(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월14일
(11) 등록번호 10-1704343
(24) 등록일자 2017년02월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 3/00 (2006.01) *A61L 9/015* (2006.01)
A61L 9/20 (2006.01) *A61L 9/22* (2006.01)
C12M 1/40 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10G 3/42 (2013.01)
A61L 9/015 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0051418
(22) 출원일자 2016년04월27일
심사청구일자 2016년04월27일
(56) 선행기술조사문헌
WO2010005391 A1
WO2009107783 A1
KR1020020029945 A
KR1020150005123 A

(73) 특허권자
씨에스 에너지 주식회사
부산광역시 영도구 남항서로 85 ,309호
(72) 발명자
조희균
부산광역시 영도구 해안산책길 30 반도보라아파트 103동 802호
홍천표
대전광역시 서구 관저북로 80 ,210동706호(관저동,원앙마을2단지)
이은희
대전광역시 유성구 지족동로 124 , 105동 201호(지족동, 노은리슈빌3아파트)

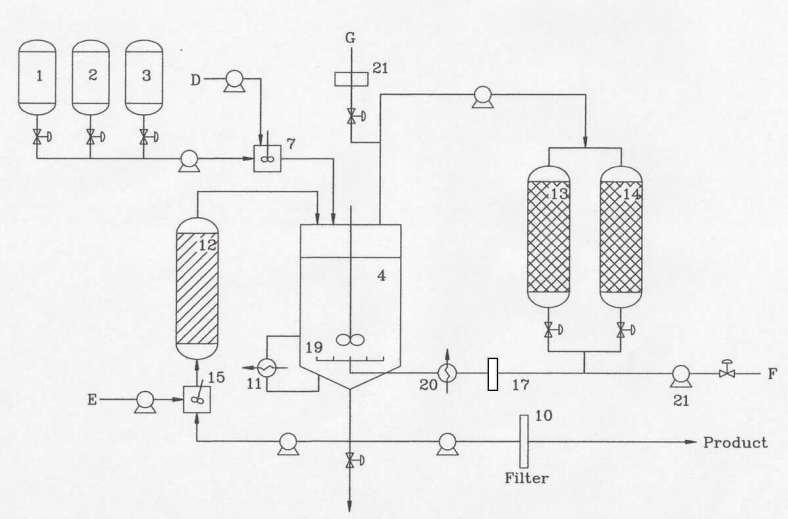
전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 **내부순환형 악취제거기가 구비된 바이오중유 제조시스템**

(57) 요 약

본 발명은 조동물성 및 조식물성 유지를 바이오 중유의 품질기준에 만족하는 연료유로 정제 및 재이용하기 위한 기술에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 본 발명은 발전용 바이오중유 제조시 가장 저렴한 원료를 최적의 공정으로 제공하여 단가가 낮은 발전용 바이오중유를 제조할 수 있는 공정을 제공한다. 본 발명은 야자유 부산물로부터 발전용 바이오중유를 생산하기 위한 저비용 생산 및 운전설비를 구축하기 위하여 유리지방산 제거공정에 효소반응기를 적용하고, 원료에 존재하는 수분 및 바이오연료의 제조 공정 시 발생하는 수분을 제거하기 위한 장치로서 진공탈수 및 감압증류 방식을 이용하지 않고, 저비용의 효율적인 공기순환형 수분제거 공정을 제공하며, 효소반응과 수분제거 공정을 동시에 수행함으로써, 효소반응의 전환율을 증진시키는 액상 및 기상 이중순환형 바이오중유 제조시스템을 제공한다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
A61L 9/205 (2013.01)
A61L 9/22 (2013.01)
B01J 8/0207 (2013.01)
C10G 25/003 (2013.01)
C12M 21/18 (2013.01)
A61L 2209/212 (2013.01)
C10G 2300/1014 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

원료탱크(1,2,3), 혼합기(7), 주반응기(4), 탈산용 효소반응기(12), 수분제거장치(13,14) 및 악취제거기(17)를 포함하는 바이오중유 제조 시스템에 있어서,

상기 원료탱크는 PAO(Palm Acid Oil)가 저장된 제1원료탱크(1), CNSL(Cashew nut Shell Liquid)가 저장된 제2원료탱크(2) 및 BP(Bio-Pitch)가 저장된 제3원료탱크(3)를 포함하고;

제1, 2 및 3 원료탱크로부터 공급되는 원료 및 탈검을 위한 촉매가 부가되어 혼합되는 혼합기(7);

상기 혼합기로부터 촉매가 부가되어 공급되는 혼합원료를 일정온도로 반응시켜 탈검시키는 주반응기(4);

상기 주반응기의 액상의 일부가 순환되면서 유리지방산을 에스테르화반응시키기 위한 반응기로서, 담체에 고정된 에스테르화 효소가 Packed-Bed 형태로 구성되고, 입구에는 에스테르화 반응을 위한 저급알코올을 공급하는 공급부를 구성으로 포함하는 탈산용 효소반응기(12);

상기 주반응기의 기상의 일부가 순환되면서 기상에 포함된 수분을 제거하기 위하여 고체상 수분흡착제가 Packed-Bed 형태로 구성된 수분제거장치(13,14);

상기 수분제거장치를 거쳐 수분이 제거된 건조공기 중의 휘발성 악취성분을 제거하기 위한 내부순환형 악취제거기(17);

주반응기의 기상의 일부가 외부로 방출되기 전에 휘발성 악취성분을 제거하기 위한 외부방출형 악취제거기(21);

주반응기로 공기 또는 질소를 공급하기 위하여 배치되는 공기 또는 질소 공급부(F);

상기 내부순환형 악취제거기(17)을 거친 건조공기의 온도를 제어하여 주반응기의 온도 조절을 보조하기 위한 온도조절기(20);

를 구성으로 포함하고, 상기 주반응기의 하방에 배치되고 상기 내부순환형 악취제거기(17)로부터 공급되는 악취성분이 제거된 건조공기를 공급하는 건조공기공급기(19)가 배치되며, 상기 건조공기공급기로부터 방출되는 건조공기는 수분 스트리핑을 위하여 주반응기로 분산되며, 상기 악취제거기는 오존발생장치, 이온발생장치, 플라즈마발생장치 및 광촉매반응장치중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 내부순환형 악취제거기가 장착된 바이오중유 제조시스템

청구항 2

원료탱크(1,2,3), 혼합기(7), 주반응기(4), 탈산용 효소반응기(12), 수분제거장치(13,14) 및 악취제거기(17)를 포함하는 바이오중유 제조 시스템에 있어서,

상기 원료탱크는 PAO(Palm Acid Oil)가 저장된 제1원료탱크(1), CNSL(Cashew nut Shell Liquid)가 저장된 제2원료탱크(2) 및 BP(Bio-Pitch)가 저장된 제3원료탱크(3)를 포함하고;

제1, 2 및 3 원료탱크로부터 공급되는 원료 및 탈검을 위한 촉매가 부가되어 혼합되는 혼합기(7);

상기 혼합기로부터 촉매가 부가되어 공급되는 혼합원료를 일정온도로 반응시켜 탈검시키는 주반응기(4);

상기 주반응기의 액상의 일부가 순환되면서 유리지방산을 에스테르화반응시키기 위하여 입구에는 에스테르화 반응을 위한 저급알코올 및 산촉매를 공급하는 탈산반응물 공급부를 구성으로 포함하고;

상기 주반응기의 기상의 일부가 순환되면서 기상에 포함된 수분을 제거하기 위하여 고체상 수분흡착제가 Packed-Bed 형태로 구성된 수분제거장치(13,14);

상기 수분제거장치를 거쳐 수분이 제거된 건조공기 중의 휘발성 악취성분을 제거하기 위한 내부순환형 악취제거

기(17);

주반응기의 기상의 일부가 외부로 방출되기 전에 휘발성 악취성분을 제거하기 위한 외부방출형 악취제거기(21);

주반응기로 공기 또는 질소를 공급하기 위하여 배치되는 공기 또는 질소 공급부(F);

를 구성으로 포함하고, 상기 주반응기의 하방에 배치되고 상기 내부순환형 악취제거기(17)로부터 공급되는 악취성분이 제거된 건조공기를 공급하는 건조공기공급기가 배치되며, 상기 건조공기공급기로부터 방출되는 건조공기는 수분 스트리핑을 위하여 주반응기로 분산되며, 상기 악취제거기는 오존발생장치, 이온발생장치, 플라즈마발생장치 및 광촉매반응장치중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 내부순환형 악취제거기가 장착된 바이오중유 제조시스템

청구항 3

원료탱크(1,2,3), 혼합기(7), 주반응기(4), 탈산용 효소반응기(12), 수분제거장치(13,14) 및 내부순환형 악취제거기(17)를 포함하는 바이오중유 제조 시스템에 있어서,

상기 원료탱크는 PAO(Palm Acid Oil)가 저장된 제1원료탱크(1), CNSL(Cashew nut Shell Liquid)가 저장된 제2원료탱크(2) 및 BP(Bio-Pitch)가 저장된 제3원료탱크(3)를 포함하고;

제1, 2 및 3 원료탱크로부터 공급되는 원료 및 탈검을 위한 촉매가 부가되어 혼합되는 혼합기(7);

상기 혼합기로부터 촉매가 부가되어 공급되는 혼합원료를 일정온도로 반응시켜 탈검시키는 주반응기(4);

상기 주반응기의 액상의 일부가 순환되면서 유리지방산을 에스테르화반응시키기 위한 반응기로서, 담체에 고정된 에스테르화 효소가 Packed-Bed 형태로 구성되고, 입구에는 에스테르화 반응을 위한 저급알코올을 공급하는 공급부를 구성으로 포함하는 탈산용 효소반응기(12);

상기 주반응기의 기상의 일부가 순환되면서 기상에 포함된 수분을 제거하기 위하여 고체상 수분흡착제가 Packed-Bed 형태로 구성된 수분제거장치(13,14);

상기 수분제거장치를 거쳐 수분이 제거된 건조공기 중의 휘발성 악취성분을 제거하기 위한 내부순환형 악취제거기(17);

를 구성으로 포함하고, 상기 주반응기의 하방에 배치되고 상기 내부순환형 악취제거기(17)로부터 공급되는 악취성분이 제거된 건조공기가 수분 스트리핑을 위하여 주반응기 내부로 공급되는 건조공기공급기(19);

주반응기의 기상의 일부가 외부로 방출되기 전에 휘발성 악취성분을 제거하기 위한 외부방출형 악취제거기(21);

주반응기로 공기 또는 질소를 공급하기 위하여 배치되는 공기 또는 질소 공급부(F);가 배치되며

상기 주반응기 및 각 원료탱크의 기상에 접촉되는 습도센서 또는 주반응기 및 각 원료탱크의 액상에 접촉되는 수분활성도 측정센서가 구비되고, 주반응기의 수분농도에 따라 수분제거장치로 공급되는 공기의 공급속도 또는 탈산반응기로 공급되는 기질의 공급속도를 조절하고, 상기 악취제거기는 오존발생장치, 이온발생장치, 플라즈마발생장치 및 광촉매반응장치중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 내부순환형 악취제거기가 장착된 바이오중유 제조시스템

청구항 4

원료탱크(1,2,3), 혼합기(7), 주반응기(4), 탈산용 효소반응기(12), 수분제거장치(13,14) 및 악취제거기(17)를 포함하는 바이오중유 제조 시스템에 있어서,

상기 원료탱크는 각각 다른 원료가 저장되는 2 이상의 원료탱크를 포함하고;

상기 2 이상의 원료탱크로부터 공급되는 2가지 이상의 원료 및 탈검을 위한 촉매가 부가되어 혼합되는 혼합기(7);

상기 혼합기로부터 촉매가 부가되어 공급되는 혼합원료를 일정온도로 반응시켜 탈검시키는 주반응기(4);

상기 주반응기의 액상의 일부가 순환되면서 유리지방산을 에스테르화반응시키기 위한 반응기로서, 담체에 고정

된 에스테르화 효소가 Packed-Bed 형태로 구성되고, 입구에는 에스테르화 반응을 위한 저급알코올을 공급하는 공급부를 구성으로 포함하는 탈산용 효소반응기(12);

상기 주반응기의 기상의 일부가 순환되면서 기상에 포함된 수분을 제거하기 위하여 고체상 수분흡착제가 Packed-Bed 형태로 구성된 수분제거장치(13,14);

상기 수분제거장치를 거쳐 수분이 제거된 건조공기 중의 휘발성 악취성분을 제거하기 위한 내부순환형 악취제거기(17);

주반응기의 기상의 일부가 외부로 방출되기 전에 휘발성 악취성분을 제거하기 위한 외부방출형 악취제거기(21);

주반응기로 공기 또는 질소를 공급하기 위하여 배치되는 공기 또는 질소 공급부(F);

를 구성으로 포함하고, 상기 주반응기의 하방에 배치되고 상기 내부순환형 악취제거기(17)로부터 공급되는 악취성분이 제거된 건조공기가 수분 스트리핑을 위하여 주반응기 내부로 공급되는 건조공기공급기(19);가 배치되며

상기 주반응기 및 각 원료탱크의 기상에 접촉되는 습도센서 또는 주반응기 및 각 원료탱크의 액상에 접촉되는 수분활성도 측정센서가 구비되고, 주반응기의 수분농도에 따라 수분제거장치로 공급되는 공기의 공급속도 또는 탈산반응기로 공급되는 기질의 공급속도를 조절하고, 상기 악취제거기는 오존발생장치, 이온발생장치, 플라즈마 발생장치 및 광촉매반응장치중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 내부순환형 악취제거기가 장착된 바이오중유 제조시스템

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

주반응기 및 각 원료탱크의 액상에 산도센서가 구비되고, 주반응기의 산도에 따라 탈산용 효소반응기의 순환속도 또는 탈산 반응물 공급부의 공급속도를 조절하는 것을 특징으로 하는 내부순환형 악취제거기가 장착된 바이오중유 제조시스템

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한항에 있어서,

상기 고체상 수분흡착제는 실리카블루를 포함하고, 상기 수분제거장치는 일부 또는 전부에 고체상 수분흡착제를 육안으로 볼 수 있도록 창이 형성되거나, 투명 또는 반투명한 재질로 제조된 수분제거장치를 포함하는 것을 특징으로 하는 내부순환형 악취제거기가 장착된 바이오중유 제조시스템

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한항에 있어서,

공기분산기(19)는 탱크 하부의 일측, 또는 중앙에 배치하거나 바깥쪽에만 배치하여, 공기가 공급됨에 따라 공기를 포함하는 부분의 비중이 낮아지도록 유도하여, 반응기 내부에 순환을 유도할 수 있는 것을 특징으로 하는 내부순환형 악취제거기가 장착된 바이오중유 제조시스템

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

주반응기는 Air-Lift 반응기, Bubble-Column 반응기 또는 Stirred Tank 반응기 중 어느 한 형태인, 탱크 내 수분을 제거하기 위하여 수분 스트리핑 기능을 포함한 내부순환형 악취제거기가 장착된 바이오중유 제조시스템

청구항 9

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

수분이 중력에 의해 분리된 경우, 비중이 높은 수층(water layer)가 아래층을 형성하게 되어 이를 제거하기 위한 반응물 배출부; 및/또는 탱크 내부를 세척하기 위하여 세척액을 공급하기 위한 세척액 공급부가 설치된 것을 특징으로 하는, 탱크 내 수분을 제거하기 위하여 수분 스트리핑 기능을 포함한 내부순환형 악취제거기가 장착된 바이오중유 제조시스템

청구항 10

제1항 내지 제4항 중 어느 한항에 있어서,

상기 수분제거장치(13,14)는 하나 또는 둘 이상이 병렬 연결되고, 일측이 포화되면 타측으로 연결되며, 일측은 가열에 의해 수분이 제거되도록 재생장치가 연결된 것을 특징으로 하는 내부순환형 악취제거기가 장착된 바이오중유 제조시스템

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 조동물성 및 조식물성 유지를 바이오 중유의 품질기준에 만족하는 연료유로 정제 및 재이용하기 위한 기술에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 조팜유(crude palm oil)등으로 부터 효율적인 반응 및 정제를 통하여 고품질의 연료유를 제조하기 위한 기상 및 액상 이중순환형 바이오중유 제조시스템에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 1. 바이오 중유 제조기술

[0003] 최근 신재생에너지 공급의무화제도(RPS) 시행에 따라 의무공급량 이행을 위해 발전사에서 다양한 바이오에너지 보급을 추진 중에 있다. 발전용 바이오중유의 시범보급사업은 국내 4개 발전사 및 한국 지역난방공사에서 사업을 진행하고 있으며, 바이오디젤 공급사 및 유지사 등 바이오 중유 제조 허가업체 사업장에서 한국 석유관리원의 관리 하에 제조하여 납품을 추진 중에 있다. 국내 발전용 바이오중유는 주로 팜유, 고산가 팜 부산물, 바이오디젤 공정 부산물 및 동물성 유지 등 저가의 원료를 품질기준에 맞게 정제 및 혼합하여 제조하고 있다.

[0004] 현재 국내외 산업용 연료유 제조 기술은 대부분 이온정제, 감압증류 또는 열분해 공정을 이용하여 산업용연료유를 생산하고 있다.

[0005] 이온정제공법은 동식물성유의 수분 및 침전물을 제거하고 약품 처리를 통하여 중금속 등을 제거하여 제품을 생산하는 방법으로서, 생산된 제품은 벙커C유 대체 연료유로만 사용이 가능하다. 이온정제공법은 회분 등을 효과적으로 제거하기가 어려워 노즐이 자주 막히는 현상이 발생하며, 잔류 탄소량 또한 높다. 처리 단계가 복잡하고 고전적인 기술로 선진국에서는 거의 사용하지 않는 기술로서 수율은 70% 정도이다.

[0006] 감압증류공법은 단순 물리정제공정으로서 감압증류 시 생산되는 수율은 70% 정도이며, 수율을 올리기 위해서는 고온의 운전온도가 필요한 단점이 있다. 또한 플랜트 설계비용이 매우 높다는 단점이 있다.

[0007] 고온열분해공법은 공기와 접촉을 차단하여 400℃ 이상의 온도 및 높은 압력 하에서 열을 가하여 저분자량으로 분해 및 응축하여 바이오중유를 생산하는 방법이다. 고온열분해공법은 운전 시 악취가 발생하는 단점이 있으며, 공정의 구성이 복잡하고 운전방법에 있어서 청소 작업 시간이 많이 필요하고, 연속 공정이 어려우며, 수율이 상대적으로 낮은 단점이 있다. 이외에도 막 분리 시스템을 이용한 장치도 개발되고 있다.

[0008] 발전용 바이오중유를 제조하기 위한 원료는 야자로부터 오일을 추출하고 남은 찌꺼기를 이용하거나, 바이오디젤 및 바이오디젤 제조후 생성되는 피치, 또는 동식물성 기름을 이용하여 제조하는 방법 등이 제시되고 있다.

[0009] 이러한 원료들 중에서 야자오일의 부산물이 단가 및 원료수급면에서 가장 경쟁력이 있는 것으로 판단된다.

[0010] 발전용 바이오중유는 발전용 보일러의 연료로서 다음의 품질기준에 적합하여야 한다.

표 1

[0011]

항 목		품질기준
인화점(℃)		70 이상
동점도(40℃, ㎟/s)		20 이상 ~ 100 이하
잔류탄소분(무게%)		10 이하
황분(무게%)		0.1 이하
회분(무게%)		0.10 이하
동판부식(50℃, 3h)		1b 이하
유동점(℃)		27.5 이하
밀도(15℃, kg/㎥)		991 이하
수분(무게%)		0.20 이하
전산가(mg KOH/g)		25 이하
알칼리 금속(mg/kg)	Na	70 이하
	Ca	30 이하
	K	70 이하
요오드가(g/100g)		120 이하
질소(무게%)		0.3 이하
바나듐(mg/kg)		50 이하
발열량(kcal/kg)		9,000 이상
물과침전물(부피%)		0.5 이하
실리콘+알루미늄+철(mg/kg)		200 이하
인(mg/kg)		100 이하

[0012] 바이오중유의 제조 시 가장 중요한 공정 중의 하나는 수분을 제거하는 공정이다.

[0013] 발전용 바이오중유의 약 22가지 품질 기준 중에서 수분은 전체 바이오중유 중에서 0.2 wt% 이하인 조건을 유지하여야 한다.

[0014] 수분은 공급되는 원료의 종류에 따라 다양한 양으로 존재하며, 에스테르화 반응 시 부산물로 생성되는 수분을 포함한 전체 수분의 양이 증가할수록 반응 수율이 낮아질 뿐만 아니라, 벙커C유와 같은 연료로 사용하기 위해서는 수분은 반드시 제거되어야 하는 불순물 중의 하나이다. 그런데 위에서 언급한 바와 같이 현재 수분을 제거하기 위한 공정은 통상 진공탈수와 고온에서 감압증류를 이용하고 있어, 많은 에너지와 감압을 위한 고가의 장치를 필요로 하고 있다.

[0015] 오일성분의 수분을 분리하기 위하여 수행된 기술에 관한 국내특허를 살펴보면, 에스티엑스조선해양 주식회사는 독립된 증발기를 통한 폐유 중 침출수 분리 및 처리를 위하여 물과 기름의 비중차를 이용하여 폐유 탱크 내 침출수가 발생하면 증발기로 배출시켜 가열에 의해 침출수를 제거하는 기술을 제시하였다(KR 10-2013-0099615 A). 주식회사 부강테크는 폐유를 예열 및 가열하여 폐유 내의 수분 및 휘발성 불순물을 제거하는 분리막 공정을 이용한 폐유정제 장치를 개발하였다.(KR 10-2011-0088058). 주식회사 세화엔스텍은 폐유 재생공정에서 발생하는 유분함유 폐수를 처리하는 공정에서 오일과 수분을 분리하기 위하여 감압증발(Vacuum Evaporation)기술을 적용하였다(KR 10-1023958 B1). 주식회사 삼영필텍은 이동식 폐유정화장치에서 수분 제거의 효율을 높이기 위하여 분사노즐의 하부에 다수의 구멍이 형성된 다공판을 설치한 증발챔버를 이용하는 기술을 제시하였다(KR 10-0863154 B1).

[0016] 2. 수분의 흡착

[0017] 흡착은 상의 계면에 기체의 분자가 정체하는 것으로서 일반적으로 수분이 흡착제의 모관 내벽에 부착하는 표면흡착과 내부에 응축하는 모관 응축에 의한 것으로 나누어지며, 표면흡착은 화학흡착이라고도 말할 수 있다.

[0018] 고체형 수분 흡착제 중에서 가격이 저렴하여 상업적으로 널리 통용되는 흡착제는 실리카겔 및 제올라이트 등이 있다.

[0019] 실리카겔(Silicagel)은 규산 나트륨 수용액에 무기산을 가해 얻어진 젤리상의 것을 세정, 건조시킨 것으로, 주로 규산(SiO_2)으로 구성되며, 화학적으로 안정하고 무색무해하므로 식품을 비롯하여 건조제로서 널리 쓰이고 있다. 실리카겔은 다공질이며, 세공분포가 균일한 것이 특징이다. 내부에는 20~80X10^{-8}cm 정도의 무수한 모세관을 갖고 있다. 모관 표면적은 200~800 ㎡/g이고, 모관 체적은 0.4~0.6 cc/g이다.

[0020] 수분에 대한 흡착력은 대단히 커서 자체 중량의 40% 까지 수분을 흡착할 수 있다. 이론적으로는 최저 평형 노점 -70℃까지 얻을 수 있다. 재생에는 150~180℃로 2시간을 필요로 한다. 재생 후에도 약 5% 정도의 수분은 화학적으로 결합해 있어, 보통 이 5% 의 수분을 함유한 것을 실리카겔의 건조 중량으로 한다.

[0021] 1kg의 수분 탈착에는 1,100~1,400㎉/h가 필요하고 260℃ 이상으로 가열하면 흡착능력을 상실한다.

[0022] 활성 알루미나(Activated Alumina)는 알루미나 수화물을 열처리해서 제조한 다공질의 알루미나 3수염으로, 알루미나(Al_2O_3)를 주성분으로 한다. 잔류수분 함량은 7% 이고 충격과 마찰에 대한 높은 기계적 강도를 갖고 있다. 수분흡착 용량은 약 13~15% 정도이며, 최저 평형 노점은 -76℃까지 도달할 수 있다. 재생시에는 175~250℃로 가열한다.

[0023] 알루미나 수화물을 열처리하여 얻어지는 알루미나 단체의 비표면적에는 한계가 있으므로 흡착제로서의 성능을 좋게 하기 위하여 실리카겔을 첨가하는 경우도 있다. 실리카겔의 첨가는 알루미나의 결정화를 방지하고 비표면적을 증대시키며, 활성이나 내열성을 높이고 재생 온도도 떨어지기 때문에 제습용 흡착제로서 대단히 우수한 것이다.

[0024] 합성 제올라이트(Molecular Sieves)는 천연의 광물로서 예부터 알려진 것인데, 미국 Union Carbide社에 의해 공업적으로 순도 높은 품질의 균일한 합성품이 개발되어 Molecular Sieves로서 용도가 넓다. Molecular Sieves는 Sieve에 의한 흡착 등온성이 표면 흡착형으로, 극히 낮은 수증기 분압 하에서도 거의 포화 흡착량에 가까운 큰 흡착용량을 가지며 그 건조도가 극히 강한 것이 초 건조제로 각광을 받고 있는 이유이다. 합성 제올라이트의 용도는 그 특성상 강력한 흡습성과 3차원 망목구조의 세공결정구조에 기인한 분자포집 효과를 이용한 고도의 건조공정에 쓰인다. 예를 들면, 석유화학 분야의 분리가스 중의 수분 제거, LNG의 제조, 액화탄산 가스의 제조, 프

레온 냉매 제조 등 용도가 많다. 그 외에 화학물질의 흡착 분리에도 용도가 넓다.

[0025] 앞에 소개한 고체 흡착제들은 공기 제습장치에서 주로 사용되는 것들인데, 요구되는 출구노점이나 경제성에 따라 선택된다. 또한 각 흡착제의 흡착과 탈착 특성이 충분히 검토되어야 한다. 예로, 실리카겔은 유효 흡착량이 다른 흡착제에 비해 우수하나 수분과 직접 접촉하면 부서지는 특성이 있다. 그러나 재생열용량이 적은 에너지로 재생이 가능하므로 가열식 제습장치에 적합하다.

[0026] 3. 에스테르화 반응을 위한 비수계 효소반응

[0027] 리파제(triacylglycerol acylhydrolase; EC 3.1.1.3)은 글리세라이드를 지방산과 글리세롤로 가수분해하는 효소의 일종이다. 리파제는 생체내 뿐만이 아니라 생체외에서도 다른 에스테르 화합물을 가수분해하는 특징이 있어, 유기물 합성 분야에서 유용하게 사용되고 있다. 특히 리파제는 가수분해의 역반응인 에스테르화 반응의 촉매역할을 할 수 있어서 비수계 반응 조건하에서 에스테르화 반응에 유용한 촉매제로 이용되어 오고 있다.

[0028] 리파제를 이용한 반응은 아래 그림과 같이 표기된다.

[0029] $R_1COOR_2 + R_3OH$ -----(리파제)----> $R_1COOR_3 + R_2OH$

[0030] 1. 가수분해반응: $R_2 = R$, $R_3 = H$

[0031] 2. 에스테르화반응: $R_2 = H$, $R_3 = R$

[0032] 3. 트렌스에스테르화반응: $R_2 = R$, $R_3 = R'$

[0033] 상기 화학반응식에서 가수분해 반응과 에스테르화 반응은 가역반응으로서, 가수분해반응에서는 물이 기질로 이용되며, 에스테르화반응에서는 물이 생성물 또는 부산물로 생성된다. 따라서 물의 양에 따라서 화학적 평형도 이동하게 되므로, 에스테르화 반응의 전환율을 극대화시키기 위해서는 생성되는 물을 제거해줄 필요가 있다. 에스테르화 반응을 위한 효소는 리파제 이외에 에스테라제를 포함한 다양한 종류를 이용할 수 있음을 자명하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0034] 본 발명은 발전용 바이오중유 제조시 가장 저렴한 원료를 최적의 공정으로 제공하여 단가가 낮은 발전용 바이오중유를 제조할 수 있는 공정을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0035] 본 발명의 다른 목적은 야자유 부산물로부터 발전용 바이오중유를 생산하기 위한 저비용 생산 및 운전설비를 구축하기 위하여 유리지방산 제거공정에 효소반응기를 적용하는 기술을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0036] 본 발명은 상기와 같이 조동물성 유지 또는 조식물성 유지와 같은 바이오연료의 원료에 존재하거나 바이오연료의 제조 공정 시 발생하는 수분을 제거하기 위한 장치로서 진공탈수 및 감압증류 방식을 이용하지 않고, 저비용의 효율적인 공기순환형 수분제거 공정을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0037] 본 발명의 또 다른 목적은 수분제거를 위한 순환 공정에 공기 악취제거기를 설치하여, 바이오연료의 원료에서 발생하는 악취가 대기 중으로 방출되는 것을 최소화하는 것을 목적으로 한다.

[0038] 또한 수분제거와 산제거반응을 동시에 수행함으로서 에스테르화반응의 수율을 현저히 증가시키는 것을 목적으로 하며, 상기 각각의 목적이 최적화 되도록 제어하는 시스템을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0039] 본 발명은 원료탱크(1,2,3), 혼합기(7), 주반응기(4), 탈산용 효소반응기(12), 수분제거장치(13,14) 및 악취제

거기(17)7)를 포함하는 바이오중유 제조 시스템에 있어서, 상기 원료탱크는 PAO(Palm Acid Oil)가 저장된 제1원료탱크(1), CNSL(Cashew nut Shell Liquid)가 저장된 제2원료탱크(2) 및 BP(Bio-Pitch)가 저장된 제3원료탱크(3)를 포함하고; 제1, 2 및 3 원료탱크로부터 공급되는 원료 및 탈검을 위한 촉매가 부가되어 혼합되는 혼합기(7); 상기 혼합기로부터 촉매가 부가되어 공급되는 혼합원료를 일정온도로 반응시켜 탈검시키는 주반응기(4); 상기 주반응기의 액상의 일부가 순환되면서 유리지방산을 에스테르화반응시키기 위한 반응기로서, 담체에 고정된 에스테르화 효소가 Packed-Bed 형태로 구성되고, 입구에는 에스테르화 반응을 위한 저급알코올을 공급하는 공급부를 구성으로 포함하는 탈산용 효소반응기(12); 상기 주반응기의 기상의 일부가 순환되면서 기상에 포함된 수분을 제거하기 위하여 고체상 수분흡착제가 Packed-Bed 형태로 구성된 수분제거장치(13,14); 상기 수분제거장치를 거쳐 수분이 제거된 건조공기 중의 휘발성 악취성분을 제거하기 위한 내부순환형 악취제거기(17); 주반응기의 기상의 일부가 외부로 방출되기 전에 휘발성 악취성분을 제거하기 위한 외부방출형 악취제거기(21); 주반응기로 공기 또는 질소를 공급하기 위하여 배치되는 공기 또는 질소 공급부; 를 구성으로 포함하고, 상기 주반응기의 하방에 배치되고 상기 악취제거기로부터 공급되는 악취성분이 제거된 건조공기를 공급하는 건조공기공급기가 배치되며, 상기 건조공기공급기로부터 방출되는 건조공기는 수분 스트리핑을 위하여 주반응기로 분산되며, 상기 악취제거기는 오존발생장치, 이온발생장치, 플라즈마발생장치 및 광촉매반응장치중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 내부순환형 악취제거기가 장착된 바이오중유 제조시스템을 포함한다.

발명의 효과

[0040] 본 발명은 발전용 바이오중유 제조시 가장 저렴한 원료를 최적의 공정으로 제공하여 단가가 낮은 발전용 바이오중유를 제조할 수 있는 공정을 제공한다.

[0041] 본 발명의 다른 효과는 야자유 부산물로부터 발전용 바이오중유를 생산하기 위한 저비용 생산 및 운전설비를 구축하기 위하여 유리지방산 제거공정에 효소반응기를 적용하는 기술을 제공한다.

[0042] 본 발명은 상기와 같이 조동물성 유지 또는 조식물성 유지와 같은 바이오연료의 원료에 존재하거나 바이오연료의 제조 공정 시 발생하는 수분을 제거하기 위한 장치로서 진공탈수 및 감압증류 방식을 이용하지 않고, 저비용의 효율적인 공기순환형 수분제거 공정을 제공할 수 있다.

[0043] 본 발명의 또 다른 효과는 수분제거를 위한 순환 공정에 공기 악취제거기를 설치하여, 바이오연료의 원료에서 발생하는 악취가 대기 중으로 방출되는 것을 최소화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0044] 도1 바이오중유 제조공정 흐름도

도2 바이오중유 제조시스템

도3 본 발명에서의 액상 및 기상 이중순환형 바이오중유 제조시스템

도4 본 발명에서의 제조공정 흐름도

도5 바이오 중유 주반응기의 구조

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 본 발명은 원료탱크(1,2,3), 혼합기(7), 주반응기(4), 탈산용 효소반응기(12), 수분제거장치(13,14) 및 악취제거기(17)7)를 포함하는 바이오중유 제조 시스템에 있어서, 상기 원료탱크는 PAO(Palm Acid Oil)가 저장된 제1원료탱크(1), CNSL(Cashew nut Shell Liquid)가 저장된 제2원료탱크(2) 및 BP(Bio-Pitch)가 저장된 제3원료탱크(3)를 포함하고; 제1, 2 및 3 원료탱크로부터 공급되는 원료 및 탈검을 위한 촉매가 부가되어 혼합되는 혼합기(7); 상기 혼합기로부터 촉매가 부가되어 공급되는 혼합원료를 일정온도로 반응시켜 탈검시키는 주반응기(4); 상기 주반응기의 액상의 일부가 순환되면서 유리지방산을 에스테르화반응시키기 위한 반응기로서, 담체에 고정된 에스테르화 효소가 Packed-Bed 형태로 구성되고, 입구에는 에스테르화 반응을 위한 저급알코올을 공급하는 공급부를 구성으로 포함하는 탈산용 효소반응기(12); 상기 주반응기의 기상의 일부가 순환되면서 기상에 포함된 수분을 제거하기 위하여 고체상 수분흡착제가 Packed-Bed 형태로 구성된 수분제거장치(13,14); 상기 수분제거장

치를 거쳐 수분이 제거된 건조공기 중의 휘발성 악취성분을 제거하기 위한 내부순환형 악취제거기(17); 주반응기의 기상의 일부가 외부로 방출되기 전에 휘발성 악취성분을 제거하기 위한 외부방출형 악취제거기(21); 주반응기로 공기 또는 질소를 공급하기 위하여 배치되는 공기 또는 질소 공급부; 상기 악취제거기(17)7)을 거친 건조공기의 온도를 제어하여 주반응기의 온도 조절을 보조하기 위한 온도조절기(20);를 구성으로 포함하고, 상기 주반응기의 하방에 배치되고 상기 악취제거기로부터 공급되는 악취성분이 제거된 건조공기를 공급하는 건조공기공급기가 배치되며, 상기 건조공기공급기로부터 방출되는 건조공기는 수분 스트리핑을 위하여 주반응기로 분산되며, 상기 악취제거기는 오존발생장치, 이온발생장치, 플라즈마발생장치 및 광촉매반응장치중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 내부순환형 악취제거기가 장착된 바이오중유 제조시스템에 관한 것이다.

[0046] *본 발명은 원료탱크(1,2,3), 혼합기(7), 주반응기(4), 탈산용 효소반응기(12), 수분제거장치(13,14) 및 악취제거기(17)7)를 포함하는 바이오중유 제조 시스템에 있어서,

[0047] 상기 원료탱크는 PAO(Palm Acid Oil)가 저장된 제1원료탱크(1), CNSL(Cashew nut Shell Liquid)가 저장된 제2원료탱크(2) 및 BP(Bio-Pitch)가 저장된 제3원료탱크(3)를 포함하고; 제1, 2 및 3 원료탱크로부터 공급되는 원료 및 탈검을 위한 촉매가 부가되어 혼합되는 혼합기(7); 상기 혼합기로부터 촉매가 부가되어 공급되는 혼합원료를 일정온도로 반응시켜 탈검시키는 주반응기(4); 상기 주반응기의 액상의 일부가 순환되면서 유리지방산을 에스테르화반응시키기 위하여 입구에는 에스테르화 반응을 위한 저급알코올 및 산촉매를 공급하는 탈산반응물 공급부를 구성으로 포함하고; 상기 주반응기의 기상의 일부가 순환되면서 기상에 포함된 수분을 제거하기 위하여 고체상 수분흡착제가 Packed-Bed 형태로 구성된 수분제거장치(13,14); 상기 수분제거장치를 거쳐 수분이 제거된 건조공기 중의 휘발성 악취성분을 제거하기 위한 내부순환형 악취제거기(17); 주반응기의 기상의 일부가 외부로 방출되기 전에 휘발성 악취성분을 제거하기 위한 외부방출형 악취제거기(21); 주반응기로 공기 또는 질소를 공급하기 위하여 배치되는 공기 또는 질소 공급부; 를 구성으로 포함하고, 상기 주반응기의 하방에 배치되고 상기 악취제거기로부터 공급되는 악취성분이 제거된 건조공기를 공급하는 건조공기공급기가 배치되며, 상기 건조공기공급기로부터 방출되는 건조공기는 수분 스트리핑을 위하여 주반응기로 분산되며, 상기 악취제거기는 오존발생장치, 이온발생장치, 플라즈마발생장치 및 광촉매반응장치중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 내부순환형 악취제거기가 장착된 바이오중유 제조시스템에 관한 것이다.

[0048] 본 발명은, 원료탱크(1,2,3), 혼합기(7), 주반응기(4), 탈산용 효소반응기(12), 수분제거장치(13,14) 및 악취제거기(17)7)를 포함하는 바이오중유 제조 시스템에 있어서, 상기 원료탱크는 PAO(Palm Acid Oil)가 저장된 제1원료탱크(1), CNSL(Cashew nut Shell Liquid)가 저장된 제2원료탱크(2) 및 BP(Bio-Pitch)가 저장된 제3원료탱크(3)를 포함하고; 제1, 2 및 3 원료탱크로부터 공급되는 원료 및 탈검을 위한 촉매가 부가되어 혼합되는 혼합기(7); 상기 혼합기로부터 촉매가 부가되어 공급되는 혼합원료를 일정온도로 반응시켜 탈검시키는 주반응기(4); 상기 주반응기의 액상의 일부가 순환되면서 유리지방산을 에스테르화반응시키기 위한 반응기로서, 담체에 고정된 에스테르화 효소가 Packed-Bed 형태로 구성되고, 입구에는 에스테르화 반응을 위한 저급알코올을 공급하는 공급부를 구성으로 포함하는 탈산용 효소반응기(12); 상기 주반응기의 기상의 일부가 순환되면서 기상에 포함된 수분을 제거하기 위하여 고체상 수분흡착제가 Packed-Bed 형태로 구성된 수분제거장치(13,14); 상기 수분제거장치를 거쳐 수분이 제거된 건조공기 중의 휘발성 악취성분을 제거하기 위한 악취제거기(17)7); 를 구성으로 포함하고, 상기 주반응기의 하방에 배치되고 상기 악취제거기로부터 공급되는 악취성분이 제거된 건조공기가 수분 스트리핑을 위하여 공급되는 건조공기공급기; 상기 수분제거장치를 거쳐 수분이 제거된 건조공기 중의 휘발성 악취성분을 제거하기 위한 내부순환형 악취제거기(17); 주반응기의 기상의 일부가 외부로 방출되기 전에 휘발성 악취성분을 제거하기 위한 외부방출형 악취제거기(21); 주반응기로 공기 또는 질소를 공급하기 위하여 배치되는 공기 또는 질소 공급부;가 배치되며 상기 주반응기 및 각 원료탱크의 기상에 접촉되는 습도센서 또는 주반응기 및 각 원료탱크의 액상에 접촉되는 수분활성도 측정센서가 구비되고, 주반응기의 수분농도에 따라 수분제거장치로 공급되는 공기의 공급속도 또는 탈산반응기로 공급되는 기질의 공급속도를 조절고, 상기 악취제거기는 오존발생장치, 이온발생장치, 플라즈마발생장치 및 광촉매반응장치중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 내부순환형 악취제거기가 장착된 바이오중유 제조시스템에 관한 것이다.

[0049] 본 발명은, 원료탱크(1,2,3), 혼합기(7), 주반응기(4), 탈산용 효소반응기(12), 수분제거장치(13,14) 및 악취제거기(17)7)를 포함하는 바이오중유 제조 시스템에 있어서, 상기 원료탱크는 각각 다른 원료가 저장되는 2이상의

원료탱크를 포함하고; 상기 2 이상의 원료탱크로부터 공급되는 2가지 이상의 원료 및 탈검을 위한 촉매가 부가되어 혼합되는 혼합기(7); 상기 혼합기로부터 촉매가 부가되어 공급되는 혼합원료를 일정온도로 반응시켜 탈검시키는 주반응기(4); 상기 주반응기의 액상의 일부가 순환되면서 유리지방산을 에스테르화반응시키기 위한 반응기로서, 담체에 고정된 에스테르화 효소가 Packed-Bed 형태로 구성되고, 입구에는 에스테르화 반응을 위한 저급알코올을 공급하는 공급부를 구성으로 포함하는 탈산용 효소반응기(12); 상기 주반응기의 기상의 일부가 순환되면서 기상에 포함된 수분을 제거하기 위하여 고체상 수분흡착제가 Packed-Bed 형태로 구성된 수분제거장치(13,14); 상기 수분제거장치를 거쳐 수분이 제거된 건조공기 중의 휘발성 악취성분을 제거하기 위한 내부순환형 악취제거기(17); 주반응기의 기상의 일부가 외부로 방출되기 전에 휘발성 악취성분을 제거하기 위한 외부방출형 악취제거기(21); 주반응기로 공기 또는 질소를 공급하기 위하여 배치되는 공기 또는 질소 공급부;를 구성으로 포함하고, 상기 주반응기의 하방에 배치되고 상기 악취제거기로부터 공급되는 악취성분이 제거된 건조공기가 수분 스트리핑을 위하여 공급되는 건조공기공급기;가 배치되며 상기 주반응기 및 각 원료탱크의 기상에 접촉되는 습도센서 또는 주반응기 및 각 원료탱크의 액상에 접촉되는 수분활성도 측정센서가 구비되고, 주반응기의 수분농도에 따라 수분제거장치로 공급되는 공기의 공급속도 또는 탈산반응기로 공급되는 기질의 공급속도를 조절하고, 상기 악취제거기는 오존발생장치, 이온발생장치, 플라즈마발생장치 및 광촉매반응장치중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 내부순환형 악취제거기가 장착된 바이오중유 제조시스템에 관한 것이다.

[0050] 본 발명은, 상기 액상 및 기상 이중순환형 바이오중유 제조시스템에 있어서, 주반응기 및 각 원료탱크의 액상에 산도센서가 구비되고, 주반응기의 산도에 따라 탈산용 효소반응기의 순환속도 또는 탈산 반응물 공급부의 공급속도를 조절하는 것을 특징으로 하는 액상 및 기상 이중순환형 바이오중유 제조시스템을 포함한다.

[0051] 본 발명은, 상기 액상 및 기상 이중순환형 바이오중유 제조시스템에 있어서, 상기 고체형 수분제거제는 실리카블루를 포함하고, 상기 수분제거트랩은 일부 또는 전부에 고체형 수분제거제를 육안으로 볼 수 있도록 창이 형성되거나, 투명 또는 반투명한 재질로 제조된 수분제거트랩을 포함하는 것을 특징으로 하는 액상 및 기상 이중순환형 바이오중유 제조시스템을 포함한다.

[0052] 본 발명은, 상기 액상 및 기상 이중순환형 바이오중유 제조시스템에 있어서, 건조공기 분산기(9)는 탱크 하부의 일측, 또는 중앙에 배치하거나 바깥쪽에만 배치하여, 공기가 공급됨에 따라 공기를 포함하는 부분의 비중이 낮아지도록 유도하여, 반응기 내부에 순환을 유도할 수 있는 것을 특징으로 하는 액상 및 기상 이중순환형 바이오중유 제조시스템을 포함한다.

[0053] 본 발명은, 상기 액상 및 기상 이중순환형 바이오중유 제조시스템에 있어서, 주반응기는 Air-Lift 반응기, Bubble-Column 반응기 또는 Stirred Tank 반응기 중 어느 한 형태인, 탱크 내 수분을 제거하기 위하여 수분 스트리핑 기능을 포함한 액상 및 기상 이중순환형 바이오중유 제조시스템을 포함한다.

[0054] 본 발명은, 상기 액상 및 기상 이중순환형 바이오중유 제조시스템에 있어서, 수분이 중력에 의해 분리된 경우, 비중이 높은 수층(water layer)가 아래층을 형성하게 되어 이를 제거하기 위한 반응물 배출; 및/또는 탱크 내부를 세척하기 위하여 세척액을 공급하기 위한 세척액 공급부가 설치된 것을 특징으로 하는, 탱크 내 수분을 제거하기 위하여 수분 스트리핑 기능을 포함한 액상 및 기상 이중순환형 바이오중유 제조시스템을 포함한다.

[0055] 본 발명은, 상기 액상 및 기상 이중순환형 바이오중유 제조시스템에 있어서, 상기 수분제거장치(13,14)는 하나 또는 둘 이상이 병렬 연결되고, 일측이 포화되면 타측으로 연결되며, 일측은 가열에 의해 수분이 제거되도록 재생장치가 연결된 것을 특징으로 하는 액상 및 기상 이중순환형 바이오중유 제조시스템을 포함한다.

[0056] 비교예1:

[0057] 도1은 바이오중유 제조공정 흐름도를 보여준다.

[0058] 원료탱크에 저장된 원유를 원유와 탈검을 위한 촉매 및 촉진제를 혼합하는 혼합공정을 통하여 혼합한 후, 반응기에서 고형불순물을 제거하기 위한 탈검반응공정을 거친다. 탈검을 마친 반응물은 섭씨 80도 이상에서 저급알코올 및 촉매하에서 반응을 통하여 유리지방산을 제거함으로써 산가를 감소시킨다. 이후 원료에 포함된 수분 및 반응으로 생성된 수분을 제거하기 위하여 고온 진공탈수를 거치고, 여과 공정을 통하여 여과하여 최종 생성물을 얻는다.

[0059] 도2는 상기 바이오중유 제조공정 흐름도에 관한 구체적인 장치의 배치를 보여준다. 원료탱크(16)으로부터 모터를 통하여 공급되는 원료는 촉매 및/또는 촉진제(D)와 혼합기(7)에서 혼합되어 주반응기(4)로 공급되며, 주반응기에서 탈검반응을 거친다. 탈검 반응 후, 저급알코올을 포함하는 반응물(E)를 공급하여 섭씨 약80도 이상으로 유지하면서 탈산 반응을 일으킨다. 80도 이상의 고온에서는 저급알코올이 다량으로 기화되므로 응축기(8)를 거치면서 저급알코올은 재순환되어 주반응기로 다시 공급되도록 하면서 탈산 반응을 진행한다. 탈검 및 탈산 반응을 마친 후, 일정기간 방치하여, 바이오중유와 물이 층분리가 일어나도록 유도한 후, 주반응기의 하부에 배치된 밸브를 열어서 물층을 제거한다. 물층이 제거된 바이오 중유는 중간생성물 탱크(5)로 이동시켜 보관한 후, 감압증류기(6)를 거쳐 나머지 수분을 분리한 후, 필터를 거쳐 최종 생성물을 획득한다.

[0060] 상기 기존의 공정을 살펴보면, 공급되는 공급탱크는 하나로 되어 있어서, 다양한 산도, 수분함량 및 화학성분을 포함하는 원료들을 하나의 탱크에 혼합한 후 주반응기로 공급하도록 구성되어 있으므로 스팩에 맞는 최종 바이오중유를 생산하기에는 비효율적이다.

[0061] 또한 기존의 공정에 있어서는 산도를 낮추기 위하여 섭씨 80도 이상의 고온에서 화학반응을 거치도록 되어 있어서, 반응을 위하여 많은 열이 필요하고, 기화된 저급알코올을 다시 액화시켜야하는 공정비용 및 장치비용이 필요하다. 또한 다량의 강산을 사용하여야 하므로, 폐수처리비용이 추가로 필요하다.

[0062] 부가적으로, 상기 기존 공정에서는 수분 제거를 위하여 탈산 공정 이후, 일정 시간동안 방치하는 단계가 필요하며, 바이오 중유에 잔존하는 수분을 제거하기 위하여 중간생성물 보관탱크 및 감압증발기를 통하여 고온 및 감압을 통하여 유수분리하는 공정을 거쳐야 하기 때문에, 시간 및 비용이 상대적으로 많이 필요하다.

[0063] 실시예1:

[0064] 도3 은 본 발명에서의 제조공정 흐름도를 보여준다.

[0065] 2 이상의 원료는 각각의 원료탱크에 저장되어 있어, 각 원료탱크에서 종류별로 분류되어 공급되며, 믹서기를 이용하여 혼합되되, 탈검을 위한 촉매 및 촉진제가 함께 혼합된다. 이후 반응기에서 고형불순물을 제거하기 위한 탈검반응공정을 거친다. 탈검을 마친 반응물은 섭씨 40도에서 저급알코올 및 촉매하에서 에스테르화 효소반응을 통하여 유리지방산을 제거함으로써 산가를 감소시키며, 이와 함께 고체 흡착제를 포함하는 수분제거장치를 통하여 상온 상압에서 수분제거가 동시에 수행된 후, 여과 공정을 통하여 여과하여 최종 생성물을 얻는다.

[0066] 도4 는 본 발명에서의 액상 및 기상 이중순환형 바이오중유 제조시스템의 일예를 보여준다.

[0067] 상기 원료탱크는 PAO(Palm Acid Oil)가 저장된 제1원료탱크(1), CNSL(Cashew nut Shell Liquid)가 저장된 제2원료탱크(2) 및 BP(Bio-Pitch)가 저장된 제3원료탱크(3)를 포함하고; 제1, 2 및 3 원료탱크로부터 공급되는 원료 및 탈검을 위한 촉매가 부가되어 혼합되는 혼합기(7); 상기 혼합기로부터 촉매가 부가되어 공급되는 혼합원료를 일정온도로 반응시켜 탈검시키는 주반응기(4); 상기 주반응기의 액상의 일부가 순환되면서 유리지방산을 에스테르화반응시키기 위한 반응기로서, 담체에 고정된 에스테르화 효소가 Packed-Bed 형태로 구성되고, 입구에는 에스테르화 반응을 위한 저급알코올을 공급하는 공급부를 구성으로 포함하는 탈산용 효소반응기(12); 상기 주반응기의 기상의 일부가 순환되면서 기상에 포함된 수분을 제거하기 위하여 고체상 수분흡착제가 Packed-Bed 형태로 구성된 수분제거장치(13,14);

[0068] 상기 수분제거장치를 거쳐 수분이 제거된 건조공기 중의 휘발성 악취성분을 제거하기 위한 악취제거기(17); 를 구성으로 포함하고, 상기 주반응기의 하방에 배치되고 상기 악취제거기로부터 공급되는 악취성분이 제거된 건조공기가 수분 스트리핑을 위하여 공급되는 건조공기공급기가 배치된 것을 특징으로 한다. 특히 상기 탈산용 효소반응기와 수분제거장치는 동시에 작동됨으로서, 효소반응에 따라 생성되는 수분이 동시에 제거됨으로서, 에스테르화 반응의 수율이 적어도 85% 이상이며, 수분제거속도를 증대함에 따라서 바이오중유 내의 수분의 양은 0.001% 이하까지 낮출 수 있다.

[0069] 상기 실시예와 비교예를 살펴본바, 그 효과를 대비해 보면,

[0070] 상기 기존의 공정에서는 공급되는 공급탱크가 하나로 되어 있어서, 다양한 산도, 수분함량 및 화학성분을 포함하는 원료들을 하나의 탱크에 혼합한 후 주반응기로 공급하도록 구성되어 있으므로, 스팩에 맞는 최종 바이오중유를 생산하기에는 비효율적이다. 이에 비하여 본 발명에서는 원료공급탱크를 둘이상으로 나누어 공급되는 원료의 산도, 수분함량, 각종 화학성분 및 가격에 따라 최종 스팩에 맞는 경제적인 원료공급 시스템을 제공할 수 있었다.

[0071] 또한 기존의 공정에 있어서는 산도를 낮추기 위하여 섭씨 80도 이상의 고온에서 화학반응을 거치도록 되어 있어서, 반응을 위하여 많은 열이 필요하고, 기화된 저급알코올을 다시 액화시켜야하는 공정비용 및 장치비용이 필요하다. 또한 다량의 강산을 사용하여야 하므로, 폐수처리비용이 추가로 필요하다. 이에 비하여 본 발명에서는 낮은 온도에서도 반응이 가능한 효소반응 공정을 도입하여, 에스테라제 및 리파제와 같은 상업적으로 저렴하게 공급받을 수 있는 효소반응기를 도입하여 대략 섭씨 40도 이상의 원료의 녹는점 이상으로만 유지한 경우에서도 고효율로 산을 제거하는 반응을 구현할 수 있으며, 이에 따라 별도의 응축기가 필요하지 않으며, 강산을 사용하지 않음으로써, 설비비 및 공정비용을 낮출 수 있는 효과를 얻을 수 있다.

[0072] 또한, 상기 기존 공정에서는 수분 제거를 위하여 탈산 공정 이후, 일정 시간 동안 방치하는 단계가 필요하며, 바이오 중유에 잔존하는 수분을 제거하기 위하여 중간생성물 보관탱크 및 감압증발기를 통하여 고온 및 감압으로 유수분리하는 공정을 거쳐야 하기 때문에, 시간 및 비용이 상대적으로 많이 필요하다. 이에 비하여, 본 발명에서는 고체형 수분흡착제를 포함하는 수분제거장치를 이용하여 상온 상압에서 수분을 제거하는 장치를 이용함으로써, 설비비 및 공정비용을 현저히 줄일 수 있다.

[0073] 특히 상기 탈산공정과 수분제거공정이 동시에 이루어짐으로써, 탈산 속도 및 수율이 현저히 증가한다.

표 2

[0074] 원료의 특성 및 비교예 및 실시예를 통한 최종 바이오중유의 물성 및 성분

항 목	원료			품질기준	바이오중유		
	PAO	CNSL	BIO-PITCH		Case 1	Case 2	Case 3
인화점(℃)	190	116	10	70 이상	198		
동점도(40℃, ㎟/s)		48		20 이상 ~ 100 이하	23		
잔류탄소분(무게%)				10 이하	1		
황분(무게%)		0.12		0.1 이하	0.1미만		
회분(무게%)		0.69	0.2	0.10 이하	0.01		
동판부식(50℃, 3h)				1b 이하	1a		

유동점(℃)		45	-30		27.5 이하	0		
밀도(15℃, kg/m³)		921	955	899	991 이하	916		
수분(무게%)		3		1	0.20 이하	0.12	0.02	0.02
전산가(mg KOH/g)		60	3	30	25 이하	17	12	2
알칼리 금속 (mg/kg)	Na				70 이하	6		
	Ca				30 이하	3		
	K				70 이하	9		
요오드가(g/100g)				27.68	120 이하	108		
질소(무게%)					0.3 이하	0.1미만		
바나듐(mg/kg)					50 이하	1		
발열량(kcal/kg)			9,500	9,200	9,000 이상	9,480	9,530	9,599
물과침전물(부피%)		3		2.2	0.5 이하	0.1		
실리콘+알루미늄+철(mg/kg)					200 이하	37		
인(mg/kg)					100 이하	4		

[0075] Case 1: 공급 원료를 3가지로 나누어 공급한 경우

[0076] Case 2: 공급 원료를 3가지로 나누어 공급하고, 수분 제거를 위하여 감압식으로부터 실리카겔 담체가 충전된 수분제거기를 이용한 경우

[0077] Case 3: 공급원료를 3가지로 나우어 공급하고, 수분 제거를 위하여 실리카겔 담체가 충전된 수분제거기 및 효소반응기를 이용한 경우

[0078] 위의 표에서 살펴보는 바와 같이 공급되는 원료는 PAO, CNSL 및 BIO-PITCH와 같이 세가지 종류를 이용하였다. 이 경우 PAO는 공급단가가 가장 낮으나, 전산가 및 수분의 양이 높아서 바이오중유로 이용하기 위해서는 전산가 및 수분의 양을 조절하기 위한 효율적인 공정이 필요하다. 일차적으로 공급되는 원료탱크를 3가지로 분리하여 기존의 반응공정을 이용하여 바이오중유를 생산한 결과, 바이오중유로 공급하기 위한 스펙을 모두 만족하는 결과를 보였다.

[0079] 상기 결과에 있어서 수분의 양 및 전산가를 감소시켜 발열량을 증대시키기 위하여 감압증류방식을 실리카겔이 충전된 수분제거기로 공기를 순환시키는 장치를 이용한 결과, 수분의 양이 현저히 줄었으며, 전산가도 더욱 감소하였다. 이는 수분의 양이 감소됨에 따라 전환율이 증가된 것으로 볼 수 있다.

[0080] 전산가를 감소시키기 위하여 효소반응기를 도입한 결과, 전환율은 더욱 증가하였으며, 이에 따라 발열량도 현저히 증가되었다.

[0081] 도5는 바이오 중유 주반응기의 구조를 보여준다.

[0082] 공기 분산기는 탱크 하부의 일측, 또는 중앙에 배치하거나 바깥쪽에만 배치하여, 공기가 공급됨에 따라 공기를 포함하는 부분의 비중이 낮아지도록 유도하여, 반응기 내부에 순환을 유도할 수 있다. 이는 하부에서 공기를 공

급할 수 있는 통상의 화학 반응기나 미생물 발효기의 형태인 Bubble Column 반응기, Stirred Tank 반응기 또는 다양한 종류의 Air-lift 반응기의 형태를 이용할 수 있음은 자명하다.

[0083] 상기 바이오 중유 원료 탱크는 바이오 중유 원료 중 에스테르화 및 금속 제거 반응을 위한 반응기일 수도 있고, 반응이 완료된 바이오 중유 원료의 보관 탱크일 수도 있으며 또는 반응 전 원료를 보관하는 탱크일 수도 있다.

[0084] 수분제거부(13,14)는 수분제거트랩 및 상기 수분제거트랩 내에 실리카겔, 실리카블루 및/또는 제올라이트를 포함할 수 있으며, 실리카블루는 건조상태에서는 푸른색을 띄고, 수분이 흡착되면 분홍색을 띄게 되어 육안으로 수분제거트랩 내의 고체형 수분제거제의 교체시기를 알 수 있다.

[0085] 또한, 상기 수분제거트랩은 하나 또는 둘 이상이 병렬 연결되고, 수분제거트랩을 교체가능하도록 키트화되어, 필요에 따라 탱크를 교체할 수 있거나, 고체형 수분제거제가 교체가능하도록 상부에 공급부 및 하부에 배출부를 포함할 수도 있다.

[0086] 수분제거제의 교체시기는 수분제거트랩을 거쳐 나온 공기의 습도를 습도센서로 측정하여 알 수도 있다.

[0087] 수분제거장치를 거쳐 나온 건조공기는 온도조절기를 거칠 수 있으며, 상기 온도조절기는 탱크의 온도를 조절하기 위한 보조 수단으로서, 탱크 자체에도 온도조절기를 포함할 수 있으나, 온도조절기에서 온도가 조절된 건조공기를 탱크에 공급함으로써 주반응기(4) 내부의 반응온도를 조절할 수도 있다.

[0088] 온도조절기를 거친 건조공기는 탱크의 하부로 공급되어 공기 분산기를 거쳐 탱크 내부에 골고루 분산되도록 공급될 수 있다.

[0089] 공기분산기(19)의 끝 부분은 다공성 재질로 되어 있어, 미세한 공기를 공급함으로써 기포의 표면적을 높여 탱크 내부 유체와의 접촉면적을 높일 수 있으며, 이에 따라 수분제거 및 온도 조절 효과를 높일 수 있다.

[0090] 공급된 건조 공기는 탱크 내의 유체와 접촉하여 수분을 흡착한 후, 응축기(8)를 통하여 수분제거장치로 공급되되 주반응기(4) 상부에는 습도센서가 설치되어, 내부의 습도를 확인할 수 있고, 이에 따라 에스테르화 반응의 진행여부 및/또는 내부의 수분의 정도를 파악할 수 있다.

[0091] 탱크의 상부에는 기질 공급부와 촉매 공급부가 일체로 되거나 별도로 설치될 수 있으며, 탱크의 하부에는 에스테르화 반응에 의해 생성되거나, 유지 자체에 존재하는 수분이 중력에 의해 분리된 경우, 비중이 높은 수층(water layer)가 아래층을 형성하게 되어 이를 제거하기 위한 반응물 배출부가 설치되어 있으며, 필요에 따라 내부에 세척액 등을 공급하기 위한 세척액 공급부가 설치되어 있다.

[0092] 상기 수분제거트랩은 하나 또는 둘 이상이 병렬 연결되고, 수분제거트랩은 교체가능하도록 키트화될 수 있다.

[0093] 또한, 상기 수분제거트랩은 하나 또는 둘 이상이 병렬 연결되며, 고체형 수분제거제가 교체가능하도록 상부에 공급부 및 하부에 배출부를 포함할 수도 있다.

[0094] 상기 수분제거트랩은 하부 및/또는 상부가 원뿔 형태로 되어 있어, 하부에서 수분제거제를 제거하기에 용이하도록 배치되며, 하부 및/또는 상부에는 메쉬형태의 지지막을 설치하여 공기의 흐름에 방해되지 않으며, 고체형 수분제거제를 지지할 수 있도록 할 수 있다.

[0095] 상기 고체형 수분제거제는 실리카블루를 포함하고 있으며, 일부 또는 전부에 고체형 수분제거제를 육안으로 볼 수 있도록 창이 형성되거나, 투명 또는 반투명한 재질로 제조된 고체형 수분제거트랩을 포함할 수 있다.

[0096] 상기 수분제거트랩은 수분 흡착 및 탈착을 위하여 온도조절장치가 추가될 수도 있다.

부호의 설명

[0097] 1. 제1원료탱크

2. 제2원료탱크

3. 제3원료탱크

4. 주반응기

5. 반제품탱크

6. 증발기

7. 혼합기

8. 기액분리 응축기

9. 기액분리 응축기

10. 필터

11. 온도조절기

12. 탈산용 효소반응기

13, 14. 수분제거장치

15. 혼합기

16. 원료탱크

17. 내부순환형 악취제거기

18. 제어기

19. 건조공기공급기(공기분산기)

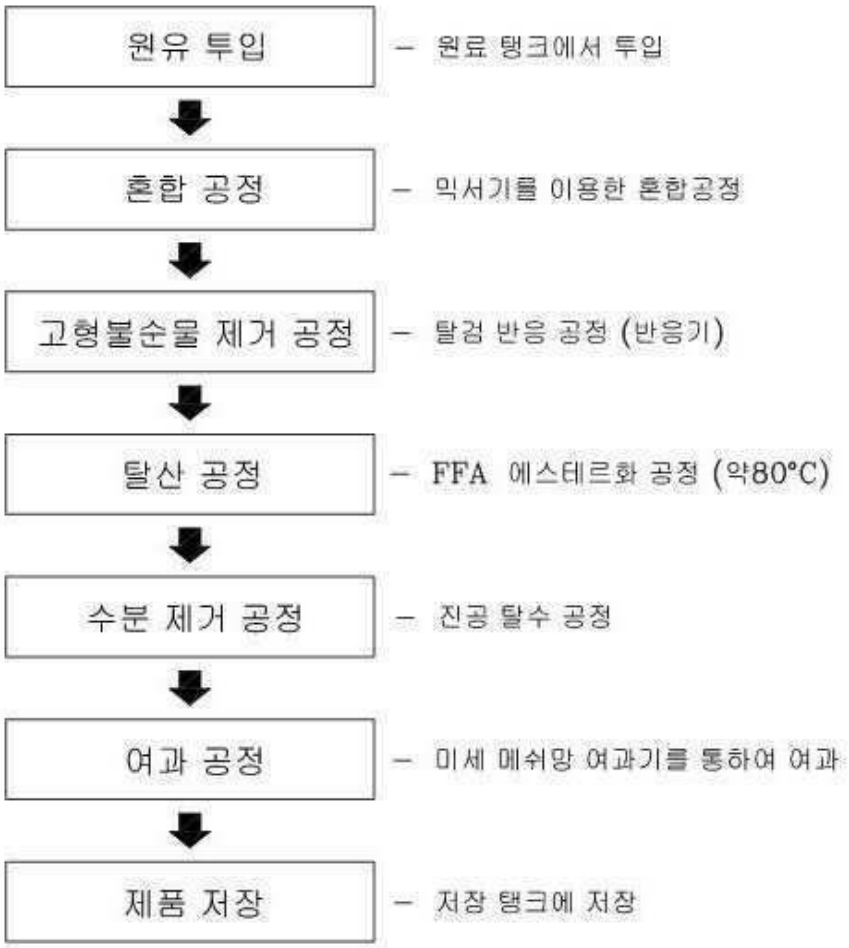
20. 온도조절기

21. 악취제거기

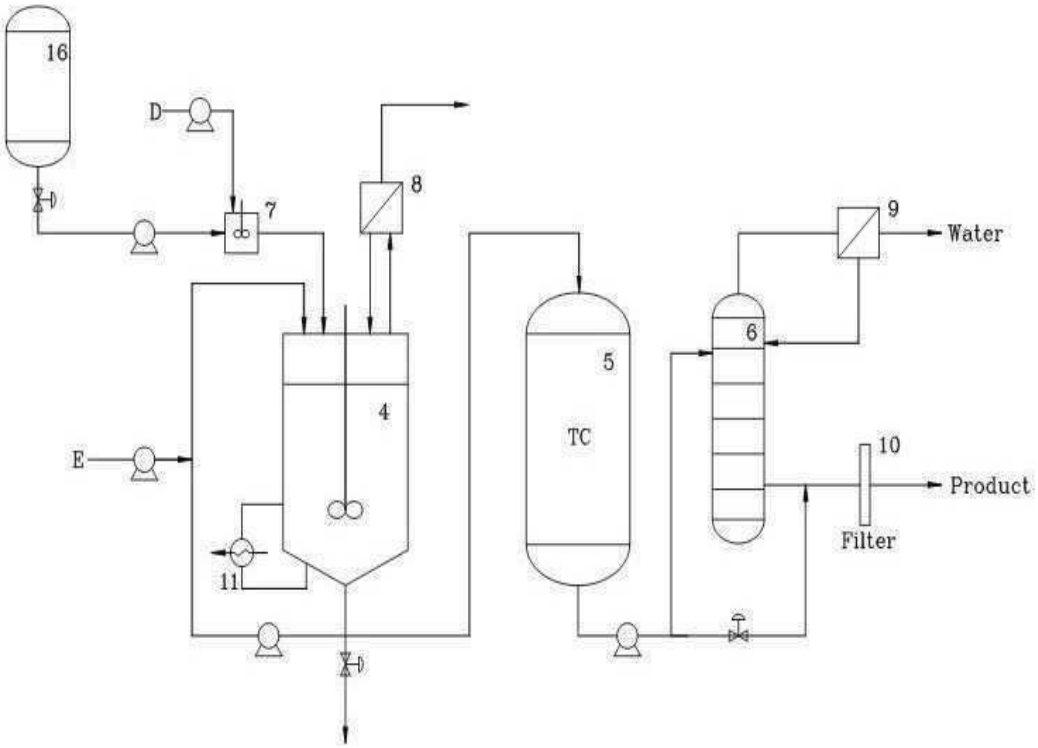
F. 공기 또는 질소 공급부

도면

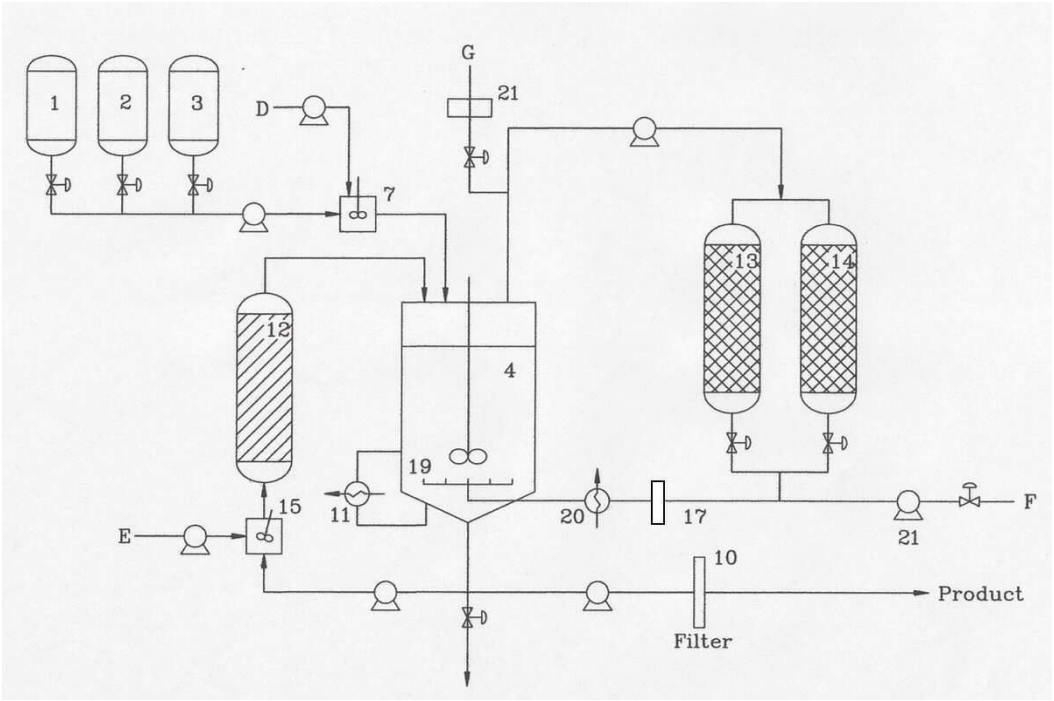
도면1


원유 투입
– 원료 탱크에서 투입
혼합 공정
– 믹서기를 이용한 혼합공정
고형불순물 제거 공정
– 탈검 반응 공정 (반응기)
탈산 공정
– FFA 에스테르화 공정 (약80°C)
수분 제거 공정
– 진공 탈수 공정
여과 공정
– 미세 메쉬망 여과기를 통하여 여과
제품 저장
– 저장 탱크에 저장

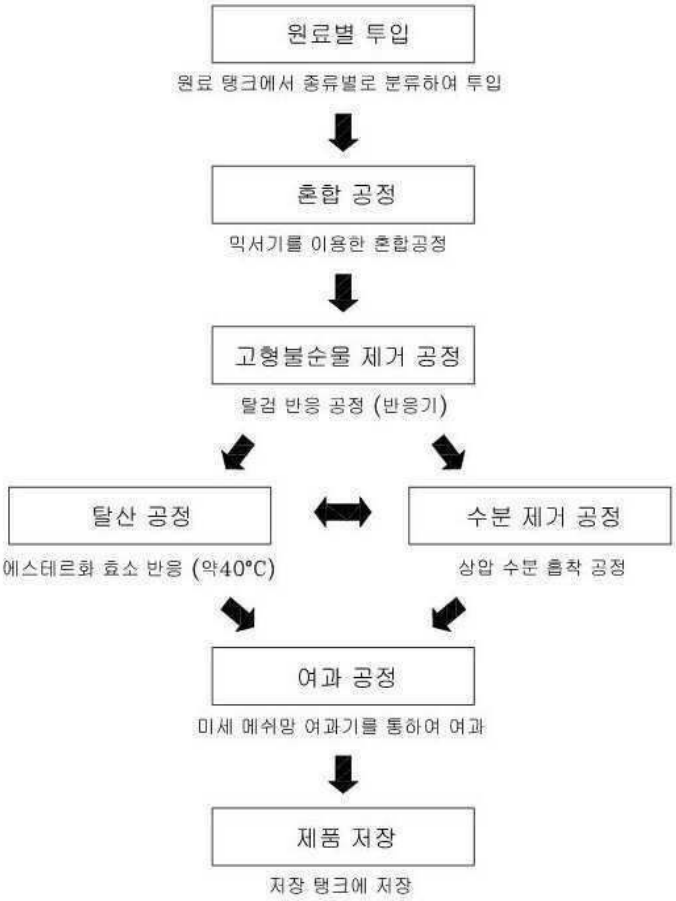
도면2


16
D
7
8
9
Water
6
5
TC
4
E
10
Product
Filter
11

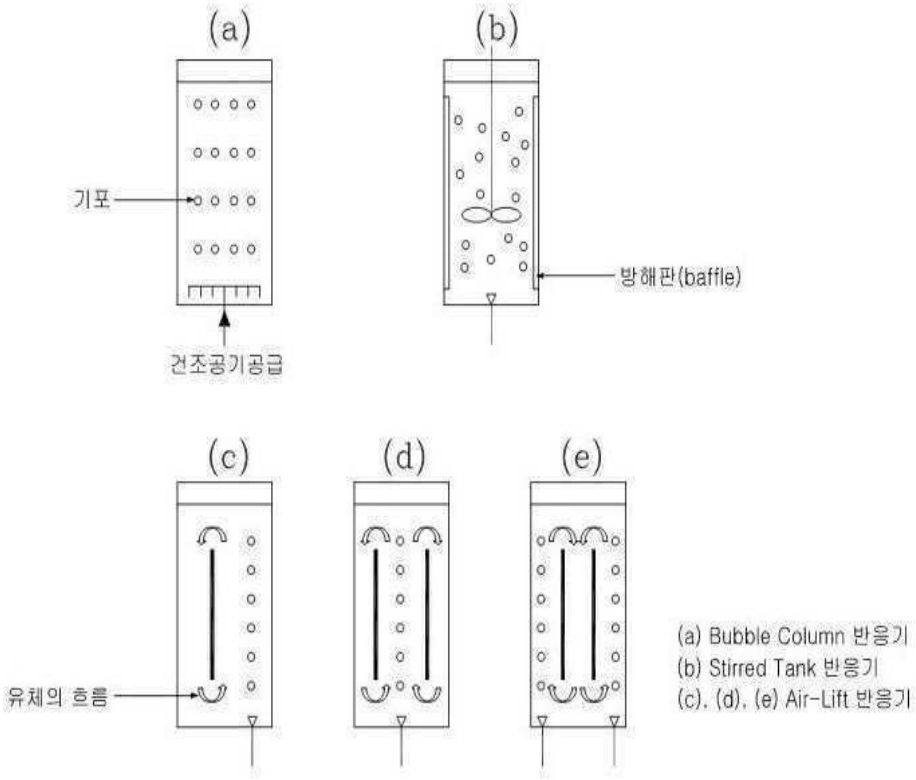
도면3


1
2
3
D
G
21
7
13
14
12
4
19
15
11
20
17
21
F
E
10
Product
Filter

도면4


원료별 투입
원료 탱크에서 종류별로 분류하여 투입
혼합 공정
믹서기를 이용한 혼합공정
고형불순물 제거 공정
탈검 반응 공정 (반응기)
탈산 공정
에스테르화 효소 반응 (약40°C)
수분 제거 공정
상압 수분 흡착 공정
여과 공정
미세 메쉬망 여과기를 통하여 여과
제품 저장
저장 탱크에 저장

도면5


(a)
(b)
기포
방해판(baffle)
건조공기공급
(c)
(d)
(e)
유체의 흐름
(a) Bubble Column 반응기
(b) Stirred Tank 반응기
(c), (d), (e) Air-Lift 반응기