(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년09월24일
(11) 등록번호 10-2709734
(24) 등록일자 2024년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C11B 13/00 (2021.01) *C10G 29/20* (2006.01)
C10G 31/06 (2006.01) *C10G 31/08* (2006.01)
C10G 49/20 (2006.01) *C10G 49/26* (2006.01)
C11B 3/00 (2006.01) *C11B 3/04* (2006.01)
C11B 3/16 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C11B 13/00 (2021.01)
C10G 29/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7008340
(22) 출원일자(국제) 2021년08월11일
심사청구일자 2023년10월19일
(85) 번역문제출일자 2023년03월09일
(65) 공개번호 10-2023-0054688
(43) 공개일자 2023년04월25일
(86) 국제출원번호 PCT/US2021/045522
(87) 국제공개번호 WO 2022/035951
국제공개일자 2022년02월17일
(30) 우선권주장
63/064,234 2020년08월11일 미국(US)
17/398,082 2021년08월10일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US10071322 B2*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 19 항

(73) 특허권자
어플라이드 리서치 어소시에이츠 인코포레이티드
미국 뉴멕시코주 87110 앨버커키 스위트 A-220 엔.이. 샌 마테오 불러바드 4300
(72) 발명자
코폴라 에드워드 엔
미국 플로리다주 32409 파나마 시티 섬머 크릭 드라이브 9702
레드 찰스 주니어
미국 플로리다주 32466 영스타운 부포드 킹 레인 6400
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

심사관 : 서대종

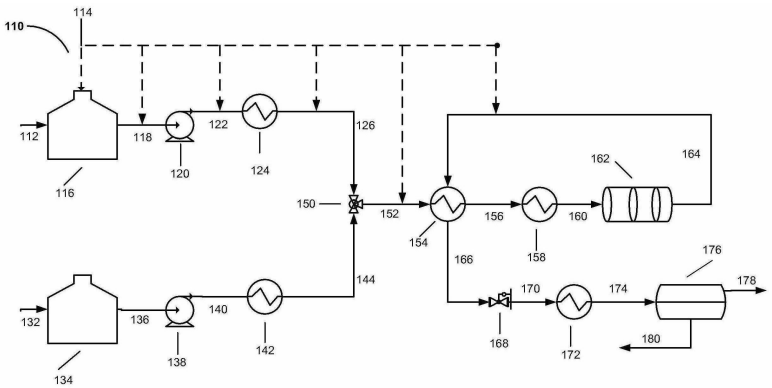
(54) 발명의 명칭 **열수 정제 방법**

(57) 요 약

본 발명은, 오염된 공급원료를 물, 및 금속 스캐빈저 또는 반응물 중 적어도 하나와 혼합하여 공급원료-물-반응물 혼합물을 형성하는 단계; 상기 혼합물을 압력 하에서 열수 정제 반응기로 공급하는 단계로서, 여기서 상기 혼합물은 열, 압력 및 난류 유동 조건에 적용되어 무기 오염물과 금속 스캐빈저 또는 반응물의 신속한 반응을 일으

(뒷면에 계속)

대 표 도



켜 수성상 내로 분배되는 무기 염을 형성하는, 단계; 상기 혼합물 중의 공급원료의 유기 부분이 전환 반응을 겪는 것을 방지하기 위해 미리 정해진 공간 시간 동안 상기 공급원료-물-반응물 혼합물의 온도, 압력 및 난류 유동 조건을 유지하여 열수 반응기 유출물을 형성하는 단계; 상기 유출물을, 상기 무기 오염물질의 염을 함유하는 수성상과 상기 오염된 공급원료보다 낮은 농도의 무기 오염물질을 함유하는 유기상으로 분리하는 단계를 포함하는, 오염된 공급원료에 함유된 오염물질을 감소시키기 위한 공정 및 시스템에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C10G 31/06 (2013.01)
C10G 31/08 (2013.01)
C10G 49/20 (2013.01)
C10G 49/26 (2022.08)
C11B 3/006 (2013.01)
C11B 3/04 (2013.01)
C11B 3/16 (2013.01)

(72) 발명자

나나 산제이

미국 플로리다주 32405 파나마 시티 웨스트 30번 코트 3050

굿윈 조슬린 마리

미국 플로리다주 32409 파나마 시티 사우스 디어 헤븐 로드 7124

(56) 선행기술조사문헌

US20200190426 A1*

Warren L. McCabe, Julian C. Smith, Peter Harriott, 이화영, 전해수, 조영일. 단위조작(Unit Operations of Chemical Engineering). 맥그로힐에듀케이션코리아 유한회사. 2015.06.26., 7판, pp. 31-32, 889, 891-894, 899-900*

US20190203154 A1

US20170204349 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명 세 서

청구범위

청구항 1

오염된 공급원료(feedstock)에 함유된 오염물질(contaminant)을 감소시키는 방법으로서,

오염된 공급원료를 금속 스캐빈저(scavenger) 또는 반응물 중 적어도 하나 및 물과 혼합하여 공급원료-물-반응물 혼합물을 형성하는 단계로서, 상기 금속 스캐빈저 또는 반응물은 산 또는 염 용액, 또는 산과 염 용액의 조합물을 포함하는, 단계;

상기 공급원료-물-반응물 혼합물을 압력 하에서 열수(hydrothermal) 정제 반응기로 공급하는 단계로서, 상기 공급원료-물-반응물 혼합물은 열, 압력 및 적어도 2,000의 레이놀즈 수(Reynolds number)의 난류 유동(turbulent flow) 조건에 적용되는, 단계;

상기 금속 스캐빈저 또는 반응물 중 적어도 하나와 무기 오염물질의 신속한 반응을 일으키는 방식으로 상기 공급원료-물-반응물 혼합물의 온도, 압력 및 난류 유동 조건을 유지하여 수성상 내로 분배되는 무기 염을 형성하고, 상기 공급원료-물-반응물 혼합물 중 공급원료의 유기 부분이 전환 반응을 겪는 것을 방지하는 방식으로 미리 정해진 공간 시간(space time) 동안 상기 공급원료-물-반응물 혼합물의 온도, 압력 및 난류 유동 조건을 유지하여 열수 반응기 유출물을 형성하는 단계로서, 상기 열수 정제 반응기는 3.4 MPag (500 psig) 내지 17.2 MPag (2500 psig) 범위 내의 압력에서 작동되고, 200℃ 내지 350℃ 범위 내의 온도에서 작동되고, 상기 열수 정제 반응기 내의 상기 공급원료-물-반응물 혼합물의 상기 미리 정해진 공간 시간은 10초 내지 5분인, 단계; 및

상기 열수 반응기 유출물을, 무기 오염물질의 염을 함유하는 수성상과, 상기 오염된 공급원료와 비교하여 미량의 무기 오염물질을 함유하는 유기상으로 분리하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 스캐빈저 또는 반응물 중 적어도 하나가, 상기 공급원료와의 혼합전에 물과 혼합되거나, 열수 정제 공정 전체에 걸쳐 임의의 시점에서 오일-물 혼합물에 첨가되는, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 오염된 공급원료가, 버진(virgin) 식물성 오일; 트리-, 디- 및 모노글리세리드; 자유 지방산; 레시틴, 검 및 인지질; 비누 스톡 및 지방산의 비누; 탈취제 증류액(deodorizer distillate); 산 오일(acid oil); 사용된 식용유, 황색 그리스, 갈색 그리스, 및 동물 탈로우를 비롯한 폐 지방, 오일 및 그리스(grease); 디스틸러스 옥수수 오일(distillers corn oil); 조류(algal) 오일; 미생물 오일; 폐수 처리에서 나오는 탈지(skimmed) 지방 오일 및 그리스; 열분해(pyrolysis) 오일; 또는 이들의 혼합물 또는 물 에멀젼을 비롯한, 재생가능한(renewable) 오일 및 그리스를 포함하는, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상이한 공급원료가, 공급원료 가공성, 시스템 성능 및/또는 공정 경제성을 개선할 비율로 블렌딩될 수 있는, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 공급원료 및 상기 금속 스캐빈저 또는 반응물 중 적어도 하나가, 티 연결부(tee connection), 정적

(static) 혼합기, 펌프 또는 혼합 밸브를 사용하여 스트림을 합침으로써 혼합되면서, 상기 공급원료-물-반응물 혼합물은 난류 유동으로 유지되어 공급원료-물-반응물 혼합물을 형성하는, 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속 스캐빈저 또는 반응물 중 적어도 하나는 강산, 약산, 유기산, 염 및 이들의 혼합물 중 적어도 하나를 포함하는, 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 열수 정제 반응기가 난류 유동 조건에서 작동되는 관형 플러그-유동 반응기(PFR)를 포함하는, 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 열수 정제 반응기가 상기 공급원료-물-반응물 혼합물을 액체 열수 상으로 유지하도록 제어되는, 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 공급원료-물-반응물 혼합물이 단일상 용액으로서 존재할 수 있거나 2상 공급원료-물 혼합물로서 존재할 수 있는, 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 열수 정제 반응기가 등온 반응기 또는 단열 반응기로서 작동될 수 있는, 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 공급원료-물-반응물 혼합물의 물 농도가, 무기 염 오염물질이 수성상 내로 용해되도록 제어되는, 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 반응기 유출물을 수성 스트림 및 생성물 스트림으로 분리하는 단계가, 냉각 단계, 감압 단계 및 분리하여 클린(clean) 오일 스트림 및 물 스트림을 생성하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 클린 오일 스트림 및 물 스트림의 분리가 중력 분리기, 정전기 보조 중력 분리기, 유착기(coalescer), 하이드로사이클론, 원심분리기, 해유화제 또는 수 청징제(water clarifier)의 첨가, 또는 이들의 조합 중 적어도 하나를 이용함으로써 달성되는, 방법.

청구항 15

재생가능한 공급원료/물 에멀젼에서 오염물질(contaminant)을 감소시키고 에멀젼을 파괴하는 방법으로서,

상기 공급원료/물 에멀젼을 금속 스캐빈저 또는 반응물 중 적어도 하나 및 물과 혼합하여 공급원료-물-에멀젼

혼합물을 형성하는 단계로서, 상기 금속 스캐빈저 또는 반응물은 산 또는 염 용액, 또는 산과 염 용액의 조합물을 포함하는, 단계;

상기 공급원료-물-에멀젼 혼합물을 압력 하에서 열수 정제 반응기로 공급하는 단계로서, 상기 공급원료-물-에멀젼 혼합물은 열, 압력 및 적어도 2,000의 레이놀즈 수(Re)의 난류 유동 조건에 적용되는, 단계;

상기 금속 스캐빈저 또는 반응물 중 적어도 하나와 무기 오염물질의 신속한 반응을 일으키는 방식으로 상기 공급원료-물-에멀젼 혼합물의 온도, 압력 및 난류 유동 조건을 유지하여, 수성상 내로 분배되는 무기 염을 형성하는 단계;

상기 공급원료-물-에멀젼 혼합물 중 공급원료의 유기 부분이 저 분자량 단편으로의 지질 탄소-탄소 결합의 열분해를 겪는 것을 방지하기 위해, 및/또는 유기 부분 중의 불포화 화합물이 중합되는 것을 방지하기 위해 및/또는 유기 부분 중의 불포화 지질 화합물이 "시스-" 이성질체에서 "트랜스-" 이성질체로 이성질화되는 것을 방지하기 위해, 미리 정해진 공간 시간 동안 상기 공급원료-물-에멀젼 혼합물의 온도, 압력 및 난류 유동 조건을 유지하여 열수 반응기 유출물을 형성하는 단계로서, 상기 열수 정제 반응기는 3.4 MPag (500 psig) 내지 17.2 MPag (2500 psig) 범위 내의 압력에서 작동되고, 상기 공급원료-물-에멀젼 혼합물을 액체 열수 상으로 유지하도록 제어되고, 상기 열수 정제 반응기는 200℃ 내지 350℃ 범위 내의 온도에서 작동되고, 상기 열수 정제 반응기 내의 상기 공급원료-물-에멀젼 혼합물의 상기 미리 정해진 공간 시간은 10초 내지 5분인, 단계; 및

상기 열수 반응기 유출물을, 상기 무기 오염물질의 염을 함유하는 수성상으로 분리하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 공급원료-물-반응물 혼합물이 210℃ 초과 내지 350℃ 범위 내의 반응 온도로 가열되는, 방법.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 열수 정제 반응기가 적어도 4000의 레이놀즈 수로 작동하는, 방법.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 유기상 내의 인 및 금속의 함량이 2ppm 미만으로 감소되는, 방법.

청구항 20

제1항에 있어서,

상기 유기상 내의 미네랄, 금속 및 염의 함량이, 오염된 공급원료 내의 미네랄, 금속 및 염의 함량과 비교하여 95% 초과만큼 감소되는, 방법.

청구항 21

제1항에 있어서,

상기 오염된 공급원료로부터의 유기상의 인 함량이 500ppm 초과로부터 2ppm 미만으로 감소되고, 총 금속 함량은 10ppm 미만으로 감소되는, 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 재생가능한 오일에서의 무기 및 유기 오염물질, 예컨대 염, 광물, 금속 및 코크스 전구체의 감소를 위한 열수 정제(HTP) 공정 및 시스템과 조합된 재생가능한 공급원료의 신속한 금속 감소에 관한 것이다. 이 방법은, 공급원료를 금속 스캐빈저 또는 반응물 중 적어도 하나와 합치는 단계를 포함하며, 이때 상기 금속 스캐빈저 또는 반응물은, 열수 정제 반응기로 공급원료를 공급하기 전에 또는 공급하는 동안 물과 함께 염 또는 산 용액을 포함한다. 반응기 내의 조건은, 공급원료의 유기 부분이 중합 또는 열 분해와 같은 전환 반응을 겪는 것을 방지하면서 무기 오염물질과 산 및/또는 염 스캐빈저의 반응을 일으키도록 유지된다. 상기 방법 및 시스템은 열수(포화수) 조건을 유지하기 위해 제어되는 난류 유동 및 온도 및 압력 하에서 매우 짧은 체류 시간을 특징으로 한다.

[0002] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0003] 본 출원은 2020년 8월 11일에 출원된 미국 가특허 출원 제63/064,234호 및 2021년 8월 10일에 출원된 미국 특허 출원 제17/398,082호로부터 우선권을 주장하며, 이들은 그 전문이 본원에 참고로 인용된다.

배 경 기 술

[0004] 재생가능한 연료 및 화학 물질에 대한 수요가 계속 증가함에 따라 정제소(refinery)는 대체 탄화수소 공급원과 이러한 공급원 또는 공급원료를 기능성 생성물(viable product)로 업그레이드하고 전환하는 방법을 모색하게 되었다. 특히, 정제소는 식물 오일, 조류 및 미생물 오일, 폐 식물성 오일, 황색 및 갈색 그리스, 탈로우, 비누스톡, 셀룰로스의 열분해 오일과 같은 재생가능한 공급원료를 고부가가치, 경질 및 중질 증류물 탄화수소 생성물로 업그레이드하는 공정이 필요하다. 재생가능한 폐 및 저비용 공급원료에는 종종 기존 정제 공정을 통해 클린 탄화수소 연료 또는 화학 물질로 업그레이드하기 전에 집합적으로 제거해야 하는 오염물질이 포함되어 있다.

[0005] 재생가능한 지방 오일 및 그리스는 전형적으로 본 명세서에서 인지질로 지칭되는 인지질 화합물 또는 복합체를 함유한다. 인지질의 인은 기존의 정제 유닛 작업에 두 가지 주요 문제를 일으킨다. 첫째, 인은 코크스 형성을 위한 핵형성 부위 및 촉매이다. 인 함량이 높은 재생가능한 공급원료는 소성로 및 열교환기에서 코킹을 유발하여 디코킹 및 기타 유지보수 작업을 위한 중단 시간을 크게 증가시킨다. 둘째, 인은 수소화 처리, 수소화 분해 및 수소화 이성질화에 사용되는 촉매를 비가역적으로 피독시키고 비활성화하여 더 빈번하고 비용이 많이 드는 중단 시간과 촉매 교체를 초래한다. 촉매는, 저농도의 금속 및 인 화합물을 흡수할 수 있는 알루미나 또는 이와 유사한 고표면적 물질을 포함하는 가드 베드를 사용하여 보호할 수 있지만, 이 접근 방식은 높은 수준의 인지질을 포함하는 재생가능한 오일에는 비용이 많이 든다.

[0006] 인지질을 함유한 재생가능한 오일은, 인을 제거하기 위해 화학적으로 탈검(degummed)될 수 있다. 인지질은 디글리세리드(에스테르 결합을 통해 글리세린 분자에 공유 결합된 2개의 지방산 사슬), 포스페이트 기(PO_4^{3-})를 포함하며 전형적으로 다양한 유기 분자, 예컨대 콜린($C_5H_{14}NO$), 에탄올아민, 세린, 이노시톨 등으로 착화된다. 기존의 화학적 탈검은 인산 또는 시트르산을 사용하여 인지질을 포스파티드산으로서 제거한다. 포스파티드산은 두 개의 지방산과 원래 인지질의 글리세린 골격을 포함한다. 따라서, 인지질 함량이 높은 식물 또는 조류 오일의 통상적인 화학적 탈검은, 전체 인지질 디글리세리드가 처리된 오일로부터 제거되기 때문에 상당한 수율 손실을 초래한다.

[0007] 재생가능한 오일을 재생가능한 탄화수소 연료(지방산 메틸 에스테르 또는 FAME 바이오디젤과 반대)로 변환하는 공정은 전형적으로 트리글리세리드 공급원료를 수소처리하여 글리세린 골격의 수소화 분해를 일으킨다. 부분적으로는, 프로판을 생성하는 글리세린 골격을 수소화 처리하는 데 필요한 수소로 인해, 이 공정에는 지방산 탈산소화(deoxygenation)에만 필요한 것보다 최대 100% 더 많은 수소가 필요하다. 가수분해 또는 "지방-분해(fat-splitting)" 공정은 재생가능한 연료 또는 화학 생산에 사용되는 글리세린 및 자유 지방산을 생산하는 데 사용될 수 있다. 널리 사용되는 가수분해 공정은 Colgate-Emery 공정이다.

[0008] Colgate-Emery 공정은 250-260℃ 및 725 psig에서 전형적으로 작동하는 연속-유동, 역류 공정이다. 오일은 분리탑(splitting tower)의 하단으로 공급되고 탈염수는 탑의 상단으로 공급된다. 지방산은 탑 상부에서 배출되고 물-글리세린 용액(단물)은 탑 하부에서 제거된다. 처리 시간은 2-3시간이며 대규모 상업용 응용 분야에는 매우 큰 가열 압력 용기가 필요하다. 몇 가지 요인이 Colgate-Emery 공정의 성능을 제한한다: 1) 글리세린 분해 온도(약 290℃) 미만에서 작동해야 할 필요성; 2) 가수분해를 위한 긴 체류 시간을 제공하고 자유 지방산 및 글리세린-물 상의 중력 분리를 허용할 필요성; 3) 에멀젼 형성을 방지하기 위해 상대적으로 깨끗하고 탈검된 공급원료를 사용할 필요성; 및 4) 작동 온도, 압력 및 체류 시간 사이의 경제적인 트레이드오프. 더 높은 온도에서

Colgate-Emery 공정을 작동하려면 더 높은 압력이 필요하고 290℃ 부근의 온도에서 긴 체류 시간으로 인해 글리세린의 분해 위험이 있다. 대형 장비가 필요하기 때문에 이 공정 비용을, 경제적 이용성을 달성하기 위해 가공되어야 하는 큰 부피의 오일로 인해 대체 연료 생산에 대해 지나치게 높게 만든다. 단물(sweet water)(글리세린의 희석 용액)은 잔류 자유 지방산과 부분적으로 가수분해된 트리글리세리드의 존재로 인해 에멀젼을 형성할 수 있다. 희석 글리세린 생성물을 회수하기 위해, 단물은 전형적으로 해유화제로 80-90℃에서 최대 24시간 동안 침전되어야 한다. 장쇄 및 단쇄 지방산을 추가로 분리하기 위해 진공 증류를 사용할 수도 있다.

[0009] 비누 스톡은 식용 오일(edible oil)을 정제하는 동안 형성되며, 여기서 수산화나트륨을 사용하여 식물성 오일에서 나트륨 비누로서 자유 지방산을 제거한다. 비누 스톡에는 나트륨 비누와 인지질이 포함되어 있다. 전 세계적으로 대량의 비누 스톡이 생산된다. 클린 자유 지방산은 비누보다 바이오 연료 생산 및 기타 응용 분야에 대한 공급원료로 훨씬 더 가치가 있기 때문에, 황산과 같은 강산을 사용한 산성화가, 자유 지방산과 나트륨 염을 회수하기 위해 90℃에서 반응을 역전시키는 데 사용된다. 강산의 필요성 및 사용에 더하여, 이 공정은 인지질 및 기타 화합물을 함유하는 산성 유출물을 생성한다.

[0010] 식물 오일, 조류 및 미생물 오일, 폐식물성 오일, 황색 및 갈색 오일, 탈로우, 및 기타 지질에는 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 철 및 기타 양이온의 비누 형태로 금속이 포함되어 있다. 이러한 금속은 바이오 연료 생산 공정에서 코크스 형성 및 촉매 파울링을 방지하기 위해 수 ppm 미만으로 줄여야 한다. 폐 지방, 오일, 그리스, 포스파티드 검, 비누 및 이들의 혼합물은 종래의 전처리 작업을 방해하거나 방지하는 혼합물 및 에멀젼의 형태일 수 있음을 이해할 수 있다.

발명의 내용

[0011] 본 발명은, 식물 오일, 조류 및 미생물 오일, 폐식물성 오일, 갈색 오일, 황색 오일, 탈로우, 가금류 지방, 디스틸러스(distillers), 옥수수 오일, 비누 스톡, 톨유, 및 셀룰로오스 물질의 바이오(열분해) 오일과 같은 재생가능한 공급원료의 열수 정화를 위한 방법 및 시스템에 관한 것이다. 본 발명은, 화학적 탈검, 탈염 공정, 또는 다른 화학적, 추출, 여과 또는 열 공정과 같은 다른 정화 공정에 비해 많은 이점을 갖는다. 이점은 하기를 포함하지만 이에 국한되지 않는다: 1) 기존의 석유 정제소와 함께 배치될 수 있거나 폐유 어그리게이터(aggregator) 또는 오일 시드 분쇄 시설과 함께 배치될 수 있는 작은 풋프린트를 보이는 장비; 2) 글리세린, 지방산 또는 모노-, 디- 및 트리글리세리드를 회수하는 능력; 3) 인, 금속 및 염소를 2ppm 미만으로 감소시킴; 4) 폴리에틸렌 감소; 5) 규소 감소; 및 6) 고체 폐기물 제거, 및 인지질 및 금속 비누로부터의 지방산 회수로 인한 클린 생성물 수율의 연관된 증가. 이 시스템은, 조류 오일과 탈로우를 비롯한 미정제 또는 폐 지방, 오일, 그리스를 처리하는 데 사용하기에 특히 바람직하다. 난류 유동, 열수 정제 중에 사용되는 높은 레이놀즈 수 조건에서, 재생가능한 오일 및 물은 밀접하게 혼합되어 비누 및 기타 오염물질이 오일-물 분리 중에 수성상 내로 빠르게 분배되는 염으로 빠른 매스 전달 및 전환을 생성한다. 공급원료를 열수 정제 반응기로 공급하기 전 또는 공급하는 동안 물과 함께 염 또는 산 용액을 포함하는 금속 스캐빈저 및/또는 반응물의 첨가는, 매우 낮은 ppm 수준으로의 금속 오염물질의 감소를 가속화한다. 반응기 내의 조건은, 공급원료의 유기 부분이 중합 또는 열 분해와 같은 전환 반응을 겪는 것을 방지하면서 무기 오염물질과 산 및/또는 염 스캐빈저의 반응을 일으키도록 유지된다.

[0012] 비누 스톡 또는 금속 비누 함유 지질과 같은 금속 감소에 사용되는 경우, 본 발명은 강한 미네랄 산의 필요 없이 신속한 산성화를 달성한다. 인지질은, 열수 정제 중에 완전히 가수분해되기 때문에 클린 지질 생성물이 회수된다. 인지질의 가수분해에 의해 생성된 디글리세리드 잔류물은 수율을 향상시키기 위해 오일 상에서 회수될 뿐만 아니라 인지질의 존재로 인해 발생하는 래그(rag) 층 형성 또는 잔류 유출물 생성 없이 오일상과 수상을 쉽게 분리할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 재생가능한 공급원료에 함유된 오염물질을 감소시키는 방법은, 금속 스캐빈저 또는 반응물 중 적어도 하나를 제공하는 단계를 포함하며, 여기서 금속 스캐빈저 또는 반응물은 산 또는 염 용액, 또는 산과 염 용액의 조합물을 포함한다. 상기 방법은, 금속 스캐빈저 또는 반응물을 물 및 공급원료와 혼합하여 공급원료-물-반응물 혼합물을 형성하고, 공급원료-물-반응물 혼합물을 열수 정제 반응기로 공급하는 것을 포함하며, 여기서 상기 혼합물은 열, 압력 및 난류 유동 조건에 적용된다. 상기 방법은, 상기 금속 스캐빈저 또는 반응물 중 적어도 하나와 무기 오염물질의 신속한 반응을 일으키는 방식으로 상기 공급원료-물-반응물 혼합물의 온도, 압력 및 난류 유동 조건을 유지하여 수성상 내로 분배되는 무기 염을 형성하는 것을 추가로 포함한다. 상기 방법은, 상기 혼합물 중 공급원료의 유기 부분이 저 분자량 단편으로의 지질 탄소-탄소 결합의 열분해(thermal cracking)를 겪는 것을 방지하고/하거나, 고 분자량 탄화수소로의 중합을 방지하고/하거나 불포화

화합물이 "시스-" 이성질체에서 "트랜스-" 이성질체로 이성질화되는 것을 방지하기 위해 열수 정제 반응기에서 상기 공급원료-물-반응물 혼합물의 온도, 압력 및 난류 유동 조건을 유지하는 것을 추가로 포함한다. 그런 다음, 열수 정제 반응기 유출물을 무기 오염물질의 염을 포함하는 수성상과 오염된 공급원료보다 훨씬 낮은 농도의 무기 오염물질을 포함하는 유기 상 또는 생성된 생성물 스트림으로 분리한다. 구체적으로, 재생가능한 공급원료/물 에멀젼에서 오염물질(contaminant)을 감소시키고 에멀젼을 파괴하는 방법은 상기 공급원료/물 에멀젼을 금속 스캐빈저 또는 반응물 중 적어도 하나 및 물과 혼합하여 공급원료-물-에멀젼 혼합물을 형성하는 단계로서, 상기 금속 스캐빈저 또는 반응물은 산 또는 염 용액, 또는 산과 염 용액의 조합물을 포함하는, 단계; 상기 공급원료-물-에멀젼 혼합물을 압력 하에서 열수 정제 반응기로 공급하는 단계로서, 상기 공급원료-물-에멀젼 혼합물은 열, 압력 및 적어도 2,000의 레이놀즈 수(Re)의 난류 유동 조건에 적용되는, 단계; 상기 금속 스캐빈저 또는 반응물 중 적어도 하나와 무기 오염물질의 신속한 반응을 일으키는 방식으로 상기 공급원료-물-에멀젼 혼합물의 온도, 압력 및 난류 유동 조건을 유지하여 수성상 내로 분배되는 무기 염을 형성하는 단계; 상기 공급원료-물-에멀젼 혼합물 중 공급원료의 유기 부분이 저 분자량 단편으로의 지질 탄소-탄소 결합의 열 분해를 겪는 것을 방지하기 위해, 및/또는 유기 부분 중의 불포화 화합물이 중합되는 것을 방지하기 위해 및/또는 유기 부분 중의 불포화 지질 화합물이 "시스-" 이성질체에서 "트랜스-" 이성질체로 이성질화되는 것을 방지하기 위해 미리 정해진 공간 시간, 예컨대 10초 내지 5분의 시간 동안 상기 공급원료-물-에멀젼 혼합물의 온도, 압력 및 난류 유동 조건을 유지하여 열수 반응기 유출물을 형성하는 단계; 및 상기 열수 반응기 유출물을, 상기 무기 오염물질의 염을 함유하는 수성상으로 분리하는 단계를 포함한다. 이 때, 상기 열수 정제 반응기는 3.4 MPag (500 psig) 내지 17.2 MPag (2500 psig) 범위 내의 압력에서 작동되고, 상기 공급원료-물-에멀젼 혼합물을 액체 열수 상으로 유지하도록 제어되며, 상기 열수 정제 반응기는 200℃내지 350℃범위 내의 온도에서 작동될 수 있다.

[0014] 오염된 재생가능한 오일은 버진 식물 오일; 트리-, 디- 및 모노글리세리드; 자유 지방산; 레시틴, 검 및 인지질; 지방산의 비누; 탈취제 증류액; 산 오일; 조질 톨유 및 유도체; 사용된 식용유, 황색 그리스, 갈색 그리스, 가금류 지방 및 탈로우를 비롯한 폐 지방, 오일 및 그리스; 디스틸러스 옥수수 오일; 조류 오일; 미생물 오일; 바이오 오일, 폐수 처리에서 나오는 탈지(skimmed) 지방 오일 및 그리스 또는 이들의 혼합물 또는 물 에멀젼을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 공급원료가 재생가능한 지질계 오일을 포함하는 경우, 분리 후 유기 상은 금속 함량이 낮은 지질을 포함한다. 상이한 공급원료가 가공성, 성능 및 경제성을 개선할 비율로 블렌딩될 수 있음이 이해될 수 있다.

[0015] 염 또는 산 용액 또는 이들의 혼합물을 포함하는 공급원료 및 금속 스캐빈저 또는 반응물은 티 연결부, 정적 혼합기, 펌프, 혼합 밸브 등을 사용하여 스트림을 결합함으로써 혼합될 수 있으며, 그 동안 혼합물은 난류 유동으로 유지되어 공급원료-물-반응물 혼합물을 형성한다. 금속 스캐빈저 및/또는 반응물은, 공급원료와 혼합되기 전에 물 스트림에 첨가될 수 있거나, 열수 정제 반응기에 들어가기 전에 공급원료-물 혼합물에 첨가될 수 있거나, 열수 정제 반응기에서 처리 후 시점을 비롯한 공정을 따른 임의의 시점에서 첨가될 수 있다.

[0016] 금속 스캐빈저 또는 반응물은 강산, 탄산을 포함하는 약산, 유기산, 염 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있음을 알 수 있다.

[0017] 열수 정제 반응기는, 2,000 이상의 레이놀즈 수로 난류 유동 조건을 유지하도록 설계된 관형 플러그-유동 반응기(PFR)를 포함할 수 있다. 공급원료-물-반응물 혼합물은 150℃ 내지 350℃ 범위 내의 반응 온도로 가열될 수 있다. 열수 정제 반응기의 압력은 100psig 내지 2,500psig 범위 내에서 유지될 수 있고 혼합물을 액체 열수 상으로 유지하도록 제어된다. 이러한 조건에서, 열수 반응기에서 공급원료-물-반응물 혼합물의 공간 시간은 대략 10초 내지 15분, 10초 내지 10분, 또는 10초 내지 5분 범위일 수 있다. 대안적으로, 열수 반응기는 500 내지 1000psig 범위 내의 압력, 200 내지 300℃ 범위 내의 온도 및 2분 이하의 공간 시간(또는 공탑(superficial) 체류 시간)에서 작동할 수 있다. 열수 정제 반응기에서 사용되는 압력, 온도 및 체류 시간은 처리되는 특정 공급원료, 공급원료 내의 오염물질의 유형, 및 물 및 공급원료와 혼합되는 산 또는 염 용액을 포함하는 특정 금속 스캐빈저 또는 반응물을 비롯한 여러 변수에 기초하여 결정될 수 있음을 이해할 수 있다. 특정 압력, 온도 및 체류 시간은 상기에 나열된 변수 및 필요한 오염물질 감소 수준에 따라 상기에 요약된 매개변수를 벗어날 수 있음을 이해할 수 있다. 공간 시간은 "공탑(superficial) 체류 시간"과 동의어이며 반응기 내에서 반응, 유체 밀도 또는 상이 변하는 유동 반응기와 관련하여 일반적으로 사용됨을 이해할 수 있다. 공간 시간은 입구 조건(표준 온도 및 압력)에 기초하여 하나의 반응기 부피의 유체를 처리하는 데 필요한 시간으로 정의된다. 열수(액상) 조건이 유지되기 때문에, 200 내지 300℃의 작동 온도에서 유체 혼합물의 밀도는 입구 조건에서의 밀도의 각각 약 87% 내지 72%로 감소한다. 이는, 실제 체류 시간이 이러한 작동 온도에서 공간 시간의 약 87% 내지 72%임을 의미한다.

[0018] 공급원료-물-반응물 혼합물은, 작동 온도, 및 작동 온도에서 물에서의 공급원료의 용해도에 따라 단일상 용액 또는 에멀젼으로 존재하거나 2상 공급원료-물 혼합물로 존재할 수 있다. 공급원료-물-반응물 혼합물의 물 농도는 수성 유출물에 무기 염 오염물질이 완전히 용해되도록 제어된다. 반응기 유출물을 수성 스트림과 유기 생성물 스트림으로 분리하는 공정은, 냉각, 감압 및 분리하여 클린 지질 스트림과 물 스트림을 생성하는 단계를 포함한다. 수성상으로부터 오일상의 분리는 중력 분리기, 정전기 또는 유착기 요소를 포함하는 중력 분리기, 하이드로사이클론, 원심분리기, 해유화제 또는 수 청징제(water clarifier)의 첨가 및/또는 이들의 임의의 조합 중 적어도 하나를 사용하여 수행될 수 있으며, 해유화제의 사용에 의해 가속될 수 있다. 분리는 냉각 및 압력 강하 전 또는 후에 수행될 수 있다.

[0019] 본 발명은 또한, 지질 탄소-탄소 결합의 열 분해, 중합 또는 공급원료의 이성질화를 일으키지 않고 인지질의 신속한 가수분해를 초래하는 액체 열수 상을 유지하기 위해 온도, 압력 및 난류 유동 조건에서 작동되는 열수 정제 반응기 시스템, 및 클린 오일 생성물 스트림 및 열수 정제 반응기 시스템의 유출물로부터 무기 오염물질을 함유하는 물 스트림을 제거하기 위한 분리 시스템으로 구성된 재생가능한 오일을 오염 제거하기 위한 열수 정제 시스템을 포함한다. 열수 정제 반응기 시스템은 적어도 2000의 레이놀즈 수(Re)를 갖는 난류 유동으로 작동될 수 있다. 열수 정제 반응기 시스템은 100psig 내지 2,500psig 범위 내의 압력 및 150℃ 내지 350℃ 범위 내의 온도에서 작동될 수 있으며, 여기서 오일의 정화는 약 10초 내지 15분, 10초 내지 10분, 또는 10초 내지 5분의 공간 시간(또는 공탑 체류 시간)에서 발생한다. 대안적으로, 열수 정제 반응기는 500 내지 1000 psig 범위 내의 압력, 200 내지 300℃ 범위 내의 온도 및 2분 이하 또는 최대 2분의 공간 시간에서 작동될 수 있다. 물 대 오일의 비율, 압력, 온도 및 열수 정제 반응기 시스템의 체류 시간은 처리되는 특정 공급원료, 공급원료 내 오염물질의 유형, 가수분해의 정도, 및 특정 금속 스캐빈저 및/또는 반응물에 기초하여 결정될 수 있고, 여기서 금속 스캐빈저 또는 반응물은 물 및 공급원료와 혼합되는 산 또는 염 용액을 포함한다. 특정 압력, 온도 및 공간 시간은 상기에 나열된 변수 및 필요한 오염물질 감소 수준에 따라 상기에 요약된 매개변수를 벗어날 수 있음을 이해할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은, 정제된 재생가능한 오일의 회수를 위한 플러그-유동 반응기 및 오일-물 분리기를 포함하는, 재생가능한 공급원료에 함유된 오염물질을 감소시키기 위한 본 발명의 실시양태에 따른 산성화를 이용한 열수 정제(HTP) 시스템의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본원에 사용된 바와 같이, 달리 명시하지 않는 한, 값, 범위, 양 또는 백분율을 나타내는 숫자와 같은 모든 숫자는 용어가 명시적으로 나타나지 않더라도 "약"이라는 단어가 앞에 표기된 것처럼 읽혀질 수 있다. 본원에 인용된 임의의 수치 범위는 그 안에 포함된 모든 하위 범위를 포함하고자 한다. 복수형은 단수형을 포함하고 그 반대도 마찬가지이다. 범위가 주어지면, 그러한 범위 및/또는 범위 내의 임의의 종점이 본 발명의 범위와 조합될 수 있다. "포함하다", "와 같이", "예를 들면" 등의 용어는 "포함하는/와 같이/예를 들면 ~지만, 이로 한정되지 않는"을 의미한다.

[0022] 이하의 설명에서, "상부", "하부", "우측", "좌측", "수직", "수평", "상부", "하부", "측면", "종 방향" 및 이들의 파생어는 도면에서 지시된 바와 같이 본 발명에 관련된 것이다. 그러나, 본 발명은, 명시적으로 반대되는 경우를 제외하고는 다양한 대안적인 변형을 취할 수 있음을 이해해야 한다. 또한, 첨부된 도면들에 예시되고 이하의 명세서에 설명된 특정 장치들은 본 발명의 단순한 예시적인 실시양태들임을 이해해야 한다. 따라서, 본원에 개시된 실시양태와 관련된 구체적인 치수 및 다른 물리적 특성은 제한적으로 간주되지 않아야 한다. 동일한 참조 부호는 동일한 구성 요소를 지칭한다.

[0023] 본원에 열거된 임의의 수치 범위는 여기에 포함되는 모든 하위 범위를 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, "1 내지 10"의 범위는, 인용된 최소 값 1과 인용된 최대 값 10 사이(이들 포함)의 임의의 모든 하위 범위, 즉, 1 이상의 최소 값으로 시작하고 10 이하의 최대 값으로 종결되는 모든 하위 범위, 예를 들어 1 내지 6.3 또는 5.5 내지 10 또는 2.7 내지 6.1의 모든 하위 범위를 포함하도록 의도된다.

[0024] 본 발명은, 식물 오일, 조류 및 미생물 오일, 폐식물성 오일, 갈색 그리스, 탈로우, 톨유, 산 오일 및 바이오오일과 같은 재생가능한 공급원료의 열수 정제를 위한 연속-유동 공정 및 시스템에 관한 것이다. 본 발명의 방법은, 미네랄, 금속 및 염과 같은 바람직하지 않은 오염물질을 공급원료로부터 분리하여 깨끗하고 정제된 오일

을 생성한다. "클린(clean)"이라는 용어는, 생성물 중의 오염물질이 95% 초과, 예컨대 99% 초과로 감소되었음을 의미하며, 종종 공급원료와 비교하여 오염물질의 미량(전형적인 분석 방법 검출 한계에 가깝거나 그 미만)으로 존재한다. 클린 오일 중의 오염물질 수준을 최소화하여 침전, 중합 및 하류 전환 장비의 코킹, 및 하류 전환 촉매의 비활성화 또는 파울링을 크게 감소시킨다. 정제 공정은 물 유출물 스트림의 오염물질의 가수분해, 용매화, 산성화 및 농축에 의해 달성된다. HTP 공정에는, 공급원료의 전환이 포함되지 않는다. "전환"은, 탈카복실화, 열 분해, 이성질화, 고리화, 중합, 수소화 또는 탈수소화에서 발생하는 것과 같은 지질 또는 FFA의 분자 재배열을 의미한다. 이들 전환 공정은, 본 발명의 시스템의 하류에서 수행될 수 있고, 이로써 클린 공급원료의 전환으로부터의 이익을 얻고 오염된 공급원료의 전환과 관련된 문제를 감소시키거나 제거할 수 있다.

[0025] 오염된 공급원료는 식물 오일과 같은 재생가능한 공급원료일 수 있다. 본 발명에 따른 처리에 적합한 식물 오일은 카놀라유, 카리나타유, 피마자유, 자트로파유, 팜유, 퐁가미아유, 대두유, 동유(Tung oil) 및/또는 옥수수유(예: 디스틸러 곡물에서 유래됨), 비누 스톡, 폐식물성 오일, 황색 그리스(식용유에서 수득), 갈색 그리스(그리스 트랩 및 폐수 처리에서 수득), 고 산성 오일(산성 오일이라고도 함), 동물성 탈로우, 조류 오일, 미생물 오일, 테르펜 및 기타 톨유로부터의 소나무-관련 부산물, 또는 기타 생합성 오일(예: 열분해, 에스테르화, 올리고머화 또는 중합에서 유래됨) 및 이들의 혼합물을 포함한다. 폐 지방, 오일, 그리스, 포스파티드 검, 비누 및 이들의 혼합물은 종래의 전처리 작업을 방해하는 혼합물 및 에멀젼의 형태일 수 있음을 알 수 있다. 제거할 수 있는 오염물질에는 할로겐화물(예: Cl, Br, I), 인 및 인-함유 화학종, 알칼리 금속 및 메탈로이드(예: B, Si, As), 기타 금속(예: Na, K, Ca, Fe, Mg, Ni, V, Zn, Cr, Al, Sn, Pb 등) 및 유기 화합물(단백질, 폴리에틸렌 등의 중합체)를 포함한다. 상기 방법 및 시스템은, 인, 염, 미네랄 및 금속 함량을 95% 초과(예: 99% 초과)로 감소시켜 클린 오일을 생성한다. HTP 공정 조건은, 트리글리세리드를 함유하는 공급원료에 트리글리세리드를 유지하는 방식으로 제어될 수 있거나, 트리글리세리드를 자유 지방산으로 빠르게 가수분해하도록 공정 조건을 조정할 수 있다. 인지질을 함유한 공급원료에서, HTP 공정 조건은, 기존의 탈검과 관련된 수율 손실의 분율로 인 함량을 2ppm 미만으로 감소시키는 방식으로 제어될 수 있다. 본 발명의 시스템은, 산, 염, 또는 금속 스캐빈저의 첨가와 결합된 고온, 고압, 열수 정제 반응기 시스템, 및 다른 작업들 또는 이들 사이의 첨가 없이 클린 오일 생성물의 분리 및/또는 회수를 위한 구성 요소를 포함한다. 집적된 반응기 및 분리 시스템은 HTP 공정의 기초이다.

[0026] 이제 도 1을 참조하면, 폐 지방, 오일 및 그리스, 예컨대 갈색 그리스 및 황색 그리스를 포함하는 재생가능한 오일의 정제를 위한 본 발명의 실시양태에 따른, 일반적으로 110으로 표시되는 HTP 공정 및 시스템의 개략도를 도시하며, 여기서 클린 오일 및 물 생성물은 기존의 오일-물 분리 공정에 의해 회수된다. 공정 및 시스템은 재생가능한 오염된 공급원료(132)를 제공하는 것을 포함한다. 오염된 공급원료(132)는 균등화 탱크(134)로 공급될 수 있다. 일반적으로, 균등화 탱크는, 공급원료의 유동의 균등화를 허용하는 저장 탱크의 역할을 한다. 균등화 탱크는 또한 원하는 유동 특성을 유지하기 위해 공급원료의 온도를 제어하는 컨디셔닝 작업으로도 작동할 수 있다. 오염된 공급원료는 (136)에서 균등화 탱크(134)를 빠져나가 펌프(138)로 들어가 가압된 공급 스트림(140)을 형성한다. 가압된 공급 스트림(140)은 열 교환기(142)와 같은 가열 장치에 의해 예열되어 가열된 공급 스트림(144)을 형성할 수 있다.

[0027] 물 공급 스트림(112)은 균등화 탱크(116)에 공급될 수 있고, (118)에서 펌프(120)에 공급되어 가압된 물 스트림(122)을 형성할 수 있다. 가압된 물 스트림(122)은 열교환기(124)와 같은 가열 장치에 의해 가열되어 가열된 물 스트림(126)을 형성한다. 스트림(126 및 144)은 임의의 공지된 공정 또는 장치에 의해 가열될 수 있고 전체 열 효율을 최적화하기 위해 다른 공정 스트림으로부터의 열 회수를 포함한다는 것을 이해해야 한다. 반응물 및/또는 금속 스캐빈저 염 또는 용액은 (114)에서 첨가된다. 스트림(114)은 HTP 공정 전반에 걸쳐 임의의 위치에서, 예컨대 균등화 탱크(116) 및/또는 스트림(118, 122, 126)으로 첨가될 수 있음을 알 수 있다. 또한 반응물 및/또는 금속 스캐빈저가 이러한 여러 위치에서 동시에 첨가될 수 있음을 알 수 있다.

[0028] 가열된 유기 공급 스트림(144) 및 가열된 물 스트림(126)은 혼합 장치(150)에서 혼합되어 고압 혼합 스트림(152)을 형성한다. 공급원료 및 물 스트림을, 공급원료 오염물질에 기초한 금속 감소 및 인지질 가수분해를 달성하는 데 필요한 조건에서 액상으로 유지하기 위해 충분한 압력이 필요하다. 재생가능한 공급원료는 300℃의 낮은 온도와 1,250psig의 낮은 압력에서 물과 혼합될 수 있다. 혼합 장치(150)는 티 연결부를 통한 2개의 스트림의 조합일 수 있거나 하나 이상의 종래의 정적 혼합기, 혼합 밸브 또는 펌프를 포함할 수 있음을 알 수 있다. 혼합 장치의 유형과 혼합 정도는 공급원료, 공급원료의 유동 특성 및 공급원료와 물의 혼화성에 따라 다르다. 도 1에 도시된 바와 같이, 반응물 및/또는 금속 스캐빈저 염(114)은 또한 스트림(152)에 첨가될 수 있다. 고압 혼합 스트림(152)은 공급물-유출물 열 교환기(154)에서 가열되어 가열된 스트림(156)을 형성할 수 있다. 공급물

-유출물 열 교환기(154)는 전체 열 효율을 최대화하기 위해 공정 전반에 걸쳐 구성된 열 교환기의 임의의 조합일 수 있음을 이해해야 한다. 스트림(156)은, 열수 정제 반응기(162)에 들어가기 전에, 스트림(160)에서, 150℃ 내지 350℃ 범위 내와 같은 목표 처리 온도까지 오일-물 혼합물을 가열하는 임의의 유형의 히터 또는 열 교환기일 수 있는 히터(158)에 공급된다.

[0029] 열수 정제 반응기(162)는, 난류 유체 역학을 생성하는 높은 레이놀즈 수(적어도 2000 또는 2000 초과)로 작동하고; 빠른 혼합, 매스 전달 및 열 전달을 달성한다. 이는, 열수 정제 반응기가 탈염(100℃-150℃) 또는 Colgate-Emery 공정을 통한 지방-분리(250-260℃)를 위한 선행 기술 시스템보다 훨씬 더 짧은 공간 시간과 더 높은 작동 온도에서 작동할 수 있게 한다. 이러한 조건에서, 열수 정제 반응기(162)는 선행 기술 시스템에 비해 크게 감소된 반응기 크기를 달성한다. 열수 정제 반응기(162)의 작동 조건은 공급원료 내의 오염물질 및 정화 요건에 기초하여 선택될 수 있다. 열수 정제 반응기(162)에서 물 대 오일 중량비는 1:100 내지 3:1, 예컨대 1:10 내지 1:1일 수 있다. 열수 정제 반응기(162)는 250-3,000psig 또는 500-1,500psig 범위와 같이 액상을 유지하기에 충분한 압력에서 작동된다. 열수 정제 반응기(162)는, 혼합을 최적화하고 매스 및 열 전달을 최대화하기 위해 난류 유동 조건을 달성하고 작동하도록 구성된다. 작동 온도 및 압력에서 공간 시간은 특정 공급원료 및 오염물질 감소 요건에 따라 10초 이하 내지 15분의 범위이다. 본원에서 사용된 바와 같이, 공간 시간은 표준 조건(20℃ 의 온도 및 1기압의 압력)에서 반응기 부피 및 공급원료의 부피를 기준으로 계산된다. 실제 수압 체류 시간은 작동 조건(온도 및 압력)과 물 대 오일 중량비를 기준으로 계산할 수 있다. 열수 정제 반응기(162)는 관형 플러그 유동 반응기(PFR)일 수 있다. 수열 정제 반응기는 공간 시간이 매우 짧기 때문에 단열 반응기로 또는 등온 반응기로서 작동될 수 있음을 알 수 있다. 상이한 반응기 조건은, 공급원료 유형 및 오염물질 감소 요건에 적합한 다양한 혼합, 열 전달, 공간 시간 및 생성물 품질 시나리오를 제공한다. 일반적으로, PFR 시스템은 2,000 이상, 2,000-4,000 범위 또는 4,000 초과의 레이놀즈 수(Re)를 나타내어 난류 유동, 친밀한 혼합, 높은 열 및 매스 전달 속도를 제공한다. 일 실시양태에 따르면, 본 발명은 열수 반응 구역 전체에 걸쳐 15분 이하의 공간 시간 및 4,000 초과의 레이놀즈 수(Re)의 조합을 사용할 수 있다. 사용될 수 있는 열수 정제 반응기(162)의 일 예는 미국 특허 제10,071,322호에 개시된 고속 반응기이며, 그 개시 내용은 본 명세서에 전체적으로 인용된다.

[0030] 따라서, 열수 정제 반응기는, 전환반응이 일어나지 않고 성능에 영향을 줄 수 있는 코크스가 형성되지 않는 조건에서 작동된다. 대신, 무기 오염물질은 열수 작동 조건에서 방출되고 집적된 열수 정제 반응기와 오일-물 분리 시스템에 의해 제거된다.

[0031] 열수 정제 반응기(162)의 유출물(164)은 공급물-유출물 열교환기(154)에서 냉각되어 부분적으로 냉각된 생성물(166)을 생성하고, 이어서 시스템 압력을 유지하는 압력 제어 밸브(168)를 통과한다. 반응물 및/또는 금속 스캐빈저 염(114)은 또한 열수 정제 반응기(162)를 나간 후에 스트림(164)에 첨가될 수 있다. 감압된 생성물 스트림(170)은, 필요에 따라 냉각 열 교환기(172)에 의해 추가로 냉각된다. 그 후 냉각된 생성물 스트림(170)은 오일-물 분리기(176)로 공급된다. 수성상으로부터 오일상의 분리는 중력 분리기, 정전기 또는 유착기 요소를 포함하는 중력 분리기, 하이드로사이클론, 원심분리기 및/또는 이들의 조합 중 적어도 하나를 사용하여 수행될 수 있고, 생성물 수분 함량을 감소시키기 위해 해유화제를 사용하여 가속될 수 있다. 클린 생성물 오일의 후속 처리에 따라 압력 강하 전 또는 후에 분리가 수행될 수 있음을 알 수 있다. 부분 냉각 후, 고압 분리기를 사용하여 추가 펌핑 작업 필요성이 제거되도록 후속 처리를 위한 가압 클린 생성물 오일을 생성할 수 있다. 클린 생성물 오일(178) 및 공정수 스트림(180)은 분리기(176)로부터 제거된다. 전술한 바와 같이 작동되는 열수 시스템(110)은 공정수 스트림(180)으로 분배되는 무기 오염물질(예를 들어, 염, 미네랄 및/또는 금속)을 신속하게 해리하고, 오염물질의 95% 초과(예컨대 적어도 최대 99%)가 오염된 공급원료(132)로부터 제거된다.

[0032] 클린 오일(178)은, 처리되는 공급원료의 유형 및 생성물 목적에 따라 화학 물질 또는 연료로 추가 처리(도시되지 않음)될 수 있다. 재생가능한 공급원료는 고속 열수 반응기 시스템(전술됨)을 통해 열수적으로 합성 조질물로 분해된 다음, 운송 연료 또는 화학 물질로 수소화 처리될 수 있다. 대안적으로, 클린 재생가능한 오일 생성물(178)은 에스테르화를 통해 바이오디젤로 전환될 수 있거나; 또는 수소화 처리, 수소화 이성질화, 수소화 분해 또는 기타 기존 정제 공정을 통해 재생가능한 연료 및 화학 물질로 전환된다.

[0033] 공정수 스트림(180)은 처리 및 재사용될 수 있고, 부산물을 회수하기 위해 추가로 처리되거나, 랜드(land)에 적용되거나, 탈수되어 동물 사료 보충물로서 사용되거나, 종래의 폐수 처리 공정(미도시)에서 처리될 수 있다. 공정수 스트림(180)의 운명은 공급원료의 성분과 물 회수 및 재사용 목적에 적어도 부분적으로 의존한다. 예를 들어, 열수 시스템(110)이 공급원료의 탈염에 사용되는 경우, 공정수 스트림(180)은 무기 및 미량의 유기 오염물질을 모두 함유할 수 있고 폐수 처리로 직접 보내질 수 있다.

[0034] 도 1에 도시된 시스템(110)은 신속한 가수분해에 사용될 수 있다. 빠른 가수분해는 액체 또는 열수 작업에서 가장 효과적으로 수행된다. 트리글리세리드 오일의 급속한 가수분해 동안, 클린 오일(178)은 주로 FFA로 구성되고 공정수 스트림(180)은 물과 글리세린을 포함한다. 순수한 글리세린은 종래의 증류 공정에 의해 공정수 스트림(180)으로부터 회수될 수 있다.

[0035] 대안적으로, 시스템(110)은 탈검 또는 인 제거를 위해 사용될 수 있다. 빠른 인 제거는, 물을 포화 상으로 유지하기 위해 온도와 압력이 제어되는 액상에서 가장 효과적으로 수행된다. 열수 정제 반응기(162)에서 인지질의 신속한 가수분해는, 인지질의 글리세린 골격으로부터 포스페이트 기를 절단할 뿐만 아니라 지방산 및 인지질의 기타 유기 성분, 예컨대 인지질의 콜린, 에탄올아민, 세린 또는 이노시톨 구성 성분을 포함할 수 있는 기를 절단함으로써 달성된다. 포스페이트는 반응 혼합물의 수성상에서 제거되는 반면, 전형적으로 70 중량% 초과의 인지질을 나타내는 지방산은 화학 물질이나 연료로의 후속 처리를 위해 유지된다. 인지질 함량이 높은 공급원료로부터의 클린 오일(178)의 인 함량은 500ppm 초과에서 2ppm 미만으로 감소될 수 있고 총 금속 함량은 10ppm 미만으로 감소될 수 있다. 인지질 함량이 높은 오일로부터의 인 함량이 낮은 오일의 수율은 기존의 탈검 공정에 비해 크게 증가한다. 예를 들어, 6,000ppm의 인을 함유하는 조류 오일의 경우, 본 발명의 방법은 인 함량이 낮은 오일의 수율을 10% 초과로 증가시킬 수 있으며, 이에 따라 클린 오일(178)은 인 함량이 낮은 클린 FFA를 포함한다. 공정수 스트림(180)은 물 및 포스페이트 이온(PO_4^{3-})을 포함하고 작물 또는 조류 성장을 위한 영양 공급원으로서 회수 및 재사용될 수 있다.

[0036] 본 발명의 열수 정제 공정 및 시스템의 이점은, 시스템(110)의 작은 물리적 풋프린트가 낮은 자본 및 운영 비용을 필요로 한다는 것이다. 열수 공정은 2분 미만과 같이 매우 짧은 공간 시간에서 작동할 수 있다. 이는 비교적 작은 장비와 낮은 자본 비용을 제공한다. 탈검에 사용할 경우, 탈검 산이 필요하지 않고, 생성물과 부산물이 기존의 오일-물 분리 기술을 사용하여 쉽게 분리 및 회수되고, 고품질의 물을 추가 처리 없이 회수하여 재사용할 수 있고, 글리세린과 같은 기타 유용한 부산물을 회수할 수 있으며, 다른 액체 또는 고체 폐기물이 생성되지 않기 때문에, HTP의 작동 비용은 기존의 화학적 탈검보다 낮다. 본 발명은, 열수 정제 동안 인지질이 가수분해되기 때문에 인지질의 존재로 인한 잔류 폐기물 스트림의 형성 없이 클린 지질 생성물을 얻기 위해 강한 미네랄 산에 대한 필요성 없이 신속한 산성화를 달성한다. 인지질의 가수분해에 의해 생성된 디글리세리드 잔류물은 수율을 개선하기 위해 회수될 뿐만 아니라, 래그(rag) 층 형성이나 잔류 유출물 생성 없이 오일 및 수 상을 쉽게 분리할 수 있다. 비누 스톡이나 금속 비누를 함유한 지질의 경우와 같이 급속한 산성화에 사용되는 경우, 황산과 같은 강 미네랄 산이 필요하지 않으며 시트르산, 아세트산, 인산 및 탄산과 같은 약산을 사용하여 래그 층 형성 없이 클린 지질 생성물을 수득할 수 있다. 약산을 사용하면 저비용 구성 물질을 사용할 수 있어 자본 비용이 절감된다.

[0037] 최적의 작동 조건은 공급원료 품질에 따라 달라지며 필요한 생성물 품질을 달성하기 위해 작동 조건이 달라질 수 있음을 이해해야 한다. 작동 조건은 탈염(예: 폐 식물성 오일)을 최대화하거나, 산성화를 최대화하거나, 인지질 가수분해를 최대화하거나, 글리세리드 가수분해 및 글리세린 회수를 최대화하기 위해 다양할 수 있다. 열수 공정은 갈색 그리스와 같은 고도로 오염된 공급원료에서 금속을 감소시키고 클린 지질 생성물, 및 무기 오염물질을 함유하는 유출물 수를 생성하는 방식으로 작동될 수 있음을 또한 알 수 있다.

[0038] 하기 실시예는 HTP를 사용하여 공급원료의 오염물질을 감소시키는 일반적인 원리를 보여주기 위해 제시된다. 달리 명시되지 않는 한 나열된 모든 양은 중량부로 기재된다. 본 발명은, 제시된 특정 실시양태에 제한되는 것으로 간주되어서는 안 된다. 본 발명의 특정 실시양태가 설명의 목적으로 상기에서 설명되었지만, 첨부된 청구범위에 정의된 바와 같은 본 발명을 벗어나지 않고 본 발명의 세부 사항의 다양한 변형이 이루어질 수 있음이 당업자에게 명백할 것이다.

[0039] **실시예**

[0040] **실시예 1: 디스틸러스 옥수수 오일과 사용된 식용유**

[0041] 디스틸러스 옥수수 오일(DCO)과 사용된 식용유(UCO)의 50:50 블렌드는 도 1에 도시된 바와 같이 구성된 파일럿 스케일 열수 정제 시스템에 대한 공급원료였다. 관형 플러그 유동 반응기는 물 및 오일의 결합된 부피 유속을 기준으로 2-분 공간 시간을 달성하고 레이놀즈 수 >4000을 유지하도록 설계되었다. 작동 조건은 표 1에 나와 있다. 압력은 1400psig로 제어되어 액상 열수 조건이 유지되도록 했다. 소량의 인산을 공급수(feed water)에 첨가하여 오일 공급물 리터당 2.6mmol의 인산에 해당하는 산 투입률(acid dose rate)을 달성했다. 오일 및 물은 생성물 분리기에서 80℃에서 중력 분리되었다.

표 1

[0042]

실시예 1에 대한 작동 조건	
매개변수	값
물 대 오일 비율, v/v	0.3
반응기 온도, ℃	250
반응기 압력, psig	1400
공간 시간, 분	2
반응기 레이놀즈 수, Re	>4,000
산 투입률, mmol/L 오일	2.6

[0043] 표 2는 공급물 및 생성물 특성을 비교한다. 총 금속은 1ppm 미만으로 감소했고, 인은 98% 감소했다. 총 산가(TAN)는 25.6에서 34.5로 약간 증가하여 소량의 가수분해가 발생했음을 나타낸다.

표 2

[0044]

실시예 1에 대한 공급물 및 생성물 특성		
특성	공급물	생성물
TAN(mg KOH/g 오일)	25.6	34.5
P(ppm)	4.7	0.1
Ca(ppm)	0.3	0.3
Mg(ppm)	0.2	<0.1
Na(ppm)	4.5	<0.1
K(ppm)	2.7	0.5

[0045] **실시예 2: 갈색 그리스**

[0046] 갈색 그리스는 도 1에 도시된 바와 같이 구성된 파일럿 스케일 열수 정제 시스템의 공급원료였다. 관형 플러그 유동 반응기는 물 및 오일의 결합된 부피 유속을 기준으로 1.5-분 공간 시간을 달성하고 레이놀즈 수 >4000을 유지하도록 설계되었다. 작동 조건은 표 3에 나와 있다. 압력은 1000psig로 제어되어 액상 열수 조건이 유지되도록 했다. 시트르산을 공급수에 첨가하여 오일 공급물 리터당 30mmol의 시트르산에 해당하는 산 투입률을 달성했다. 오일 및 물은 생성물 분리기에서 80℃에서 중력 분리되었다.

표 3

[0047]

실시예 2에 대한 작동 조건	
매개변수	값
물 대 오일 비율, v/v	0.3
반응기 온도, ℃	200
반응기 압력, psig	1000
공간 시간, 분	1.5
반응기 레이놀즈 수, Re	>4,000
산 투입률, mmol/L 오일	30

[0048] 표 4는 공급물 및 생성물 특성을 비교한다. 인 함량은 23.5ppm에서 2ppm 미만으로 감소되었다. 총 금속 함량은 15ppm 미만으로 96% 초과로 감소했다. 갈색 그리스 공급원료는 18만큼 증가한 높은 TAN을 가졌고, 이는 약간의 가수분해가 발생했음을 나타낸다.

표 4

[0049]

실시예 2에 대한 공급물 및 생성물 특성		
특성	공급물	생성물
TAN(mg KOH/g 오일)	142	160
P(ppm)	23.5	1.6
Ca(ppm)	148.5	3.1

Mg(ppm)	1.8	0.3
Na(ppm)	34.6	7.8
K(ppm)	9.9	0.8
Fe(ppm)	174.3	0.5

[0050] **실시예 3: 조질(crude) 대두유**

[0051] 조질 대두유는 전형적으로, 인 및 금속이 적은 생성물을 달성하기 위해 다단계 공정을 통해 정제, 표백 및 탈취된다. 이 실시양태에서 사용된 조질 대두유는 정제되지 않았으며 인 500ppm 초과 및 기타 금속 260ppm 초과를 함유하였다. 조질 대두유는 도 1에 도시된 바와 같이 구성된 파일럿 스케일의 열수 정제 시스템에 공급되었다. 관형 플러그 유동 반응기는 물과 오일의 결합된 부피 유량을 기준으로 2분의 공간 시간을 달성하고 레이놀즈 수 >4000을 유지하도록 설계되었다. 작동 조건은 표 5에 나와 있다. 압력은 1000psig로 제어되어 액상 열수 조건이 유지되도록 했다. 시트르산을 공급수에 첨가하여 오일 공급물 리터당 11.4mmol의 시트르산에 해당하는 산 투입률을 달성했다. 오일 및 물은 생성물 분리기에서 80℃에서 중력 분리되었다.

표 5

[0052]

실시예 3에 대한 작동 조건	
매개변수	**값**
물 대 오일 비율, v/v	0.3
반응기 온도, ℃	275
반응기 압력, psig	1000
공간 시간, 분	2
반응기 레이놀즈 수, Re	>4,000
산 투입률, mmol/L 오일	11.4

[0053] 표 6은 공급물 및 생성물 특성을 비교한다. 인 함량은 510ppm에서 2.9ppm로 또는 99.5%만큼 감소했다. 금속 함량은 1ppm 미만으로 감소되었다. TAN 증가는 단지 약간이었고, 이는 인지질의 거의 완전한 가수분해가 본질적으로 트리글리세리드 또는 인지질의 유기 골격의 가수분해 없이 달성되었음을 나타낸다.

[0054] 삭제

표 6

[0055]

실시예 3에 대한 공급물 및 생성물 특성		
특성	**공급물**	**생성물**
TAN(mg KOH/g 오일)	1.0	5.6
P(ppm)	510	2.9
Ca(ppm)	55.2	<0.1
Mg(ppm)	41.4	<0.1
Na(ppm)	<0.1	<0.1
K(ppm)	172.7	<0.1
Fe(ppm)	0.5	<0.1

[0056] **실시예 4: 조질 톨유**

[0057] 톨유는 주로 침엽수를 펄프화할 때 목재 펄프 제조의 크라프트 공정의 부산물로 얻어지는 점성 황흑색의 유취 액체이다. 이는, 로진산, 지방산, 알코올, 스테롤 및 기타 알킬 탄화수소 유도체의 혼합물로 구성된다. 조질 톨유는 도 1에 도시된 바와 같이 구성된 파일럿 스케일의 열수 정제 시스템에 공급되었다. 관형 플러그 유동 반응기는 물과 오일의 결합된 부피 유량을 기준으로 2분의 공간 시간을 달성하고 레이놀즈 수 >2000을 유지하도록 설계되었다. 작동 조건은 표 7에 제시되어 있다. 압력은 2000 psig로 제어되어 액상 열수 조건이 유지되도록 했다. 이 실시양태에서는, 물 공급 스트림에 인산이 첨가되었다. 오일 및 물 생성물은 생성물 분리기에서 80℃에서 중력 분리되었다.

표 7

[0058]

실시예 4에 대한 작동 조건	
매개변수	**값**
물 대 오일 비율, v/v	0.3
반응기 온도, ℃	325
반응기 압력, psig	2000
공간 시간, 분	2
반응기 레이놀즈 수, Re	>2,000
산 투입률, mmol/L 오일	9.0

[0059] 표 8은 공급물 및 생성물 특성을 비교한다. 인은 13.4ppm에서 1ppm 미만으로 감소했다. 총 금속은 >98% 감소하여 3ppm 미만이 되었다. 생성물 오일의 총 산가(TAN)는 변하지 않았고 169로 유지되었다.

표 8

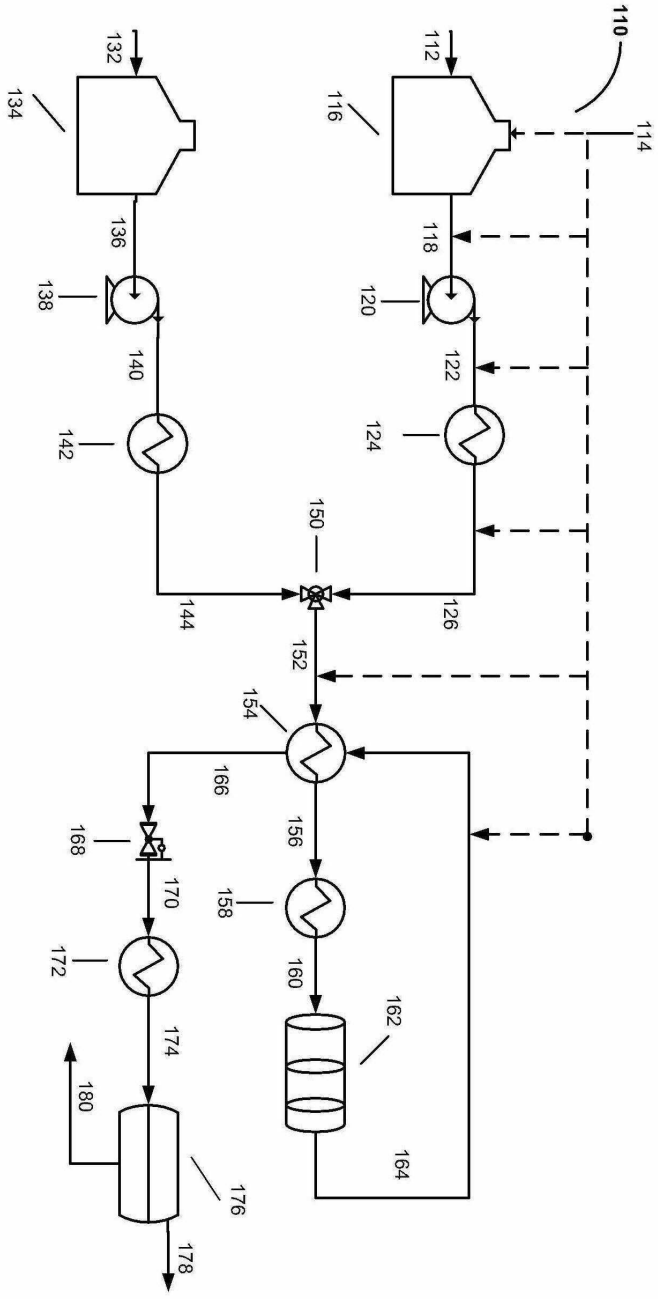
[0060]

실시예 4에 대한 공급물 및 생성물 특성		
특성	**공급물**	**생성물**
TAN(mg KOH/g 오일)	169	169
P(ppm)	13.4	0.4
Ca(ppm)	2.4	0.45
Mg(ppm)	0.55	0.07
Na(ppm)	118	2.43
K(ppm)	11.4	<0.1
Fe(ppm)	30.9	<0.1

[0061] 본 발명이, 현재 가장 실용적이고 바람직한 실시양태로 간주되는 것을 기초로 설명의 목적으로 상세하게 설명되었지만, 그러한 상세 사항은 오로지 그 목적을 위한 것이며 본 발명은 개시된 실시양태로 제한되지 않으며, 반대로, 본 설명의 사상 및 범위 내에 있는 변형 및 등가 배열을 포함하도록 의도된다는 것을 이해해야 한다. 예를 들어, 본 발명은, 가능한 한 임의의 실시양태의 하나 이상의 특징이 임의의 다른 실시양태의 하나 이상의 특징과 결합될 수 있음을 고려한다는 것을 이해해야 한다.

도면

도면1


110
112
114
116
118
120
122
124
126
132
134
136
138
140
142
144
150
152
154
156
158
160
162
164
166
168
170
172
174
176
178
180