 같은 산소화된 탄화수소 화합물 의 부분 수소화가 수소 소비 관점에서 더욱 바람직한 것으로 개시하고 있다. PCT 공개번호 WO 2008/012415는 하 나 이상의 고정 층 수소화처리 반응기에서 경유형의 석유 유래 공급원료를 촉매적 수소화처리하는 공정을 기술 하며, 이 공정에서는 식물 오일 및/또는 동물 지방의 약 30중량% 이하가 공급원료에 첨가되고, 반응기는 재순환 없이 단일 통과 방식으로 작동된다.
- [0007] 유럽 특허 EP 1911735는 보강법으로서 정제소 유래의 탄화수소 스트림과 카르복시산 및/또는 유도체의 공동수소 화에 대해 기술한다. CoMo 또는 NiMo 촉매가 개시되어 있다. 이 문헌은 카르복시산 및/또는 에스테르의 거의 완 전한 변환이 달성되고 변환율이 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과이도록 반응기의 조건이 유지된다고 말한다. 산물은 디젤 연료와 함께 또는 디젤 연료로서 사용하기에 적합하다고 기술되어 있다.
- [0008] PCT 공개번호 WO 2008/040973은 카르복시산 및/또는 에스테르를 포함한 유도체 및 디젤 연료와 같은 정제소 공 정 스트림의 혼합 공급물이 수소첨가탈산소화되거나 또는 동시에 수소첨가탈황 및 수소첨가탈산소화되는, 보강 법으로서 적합한 공정을 기술한다. 촉매는 Mo와 배합된 Ni 또는 Co일 수 있다. 이 공정은 디젤, 가솔린 또는 항 공 연료로서 사용하기에 적합한 것이라 기술된 산물을 생산한다. 기술된 조건 하에 공동공급된 카르복시산 및/ 또는 유도체의 90% 초과 변환율이 일반적이고, 보통 95% 초과 변환율이 달성된다.
- [0009] PCT 공개번호 WO 2007/138254는 제1 단계에서 중간 증류물일 수 있는 탄화수소 공정 스트림이 수소화된 후, 카 르복시산 및/또는 에스테르와 함께 제2 수소화 단계로 공급되는 공정을 기술한다. 최종 산물은 디젤 연료일 수 있고, 이점은 발열 감소, 디젤 수율 향상, 부착물 감소, 코크스화 감소 및 잔류 올레핀 및/또는 헤테로원자 감 소라고 말한다. 미처리된 탄화수소 공정 스트림이 에스테르와 함께 공급되는 대안 공정도 언급되어 있다. 제2 반응기에서의 조건은 제1 반응기와 동일하다고 하고, NiMo 및 CoMo가 제1 반응기에 바람직한 촉매라고 기술되어 있다. 반응기의 조건은 카르복시산 및/또는 에스테르의 거의 전부가 변환될 정도, 즉 90% 초과 변환율 및 바람 직하게는 95% 초과 변환율이 달성되도록 유지되어야 한다고 기술되어 있다.
- [0010] 미국 특허원 2009/0077865는 수소화처리 단위의 반응 챔버에서 부착물 및 침전물 형성을 줄이는 수단을 기술하 지만, 반응 챔버로 들어가기 전인 공급물 스트림을 예열하는데 사용된 열교환기 및/또는 노에서의 부착물 및 침 전물 형성 저하를 제어하는 것에 대해서는 어떠한 교시도 없다. 반응 챔버에 관련된 침전물과 부착물의 종류는 예비반응 가열 단위에서 문제가 되는 것과 다른데, 그 이유는 반응 챔버가 더 고온이고, 일반적으로 스스로 침 전물 형성을 촉진할 수 있는 촉매 층을 포함하고, 스스로 부착될 수 있으며, 공정 스트림에 의해 자체적으로 물 질이 제거될 수 있기 때문이다. 이것은 예비반응 가열 단위에서의 부착물 쟁점과는 다르고 관련이 없는 문제이 다.
- [0011] 이러한 공정들과 시도들은 모두 공정 장치에서, 특히 반응 단위로 유입되기 전에 바이오공급물 스트림이 일반적 으로 통과하는 예열 단위에서, 침전물 형성에 의해 유발된 부착물로 인해 장시간 동안 수행하는 것은 어려울 수 있다. 이러한 예열 단위 또는 열교환기는 공급물 스트림을 반응 챔버 단위에서 일어나야 하는 반응에 바람직한

온도까지 또는 그 부근에 이르게 한다.

[0012] 예열 단위가 부착되기 시작하면, 부착 침전물이 절연층으로서 작용하고 침전물이 축적하게 되면 단위를 통한 유동을 방해하기 시작할 수 있기 때문에, 열교환 효율이 감소한다. 문제가 되는 부착물은 (i) 공급물 스트림에 존재하는 기존 부착물, 예컨대 모래 및 부식 스케일을 포함하는 불용성 무기 찌꺼기, 셀룰로오스 및 리그닌과 같은 불용성 유기 찌꺼기, 예열 단위의 열교환 표면을 포함하는 국소적으로 고온인 영역에서 불용성이 되는 한계 용해성 성분, 예컨대 조 오일 중의 아스팔텐; 및 (ii) 공급물 스트림이 중합성 성분, 촉매로서 작용하는 미량 금속 성분 및 용존 산소를 함유할 때 일어날 수 있는 반응인, 예열 단위의 열교환 표면을 포함하는 국소적으로 고온인 영역에서의 반응에 의해 형성된 중합체와 같은 예열 단위에서 일어나는 화학적 반응에 의해 형성된 부착물 유래의 부착물을 포함한다.

[0013] 예열 단위가 부착되기 시작하면, 전체 공정은 침전물을 제거하기 위해 중단되어야 한다. 이는 관련 장치의 작동 시간을 줄이는 고비용의 시간 소모적인 활동이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 따라서, 공정의 예비반응 가열 단위에서 발견되는 부착물의 양을 감소시키는, 식물 오일 및 동물 지방과 같은 바이오재생가능 공급원료에 대한 개량된 수소화처리 공정이 필요한 상황이다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명은 재생가능 공급원료로부터 연료로서 사용하기에 적합한 탄화수소 스트림을 생산하는 공정으로서, 합산소물 공급물 스트림을 예비반응 가열 단위에 공급하되, 이 예비반응 가열 단위에 도입되기 전에 합산소물 공급물 스트림에 유기 폴리설파이드를 첨가하여 상기 예비반응 가열 단위의 부착물을 감소시키는 단계를 포함하는 공정에 관한 것이다.

[0016] 본 발명은 재생가능 공급원료로부터 연료로서 사용하기에 적합한 탄화수소 스트림을 생산하는 공정으로서, (a) 예비반응 가열 단위에 합산소물 공급물 스트림을 공급하는 단계; (b) 이 공급물 스트림을 수소화처리 반응 구역으로 공급하는 단계; (c) 이 공급물 스트림을 수소화처리 반응 구역 내에서 수소화처리 조건 하에 수소 함유 기체와 접촉시키는 단계; (d) 수소화처리된 산물 스트림을 제거하는 단계; 및 (e) 이 수소화처리된 산물 스트림으로부터 연료로서 사용하기에 적합한 탄화수소 스트림을 분리하는 단계를 포함하고, 상기 예비반응 가열 단위의 부착물을 감소시키기 위해 상기 예비반응 가열 단위로 유입되기 전인 합산소물 공급물 스트림에 유기 폴리설파이드가 첨가되는 공정에 관한 것이다. 일부 양태에 따르면, 단계 e) 이후에 회수된 탄화수소 스트림은 디젤 연료이다.

[0017] 적당한 합산소물 공급물 스트림은 식물 오일, 동물 오일 또는 지방, 조류, 폐유 또는 이의 배합물에서 유래될 수 있다. 구체예로는 닭 지방 및 미정제 대두 오일을 포함한다. 또한, 합산소물 공급물 스트림은 염기 촉매의 존재 하에 알코올과 C₈ 내지 C₃₆ 카르복시 에스테르의 에스테르교환반응에 의해 수득할 수도 있다. 구체예로는 지방산 메틸 에스테르를 포함한다.

[0018] 유기 폴리설파이드는 화학식 R-S_x-R의 화합물 또는 이 화합물의 혼합물을 포함할 수 있고, 여기서 R은 탄소 원자가 3 내지 15개인 분지형 알킬이고 x는 1 내지 8 사이 또는 특히 3 내지 8 사이의 정수이다. 유기 폴리설파이드는 상기 합산소물 공급물 스트림의 중량을 기준으로 적어도 100 또는 1000 ppm의 양으로 공급물 스트림에 첨가될 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명은 합산소물 공급물 스트림을 연료로서 사용하기에 적합한 탄화수소 스트림으로 변환시키는 수소화공정 단위의 예비반응 가열 단위에서 부착물을 감소시키기 위해 합산소물 공급물 스트림에 사용되는 유기 폴리설파이드의 용도에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명의 다양한 특징 및 양태는 이하에 비제한적 예시로 설명될 것이다.

[0021] 공정

- [0022] 본 발명은 일반적으로 산소화된 탄화수소 화합물의 수소변환 공정에 관한 것이다. 본 발명에 사용하기에 적합한 수소변환 공정 또는 특정 수소화공정 단위는 이 단위가 예비반응 가열 단위, 예컨대 수소화처리 반응 구역이라고도 부를 수 있는 반응 챔버로 유입되기 전의 공급물 스트림을 가열하는 열교환기 또는 노(furnace)를 이용하는 한 크게 제한되지 않는다.
- [0023] 본 발명은 재생가능 공급원료로부터 연료로서 사용하기에 적합한 탄화수소 스트림을 생산하는 공정으로서, 예비반응 가열 단위로 함산소물 공급물 스트림을 공급하되, 예비반응 가열 단위의 부착물을 감소시키기 위해 예비반응 가열 단위로 유입되기 전인 함산소물 공급물 스트림에 유기 폴리설파이드가 첨가되는 단계를 포함하는 공정에 관한 것이다.
- [0024] 공급원료가 카르복시 에스테르 및 유사 재생가능 물질인, 연료로서 사용하기에 적합한 탄화수소 스트림을 생산하는 공정은 일반적으로 (a) 예비반응 가열 단위에 함산소물 공급물 스트림을 공급하는 단계; (b) 이 공급물 스트림을 수소화처리 반응 구역으로 공급하는 단계; (c) 이 공급물 스트림을 수소화처리 반응 구역 내에서 수소화처리 조건 하에 수소를 함유하는 기체와 접촉시키는 단계; 및 (d) 수소화처리된 산물 스트림을 제거하는 단계; 및 (e) 이 수소화처리된 산물 스트림으로부터 연료로서 사용하기에 적합한 탄화수소 스트림을 분리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0025] 일부 양태에 따르면, 스트림은 수소화처리 반응 구역에서, 함산소물 공급물 스트림에 존재하는 에스테르의 86% 이하가 탄화수소로 변환될 때까지 반응한다. 일부 양태에 따르면, 수소화처리 반응 구역에서 수득한 수소화처리된 산물 스트림은 다시 이 스트림을 함산소물 공급물 스트림에 존재하는 에스테르의 적어도 90wt%, 95wt% 또는 특히 99wt%가 탄화수소로 변환될 때까지 수소화처리 조건 하에서 수소와 접촉시켜 1 이상의 추가 수소화처리 반응 구역에서 추가로 수소화처리할 수 있다. 수소화처리된 산물 스트림은 그 다음 추가 수소화처리 반응 구역(들)로부터 제거할 수 있다.
- [0026] 따라서, 일부 양태에 따르면, 본 발명은 (a) 예비반응 가열 단위로 함산소물 공급물 스트림을 공급하는 단계; (b) 이 공급물 스트림을 제1 수소화처리 반응 구역으로 공급하는 단계; (c) 이 수소화처리 반응 구역 내의 공급물 스트림을 수소화처리 조건 하에 수소 함유 기체와, 함산소물 공급물 스트림에 존재하는 에스테르의 86% 이하가 수소첨가탈산소화에 의해 탄화수소로 변환될 때까지 접촉시키는 단계; (d) 제1 수소화처리 반응 구역으로부터 제1 수소화처리된 산물 스트림을 제거하는 단계; (e) 수소화처리된 산물 스트림을 최소한 제2 수소화처리 반응 구역 내에서 수소화처리 조건 하에 수소 함유 기체와, 함산소물 공급물 스트림에 존재하는 에스테르의 적어도 90, 95 또는 특히 99wt%가 탄화수소로 변환될 때까지 접촉시키는 단계; (f) 제2 수소화처리 반응 구역으로부터 제2 수소화처리 산물 스트림을 제거하는 단계; 및 (g) 수소화처리 산물 스트림으로부터 연료로서 사용하기에 적합한 탄화수소 스트림을 분리하는 단계를 포함한다.
- [0027] 수소화처리 반응은 약 150 내지 약 430°C 범위의 온도 및 약 0.1 내지 약 25MPa의 압력 또는 1 내지 20MPa 또는 특히 15MPa의 압력에서 수행될 수 있다. 수소화처리 반응이 단일 반응 구역에서 수행되는 경우, 온도는 약 200 내지 약 400°C, 또는 약 250 내지 약 380°C 범위일 수 있다. 하지만, 수소화처리 단계가 2 이상인 경우에는 각 반응 구역의 온도는 더 낮을 수 있어, 더 온화한 수소화처리가 수행될 수 있다. 이러한 양태에서, 온도는 약 150 내지 약 300°C 범위, 또는 약 200 내지 약 300°C 범위일 수 있다. 또한, 특정한 2단계 수소화처리 반응 구역 양태에 따르면, 제1 반응 구역의 온도는 제2 반응 구역의 온도보다 낮을 수 있다.
- [0028] 본 발명에 따른 임의의 수소화처리 공정에 사용된 수소는 실질적으로 순수한, 미처리(fresh) 공급물일 수 있지만, 그 외의 공정 중에 또는 정유소에서 수득되는, 부산물 유래의 불순물을 함유할 수 있는 재순환 수소-함유 공급물을 사용하는 것도 가능하며, 수소 중의 부산물의 화학적 성질 및/또는 농도는 수소에 노출된 임의의 촉매의 활성 및/또는 수명이 유의적인 감소(예컨대, 10% 이하의 감소, 바람직하게는 5% 이하의 감소)를 유발하지 않을 정도인 것이 바람직하다. 수소 처리 기체 비는 일반적으로 약 50 Nm³/m³(약 300 scf/bbl) 내지 약 1000 Nm³/m³(약 5900 scf/bbl) 범위일 수 있다. 특정 양태에 따르면, 일반적으로 비교적 더 온화한 수소화처리 조건이 바람직한 경우에는 수소 처리 기체 비는 약 75 Nm³/m³(약 450 scf/bbl) 내지 약 300 Nm³/m³(약 1800 scf/bbl) 또는 약 100 Nm³/m³(약 600 scf/bbl) 내지 약 250 Nm³/m³(약 1500 scf/bbl)일 수 있다. 다른 양태에 따르면, 일반적으로 비교적 더 거친 수소화처리 조건이 바람직한 경우에 수소 처리 기체 비는 약 300 Nm³/m³(약 1800 scf/bbl) 내지 약 650 Nm³/m³(약 3900 scf/bbl) 또는 약 350 Nm³/m³(약 2100 scf/bbl) 내지 약 550 Nm³/m³(약 3300 scf/bbl)일 수 있다.
- [0029] 수소화처리 단계(들)는 촉진될 수 있고, 적당한 촉매로는 하나 이상의 VIII족 금속 및 하나 이상의 VIB족 금속을 함유하는 것, 예컨대 Ni 및/또는 Co와 W 및/또는 Mo를 함유하는 것, 바람직하게는 Ni와 Mo 혼합물, 또는 CO

와 Mo 혼합물을 함유하는 것, 또는 Ni, Co 및 Mo 또는 Ni, Mo 및 W와 같은 3원 혼합물을 함유하는 것을 포함한다. 각 수소화처리 촉매는 일반적으로 알루미늄, 실리카, 지르코니아, 티타니아 또는 이의 혼합물과 같은 산화물, 또는 탄소 같은 다른 공지된 담체 물질에 담지된다. 이러한 촉매는 수소화처리 및 수소분해 공정에 사용되는 것이 공지되어 있다.

[0030] NiMo 촉매는 더 낮은 유입구 온도에서 올레핀 포화를 개시시키는데 사용될 수 있다. 대부분의 단위는 최대 작업 온도가 제약이 있고, 바이오공급물의 처리로부터 다량의 열이 방출된다. NiMo를 이용한 더 낮은 온도에서의 올레핀 포화 개시는 순환 길이를 연장시켜 주고(최대 온도가 더 늦게 도달하기 때문에) 및/또는 바이오공급물을 더 많이 처리할 수 있게 해준다.

[0031] CoMo 촉매는 더 낮은 수소 부분압 탈황 반응에 사용될 수 있고, 바이오공급물 처리 속도를 감소시킬 수 있다. 이러한 활성이 낮은 촉매의 사용에 의한 공정 전반에 걸친 발열 확산은 핫스팟(hotspot) (단위의 효율을 감소시키고, 반응기 벽 부근인 경우 구조 문제를 유발할 가능성이 있다) 수를 감소시킬 것이다. 높은 수소 부분압에서, CoMo의 사용은 또한 일어나는 메탄화 양을 줄일 수 있고, 이는 수소 소비를 감소시키도록 돕는다.

[0032] 본원에 사용된 바와 같이, "CoMo" 및 "NiMo"란 용어는 각각 촉매 금속으로서 코발트 또는 니켈 중 어느 하나와 몰리브덴의 산화물을 함유하는 것을 의미한다. 이러한 촉매는 경우에 따라 추가로 지지체와 소량의 다른 물질, 예컨대 조촉매를 함유할 수 있다. 예시적으로, 적당한 수소화처리 촉매는 예컨대 미국 특허 6,156,695, 6,162,350, 6,299,760, 6,582,590, 6,712,955, 6,783,663, 6,863,803, 6,929,738, 7,229,548, 7,288,182, 7,410,924 및 7,544,632, 미국 특허원 공개번호 2005/0277545, 2006/0060502, 2007/0084754, 및 2008/0132407, 및 국제공개번호 WO 04/007646, WO 2007/084437, WO 2007/084438, WO 2007/084439 및 WO 2007/084471 중 하나 이상에 설명되어 있다.

[0033] 촉매 혼합물은 제1 수소화처리 반응 구역 또는 제2(또는 후속) 수소화처리 반응 구역에서 사용될 수 있다. 이 촉매들은 적층 상(stacked bed) 형태로 배열될 수 있다. 대안적으로, 하나의 촉매가 제1 수소화처리 반응 구역에 사용되고, 제2 촉매가 제2 촉매(또는 후속) 수소화처리 반응 구역에 사용될 수 있다. 바람직한 배열에 따르면, 제1 수소화처리 반응 구역은 NiMo 촉매와, 후속되는 CoMo 촉매의 적층 상을 함유한다. 제2 반응 구역은 바람직하게는 CoMo 촉매를 함유한다. 그럼에도 불구하고, 대안적인 적층상 배열에 따르면, 제1 수소화처리 구역 내의 NiMo 촉매는 Ni와 W 금속을 함유하는 촉매 또는 Ni, W 및 Mo 금속을 함유하는 촉매로 대체될 수 있다.

[0034] 수소화처리는 액공간속도(LHSV) 약 0.1 내지 약 10 hr⁻¹, 예컨대 약 0.3 내지 약 5 hr⁻¹ 또는 약 0.5 내지 약 5 hr⁻¹에서 수행될 수 있다. 수소화처리 단계가 2 이상인 본 발명의 양태에 따르면, 어느 한 반응 구역 또는 각 반응 구역(또는 반응 구역이 분리된 반응기에 있는 경우에는 각 반응기)에서의 조건은 더 온화할 수 있고, 앞서 언급한 바와 같이 더 낮은 온도에서 수소화처리가 달성될 수 있다. 대안적으로, 또는 추가로 LHSV는 가혹함을 줄이기 위해 증가시킬 수도 있다. 이러한 양태에 따르면, LHSV는 약 1 내지 약 5hr⁻¹인 것이 바람직하다.

[0035] 적당한 촉매를 선택하고, 그 다음 본 발명에 따른 수소화처리가 수행될 수 있는 진술한 범위 내의 특정 조건을 결정하여, 탄화수소 공급물의 수소첨가탈황 및 합산소물 공급물의 탄화수소로의 변환을, 예컨대 불필요한 수소분해로 인한 디젤 범위에서 비등하는 탄화수소의 유의적인 손실 없이, 달성할 수 있도록 하는 것은 당업자의 능력 안에 있는 것으로 생각된다.

[0036] 수소화처리 후, 단일 수소화처리 단계에서든지 또는 연속된 2 이상의 수소화처리 단계에서든지, 이 수소화처리로부터 수소화처리된 산물 스트림이 회수되고, 그 다음 이 스트림으로부터 연료로서 사용하기에 적합한 탄화수소 산물 스트림이 분리될 수 있다. 이를 위해 수소화처리된 산물 스트림은 통상적인 분리 공정, 예컨대 경량 말단물(end)과 기체를 제거하는 플래시 분리, 및 디젤 연료 범위에서 비등하는 탄화수소를 분리하는 분별로 처리될 수 있다.

[0037] 또한, 수소화처리된 산물 스트림은 저온 유동성과 같은 최종 산물의 성질을 향상시키기 위해 이성체화 촉매를 통한 선택적 수소이성체화로 처리될 수 있다.

[0038] 올레핀계 불포화를 함유하는 합산소물 공급물 스트림과 탄화수소 공급물 스트림의 수소화처리가 2 이상의 수소화처리 반응 구역에서 수행되는 본 발명의 양태에서, 수소화처리는 두 반응 구역 사이에서 열 방출을 분할하도록 수행하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 제1 수소화처리 반응 구역에서, 올레핀은 포화될 수 있고 메틸 에스테르 기 또는 에틸 에스테르 기는 일부 산소 제거물과 함께 제거되고, 그 다음 제2 수소화처리 반응기에서 연료로서 사용하기에 적합한 탄화수소로의 변환이 완결되는 것이다. 이것은 비교적 더 온화한 조건 하에서 각 단계

가 수행될 수 있게 해주고 유사 탄화수소 변환을 달성하는 단일 단계 수소화처리보다 열 방출이 더 잘 조절될 수 있게 해준다.

- [0039] 제1 수소화처리 반응 구역에서 제거된 제1 수소화처리된 산물 스트림은 경우에 따라 제2 수소화처리 반응 구역 내에서 수소화처리되기 전에 열교환기 또는 급냉 기체 처리와 같은 통상적인 수단을 사용하여 냉각할 수 있다. 이러한 방식으로 회수된 열은 이 공정의 다른 지점에서의 공급물, 예컨대 제1 반응 구역의 합산소물 공급물을 예열하는데 사용될 수 있다.
- [0040] 추가 옵션은 제1 수소화처리된 산물 스트림을 분리기를 통해 통과시켜 제2 반응 구역으로 유입되기 전에 임의의 경량 말단물, CO, CO₂ 또는 물을 분리해내는 것이다. 이러한 CO와 물의 제거는 촉매 활성화와 순환(cycle) 길이를 향상시킬 수 있다.
- [0041] 회수된 탄화수소 산물 스트림은 디젤 연료, 가열 오일 또는 제트 연료와 같은 연료로서, 단독으로 또는 다른 적당한 스트림과 함께 사용될 수 있다. 탄화수소 산물 스트림의 바람직한 용도는 디젤 연료이며, 디젤 연료 풀(pool)로 이송될 수 있다. 또한, 디젤 연료 등으로서의 성능 향상을 위해 첨가제의 첨가 등을 비롯한 통상적인 처리로 추가 처리될 수도 있다.
- [0042] 본 발명은 본원에 기술된 공정에 의해 제조되었다면 연료, 예컨대 디젤 연료, 가열 연료 또는 제트 연료까지 확대된다.
- [0043] 한 양태에 따르면, 회수된 산물 탄화수소 스트림은 포화 탄화수소 90, 93 또는 95wt% 이상, 일반적으로 최고 약 98, 99, 99.5 또는 특히 99.9wt%와 에스테르-함유 화합물 1, 0.5, 0.2 또는 0.1wt% 미만을 함유할 수 있다. 추가 양태에 따르면, 회수된 산물 탄화수소 스트림은 500, 200 또는 특히 100 중량ppm(wppm) 미만의 에스테르-함유 화합물을 포함할 수 있다. 또 다른 양태에 따르면, 회수된 산물 탄화수소 스트림은, 산물 탄화수소 스트림의 총 중량을 기준으로, 존재한다면 100, 200 또는 500 wppb 이하, 또는 1, 2, 5 또는 10 wppm의 에스테르-함유 화합물; 존재한다면 1, 0.5, 0.2, 0.1wt% 이하 또는 500, 200, 100, 75, 50 또는 특히 25 wppm 이하의 산-함유 화합물; 10 wppm 이하의 함황 화합물을 함유할 수 있다. 이 양태에 따르면, 산물 탄화수소 스트림은 하나 이상의 다른 탄화수소 스트림과 함께 블렌드 성분으로서 사용되어, 디젤 연료, 제트 연료, 가열 오일 또는 증류물 풀(pool)의 일부를 형성할 수 있다.
- [0044] 다른 양태에 따르면, 최소한 제1 및 제2 수소화처리 반응 구역이 있다면, 단계 (b)(ii) 유래의 부분 변환된 제1 수소화처리된 산물 스트림은 부분 변환된 제1 수소화처리된 산물 스트림의 총 중량을 기준으로 하여, 수소와 탄소 원자만을 함유하는 화합물 약 30wt% 내지 약 60wt%, 에스테르교환된(즉, 알코올 유래의 알킬 기, 바람직하게는 메틸을 함유하는) 에스테르-함유 화합물 적어도 약 4wt%, 완전 포화된 산-함유 화합물 적어도 약 2wt% 및 알킬 알코올 적어도 약 0.3wt%를 함유할 수 있다.
- [0045] 일부 양태에 따르면, 재생가능 공급원료는 표준 또는 변형된 수소변환 공정에서 석유 유래의 공급원료와 함께 공동공급된다. 산소화된 화합물의 혼합물, 예컨대 열분해 또는 액화 유래의 바이오-오일에서 발견되는 것도 바이오매스-유래의 산소화된 화합물의 정의에 포함된다. 일부 양태에 따르면, 본 발명의 공정은 재생가능 공급원료만을 이용하고 본 공정에 공동공급되는 석유 유래의 공급원료는 없다.
- [0046] 예열 단위
- [0047] 앞서 지정한 바와 같이, 본 발명은 재생가능 공급원료로부터 디젤 연료로서 유용한 탄화수소 스트림을 생산하는 공정으로서, 재생가능 공급원료 스트림이 반응 구역으로 들어가기 전에 가열하는 예비반응 가열 단위를 이용하는 공정에 관한 것이다.
- [0048] 예비반응 가열 단위는 일반적으로 수소화처리 반응 구역 전에 위치한 하나 이상의 열교환기 또는 노이다. 예비반응 가열 단위는 반응 구역으로 들어가기 전에 공급물 스트림을 바람직한 온도까지 끌어올린다. 바람직한 온도는 바람직한 반응 온도이거나, 또는 바람직한 반응 온도 바로 아래일 수 있다.
- [0049] 앞서 지정한 바와 같이, 예비반응 가열 단위에서 부착물 및 침전물 형성은 수소화공정 단위의 중대한 문제이다. 예비반응 가열 단위에서 형성되는 침전물은 수소화처리 반응 구역에서의 문제인 침전물과 상이한 경향이 있다. 예비반응 가열 단위에서의 침전물은 스트림 자체의 불순물 및 찌꺼기를 비롯하여 재생가능 공급원료 스트림에 더 관련성이 있는 경향이 있다. 이에 반해, 수소화처리 반응 구역 내의 침전물은 불필요한 반응 부산물과 더 관련성이 있는 경향이 있다. 게다가, 이러한 두 공정 영역에서의 부착물 및 침전물의 영향은 매우 다르다. 예비반응 가열 단위에서, 부착물 및 침전물은 열교환에 영향을 줄 수 있어, 공급물 스트림이 바람직한 온도보다 낮은

반응 구역으로 유입되게 하고(하거나) 공급물 스트림이 바람직한 온도까지 이르는데 더 많은 에너지와 비용을 필요하게 한다. 반응 구역에서, 침전물 제어와 부착은 거의 촉매에만 집중되어, 촉매가 바람직한 반응을 촉진하는데 이용될 수 있게 해주며, 촉매 자체가 부착되지는 않는다. 환언하면, 예비반응 가열 단위에서의 침전물 및 부착물 문제는 반응 구역에서의 침전물 및 부착물 문제와 다르다.

[0050] 예비반응 가열 단위는 일부 양태에 따르면 공급물 스트림을 전술한 임의의 반응 온도를 비롯하여 바람직한 반응 온도까지 이르게 할 수 있다. 다른 양태에 따르면, 예비반응 가열 단위는 공급물 스트림을 전술한 임의의 반응 온도를 비롯한 바람직한 반응 온도보다 5, 10 또는 특히 15℃ 이하의 온도까지 이르게 할 수 있다.

[0051] 공급물 스트림

[0052] 본 발명은 식물 또는 동물에서 유래하는 것과 같은 재생가능 공급원료로부터 디젤 연료로서 유용한 탄화수소 스트림을 생산하는 공정에 관한 것이다. 이 재생가능 공급원료는 합산소물 스트림 또는 단순히 재생가능 또는 바이오 재생가능 공급물 스트림이라 부를 수도 있다.

[0053] 재생가능 공급원료란 용어는 석유 원유로부터 수득된 것 외에 다른 공급원료를 포함하는 것을 의미한다. 이러한 부류의 공급원료를 설명하는데 사용된 다른 용어는 바이오재생가능 지방 및 오일이다. 본 발명에 사용될 수 있는 재생가능 공급원료는 다른 지방산 에스테르뿐만 아니라 유리 지방산(FFA)과 글리세라이드를 포함하는 모든 공급원료를 포함한다. 글리세라이드의 대부분은 트리글리세라이드일 것이나, 모노글리세라이드와 디글리세라이드도 존재하고 처리될 수 있다.

[0054] 이러한 재생가능 공급원료의 예로는 카놀라 오일, 옥수수 오일, 콩 오일, 평지씨 오일, 대두 오일, 콜자(colza) 오일, 툴(tall) 오일, 해바라기씨 오일, 대마씨 오일, 올리브 오일, 면실 오일, 코코넛 오일, 피마자 오일, 땅콩 오일, 야자 오일, 겨자 오일, 자트로파 오일, 우지, 황색 및 갈색 그리스, 라드, 고래 기름, 유지방, 어유, 조류 오일, 폐수 슬러지, 목재 펄프, 목재 펄프의 유도체 등을 포함하지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 재생가능 공급원료의 추가 예로는 자트로파 커카스(Ratanjoy, Wild Castor, Jangli Erandi), 마드후카 인디카(Mohuwa), 폰가미아 핀나타(Karanji Honge) 및 아자디락타 인디시아(Neem)를 포함하는 그룹 유래의 비식용 식물 오일을 포함한다.

[0055] 일반적인 식물 또는 동물 지방의 트리글리세라이드 및 FFA는 구조 내에 탄소 원자가 약 8 내지 약 24개인 지방족 탄화수소 사슬을 함유하고, 이 지방과 오일의 대부분은 탄소 원자가 16 내지 18개인 지방족 탄화수소 사슬을 함유한다.

[0056] 또한, 재생가능 공급원료와 석유 유래의 탄화수소의 혼합물 또는 공동공급물도 공급원료로서 사용할 수 있다. 사용할 수 있는, 특히 앞서 열거된 공급원료와 함께 공동공급물 성분으로서 사용할 수 있는 다른 공급원료 성분으로는, 소비된 모터 오일 및 산업용 윤활유, 사용된 파라핀 왁스, 석탄, 바이오매스 또는 천연 가스의 기화 후 피셔-트롭쉬 기술과 같은 다운스트림 액화 단계 유래의 액체, 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌 및 저밀도 폴리에틸렌과 같은 폐 플라스틱의 열적 또는 화학적 탈중합 유래의 액체; 및 석유화학적 및 화학적 공정 유래의 부산물로서 생성된 다른 합성 오일을 포함한다. 상기 공급원료의 혼합물은 또한 공동공급물 성분으로도 사용될 수 있다. 공동공급물 성분을 사용하는 1가지 장점은 석유계 공정 또는 다른 공정 유래의 폐산물인 것으로 간주된 성분의 현 공정에 따른 귀중한 공동공급물 성분으로의 전환이다.

[0057] 본 발명에 사용될 수 있는 재생가능 공급원료는 다양한 불순물을 함유할 수 있다. 예를 들어, 툴 오일은 목재 처리공정 산업의 부산물이며, 툴 오일은 FFA외에 에스테르와 로진 산을 함유한다. 로진 산은 환형 카르복시산이다. 재생가능 공급원료는 또한 나트륨 및 칼륨과 같은 알칼리 금속, 인 뿐만 아니라 고형물, 물 및 청정제와 같은 불순물을 함유할 수도 있다. 선택적인 제1 단계는 이러한 불순물을 가능한 한 많이 제거하는 것이다. 가능한 1가지 예비처리 단계는 예비처리 구역에서 예비처리 조건 하에 이온교환 수지와 재생가능 공급원료를 접촉시키는 것을 수반한다.

[0058] 일부 양태에 따르면, 합산소물 공급물 스트림은 바이오매스에서 유래되고, 바람직하게는 평지씨 오일, 야자 오일, 땅콩 오일, 카놀라 오일, 해바라기씨 오일, 툴 오일, 옥수수 오일, 대두 오일, 올리브 오일, 자트로파 오일, 호호바 오일 및 이의 유사물, 및 이의 배합물과 같은 식물 오일에서 유래된다. 추가로, 또는 대안적으로, 동물 오일과 지방, 예컨대 어유, 라드, 우지, 닭 지방, 유제품 및 이의 유사물 및 이의 배합물, 및/또는 조류에서 유래될 수도 있다. 사용된 조리 오일과 같은 폐유도 사용할 수 있다.

[0059] 공급물 스트림의 전형은 카르복시산의 알킬(바람직하게는 메틸 및/또는 에틸, 예컨대 메틸) 에스테르. 예를 들어 포화 산의 메틸 에스테르(전형적으로, 8 내지 36개의 탄소, 바람직하게는 10 내지 26개의 탄소, 예컨대 14

내지 22개의 탄소가 카르복실레이트 탄소에 부착되어 있는 것)를 함유하며, 이는 하나 이상의 불포화 탄소-탄소 결합을 함유할 수도 있다. 일부 양태에 따르면, 공급물 스트림은 C_{18} 포화 산의 메틸 에스테르, 1개의 올레핀 결합을 가진 C_{18} 산의 메틸 에스테르; 2개의 올레핀 결합을 가진 C_{18} 산의 메틸 에스테르; 3개의 올레핀 결합을 가진 C_{18} 산의 메틸 에스테르; 또는 C_{20} 포화 산의 메틸 에스테르를 포함한다.

[0060] 본원에 사용된 바와 같이, 카르복시산의 에스테르와 관련하여 "알킬 에스테르"란 어구는 탄소 원자 1 내지 24개, 1 내지 18개, 1 내지 12개 또는 특히 1 내지 8개가 에스테르 결합을 통해 카르복실레이트 모이어티에 부착되어 있는 직쇄 또는 측쇄 탄화수소를 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 분명히 하면, 카르복시산의 바람직한 알킬 에스테르가 FAME와 같은 지방산 에스테르를 포함하지만, 카르복시산의 알킬 에스테르를 본 발명에 유용해지기 위해 "지방산" 에스테르로 특성화할 필요는 없다.

[0061] 함산소물 공급물 스트림은 지방산 알킬 에스테르(예, 알킬 기가 메틸 및/또는 에틸 기인 경우)를 수득하기 위해, 촉매, 보통 수산화나트륨과 같은 염기 촉매의 존재 하에 적당한 알코올, 즉 C_1 내지 C_{24} 알코올과 에스테르교환 반응에 의해 바이오매스로부터 유래할 수 있다. 함산소물 공급물 스트림은 포화 또는 불포화된 카르복시산의 에스테르를 함유할 수 있고, 불포화 에스테르는 분자 당 하나 이상, 일반적으로 분자당 1개, 2개 또는 3개의 올레핀 기를 함유한다. 불포화 에스테르의 예로는 올레산, 리놀레산, 팔미트산 및 스테아르산의 에스테르를 포함한다. 바람직한 함산소물 공급물 스트림은 카르복시산의 하나 이상의 메틸 에스테르 또는 에틸 에스테르를 함유한다.

[0062] 카르복시산의 하나 이상의 메틸 에스테르 또는 에틸 에스테르를 함유하는 함산소물 공급물 스트림은 적당한 알코올, 즉 메탄올 및/또는 에탄올과 에스테르교환반응에 의해 바이오매스로부터 유래할 수 있다. 일부 양태에 따르면, 함산소물 공급물 스트림은 지방산 메틸 에스테르(FAME)를 함유하지만, 더 낮은 총 그린하우스 기체 방출 효과 공정이 증대한 중요성이 있는 경우에는 지방산 에틸 에스테르(FAEE)의 처리공정이 유익할 수 있다(에스테르교환제로서 메탄올 대신 에탄올의 사용으로 인해).

[0063] 재생가능 공급물 스트림은 고체 바이오매스 물질의 액화를 통해 생산된 산소화된 탄화수소 화합물을 포함할 수 있다. 특정 양태에 따르면, 산소화된 탄화수소 화합물은 2006년 5월 5일에 출원된 EP 061135646에 기술된 바와 같은 온화한 열수(hydrothermal) 변환 공정을 통해 생산된다. 대안적인 특정 양태에 따르면, 산소화된 탄화수소 화합물은 2006년 5월 5일에 출원된 EP 061135679에 기술된 바와 같은 온화한 열분해 공정을 통해 생산된다.

[0064] 재생가능 공급물 스트림은 예컨대 이 스트림이 수득되는 공정의 결과로서, 무기 물질과 혼합될 수 있다. 특히, 고체 바이오매스는 2006년 5월 5일에 출원된 공개류 중인 출원 EP 061135810에 기술된 바와 같은 공정에서 미립자형 무기 물질로 처리되었을 수 있다. 이 물질은 이어서 본원에 인용된 EP 061135679의 공정 또는 EP 061135646의 공정으로 액화될 수 있다. 그 결과 수득되는 액체 산물은 무기 입자를 함유한다. 본 발명의 공정에서 산소화된 탄화수소 화합물을 사용하기 전에 이 화합물로부터 무기 입자를 제거할 필요는 없다. 이와 반대로, 특히 무기 물질이 촉매 활성 물질이라면 산소화된 탄화수소 공급물에 무기 입자를 남기는 것이 바람직할 수 있다. 대안적인 무기 물질은 촉매 담체로서 사용될 수 있다.

[0065] 이와 유사하게, 산소화된 탄화수소 화합물은 2006년 7월 14일에 출원된 공개류 중인 출원 EP 06117217.7에 개시된 바와 같이 유기 섬유를 함유하는 바이오매스 물질의 액화에 의해 수득된 것일 수 있다. 이 경우에, 산소화된 탄화수소 화합물은 유기 섬유를 함유할 수 있다. 이 섬유는 촉매 활성을 보유할 수 있어서, 반응 공급물에 남겨두는 것이 유익할 수 있다. 또한, 이 섬유는 촉매 담체로서, 예컨대 이 섬유를 금속과 접촉해 있게 함으로써 사용할 수도 있다.

[0066] 일부 양태에 따르면, 함산소물 공급물 스트림은 식물 오일, 동물 오일 또는 지방, 조류, 폐오일 또는 이의 혼합물에서 유래될 수 있다. 예를 들어, 공급물 스트림은 닭 지방 또는 대두 오일, 예컨대 조(미정제) 대두 오일일 수 있다.

[0067] 다른 양태에 따르면, 함산소물 공급물 스트림은 염기 촉매의 존재 하에 알코올과 C_8 내지 C_{36} 카르복시 에스테르의 에스테르교환반응에 의해 수득된다. 이러한 양태의 일부에서, 함산소물 공급물 스트림은 지방산 메틸 에스테르를 함유한다.

[0068] 함산소물 공급물 스트림은 카놀라 오일, 옥수수 오일, 평지씨 오일, 대두 오일, 콜자 오일, 톨 오일, 해바라기씨 오일, 대마 오일, 올리브 오일, 아마 오일, 코코넛 오일, 피마자 오일, 땅콩 오일, 야자 오일, 겨자 오일, 면실 오일, 비식용 우지, 황색 및 갈색 그리스, 라드, 고래 기름, 유지방, 어유, 조류 오일, 폐수 슬러지, 라탄

조이(ratanjoy) 오일, 야생 피마자 오일, 장글리(jangli) 오일 에란디(erandi) 오일, 모후와(mohuwa) 오일, 카란지 혼제(karanji honge) 오일, 님(neem) 오일 및 이의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0069] 또 다른 양태에 따르면, 전술한 임의의 합산소물 공급물 스트림은 추가로 공동공급물 성분을 포함할 수 있다. 적당한 공동공급물 성분은 소비된 모터 오일, 소비된 산업용 윤활유, 사용된 파라핀 왁스, 석탄의 기화 후 다운스트림 액화 단계에서 유래된 액체, 바이오매스의 기화 후 다운스트림 액화 단계 유래의 액체, 천연 가스의 기화 후 다운스트림 액화 단계 유래의 액체, 폐 플라스틱의 탈중합 유래의 액체, 합성 오일 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0070] 유기 폴리설파이드

[0071] 당해의 폴리설파이드는 화학식 $R-S_x-R$ 로 표시되는 것(여기서, R은 탄소 원자 2 내지 15 또는 3 내지 15개의 선형 또는 분지형 알킬이고, x는 1 내지 8 또는 2 내지 8, 또는 특히 3 내지 8 사이의 정수이다)을 포함한다. 일부 양태에 따르면, 폴리설파이드의 혼합물이 사용된다.

[0072] 루우브리졸 코포레이션에서 입수할 수 있는 SulfrZol™ 54는 화학식 $R-S_x-R$ 로 표시될 수 있는 적당한 폴리설파이드의 한 예이다(식에서, x는 분자의 약 30 내지 50 수%(number percent)는 4일 수 있고, 또는 분자의 약 80 내지 95수%는 3 내지 6일 수 있다). x가 1, 2, 7 또는 8인 분자도 미량 존재할 수 있다.

[0073] 일부 양태에 따르면, 상기 화학식에서 각 R은 탄소 원자가 2 내지 10개 또는 3 내지 10개인 선형 또는 분지형 알킬일 것이고, 일부 양태에서는 각 R은 t-부틸 기일 것이다. 일부 양태에 따르면, 폴리설파이드의 적어도 50% (몰 기준)는 R기가 t-부틸 기이다.

[0074] 공급물 스트림에 첨가된 폴리설파이드의 양은 사용되는 공급물 스트림의 특정 성질에 따라 달라질 것이다. 일부 양태에 따르면, 예열 단위에서 침전물 형성을 제어하기 위해 첨가되는 폴리설파이드의 양을 조정할 수 있다. 침전물 형성을 제어하는 것으로 밝혀진 조정량은 사용되는 특정 공급물 스트림에 대한 유효량인 것으로 간주할 수 있다. 다른 양태에 따르면, 폴리설파이드는 공급물 스트림에 적어도 10ppm 또는 50ppm의 황을 첨가할 정도의 양으로, 또는 약 20 내지 약 300ppm, 또는 특히 50 내지 250ppm의 황을 첨가하도록 사용될 수 있다. 일부 양태에 따르면, 폴리설파이드는 공급물 스트림에 약 50 내지 400 ppm 또는 특히 75 내지 약 300 ppm의 황을 첨가할 정도의 양으로 사용될 수 있다. 또 다른 양태에 따르면, 폴리설파이드 자체는 공급물 스트림에 중량 기준으로 적어도 100ppm, 또는 특히 적어도 200, 300, 400 또는 특히 1000 ppm으로 존재하도록 첨가할 수 있다. 일부 양태에 따르면, 폴리설파이드 자체는 공급물 스트림에 중량 기준으로 100 내지 1000ppm, 200 내지 800ppm, 300 내지 700ppm, 400 내지 600ppm 또는 특히 450 내지 550ppm, 또는 500ppm으로 존재하도록 첨가한다.

[0075] 예열 단위 부착물을 감소시키는 유기 폴리설파이드의 용도

[0076] 본 발명은 또한 상기 합산소물 공급물 스트림을 연료로서 사용하기에 적합한 탄화수소 스트림으로 변환시키는 수소화공정 단위의 예비반응 가열 단위에서 부착물을 줄이기 위해 사용되는 합산소물 공급물 스트림 중의 유기 폴리설파이드의 용도에 관한 것이다. 유기 폴리설파이드는 전술한 임의의 물질일 수 있고, 제공된 임의의 양으로 사용될 수 있다. 일부 양태에 따르면, 유기 폴리설파이드의 용도는 단지 예열 단위에서 부착물 및/또는 침전물 형성을 감소시키기 위한 것이지, 반응 챔버 내의 부착물 및/또는 침전물 형성을 감소시키거나, 반응 챔버에 사용된 촉매 상의 부착물 및/또는 침전물 형성을 감소시키거나 또는 반응 챔버에 사용된 촉매 중의 임의의 황을 보호 및/또는 복원하기 위해 첨가된 것이 아니다.

[0077] 본원에 사용된 바와 같이, "하이드로카르빌 치환체" 또는 "하이드로카르빌 기"란 용어는 당업자에게 공지된 통상적인 의미로 사용되고 있다. 구체적으로, 이 용어는 분자의 나머지에 직접 부착된 탄소 원자를 갖고 있고 주로 탄화수소 특성을 나타내는 기를 의미한다. 하이드로카르빌 기의 예로는 탄화수소 치환체, 즉 지방족(예, 알킬 또는 알케닐), 지환족(예, 사이클로알킬, 사이클로알케닐) 치환체, 및 방향족-, 지방족- 및 지환족-치환된 방향족 치환체, 뿐만 아니라 고리가 분자의 다른 부분을 통해 완성된(즉, 2개의 치환체가 함께 고리를 형성함) 환형 치환체; 치환된 탄화수소 치환체, 즉 본 발명의 정황에서 치환체의 주요 탄화수소 성질을 변경시키지 않는 비-탄화수소 기(예, 할로(특히, 클로로 및 플루오로), 하이드록시, 알콕시, 머캅토, 알킬머캅토, 니트로, 니트로소 및 설폭시)를 함유하는 치환체; 헤테로 치환체, 즉 주로 탄화수소 특성을 나타내지만, 본 발명의 정황에서 탄소 원자로 구성된 고리 또는 사슬에 탄소 외에 다른 원자를 함유하는 치환체를 포함한다. 헤테로원자는 황, 산소, 질소를 포함하고, 피리딜, 푸릴, 티에닐 및 이미다졸릴과 같은 치환체를 아우른다. 일반적으로, 비-탄화수소 치환체는 2개 이하, 바람직하게는 1개 이하가 하이드로카르빌 기의 10개의 탄소 원자마다 존재할 것이다;

일반적으로, 비-탄화수소 치환체는 하이드로카르빌 기에 존재하지 않을 것이다. 본원에 사용된 바와 같이, "하이드로카르보닐 기" 또는 "하이드로카르보닐 치환체"란 용어는 카르보닐 기를 함유하는 하이드로카르빌 기를 의미한다.

[0078] 전술한 물질의 일부는 최종 포물레이션에서 상호작용할 수 있어서, 최종 포물레이션의 성분과 초기 첨가된 성분이 다를 수 있음은 알려져 있다. 예를 들어, 금속 이온(예, 청정제의 금속 이온)은 다른 분자의 다른 산성 부위 또는 음이온 부위로 이동할 수 있다. 이와 같이 형성된 산물, 예컨대 본 발명의 조성물을 의도한 용도에 사용시 형성된 산물은 쉽게 설명하기가 만만치 않을 수 있다. 그럼에도 불구하고, 이러한 모든 변형과 반응 산물은 본 발명의 범위에 포함되며; 본 발명은 전술한 성분들을 혼합하여 제조한 조성물을 아우른다.

[0079] 실시예

[0080] 본 발명은 이하 실시예에 의해 예시되며, 이 실시예는 단지 예시 목적이며 본 발명의 범위 또는 본 발명이 실시될 수 있는 방식을 제한하는 것으로 간주되지 않아야 한다. 별 다른 구체적인 제시가 없는 한, 부 및 %는 중량을 기준으로 한다.

[0081] 이하에 설명된 실시예는 고온 액체 공정 시뮬레이터(HLPS)를 가지고 실험실급 고온 부착물(thermal fouling) 검사로 평가한다. 실험실급 고온 부착물 시험은 수소화공정 단위를 포함하는 정제소 또는 석유화학 공정에서 겪는 부착물 또는 코크스화 문제를 모의실험하도록 설계된 가속 검사이다. 이 검사의 작동 온도는 일반적으로 모의실험을 가속화하고 적당한 시간 후에 부착물 문제를 재현하고 평가하기 위해 플랜트에서 관찰되는 온도보다 더 높다. 이 검사를 위해, 모든 실시예는 6시간의 진행 시간을 사용하여 평가했다. 이 검사는 질소와 같은 불활성 대기 또는 공기 하에서 이루어질 수 있고, 공기가 더 엄격한 검사 조건인 것으로 여겨진다. 검사는 1회 통과 방식 또는 재순환 방식으로 수행될 수 있다. 보통, 본 검사는 1회 통과 방식으로 수행되지만, 일부 경우에는 재순환 방식이 더 엄격한 검사 조건인 것으로 간주되어 검사를 더욱 가속화하기 위해 재순환 방식을 사용한다.

[0082] 이 검사 절차는 예비반응 가열 단위를 모의실험한 저항 가열식 튜브-인-셸(tube-in-shell) 열교환기를 통해 재생가능 공급원료를 통과시키는 것을 포함한다. 이 시스템은 검사 동안 가압되어 유체가 열교환기 내에서 증발되지 않게 한다. 이 검사는 액체 출구 온도의 변화를 모니터링하면서 열교환기 내면 온도를 일정하게 유지시켜 진행한다. 부착이 일어난다면(즉, 열교환기 가열 튜브 표면에 부착 침전물이 축적된다면), 검사되는 유체의 부착 특성에 대응하는 유체 출구 온도의 감소가 일어난다. 온도의 변화 정도는 시스템의 전반적인 유효성, 즉 기준 시스템에 비해 방지되는 부착방지량을 계산하는데 사용될 수 있다. 이러한 검사 조건 하에, 더 높은 유효성은 예상 부착물(기준선에서 관찰된 것)보다 많은 부착물이 방지되었음을 시사한다. 이러한 부착방지 유효성은 다음과 같은 식을 사용하여 기준에 상대적인 백분율 값으로 계산한다: $\text{유효성\%} = (\Delta T_{\text{기준}} - \Delta T_{\text{EX}}) / \Delta T_{\text{기준}}$ (여기서, $\Delta T_{\text{기준}}$ 은 기준 검사에서 관찰된 출구 온도의 변화이고 ΔT_{EX} 는 추가 물질을 사용한 검사 진행 동안 관찰된 출구 온도의 변화이다).

[0083] 실시예 세트 1

[0084] 실시예 세트 1은 닭 지방 재생가능 공급원료를 사용한다. 각 실시예에 사용된 물질은 동일한 닭 지방 물질이지만, 실시예 2는 하나의 첨가제(첨가제 A)로 처리하고, 실시예 3과 4는 다른 첨가제(첨가제 B)로 처리한 반면, 실시예 1은 첨가제로 처리되지 않은 기준물이다. 실시예 2는 395ppm의 디알킬 디설파이드(첨가제 A)를 함유하고, 실시예 3은 디-tert-부틸 폴리설파이드 함유 폴리설파이드 혼합물(첨가제 B)을 500ppm 함유하고, 실시예 4는 185ppm의 첨가제 B를 함유한다.

[0085] 공급원료는 6시간 검사 진행 동안 재순환 방식으로 질소 대기 하에 전술한 실험실급 가열 부착물 검사를 사용하여 검사한다. 수집된 결과는 이하 표에 정리한다:

표 1

	실시예 1 (기준물)	실시예 2 (395ppm A)	실시예 3 (500ppm B)	실시예 4 (185ppm B)
열교환기 온도(°C)	271	271	271	271
대기	질소	질소	질소	질소
작동 방식	재순환	재순환	재순환	재순환
검사시간(hr)	6.0	6.0	6.0	6.0
가열 오일 유속(cc/min)	6.0	6.0	6.0	6.0
온도 변화(ΔT , °C)	22	17	13	16
부착방지 유효성(%)	NA	23%	41%	27%

[0086]

[0087]

결과는 닭 지방과 같은 재생가능 공급원료의 부착방지 효과가 유기 폴리설파이드의 첨가에 의해 향상될 수 있다는 것을 보여준다. 또한, 결과는 첨가제 B가 부착물 감소 면에서 첨가제 A보다 더 효과적인 것을 보여준다.

[0088]

실시예 세트 2

[0089]

실시예 세트 2는 조 대두 오일 공급원료를 사용한다. 각 실시예에 사용된 물질은 동일한 조 대두 오일 물질이나, 실시예 5는 디-tert-부틸 폴리설파이드를 포함하는 폴리설파이드 혼합물(첨가제 B) 500ppm으로 처리한다.

[0090]

공급원료는 6시간 검사 진행 동안 재순환 방식으로 공기를 사용하여 전술한 실험실급 가열 부착물 검사를 수행하여 시험했다. 수집된 결과는 이하 표에 정리한다:

표 2

	실시예 4(기준물)	실시예 5(500 ppm B)
열교환기 온도(°C)	215	215
대기	공기	공기
작동 방식	재순환	재순환
검사 시간(hr)	6.0	6.0
가열 오일 유속(cc/min)	6.0	6.0
온도 변화(ΔT , °C)	19	3
부착방지 유효성(%)	NA	84%

[0091]

[0092]

결과는 조 대두 오일과 같은 재생가능 공급원료의 부착방지 유효성이 유기 폴리설파이드의 첨가에 의해 향상될 수 있다는 것을 보여준다.

[0093]

앞서 인용된 각 문헌들은 본원에 참고 인용된 것이다. 실시예 외에서 또는 다른 분명한 표시가 없는 한, 본 명세서에서 물질의 양, 반응 조건, 분자량, 탄소 원자의 수 등을 구체화한 모든 수치 양은 "약"이란 단어가 수식하고 있는 것으로 이해되어야 한다. 다른 표시가 없는 한, 물질의 양 또는 비를 구체화한 설명에서 모든 수치 양은 중량을 기준으로 한다. 다른 표시가 없는 한, 본원에 언급된 각 화학물질 또는 조성물은 이성질체, 부산물, 유도체 및 시판급에 보통 존재하는 것으로 이해되는 다른 물질을 함유할 수 있는 시판급 물질인 것으로 해석되어야 한다. 하지만, 각 화학 성분의 양은 다른 표시가 없는 한 보통 시판물에 통상적으로 존재할 수 있는 임의의 용매 또는 희석 오일을 배제한 양이다. 본원에 기술된 상한 및 하한의 양, 범위 및 비의 범위는 독립적으로 조합될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 이와 마찬가지로, 본 발명의 각 요소의 범위 및 양은 임의의 다른 요소들의 범위 또는 양과 함께 사용될 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, "본질적으로 이루어지는"이란 표현은 고찰 중인 조성물의 기본 및 신규 특성에 중대한 영향을 미치지 않는 물질의 내포를 허용한다.